

УДК 541.138.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНО-Ц-КИСЛОТЫ

© 2021 г. А. А. Конарев*

Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научный центр “НИОПИК”
ул. Большая Садовая, 1, корп. 4, Москва, ГСП-5, 123995 Россия

*e-mail: konarev.niopik@gmail.com

Поступила в редакцию 08.05.2020 г.

После доработки 02.10.2020 г.

Принята к публикации 19.10.2020 г.

Исследовано влияние условий препаративного восстановления 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина, в частности состава электролита, материала катода, плотности тока, температуры, концентрации исходной диаммонийной соли 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина, на выход 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина по веществу и по току. Определены оптимальные условия препаративного электросинтеза 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина в аммиачной буферной среде с рН 7.0–8.4, обеспечивающие выход 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина по веществу и по току соответственно 97.5–98.5 и 65.0–72.2%, которые апробированы на укрупненной лабораторной и пилотной установках с электролизером фильтр-прессной конструкции. На основании полученных экспериментальных данных на укрупненной лабораторной и пилотной установках разработана технология электросинтеза аминок-кислоты, которая отражена в опытно-промышленном регламенте на производство аминок-кислоты и в техническом задании на проектирование опытно-промышленного электролизера на токовую нагрузку 3 кА.

Ключевые слова: 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина, 2-амино-4,8-дисульфокислота нафталина, аминок-кислота, вольтамперометрия, препаративный электросинтез, пилотная установка

DOI: 10.31857/S0424857021030051

ВВЕДЕНИЕ

Аминосulfокислоты нафталина, в частности кислая натриевая соль 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина (**аминок-кислота**), 1-амино-3,6,8-трисульфокислота нафталина (**Т-кислота**), изомерная смесь 1,6- и 1,7-аминосulfокислот нафталина (**Клеве-кислоты**), являются важнейшими промежуточными продуктами в производстве красителей [1, 2]. В промышленности кислую натриевую соль 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина (**АДСКН**) получают восстановлением чугушной стружкой соответствующей 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина (**НДСКН**), предварительно выделенной из нитросulfомассы в виде диаммонийной соли [3, 4]. Выход АДСКН по стадии восстановления составляет около 100%, а по стадии выделения из раствора – 78–79%. Производство АДСКН относится к разряду сложных многостадийных процессов, связанных с выделением из реакционных масс целевых изомеров sulfокислот, и отягощено большим количеством не утилизируемых твердых и жидких отходов. При получении 1 т АДСКН образуется 1.7 т железного шлама, который направляется в шламонакопитель и переработке не подвергается. Кроме того, выход и качество аминок-кислоты

зависят от активности чугушной стружки и ее подготовки перед восстановлением.

Наиболее узким местом в производстве аминок-кислоты является стадия восстановления соответствующей диаммонийной соли НДСКН. Используемое каталитическое гидрирование диаммонийной соли НДСКН не исключает всех недостатков, присущих вышеуказанному способу восстановления. К тому же, каталитическое гидрирование НДСКН требует применения катализаторов на основе благородных металлов и дорогостоящего оборудования – автоклавов. В патентах [5, 6] приводятся данные по восстановлению диаммонийной соли НДСКН в виде магниевой или аммонийной соли НДСКН на катализаторе Pd/C или Pt/C в присутствии водного раствора формиата натрия и гидроокиси железа под давлением 5–30 бар при температуре 70–120°C и рН 4–5. В связи с недостатками каталитического восстановления диаммонийной соли НДСКН возникла задача поиска других методов восстановления, которые могли бы успешно конкурировать с традиционными.

Альтернативным методом получения АДСКН может быть электрохимическое восстановление диаммонийной соли НДСКН. Однако сведения

по электрохимическому препаративному восстановлению НДСКН в научной и патентной литературе не приводятся, а лишь имеются данные о полярографическом восстановлении изомерных 1-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина и 2-нитро-4,8-дисульфокислоты нафталина [7]. В то же время в работах [8, 9] исследовано препаративное электрохимическое восстановление технической изомерной смеси 1,6- и 1,7-нафтилнитросульфокислот в соответствующие аминосульфокислоты нафталина (Клеве-кислоты) в сильноокислой и аммиачно-буферной средах на различных катодных материалах. Более обстоятельно исследовано электрохимическое восстановление 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина в сильноокислой среде как в условиях препаративного восстановления, так и полярографического [10–12]. Поскольку электрохимическое восстановление нитросульфокислот нафталина в соответствующие аминосульфокислоты осуществляется, судя по литературным данным [8–12], в различных средах, а электрохимическое восстановление диаммонийной соли НДСКН ранее не изучалось, поэтому настоящее исследование посвящено разработке препаративного электросинтеза АДСКН из соответствующего нитросоединения для создания электрохимической технологии получения amino-Ц-кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поляризационные кривые на стеклоуглероде марки СУ-2000 (СУ) регистрировали с помощью полярографа ПУ-1 (Россия) в дифференциальном режиме. Применявшийся в работе стационарный электрод представлял собой торец стеклоуглеродного стержня диаметром 2 мм [13].

Ячейка представляла собой конический стеклянный сосуд объемом 20 см³ с термостатируемой рубашкой. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент, относительно которого и приведены значения потенциалов. В качестве вспомогательного электрода использовали также насыщенный каломельный полуэлемент.

Для получения воспроизводимых результатов СУ шлифовали на мелкой шкурке, полировали до зеркального блеска фетром, пропитанным глицерином с оксидом алюминия. После промывки дистиллированной водой электрод выдерживали в концентрированной серной кислоте и снова тщательно промывали. Непосредственно перед записью каждой вольт-амперной кривой электрод промывали водой и протирали фильтровальной бумагой. Электролит, в который погружали электрод, продували инертным газом для удаления растворенного кислорода.

Фоновыми электролитами служили растворы NaOH с концентрацией 0.1–1.0 N и аммиачные буферные растворы с pH 7.0–8.4, а также растворы хлорида аммония с концентрацией 0.1–0.4 N.

Препаративный электросинтез amino-Ц-кислоты в гальваностатическом режиме проводили в лабораторном электролизере, изготовленном из стекла, с разделением катодного и анодного пространств катионообменной мембраной МК-40. Термостатируемый стеклянный электролизер имел пришлифованную крышку, в которой предусмотрены штуцеры для термометра, отбора проб, отвода газов из катодного и анодного пространств, а также для токоподводов к электродам.

Для электролиза применяли катоды из различных конструкционных материалов в виде перфорированного цилиндра с поверхностью 0.30 дм². Анодом служила платиновая пластинка. Рабочий объем электролизера составлял 0.060–0.070 л. Необходимую температуру католита поддерживали с помощью термостата U-15 (Германия). Перемешивание электролита осуществляли магнитной мешалкой ММ-3М (Россия).

Для масштабирования и уточнения условий электросинтеза АДСКН электролиз в гальваностатическом режиме проводили на укрупненной лабораторной и пилотной установках на токовую нагрузку 20 и 100 А соответственно. Каждая из установок состояла из электролизера, позиция Э-1, промежуточных стеклянных емкостей с рубашкой для анолита, позиция Е-1, и католита Е-2, двух шестеренчатых насосов, позиции Н-1 и Н-2, фазоразделителей Ф-1 и Ф-2, выпрямителя тока, амперметра, вольтметра и трубопроводов с арматурой (рис. 1).

Лабораторный электролизер позиция Э-1 представлял собой двухкамерный аппарат фильтр-прессной конструкции с разделением анодного и катодного пространств катионообменной мембраной МК-40 (Россия). Катод применяли в виде перфорированной пластины из никеля марки НЗ с рабочей поверхностью 1 дм², анодом служила пластина из свинцово-серебряного сплава (~1.0% Ag) с такой же поверхностью. Анолитом служил 10%-ный раствор серной кислоты. Подачу и циркуляцию анолита и католита через соответствующие электродные камеры электролизера осуществляли шестеренчатыми насосами, позиции Н-1 и Н-2, производительностью 150–180 л/ч из промежуточных стеклянных термостатируемых емкостей Е-1 и Е-2 соответственно. Объем католита составлял 0.25–0.30 л, а объем анолита – 0.15–0.20 л. Образующиеся в ходе электролиза газообразные продукты: водород отделяется от католита в фазоразделителе, позиция Ф-2, а кислород – в фазоразделителе, Ф-1.

В качестве источника тока использовали выпрямитель марки ВСА-5А-К (Россия). Силу тока

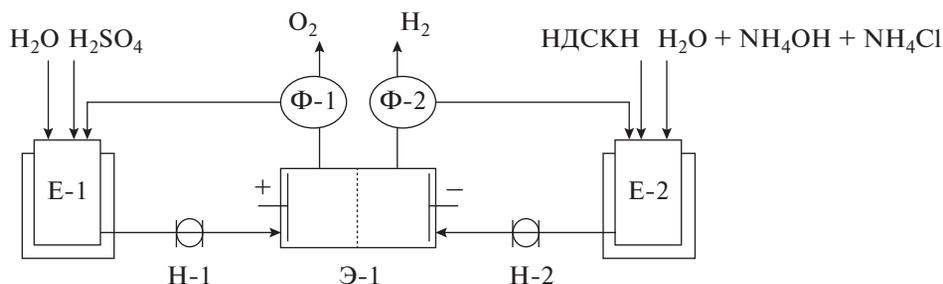


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема электросинтеза АДСКН на укрупненной лабораторной и пилотной установках.

в цепи и напряжение на ячейке и фильтр-прессом электролизере измеряли вольтмиллиамперметрами М2018 (Россия).

Пилотный электролизер представлял собой мембранный аппарат фильтр-прессного типа с двумя монополярными ячейками (рис. 2).

Этот тип электролизера характеризуется наибольшей производительностью по сравнению с другими известными электролизерами, работающими в промышленности [14], что важно для производств большой мощности, каким является производство аминок-кислоты. Каждая ячейка включала в себя катод с рабочей поверхностью 4 дм² и анод с такой же поверхностью, отделенные друг от друга катионообменной мембраной МК-40. Катоды изготовлены из никеля марки Н-3 в виде пластины, а в качестве анода использовали свинцово-серебряный сплав (~1.0% Ag), как наиболее коррозионно-стойкий в растворах серной кислоты при анодной поляризации [15]. Возможный срок службы свинцово-серебряного сплава (1% Ag) в условиях электросинтеза аминок-сульфокислот нафталина 3–4 года. Легирование свинца серебром способствует образованию при анодной поляризации тетрагональной модификации диоксида свинца β-PbO₂, содержание которого в оксидной пленке увеличивается с ростом концентрации серебра в сплаве. Тетрагональная модификация диоксида свинца β-PbO₂ характеризуется меньшими размерами кристаллов по сравнению с ромбической модификацией α-PbO₂, что способствует улучшению защитных свойств пленки.

