

54  
А 87

СМЖ

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР  
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

---

На правах рукописи

М. А. ЖУК

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ  
НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ**

(072 ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

АЛМА-АТА — 1968

18

СК

Работа выполнена в лаборатории электрохимического синтеза и катализа Химико-металлургического института Академии наук Казахской ССР.

Научные руководители:

Заслуженный деятель науки,  
член-корреспондент АН КазССР,  
доктор химических наук, профес-  
сор И. И. АЗЕРБАЕВ

кандидат химических наук В. И. Кирилес

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
В. П. Шмонина

кандидат химических наук,  
Г. Д. Закумбосава

Ведущее предприятие: Чимкентский Химико-техноло-  
гический институт.

Автореферат рассмотрен "Н" своа 1968 г.

Защита диссертации состоится " " 1968г.

на заседании Ученого Совета Института химических наук АН КазССР  
г. Алма-Ата, ул. Красная, 106.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке инсти-  
тута химических наук АН КазССР.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат хим. наук

В. А. Кушников

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Казахской ССР

54  
A87

## В В Е Д Е Н И Е

Работы в области электрохимического восстановления ацетиленовых соединений представляет как теоретический, так и практический интерес, в связи с использованием этиленовых соединений в качестве исходных продуктов в синтезе различных полимеров. Достаточно сказать, что решение проблемы получения синтетического каучука связано с получением этиленовых полимеров высокой степени чистоты.

Специфика электрохимических методов получения органических веществ определяется возможностью проведения реакций без применения специальных окислителей или восстановителей, реакция протекает при низких температурах, не требует повышенных давлений. Развитая поверхность металлического электрода в ряде случаев оказывает каталитическое влияние на электрохимический процесс.

Несмотря на проведенные обширные исследования в области электрохимического восстановления ацетиленовых спиртов, вопрос селективного восстановления тройной связи до двойной не нашел еще достаточно удовлетворительного решения. При электрохимическом восстановлении получают спирты всех трех степеней насыщенности.

В настоящей работе изучался процесс электрохимического восстановления диметилацетиленилкарбинола и некоторых других ацетиленовых спиртов при контролируемом потенциале. Исследовано влияние величины потенциала катода на селективность процесса восстановления ацетиленовых связей в этиленовые. Проведена работа по интенсификации процесса

электрохимического восстановления ацетиленовых соединений. Предложена и описана новая конструкция электрода, активированного ферромагнитными скелетными катализаторами. Электрохимическое восстановление ацетиленовых спиртов в присутствии катализаторов проводилось при плотности тока от 1 до 75 А/дм<sup>2</sup>, в различных растворителях, в интервале температур 20-60°С. Изучено влияние природы и количества катализатора, нанесенного на поверхность электрода, на процесс электрохимического восстановления ацетиленовых связей. Приведены данные по исследованию избирательного восстановления диметилацетиленилкарбинола на катоде, покрытом катализатором из 30% Ni-*Al* сплава, отравленного родидом калия.

В литературной части дан краткий обзор материала по электрохимическому и каталитическому восстановлению ацетиленовых соединений.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое восстановление диметилацетиленилкарбинола и других ацетиленовых спиртов при постоянном катодном потенциале.

Исходные спирты были синтезированы по методу А.Б.Фаворского. Электровосстановление проводили в электролитической ячейке с разделением и без разделения катодного и анодного пространства. В качестве катализатора использовали 5%-ный раствор едкого натра, анолита - насыщенный раствор

едкого натра.

Катод - медная пластина, покрытая тонким слоем серебра методом цементации из раствора азотнокислого серебра. Анод - никелевый или платиновый. Определенные величины потенциала катода для электрохимического восстановления ацетиленовых спиртов проводили методом полярографии, определением величины "напряжения разложения", эмпирически. Положительных результатов на твердых электродах для ацетиленовых спиртов методом полярографии получить не удалось. Основные полярографические константы были получены для диметилацетиленилкарбинола и метилпропилацетиленилкарбинола только на ртутно-капельном электроде.

При снятии кривых сила тока - потенциал была определена область потенциалов, в которой возможно восстановление исходных ацетиленовых спиртов.

Исходный ацетиленовый спирт восстанавливали при постоянной силе тока с измерением потенциала катода во времени, при плотности тока 0,8-1,0 А/дм<sup>2</sup>. Электровосстановление проводили до образования продуктов после поглощения одного моля водорода и до конечных продуктов. В процессе электровосстановления отбирали пробы на анализ для определения содержания продуктов с тройной и двойной связями. Селективность процессов определяли методом потенциометрического титрования и догидрированием в каталитической "утке" на никель-скелетном катализаторе. В найденной области потенциалов (1500-1700 мв) электровосстановление ацетиленовых связей проводили при постоянном катодном по-

тенциале, потенциал брали через каждые 50 мв. Результаты опытов приведены в таблице I.

