

УДК 546.36:546.155:541.127.3

В. Б. Дроздович, доцент; **Г. И. Новиков**, профессор; П. Б. Кубрак, магистрант;
А. И. Ламоткин, доцент**АНОДНАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА, ОТХОДОВ ГИДРОЛИЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ ВОДОРОДА**

Some laws kinetic anodi conversion of ethanol in subacidic sulphatic, nitric, alkaline environments and waste products of hydrolytic manufactures, in particular sulphitic and bisulfuric lyes on metal, metal oxidized, graphite electrodes are investigated. It is established, that anodi conversion of ethanol, lyes proceeds with education of intermediate products. An end product of decomposition of ethanol in oxygen area is CO_2 . The lowest voltage of allocation of hydrogen is achieved in acid sulfuric and alkaline solutions of ethanol at density of a current more than $0,5 \text{ A/sm}^2$ and temperature 50°C .

В промышленных масштабах водород получают в результате паровой конверсии метана, другого углеводородного сырья и путем электролитического разложения воды.

Экономически доступными источниками водорода являются простые алифатические спирты. В настоящее время повышенное внимание уделяется процессам электрохимической конверсии метанола и этанола, а также использованию их как эффективных экологически безопасных добавок в моторное топливо.

Одним из наиболее эффективных путей снижения энергозатрат при электролитическом получении водорода является снижение напряжения электролиза путем анодной деполяризации, использования электрокаталитически активных электродных материалов, конструктивных решений. В качестве деполяризатора целесообразно использование экономически доступного возобновляемого сырья.

Исследования проводились с целью изучения кинетики анодной конверсии кислых ($0,05\text{--}1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,01 \text{ M HNO}_3$) и щелочных ($0,5\text{--}8 \text{ M NaOH}$) растворов этанола ($0,1\text{--}5 \text{ M}$), щелоков ($\text{pH} = 4\text{--}5$) сульфитной (полученный на кафедре химической переработки древесины БГТУ) и бисульфитной (Светлогорского ЦКК) варок целлюлозы с одновременным получением водорода. Эти исследования предусматривали также возможность электрохимического обезвреживания отходов в последующем, синтез окислителей при отбеливании целлюлозы.

Состав бисульфитного щелока на магниевом основании Светлогорского ЦКК (в % по отношению к сухому веществу): лигносульфонаты – $57\text{--}59$, углеводы – $17\text{--}18$, органические кислоты – $18\text{--}20$, прочие вещества – 2 , зольные элементы – 10 .

В качестве электродных материалов (ЭМ) использовали гладкую платину, стальную сетку марки Х18Н9Т с размером ячейки $1,5 \times 1,5 \text{ мм}$, беспористый графит МПГ, титан ВТ1-0, никелевую ленту, диоксид свинца, полученный электролитически. Исследуемые ЭМ являются базовыми для промышленных процессов.

Стабильные потенциалы погружения для исследуемых электродных материалов, кроме графита и PbO_2 , находились в пределах $-0,05\text{--}-0,3 \text{ В}$, что свидетельствует об адсорбции органических компонентов щелоков. При этом наиболее электроотрицательное значение потенциала погружения характерно для платины. При динамической поляризации со скоростями развертки потенциала $0,02\text{--}0,2 \text{ В/с}$ для всех ЭМ, кроме PbO_2 , в щелоках наблюдаются анодные токи при потенциалах $-0,6\text{--}-0,35 \text{ В}$ (рис. 1).