Монополярные ячейки разделены между собой распределительной вставкой из полипропилена, имеющей в нижней и верхней частях штуцеры, служащие соответственно для подвода электролита в катодное пространства обеих ячеек и вывода продуктов электролиза из них. Для этой же цели служили соответствующие отверстия в катодах.

В анодные пространства электролит поступал через нижние отверстия в анодах и крайних ра-

мах, продукты электролиза выводили через отверстия в верхней части анодов и крайних рамах.

При помощи нажимных плит и стяжных болтов обеспечивали герметичное соединение элементов электролизера в определенном порядке: электродов, резиновых прокладок, мембран, рам

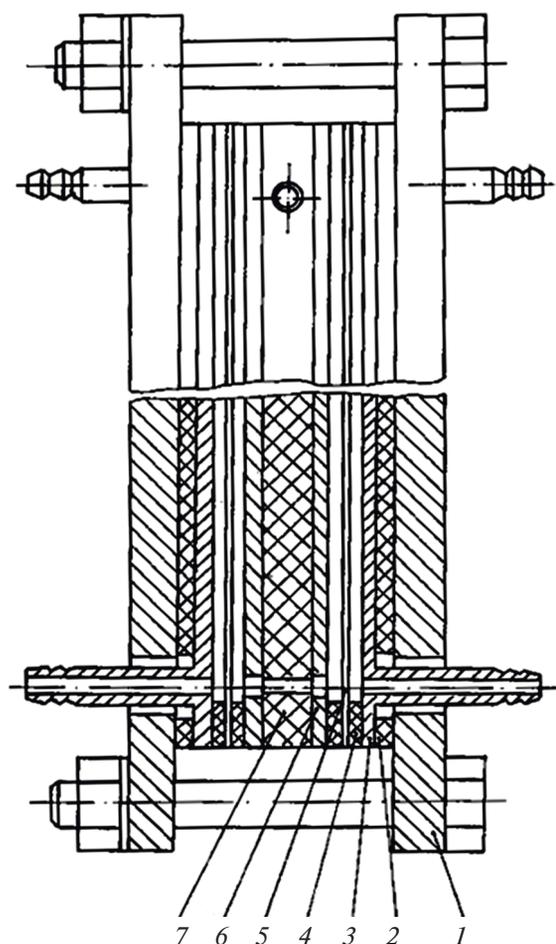
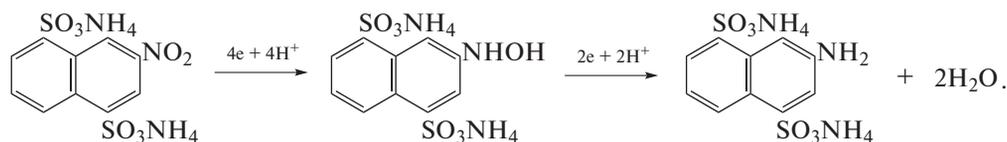


Рис. 2. Пилотный мембранный электролизер на токовую нагрузку 100 А: 1 – стяжная плита; 2 – прокладка; 3 – анод; 4 – рама; 5 – мембрана; 6 – катод; 7 – распределительная вставка.

и распределительной вставки. Два верхних стяжных болта и шпильку использовали для закрепления кронштейнов, на которые устанавливали фазоразделители (сепараторы), изготовленные из винипласта, для разделения жидких и газообразных продуктов электролиза. Сепараторы снабжены соответствующими штуцерами для ввода и вывода этих продуктов в соответствии с технологической схемой (рис. 1).

Подачу и циркуляцию анолита и католита через соответствующие электродные камеры электролизера осуществляли шестеренчатыми насосами, позиции Н-1 и Н-2, производительностью 200 л/ч из промежуточных стеклянных термостатируемых емкостей Е-1 и Е-2 соответственно. Объем католита составлял 4–6 л, а объем анолита – 2–3 л. Образующиеся в ходе электролиза газообразные продукты: водород отделяется от католита в фазоразделителе, позиция Ф-2, а кислород – в фазоразделителе, позиция Ф-1.



В ходе препаративного электролиза полярографически и вольтамперометрически контролировали изменение концентрации исходного нитросоединения и продуктов реакции [13].

Концентрацию промежуточно образующихся нитрозо- и гидроксиламинодисульфокислот нафталина определяли вольтамперометрически на фоне 0.1 М раствора NaOH в дифференциальном режиме [13], а концентрацию АДСКН в реакционном растворе и в выделенном продукте – методом диазотирования [1]. Реакционный раствор, полученный после электрохимического восстановления диаммонийной соли НДСКН, предварительно подкисляли концентрированной серной кислотой до ее концентрации в растворе 30–40 г/л и загружали в термостатированный стеклянный аппарат с рамной мешалкой. При температуре 75–78°C и перемешивании загружали в аппарат активированный уголь и обрабатывали им раствор в течение 45–60 мин. Затем раствор аминокислоты нафталина отфильтровывали от угля и загружали в чистый аппарат. При температуре 75–78°C и перемешивании в очищенный раствор АДСКН загружали хлорид натрия, создавая его концентрацию 70–80 г/л. Образующуюся суспензию амино-Ц-кислоты размешивали в течение 1.0–1.5 ч при температуре 75–78°C. Затем, не останавливая мешалку, охлаждали суспензию до комнатной температуры. АДСКН выделяется из раствора в виде кислой натриевой соли. Выпав-

Источником питания пилотной установки применяли выпрямительный агрегат марки ВАКГ-18/9-320 (Россия).

Диаммонийную соль НДСКН в виде пасты с содержанием основного вещества около 50–60% использовали с действующего производства – Березниковского химического завода.

Для полярографических исследований и поляризационных измерений диаммонийную соль НДСКН дважды перекристаллизовывали из дистиллированной воды с углем. Очищенная диаммонийная соль НДСКН представляла собой кристаллическое вещество светло-кремового цвета с содержанием основного вещества 99.6–99.8%.

АДСКН получали электрохимическим восстановлением соответствующей диаммонийной соли нитродисульфокислоты нафталина как в кислой, так и в аммиачной буферной средах по реакции:

ший осадок амино-Ц-кислоты отфильтровывали на стеклянном фильтре, тщательно отжимали и анализировали на соответствие полученного продукта требованиям ТУ 6-14-207-84. Электрохимически полученная амино-Ц-кислота по внешнему виду, содержанию кислой натриевой соли 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина в пасте, содержанию нерастворимого остатка, выходу диазо-Ц-кислоты и растворимости последней соответствует требованиям ТУ 6-14-207-84.

Исследование коррозионной стойкости катодных материалов проводили в аммиачном буферном растворе (1.1% NH₄Cl + 0.7% NH₄OH) с рН 8.0–8.5 при плотности тока 10–30 А/дм², температуре 50–70°C, концентрации диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М. Анолитом служил 10%-ный раствор серной кислоты.

Установка для изучения коррозионной стойкости катодных материалов представляла собой электролизер с разделенными катионообменной мембраной МК-40 катодным и анодным пространствами. В качестве катода использовали образцы из различных материалов размером 40 × 10 × 3 мм, анодом служила платиновая пластина размером 40 × 10 × 1 мм. В качестве источника тока использовали выпрямитель ВСА-5А-К (Россия), а силу тока в цепи измеряли вольтмиллиамперметром М 2018 (Россия).

Объем раствора диаммонийной соли НДСКН рассчитывали исходя из 10-часового испытания

Таблица 1. Влияние состава электролита на выход АДСКН по веществу и по току. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм², температура 70°С

Материал катода	Электролит	Выход по веществу, %	Выход по току, %	pH раствора после электролиза
Свинец	Вода	94.3	49.0	3.94
	1.17%-ный раствор NaCl	94.3	47.0	7.95
	1.1%-ный раствор NH ₄ Cl	96.0	76.0	3.87
	5.0%-ный раствор H ₂ SO ₄	68.9	35.2	0.77
	15.5%-ный раствор H ₂ SO ₄	76.8	42.7	–0.04
Сталь X18H10T	Вода	92.1	44.5	8.00
	2.34%-ный раствор NaCl	89.2	51.3	7.80
	2.14%-ный раствор NH ₄ Cl	93.7	49.0	7.80
	0.7% NH ₄ OH + 2.14% NH ₄ Cl	97.5	39.0	8.00
	3.5% NH ₄ OH + 2.14% NH ₄ Cl	94.5	31.0	8.75

одного образца. Перед опытом образцы катодов обезжиривали в этиловом спирте, промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали с точностью до 0.0001 г. По окончании опыта образцы промывали водой, сушили при 100°С в течение 1.0–1.5 ч, затем взвешивали. Коррозию образцов оценивали по полной потере массы катода (г/м²) – разность массы образца до и после опыта. Исходя из полной потери массы электрода рассчитывали скорость коррозии (V , г/(м² ч)) по формуле:

$$V = \frac{m_0 - m_1}{St}, \quad (1)$$

где m_0 – масса исходного образца, г; m_1 – масса образца после электролиза, г; S – площадь образца, м²; t – продолжительность электролиза, ч, а затем рассчитывали глубинный показатель коррозии ($V_{кп}$, мм/год) по формуле:

$$V_{кп} = \frac{8.76V}{\gamma}, \quad (2)$$

где V – скорость коррозии, г/(м² ч); γ – удельная масса образца, г/см³; 8.76 – переводной коэффициент.

Количество выделяющегося водорода в ходе электролиза в электрохимической ячейке определяли по методике, приведенной в монографии [14], а в укрупненном лабораторном и пилотном электролизерах – газовым счетчиком марки ГСБ-400 (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в научной литературе не приводятся данные по препаративному электровосстановлению диаммонийной соли НДСКН, то началь-

ный этап разработки условий электросинтеза amino-Ц-кислоты потребовал подробного изучения электрохимического поведения диаммонийной соли НДСКН методами полярографии, вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале, а также электролиза разбавленных растворов НДСКН в гальваностатическом режиме. В результате этих предварительных исследований нами установлено, что восстановление разбавленных растворов диаммонийной соли НДСКН с концентрацией 0.04 М предпочтительно проводить в аммиачной буферной среде с pH 8.3 на никелевом катоде, на котором достигается выход АДСКН по веществу 98.0% и выход по току 61.5%. В то же время препаративное восстановление 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты в соответствующую аминотрисульфокислоту нафталина эффективно протекает в сильноокислой среде на фоне 15–17%-ной серной кислоты на свинцовом или свинцово-сурьмянистом катодах [8, 10, 16]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать растворы различного состава для восстановления диаммонийной соли НДСКН (табл. 1).

