

А. В. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

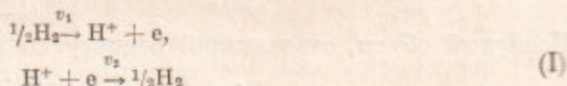
ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТРАКТОВКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНТАКТАХ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 12 III 1971)

В результате разработки и применения электрохимических методов исследования процессов гетерогенного катализа Д. В. Сокольским и его сотрудниками получен богатый материал по изменению потенциалов металлических катализаторов при жидкофазном каталитическом гидрировании различных органических соединений и найден ряд зависимостей между кинетическими и электрохимическими характеристиками реакций гидрогенизации (см., например, (¹⁻¹²)).

В этой работе мы постараемся показать, что гипотеза о возможности электрохимического пути реализации процесса гидрогенизации находится в хорошем согласии с некоторыми экспериментальными результатами, полученными школой Д. В. Сокольского при изучении гидрирования органических соединений. Необходимо особо оговорить, что впервые на электрохимический характер некоторых каталитических реакций указал Л. В. Писаржевский (¹³) и несколько позже В. А. Ройтер (¹⁴). Не исключает такой возможности и Д. В. Сокольский (⁴). Однако, по-видимому, никто еще детально не анализировал электрохимическую схему процесса гидрогенизации органических соединений. Ниже рассматривается электрохимическая схема каталитического гидрирования органических соединений на металлах VIII группы в растворах электролитов.

При обработке металлического катализатора, помещенного в раствор электролита, водородом в результате протекания реакций

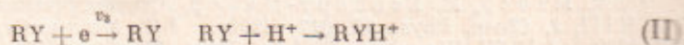


на границе металл — электролит устанавливается скачок потенциала (Φ_0), соответствующий равновесному водородному потенциалу в данных условиях.

Если в указанную выше равновесную систему ввести органическое вещество, то молекулы последнего, попадая в двойной электрический слой, будут восстанавливаться, если потенциал электрохимического восстановления введенного субстрата Φ^* на данном металле в данных условиях положительнее равновесного потенциала Φ_0 , т. е. необходимым условием протекания каталитического гидрирования по электрохимическому механизму будет

$$\Phi^* > \Phi_0.$$

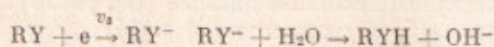
Схематично восстановление в этом случае можно представить так: в кислых средах



или



в щелочных и нейтральных средах



(протонизация реакционного центра субстрата может предшествовать в кислых средах присоединению электрона).

Эффект ускорения реакции присоединения водорода к субстрату металлом, т. е. каталитическое действие его, мыслится за счет снижения энергии активации стадии присоединения электрона под действием двойного электрического слоя в соответствии с широко известным уравнением⁽¹⁵⁾

$$E = E_0 + \alpha F \varphi.$$

При этом, естественно, принимается, что именно присоединение электрона к молекуле субстрата — лимитирующая стадия процесса



при протекании его по предлагаемой электрохимической схеме.

За счет реакций (II) отрицательный заряд катализатора начнет убывать и потенциал его будет смещаться в анодную сторону, что приведет к уменьшению скоростей v_2 и v_3 и увеличению v_1 . Ход изменения потенциала катализатора и скоростей будет зависеть от порядка реакции по субстрату в области ее протекания (диффузионная или кинетическая).

Рассмотрим случай нулевого порядка процессов по гидрируемому веществу.

Если при нулевом порядке реакции гидрогенизации по субстрату давление водорода в течение процесса поддерживается постоянным, то смещение потенциала и изменение скоростей необходимо приведут к соотношению

$$v_1 = v_2 + v_3 \quad \text{или} \quad nFv_3 = i_1 - i_2, \quad (1)$$

после установления которого скорости процессов и потенциал катализатора будут сохранять постоянное во времени значение, т. е. в системе установится стационарное состояние.

В выражении (1) n — число электронов, присоединяемых молекулой субстрата при восстановлении, i_1 и i_2 — частные токи процессов (I).

Как известно, величины, входящие в уравнение (1), можно выразить следующим образом:

$$i_1 = k_1[H^+]^{\frac{1}{2}} \exp(\Delta\varphi F / 2RT) = i_0 \exp(\Delta\varphi F / 2RT), \quad (2)$$

$$i_2 = k_2[H^+]^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta\varphi F / 2RT) = i_0 \exp(-\Delta\varphi F / 2RT), \quad (3)$$

$$nFv_3 = k_3 \exp(-naF\Delta\varphi / RT) \quad (4)$$

при условии, что ψ_1 — потенциал учтен в k_1 , поверхностная концентрация субстрата — в k_3 , а $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$, где φ — стационарное значение потенциала катализатора при гидрировании.

Если $\varphi^* \gg \varphi_0$, то стационарный потенциал окажется сдвинутым в анодную область от равновесного на значительную величину, в результате чего будет иметь место соотношение $i_1 \gg i_2$ и выражение (1) примет вид

$$nFv_3 = i_1. \quad (5)$$

Это уравнение в согласии с (2) можно переписать так:

$$v_3 = (i_0 / nF) \exp(\Delta\varphi F / 2RT)$$

или

$$\ln v_3 = \ln(i_0 / nF) + F / 2RT \Delta\varphi, \quad (6)$$

что находится в согласии с найденной Д. В. Сокольским и его сотрудниками формулой^(11, 12)

$$\lg w = \lg k + b\Delta\varphi$$

(w — скорость восстановления субстрата; в настоящей работе — v_3), хорошо описывающей экспериментальные данные (см. рис. 1).

