

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. А. А. Конарев*

Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научный центр “НИОПИК”,
ул. Большая Садовая, 1, корп. 4, Москва, ГСП-5, 123995 Россия

*e-mail: konarev.niopik@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2020 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

Исследован препаративный электросинтез *m*-аминосulьфоkислоты бензола (метаниловой кислоты) из *m*-нитросульфокислоты бензола в гальваностатическом режиме на никелевом катоде в аммиачном буферном растворе. Определены технологические параметры электросинтеза метаниловой кислоты на укрупненной лабораторной установке в аммиачном буферном растворе (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с рН 7.5, обеспечивающие выход продукта по веществу 93.8–94.0%, выход по току 54.5–60.2%, выход по выделению метаниловой кислоты из раствора 78.0–80.0%, энергоёмкость процесса 10.2–11.3 кВт ч/кг и удельную производительность электролизера 0.36–0.40 кг/(м² ч) при плотности тока 10 А/дм² и температуре 55–60°C.

Ключевые слова: *m*-нитросульфокислота бензола, метаниловая кислота, вольтамперометрия, препаративный электросинтез

DOI: 10.31857/S042485702201008X

ВВЕДЕНИЕ

m-Аминосulьфоkислота бензола (*m*-АСКБ) используется в производстве азокрасителей [1]. Исходным продуктом для промышленного синтеза *m*-АСКБ является нитробензол, который сульфировать олеумом, а полученная соответствующая *m*-нитросульфокислота бензола (*m*-НСКБ) подвергается нейтрализации молотым мелом в присутствии карбоната натрия, а затем восстанавливается в виде натриевой соли с концентрацией 140–180 г/л чугуной стружкой в аммиачно-щелочном растворе при температуре кипения [2]. После восстановления реакцию массу нейтрализуют кальцинированной содой до рН 7.5–8.0, фильтруют и упаривают до концентрации *m*-АСКБ 225–250 г/л. Выделение целевого продукта осуществляют подкислением раствора, содержащего *m*-АСКБ, концентрированной серной кислотой до рН 1.5–2.0. Общий выход *m*-АСКБ по стадиям восстановления и выделения продукта из раствора составляет 76.0%. Недостатком химического способа получения *m*-АСКБ является многостадийность и трудоемкость процесса, большое количество твердых отходов в виде не утилизируемого железного шлама, невысокая чистота целевого продукта.

Для усовершенствования и упрощения стадии восстановления ароматических нитросульфокислот ведутся работы в двух направлениях: исполь-

зование методов каталитического гидрирования и электрохимического восстановления. В патентной литературе [3] описан способ получения ароматических аминосульфокислот каталитическим гидрированием щелочных солей соответствующих ароматических нитросульфокислот в воде или водно-спиртовом растворе при температуре 50–100°C и повышенном давлении, предпочтительно 50–200 ат. В качестве катализатора гидрирования применяют сульфиды вольфрама и молибдена, нанесенные на инертный носитель – Al₂O₃. При гидрировании этим способом натриевой соли *m*-НСКБ выход *m*-АСКБ составляет 94%. Кроме того, в качестве катализатора для восстановления *m*-НСКБ (Na-соль) могут быть использованы сульфиды платины, палладия и рутения [4]. В патенте [5] *m*-АСКБ получают каталитическим восстановлением *m*-НСКБ на скелетном никелевом катализаторе с выходом 85%.

Данные по электрохимическому восстановлению *m*-НСКБ немногочисленны и не дают полного представления об оптимальных условиях проведения процесса с целью достижения высоких выходов конечных продуктов по веществу и по току. В работе [6] исследован процесс электросинтеза метаниловой кислоты на медном катоде в кислой среде. Однако, как отмечается в работе [7], препаративный электросинтез изомерной смеси 1,6- и 1,7-нафталинаминосульфокислот (Клеве-кислот) из соответствующих нитросуль-

