

На правах рукописи

Магомедова Зарема Магомедовна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ,
ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Махачкала 2011

Работа выполнена на кафедре аналитической и фармацевтической химии ГОУ ВПО «Дагестанский государственный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Алиев Зазав Мустафаевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Хамидов Марасилав Магомедович (ДГУ)

доктор технических наук, профессор
Харламова Татьяна Андреевна (МГГУ)

Ведущая организация: Кабардино-Балкарский государственный
университет

Защита состоится 16 декабря 2011 года на заседании диссертационного совета Д 212.053.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук при Дагестанском государственном университете по адресу: 367001, Махачкала, ул. Батырая 4, химический факультет, аудитория 28.

Факс (8722) 67-59-14

E-mail: a_ramazanov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дагестанского государственного университета

Автореферат разослан 16 ноября 2011г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Гасанова Х.М.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Получение салициловой кислоты с использованием менее энергоемких технологий и без загрязнения окружающей среды различными токсикантами является актуальной проблемой, решение которой имеет большое народнохозяйственное значение.

В настоящее время во многих технологических процессах широкое применение находят электрохимические методы, обладающие рядом преимуществ:

- возможностью проведения процессов при невысоких температурах и давлениях;
- селективностью многих электродных реакций, позволяющей получать продукты высокой чистоты;
- возможностью проведения реакций, неосуществимых химическими методами.

Электрохимические методы не изменяют состава системы, скорость протекания легко регулируется изменением плотности тока. Несомненным их преимуществом является также более низкий расход материалов, возможность разработки на их основе малоотходных технологий. Кроме того, установки по реализации этих методов высокопроизводительны, компактны, процессы управления и эксплуатации легки.

Для практического использования в настоящее время электросинтез органических соединений охватывает довольно сложные процессы, связанные с введением или удалением функциональных групп, перестройкой углеродного скелета, построением гетероциклических систем.

Синтез салициловой кислоты связан с протеканием ряда последовательных стадий. Соответственно, изучая закономерности той или иной стадии, всегда возникает необходимость выделения ее из последовательности электрохимических и чисто химических стадий.

Получение «очищенной формы» салициловой кислоты по перспективной технологии для внедрения в производство способствует улучшению экологической обстановки и экономии энергетических затрат.

Диссертационная работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.740.11.0803) с использованием оборудования ЦКП «Аналитическая спектроскопия» Дагестанского государственного университета.

Цель работы состояла в изучении закономерностей протекания физико-химических процессов получения салициловой кислоты.

Для достижения поставленной цели необходимо решение **следующих задач:**

- определение растворимости салициловой кислоты в растворах салицилата натрия;
- изучение влияния температуры и концентрации компонентов на электропроводность системы: [салициловая кислота + салицилат натрия];

-изучение закономерностей протекания электродных реакций получения салициловой кислоты из салицилата натрия мембранным электролизом;
-электрохимический синтез салициловой кислоты электролизом водных растворов в системе [салицилат натрия – сульфит натрия], [салицилат натрия - диоксид серы - иодид натрия];
-исследование возможности получения салициловой кислоты из термальной воды адсорбцией фенола активированным углем и синтезом CO_2 и NaOH электролизом.

Научная новизна. Изучена растворимость салициловой кислоты в растворах салицилата натрия. Изучена электропроводность в системе «салицилат натрия - салициловая кислота» при различных температурах и концентрациях компонентов. Выявлены закономерности анодных и катодных электродных реакций, протекающих при получении салициловой кислоты мембранным электролизом. Исследована возможность получения салициловой кислоты из термальной воды адсорбцией фенола активированным углем и синтезом CO_2 и NaOH электролизом.

Практическая значимость. Проведенные исследования позволили разработать экологически безопасные и безотходные способы получения салициловой кислоты из салицилата натрия и фенола.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на 1 Международной научно-практической конференции «Проблемы геологии, полезных ископаемых и рационального природопользования» (г. Новочеркасск, 1998 г.), 1V Международной научно-практической конференции «Проблемы геологии, полезных ископаемых и рационального природопользования» (г. Новочеркасск, 2005 г.), V111 Международной научно-практической конференции «Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии» (г. Пенза, 2006 г.), III-V Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов» (г. Астрахань, 2009г., 2010г., 2011г.), на Всероссийской конференции «Электрохимия и экология» (Махачкала, 2011г.).

Личный вклад автора. Автором выявлены закономерности анодных и катодных электродных реакций, протекающих при получении салициловой кислоты мембранным электролизом системы «салицилат натрия + Na_2SO_3 », «салицилат натрия + SO_2 + NaI ». Исследована возможность получения салицилата натрия из термальной воды адсорбцией фенола активированным углем и синтезом CO_2 и NaOH электролизом. Анализ полученных результатов, их теоретическая интерпретация осуществлялись совместно с руководителем.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 14 печатных работ и получено два патента.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 105 страницах машинописного текста. Содержит 11 таблиц, иллюстрирована 30 рисунками. Состоит из введения, обзора литературы, главы, посвященной материалам и

методам исследований, 2 глав экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 117 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Литературный обзор

В диссертационной работе проведен анализ литературных данных по методам получения и выделения салициловой кислоты. Приведены различные методы получения салициловой кислоты при воздействии щелочью на соответствующий альдегид, при гидролизе салицина, окислением гомологов фенола, окислением салицилового альдегида и воздействием на фенолят натрия четыреххлористым углеродом и щелочью. Рассмотрен промышленный способ получения салициловой кислоты методом карбоксилирования фенола. В работе перечислены недостатки данных методов получения салициловой кислоты и предложен способ ее получения карбоксилированием фенолята щелочного металла под давлением, при определенной температуре в среде полярного растворителя, с последующим охлаждением, отгонкой растворителя, растворением остатка в воде и выделением целевого продукта после подкисления раствора.

Рассмотрены также некоторые физико-химические параметры салициловой кислоты; электрохимические процессы, связанные с салициловой кислотой и ее производными, а также электрохимические процессы интенсификации выделения салициловой кислоты из салицилата натрия.

Глава II. Методика эксперимента

Вторая глава посвящена методике проведения эксперимента.

В литературе отсутствуют данные по растворимости салициловой кислоты в растворах салицилата натрия. Экспериментальные данные по растворимости салициловой кислоты в растворе салицилата натрия были получены экспериментальным путем с использованием гравиметрического метода.

Учитывая, что расход электроэнергии зависит от величины электропроводности системы, была поставлена задача изучения электропроводности в системе: «салицилат натрия + салициловая кислота», содержащей различные концентрации компонентов и при различной температуре. Измерения электропроводности проводили с помощью моста переменного тока. В качестве электродов использовали диски из платинированной платиновой пластины, припаянные к платиновым проволокам.