Таблица I

Электрохимическое восстановление ацетиленовых спиртов при постоянном катодном потенциале на медно-серебряном катоде. Анод - платина, температура 20°C.

| Вещество | Потенциал катода (мв) | Селективность (%) | Выход вещества по току (%) | η% |
|----------|-----------------------|-------------------|----------------------------|----|
|          | 1500                  | 87-89             | 40,9                       | 47 |
|          | 1550                  | 88-90             | 36,0                       | 43 |
|          | 1600                  | 88-90             | 36,9                       | 42 |
|          | 1650                  | 87-89             | 36,5                       | 42 |
|          | 1600                  | 88-89             | 38,1                       | 44 |
|          | 1550                  | 87-89             | 44,3                       | 51 |
|          | 1550                  | 87-89             | 40,2                       | 42 |

(η% - коэффициент использования водорода).

Потенциал поддерживался постоянным с помощью собранной нами потенциостатической установки с точностью ± 0,010 в. Наиболее высокая селективность процесса для исследуемых ацетиленовых спиртов наблюдалась в области потенциалов 1500-1650 мв. Исходя из данных, приведенных в таблице I, следует, что увеличение молекулярного веса внеиндексных групп изученных ацетиленовых спиртов почти не сказывается на процессе электрохимического восстановления.

Селективность процесса электрохимического восстановления ацетиленовых спиртов зависит от величины катодного потенциала (рис. I), что, вероятно, можно объяснить различной потенциальной энергией атомов водорода, выделяющихся на поверхности электрода при взятом потенциале, если считать, что процесс восстановления может протекать и по водородному механизму. Скорость процесса восстановления ацетиленовых спиртов, исследованных при потенциале, невысокая 0,03-0,05 мл/мин H<sub>2</sub>. Коэффициент использования водорода (отношение количества водорода, идущего на присоединение к органическому веществу, к общему количеству водорода, выделяющегося на катоде, выраженный в процентах) не превышает 50%, выход по току 40-44%. Селективность процесса 87-90%.

Электрокаталитическое восстановление ацетиленовых спиртов.

С целью интенсификации процесса электрохимического восстановления нами на поверхность электрода наносился слой каталитически активных веществ (никельевые, желез-

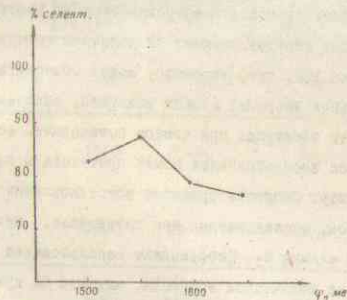


Рис.1 Зависимость селективности процесса от величины катодного потенциала.

ные, кобальтовые скелетные катализаторы и другие ферромагнитные сплавы), которые удерживаются на поверхности электрода с помощью магнитного поля. При дезактивации каталитического слоя он легко сбрасывается с электрода отлучением электромагнита, а затем активный слой наносится погружением намагниченного электрода в ферромагнитный порошок.

На рис.2 такого рода электрод изображен в разрезе. Электрод - 1 из ферромагнитного материала имеет на одном конце насаженную катушку - 2. При подключении к катушке постоянного тока электрод намагничивается. Нижняя часть электрода рабочая, на ней магнитными силами удерживается катализатор - 3. Нерабочая часть электрода покрыта изоляционным материалом - 4. Электроды могут быть разнообразны по конструкции. Предлагаемой конструкции электрод с каталитически активным слоем характеризуется большой поверхностью активного слоя, высокой каталитической активностью, легкой сменяемостью активного слоя и, наряду с этим, подвижным, но прочным удержанием катализатора на поверхности.

Электрохимическое восстановление ацетиленовых спиртов на электродах в присутствии катализаторов можно проводить при высокой плотности тока, в нашем случае до  $75 \text{ А/дм}^2$ , при этом почти весь выделяющийся водород идет на процесс восстановления и лишь 5-6% выделяется в газовую фазу. Скорость процесса увеличивается в 200 и более раз, по сравнению с обычным электрохимическим восстановлением на медно-серебряном электроде. Повышается выход продуктов по току

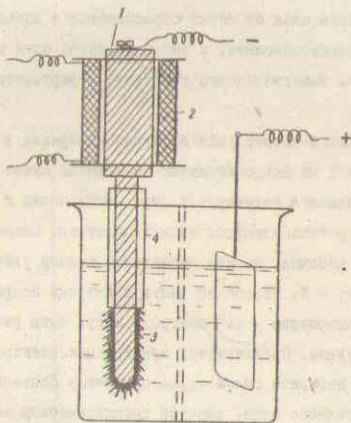


Рис. 2. Электрод из ферромагнитного материала, активированный катализатором.

- 1 - электрод
- 2 - катушка
- 3 - катализатор
- 4 - нерабочая часть электрода

до 80-90%.