Как видно из табл. 1, на свинцовом катоде выход АДСКН существенно зависит от природы электролита и составляет 68.9–96.0%. Более низкий выход АДСКН в кислых растворах связан с тем, что в этих условиях наряду с АДСКН в реакционных растворах накапливаются в больших количествах соответствующие нитрозо- и гидросиламинопроизводные (20.0–24.0%), которые не удается восстановить из-за протекания конкурирующей реакции выделения водорода.

В ряде работ [1, 16–19] отмечалось, что арилгидросиламины восстанавливаются с большой скоростью закисными солями железа и меди. По

Таблица 2. Влияние концентрации гидроксида аммония на выход АДСКН по веществу и по току. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм², температура 70°С, катод – никель марки НЗ

Состав электролита	Выход по веществу, %	Выход по току, %	рН католита
0.7% NH ₄ OH	98.0	63.8	8.78
1.1% NH ₄ Cl	96.7	66.2	4.05
0.35% NH ₄ OH + 1.1% NH ₄ Cl	98.2	74.2	4.54
0.7% NH ₄ OH + 1.1% NH ₄ Cl	98.5	72.0	8.30
1.4% NH ₄ OH + 1.1% NH ₄ Cl	98.1	73.1	8.60
5.0% NH ₄ OH + 1.1% NH ₄ Cl	91.4	72.3	9.85

Таблица 3. Влияние концентрации хлорида аммония на выход АДСКН по веществу и по току. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм², температура 70°С, катод – никель марки НЗ

Состав электролита	Выход по веществу, %	Выход по току, %	рН католита
0.32% NH ₄ Cl + 0.7% NH ₄ OH	98.1	73.4	8.77
0.55% NH ₄ Cl + 0.7% NH ₄ OH	97.6	72.6	7.92
1.10% NH ₄ Cl + 0.7% NH ₄ OH	98.5	72.0	7.60
1.87% NH ₄ Cl + 0.7% NH ₄ OH	98.0	73.3	7.39

мнению авторов, соли железа и меди катализируют процесс дальнейшего восстановления арил-гидроксиламина в амин благодаря осуществлению обратимых реакций в объеме раствора: $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ и $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^{+}$.

В случае электросинтеза ароматических аминосоединений соли железа и меди часто используются как катализаторы-переносчики электронов [16, 19]. При восстановлении диаммонийной соли НДСКН на свинцовом катоде в растворах серной кислоты с концентрацией 10–15% и добавкой сульфата закисного железа в количестве 0.08% выход гидроксиламинодисульфокислоты нафталина снижается с 20.0–24.0 до 8.7–11.9%, а с увеличением концентрации сульфата закисного железа до 0.16% еще больше уменьшается и составляет 4.5–6.4%. Дальнейшее увеличение концентрации сульфата закисного железа в растворе не влияет на выход промежуточного продукта, и его содержание в реакционном растворе остается сравнительно высоким, составляющим около 5.6–6.0%.

Наибольший выход АДСКН по веществу и по току как на свинцовом электроде, так и на катоде из стали Х18Н10Т достигается в растворе хлорида аммония и аммиачных буферных растворах, величина рН которых после электролиза составляет 7.80–8.75. При этом с увеличением рН заметно снижается выход АДСКН по веществу и по току. Поэтому для оптимизации состава аммиачного буферного раствора исследовано влияние концентрации гидроксида аммония и хлорида аммония на электросинтез АДСКН на катоде из никеля марки НЗ (табл. 2 и 3). На последнем, как по-

казано в работе [9], эффективно протекает восстановление изомерной смеси 1,6- и 1,7-нитросульфокислот нафталина в аммиачной буферной среде.

Как видно из табл. 2, при увеличении концентрации гидроксида аммония от 0.35 до 1.40% в присутствии 1.1% NH₄Cl выход АДСКН по веществу и по току практически не изменяются и составляют соответственно 98.2–98.5% и 72.0–74.2%. С увеличением концентрации гидроксида аммония в растворе до 5.0% выход целевой АДСКН уменьшается и составляет 91.4%. Уменьшение выхода АДСКН по веществу с увеличением концентрации гидроксида аммония в католите обусловлено повышением рН раствора, что благоприятствует образованию побочных димерных веществ [14], на наличие которых указывают смолообразные продукты, появляющиеся в процессе электролиза в этих условиях.

При изменении концентрации хлорида аммония от 0.32 до 1.87% при постоянной концентрации гидроксида аммония (0.7%), как видно из табл. 3, выход АДСКН по веществу и по току практически не изменяется и составляет соответственно 97.6–98.5 и 72.0–73.4%. Как следует из приведенных данных в табл. 3, наиболее целесообразно восстановление диаммонийной соли НДСКН проводить в аммиачном буферном электролите составом: 1.1 – 1.87% NH₄Cl + 0.35–0.7% NH₄OH, который обеспечивает рН католита в ходе электролиза 7.40–7.60.

Из результатов, представленных в табл. 1–3, следует, что на выход АДСКН по веществу и по

Таблица 4. Выход АДСКН по веществу и по току на различных катодных материалах в растворе 1.1%-ного хлорида аммония. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм², температура 70°C

Материал катода	Выход по веществу, %	Выход по току, %	pH католита
Титан BT1-0	90.0	54.0	6.60
Никель НЗ	96.7	66.2	4.05
Сталь Ст. 3	92.5	48.5	6.87
Свинец	96.0	76.0	3.87
Сталь X18H10T	94.5	60.0	4.20
Медь	97.1	60.3	4.20

Таблица 5. Выход АДСКН на различных катодных материалах в аммиачном буферном растворе (1.1% NH₄Cl + 0.7% NH₄OH) с pH 8.3. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм², температура 70°C

Материал катода	Выход по веществу, %	Выход по току, %	pH католита
Титан BT1-0	98.5	55.0	8.74
Никель НЗ	98.5	72.2	8.95
Сталь Ст. 3	95.0	65.5	8.95
Свинец	92.4	72.9	9.05
Сталь X18H10T	94.5	52.1	8.80
Медь	98.0	68.8	8.90
Сталь ЭП-467*	98.0	42.0	8.60

* Химический состав стали ЭП-467, %: С (0.12–0.18), Cr (15.0–16.5), Ni (2.0–2.5), Mo (0.9–1.3), N (0.03–0.1), остальное Fe.

току влияет не только состав фонового раствора, но и природа катодного материала. Исследование влияния материала катода на электросинтез АДСКН проводили в растворе хлорида аммония, а также в аммиачных буферных растворах. В качестве катодных материалов исследовали: никель марки НЗ, титан марки BT1-0, свинец, медь, сталь X18H10T, сталь Ст. 3 и сталь ЭП-467. Данные этого исследования представлены в табл. 4 и 5 и на рис. 3 и 4.

Как видно из табл. 4 и 5, выход АДСКН по веществу и по току зависит от материала катода и состава электролита. Наибольший выход АДСКН по веществу в растворе хлорида аммония получен на свинце, меди и никеле. Сравнительно меньший выход АДСКН по веществу (90.0–92.5%) на катодах из титана и стали Ст. 3 связан с неполной конверсией исходного нитросоединения и промежуточных продуктов из-за интенсивного выделения водорода (рис. 3).

В аммиачной буферной среде, как видно из табл. 5, на большинстве исследованных катодных материалов наблюдается высокий выход АДСКН по веществу, составляющий 94.5–98.5%. Исключением является свинцовый электрод, для которого выход целевого продукта ниже и составляет 92.4%. На титановом катоде и катоде из сплава

ЭП-467 наблюдается высокий выход АДСКН по веществу, но при этом достигается низкий выход по току, 55.0 и 42.0% соответственно.

На титановом катоде процесс восстановления диаммонийной соли НДСКН как в растворе хлорида аммония, так и в аммиачном буферном растворе протекает с большей поляризацией электрода, на что указывает сдвиг потенциала в катодную область (рис. 3 и 4).

На свинцовом электроде в исследованных электролитах диаммонийной соли НДСКН восстанавливается с большим выходом по току, составляющим 72.0–76.0%. Очевидно, это связано с более высоким перенапряжением выделения водорода на свинце [20]. Действительно, как показали измерения объема выделяющегося водорода на свинце в ходе электролиза, выход водорода по току достигается самый низкий и составляет около 25.0% (рис. 3 и 4). Однако на меди и никеле, имеющих низкое перенапряжение выделения водорода [20], восстановление НДСКН в аммиачной буферной среде также протекает со сравнительно высоким выходом по току. Для этих металлов наиболее характерно образование на их поверхности при электролизе тонких губчатых сульфидных пленок, появляющихся, вероятно, в результате реакции частичного десульфирования

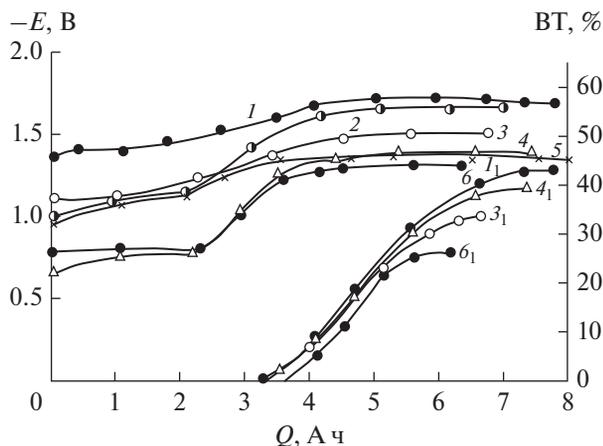


Рис. 3. Зависимость изменения потенциала катода в 1.1%-ном растворе хлорида аммония от количества пропущенного электричества для различных электродных материалов: 1 – титан; 2 – н/сталь X18H10T; 3 – никель; 4 – медь; 5 – сталь Ст. 3; 6 – свинец, а также зависимость выхода водорода по току (BT) от количества пропущенного электричества для различных электродных материалов: 1₁ – титан; 3₁ – никель; 4₁ – медь; 6₁ – свинец. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм², температура 70°C.