Для решения поставленных в диссертации задач использовался комплекс электрохимических методов, включающий потенциодинамический способ получения I, E-зависимостей, а также метод гальваностатического электролиза. В зависимости от поставленной задачи электролиз проводился в

2-х или 3-х камерных электролизерах в водных растворах в системе [салицилат натрия – сульфит натрия], [салицилат натрия - диоксид серы - иодид натрия]. Экспериментальные результаты были получены с помощью потенциостатов П-5827М и ПИ-50-1 в комплексе с регистрирующими и управляющими приборами: программатором ПР-8, самописцем XY-recorder endim 620.02, цифровым вольтметром G - 1001.500, запоминающим осциллографом С8-12. В качестве рабочего электрода использовался точечный платиновый электрод с истинной поверхностью $0,0157 \text{ см}^2$, определенной по адсорбции водорода. Роль вспомогательного электрода выполняла платиновая пластинка площадью $0,3 \text{ см}^2$. Для гальваностатического и потенциостатического электролиза использовалась платиновая пластина. В данной работе электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы приведены относительно данного электрода.

Приведены методики анализа и идентификации исходных и получаемых продуктов, схема электролизера. Указаны особенности проведения исследований.

Глава III. Экспериментальные данные и их обсуждение

Растворимость салициловой кислоты в воде и в водных растворах салицилата натрия

Учитывая, что салициловая кислота при электролизе осаждается при избытке салицилата натрия, были получены экспериментальные данные по растворимости салициловой кислоты в водном растворе салицилата натрия. На рис.1 показана зависимость растворимости салициловой кислоты от концентрации салицилата натрия.

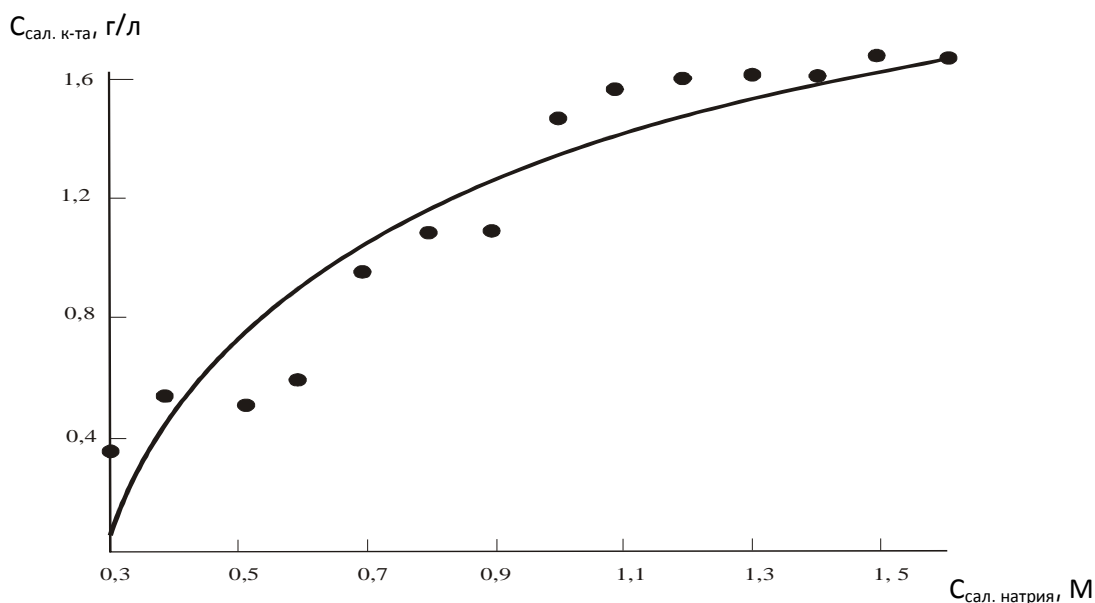


Рис. 1. График зависимости растворимости салициловой кислоты от концентрации салицилата натрия

Как видно из рисунка с увеличением концентрации салицилата натрия растворимость салициловой кислоты увеличивается.

Электропроводность смеси водных растворов салициловой кислоты и салицилата натрия

Так как расход электроэнергии зависит от величины электропроводности, экспериментальным путем определена электропроводность растворов салициловой кислоты в воде и в водных растворах салицилата натрия в зависимости от температуры и от концентрации салицилата натрия.

На рисунке 2 представлена зависимость удельной электропроводности системы [салицилат натрия + салициловая кислота] от температуры при различных концентрациях салицилата натрия с добавлением салициловой кислоты.

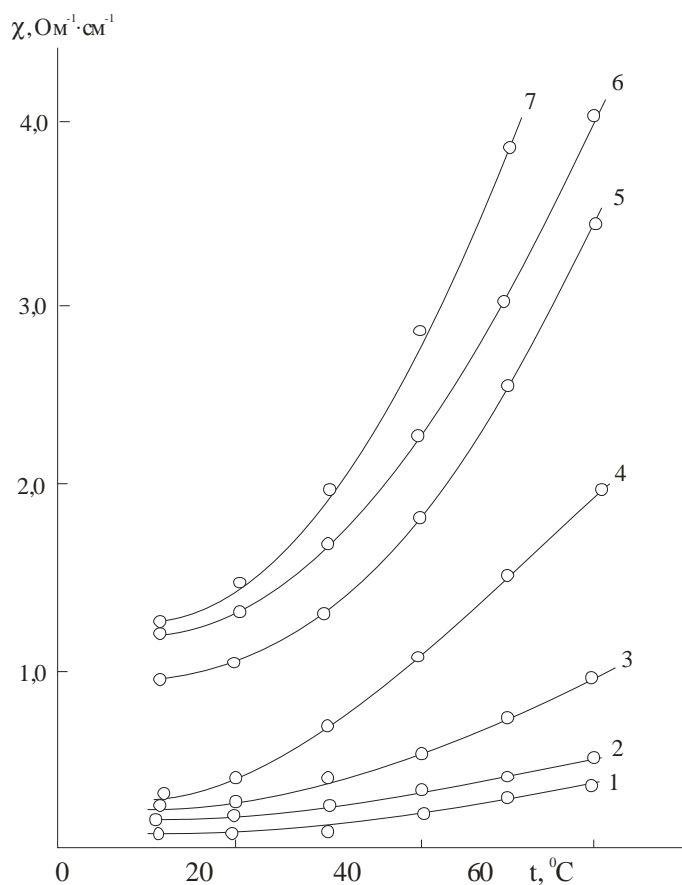


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности смеси растворов салицилата натрия + 0,01М салициловой кислоты от температуры при различных концентрациях салицилата натрия, моль (1-0,1; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,5; 5-1,0; 6-1,5; 7-2,0)

С увеличением температуры в исследованном интервале концентраций салицилата натрия происходит рост удельной электропроводности растворов, что связано с повышением подвижности ионов натрия и салицилат-ионов.