Электрокаталитическое восстановление ацетиленовых спиртов проводилось в электроячейке с разделением катодного и анодного пространств асбоцементной диафрагмой. Через такого рода диафрагму практически не происходила диффузия органического вещества из католита в анолит, что подтверждается анализом состава анолита. В качестве католита использовали 5%-ный раствор KOH, анолита - 20%-ный раствор KOH. Анод - платиновая сетка. Катод изготовляли в форме диска, диаметр которого точно соответствует диаметру дна электролитической ячейки, он плотно прилегает ко дну ячейки. На открытую поверхность электрода наносили слой катализатора, который удерживается на катоде магнитным полем магнита, расположенного вне ячейки.

При нанесении на пластинку электрода слоя катализатора, удерживаемого магнитным полем, образуется новая система, в которой мы пластинку электрода называем подложкой, а слой нанесенного на нее катализатора - активным слоем (рис. 3). Что представляет собой система из подложки и активного слоя, новый электрод или это независимые понятия с самостоятельными функциями (функция подложки - электрохимический акт, а функция порошка - акт каталитический), т.е. является ли активный слой проводником электричества и происходит ли на нем электрохимический разряд или к нему поступает с подложки водород и используется затем в каталитическом акте? В нашей системе каталитические свойства скелетного никеля сохраняются, скорость элект-

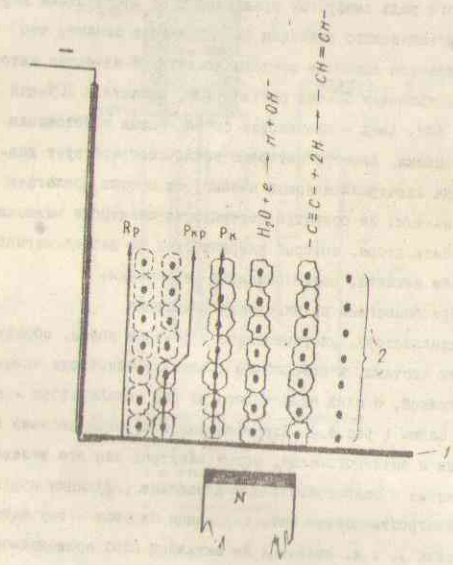


Рис 3  
 1. Подложка.  
 2. Активный слой

трокаталитического восстановления диметилацетиленилкарбинола в определенной области растет с увеличением количества катализатора, нанесенного на поверхность подложки. Но для проявления каталитической активности катализатору необходимы определенные условия. Если убрать магнитное поле, удерживающее катализатор на подложке, то катализатор в процессе восстановления отрывается от подложки, всплывает и рассеивается в объеме католита. Скорость электрокаталитического восстановления органического соединения при этом резко падает до минимума и неиспользованный водород с подложки уходит в газовую фазу. Катализатор при этих условиях теряет способность активировать поступающий водород. В этом случае необходимо интенсивное перемешивание, чтобы увеличить возможность контакта катализатора с поступающим молекулярным водородом. У нас процесс протекает без перемешивания католита, непосредственный контакт катализатора с подложкой в нашей системе осуществляется с помощью магнитного поля. В магнитном поле отдельные частички катализатора "слипаются" в цепочки, которые расположены по силовым линиям магнитного поля. Эти цепочки контактируют с поверхностью подложки. Пространство между ними заполнено электролитом, электролит заполняет и промежутки между отдельными частицами катализатора внутри самой цепочки.

Если предположить, что разряд водорода происходит только на поверхности подложки, то атомарный водород или молекулярный водород в активированной форме должны мигрировать с поверхности подложки на

поверхность катализатора, до встречи с активированной молекулой органического вещества.

Возможно и такое предположение: разряд не происходит на поверхности подложки, электрический заряд (электрон) проходит с подложки на цепочку катализатора и разряжается на самой поверхности активного слоя, т.е. предположим, что электрический ток идет не по пути  $R_p$  по электролиту с разрядом на подложке, а по цепочке  $R_k$  (по катализатору) с разрядом на поверхности катализатора (рис.3).

Подтверждением выдвинутого последнего предположения являются результаты исследований по электропроводности порошкообразных катализаторов по методу, разработанному Д.В.Соколовским и его школой. Оказалось, что высокая проводимость активного никелевого порошка обусловлена находящимся в нем водородом. Удельная электропроводность катализатора ( $\chi_k$ ) и раствора ( $\chi_p$ ) в электрической ячейке соответственно равны  $0,770 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для катализатора и  $0,230 \text{ см}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для раствора.

Следовательно, сопротивление  $R_k < R_p$  и электрический ток будет проходить по цепочке катализатора, пока каждая частица катализатора в этой цепочке покрыта слоем водорода, обуславливающего электропроводность. Как видим, система подложка-катализатор не является проводником первого рода, но это и не проводник второго рода, скорее всего это полупроводник с односторонней проводимостью.

