

54
A 82



Химический факультет

На правах рукописи

С.П.АКАТОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ РЯДА ОР-
ГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПЛАТИНОВЫХ МЕ-
ТАЛЛАХ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

(073 - физическая химия)

(074 - электрохимия)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК
Работа выполнена на кафедре общей химии Химического факультета МГУ в лаборатории механизма каталитических процессов.

Научные руководители : профессор Г.Д.Вовченко,
кандидат химических наук Г.А.Богдановский.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Н.В.Коровин,
доктор химических наук
В.В.Патрикеев.

Рецензирующая организация: Воронежский Политехнический институт.

Защита состоится на заседании Ученого Совета отделе -
ния физической химии Химического факультета МГУ.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы. О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Предварительно защита назначена на 1971г.
Дата рассылки автореферата 1971г

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук (А.А.Кубасов)

54
A82
В данной диссертационной работе исследовались процессы жидкофазного каталитического гидрирования некоторых органических веществ с использованием потенциодинамических методов. Следует отметить, что процессом жидкофазного гидрирования при контролируемом потенциале изучаются уже давно, и здесь накоплен обширный экспериментальный материал. В то же время, проведение процессов жидкофазного каталитического гидрирования при регулируемом потенциале - по существу новое направление в изучении гетерогенно-каталитических превращений, и не случайно поэтому в литературе по данному вопросу имеется пока еще ограниченное число работ.

Первые попытки в этом направлении были предприняты Л.И. Антроповым и Т.И. Почечкаевой, а также Д.В.Сokolским, А.А. Цой и В.П. Шмонинной. Систематические исследования в данной области с использованием потенциостатической техники, начатые в работах Г.А. Богдановского, Х.И.Бобановой и Г.Д.Вовченко, были продолжены в настоящей диссертационной работе.

В качестве основного модельного вещества был взят ацетон, исследовалось также поведение аллилового спирта и нитрометана. Катализатором являлась платинированная платиновая сетка, родированная платиновая пластина, а также платиновая и родиевая черни, приготовленные по методу Зелинского. Все измерения проводились в растворе $\text{In H}_2\text{SO}_4$, исследуемые вещества подвергались специальной очистке. Для измерения использовался потенциостат с механической разверткой потенциала типа П56II, потенциостат с электронной разверткой потенциала, созданный на

1-2087

I

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Кыргызской ССР

основе осциллографического полирографа ЦДА, а также хромотограф ЛХМ-7А.

I. Адсорбционные измерения

Экспериментальный материал, описанный в литературе, свидетельствует о том, что процессы жидкофазного каталитического гидрирования на катализаторах платиновой группы сопровождаются, наряду с основным процессом гидрирования, побочными процессами, сопутствующими адсорбции органического компонента. Эти процессы, а именно - дегидрирование, самогидрирование и деструктивный распад, хотя и являются побочными, тем не менее оказывают существенное влияние на ход гидрирования.

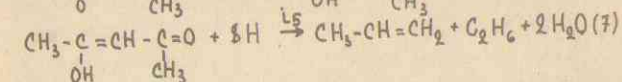
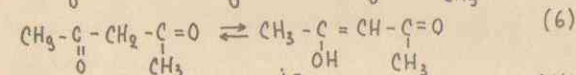
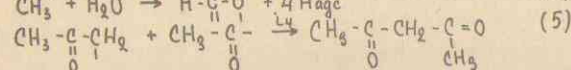
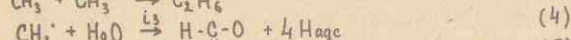
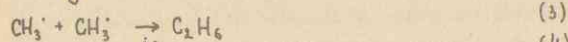
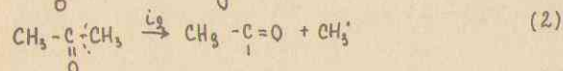
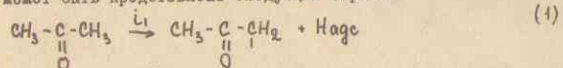
Исследование характера процессов, сопутствующих жидкофазному каталитическому гидрированию, наиболее удобно изучать на катализаторе, максимально освобожденном от адсорбированного водорода, поскольку в этом случае они не маскируются (по крайней мере в начальный момент) основным процессом гидрирования. На платиновых металлах, в частности, на платине и родии, указанным условиям отвечает так называемая двойно-слойная область потенциала.