При повышении концентрации салициловой кислоты до 0,5 М в обоих случаях (кривые 1-4) рост удельной электропроводности менее выражен. Однако с увеличением концентрации салицилата натрия выше 1,0 М (кривые 5-7) удельная электропроводность с повышением температуры растет быстрее. Сравнение кривых зависимости удельной электропроводности салицилата натрия при различных добавках салицилата натрия показывает, что добавки салициловой кислоты не оказывают существенного влияния на электропроводность системы, что можно объяснить слабой растворимостью салициловой кислоты в воде. Экспериментальные данные показывают, что с повышением температуры улучшается растворимость салициловой кислоты в салицилате натрия. Что в свою очередь, ведет к увеличению электропроводности системы: салицилат натрия + салициловая кислота.

Для решения поставленных в диссертации задач использовался комплекс электрохимических методов, включающий потенциодинамический и гальваностатический электролиз. Электролиз проводился в 2-х и 3-х камерных электролизерах катионитовыми мембранами, в качестве катода и анода использовали платину. Процесс электролиза ведут при поддержании постоянной силы тока.

В среднюю камеру трехкамерного электролизера заливали раствор салицилата натрия. В анодную камеру заливали раствор серной кислоты. В катодную камеру заливали раствор щелочи натрия. Электролиз проводили при различной плотности тока.

Схема 3-х камерного электролизера представлена на рис 3.

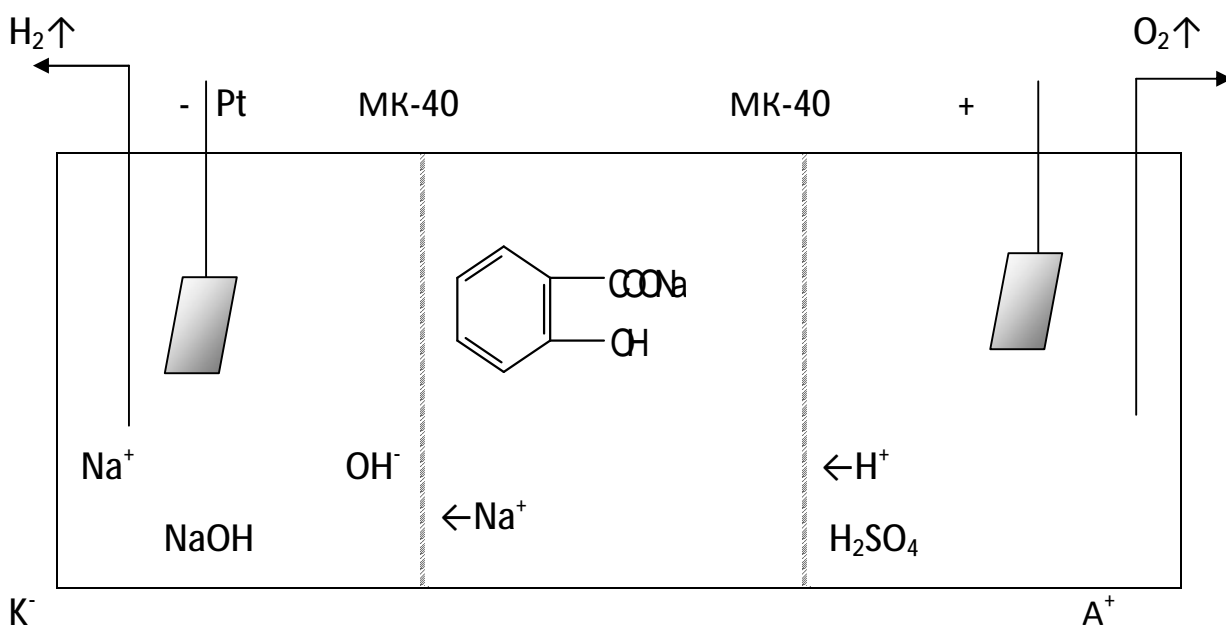


Рис. 3. Схема 3-х камерного электролизера с двумя катионитовыми мембранами

Экспериментальные результаты были получены с помощью потенциостата П-5827М в комплексе с регистрирующими и управляющими приборами. В качестве рабочего электрода использовался платиновый

электрод. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

Мембранный электролиз салицилата натрия

При электролизе с катионитовыми мембранами можно достигнуть практически полного превращения салицилата натрия в салициловую кислоту. Электролиз проводили в трехкамерном электролизере с двумя катионитовыми мембранами, в качестве катода и анода использовали платину.

Для проведения экспериментальных исследований готовились растворы салицилата натрия и гидроксида натрия одинаковой молярности.

В среднюю камеру трехкамерного электролизера заливали раствор салицилата натрия. В анодную камеру - раствор серной кислоты. В катодную камеру - раствор щелочи натрия. Электролиз проводили при различной плотности тока. Салицилат натрия гидролизуеться с образованием салициловой кислоты, ионов натрия и гидроксид ионов. Ионы натрия под действием тока проходят через катионитовую мембрану в катодную камеру, где соединяются со свободной ОН-группой, образуя щелочь натрия. Таким образом, гидроксид натрия в катодной камере концентрируется. В анодной камере происходит окисление воды и образование свободных катионов водорода, которые проникают в среднюю камеру через катионитовую мембрану, что ведет к концентрированию кислоты. В средней камере салициловая кислота, как мало растворимое вещество, выпадает в осадок. После окончания электролиза растворы сливают, проверяют концентрацию растворов. Полученная салициловая кислота выгружается из средней камеры, отфильтровывается и высушивается на воздухе. Затем кислота взвешивается и определяется выход кислоты по току. Растворы кислоты и щелочи титруются до и после проведения электролиза для определения точной концентрации.

При увеличении плотности тока до $0,2 \text{ А/см}^2$ в обеих камерах происходит незначительный рост концентрации серной кислоты и гидроксида натрия по прямолинейной зависимости. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к резкому росту концентрации серной кислоты и гидроксида натрия. Это связано с увеличением скорости окисления и восстановления молекул воды с повышением плотности тока с образованием катионов водорода и гидроксид-ионов.

В зависимости от времени электролиза происходит увеличение концентраций как гидроксида натрия в катодной камере, так и серной кислоты в анодной камере. Это подтверждают результаты приведенные на рисунке 4 и рисунке 5, где представлено изменение концентраций NaOH и H₂SO₄ во времени при различных плотностях тока.