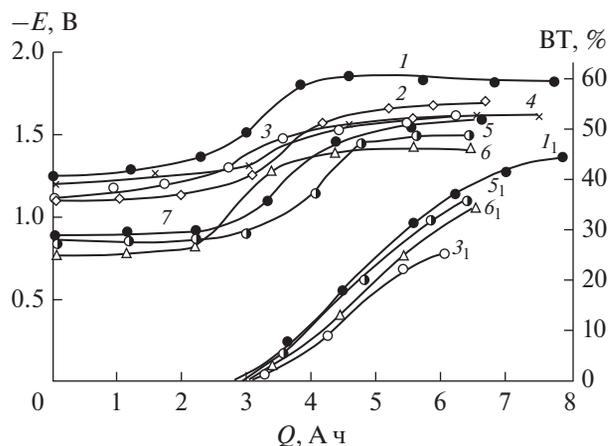


Рис. 4. Зависимость изменения потенциала катода в аммиачном буферном растворе (1.1% NH₄Cl + 0.7% NH₄OH) с pH 8.3 от количества пропущенного электричества для различных электродных материалов: 1 – титан; 2 – сталь X18H10T; 3 – никель; 4 – сталь ЭП-467; 5 – свинец; 6 – медь; 7 – сталь Ст. 3, а также зависимость выхода водорода по току (BT) от количества пропущенного электричества для различных электродных материалов: 1₁ – титан; 3₁ – никель; 5₁ – свинец; 6₁ – медь. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм², температура 70°C.

диаммонийной соли НДСКН, приводящей к образованию побочных продуктов SO₃²⁻, H₂S, NiS и CuS. Такие же продукты образуются при реакции десульфирования аллилсульфоната натрия на никелевом катоде в буферных фосфатно-боратных растворах [14]. При электролизе аммиачного буферного раствора (0.55% NH₄Cl + 0.7% NH₄OH) с добавкой 6.0 г/л сульфита натрия на поверхности никелевого электрода также образуется сульфидная пленка, которая повышает эффективность электросинтеза НДСКН. Так, при плотности тока 15.0 А/дм² и температуре 70°C на никелевом катоде в аммиачной буферной среде (0.55% NH₄Cl + 0.7% NH₄OH) выход НДСКН по веществу и по току составляет соответственно 95.0 и 56.6%, а в присутствии 6.0 г/л сульфита натрия – выход НДСКН по веществу и по току увеличивается до 97.0 и 70.2% соответственно. При этом было обнаружено, что в катодите с добавкой сульфита натрия, полученном после электролиза, практически отсутствует гидросиламинодисульфокислота нафталина, что повышает выход целевой НДСКН по веществу в результате конверсии промежуточного продукта в аминсоединение.

Для всех электродных материалов отмечается постепенный сдвиг потенциала в область более отрицательных значений в ходе электролиза (рис. 3 и 4). В растворе хлорида аммония при пропускании количества электричества, близкого к

теоретически необходимому (3.0 А ч) для восстановления диаммонийной соли НДСКН до гидросиламинодисульфокислоты нафталина, потенциал для каждого из исследованных катодов изменяется незначительно. Дальнейшее восстановление гидросиламинодисульфокислоты нафталина в НДСКН сопровождается резким сдвигом потенциала электрода в катодную область, а при пропускании количества электричества, необходимого (4.5 А ч) для восстановления исходного нитросоединения до НДСКН, потенциал электродов принимает наиболее отрицательное значение, достигая потенциалов выделения водорода. Поэтому образование НДСКН в конце электролиза протекает с преимущественным выделением водорода, снижающим эффективность целевого процесса.

В аммиачной буферной среде на исследованных катодных материалах достигаются более отрицательные значения потенциалов по сравнению с раствором хлорида аммония, но при этом выход водорода по току на никеле и меди заметно меньше (рис. 4). Это должно повышать селективность электровосстановления диаммонийной соли НДСКН до НДСКН, что и наблюдается на опыте. Вероятно, сравнительно высокий выход НДСКН по току на медном и никелевом электродах вызван как уменьшением истинной плотности тока за счет развитой губчатой поверхности сульфидов никеля и меди, так и, вероятно, каталитиче-

Таблица 6. Коррозионная стойкость катодных материалов в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с рН 8.0–8.5. Продолжительность электролиза 10 ч

Материал катода	Плотность тока, А/дм ²	Температура, °С	Концентрация НДСКН, М	Глубинный показатель коррозии, мм/год
Никель НЗ	10	50	0.35	0.16
	10	60	0.35	0.26
	10	70	0.35	1.40
	10	80	0.35	4.00
	15	70	0.35	1.50
	20	70	0.35	4.50
	30	70	0.35	4.30
	15	50	0.35	0.30
	30	50	0.35	0.65
	15	70	0.41	2.90
	15	70	0.47	4.50
	15	70	0.54	7.00
	10	70	0.35	19.00*
Медь	10	50	0.35	0.32
Титан ВТ1-0	10	70	0.35	0.005
Сталь Х18Н10Т	10	70	0.35	0.006
Сталь Ст.3	10	50	0.35	11.6
	10	70	0.35	16.7
Сталь ЭП-467	10	70	0.35	0.35

* Концентрация гидроксида аммония 5.0%.

ской активностью поверхности катода вследствие образования на ней сульфидов никеля и меди.

В случае медного катода увеличение выходов НДСКН по веществу и по току может быть вызвано участием в процессе восстановления катализаторов-переносчиков – ионов меди переменной валентности, образующихся при коррозии электрода в ходе электролиза, влияющих в основном на стадию восстановления гидроксиламинодисульфокислоты нафталина до НДСКН.

Выбор катодного материала определялся не только эффективностью процесса восстановления НДСКН, но и его коррозионной стойкостью в условиях электролиза (табл. 6). Коррозионную стойкость исследовали тех конструктивных материалов, на катодах из которых с большей эффективностью протекает электросинтез НДСКН.

Из данных, представленных в табл. 6, видно, что лучшей коррозионной стойкостью обладает титан ВТ1-0 и сталь Х18Н10Т. Однако на катодах, изготовленных из этих материалов, восстановление диаммонийной соли НДСКН протекает с выходом по току 55.0 и 52.1% соответственно против 72.2% – на никелевом катоде. Глубинный показатель коррозии для никелевого катода увеличивается с повышением температуры, плотности тока,

концентрации НДСКН, а также концентрации гидроксида аммония. С увеличением концентрации гидроксида аммония до 5.0% наблюдается интенсивное коррозионное разрушение никелевого электрода, глубинный показатель коррозии которого составляет 19.0 мм/год. Очевидно, по этой причине повышается коррозия никелевого образца с увеличением концентрации исходного нитросоединения, так как в результате гидролиза диаммонийной соли НДСКН увеличивается концентрация гидроксида аммония в реакционном растворе. С увеличением температуры коррозионная устойчивость никеля в аммиачных буферных растворах понижается в результате его химического растворения с образованием аммиакатов [21]. Поэтому никель в качестве катодного материала может быть использован при плотностях тока 10–15 А/дм² и температуре 50–60°С.

Таким образом, исходя из коррозионной стойкости и селективности электровосстановления диаммонийной соли НДСКН в соответствующую НДСКН, для дальнейших исследований выбраны никелевый катод и аммиачный буферный раствор (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с рН 8.0–8.3.

Влияние плотности тока на электросинтез НДСКН исследовали при температурах 50 и 70°С.

Таблица 7. Влияние плотности тока на выход АДСКН по веществу, по току и производительность электролизера в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, катод – никель марки НЗ

Плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	Температура 50°C		Температура 70°C	
	выход по веществу, %	выход по току, %	выход по веществу, %	выход по току, %
10	98.2	65.0	98.5	72.2
15	97.6	58.5	97.0	65.0
20	97.5	54.1	95.0	60.0
30	95.0	48.0	92.0	53.0
40	90.5	44.2	–	–

Результаты этого исследования приведены в табл. 7 и рис. 5, из которых следует, что с увеличением плотности тока как при температуре 50°C, так и при температуре 70°C выход АДСКН по веществу и по току снижается, а производительность и энергоёмкость процесса при этом существенно возрастают.

При увеличении плотности тока происходит более быстрый сдвиг потенциала электрода в область отрицательных значений, что повышает долю тока на побочный процесс выделения водорода (рис. 6). Так, при температуре 50°C с увеличением плотности тока от 10 до 40 $\text{A}/\text{дм}^2$ выход АДСКН по току уменьшается с 65.0 до 44.2%, а

выход водорода по току при этом возрастает с 32.0 до 55.0%.

Уменьшение выхода АДСКН по веществу с увеличением плотности тока, по-видимому, связано с высоким отрицательным потенциалом электрода (–1.82...–1.91 В), реализуемым при плотностях тока 20–40 $\text{A}/\text{дм}^2$, при котором возможно протекание побочных процессов, в частности восстановительное десульфирование диаммонийной соли НДСКН (рис. 4). Кроме того, при плотности тока 40 $\text{A}/\text{дм}^2$ в ходе электролиза катод лит заметно подщелачивается. При этом pH католита повышается с 8.3 до 8.8. В то же время при плотностях тока 10–30 $\text{A}/\text{дм}^2$ pH католита увели-

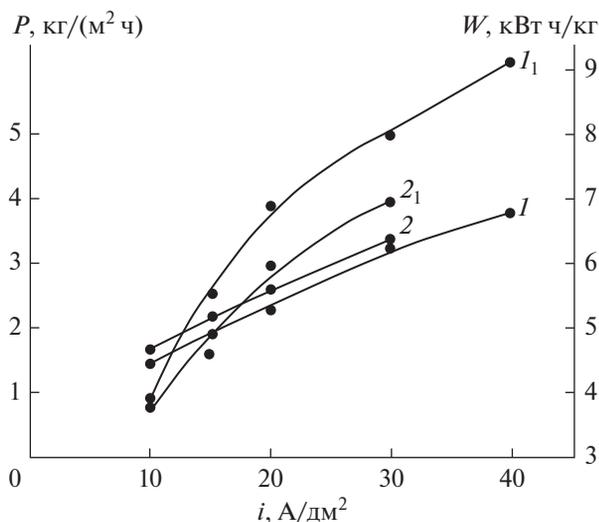


Рис. 5. Зависимость изменения производительности электролизера (P) при температуре 50°C (1) и 70°C (2), а также энергоёмкости процесса (W) при температуре 50°C (1₁) и 70°C (2₁) от плотности тока в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, катод – никель марки НЗ.