Как показывает опыт, при контакте ацетона с электрохимически дегазированной платиной и родием в системе возникает электрический сигнал, выражающийся сдвигом потенциала в водородную зону. Поскольку возникающий сигнал имеет характер катодного импульса, можно утверждать, что адсорбирующиеся молекулы ацетона дегидрируются. Водород, появляющийся в результате дегидрирования, частично расходуется в реакции

гидрирования, а оставшийся - обнаруживается по кривым зарядения.

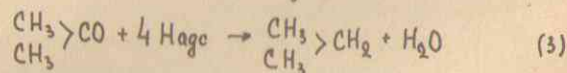
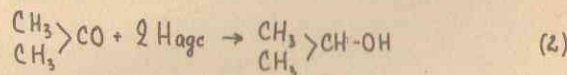
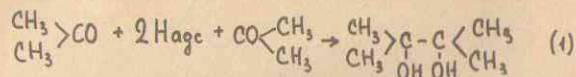
Дегидрирование и самогидрирование являются не единственными процессами, происходящими при адсорбции ацетона. Часть молекул подвергается деструктивному распаду по месту С-С связи с последующей рекомбинацией возникающих при этом радикалов.

Одна из возможных схем, отражающих указанные процессы может быть представлена следующим образом:



Если указанная схема хотя бы приблизительно отображает сущность рассматриваемых процессов, то в системе должны обнаруживаться продукты дегидрирования, такие как адсорбированный водород, продукты рекомбинации и последующего гидрирования частиц, возникающих при дегидрировании ацетона (пропан, этан), продукты деструктивного распада ацетона (этан, невозможные)

ющиеся за типы типа HCO), а также продукты гидрирования ацетона за счет водорода, появляющегося в результате дегидрирования. Последними могут быть изопропиловый спирт, пропан или пинен, так как гидрирование ацетона может идти по следующим направлениям:



Полученные нами данные по хроматографическому анализу жидких и газообразных продуктов взаимодействия ацетона с дегазированной поверхностью платины и родия (таблица I, 2) хорошо согласуются с приведенной выше схемой.

При исследовании взаимодействия ацетона с дегазированной поверхностью родия было установлено, что в некоторых случаях сдвигу потенциала предшествует некоторый индукционный период. Как показал хроматографический анализ (таблица 2), на протяжении индукционного периода в газовой фазе обнаруживается этан и пропилен, а если анализ проводить после того, как индукционный период закончен, и потенциал сдвинулся в водородную зону, то, помимо этана и пропилена, в газовой фазе обнаруживается пропан.

Появление пропилена можно объяснить, допустив, что на

Таблица I
Продукты взаимодействия ацетона с Pt | Pt.