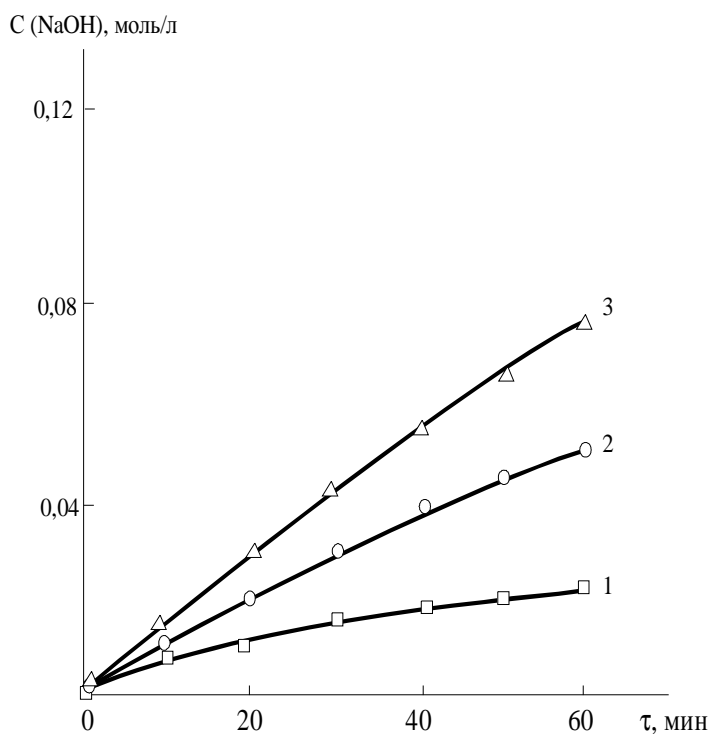


Рис. 4. Зависимость концентрации NaOH от времени электролиза при различных плотностях тока, А/см²: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2

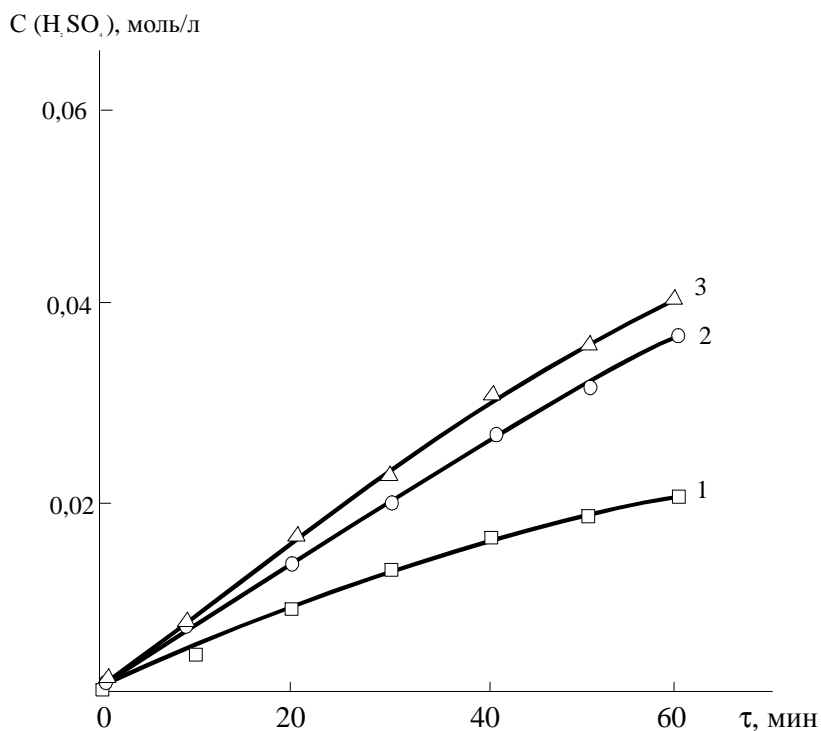
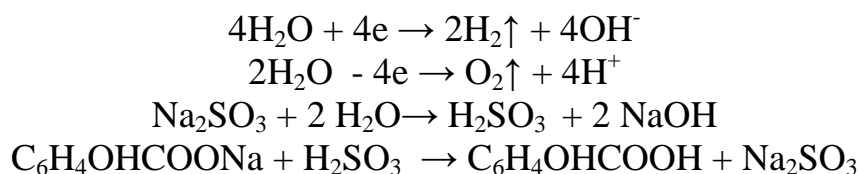


Рис. 5. Зависимость концентрации H₂SO₄ от времени электролиза при различных плотностях тока, А/см²: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2

Электролиз системы «Салицилат натрия + Na₂SO₃»

С целью повышения производительности процесса было решено проводить электролиз в трех камерном диафрагменном электролизере в

системе: «салицилат натрия + Na₂SO₃». Добавление в среднюю камеру Na₂SO₃ позволяет ускорить процесс в два раза, т.к. при этом образуется сернистая кислота, которая как более сильная вытесняет салициловую кислоту из раствора. Кроме того, вместо двух платиновых пластин (анода и катода) было решено в качестве катодного материала использовать сталь-3. В анодную камеру заливали раствор серной кислоты. В катодную камеру – раствор гидроксида натрия. Электролиз проводили при различной плотности тока. Ионы натрия под действием тока проходят через катионитовую мембрану в катодную камеру, где увеличивают концентрацию щелочи натрия. В анодной камере происходит окисление воды и образование свободных катионов водорода, которые проникают в среднюю камеру через катионитовую мембрану, увеличивая концентрацию кислоты. В средней камере образуется сернистая кислота, которая как более сильная вытесняет салициловую кислоту и она выпадает в осадок:



Полученная салициловая кислота отфильтровывается, высушивается, взвешивается и определяется выход кислоты по току. Как видно из рисунка б, где представлена зависимость выхода салициловой кислоты по току, с увеличением плотности тока образование нерастворимого осадка салициловой кислоты в средней камере трехкамерного электролизера уменьшается, что, по-видимому, связано с перераспределением тока на выделение водорода и кислорода соответственно.

При электролизе, как указывалось выше, происходит концентрирование гидроксида натрия и серной кислоты за счет переноса ионов водорода и натрия. В отличие от электролиза, когда в среднюю камеру электролизера помещается только раствор салицилата натрия (рис.6), в данном случае, в присутствии Na₂SO₃ происходит увеличение выхода салициловой кислоты по веществу с увеличением плотности тока (рис.7). Это связано, по-видимому, с участием в процессе выделения салициловой кислоты помимо ионов H⁺, генерируемых за счет анодного процесса, и сернистой кислоты, образующейся в средней камере за счет взаимодействия катионов H⁺ и SO₃²⁻.