Подставив теперь в (5) выражение (2) и (4), получим

$$k_2 \exp(-anF\Delta\varphi / RT) = k_1 [H^+]^{\frac{1}{2}} \exp(\Delta\varphi F / 2RT),$$

откуда

$$\Delta\varphi = \frac{2RT}{(2n\alpha + 1)F} \ln \frac{k_2}{k_1} + \frac{RT \cdot 2,303}{(2n\alpha + 1)F} \text{pH} \quad (7)$$

или

$$\Delta\varphi = C_1 + C_2 \text{pH} \quad (8)$$

(C_1 и C_2 — постоянные).

Уравнение (8) находится тоже в полном согласии с результатами гидрирования фенилацетилена и нитробензола на палладиевых контактах (6), о чем свидетельствует рис. 2.

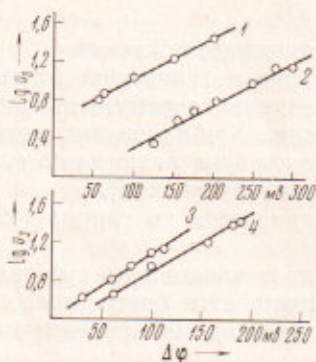


Рис. 1

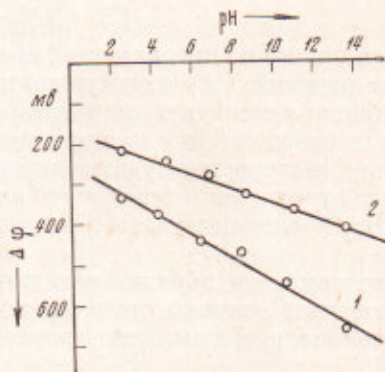


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость между скоростью гидрирования и смещением потенциала катализатора. 1 — акролеин, Pd / BaSO₄; 2 — акролеин, скелетный никель; 3 — фенилацетилен, Pd / BaSO₄; 4 — диметилацетиленкарбинол, скелетный никель.

Рис. 2. Зависимость смещения потенциала катализатора от реакции среды при гидрировании фенилацетилена: 1 — при 5°, 2 — 30° C

Если реакционная способность восстанавливаемого вещества такова, что nFv_3 соизмеримо с i_0 , то ни одной из величин в (1) пренебречь нельзя. Это, очевидно, будет иметь место в том случае, когда значение φ^* лежит достаточно близко к φ_0 . Сдвиг потенциала $\Delta\varphi$ в стационарном состоянии относительно равновесного его значения, наблюдавшегося до введения субстрата, при таких условиях будет небольшим и зависимость между ним и скоростью гидрирования выразится согласно (1), (2) и (3) следующим образом:

$$nFv_3 = i_0 [\exp(\Delta\varphi F / 2RT) - \exp(-\Delta\varphi F / 2RT)]. \quad (9)$$

Из (9), учитывая, что $\Delta\varphi$ мало, после разложения в ряд получим

$$v_3 = \Delta\varphi i_0 / nRT \quad (10)$$

или

$$v_3 = k\Delta\varphi \quad (11)$$

в полном согласии с (4, 5, 7-10).

В заключение считаем необходимым отметить, что согласно (6) и (10) каталитическая активность контакта (при протекании гидрирования по электрохимическому механизму) существенно зависит от тока обмена (i_0) процесса



реализуемого на катализаторе в той же среде, в которой предполагается проводить гидрирование. Но поскольку с ростом i_0 падает водородное перенапряжение, уравнения (6) и (10), а следовательно, и представленная выше схема гидрогенизации находят подтверждение в известном факте антибатности роста водородного перенапряжения и каталитической активности при гидрировании (см. напр. ⁽¹⁶⁾).

Таким образом, электрохимическая трактовка процесса каталитического гидрирования приводит к выводам, находящимся в хорошем соответствии с рядом экспериментальных фактов и, следовательно, возможность протекания гидрогенизации по электрохимическому механизму должна учитываться при рассмотрении результатов жидкофазного каталитического гидрирования органических соединений на металлических контактах.

Сибирский технологический институт
Красноярск

Поступило
1 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Сокольский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 588. ² Д. В. Сокольский, Катализ в высшей школе, 1, М., 1962, стр. 153. ³ Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ⁴ Д. В. Сокольский, Прогресс электрохимии органических соединений, «Наука», 1969, стр. 328. ⁵ В. А. Друзь, Кинетика и катализ, 7, 1089 (1966). ⁶ С. М. Решетников, А. М. Сокольская, Кинетика и катализ, 7, 279 (1966). ⁷ В. А. Друзь, Кинетика и катализ, 8, 344 (1967). ⁸ В. А. Друзь, Л. Н. Садчикова, Кинетика и катализ, 8, 578 (1967). ⁹ В. А. Друзь, Кинетика и катализ, 9, 629 (1968). ¹⁰ В. А. Друзь, А. И. Ляшенко, Л. А. Заец, Кинетика и катализ, 11, 923 (1970). ¹¹ А. М. Сокольская, С. А. Рябинина и др., ЖФХ, 42, 2493 (1968). ¹² А. М. Сокольская, С. А. Рябинина, Д. В. Сокольский, ЖФХ, 43, 328 (1969). ¹³ Л. В. Писаржевский, ЖРФ-ХО, 61, 1609 (1929). ¹⁴ В. А. Ройтер, ЖФХ, 4, 457 (1933). ¹⁵ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952, стр. 165. ¹⁶ А. Б. Фасжан, Н. М. Молюкова и др., ЖФХ, 40, 1758 (1966).