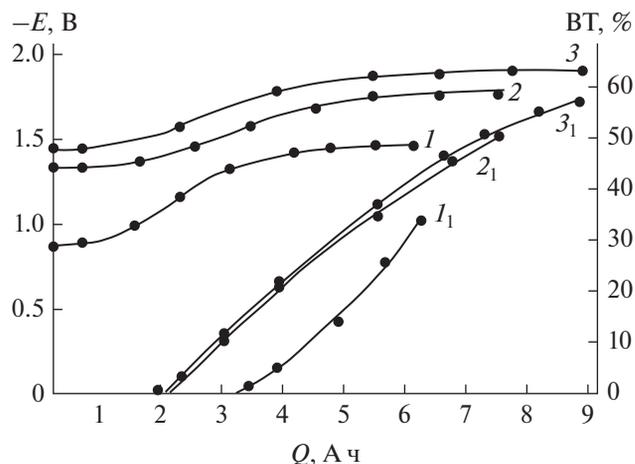


Рис. 6. Зависимость изменения потенциала катода от количества пропущенного электричества в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3 при различной плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 40, а также зависимость выхода водорода по току (ВТ) от количества пропущенного электричества при различной плотности тока, $\text{A}/\text{дм}^2$: 1₁ – 10; 2₁ – 20; 3₁ – 40. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, температура 50°C, катод – никель марки НЗ.

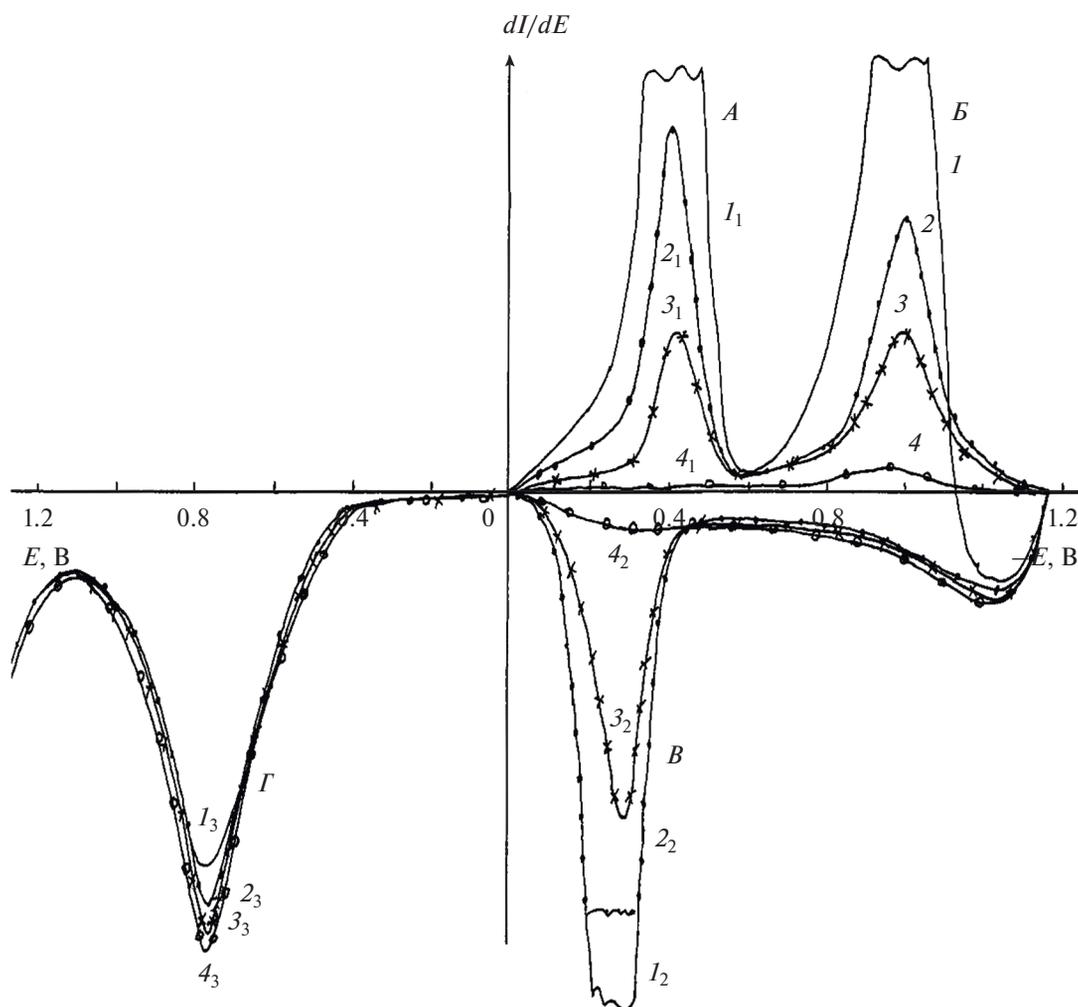


Рис. 7. Циклические дифференциальные вольтамперограммы реакционного раствора, получаемого при восстановлении диаммонийной соли НДСКН и снятого на СУ на фоне 0.1 N раствора NaOH в ходе электролиза в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.35% NH_4OH) с pH 7.5. Время от начала электролиза: 6 ч – 1, 1₁, 1₂, 1₃; 7 ч – 2, 2₁, 2₂, 2₃; 8 ч – 3, 3₁, 3₂, 3₃; 10 ч – 4, 4₁, 4₂, 4₃. Регистрация пика Г осуществляется с чувствительностью прибора в 10 раз меньшей, чем пиков А, Б и В. Условия электролиза: концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.32 М, плотность тока 10 А/дм², температура 60°С, катод – никель марки НЗ.

чивается лишь до 8.50–8.55. В более щелочных растворах возможно образование побочных димерных продуктов [14], приводящих к снижению выхода целевой АДСКН.

Как видно из табл. 7 и рис. 5, при температуре 70°С выход АДСКН по току и производительность электролизера при одной и той же плотности тока выше, а энергозатраты ниже, чем при температуре 50°С. Однако с повышением температуры и плотности тока усиливается коррозионное разрушение никелевого катода (табл. 6). Поэтому для электросинтеза АДСКН при температуре 50–60°С рекомендуется плотность тока 10 А/дм², а при температуре 70°С – 15 А/дм².

В аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.35% NH_4OH) с pH 7.5 при восстановлении

НДСКН с концентрацией 0.32 М на никелевом катоде исследовано изменение концентраций исходных, промежуточных и конечных продуктов в ходе препаративного электролиза (рис. 7).

На рис. 7 приведены типичные циклические вольтамперограммы реакционного раствора, получаемого в ходе электролиза, при анализе его пробы через 6, 7, 8 и 10 ч после начала процесса. При катодной развертке потенциала наблюдается пик восстановления А с E_p –0.42 В, который имеет более положительный потенциал, чем пик восстановления НДСКН (пик Б с E_p –1.0 В), и, предположительно, отвечает процессу восстановления 2-нитрозо-4,8-дисульфокислоты нафталина, образующейся в условиях препаративного элект-

тролиза, до соответствующей гидросиламинодисульфокислоты нафталина [22].

АДСКН в этих условиях на вольтамперограмме дает пик окисления I с $E_p + 0.68$ В, высота которого увеличивается в ходе электролиза.

При препаративном восстановлении диаммонийной соли НДСКН в сильноокислой среде (5–15%-ной серной кислоте) пик A на вольтамперограмме также регистрируется, а на р. к. э. имеет более положительный $E_{1/2}$ по сравнению со СУ, который составляет -0.32 В на фоне 0.1 N NaOH.

На фоне аммиачного буферного раствора (1.1% NH_4Cl + 0.35% NH_4OH) с pH 7.5 диаммонийная соль НДСКН восстанавливается до гидросиламинопроизводного, который при анодной развертке потенциала от -1.35 В дает пик окисления B с $E_p - 0.30$ В. В работе [22] подобную анодную волну с $E_p - 0.28$ В наблюдали при электровосстановлении тринатриевой соли 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина на золотом электроде с кольцом в щелочном растворе на фоне 0.3 M NaOH + 60 об. %. CH_3CN и ее связывали с процессом окисления соответствующей гидросиламинотрисульфокислоты нафталина до нитрозосоединения. Вводно-спиртовых средах N-фенилгидросиламин, как отмечается в работах [23, 24], также легко анодно окисляется, давая волну окисления с $E_{1/2} + 0.095 \dots - 0.27$ В в интервале pH фона от 4 до 10. Поэтому наблюдаемый на вольтамперограмме пик B на рис. 7 несомненно отвечает процессу окисления гидросиламинодисульфокислоты нафталина до соответствующего нитрозосоединения.

В работах [23–25] показано, что в водно-спиртовых средах нитрозобензол с затратой двух электронов обратимо полярографически восстанавливается до N-фенилгидросиламина в диапазоне потенциалов от $+0.075$ до -0.285 В при изменении pH фона от 4 до 10, а нитробензол – от -0.415 до -0.74 В в этом же интервале pH. Для подтверждения природы пика A были сняты циклические вольтамперограммы восстановления диаммонийной соли НДСКН на СУ на фоне аммиачного буферного раствора (1.5% NH_4Cl + NH_4OH) с pH 7.5 при изменении потенциала в катодную область от $+0.2$ до -1.3 В и в анодную область потенциалов от -1.3 до $+0.2$ В (рис. 8).

На катодной ветви циклических поляризационных кривых, как видно из рис. 8, наблюдается один необратимый пик B восстановления диаммонийной соли НДСКН с $E_p - 0.83$ В с затратой четырех электронов до соответствующего гидросиламинопроизводного. При изменении развертки потенциала в анодном направлении от потенциала -1.3 до $+0.20$ В на анодной ветви вольтамперограммы наблюдаются два пика окисления C и B . E_p анодных пиков C (рис. 8, кривые I_1 , 2_1 и 3_1)

практически совпадает с E_p восстановления диаммонийной соли НДСКН (рис. 8, кривые I , 2 и 3) и не зависит от концентрации нитросоединения, а его высота примерно в 4 раза меньше по сравнению с высотой катодного пика (рис. 8, кривые I_1 и I), и линейно увеличивается с возрастанием концентрации диаммонийной соли НДСКН. Эти данные указывают на обратимый одноэлектронный характер наблюдаемого процесса окисления [25]. Поэтому логично предположить, что анодные пики C представляют обратимый процесс окисления анион-радикала в исходное соединение [22]. Катодный пик образования анион-радикала, видимо, скрыт суммарным четырехэлектронным пиком синтеза гидросиламинопроизводного. Однако на рис. 7 анодный пик C не наблюдается, и, вероятно, это связано с более сложным составом прикатодного раствора и большей концентрацией продуктов реакции при препаративном электролизе, по сравнению с составом прикатодного раствора при съемке на СУ циклической вольтамперограммы восстановления диаммонийной соли НДСКН.