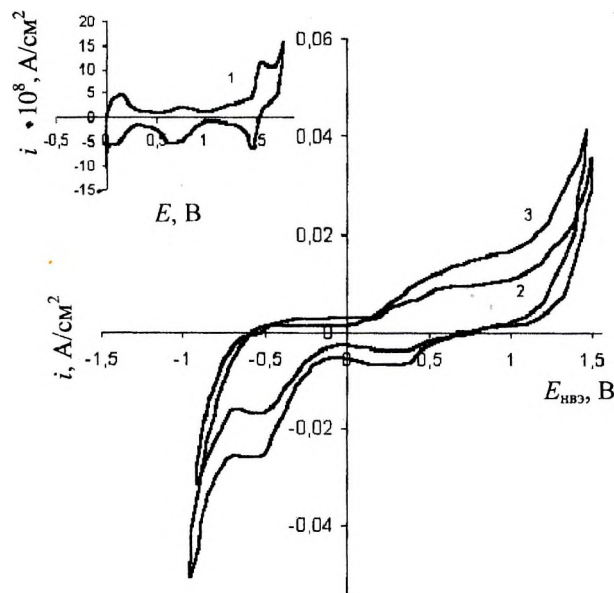


Рис. 1. Потенциодинамические циклические iE -кривые для Pt электрода.

Температура 18°C . Составы растворов:
1 – $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $v = 0,1 \text{ В/с}$; 2 – бисульфитный щелок,
 $v = 0,1 \text{ В/с}$; 3 – $v = 0,2 \text{ В/с}$

Наиболее высокие анодные токи в докислородной области достигаются на платине и стальной сетке. Существенное возрастание анодных токов наблюдается при потенциалах близких к термодинамическому потенциалу кислородного электрода, и далее анодный процесс протекает с минимальной поляризацией (рис. 1). Ввиду того, что характер анодных кривых для платины истали в докисло-

родной области не соответствует кривым растворения и пассивации, анодные токи обусловлены деструкцией органических компонентов щелоков. Значительное увеличение скорости анодного процесса в области потенциалов кислородного электрода указывает на участие активированных кислородсодержащих частиц в деструкции органических компонентов. Для графита, в отличие от других ЭМ, величина анодного тока при потенциале 0,7 В превышает 0,3 А/дм² и далее монотонно возрастает.

Появление катодных токов на всех исследуемых материалах на циклических потенциодинамических кривых происходит при потенциалах для Pt +0,8 В (рис. 1), для стали +0,6 В, для графита +0,65 В, что соответствует восстановлению продуктов анодной деструкции, окисленной поверхности электродов и далее выделению водорода. Следует отметить, что на ряде электродных материалов (диоксид свинца, сталь, платина) в щелоках наблюдалось выделение элементарной серы.

Наличие изломов на тафельских зависимостях для исследуемых ЭМ (рис. 2) указывает на стадийность электродных процессов и последовательное участие в них различных компонентов щелоков при значительном изменении электродных потенциалов. Увеличение температуры интенсифицирует скорость их протекания.

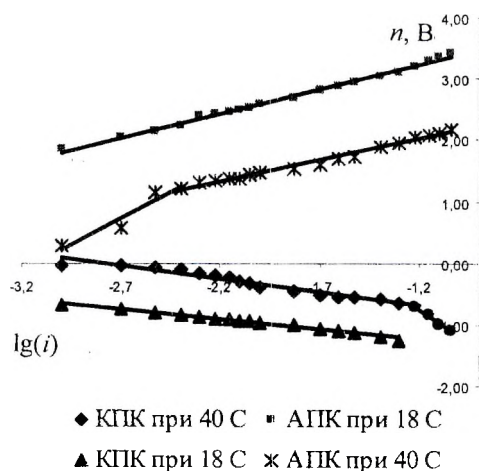


Рис. 2. Тафельские зависимости для Pt электрода в бисульфитном щелоке

Процесс анодной конверсии этанола в азотнокислой среде на платиновом электроде начинается при потенциалах положительнее 0,1 В (рис. 3) и протекает с образованием промежуточных продуктов, наиболее вероятно ацетальдегида, уксусной кислоты [2]. Промежуточными продуктами, адсорбирующимися на платиновом аноде, могут быть

группы CO, =COH-CH₃, -O-CH₂-CH₃, -CO-CH₃ [1, 2].