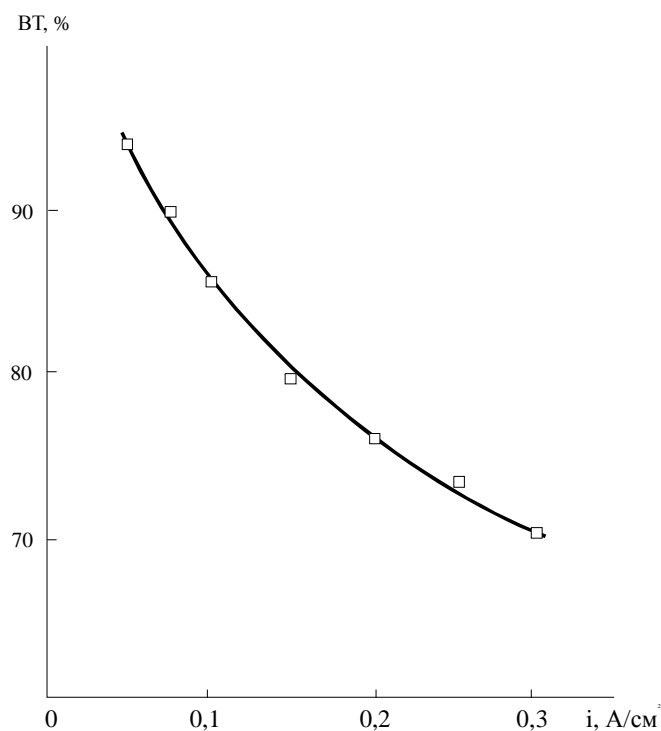


Рис. 6. Зависимость выхода салициловой кислоты по току в зависимости от плотности тока ($C_{\text{нач.}}(\text{NaOH})=1,26 \text{ M}$; $C_{\text{нач.}}(\text{H}_2\text{SO}_4)=1,40 \text{ M}$)

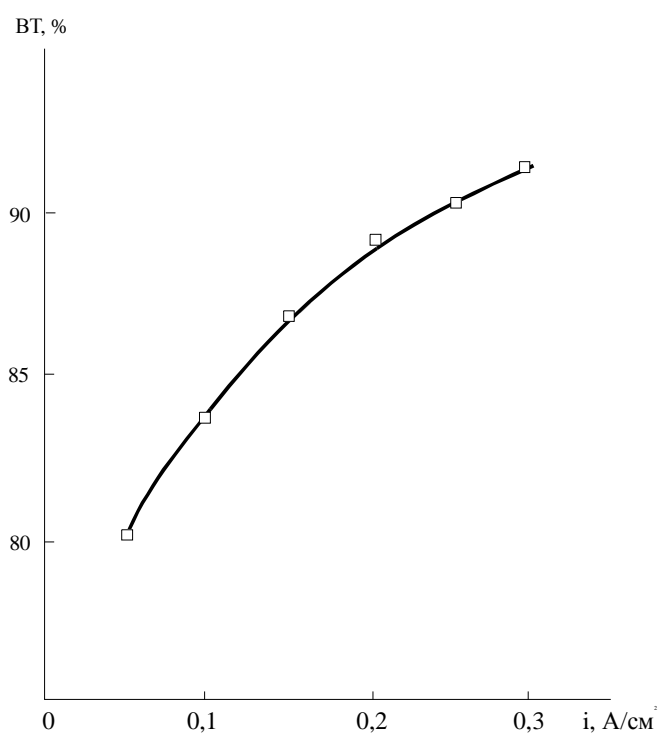


Рис. 7. Влияние плотности тока на выход по току салициловой кислоты в присутствии Na_2SO_3

Электролиз системы «Салицилат натрия - SO₂ - NaI»

Техника непрямого электролиза с использованием двустадийных процессов развивается главным образом в течении последних десятилетий. При гидролизе диоксида серы образуется сернистая кислота, которая, как более сильная, вытесняет салициловую из салицилата натрия.

Для получения экспериментальных данных готовили растворы салицилата натрия различных концентраций.

Первая серия опытов включала в себя проведение электролиза при тех же значениях силы тока, что и при добавлении в раствор салицилата натрия иодида натрия (выступающего в качестве катализатора).

Вторая серия включала в себя проведение электролиза при всех силах тока и при пропускании через раствор салицилата натрия диоксида серы. Т.к. растворимость салициловой кислоты в воде и в водных растворах салицилата натрия с понижением температуры ухудшается, было показано, что при понижении температуры выход салициловой кислоты увеличится. Процесс проводили при комнатной температуре и при охлаждении (0° С). При взаимодействии салицилата натрия с сернистой кислотой выпадает в осадок салициловая кислота.

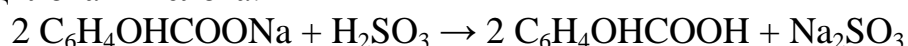


Таблица 1. Влияние температуры и концентрации салицилата натрия на количественный выход салициловой кислоты

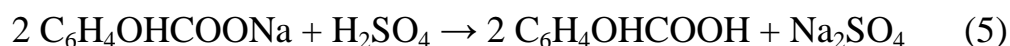
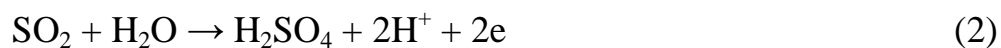
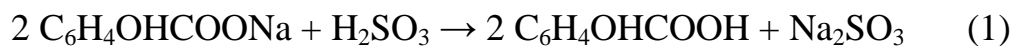
T° С	C, концентрация салицилата натрия, М	Количественный выход салициловой кислоты, %
0° 20°	0,05	99,0 93,0
0° 20°	0,1	95,1 94,6
0° 20°	0,3	93,0 96,9

Данные таблицы 1. свидетельствуют, что с повышением температуры и концентрации раствора салицилата натрия растворимость салициловой кислоты увеличивается. Максимальные выходы салициловой кислоты наблюдаются при концентрациях салицилата натрия менее 0,05 М и при температуре 0° С.

На рисунке 8 показана зависимость выхода салициловой кислоты по току от анодной плотности тока при проведении процесса в присутствии SO₂ + NaI и SO₂.

Как видно из рисунка зависимость выхода по току от плотности тока проходит через максимум при $0,008 \text{ A/cm}^2$. Дальнейшее снижение выходов по току, возможно, связано с проявлением побочных процессов при высоких плотностях тока (окисление салициловой кислоты, выделение кислорода, экранированием поверхности электрода I_2 и т.д.).

Высокие выходы по току (больше 100%) мы связываем с протеканием на электроде и в растворе реакций по схеме:



Совокупность всех данных реакций и определяет выход по току салициловой кислоты выше 100%.