Итак, при выщелачивании никель-алюминиевого сплава наряду с образованием катализатора скелетного никеля идет и его насыщение водородом, образующимся при выщелачивании. Сопротивление свежеприготовленного никель-скелетного катализатора может быть достаточно высоким, и ток может идти по  $R_p$ . На подложке при этом происходит разряд  $H_2O + e \rightarrow H + OH^-$ . В дальнейшем возможна рекомбинация атомов водорода в молекулу, десорбция последней, а может быть и миграция этих форм водорода на катализатор, но совершенно ясно, что при этом происходит донасыщение водородом скелетного никелевого катализатора. Подчеркиваем, донасыщение - это важно, так как мы имеем уже готовый катализатор с определенным содержанием водорода, поддерживающего структуру и каталитическую активность никеля.

При насыщении никель-скелетного катализатора водородом электропроводность его становится больше, чем электролита ( $\chi_k > \chi_p$ ) и разряд начинает происходить на поверхности катализатора. Здесь в основном и происходит взаимодействие активной формы водорода с активированной молекулой органического соединения.

При частичном снятии активного водорода с поверхности катализатора он легко возобновляется поступающим по цепочке током и разрядом на поверхности, электропроводность цепочки



при этом изменяется незначительно. Такое изменение электропроводности катализатора возможно и за счет адсорбции "нейтральных" молекул растворителя. Так при проведении электрокаталитического восстановления карбинола в щелочных растворах метанола, этанола, воды, диоксана в этой же последовательности (хотя и незначительно) падают скорости процесса, особенно отчетливо заметные на коэффициентах использования водорода. Справочные данные показывают, что  $\alpha \cdot 10^3$  метанола - 44,0; этанола - 6,4; воды -  $4,4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

Повышение температуры способствует некоторому повышению скорости, также, вероятно, за счет увеличения энергии колебания электропроводной формы водорода, и некоторого повышения общей электропроводности.

На активированных никель-скелетным катализатором электродах наблюдается линейная зависимость скорости процесса восстановления ацетиленовых спиртов от плотности тока. Нанесение на катод 0,64 г скелетного никелевого катализатора повышает скорость процесса при плотности тока  $5 \text{ А/дм}^2$  в 11 раз, при плотности тока  $35 \text{ А/дм}^2$  - в 100 раз, в сравнении со скоростью восстановления на обычном медно-серебряном электроде. При плотности тока  $45 \text{ А/дм}^2$  скорость электрохимического восстановления ацетиленовых спиртов в присутствии катализаторов равна  $10 \text{ мл/мин H}_2$ , коэффициент использования водорода равен 98% (рис.4). В отдельных случаях скорость электрокаталитического восстановления

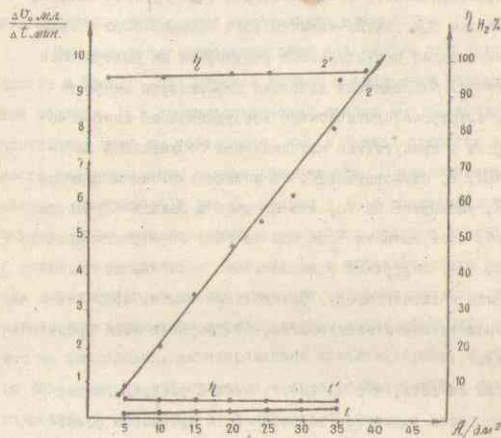


рис. 4. Зависимость скорости электрохимического восстановления и коэффициента использования водорода от плотности тока  
1, 1' - без катализатора  
2, 2' - с катализатором

ацетиленовых соединений сравнима со скоростью каталитической гидрогенизации. Резкое увеличение скорости процесса электрокаталитического восстановления ацетиленовых спиртов в присутствии 30% никель-алюминиевого катализатора объясняется активацией неопределенного соединения на поверхности катализатора. Наблюдаемая линейная зависимость скорости процесса электрокаталитического восстановления ацетиленовых спиртов в присутствии катализатора от катодной плотности тока, а, следовательно, от количества выделяющегося водорода, указывает на то, что процесс в данном случае лимитируется поступлением водорода за счет электрохимического процесса, а не диффузией органического вещества из объема электролита к катализатору. Специальные опыты, проведенные с перемешиванием электролита, подтвердили наши предположения.

Если считать, что плотность тока  $D$  распределяется между процессом выделения водорода  $D_1$  и процессом электровосстановления органического вещества  $D_2$  ( по коэффициентам использования водорода ), то в процессе восстановления, протекающем без катализатора, на  $D_1$  приходится 95%, на  $D_2$  - 5% плотности тока, в процессе, протекающем в присутствии катализатора, результаты противоположны:  $D_1$  - 5%,  $D_2$  - 95%. Вероятно, при электрокаталитическом восстановлении ацетиленового спирта рекомбинационная стадия является гораздо более медленной, чем стадия адсорбции органического соединения, образования мультиплета и десорбции органического соединения, что освобождает актив-

ный центр и дает возможность его заполнения атомарным водородом. Тогда рекомбинационная стадия полностью определяет кинетику процесса выделения молекулярного водорода, либо этот процесс лимитируется медленностью стадий удаления молекулярного водорода с поверхности электрода.