$\varphi_{\text{мв}}$	t мин	Продукты %			
($\varphi_2^0=0$)					
I05	60	0,19 CH ₄ ,	0,1 C ₂ H ₆		
I10	90	0,46 CH ₄ ,	0,09 C ₂ H ₆		
I10	120	0,47 CH ₄ ,	0,1 C ₂ H ₆		
($\varphi_2^0=400$)					
260	10	0,012 CH ₄ ,	0,014 C ₂ H ₆ ,	0,004 изо-C ₃ H ₇ OH	
210	30	0,036 CH ₄ ,	0,014 C ₂ H ₆ ,	0,004 изо-C ₃ H ₇ OH	
200	60	0,04 CH ₄ ,	0,02 C ₂ H ₆ ,	0,01 изо-C ₃ H ₇ OH	
190	90	0,045 CH ₄ ,	0,02 C ₂ H ₆ ,	0,04 изо-C ₃ H ₇ OH	
190	120	0,03 CH ₄ ,	0,02 C ₂ H ₆ ,	0,05 изо-C ₃ H ₇ OH	
($\varphi_2^0=500$)					
500	10	0,05 C ₂ H ₆ ,	0,005 C ₃ H ₈ ,	-	
500	30	0,062 C ₂ H ₆ ,	0,01 C ₃ H ₈ ,	0,01 изо-C ₃ H ₇ OH	
480	60	0,09 C ₂ H ₆ ,	0,02 C ₂ H ₆ ,	0,012 изо-C ₃ H ₇ OH	
450	90	0,09 C ₂ H ₆ ,	0,04 C ₃ H ₈ ,	0,02 C ₃ H ₈ ,	0,014 изо-C ₃ H ₇ OH
430	120	0,05 C ₂ H ₆ ,	0,06 C ₃ H ₈ ,	0,05 C ₃ H ₈ ,	0,02 изо-C ₃ H ₇ OH
330	180	0,05 C ₂ H ₆ ,	0,06 C ₃ H ₈ ,	0,05 C ₃ H ₈ ,	0,02 изо-C ₃ H ₇ OH
260	240	0,047 C ₂ H ₆ ,	0,066 C ₃ H ₈ ,	0,06 C ₃ H ₈ ,	0,08 изо-C ₃ H ₇ OH
240	300	0,04 C ₂ H ₆ ,	0,04 C ₃ H ₈ ,	0,08 C ₃ H ₈ ,	0,04 изо-C ₃ H ₇ OH
($\varphi_2^0=450$)					
450	10	0,01 C ₂ H ₆ ,	0,01 C ₃ H ₈ ,	0,006 изо-C ₃ H ₇ OH	
400	30	0,012 C ₂ H ₆ ,	0,01 C ₃ H ₈ ,	0,005 C ₃ H ₈ ,	0,005 изо-C ₃ H ₇ OH
380	60	0,018 C ₂ H ₆ ,	0,016 C ₃ H ₈ ,	0,02 C ₃ H ₈ ,	0,014 изо-C ₃ H ₇ OH
360	90	0,01 C ₂ H ₆ ,	0,015 C ₃ H ₈ ,	0,02 C ₃ H ₈ ,	0,016 изо-C ₃ H ₇ OH
270	120	0,01 C ₂ H ₆ ,	0,01 C ₃ H ₈ ,	0,02 C ₃ H ₈ ,	0,018 изо-C ₃ H ₇ OH
220	150	0,01 C ₂ H ₆ ,	0,012 C ₃ H ₈ ,	0,02 C ₃ H ₈ ,	0,018 изо-C ₃ H ₇ OH

Таблица 2

Продукты взаимодействия ацетона с дегазированной родиевой черной.

V_2 мл	t мин	Продукты (%)
$(V_2^0=500)$		
500	10	0,56 C_2H_6 , 0,05 C_3H_6 ,
500	80	0,62 C_2H_6 , 0,1 C_3H_6 ,
480	60	0,9 C_2H_6 , 0,2 C_3H_6 ,
460	90	0,9 C_2H_6 , 0,6 C_3H_6 ,
200	120	0,5 C_2H_6 , 0,6 C_3H_6 , 0,2 C_3H_8 ,
140	180	0,4 C_2H_6 , 0,6 C_3H_6 , 0,5 C_3H_8 , 0,2 изо- C_3H_7OH
120	240	0,4 C_2H_6 , 0,67 C_3H_6 , 0,86 C_3H_8 , 0,3 изо- C_3H_7OH
120	360	0,3 C_2H_6 , 0,4 C_3H_6 , 0,8 C_3H_8 , 0,4 изо- C_3H_7OH
$(V_2^0=400)$		
130	10	0,12 CH_4 , 0,14 C_2H_6 ,
120	30	0,36 CH_4 , 0,2 C_2H_6 ,
120	60	0,4 CH_4 , 0,2 C_2H_6 , 0,4 изо- C_3H_7OH
120	90	0,45 CH_4 , 0,2 C_2H_6 , 0,4 изо- C_3H_7OH
120	120	0,3 CH_4 , 0,2 C_2H_6 , 0,45 изо- C_3H_7OH

протяжении индукционного периода протекают одновременно процессы дегидрирования, самогидрирования и деструктивного распада. Повидимому, скорость гидрирования на протяжении индукционного периода на много превышает скорость дегидрирования и деструк-

тивного распада. В противном случае, кратковременное накопление на поверхности катализатора адсорбированного водорода приводило бы к резкому сдвигу потенциала в водородную зону, минуя индукционный период. Вероятно, индукционный период заканчивается тогда, когда скорость потребления водорода (i_5) становится по тем или иным причинам меньше скорости стадий I и 4, поставляющих водород (схема I).

Кроме того, согласно кривым зарядки, на поверхности катализатора после контакта его с ацетоном обнаруживается адсорбированный водород и невосстановившиеся хемосорбированные частицы, блокирующие значительную часть поверхности катализатора, лишая её способности воспроизводить как водород, так и гидрируемый органический компонент. Конечно, не все адсорбированные молекулы ацетона подвергаются в процессе адсорбции столь глубоким превращениям, несомненно на поверхности имеются адсорбированные молекулы ацетона, не отличающиеся по своему составу от исходного адсорбата.