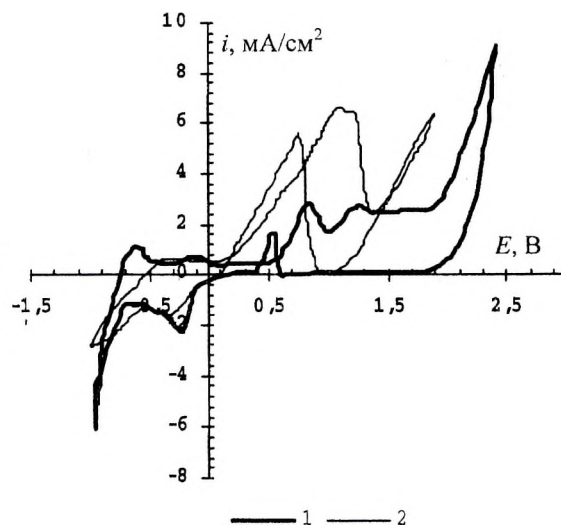
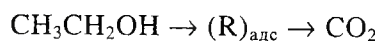


Рис. 3. Потенциодинамические iE -кривые для Pt электрода: 1 - 0,05M H₂SO₄, 3M C₂H₅OH, pH = 3,5; 2 - 0,01M HNO₃, 3M C₂H₅OH, pH = 3,5; $v = 0,05$ В/с, $t = 20^\circ\text{C}$

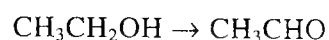
В кислородной области при потенциалах положительнее 1,3–1,4 В происходит интенсивное разложение этанола до CO₂. Об этом свидетельствуют многочисленные литературные данные [1, 2]. Выделение водорода в азотнокислой среде осложнено восстановлением нитрат-ионов.

В сернокислой среде анодное разложение этанола начинается при потенциалах на 0,5 В положительнее, чем в азотнокислой среде и протекает также с образованием промежуточных продуктов (рис. 3). При этом разложение этанола до конечных продуктов смещено в область более положительных потенциалов - 1,7–1,8 В. Выделение водорода происходит с меньшим перенапряжением и при обратном ходе iE -кривой отчетливо наблюдается пик десорбции водорода. Следует отметить, что ток разложения этанола в азотнокислой среде до первичного продукта более чем в 2 раза выше тока в сернокислой среде. При обратном ходе анодной ветви кривой эта закономерность четко повторяется при менее положительных потенциалах.

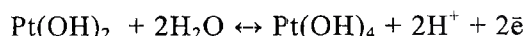
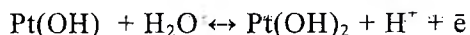
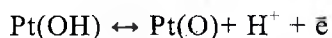
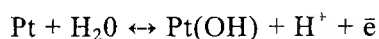
Общая схема разложения этанола в сернокислой среде может быть представлена следующим образом:



При потенциалах 0,5–0,7 В идет разложение этанола до ацетальдегида по реакции



В свою очередь, на платине наиболее вероятны следующие реакции:



Приведенная схема анодной конверсии этанола наиболее полно отражает известные литературные данные [1–3].

Максимальные анодные токи для Титанового электрода в кислых растворах этанола не превышают $2 \cdot 10^{-3}$ А/см². Однако эти токи существенно выше, чем для фонового раствора.

В щелочных растворах этанола на платиновом электроде анодные токи до 2,5 А/дм² проявляются при потенциалах $-0,5 \dots -1$ В с характерным пиком, соответствующим образованию промежуточных продуктов. Интенсивное разложение этанола до CO_2 происходит при потенциалах положительнее 0,3 В.

На никелевом электроде в щелочных растворах этанола отсутствуют области активного растворения, пассивации, транспассивации (рис. 4) и при потенциалах положительнее 0,2 В существенно возрастает скорость разложения этанола.