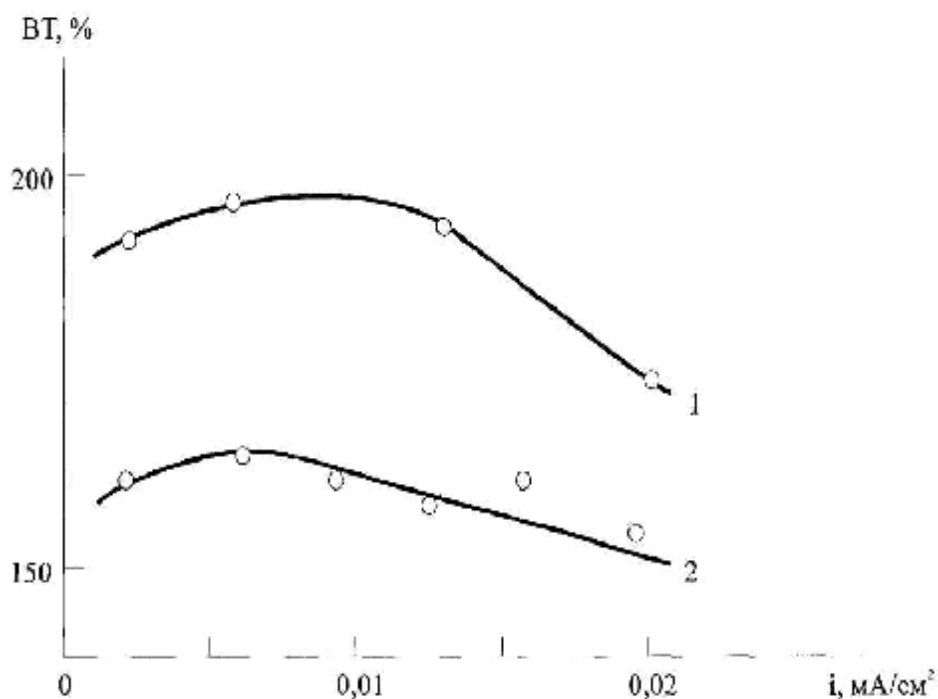


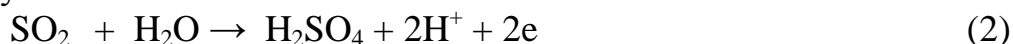
Рис. 8. Зависимость выхода по току салициловой кислоты от анодной плотности тока при проведении процесса в присутствии $\text{SO}_2 + \text{NaI}$ (1) и SO_2 (2) ($C_{\text{сал. натрия}} = 0,5 \text{ M}$)

На рисунке 9 представлены анодные вольтамперные кривые в чистом $0,5 \text{ M}$ растворе салицилата натрия (кривая 1) и в присутствии SO_2 (кривая 2).

Как видно из рисунка в чистом растворе салицилата натрия наблюдается незначительный пик выделения кислорода.

С введением в раствор салицилата натрия незначительного количества SO_2 ход вольтамперной кривой полностью меняется. На ней появляется два пика. Первый пик на вольтамперной кривой соответствует адсорбции ионов OH^- и SO_3^{2-} на поверхности электрода.

Второй пик соответствует электроокислению адсорбированного на поверхности электрода SO_3^{2-} до H_2SO_4 , по схеме (2), которая достаточно подробно изучена.



Серная кислота, образующаяся при этом, также вытесняет салициловую кислоту из раствора. При проведении гальваностатического электролиза наблюдается образование обильного осадка салициловой кислоты.

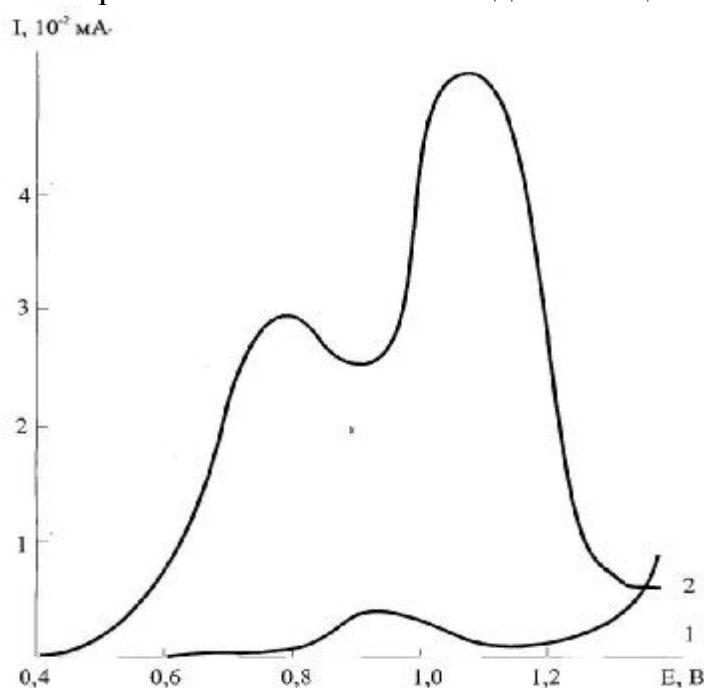


Рис. 9. Анодные вольтамперные кривые в растворе салицилата натрия с концентрацией 0,5 М (1) и в присутствии SO_2 (2). $V_{\text{разв}} = 20$ мВ/сек

Для интенсификации процесса электроокисления SO_3^{2-} до H_2SO_4 и тем самым увеличения выхода салициловой кислоты, нами было изучено поведение системы « $\text{SO}_2 + \text{NaI} +$ салицилат натрия». На рисунке 10. представлены вольтамперные кривые в растворе 0,5 М салицилата натрия в присутствии NaI и $\text{SO}_2 + \text{NaI}$.

Как видно, кривая 1 отражает процесс образования I_2 за счет электроокисления I^- -ионов по схеме (3):



С введением в систему «салицилат натрия + NaI » диоксида серы на вольтамперной кривой появляются два максимума. Первый пик на вольтамперной кривой соответствует образованию I_2 в присутствии SO_3^{2-} . Далее уже при потенциале 1,0 В относительно хлорсеребряного электрода

идет окисление адсорбированного на поверхности платинового электрода SO_3^{2-} .

Присутствие иодид ионов полностью подавляет процесс образования O_2 и окисление салициловой кислоты. В данном случае в основном происходит разряд свободного иода, который вступает в гомогенную реакцию с SO_2 .

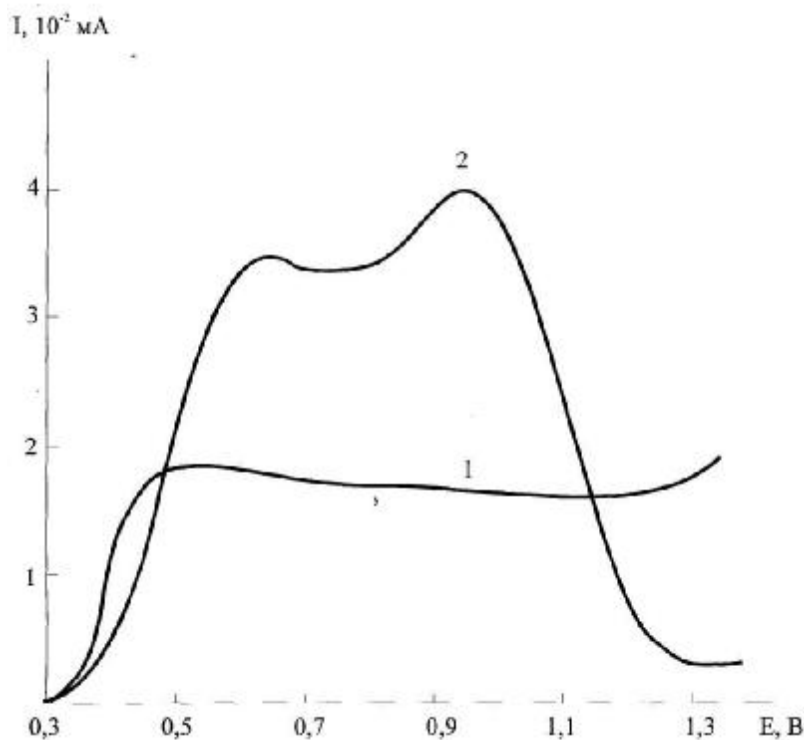
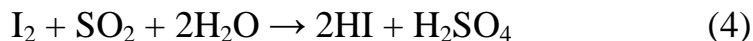