Определение общего покрытия (Θ_d) платины и родия ацетоном проводилось с использованием метода анодного пилообразного импульса. Методика измерения заключалась в следующем. Насыщенному водородом электроду-катализатору сообщался анодный пилообразный импульс с одновременным введением ацетона в систему. В этих условиях, освобождающиеся во время импульса водородные места становились доступными для адсорбции органического компонента. По мере многократного повторения импульса, поверхность заполнялась органическим веществом, в соответствии с чем количество водорода, снимаемого в

последующем импульсе, уменьшалось. Стабилизация формы получающейся кривой свидетельствовала о максимальном насыщении поверхности органическим компонентом. При этом, важно было, чтобы адсорбированный водород успевал во время импульса ионизироваться, а не исчезать за счет взаимодействия с ацетоном. В связи с этим предварительно были проведены реакции в адсорбированном слое водорода, показавшие, что скорость снятия адсорбированного водорода ацетоном эквивалентна скорости развертки $0,5 \frac{\text{мВ}}{\text{сек}}$. Отсюда, режим работы потенциостата был приемлем лишь при скоростях развертки, заметно превышающих указанную. В работе применялись скорости развертки равные $30 \frac{\text{мВ}}{\text{сек}}$, $20 \frac{\text{мВ}}{\text{сек}}$ и $15 \frac{\text{мВ}}{\text{сек}}$.

Как показал опыт, $i-\varphi$ кривая для платины в отсутствие ацетона имеет характерные для нее два максимума, интегрированная площадь под этой кривой дает количество водорода на исходном образце. По мере адсорбции ацетона форма кривой искажается, исчезновение второго максимума указывает на то, что ацетон адсорбируется, преимущественно, на местах, характеризующихся высокой энергией связи водорода с поверхностью. Максимальное покрытие платины ацетоном достигается по истечении 15-20 минут. Увеличение концентрации и уменьшение скорости развертки в допустимых пределах мало изменяет величины Θ_R .

В отличие от платины $i-\varphi$ кривая для родия в отсутствие ацетона имеет лишь один характерный для него максимум. По мере заполнения поверхности родия ацетоном площадь под $i-\varphi$ кривой уменьшается. Уменьшение скорости развертки, как и в случае платины, мало изменяет величину Θ_R , влияние концентрации в этом случае более ощутимо.

Таблица 3

Величины Θ_R на Pt/Pt и Rh/Pt в присутствии ацетона.

Каталитизатор	Концентр. моль/л	при скоростях развертки	
		30 мВ/сек	15 мВ/сек
Pt/Pt	0,26	0,50	0,64
Pt/Pt	1,3	0,60	-
Pt/Pt	2,6	0,52	0,56
Rh/Pt	0,26	0,40	0,43
Rh/Pt	1,3	0,52	-
Rh/Pt	2,6	0,70	0,68

В целом, максимальные величины Θ_R на платине и родии отличаются незначительно и, как видно из таблицы 3, характеризуются значениями 0,6-0,7, свидетельствуя о том, что максимальное покрытие платины и родия ацетоном достигает 70 % от общего числа водородных мест.

Зная величины Θ_R^I и Θ_R , можно оценить общее число мест, доступных для воспроизводства водорода и органического компонента S^I , т.е. рабочую долю поверхности, а также в отдельности максимальное число мест, на которых может происходить во время гидрирования воспроизводство водорода (S_{max}^H) и органического компонента (S_{max}^R). Очевидно, $S^I = S_{\text{об}} \cdot \Theta_R^I$; $S_{\text{max}}^H = S^I \cdot \Theta_{\text{max}}^R$; $S_{\text{max}}^R = S^I \cdot \Theta_{\text{max}}^H$. Для ацетона на платине и родии эти величины характеризовались значениями, приведенными в таблице 4.

Таблица 4

Адсорбционные характеристики платины и родия в присутствии ацетона.

