

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ *p*-НИТРОДИЭТИЛАНИЛИНА НА НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТНЫХ-ЭЛЕКТРОДАХ

Ж.К.Каирбеков, Е.А.Аубакиров, А.Е.Сагимбаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы

*В статье приведены результаты электрохимического синтеза *p*-аминодиэтиланилинсульфата на никелевых композитных электродах. Установлено, что наибольшая электрокаталитическая активность в реакции восстановления *p*-НДА наблюдается на Ni+боксит и (Ni+боксит)Pd композитных электродах.*

Технология производства *p*-аминодиэтиланилинсульфат (ЦВП-1) многостадийна, требует специального оборудования для проведения процесса при повышенном давлении водорода, причем особо вредные и пожароопасные условия труда создаются при использовании высокотоксичного метанола и пирофорного скелетного никелевого катализатора [1-3].

В связи с этим, представляло теоретический и особенно практический интерес осуществить электровосстановление пара- нитродидиэтиланилина (*p*-НДА) в более мягких условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода.

Нами исследовались электрокаталитические свойства композитов Ni+боксит, Ni+красный шлам и (Ni+боксит)Pd, (Ni+красный шлам)Pd электродов катализаторов в процессе восстановления *p*-НДА в этанольнощелочной среде. Электроды готовили электроосаждением на нержавеющую сетку (подложку). В качестве дисперсных частиц использовали боксит и красный шлам. После предобработки, снимали гальваностатическую кривую заряжения и рассчитывали поверхность по известной методике [4].

Величины истинной никелевой поверхности композитных электродов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение истинной никелевой поверхности композитных электродов в процессе электровосстановления увеличивающихся навесок *p*-нитродидиэтиланилина

Композитный электрод	$S_{ист., M^2}$			
	Концентрация <i>p</i> -НДА, $C \cdot 10^{-2}$ моль/л			
	0	1,0	2,5	10,0
Ni+боксит	0,29	0,15	0,13	0,13
(Ni+боксит)Pd	0,32	0,16	0,14	0,14
Ni+красный шлам	0,12	0,08	0,07	0,07
(Ni+красный шлам) Pd	0,14	0,09	0,08	0,08

Из приведенных данных видно, что поверхность свежеприготовленных никелевых электродов и модифицированных палладием композитных электродов в 1,5-2 раза больше, чем того же электрода после электровосстановления *p*-НДА.

Адсорбцию *p*-НДА на композитных электродах-катализаторах изучали путем снятия кривых смещения потенциала электродов при разомкнутой цепи после введения *p*-НДА на поверхность электрода, покрытую адсорбированным водородом ($E=0В$). В таблице 2,3 представлены величины стационарных потенциалов адсорбции *p*-НДА на Ni+боксит, Ni+красный шлам и (Ni+боксит)Pd, (Ni+красный шлам)Pd электродах при различных концентрациях *p*-НДА.

Таблица 2 – Изменение потенциала композитных электродов при внесении в раствор навески п-НДА

t, мин.	E, В		
	C п-НДА · 10 ⁻² моль/л		
	1,0	2,5	10,0
Ni+боксит			
1	0,09	0,11	0,16
5	0,10	0,15	0,18
15	0,16	0,18	0,21
25	0,18	0,20	0,23
35	0,19	0,21	0,25
45	0,20	0,22	0,26
Ni+красный шлам			
1	0,07	0,09	0,14
5	0,09	0,10	0,15
15	0,10	0,11	0,16
25	0,12	0,13	0,18
35	0,14	0,16	0,20
45	0,15	0,17	0,21

Таблица 3 – Изменение потенциала модифицированных палладием композитных электродов при вынесении в раствор навески п-НДА

t, мин.	E, В		
	C п-НДА · 10 ⁻² моль/л		
	1,0	2,5	10,0
(Ni+боксит)Pd			
1	0,11	0,13	0,17
5	0,17	0,20	0,26
15	0,20	0,24	0,29
25	0,24	0,29	0,33
35	0,30	0,31	0,36
45	0,31	0,32	0,37
(Ni+красный шлам)Pd			
1	0,09	0,12	0,16
5	0,14	0,16	0,20
15	0,17	0,19	0,24
25	0,19	0,21	0,27
35	0,23	0,25	0,32
45	0,24	0,26	0,33

Из сопоставления полученных результатов можно сделать вывод, что скорость смещения потенциала увеличивается с ростом концентрации п-НДА до установления стационарного значения. Наибольшей адсорбционной способностью к п-НДА обладает Ni+боксит ($E_{\text{стац}}=0,26$ В) композитный электрод и Ni+красный шлам ($E_{\text{стац}}=0,24$ В). Величины смещения потенциала модифицированных электродов (Ni+боксит)Pd и (Ni+красный шлам) Pd больше, чем немодифицированных. При максимальной исследованной концентрации п-НДА 0,1 моль/л $E_{\text{стац}}$ (Ni+боксит)Pd композитного электрода равен 0,370 В и для (Ni+красный шлам)Pd составляет 0,330В.

В таблицах 4,5 приведены удельные стационарные токи электровосстановления п-НДА на изученных композитных электродах.