Анодный пик B (рис. 8, кривые I_2 , 2_2 и 3_2) окисления гидросиламинопроизводного наблюдается в той же области потенциалов, что и пик B , приведенный на рис. 7, а его высота линейно увеличивается с возрастанием концентрации диаммонийной соли НДСКН. Так как продуктом окисления гидросиламинопроизводного является нитрозосоединение [22, 25], то оно должно восстанавливаться при развертке потенциала в катодную область. Действительно, при повторной развертке потенциала в катодную область сразу же при достижении конечного потенциала анодной развертки $+0.2$ В, как видно из рис. 8, на вольтамперограмме наблюдается катодный пик A (кривые I_3 , 2_3 и 3_3) с $E_p - 0.3$ В, высота которого линейно увеличивается с возрастанием концентрации диаммонийной соли НДСКН и равна высоте пика окисления гидросиламинодисульфокислоты нафталина при одинаковой концентрации нитросоединения (рис. 8). Поэтому пик A , приведенный на рис. 8, очевидно, связан с восстановлением нитрозодисульфокислоты нафталина, образующейся при окислении соответствующего гидросиламинопроизводного. Исходя из полученных данных, можно полагать, что катодный пик A , приведенный на рис. 7, также отражает процесс восстановления нитрозодисульфокислоты нафталина, образующейся в ходе препаративного восстановления диаммонийной соли НДСКН, так как он наблюдается без повторной развертки потенциала в катодную область.

При препаративном восстановлении изомерной смеси нафтилнитросульфокислот (нитро-Клеве-кислот) в получаемых реакционных растворах как в сильноокислой, так и аммиачных бу-

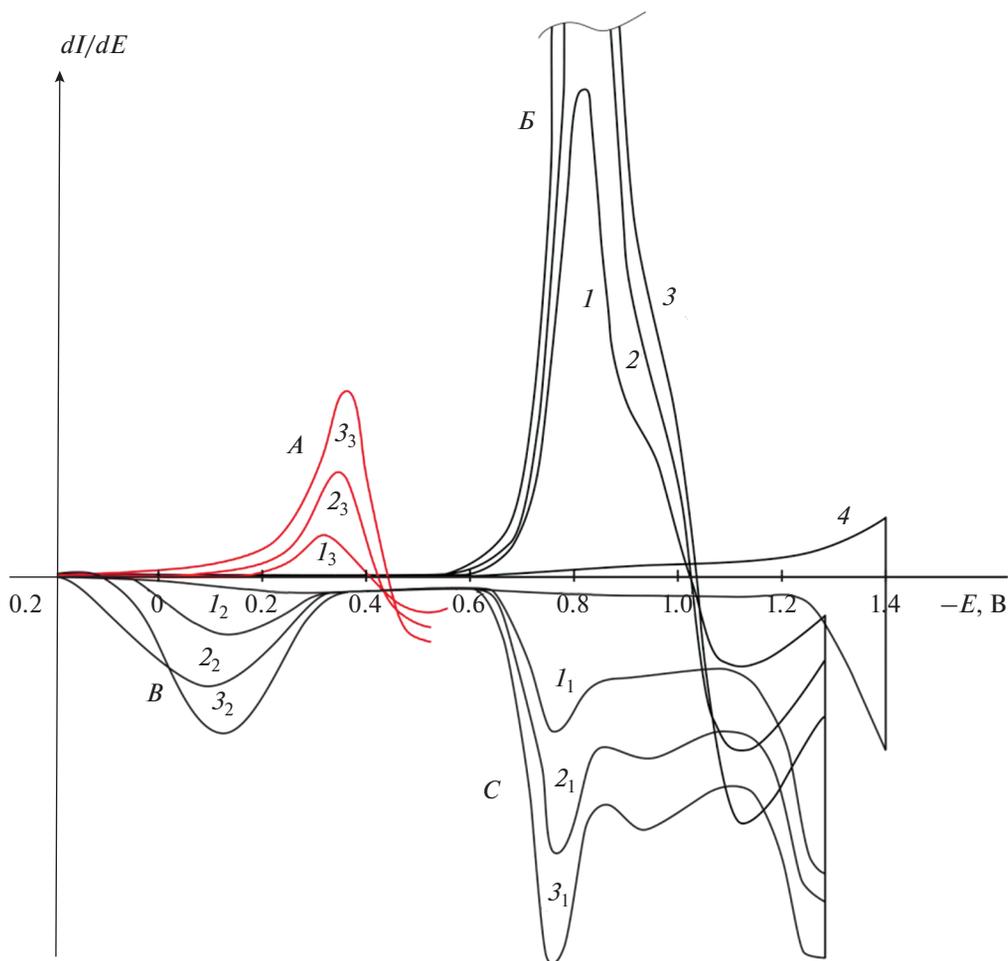


Рис. 8. Циклические дифференциальные вольтамперограммы восстановления диаммонийной соли НДСКН на СУ в аммиачном буферном растворе (1.5% $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с pH 7.5 (4) при различной концентрации нитросоединения, М: 1 – 3.8×10^{-4} ; 2 – 7.3×10^{-4} ; 3 – 10.4×10^{-4} . Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

ферных средах в ходе электролиза также наблюдается образование соответствующих нитрозо- и гидросиламиносоединений, регистрируемых на циклических дифференциальных вольтамперограммах, снятых на СУ [9].

На циклической вольтамперограмме (кривая 1, I_1 , I_2 и I_3) на СУ в аммиачном буферном растворе (1.5% $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с pH 7.5, как показано на рис. 9, при изменении потенциала в катодную область от +0.2 до -1.6 В и обратно в анодную область от -1.6 до +0.9 В не регистрируется образование НДСКН. Видимо, образующаяся НДСКН при съемке циклической вольтамперограммы успевает количественно диффундировать от поверхности электрода в объем раствора за время записи анодной кривой до достижения потенциала ее окисления. Образование НДСКН в небольших количествах наблюдается при микроэлектролизе при потенциале, близком к разряду фонового раствора, составляющем -1.6 В, в течение

30 мин (кривая 2₁, 2₂ и 2₃; пик А), что подтверждается введением в раствор НДСКН (рис. 9, кривая 3). Микроэлектролиз при потенциале -1.6 В позволяет синтезировать большие количества целевой НДСКН и наблюдать ее анодное окисление при потенциале +0.67 В. При таком же потенциале, как видно из рис. 7, анодно окисляется НДСКН, получаемая в условиях препаративного восстановления диаммонийной соли НДСКН.

Из рис. 10 видно, что при пропускании количества электричества, близкого к теоретическому (4.4 А ч), концентрация исходной диаммонийной соли НДСКН снижается линейно до высокой степени превращения (около 80%). При этом на вольтамперограмме наблюдается уменьшение высоты пика В (рис. 7).

Концентрации промежуточных продуктов реакции, как видно из рис. 9, сначала увеличиваются, достигают максимума, а при смещении потенциала электрода до -1.1...-1.15 В быстро снижа-

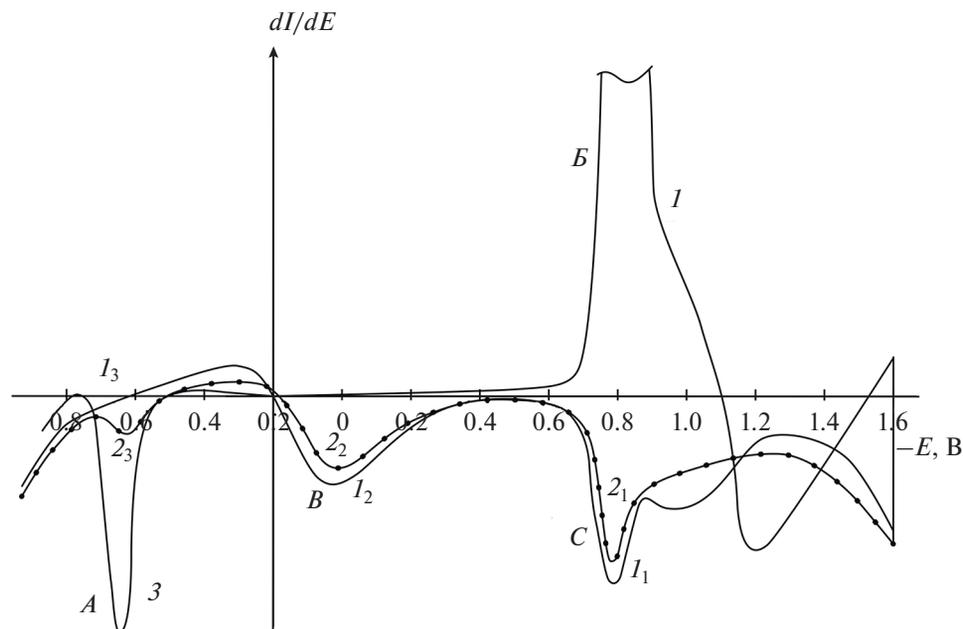


Рис. 9. Циклическая дифференциальная вольтамперограмма восстановления диаммонийной соли НДСКН (I , I_1 , I_2 и I_3), а также дифференциальная вольтамперограмма окисления продуктов восстановления диаммонийной соли НДСКН (пики C , B и A), образующихся при потенциале -1.6 В (2_1 , 2_2 и 2_3) в течение 30 мин и дифференциальная вольтамперограмма НДСКН (3) на фоне аммиачного буферного раствора (1.5% $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) с рН 7.5. Концентрация диаммонийной соли НДСКН -7.3×10^{-4} М, концентрация НДСКН -1.5×10^{-4} М, скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

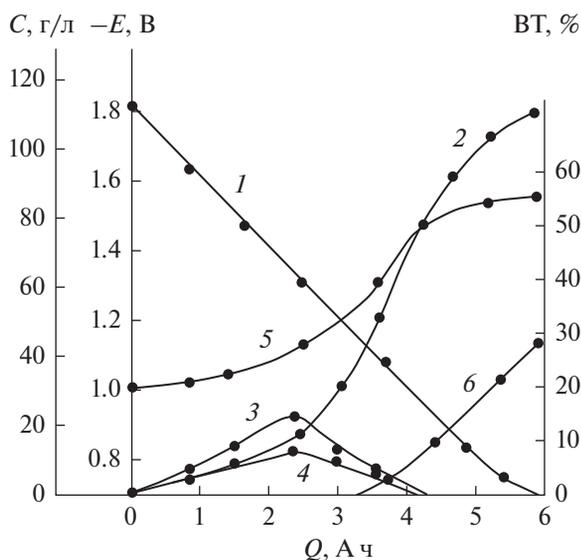


Рис. 10. Зависимость изменения концентраций диаммонийной соли НДСКН (1), НДСКН (2), 2-гидроксиламино-4,8-дисульфокислоты нафталина (3) и 2-нитрозо-4,8-дисульфокислоты нафталина (4), а также потенциала электрода (5) и выхода по току водорода (ВТ) (6) в аммиачном буферном растворе (1.1% $\text{NH}_4\text{Cl} + 0.35\%$ NH_4OH) с рН 7.5 от количества пропущенного электричества. Условия электролиза: концентрация диаммонийной соли НДСКН -0.31 М, температура 60°C , плотность тока -15 А/дм 2 , катод $-$ никель марки НЗ.