При сравнении каталитической активности скелетного никеля в "утке", где имеется только поступающий молекулярный водород, и в электролитической ячейке при различных плотностях тока мы убеждаемся, что в "утке" скорость процесса гидрогенизации растет прямолинейно с увеличением навески катализатора ( рис.5, кривая 3 ), а в электролитической ячейке имеется вначале некоторый прирост скорости ( рис.5, заштрихованная область ), а затем скорость реакции достигает постоянного значения. Прирост скорости при электрокаталитическом восстановлении можно объяснить тем, что на электродах, активированных катализаторами, протекает одновременно два процесса - электрохимический и каталитический.

При повышении катодной плотности тока площадка постоянного значения скорости реакции восстановления смещается вверх ( рис.5, кривая 2 ), однако при этом оптимальное количество катализатора ( рис.5, секция А-А ) остается прежним. Объяснить повышение скорости процесса нельзя только увеличением количества водорода при повышении плотности тока, так как катализатор от секции А-А влево ( рис.5, кривая 1 ) работал с избытком водорода, уходящего в газовую фазу. Можно предположить, что с изменением

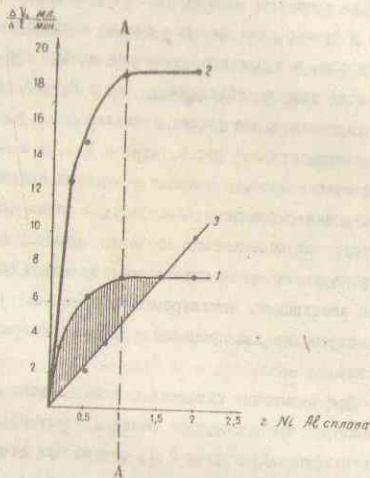


Рис. 5. Зависимость скорости электрогидрирования акрилонитрила от количества катализатора  
 1 - при  $D = 20 \text{ } ^\circ\text{A}/\text{см}^2$   
 2 - при  $D = 70 \text{ } ^\circ\text{A}/\text{см}^2$   
 3 - каталитическая гидрирование в утке

плотности тока изменяется потенциал электрода-катализатора, что в свою очередь сказывается на скорости каталитического акта.

Так как электрохимическое восстановление ацетиленовых соединений на активированных катодах можно рассматривать и как каталитический процесс, то интересно было проследить влияние природы катализатора на электрокаталитическое восстановление ацетиленовых спиртов. Влияние природы катализатора было изучено на примере электрохимического восстановления диметилацетиленилкарбинола. Высокой активностью характеризуется скелетный никелевый катализатор, который применяется при гидрировании многих органических соединений. Введение добавок металлов к скелетному никелю повышает стабильность, активность и селективность контактов. Нами были испытаны катализаторы, полученные выделением сплавов следующего состава:

- $Ni - 30\%, Al - 70\%; Cu - 47\%, Al - 53\%;$
- $Ti - 5\%, Ni - 47\%, Al - 50\%; Cu - 5\%, Ni - 45\%, Al - 50\%;$
- $Te - 20\%, Cu - 3,8\%, Al - 76,2\%; Fe - 20\%, Cu - 3,8\%, Al - 76,2\%,$   
 промотированный палладием;  $Cu - 47\%, Al - 53\%$ , промотированный палладием;  $Ni - 30\%, Al - 70\%$ , отравленный роданистым калием. Исследуемые сплавы готовились методом аллотермии. Выделачивание катализаторов проводили по известной методике 2%-ным раствором едкого натра на водяной бане в течение двух часов. Подложкой катода служила медь, на нее каждый раз наносили навеску катализатора из двух грамм исследуемого сплава, этого количества было достаточно для под-

ного покрытия поверхности катода. Электрокаталитическое восстановление диметилацетиленилкарбинола проводили до образования диметилвинилкарбинола и до предельного спирта.

Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние природы катализатора на электрохимическое гидрирование диметилацетиленилкарбинола. Катодит - 5%-ный раствор КОН, анолит - 20%-ный раствор КОН,  $D = 20 \text{ А/дм}^2$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ .

| Состав сплава катализатора в %                 | $\frac{\Delta V_0}{\Delta t} \frac{\text{мВ}}{\text{мин}}$ | $f \%$ | Селективность процесса в % |
|--|--|--------|----------------------------|
| $Ni:Al = 30:70$                                | 5,0  | 97     | 80                         |
| $Co:Al = 47:53$                                | 5,2  | 95     | 82                         |
| $Ti:Ni:Al = 3:47:50$                           | 5,0  | 92     | 75                         |
| $Cu:Ni:Al = 5:45:50$                           | 5,2  | 96     | 72                         |
| $Fe:Cu:Al = 20:3,8:76,2$<br>промотированный Pd | 2,0  | 42     | 91                         |
| $Co:Al = 47:53$<br>промотированный Pd          | 4,0  | 86     | 98                         |
| $Ni:Al = 30:70$<br>отравленный KCN             | 5,0  | 90-96  | 99                         |

0,47 г металлического палладия на 1 г сплава).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о двойном значении состава катализатора для процесса электрокаталитического восстановления метиленовых спиртов:

1. в случае катализаторов из сплавов:  $Ni:Al$ ;  $Co:Al$ ;

$Ti:Ni:Al$ ;  $Cu:Ni:Al$  природа катализатора почти не отражается на скорости электрокаталитического восстановления, а также и селективности процесса восстановления карбинола;

2. при промотировании катализаторов из сплавов:  $Fe:Cu:Al$ ;

$Co:Al$  палладием повышается селективность процесса электрокаталитического восстановления диметилацетиленилкарбинола. Восстановление протекает с различной скоростью. Вероятно в этом случае процесс электрокаталитического восстановления карбинола лимитируется активацией непредельного соединения, как это наблюдается при каталитической гидрогенизации.

На электродах, активированных катализатором из 30%  $Ni-Al$  сплава, отравленного роданидом калия, электровосстановление диметилацетиленилкарбинола протекает избирательно. Предварительное испытание катализатора на активность и селективность проводилось в каталитической "чужке". При отравлении на один грамм катализатора расходовалось 0,04 г роданистого калия. При таких условиях достигается полное отравление катализатора, максимальной адсорбцией роданистого калия и продуктов его превращения катализатором.

В условиях каталитического гидрирования при последовательном внесении порции яда изменяется отношение скоростей гидрирования тройной связи диметилацетиленилкарбинола

от 0,9 ( на неотравленном ) до 10 ( на отравленном ), при максимальной адсорбции роданида ( 0,03 г ) наблюдается полное отравление контакта и прекращается гидрирование как двойной, так и тройной связей. В условиях электрокаталитического гидрирования катализатор с максимальной адсорбцией роданида сохраняет активность. Электрокаталитическое восстановление диметилацетиленилкарбинола протекает со скоростью 5 мл/мин  $H_2$  при плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup> как на неотравленном катализаторе, так и на отравленном ( рис.б ). При электрокаталитическом восстановлении карбинола на неотравленном никелевом катализаторе присоединение водорода происходит по месту как двойной, так и тройной связей, селективность процесса восстановления 80%. На отравленном катализаторе восстановление прекращается после насыщения водородом тройной связи, двойная связь в этих условиях не восстанавливается. Очевидно, роданистый калий не влияет на процесс активации непредельного соединения, которая имеет место в обоих случаях как и при отравлении, так и без отравления скелетного катализатора. Полное отравление катализатора в условиях каталитического гидрирования обусловлено тем, что отравленный катализатор теряет способность активировать водород. Электрокаталитическое восстановление происходит за счет активированного водорода, поступающего с активного анода. Преимуществом электрокаталитического восстановления диметилацетиленилкарбинола на электродах, активированных отравленным скелетным никелевым катализатором, является почти 100%-ная избирательность процесса, высокий выход по то-

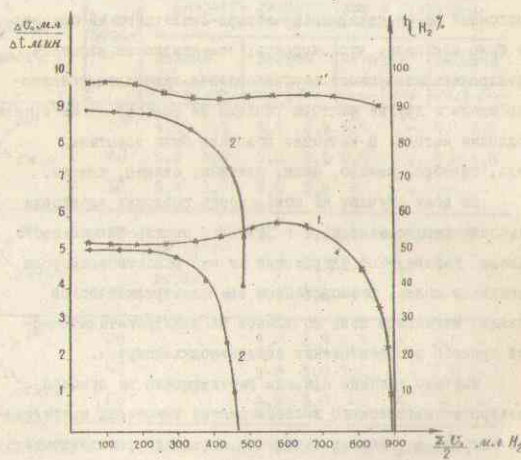


Рис. Б Электрохимическое восстановление димера  
1, 1' - на 30% Ni-Al сплава  
2, 2' - на 30% Ni-Al, отравленный KCN

Центральный институт  
химической физики  
Академии наук СССР

ку 83-89%, водород полностью идет на процесс гидрирования, почти не выделяясь в газовую фазу. Коэффициент использования водорода достигает 90-96%. Продукт восстановления диметилацетиленилкарбинола, диметилвинилкарбинол, был выделен и охарактеризован:  $t_{кип} = 95-97^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4140$ . Проведен хроматографический анализ и анализ методом инфракрасной спектроскопии.