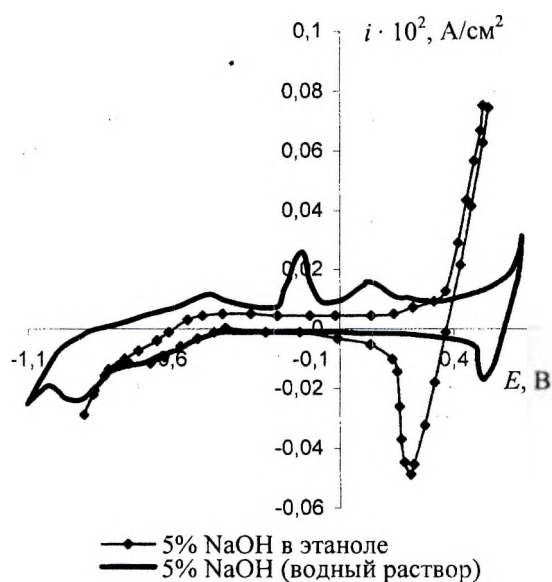


Рис. 4. Потенциодинамические циклические iE -кривые для никелевого электрода. Температура 18 °С, $\nu = 0,1$ В/с

На стальной сетке в щелочном растворе этанола анодные токи появляются в докислородной области при более электроотрицательных потенциалах, чем в фоновом растворе.

Величины эффективных энергий активации, определенные для анодного процесса в щелоч-

ных спиртовых средах, а также их уменьшение с ростом поляризации от 0,7–0,8 В до 1,3–1,5 В (для никеля – с 45 до 21 кДж/моль, для графита – с 95 до 37 кДж/моль, для стальной сетки – с 35 до 14 кДж/моль) свидетельствуют о том, что процесс анодной деструкции лимитируется кинетической стадией. В большей степени анодный процесс затруднен для графитового электрода. Порядок реакции по этанолу для щелочных растворов при температуре 18 °С для графита равен 0,5, для никелевого анода изменяется от 0,2 до 0,6 при различных условиях поляризации. Значения порядков реакций меньше 1 и снижение их с увеличением анодного потенциала свидетельствуют об участии в электродном процессе промежуточных продуктов.

Установлено, что процесс анодной конверсии этанола в кислых растворах протекает в докислородной области для всех исследуемых материалов. Образование промежуточных продуктов (ацетальдегида, уксусной кислоты, метастабильных радикалов) в этих средах наиболее характерно для Pt электрода. Конечным продуктом разложения этанола в кислородной области является CO_2 . Анодная деполяризация при разложении этанола для платинового, стального электродов составляет 0,3–0,45 В, для графитового электрода – 0,2 В. Увеличение температуры с 20 до 60 °С существенно снижает как анодное перенапряжение разложения этанола, так и катодное выделение водорода в сернокислых средах 0,25–0,3 В.

Установлено, что в стационарных и нестационарных режимах поляризации анодная конверсия сульфитных и бисульфитных щелочков происходит с активным участием органических компонентов. Наиболее низкое напряжение выделения водорода достигнуто в сернокислых и щелочных растворах этанола при плотностях тока более 0,5 А/см² и температуре 50 °С.

Литература

1. Estudio de la oxidación electrocatalítica de etanol sobre platina en medio ácido // Bibian Hoyos, Javier Gonzales, Carlos Sanches. Hoyos et al, Dyna 136. – 2002. – С. 31–40.
2. Электрохимия органических соединений / Под ред. А. П. Томилова. – М.: Мир, 1976. – 731 с.
3. Соноэлектрохимическое изучение окисления этанола в щелочной среде. Sono-electrochemical studies of the ethanol oxidation in alkaline medium / Ioniță Maria Ileana, Ene Nikulae, Vinătoru Mircea // Rev. roum. chim. – 2001. – Том 46. – С. 637–647: 10 ил. Библ. 27. Англ.