Рис. 10. Анодные вольтамперные кривые в присутствии NaI (1) и $\text{SO}_2 + \text{NaI}$ (2) в растворе салицилата натрия с концентрацией 0,5 М. $U_{\text{разв.}} = 20$ мВ/сек

Образующиеся при этом кислоты HI и H_2SO_4 способствуют выпадению в осадок салициловой кислоты. Введение в систему « $\text{SO}_2 + \text{салицилат натрия}$ » иодида калия, смещает потенциал окисления диоксида серы на 0,1 В. Это связано с гомогенной реакцией по схеме (4). По-видимому, в данном случае салициловая кислота не успевает адсорбироваться на поверхности электрода, т.к. на электроде окисляется SO_3^{2-} , более адсорбционноспособное соединение, чем салициловая кислота.

Таким образом, проведение электролиза салицилата натрия в присутствии SO_2 и NaI позволяет существенным образом интенсифицировать синтез салициловой кислоты.

Возможности получения салициловой кислоты из фенолсодержащих термальных вод

С целью создания экономически выгодного процесса получения салициловой кислоты из фенола синтез полупродуктов (гидроксида натрия NaOH, серной кислоты H_2SO_4 и оксида углерода (IV)) проводили с помощью

электрохимической мембранной технологии. Проведение электролиза в диафрагменном электролизере с двумя катионитовыми мембранами позволяет получить одновременно три полупродукта для дальнейшего синтеза салициловой кислоты: газообразный оксид углерода (IV), гидроксид натрия и серную кислоту. Эти три полупродукта необходимы для получения салициловой кислоты из фенола по следующей схеме:



Для электрохимического синтеза полупродуктов использовали лабораторный трехкамерный диафрагменный электролизер.

Некоторые природные термальные воды, используемые для теплоснабжения коммунальных и промышленных предприятий г.Махачкалы содержат до 100 мг/л одноатомных фенолов - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Поэтому предпринята попытка их извлечения из природных термальных вод и получения салицилата натрия.

Для извлечения фенола использован адсорбционный метод с использованием углеграфитовых материалов. Процесс сорбции проводили в адсорбционной колонке. Из природной термальной воды отгоняли с водяным паром одноатомный фенол и использовали дистиллят с концентрацией фенола 134 мг/л в качестве рабочего раствора. В качестве углеграфитовых материалов исследовали нефтяной кокс, графит АГ-600 и активированный уголь БАУ (АУ).

Рабочий раствор фенола с исходной концентрацией 134 мг/л подавали через нижний патрубок адсорбционной колонки со скоростью 0,4 л/ч.

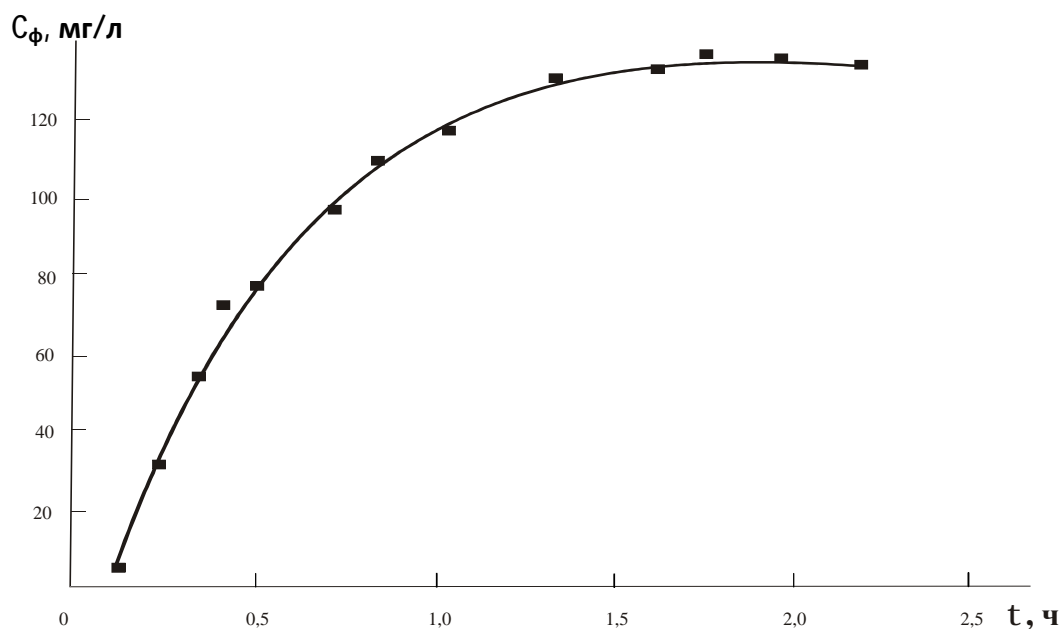


Рис. 11. Зависимость концентрации фенола на выходе из адсорбционной колонки (сорбент – нефтяной кокс) от времени пропускания рабочего раствора

При использовании в качестве сорбента *нефтяного кокса* массой 3,5 г «проскок» фенола наблюдался достаточно быстро, спустя 5 - 6 минут от начала подачи рабочего раствора (рис.11). Адсорбционная емкость *нефтяного кокса* по фенолу оказалась равной 14 мг на 1 г кокса.

При использовании в качестве сорбента АУ был получен наилучший результат: «проскок» фенола стал наблюдаться только спустя 20 - 25 минут (табл.2).

С целью извлечения фенола дистиллят подавали в нижнюю часть адсорбционной колонки, заполненной активированным углем массой 1,5 г со скоростью 0,4 л/ч до его полного насыщения фенолом, после чего подачу дистиллята прекращали. Как видно из табл.2. полное насыщение АУ фенолом наступило через 4 ч с момента подачи фенолсодержащего раствора.

Таблица 2. Концентрация фенола на выходе из адсорбционной колонки

№	Время пропускания раствора, ч	Концентрация фенола на выходе из адсорбционной колонки, мг/л
1	0,5	62,5
2	1,5	70,1
3	2,0	98,2
4	3,0	118,2
5	4,0	134,0

Адсорбционная емкость АУ по фенолу оказалась равной 124 мг на 1г активированного угля при температуре 20⁰С.