ются (пики A и B на вольтамперограмме в конце электролиза исчезают). При этом наблюдается резкий сдвиг потенциала в катодную область до -1.45 В, приводящий к дальнейшему восстановлению исходных и промежуточных продуктов до НДСКН, что проявляется в существенном увеличении концентрации последней в растворе, а также к выделению водорода. Причем в аммиачной буферной среде нитрозодисульфокислота нафталина регистрируется в реакционном растворе в небольших количествах ($7-10$ г/л) при восстановлении диаммонийной соли НДСКН с концентрацией $0.32-0.40$ М, и в конце электролиза полностью исчезает, что, очевидно, приводит к увеличению выхода НДСКН по веществу. В то же время в сильноокислых растворах, как отмечалось выше, нитрозо- и гидросиламинодисульфокислоты нафталина образуются в реакционных растворах до $20-24\%$, и не представляется возможным их восстановить в соответствующее аминоксоединение без добавки катализатора-переносчика, в частности сульфата закисного железа.

НДСКН образуется с самого начала электролиза, но ее концентрация невелика и сопоставима с концентрацией промежуточных нитрозо- и гидросиламинопроизводных. При дальнейшем протекании процесса, как видно из рис. 10, наблюдается резкое увеличение концентрации НДСКН в реакционной смеси, обусловленное восстановле-

Таблица 8. Влияние температуры на выход АДСКН по веществу и по току в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, плотность тока – 10 А/дм², катод – никель марки НЗ

Температура, °С	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Выход по току водорода, %	Изменение потенциала катода, В
50	98.2	65.0	32.5	–1.10...–1.57
60	97.5	71.2	27.4	–0.86...–1.52
70	98.5	72.2	27.5	–0.90...–1.50
80	96.5	74.8	24.5	–0.90...–1.50
90	92.8	75.5	23.0	–1.00...–1.47

Таблица 9. Влияние концентрации исходной диаммонийной соли НДСКН на выход АДСКН по веществу и по току в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.7% NH_4OH) с pH 8.3. Температура 70°С, плотность тока – 15 А/дм², катод – никель марки НЗ

Концентрация НДСКН, М	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Выход по току водорода, %	Изменение потенциала катода, В
0.35	97.0	65.0	34.2	–1.05...–1.58
0.41	98.0	70.4	28.4	–1.00...–1.52
0.47	97.5	81.8	16.2	–0.93...–1.45
0.54	97.0	78.0	20.5	–1.08...–1.67

нием исходных и промежуточных продуктов в результате смещения потенциала электрода в область более отрицательных значений (кривая 5). При пропуске количества электричества, близкого к теоретическому (4.4 А ч), увеличение концентрации АДСКН в католите замедляется вследствие увеличения доли тока на выделение водорода. При этом выход водорода по току увеличивается с 12 до 28% (кривая 6).

Влияние температуры на электросинтез АДСКН исследовали в интервале 50–90°С (табл. 8).

Как видно из табл. 8, выход АДСКН по веществу снижается с 98.5 до 92.8% при повышении температуры с 70 до 90°С, а выход по току увеличивается с 65.0 до 75.5%. Увеличение выхода по току можно объяснить улучшением растворимости исходной диаммонийной соли НДСКН, а также снижением выхода водорода по току, вероятно, вследствие смещения потенциала катода в сторону менее отрицательных значений. Однако

проводить электросинтез АДСКН при температуре 80–90°С, несмотря на сравнительно более высокий выход по току, нежелательно как из-за уменьшения выхода АДСКН по веществу, так и снижения срока службы катионообменной мембраны МК-40, а также повышения коррозии никелевого электрода (табл. 6). Поэтому восстановление диаммонийной соли НДСКН целесообразно проводить при температуре 50–60°С.

Влияние концентрации диаммонийной соли НДСКН на электросинтез АДСКН исследовали в интервале от 0.35 до 0.54 М (табл. 9). Из данных табл. 9 следует, что концентрация исходного нитросоединения в исследованном интервале не влияет на выход АДСКН по веществу и последний составляет 97.0–98.0%. Однако выход АДСКН по току возрастает с 65.0 до 81.8% при увеличении концентрации диаммонийной соли НДСКН от 0.35 до 0.47 М, а при дальнейшем увеличении ее концентрации до 0.54 М выход по току уменьша-

Таблица 10. Результаты масштабирования электросинтеза АДСКН в аммиачном буферном растворе (1.1% NH_4Cl + 0.35% NH_4OH) с рН 7.5. Концентрация диаммонийной соли НДСКН – 0.35 М, температура 60°C, плотность тока – 10 А/дм², катод – никель марки НЗ

Лабораторный электролизер		Укрупненная лабораторная установка, линейная скорость католита 0.06 м/с в катодной камере электролизера			Пилотная установка, линейная скорость католита 0.03 м/с в катодной камере электролизера		
выход по веществу, %	выход по току, %	выход по веществу, %	выход по току, %	выход по выделению из раствора, %	выход по веществу, %	выход по току, %	выход по выделению из раствора, %
97.5	71.2	98.2	60.0	84.4	98.0	46.0	88.2
98.5	72.2	98.0	56.0	89.9	97.0	51.0 80°C	89.0
98.0*	55.0	98.5	56.0	88.0	98.5	44.0	88.9
95.0**	52.1	97.8	53.0	86.7	98.0	49.0 70°C	87.5
98.0	69.0	98.2**	36.0	86.7	98.0	44.5	87.5
97.8	68.5	95.0*	40.0	88.7	97.9	44.2	88.0

* Катод – титан ВТ1-0. ** Катод – сталь Х18Н10Т.

ется до 78.0%. Повышение выхода АДСКН по току с увеличением концентрации нитросоединения связано с перераспределением доли тока между побочной реакцией – выделением водорода и целевой в пользу последней, что подтверждается данными выхода водорода по току. При этом потенциал электрода сдвигается в область менее отрицательных значений.

В более концентрированных растворах диаммонийной соли НДСКН наблюдается снижение выхода АДСКН по току. По-видимому, это связано с ухудшением растворимости диаммонийной соли НДСКН, что затрудняет его восстановление и сдвигает потенциал электрода в катодную область, увеличивая выход водорода по току.

Исходя из полученных данных, электросинтез АДСКН предпочтительно проводить с концентрацией НДСКН 0.35–0.41 М. При большей концентрации нитросоединения достигается более высокий выход по току, но при этом никелевый электрод подвергается коррозии (табл. 6).

Таким образом, в результате проведенных исследований определены оптимальные условия

препаративного электросинтеза АДСКН в аммиачной буферной среде с рН 7.0–8.4: плотность тока – 10–15 А/дм², температура 50–70°C, концентрация НДСКН – 0.35–0.41 М, концентрация хлорида аммония – 1.1–2.2%, концентрация гидроксида аммония – 0.35–0.70%, катионообменная мембрана – МК-40, катод – никель НЗ или сталь Х18Н10Т, обеспечивающие выход АДСКН по веществу и по току соответственно 97.5–98.5% и 65.0–72.2% [26], которые апробированы на укрупненной лабораторной и пилотной установках (табл. 10).

Как видно из данных табл. 10, выход АДСКН по восстановлению и выделению из реакционно-го раствора практически не зависит от масштабирования процесса восстановления диаммонийной соли НДСКН и составляет соответственно 95.0–98.5% и 84.4–89.0%. Причем выход аминокислоты по выделению из реакционного раствора, полученного после электролиза, существенно выше (табл. 10), чем при восстановлении НДСКН чугушной стружкой (78–79%) [3, 4].

Из данных табл. 10 следует, что на катоде из никеля электросинтез АДСКН протекает более эффективно, чем на других исследованных металлах. Поэтому для опытно-промышленного электролизера рекомендуется в качестве катодного материала никель марки НЗ.

На пилотном электролизере восстановление диаммонийной соли НДСКН протекает с более низким выходом по току (44.0–46.0%) по сравнению с лабораторным электролизером (71.1–72.2%) и укрупненной лабораторной установкой (56.0–60.0%). Уменьшение выхода по току приводит к снижению производительности аппарата. Так, если на лабораторном электролизере при плотности тока 10 А/дм² и температуре 50°С удельная производительность аппарата составляла 1.43 кг/(м² ч), то на укрупненной лабораторной и пилотной установках соответственно – 1.0 и 0.80–0.93 кг/(м² ч). Снижение выхода по току на последних связано с низкой линейной скоростью электролита в катодном пространстве электролизера из-за недостаточной производительности используемых насосов. Исследование влияния линейной скорости католиза на выход АДСКН по току на катоде из стали Х18Н10Т показало, что увеличение линейной скорости от 0.02 до 0.06 м/с приводит к возрастанию выхода по току с 37.0 до 48.0% при температуре 60°С и плотности тока 10 А/дм².

Как видно из табл. 10, при одной и той же линейной скорости реакционного раствора в катодном пространстве электролизера процесс восстановления диаммонийной соли НДСКН протекает с большим выходом по току при повышении температуры 70–80°С. Однако увеличение температуры нежелательно из-за работы катионообменных мембран МК-40 на предельном температурном режиме, усиления коррозии никелевого катода и ухудшения качества целевого продукта из-за образования побочных смолообразных продуктов. Поэтому для повышения выхода АДСКН по току нужно увеличивать линейную скорость раствора НДСКН в катодном пространстве электролизера за счет применения более производительного насоса.