При изучении влияния материала подложки катода при нанесении на ее поверхность никель-скелетного катализатора было показано, что скорость, селективность процесса электрокаталитического восстановления диметилацетиленилкарбинола и другие факторы реакции не зависят от материала подложки катода. В качестве подложки были испытаны: медь, серебро, железо, цинк, платина, свинец, никель.

Во всех случаях на поверхность подложки электрода наносили катализатор из 2 г 30%-ного никель-алюминиевого сплава. Катализатор удерживали на поверхности электрода магнитным полем, расположенном вне электролитической ячейки. Магнитное поле не влияет на электрокаталитический процесс восстановления ацетиленовых спиртов.

Изучено влияние природы растворителя на процесс электрокаталитического восстановления некоторых ацетиленовых спиртов в условиях активации катода ферромагнитными катализаторами. В качестве растворителей применялись щелочные растворы метанола, этанола, диоксана, приготовленные смешением соответствующих растворителей с 5%-ным водным раствором едкого кали в отношении 3:1. Результаты по

восстановления сведены в таблицу 3.

Таблица 3

Электрокаталитическое восстановление ацетиленовых спиртов в различных растворителях. Катод - медный, катализатор из 2 г 30% Ni-Al сплава, плотность тока 20 А/дм<sup>2</sup>, анолит - 20%-ный раствор KOH, концентрация вещества 0,55 моль/л.

| Формулы<br>вещества  | Тем-<br>пе-<br>ра-<br>тура | Скорость гидрирования в различных<br>растворителях (мл/мин) |       |        |       |         |       |         |       |
|--|----------------------------|---|-------|--------|-------|---------|-------|---------|-------|
|  |                            | Щелочь  |       | Этанол |       | Метанол |       | Диоксан |       |
|  |                            | -свс-   | -свс- | -свс-  | -свс- | -свс-   | -свс- | -свс-   | -свс- |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$          | 20                         | 4,8   | 3,1   | 4,5    | 2,8   | 3,5     | -     | 4,8     | 2,3   |
|  | 40                         | 5,3   | 3,0   | 5,0    | 2,8   | 4,9     | -     | 4,8     | 1,0   |
|  | 60                         | 5,4   | 2,9   | 5,0    | 2,8   | -       | -     | -       | -     |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$ | 20                         | не раст-  |       | 4,7    | 3,6   | 3,8     | -     | 3,7     | -     |
|  | 40                         | ворим   |       | 4,9    | 3,3   | 5,1     | 4,0   | 4,0     | -     |
|  | 60                         |   |       | 5,2    | 4,2   | -       | -     | -       | -     |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$ | 20                         | не раст-  |       | 4,7    | 2,9   | 2,5     | -     | 2,5     | -     |
|  | 40                         | ворим   |       | 4,6    | 3,0   | 3,6     | -     | 2,0     | -     |
|  | 60                         |   |       | 4,9    | 3,0   | -       | -     | -       | -     |

Анализируя полученные данные, можно сказать, что резкого различия в скорости процесса восстановления при переходе к ацетиленовым спиртам с большим молекулярным весом не наблюдается. Скорость электровосстановления двойной связи в этих условиях ниже скорости восстановления тройной связи. С повышением температуры скорость процесса мало меня-

ется, хотя растворимость гидрируемых соединений возрастает.

По селективности процесса электрохимического восстановления исследуемых ацетиленовых спиртов растворители располагаются в ряд: метанол > этанол > диоксан. В метаноле процесс электрохимического восстановления ацетиленовых спиртов протекает с высокой селективностью, которая достигает 96%.

В таблице 4 приведены результаты по изучению влияния концентрации восстанавливаемых соединений на электрокаталитический процесс.

Таблица 4

Влияние концентрации диметилацетиленилкарбинола на скорость электрокаталитического восстановления и коэффициент использования водорода. Катодит - 5%-ный, анолит - 20%-ный раствор  $\text{KOH}$ ,  $D = 20 \text{ A/дм}^2$ ,  $J = 0,9 \text{ A}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ .

| Концентрация карбинола в моль/л | $\frac{\% V_0}{\Delta t}$ | $\frac{\text{мг}}{\text{мин}}$ | $\zeta \text{ H}_2\%$ |
|---------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| 0,1                             | 0                         |                                | 0                     |
| 0,15                            | 3,3                       |                                | 47                    |
| 0,2                             | 4,7                       |                                | 80                    |
| 0,25                            | 4,9                       |                                | 84                    |
| 0,3                             | 6,0                       |                                | 96                    |
| 0,4                             | 6,0                       |                                | 96                    |
| 0,45                            | 6,0                       |                                | 96                    |
| 1,30                            | 6,2                       |                                | 96                    |

При концентрациях ниже 0,3 моль/л наблюдаются диффузионные затруднения, скорость процесса невысокая, водород полностью не используется в процессе восстановления. При концентрациях выше 0,3 моль/л повышается скорость процесса, коэффициент использования водорода приближается к 100%. В этом случае нет необходимости в интенсивном перемешивании. Скорость процесса достигает максимального значения, и перемешивание не может дать дополнительного эффекта, что подтверждается результатами опытов, приведенных в таблице 4.