Таким образом, несмотря на то, что *нефтяной кокс* существенно дешевле активированного угля адсорбционная емкость его на порядок ниже, поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием АУ.

Поскольку и природные термальные воды выходят из Земли при температуре ~100⁰С и получаемый дистиллят имеет ту же температуру, то была исследована сорбционная емкость АУ по фенолу при повышенных температурах.

Опыты, проведенные на модельных растворах фенола с заведомо высокой концентрацией (450 мг/л) в статических условиях показали, что сорбционная емкость АУ с ростом температуры выше 65⁰С начинает заметно снижаться и при температуре 70⁰С составляет 98 мг на 1 г АУ (табл.3.)

Таблица 3. Влияние температуры на сорбционную емкость АУ

№	Температура, ⁰ С	Сорбционная емкость, мг/г *
1	20	124
2	30	122
3	50	124
4	65	112
5	70	98

*Приведены средние значения из 10-ти определений

Насыщенный фенолом АУ регенерировали 4% раствором NaOH. В дальнейшем полученный раствор фенолята натрия использовали для синтеза салицилата натрия.

С этой целью раствор выпаривали досуха, сухой остаток растирали до однородной массы, помещали в автоклав, снабженный термостатом, и закачивали CO₂ под давлением. Процесс синтеза салицилата натрия проводили при условиях, близких к промышленным.

В результате синтеза был получен салицилат натрия, который соответствовал ГОСТ 429-76 на технический препарат.

В ходе проведенного исследования показана принципиальная возможность получения салицилата натрия из фенола, содержащегося в природных термальных водах.

ВЫВОДЫ

1. Определена растворимость салициловой кислоты в воде и растворах салицилата натрия. Установлено, растворимость, как салициловой кислоты, так и салицилата натрия возрастает с увеличением температуры. При повышении температуры от 20⁰ до 60⁰ растворимость салициловой кислоты в воде возрастает на 0,33%, а салицилата натрия на 6,8%. С повышением концентрации салицилата натрия растворимость салициловой кислоты увеличивается с 0,12 г/л при 0,3 моль/л салицилата натрия до 1,6 г/л при 1,7 моль/л салициловой кислоты.

2. Электропроводность раствора [салициловая кислота + салицилат натрия] возрастает с увеличением концентрации обоих компонентов и температуры. При увеличении концентрации салицилата натрия до 0,25 моль/л при одной и той же концентрации салициловой кислоты и при температуре 50⁰ электропроводность возрастает примерно в 2 раза.

3. Анодные вольтамперные кривые в растворах салициловой кислоты и салицилата натрия показывают смещение потенциала образования кислорода в растворе салицилата натрия в менее положительную область (например, при плотности тока 0,8А/см² на 0,4В, что объясняется гидролизом салицилата натрия в водном растворе с образованием щелочи натрия и выделением кислорода при разряде ионов гидроксильной группы).

4. На катодных вольтамперных кривых в растворах салицилата натрия и салициловой кислоты наблюдается выделение водорода при одном и том же потенциале электрода. Однако, скорость электрохимической реакции выделения водорода выше в случае салициловой кислоты. При потенциале электрода 0,8В плотность тока в растворе салицилата натрия до площадки предельного тока равна 0,27В, а в растворе салициловой кислоты максимум тока составляет 0,44В.

5. При электролизе салицилата натрия в средней камере 3-х камерного электролизера высокие выходы салициловой кислоты, более 90%, наблюдают при низких плотностях тока (до 0,05А/см²), что связано с затрудненностью протекания электрохимических реакций на электродах и диффузионными ограничениями переноса ионов через катионитовые мембраны.

6. С целью повышения скорости процесса и выхода по току салициловой кислоты проводились электрохимические процессы с добавлением в среднюю камеру Na_2SO_3 . При увеличении плотности тока от 0,05 до 0,3 A/cm^2 выходы салициловой кислоты составляют 94%.

7. При проведении электролиза в присутствии SO_2 и $\text{SO}_2 + \text{NaI}$ выходы по току салициловой кислоты возрастают до 150% и более, что связано с протеканием реакции образования иода на аноде, реагирующий с SO_2 с образованием двух кислот серной и иодистоводородной.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Магомедова З.М. «Получение салициловой кислоты электролизом салицилата натрия». «Новости электрохимии органических соединений» - тезисы докладов. г. Новочеркасск, НГТУ, «Набла», 1998, с.100-101.

2. Магомедова З.М., Алиев З.М. Закономерности протекания электродных реакций с участием салициловой кислоты и ее солей. Межвузовский сборник научных трудов аспирантов. ДГПУ. с.41-44. 2000г.

3. Магомедова З.М., Алиев З.М. Электрохимическое выделение салициловой кислоты в системе: «Салицилат натрия + сульфит натрия». 1V Международная научно-практическая конференция – проблемы геологии, полезных ископаемых и рационального природопользования. г.Новочеркасск, с.29-31, 2005г.

4. Магомедова З.М., Алиев З.М. Использование электролиза для получения салициловой кислоты. V111 Международная научно-практическая конференция - Города России: проблемы строительства, инженерного обеспечения, благоустройства и экологии. г. Пенза. 2006г.

5. Магомедова З.М., Алиев З.М. Особенности электрохимического выделения салициловой кислоты в системе: «салицилат натрия + сульфит натрия». Межвузовский сборник научных трудов молодых ученых. ДГПУ, В.3, с. 58-60, 2006г.

6. Магомедова З.М., Алиев З.М. Закономерности протекания электрохимического процесса в системе: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ // Вестник ДГУ. Естественные науки. - 2006. -В.1. - с. 51-51.

7. Магомедова З.М., Алиев З.М. Электрохимический синтез салициловой кислоты. Материалы 111 Международной научной конференции. г. Астрахань, с.250-252, 2009г.

8. Магомедова З.М., Магомедова Д.Ш., Алиев З.М., Шабанов Н.С. Использование термальной воды для получения салициловой кислоты// Материалы 111 Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов».-Махачкала: ИП Овчинников (АЛЕФ), 2010 – с. 190-191.

9. Магомедова З.М., Алиев З.М., Алафердов А.Ф. Адсорбционное извлечение фенола из природных термальных вод и возможные пути его использования // Естественные и технические науки, №6, 2010. –с.614-615.

10. Патент РФ №2135459 C1 6C 07C 65/10 от 27.08.1999. Способ получения салициловой кислоты /Алиев З.М., Раджабова М.А., Магомедова З.М./.

11. Патент РФ №2293076 C1 C 07C 65/10 от 28.11. 2005. Способ получения и выделения салициловой кислоты /Алиев З.М., Магомедова З.М./.

12. Магомедова З.М., Алафердов А.Ф., Айсамирзаева М.З. Адсорбционное извлечение фенола из природных термальных вод и возможные пути его использования. Материалы Всероссийской конференции «Электрохимия и экология».- Махачкала, с. 62-64, 2011г.