

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛЬТАКСА С НЕПРЕРЫВНОЙ КОРРЕКТИРОВКОЙ РЕАКЦИОННОГО РАСТВОРА

Е.С. Бакунин, А.Б. Килимник

Кафедра «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; chemistry@nnn.tstu.ru

Ключевые слова и фразы: альтакс; градиент концентрации; каптакс; корректировка; реакционный раствор; электролизер.

Аннотация: Представлены результаты исследования кинетики процесса непрерывной корректировки реакционного раствора в зоне электродов. Установлено, что применение корректировки реакционного раствора в зоне электродов при производстве альтакса на переменном токе позволяет получать целевой продукт высшего сорта и осуществлять переход от полупериодического к непрерывному процессу синтеза.

Введение

В работах [1–3] описана технология электрохимического синтеза альтакса на переменном токе с добавкой алифатических спиртов в реакционную массу. Технологическая схема этого процесса состоит из термостатированного аппарата с мешалкой для приготовления насыщенного раствора 2-меркаптобензтиазолат натрия, емкости для сбора реакционной массы, перистальтического насоса, электролизера с платиновыми электродами, регулируемого источника переменного тока, вакуумного насоса и колбы Бунзена с воронкой Бюхнера. При осуществлении рассматриваемого процесса в электролизер подается суспензия с избытком нерастворенного в щелочи 2-меркаптобензтиазола (каптакса). Избыток 2-меркаптобензтиазола в суспензии рассчитывается исходя из ориентировочного значения выхода по току в данных условиях электролиза, а скорость прокачки суспензии выбирается такой, чтобы скомпенсировать расход 2-меркаптобензтиазолатного аниона в зоне электродов путем растворения всего взятого избыточного количества 2-меркаптобензтиазола из твердой фазы суспензии. Недостатком этого способа поддержания постоянной концентрации реагента в зоне электродов оказалась высокая зависимость чистоты целевого продукта от колебаний условий технологического процесса. Так, при прокачке реакционной суспензии через электролизер со скоростью $100 \text{ см}^3/\text{мин}$, площади поверхности электродов 10 см^2 , плотности тока $1 \text{ А}/\text{см}^2$ и проведении синтеза на частоте переменного тока 50 Гц ориентировочный выход по току составляет 79,8 %. При таком выходе по току расход каптакса составляет 49,74 г/ч. Не трудно вычислить, что при снижении выхода по току от предполагаемого значения на 1 %, за час работы установки образуется 48,81 г альтакса, на что расходуется 49,14 г каптакса. Таким образом, если в исходную суспензию был заложен избыток каптакса равный 49,74 г, а фактически израсходовалось 49,14 г, то 0,6 г непрореагировавшего каптакса попадут на фильтр. Для удаления этого количества каптакса из целевого продукта необходимо увеличить расход раствора щелочи на стадии отмывки пасты целевого продукта. Если пасту целевого продукта тщательно не отмыть от примеси каптакса,

то на каждые 48,81 г полученного готового продукта, будет приходиться 0,6 г не прореагировавшего каптакса, что составляет 1,23 %. Для применения в производстве резиновых изделий альтакс высшего сорта должен содержать не более 1 % примеси каптакса, а альтакс первого и второго сорта – не более 1,3 и 1,5 % соответственно (ГОСТ 7087–75). Таким образом, получаемый по описанной технологии альтакс соответствует требованиям к продукту первого сорта.

Решить проблему повышения качества выпускаемого альтакса можно, осуществив корректировку реакционного раствора анионами 2-меркаптобензтиазола, поступающими в зону электродов через мембрану из размещенной вокруг нее дополнительной емкости, содержащей пасту 2-меркаптобензтиазолат натрия. Мембрана не препятствует прохождению ионов в раствор, но не пропускает твердое вещество. Таким образом, концентрация 2-меркаптобензтиазолатных анионов в реакционном растворе будет поддерживаться на заданном уровне, но твердый каптакс не попадет в раствор, а, следовательно, и на фильтр. В этом случае станет возможным получение альтакса высшего сорта.

Для практического осуществления процесса непрерывной корректировки раствора в электродной зоне необходимо изучить кинетику поступления 2-меркаптобензтиазолатных анионов в нее из отсека электролизера, содержащего пасту натриевой соли каптакса.

Экспериментальная часть

Кинетику процесса корректировки реакционного раствора по концентрации 2-меркаптобензтиазолатных анионов изучали в электролизере с отсеком, содержащим пасту натриевой соли каптакса. Площадь поверхности мембраны этого отсека составляла 32 см². В термостатированный электролизер при температуре 343 К помещали раствор, содержащий 0,5 М каптакса и 0,64 М NaOH. Затем включали мешалку, отбирали пробы раствора через 0,5 мин в течение 2 мин от начала опыта и измеряли концентрации натриевой соли 2-меркаптобензтиазола в растворе.

