

УДК 541.138

***Ольга МАТРУНЧИК, Альона ТУЛЬСЬКА, Світлана ДЕРІБО,
Сергій ЛЕЩЕНКО***

**АНОДНІ ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ
МЕТАНСУЛЬФОНОВОЇ КИСЛОТИ**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
кафедра технічної електрохімії, вул. Кирпичова 2, 61002 Харків, Україна,
e-mail: olenka12578@gmail.com*

Метансульфонова кислота (МСК) – сильна органічна кислота яка застосовується як каталізатор реакцій нітрування, етерифікації, алкілування, полімеризації олефінів, а також використовується для приготування електролітів, в хімічній, електронній та радіотехнічній галузях промисловості і при отриманні фармацевтичних препаратів. МСК одержують хімічним і електрохімічним методами. МСК традиційно отримують хімічним способом – шляхом окиснення диметилдисульфиду сульфатною кислотою. Оскільки цей метод потребує додаткових вихідних речовин кінцевий продукт забруднюється ними. Альтернативною є електрохімічна технологія. Синтез метансульфонової кислоти відбувається під час перебігу анодної реакції – окиснення диметилсульфоксиду (ДМСО). Синтез метансульфонової кислоти перебігає при високих значеннях анодного потенціалу (більш позитивний за 1,8 В).

Застосування електрохімічного методу окиснення ДМСО дозволяє керувати процесом. Електродні процеси, при електрохімічному синтезі МСК досліджували методом вольтамперометрії [1]. Параметрами керування є: потенціал аноду, каталітична активність матеріалу аноду, температура електроліту, промотуючі та інгібуючі добавки в електроліт.

Водні розчини ДМСО мають низьку питому провідність. Як фоновий електроліт був використаний водний розчин $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Розбавлені розчини сірчаної кислоти мають високу стабільність. Сульфат іони таких розчинів не піддаються окисненню. В водному розчині ДМСО, що містить $0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, на платиновому аноді, перебігають суміщені процеси виділення кисню та пероксиду водню. При виділенні цих речовин, на поверхні аноду будуть утворюватись кисень вмісні частки радикального типу. Ці частки приймуть участь і в окисненні ДМСО.

ДМСО окиснюється ступінчато, на першому ступені $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ окиснюється до $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, а на другому $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ окиснюється до $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ [1, 2].

При додаванні ДМСО в фоновий електроліт було виявлено появу напівхвилі на циклічних вольтамперних залежностях (рис. 1) в області потенціалів 1,5...1,8 В. Значення граничної густини струму в області потенціалів 1,5...1,8 В залежить від концентрації ДМСО. Різниця між швидкостями прямого та зворотного ходу поляризаційних залежностей вказує на значний вплив адсорбційних процесів на поверхні платинового аноду.

Гранична густина струму окиснення ДМСО в області потенціалів 1,5...1,8 В відповідає першій ступені окиснення до диметилсульфону (ДМС). Наявність ДМС в розчинах після електролізу ДМСО при потенціалах 1,5...1,7 В підтверджено ре-

зультатами ІЧ-спектроскопії. На ІЧ спектрах були виявлені характерні смуги поглинання, відповідні $O=S=O$ групі в області частот $1420\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ і $S=O$ групі в області частот $1225\text{--}980\text{ cm}^{-1}$.

Підйом густини струму на вольтамперних залежностях окиснення ДМС в МСК спостерігався при потенціалах вище $1,87\text{--}1,89\text{ В}$ (рис. 1). Порівняння ходу вольтамперних залежностей без та з додавання ДМСО вказує на суттєве збільшення анодних потенціалів.

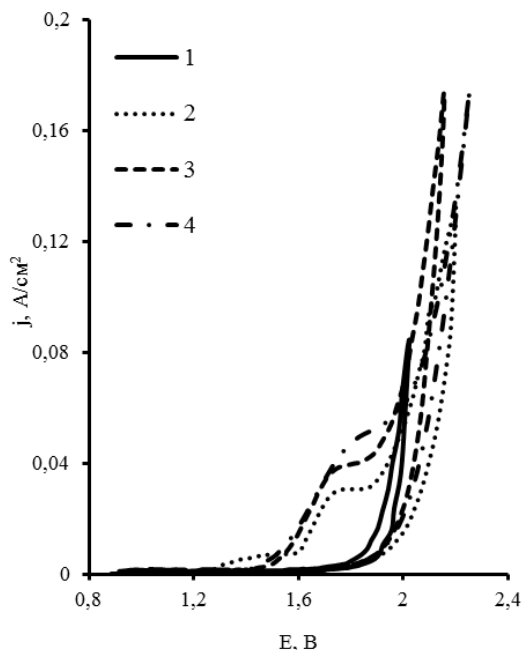


Рис. 1. Циклічні вольтамперні залежності на платиновому аноді в $0,2\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ без добавки (1) і з добавкою ДМСО ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$): 2 – 1; 3 – 3, 4 – 4

Fig. 2. Cyclic volt-ampere dependences on the platinum anode in $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ without additive (1) and with the addition of DMSO ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$): 2 – 1; 3 – 3, 4 – 4.