Катализатор	$\Theta_{R \max}$	$\Theta'_R \max$	S'	S''_{\max}	S^R_{\max}
Pt	0,60	0,3	$3,9 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^{19}$
Rh	0,72	0,35	$4,46 \cdot 10^{18}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	$1,25 \cdot 10^{18}$

II. Электрокаталитические измерения.

Экспериментальные данные, полученные потенциодинамическими методами, позволяют сделать определенные выводы о характере процессов, протекающих при регулируемом потенциале. Опыт показывает, что искусственное поддержание потенциала гидрирования при значениях φ_c^R , более отрицательных, чем значения, отвечающие естественному потенциалу гидрирования φ_c^R , создает условия для совместной электрохимического и каталитического гидрирования. Проведение электрокаталитического процесса во многих случаях оказывается выгодным в точки зрения интенсификации гетерогенно-каталитических процессов, и представляет поэтому несомненный практический интерес. Искусственное поддержание потенциала гидрирования при значениях φ_c^R более положительных, чем φ_c^R , создает условия для совместного каталитического гидрирования и электрохимического окисления. При этом, особое место занимает случай, когда процесс проводится при значениях φ_c^R , отвечающих двойной зоне потенциала. Судя по полученным экспериментальным данным,

гидрирование в данной зоне потенциала должно протекать довольно энергично, не смотря на высокую скорость ионизации водорода. В теоретическом плане сделанный вывод представляет интерес, главным образом, с точки зрения выяснения возможных механизмов гетерогенно-каталитических процессов. Выказанные положения основываются на данных волюмометрических измерений, т.е. на данных по поглощению водорода в единицу времени. Их достоверность, в силу ряда причин, требует дополнительного подтверждения на основе анализа получающихся продуктов, что составляет главное содержание одного из основных разделов диссертации.

Жидкофазное гидрирование проводилось в специальной ячейке, позволяющей, наряду с измерением потенциала, пропускать через систему электрический ток. Потенциал катализатора регулировался с помощью потенциостата. Через определенные промежутки времени из ячейки отбирались пробы для хроматографического анализа. Гидрирование проводилось при интенсивном встряхивании системы, достаточном для преодоления внешнедиффузионных ограничений.

Данные по жидкофазному каталитическому гидрированию ацетона в I и H_2SO_4 на платинированной платиновой сетке показали, что потенциал катализатора, естественно устанавливающийся в процессе гидрирования (φ_c^R), составляет 120 мв относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. Согласно хроматографическому анализу, продуктами гидрирования являются пропан, изопропиловый спирт и пинокон (таблица 5).

Таблица 5

Продукты каталитического гидрирования ацетона на Pt/Pt

$\varphi_{\text{к}}^{\text{р}}$ тв	t мин	Продукты (%)
$\varphi_{\text{к}}^{\text{р}} = 0$	45	30 C_3H_8 , 28 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
$\varphi_{\text{к}}^{\text{р}} = 50$	45	20 C_3H_8 , 30 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
$\varphi_{\text{к}}^{\text{р}} = 120$	15	3,3 C_3H_8 , 5 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, I $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)$
	30	8 C_3H_8 , 8 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
	45	10 C_3H_8 , 14 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
	60	15 C_3H_8 , 20 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
$\varphi_{\text{к}}^{\text{р}} = 500$	15	2 C_3H_8 , 6 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, -
	30	3 C_3H_8 , 12 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, -
	45	4 C_3H_8 , 18 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 0,2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
	60	4 C_3H_8 , 21 изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 0,2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$

Поскольку в системе выделяется значительное количество пропана, судить достоверно о кинетике гидрирования по поглощаемому водороду не представляется возможным. Однако, получить представление об интенсивности гидрирования можно по данным хроматографического анализа. Как видно из таблицы 5, за 45 минут гидрирования общее превращение ацетона при естественном потенциале гидрирования составляет 26 %, причем процент превращения в изопропиловый спирт превышает процент превращения в пропан и пинакон.

Если искусственно сместить потенциал гидрирования к значениям более отрицательным, чем $\varphi_{\text{к}}^{\text{р}}$, поддерживая его с по -

мощью потенциостата постоянным при заданном значении $\varphi_{\text{к}}^{\text{р}}$, то в системе возникает катодный ток, выдаваемый потенциостатом для поддержания неизменным заданного значения потенциала. Этим создаются условия для совместного электрохимического и каталитического гидрирования ацетона, т.е. реализуется типичное электрокаталитическое гидрирование ацетона. Как видно из таблицы 5, общее превращение при $\varphi_{\text{к}}^{\text{р}} = 50$ мв составляет 50 %, а при $\varphi_{\text{к}}^{\text{р}} = 0$ мв достигает 60%.