Таким образом, на основании изучения процесса электрохимического восстановления ацетиленовых спиртов при постоянном катодном потенциале и на активированных ферромагнитными окислительными катализаторами электродах можно сделать следующие выводы:

#### ВЫВОДЫ:

1. Селективность процесса электрохимического восстановления ацетиленовых спиртов на медно-серебряном электроде зависит от величины потенциала катода. Для диметилацетиленилкарбинола, метилацетиленилкарбинола, диэтилацетиленилкарбинола, метилпропилацетиленилкарбинола, пиндоцентил- и циклогексилэтилацетиленилкарбинолов, пропаргилового спирта наивысшая селективность процесса восстановления наблюдается в интервале потенциалов 1500-1650 мВ.

2. Для интенсификации электрохимического процесса предложена новая конструкция электрода, в которой на поверхность электрода наносится слой каталитически активных ферромагнитных порошков, удерживаемых магнитным полем.

3. При использовании предложенной конструкции электрода скорость процесса электрокаталитического восстановления ацетиленовых спиртов возрастает в 200 и более раз, по сравнению со

скорость при обычном электрохимическом восстановлении на медно-серебряных электродах. Плотность тока может быть повышена до  $75 \text{ А/дм}^2$ .

4. Предложен способ избирательного электрокаталитического восстановления диметилацетиленилкарбинола в присутствии 30% никель-алюминиевого сплава, отравленного роданистым калем.

5. Материал подложки катода, в случае полного покрытия его поверхности катализатором, не влияет на изменение скорости электрокаталитического восстановления ацетиленовых спиртов. Не изменяется также и селективность процесса восстановления карбинолов.

6. Определены оптимальные условия электрокаталитического восстановления ацетиленовых спиртов на предложенных электродах: катодит - 5%-ный раствор КОН, анолит - 20%-ный раствор КОН, температура  $20^\circ\text{C}$ , плотность тока  $20-40 \text{ А/дм}^2$ , концентрация ацетиленового спирта  $0,55 \text{ моля/л}$ , катализатор должен полностью покрывать поверхность электрода (подложку).

#### С П И С О К

опубликованных работ по теме диссертации

1. И.В.Кирилос, А.А.Матвейчук, М.А.Жук, И.Н.Азербасев, Д.В.Соколовский "Способ активации ферромагнитного электрода" - Авторское свидетельство № 196732, 1967
2. А.А.Матвейчук, М.А.Жук, И.В.Кирилос "Способ получения диметилвинилкарбинола" - Авторское свидетельство № 199871, 1967
3. М.А.Жук, И.Н.Азербасев, И.В.Кирилос "Электрохимическое гидрирование диметилацетиленилкарбинола при постоянном катодном потенциале" - Труды ХИИ АН КазССР, 1968, т.2, стр.146-150.
4. Р.П.Силкина, М.А.Жук, И.В.Кирилос "Полиграфическое определение третичных ацетиленовых спиртов" - Труды ХИИ АН КазССР, 1968, т.2 стр.136-140.

5. И.В.Кирилос, М.А.Жук "К вопросу об электрохимическом восстановлении органических соединений при высоких плотностях тока" - "Новости электрохимии органических соединений", Тезисы докладов, М., 1968, стр.18-19.
6. И.В.Кирилос, Д.В.Соколовский, И.Н.Азербасев, М.А.Жук, А.А.Матвейчук "Электрохимическое гидрирование некоторых ацетиленовых производных при высоких плотностях тока" - Изв.АН КазССР (в печати).
7. И.Н.Азербасев, И.В.Кирилос, М.А.Жук, А.А.Матвейчук, В.И.Филимонова "Об электрокаталитическом гидрировании ацетиленовых спиртов" - Изв.АН КазССР (в печати)
8. И.Н.Азербасев, Д.В.Соколовский, М.А.Жук, И.В.Кирилос, А.А.Матвейчук "О селективном электрохимическом восстановлении диметилацетиленилкарбинола" - (в печати)

Результаты работы доложены на проходившей в городе Алматы в 1966 г., 2-ой Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе, на Всесоюзном координационном совещании по проблеме селективного гидрирования ацетиленовых производных, проходившем в городе Ереване в 1967 г., в городе Москве в 1968г., на 6-ом Всесоюзном совещании по электрохимии органических соединений.



Сдано в набор 14/V — 1968 г. Подписано к печати 14/V—1968 г.  
Формат бумаги 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub> физ. печ. л. 2. Зак. № 638. УГ04295. Тир. 200.

---

Типография при Госплане, Алма-Ата, Мира, 113. КазССР.