Одержані залежності дозволяють говорити про протікання процесу окиснення ДМСО до МСК через проміжну стадію утворення ДМС. Отримані залежності дозволили обґрунтувати діапазон робочих густин струму для проведення електрохімічного синтезу ДМС та МСК. При проведенні електролізу в діафрагмовому електролізері при густині струму $100\text{--}250\text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ продуктом анодного процесу був ДМС з виходом за струмом 37%. Наявність МСК не була зафіксована.

При електролізі з густиною струму $600\text{--}800\text{ м}\cdot\text{A}^{-2}$ була отримана МСК з виходом за струмом 64%. Ефективність електрохімічного синтезу МСК підвищувалася з ростом температури електролізу. Зростання температури електроліту сприяло зниженню питомої витрати електроенергії.

МСК виділялися з електроліту при охолодженні до 278...300 К. МСК випадав в осад у вигляді безбарвних кристалів, які відділяли від маточного розчину фільтруванням, з наступним промиванням дистильованою водою при температурі не вище 278 К. Маточний розчин, після донасичення по ДМСО відправляли на наступний цикл електролізу.

Кристали МСК зневоднювали з використанням концентрованої сірчаної кислоти. Очищені кристали аналізували методом ІЧ спектроскопії. На ІЧ спектрах були виявлені характерні смуги поглинання, відповідні $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ групі в області частот $1030\text{--}1092\text{ см}^{-1}$ і OH^- групи в області частот $2942\text{--}3031\text{ см}^{-1}$.

Показана можливість електрохімічного синтезу ДМС і МСК з водних розчинів ДМСО. Протікання процесу окиснення ДМСО до МСК через проміжну стадію утворення ДМС. В окисненні ДМСО і ДМС приймають участь кисень вмісні частки радикального типу, що утворились на поверхні платинового аноду. Встановлено, що при використанні гладкого платинового анода, при густині струму $100\text{--}250\text{ м}\cdot\text{А}^{-2}$ єдиним продуктом анодного процесу був ДМС з виходом за струмом 37 %, при густині струму $600\text{--}800\text{ м}\cdot\text{А}^{-2}$ була отримана МСК з виходом за струмом 64 %.

1. *Матрунчик О. Л., Тульський Г. Г., Лещенко С. А., Тульская А. Г., Рутковская Е. С.* Разработка технологических показателей электрохимического синтеза метансульфоновой кислоты // Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 321–325.
2. *Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш., Капарова М.Ю., Хибиев Х.С.* Электрохимический синтез метансульфокислоты из водных растворов диметилсульфона. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59, Вып. 12. – С. 100–106.

Olya Matrunchyk, Alena Tulskaaya, Svetlana Deribo, Serhii Leshchenko

ANODIC PROCESSES IN THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF METHANESULFONIC ACID

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Department of Technological Electrochemistry, Kyrypchova Str., 2, 61002 Kharkiv, Ukraine, e-mail: olenka12578@gmail.com

Synthesis of methanesulfonic acid occurs during the course of an anode reaction – oxidation of dimethyl sulfoxide (DMSO). The application of the electrochemical method of oxidation DMSO allows you to control the process. The control parameters are: the potential of the anode, the catalytic activity of the anode material, the temperature of the electrolyte, promoters and inhibitors in the electrolyte. Voltamperic dependences of methanesulfonic acid from dilute solutions of DMSO with background with sulphate acid were contemplated. The emergence of a half-wave at cyclic voltammetric dependences and the dependence of its limiting current density on the concentration of DMSO indicates the occurrence of adsorption processes. We can talk about the process of oxidation of DMSO to methanesulfonic acid through the intermediate stage of the formation of dimethylsulphone. The possibility of electrochemical synthesis of methanesulfonic acid in a diaphragm electrolyzer with the ratio of the anode current density to the cathode 20:1 is shown.

Key words: methanesulfonic acid, dimethylsulfone, dimethylsulfoxide, electrochemical synthesis.