Обращает на себя внимание то, что в случаях, когда $\varphi_{\text{к}}^{\text{р}} < \varphi_{\text{к}}^{\text{р}}$, наблюдается довольно сильное превращение ацетона в пропан. Представляют в связи с этим интерес данные по электрохимическому восстановлению ацетона.

Таблица 6

Продукты электрогидрирования ацетона на Pt/Pt

$\varphi_{\text{к}}$ мв	I ма	t мин	Продукты (%)
50	24	45	17 C_3H_8
0	36	45	23 C_3H_8

Электровосстановление ацетона проводилось на том же электроде-катализаторе поддерживаем с помощью потенциостата потенциала при значениях 50 мв и 0 мв с одновременным фиксированием величины катодного тока и хроматографическим анализом продуктов. Как видно из таблицы 6, в этом случае (т.е. когда в системе отсутствует молекулярный водород) пропан является единственным продуктом электрогидрирования ацетона. Отсюда можно заключить, что при электрокаталитическом гидрировании аце-

тоне на платине изопропиловый спирт является продуктом жидкофазного каталитического гидрирования, тогда как пропан появляется преимущественно за счет электрохимического гидрирования.

Искусственное поддержание потенциала гидрирования при значениях более отрицательных, чем естественный потенциал гидрирования, не во всех случаях дает положительные результаты. Особый интерес представляет, однако, случай, когда жидкофазное гидрирование проводится при потенциале, искусственно поддерживаемом в двойной области. Казалось бы, в этих условиях процент превращения должен был бы упасть по существу до 0, поскольку при данном потенциале скорость ионизации водорода настолько велика, что адсорбирующийся водород может ионизоваться прежде, чем успеет вступить в реакцию гидрирования ацетона. Однако, в действительности при потенциале $\varphi_{\text{г}}$, равном 500 мв, процент превращения достигает того же значения, что и при естественном потенциале гидрирования (25 %). Соотношение же продуктов, заметно изменяется. Как видно из таблицы 5, в данных условиях основным продуктом является изопропиловый спирт (20 %), тогда как пропана наблюдается в три раза меньше, чем при естественном потенциале гидрирования, кроме того образуется некоторое количество пинакона (1%). Другими словами, в рассматриваемых условиях реализуются все три возможных направления гидрирования ацетона. Аналогичные результаты были получены и в случае гидрирования ацетона на ридиевом каталиторе.

В таблице 7 приведены данные по жидкофазному гидрированию аллилового спирта на Pt/Pt сетке. Из таблицы вид-

но, что продукты жидкофазного каталитического гидрирования при естественном потенциале состоят из пропилового спирта, пропилового альдегида и акролеина, причем общее превращение за 45 минут составляет всего 9%. Искусственное поддержание потенциала при значении 500 мв увеличивает скорость гидрирования, за тот же промежуток времени превращение достигает 27%, что в 3 раза больше, чем при естественном потенциале гидрирования.

Таблица 7

Каталитическое гидрирование аллилового спирта на Pt/Pt

$\varphi_{\text{г}}$ мв	t мин	Продукты (%)
$\varphi_{\text{г}}^{\text{I}} = 200$	15	0,7 C_3H_8 , 0,7 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
	30	4,5 C_3H_8 , 0,9 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, 1,3 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
	45	5,6 C_3H_8 , 1,0 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, 1,9 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
$\varphi_{\text{г}}^{\text{II}} = 500$	15	9,5 C_3H_8 , 0,5 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, 8 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
	30	10 C_3H_8 , 0,9 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, 8 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
	45	15 C_3H_8 , 2,6 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, 9 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

В таблице 8 приведены данные по гидрированию нитрометана на платине. В данном случае о превращении судилось по количеству нитрометана, остающегося в системе к данному моменту времени. Результаты, приведенные в таблице, указывают на высокий процент превращения нитрометана как при естественном потенциале, так и при $\varphi_{\text{г}}^{\text{II}} = 500$ мв.