Таблица 4 – Удельные стационарные токи электровосстановления п-НДА на композитных электродах 0,14н КОН в 93% этаноле

E, В	J, mA/m ²		
	C _{п-НДА} ·10 ⁻² , моль/л		
	1,0	2,5	10,0
Ni+боксит			
0,2	0,3	0,4	0,4
0,1	1,4	1,5	2,7
0	2,0	3,4	4,2
-0,1	3,4	4,1	5,6
-0,2	4,2	5,3	7,3
Ni+красный шлам			
0,2	0,2	0,2	0,2
0,1	1,0	1,3	1,5
0	1,8	1,9	3,2
-0,1	2,1	2,4	5,1
-0,2	3,0	3,5	6,7

Таблица 5 – Удельные стационарные токи электровосстановления п-НДА на композитных электродах, модифицированных палладием, в 0,1н КОН в 93% этаноле

E, В	J, mA/m ²		
	C _{п-НДА} ·10 ⁻² , моль/л		
	1,0	2,5	10,0
(Ni+боксит)Pd			
0,3	0,1	0,1	0,2
0,2	0,8	1,0	1,3
0,1	2,3	2,8	4,0
0	4,1	5,3	6,5
-0,1	5,0	6,8	9,2
-0,2	9,5	10,1	12,0
(Ni+красный шлам) Pd			
0,2	0,1	0,3	0,2
0,1	1,2	2,0	2,8
0	3,5	4,0	5,2
-0,1	4,1	5,2	8,1
-0,2	7,0	9,6	11,2

Особенно токи возрастают при потенциалах выделения водорода 0-(-0,2)В, это свидетельствует о электрокаталитическом гидрировании п-НДА. На композитном электроде Ni+боксит стационарные токи заметно больше по сравнению с Ni+красный шлам. На модифицированных палладием композитных электродах (Ni+боксит)Pd и (Ni+красный шлам)Pd стационарные токи довольно близки (12,0 и 11,2 mA/m²).

Из приведенных экспериментальных данных по изучению электрохимического поведения Ni+боксит, Ni+красный шлам и (Ni+боксит)Pd, (Ni+красный шлам)Pd композитных электродов, следует, что наибольшая электрокаталитическая активность в реакции восстановления п-НДА наблюдается на Ni+боксит и (Ni+боксит)Pd композитных электродах.

Литература

1. Аубакиров Е.А. Разработка методов каталитического синтеза промышленно важных аминоподпродуктов. Автореф. дис. канд. хим. наук. – Алматы, 1996, -23с.

2. Постоянный технологический регламент № ДХЗТОС – 1-129-86 производства п-аминодиэтиланилинсульфата (ЦПВ-1) от 06.08.1987.

3. Каирбеков Ж.К., Кутюков Г.Г., Жубанов К.А. // Тезисы докладов на респ. Конф. «Наука и технология», -Шымкент, 1993.

4. Жубанов К.А., Сагымбаева А.Е., Байшева Р.Г., Гебель З.Н., Шин А.Е. Композитные электроды- катализаторы в реакции восстановления нитробензола // Вестник КазГУ, серия хим. -1996, №5-6. –С.228-230.

П-НИТРОДИЭТИЛАНИЛИННІҢ НИКЕЛЬ КОМПОЗИТТІ ЭЛЕКТРОДТА ЭЛЕКТРОТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

Ж.К.Каирбеков, Е.А.Аубакиров, А.Е.Сагымбаева

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы

Мақалада п-аминдиэтилсульфаттың никель композитті электродтарда электрохимиялық синтезінің нәтижелері келтірілген. п-НДА-ның тотықсыздану реакциясында электрокаталикалық активтілікті Ni+боксит және (Ni+боксит)Pd композитті электродтары көрсетті.

ELECTRORESTORATION p-NITRODIETILANILINA ON NICKEL COMPOSIT- ELECTRODES

Z.K.Kairbekov, E.A.Aubakirov, A.E.Sagimbaeva

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty

In article results of electrochemical synthesis p-aminodietilanilinsulfata on nickel composit electrodes are resulted. It is established that the greatest electrocatalytic activity in restoration reaction p-NDA is observed on Ni+bosket and (Ni+ bosket) Pd composit electrodes.

УДК 541. 128; 541.13

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Ж.К.Каирбеков, Е.А.Аубакиров, А.Е.Сагымбаева

Казахский национальный университет им.аль-Фараби, г.Алматы

В статье рассмотрен электрокаталитический синтез ароматических аминов на никелевых и модифицированных палладием композитных электродах. Показано, что с усложнением химического строения нитросоединений скорость их электровосстановления и выход аминов уменьшается в ряду НБ>о-НФ>п-НДА.

Электрохимическое восстановление нитрогруппы в алифатических и ароматических соединениях легко осуществляется на металлах, как с высоким, так и с низким перенапряжением водорода. Установлено, что на металлах с высоким перенапряжением восстановление протекает преимущественно по электронному механизму, а на металлах с низким перенапряжением – под действием атомарного водорода [1].

При изучении процесса электровосстановления нитробензола и о-нитрофенола на