Амино-Ц-кислота, полученная на пилотной установке, соответствует требованиям ТУ 6-14-207-84. Кроме того, качество амино-Ц-кислоты проверено на ПАО “Химпром” (г. Новочебоксарск) на содержание основного вещества и примесей методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), а также синтезом красителя активного золотисто-желтого 2КХ, так как последний наиболее чувствителен к качеству используемого полупродукта. При этом установлено, что выход и качество красителя с использованием электрохимически

полученной амино-Ц-кислоты соответствуют технологическому регламенту и типовому образцу, а процесс крашения полученным красителем – нормам ТУ 6-14-53-77.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Исследованием влияния условий на препаративное восстановление диаммонийной соли НДСКН в АДСКН, в частности состава электролита, материала катода, плотности тока, температуры, концентрации исходной диаммонийной соли НДСКН, определены оптимальные параметры процесса восстановления диаммонийной соли НДСКН в АДСКН в аммиачной буферной среде с рН 7.0–8.4: плотность тока 10–15 А/дм², температура 50–70°С, концентрация НДСКН – 0.35–0.41 М, концентрация хлорида аммония – 1.1–1.9%, концентрация гидроксида аммония 0.35–0.70%, катионообменная мембрана МК-40, катод – никель марки НЗ или сталь Х18Н10Т, обеспечивающие выход АДСКН по веществу и по току, соответственно, 97.5–98.5 и 65.0–72.2%, которые апробированы на укрупненной лабораторной и пилотной установках с мембранным электролизером фильтр-прессного типа.

2. Показано, что аммиачная буферная среда с рН 7.0–8.4 более предпочтительна для препаративного электросинтеза АДСКН по сравнению с кислыми растворами, так как обеспечивает не только более высокие технико-экономические показатели процесса восстановления диаммонийной соли НДСКН, но и является менее коррозионно-активной, что упрощает выбор электродного и конструкционного материалов для электролизера и технологического оборудования для производства амино-Ц-кислоты.

3. На основании полученных экспериментальных данных на укрупненной лабораторной и пилотной установках разработана электрохимическая технология получения амино-Ц-кислоты, которая отражена в опытно-промышленном регламенте на производство амино-Ц-кислоты и в техническом задании для проектирования опытно-промышленного электролизера для получения амино-Ц-кислоты, на основании которых спроектирован опытно-промышленный мембранный электролизер ММН-3-НС-03 фильтр-прессной конструкции на токовую нагрузку 3 кА.

4. Разработанная технология электросинтеза амино-Ц-кислоты позволяет: повысить выход продукта по выделению из раствора с 79.0 до 84.4–89.0%, сократить количество не утилизируемых твердых отходов с 1.7 до 0.2 т на 1 т продукта,

упростить технологический процесс за счет исключения ряда стадий, связанных с подготовкой, фильтрацией и транспортировкой чугуна и железного шлама, улучшить условия труда, обеспечить экономический, экологический и социальный эффект, а также получать амино-Ц-кислоту в соответствии с требованиями ТУ 6-14-207-84.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожцов, Н.Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*, М.: Госхимиздат, 1955. 839 с. [Vorozhtsov, N.N., *The fundamentals of synthesis of intermediate products and dyes* (in Russian), M.: Goskhimizdat, 1955. 839 p.]
2. Венкатараман, К. *Химия синтетических красителей*, Л.: Госхимиздат, 1956. 803 с. [Venkataraman, K., *Chemistry of synthetic dyes* (in Russian), Leningrad: Goskhimizdat, 1956. 803 p.]
3. Эфрос, Л.С., Горелик, М.В. *Химия и технология промежуточных продуктов*, Л.: Химия, 1980. 544 с. [Efros, L.S. and Gorelik, M.V., *Chemistry and technology of intermediate products* (in Russian), Leningrad: Chemistry, 1980. 544 p.]
4. Вигасин, А.А., Амитрова, И.М., Ганюшкина, Л.С. и др. Способ выделения 2-нитронафталин-4,8-дисульфокислоты (нитро-Ц-кислоты). *Авт. свид.* 154261 (СССР). 1963. [Vigasin, A.A., Amitrova, I.M., Ganiushkina, L.S. et al., Production Method for 2-nitronaphthalene-4,8-disulfonic acid (nitro-C-acid), Copyright certificate 154261 (USSR), 1963.]
5. Bamfield, P., Quan, P.M., and Smith, T.J., Reduction of nitro compounds with aqueous solutions of a formate, Patent 4093646 (USA). 1978.
6. Hildreth, J.D., Catalytic reduction of 2-nitronaphthalene-4,8-disulfonic acid ammonium salt, Patent 4299779 (USA). 1981.
7. Horyna, J. and Jehlicka, V., Polarographie der Mononitroderivate der 1,5- und 1,6-Naphthalindisulfonsauren, *Coll.*, 1959, Bd. 24, s. 3353.
8. Fierz, H.E. and Weissenbuch, P., Über die Reduktion von Nitronaphthalinsulfosauren, *Helv. Chim. Acta*, 1920, Bd. 3, s. 305.
9. Конарев, А.А. Электрохимический синтез Клеветкислот. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1166. [Konarev, A.A., Electrochemical synthesis of Cleve acids, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 1160.]
10. Конарев, А.А., Катунин, В.Х., Сухинина, Н.Г. и др. Способ получения 1-амино-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Авт. свид.* 1369232 (СССР). 1987. [Konarev, A.A., Katunin, V.Kh., and Sukhinina, N.G., Method for preparation of naphthalene 1-amino-3,6,8-trisulfonic acid, *Copyright certificate* 1369232 (USSR), 1987.]
11. Конарев, А.А., Авруцкая, И.А., Катунин, В.Х. Полярнографическое поведение 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Электрохимия*. 1981. Т. 17. С. 901. [Konarev, A.A., Avrutskaya, I.A., and Katunin, V.Kh., Polarographic behavior of a naphthalene 1-nitro-3,6,8-trisulfonic acid, *Russ. J. Electrochem.*, 1981, vol. 17, p. 901.]
12. Конарев, А.А., Авруцкая, И.А. Особенности электрохимического восстановления 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Электрохимия*. 1988. Т. 24. С. 1548. [Konarev, A.A. and Avrutskaya, I.A., Features of electrochemical reduction of 1-nitro-3,6,8-trisulfonic acid of naphthalene, *Russ. J. Electrochem.*, 1988, vol. 24, p. 1548.]
13. Конарев, А.А. Способ определения ароматических нитросоединений и продуктов их восстановления, Пат. 2159424 (Россия). 2000. [Konarev, A.A., Method for detection of aromatic nitrocompounds and products of their reduction, Patent 2159424 (Russia), 2000.]
14. Томилов, А.П., Майрановский, С.Г., Фиошин, М.Я., Смирнов, В.А. *Электрохимия органических соединений*, Л.: Химия, 1968. 592 с. [Tomilov, A.P., Maiganovsky, S.G., Fiochin, M.Ya., and Smirnov, V.A., *Electrochemistry of organic compounds* (in Russian), Leningrad: Chemistry, 1968. 592 p.]
15. Конарев, А.А. Выбор анодного материала для электросинтеза аминсульфокислот нафталина. *Журн. прикл. химии*. 1997. Т. 70. С. 261. [Konarev, A.A., Selection of anode material for electrosynthesis of naphthalene aminosulfonic acids, *Russ. J. Appl. Chem.*, 1997, vol. 70, p. 261.]
16. Конарев, А.А. Исследование промежуточных продуктов, образующихся в условиях preparative электровосстановления 1-нитро-3,6,8-трисульфокислоты нафталина. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 1011. [Konarev, A.A., Studies of Intermeliates Formed under the Conditions of Preparative Electroreduction of Naphthalene 1-Nitro-3,6,8-Trisulfo Acid, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 922.]
17. Байзер, М. *Электрохимия органических соединений*. М.: Мир, 1976. 731 с. [Baizer, M., *Electrochemistry of organic compounds* (in Russian), Moscow: Mir, 1976. 731 p.]
18. Мизуч, К.Г. Побочные окислительные процессы при восстановлении нитросоединений ароматического ряда. *Докл. АН СССР*. 1937. Т. 15. № 1. С. 37. [Mizuch, K.G., Collateral oxidation processes in reduction of aromatic nitrocompounds, *The USSR Acad. Sci. J.*, 1937, vol. 15, no.1, p. 37.]
19. Лукашевич, В.О. *Органические полупродукты и красители*. М.: Госхимиздат, 1959. 40 с. [Lukashevich, V.O., *Organic semi-products and dyes* (in Russian), M.: Goskhimizdat, 1959. 40 p.]
20. Антропов, Л.И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высш. шк., 1969. 510 с. [Antropov, L.I., *Theoretical electrochemistry* (in Russian), Moscow: Higher School, 1969. 510 p.]
21. Ахметов, Н.С. *Общая и неорганическая химия*. М.: Высш. шк., 1981. 680 с. [Akhmetov, N.S., *General and*

- non-organic chemistry* (in Russian), M.: Higher School, 1981. 680 p.]
22. Бакир, Д., *Автореф. дис. канд. хим. наук*, М.: МГУ, 1989. 17 с. [Bakir D., *Abstract for thesis on PhD in Chemistry*. M.: Moscow State Univers., 1989, 17 p.]
23. Smith, J.W. and Waller, J.G., Polarographic Behavior of Aromatic Nitro Compounds Nitrosobenzene and N-Phenylhydroxylamine, *Trans. Farad. Soc.*, 1950, vol. 46, p. 290.
24. Страдынь, Я.П. *Полярография органических нитро-соединений*. Рига: Из-во АН Латв. ССР. 1961. 163 с. [Stradyn, Ya.P. *Polarography of organic nitrocompounds*, Riga: AN publisher, Latvian SSR, 1961, 163 p.]
25. Майрановский, С.Г., Страдынь, Я.П., Безуглый, В.Д. *Полярография в органической химии*. Л.: Химия, 1975. 351 с. [Mayranovsky, S.G., Stradyn, Ya.P., and Bezugliy, V.D., *Polarography in organic chemistry* (in Russian), Leningad: Chemistry, 1975, 351 p.]
26. Конарев, А.А., Помогаева, Л.С., Воротникова, Е.Ю. и др. Способ получения кислой натриевой соли 2-амино-4,8-дисульфокислоты нафталина. Пат. 2009125 (Россия). 1994. [Konarev, A.A., Pomogaeva, L.S., Vorotnikova, E.Y. et al., Method of producing acidic sodium Salt of naphthalene 2-amino-4,8-disulfonic acid, Patent 2009125 (Russia). 1994.]