Таблица 8

Каталитическое гидрирование нитрометана на Pt|Pt

$\varphi_{\text{к}}$ мВ	t мин	Убыль продукта (%)
$\varphi_{\text{к}}^{\text{н}} = 150$	15	10
	30	33
	45	70
	60	70
$\varphi_{\text{к}}^{\text{н}} = 500$	15	10
	30	15
	45	54
	60	70

Таким образом, экспериментальный материал по жидкофазному гидрированию ряда органических веществ свидетельствует не только о том, что при потенциалах, искусственно поддерживаемых в двойной зоне, процессы гидрирования сохраняют довольно высокую скорость, но и о том, что гидрирование в этих условиях может протекать без обязательного участия адсорбированного водорода. Как известно, активация обеих компонентов реакции в общем случае не является обязательной. Если адсорбированная органическая молекула перешла в активное состояние (превратившись, например, в некоторый радикал или ион-радикал), то такая активная частица может реагировать с молекулярным водородом без его дополнительной активации. С другой стороны, не исключено, что атомизация, или активация водорода может частично протекать уже на слое адсорбированных органических молекул с последующим их гидрированием. В этих условиях вполне возможно участие в процессе гидрирования молекулярных

ионов водорода H_2^+ и H_2^- , энергия диссоциации которых много меньше, чем для H_2 . Можно привести различные варианты схем рассматриваемых процессов, однако, во всех случаях наиболее вероятным, по-видимому, является предположение, что гидрирование при потенциалах двойной зоны протекает без непосредственного участия адсорбированного водорода.

В диссертации довольно подробно исследовался вопрос о возможности проведения жидкофазного каталитического гидрирования при регулируемом потенциале на порошкообразных катализаторах.

Таблица 9

Гидрирование аллилового спирта в I и H_2SO_4

Катализатор	$\varphi_{\text{к}}$ мВ	$i_{\text{р}}$ А/см ²	$\varphi_{\text{к}}^{\text{н}} = 0$ мВ		$\varphi_{\text{к}}^{\text{н}} = 500$ мВ	
			$i_{\text{г}}$ А/см ²	$i_{\text{к}}$ А/см ²	$i_{\text{г}}$ А/см ²	$i_{\text{д}}$ А/см ²
Pt Pt	120	$3 \cdot 10^{-6}$	0	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Rh Pt	110	10^{-6}	0	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
Pt черн.	130	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$		$2,1 \cdot 10^{-5}$	
Rh черн.	130	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$		$2,7 \cdot 10^{-5}$	

Как видно из таблицы 9, эффекты, связанные с изменением потенциала, в данном случае не наблюдаются. Специально проведенные исследования показали, что отсутствие ожидаемых эффектов обусловлено трудностями навязать порошку в условиях встряхивания желаемый потенциал.

В В О Д Ы

1. Установлено, что максимальная степень заполнения платины и родия ацетоном в растворе In H_2SO_4 достигает 60-70 % от истинной поверхности.

2. Методом $\varphi_{\text{к}} - t$ кривых в сочетании с методом газожидкостной хроматографии установлено, что адсорбция ацетона на

платине и родии осложнена процессами самогидрирования, дегидрирования и деструктивного распада с образованием в зависимости от условий метана, этана, пропилена, пропана и изопропилового спирта.

3. Показано, что жидкофазное каталитическое гидрирование ацетона на Pt/Pt при естественно устанавливающемся потенциале гидрирования протекает в направлении образования пропана, изопропилового спирта и пинксона.

4. Установлено, что искусственное поддержание потенциала гидрирования ацетона при значениях более отрицательных, чем $\varphi_{н}^{\Gamma}$, увеличивает вдвое процент превращения, оставляя при этом состав продуктов неизменным.

5. Установлено, что искусственное поддержание потенциала гидрирования ацетона на Pt/Pt в двойной зоне потенциала сохраняет процент превращения таким же как и при естественном потенциале, изменяя при этом соотношение продуктов в пользу изопропилового спирта.

6. На основе хроматографического анализа, а также волюмометрических и электрохимических измерений делается вывод, что процессы жидкофазного каталитического гидрирования ацетона, аллилового спирта и нитрометана на Pt/Pt и Rh/Pt при потенциалах, искусственно поддерживаемых в двойной зоне, протекает с заметными скоростями, не смотря на высокую скорость ионизации водорода.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах.

1. Г. А. Богдановский, С. П. Акатова, А. И. Лазурченков, Г. Д. Вовченко. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе Алма - Ата 1970 г. стр. 30.

2. С. П. Акатова, Г. А. Богдановский, Г. Д. Вовченко. Вестник Моск. ун-та сер. химия №1 (1971).

3. Акатова С. П., Богдановский Г. А., Вовченко Г. Д. Вестник Моск. ун-та сер. химия № 2 (1971).

4. Г. А. Богдановский, Ж. И. Бобанова, С. П. Акатова, Г. Д. Вовченко, И. физ. химия.