Движущую силу процесса корректировки (градиент концентрации) определяли путем вычитания значения концентрации натриевой соли в текущий момент времени из экспериментально установленной величины концентрации насыщенного при температуре 343 К раствора натриевой соли каптакса (0,628 М).

Процесс корректировки концентрации реагента исследовали в аппарате без прокачки электролита, поскольку поддержание концентрации натриевой соли каптакса на заданном уровне в таком аппарате заведомо сложнее из-за отсутствия поступления дополнительных порций вещества с закачиваемым потоком реакционного раствора. Следовательно, если скорость поступления в зону электродов 2-меркаптобензтиазолатных анионов будет достаточна для поддержания их концентрации в зоне электродов на необходимом уровне в аппарате без прокачки, то тем более – в аппарате с прокачкой реакционного раствора.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные нами экспериментальные данные представлены в таблице.

Зависимость градиента концентрации от времени выдержки раствора в аппарате с отсеком, содержащим насыщенный раствор натриевой соли каптакса, показана на рис. 1.

Полученная зависимость градиента концентрации от времени (см. рис. 1) описывается полиномиальным уравнением

$$\Delta C = 0,0288t^2 - 0,1225t + 0,1298. \quad (1)$$

**Результаты экспериментального определения
градиента концентрации натриевой соли каптакса в реакционном растворе**

Показатели	Время, мин				
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Концентрация натриевой соли каптакса, М	0,5000	0,5488	0,5915	0,6212	0,6251
Градиент концентрации, М	0,1280	0,0792	0,0365	0,0068	0,0029
Скорость изменения градиента концентрации v , М/мин	0,1225	0,0937	0,0649	0,0361	0,0073

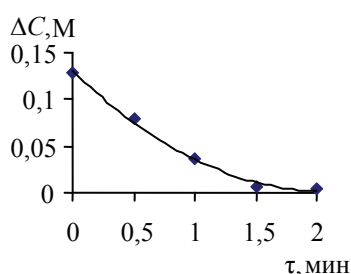


Рис. 1. Зависимость градиента концентрации от времени

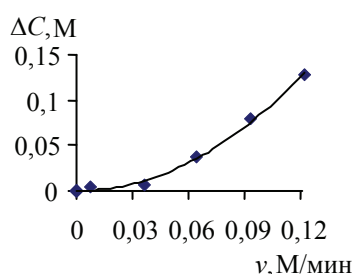


Рис. 2. Зависимость градиента концентрации от скорости его изменения

Продифференцировав уравнение (1) по времени, получим зависимость скорости изменения градиента концентрации от времени $-d(\Delta C)/dt - \tau$. Производная $d(\Delta C)/dt$ отрицательна, так как градиент концентрации в процессе корректировки раствора уменьшается

$$-d(\Delta C)/dt = -0,0576\tau + 0,1225. \quad (2)$$

По уравнению (2) вычислены представленные в таблице значения $-d(\Delta C)/dt$ в различные моменты времени процесса.

Полученные данные использованы для построения кривой зависимости градиента концентрации 2-меркаптобензтиазолатных ионов от скорости его изменения $v = -d(\Delta C)/dt$ (рис. 2).

При определенном значении градиента концентрации скорость перехода ионов из отсека, содержащего пасту натриевой соли каптакса, в электродную зону станет равной скорости их расходования в электродном процессе. В этом случае наступит состояние квазиравновесия, характеризующееся определенным значением концентрации натриевой соли каптакса в реакционном растворе. При заданной производительности электролизера можно определить эту величину с использованием аппроксимационного уравнения (3)

$$\Delta C = 8,8528 v^2 - 0,029 v + 0,0006. \quad (3)$$

Произведем вычисление отклонения концентрации натриевой соли каптакса в электролизере объемом 200 см^3 , рассчитанном на токовую нагрузку 10 А. За одну минуту такой аппарат расходует 1,04 г каптакса, или 0,0062 моль. Пересчитав уменьшение содержания натриевой соли каптакса в зоне электродов на концентрацию, выраженную в молярности, получим, что расход натриевой соли составляет 0,031 М/мин. Следовательно, квазиравновесное состояние будет достигнуто при градиенте концентрации, соответствующем скорости корректировки

раствора 0,031 М/мин. Такой скорости корректировки реакционного раствора соответствует градиент концентрации 0,0082 М, вычисленный с использованием уравнения (3). Концентрация натриевой соли каптакса в электродной зоне при таком градиенте будет поддерживаться на уровне 0,62 М. Такое отклонение от концентрации насыщенного раствора натриевой соли каптакса 0,628 М незначительно и не снижает выхода по току, определяемого режимом электролиза. Этот результат подтвержден экспериментальными данными, полученными в препаративном синтезе альтакса с корректировкой концентрации натриевой соли каптакса в зоне электродов [4]. Конструкция электролизера с отсеком для корректировки концентрации реагента в зоне электродов описана в работе [5]. При осуществлении корректировки концентрации натриевой соли каптакса в реакционном растворе важно, чтобы скорость поступления 2-меркаптобензтиазолатных анионов в зону электродов была достаточной для компенсации их расхода в ходе электрохимического окисления. Такой режим следует выбирать подбором скорости потока через аппарат, а также установкой мембраны необходимой площади. Если скорость прокачки реакционного раствора через аппарат достаточно высока, то понижением концентрации 2-меркаптобензтиазолатного аниона в растворе в результате электрохимического процесса можно пренебречь и синтез альтакса будет проходить в режиме автокорректировки раствора натриевой соли каптакса в зоне электродов. Причем, маточный раствор с фильтра может быть направлен в рецикл без дополнительной стадии добавления 2-меркаптобензтиазола. Этот результат позволяет перейти от полупериодического к непрерывному процессу синтеза альтакса.

Заключение

Таким образом, получены кинетические уравнения, позволяющие рассчитать скорость поступления 2-меркаптобензтиазолатных ионов в электродную зону из отсека электролизера, содержащего пасту натриевой соли каптакса, осуществить непрерывную корректировку раствора в электродной зоне и направить маточный раствор со стадии фильтрации в рецикл, исключив стадию добавления каптакса.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Килимник, А.Б. Электрохимические процессы на постоянном и переменном токе / А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 903–916.
2. Килимник, А.Б. Научные основы экологически чистых электрохимических процессов синтеза органических соединений на переменном токе : монография / А.Б. Килимник, Е.Э. Дегтярева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с.
3. Килимник, А.Б. Синтез органических дисульфидов / А.Б. Килимник, Е.С. Бакунин // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 4. – С. 1007–1021.
4. Бакунин, Е.С. Влияние частоты переменного тока на технологические характеристики процесса электрохимического синтеза альтакса / Е.С. Бакунин, А.Б. Килимник, А.А. Ивлиев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 644–649.
5. Бакунин, Е.С. Вопросы совершенствования технологии электрохимического синтеза альтакса / Е.С. Бакунин, А.Б. Килимник // Актуальные проблемы электрохимии органических соединений (ЭХОС 2012) : тез. докл. VII Всерос. с междунар. участием шк. по электрохимии орган. соединений, г. Тамбов, 20–15 окт. 2012 г. / Тамб. гос. техн. ун-т. – Тамбов, 2012. – С. 121–124.

Electrochemical Synthesis of Altax with Continuous Correction of Reaction Solution

E.S. Bakunin, A.B. Kilimnik

Department of Chemistry, TSTU; chemistry@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: altax; concentration gradient; correction; electrolyzer; kaptax; reaction solution.

Abstract: The paper discusses the results of the study of continuous correction kinetics of reaction solution in the area of electrodes. It is established that the application of reaction solution correction in the area of electrodes when producing altax enables to make the desired high quality product on the alternating current and transfer from semi-periodical to continuous process of synthesis.

Elektrochemische Synthese von Altax mit der ununterbrochenen Korrektur der reaktionären Lösung

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der Forschung der Kinetik des Prozesses der ununterbrochenen Korrektur der reaktionären Lösung in der Zone der Elektroden vorgestellt. Es ist bestimmt, dass die Anwendung der Korrektur der reaktionären Lösung in der Zone der Elektroden bei der Produktion von Altax auf dem Wechselstrom zulässt, das zweckbestimmte Produkt der höchsten Sorte zu bekommen und, den Übergang von halbperiodisch zum ununterbrochenen Prozess der Synthese zu verwirklichen.

Synthèse électrochimique de l'altax avec une correction continue de la solution

Résumé: Sont présentés les résultats de l'étude de la cinétique du processus de la correction continue de la solution de réaction dans la zone des électrodes. Est établi que l'application de la correction continue de la solution de réaction dans la zone des électrodes lors de la production de l'altax sur un courant alternatif permet d'obtenir un produit de la haute qualité et exécuter la transition du processus de la synthèse semi-périodique au processus de la synthèse périodique.

Авторы: *Бакунин Евгений Сергеевич* – аспирант кафедры «Химия»; *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».