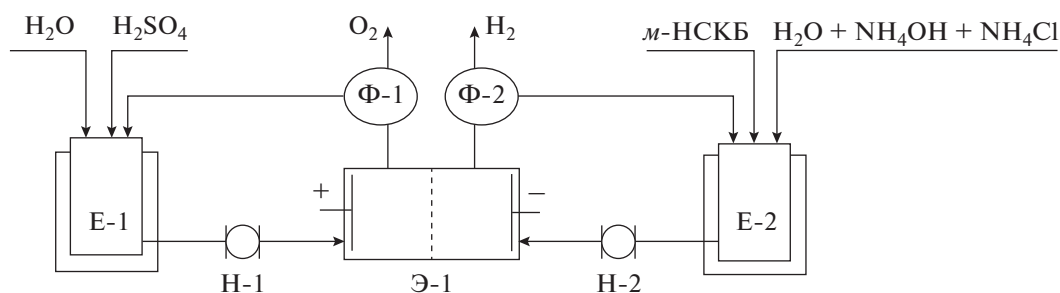


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема электросинтеза *m*-АСКБ.

фокусировка нафталина успешно осуществляется в аммиачно-буферной среде на катоде из никеля или из нержавеющей стали с выходом по току 88–93% и по току 58–60%. Поэтому настоящее исследование посвящено разработке препаративного электросинтеза *m*-АСКБ из соответствующего нитросоединения в аммиачно-буферных растворах, результаты которого могут быть использованы в промышленном масштабе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Циклические вольт-амперные кривые на стеклоуглероде (СУ) марки СУ-2000 регистрировали с помощью полярографа ПУ-1 в дифференциальном режиме. Применявшийся в работе стационарный электрод представлял собой торец стеклоуглеродного стержня диаметром 2 мм [8].

Ячейка представляла собой конический стеклянный сосуд объемом 20 см³ с термостатируемой рубашкой. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент, относительно которого и приведены значения потенциалов. В качестве вспомогательного электрода использовали также насыщенный каломельный полуэлемент.

Для получения воспроизводимых результатов СУ шлифовали наждачной бумагой № 0, полировали до зеркального блеска фетром, пропитанным глицерином с порошком оксида алюминия. После промывки дистиллированной водой электрод выдерживали в концентрированной серной кислоте и снова тщательно промывали. Непосредственно перед записью каждой циклической вольт-амперной кривой электрод промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Электролит, в который погружали электрод, продували инертным газом в течение 3–4 мин для удаления растворенного кислорода.

Фоновыми электролитами служили растворы NaOH с концентрацией 0.1–1.0 М и аммиачно-буферные растворы с pH 7.5, а также растворы хлорида аммония с концентрацией 0.1–0.4 М.

Электросинтез метаниловой кислоты в гальваностатическом режиме проводили в лабораторном электролизере, выполненном из стекла, с разделением катодного и анодного пространств катионообменной мембраной МК-40. Термостатируемая с помощью рубашки ячейка имела шлифованную крышку, в которой предусмотрены штупера для термометра, отбора проб, отвода газов из катодного и анодного пространств, а также для токоподводов к электродам.

В анодное пространство помещали змеевик для охлаждения анолита. Для электролиза применяли катод из никеля марки НЗ в виде перфорированного цилиндра с площадью поверхности 0.30 дм². Анодом служила платиновая пластинка. Рабочий объем электролизера составлял 60–80 см³. Необходимую температуру католита поддерживали с помощью термостата У-15. Перемешивание электролита осуществляли магнитной мешалкой ММ-3М.

Для масштабирования и уточнения условий электросинтеза *m*-АСКБ электролиз в гальваностатическом режиме проводили на укрупненной лабораторной установке, состоящей из электролизера, позиция Э-1, промежуточных стеклянных емкостей с рубашкой для анолита, позиция Е-1 и католита, позиция Е-2, двух шестеренчатых насосов, позиции Н-1 и Н-2, фазоразделителей, позиции Ф-1 и Ф-2, выпрямителя тока, амперметра, вольтметра и трубопроводов с арматурой (рис. 1).

Лабораторный электролизер, позиция Э-1, представлял собой двухкамерный аппарат фильтр-прессной конструкции с разделением анодного и катодного пространств катионообменной мембраной МК-40. Катод применяли в виде перфорированной пластины из никеля марки НЗ с рабочей поверхностью 1.0 дм², анодом служила пластина из свинцово-серебряного сплава (~1.0% Ag) с такой же поверхностью. Анолитом использовали 10%-ный раствор серной кислоты. Подачу и циркуляцию анолита и католита через соответствующие электродные камеры электролизера осуществляли шестеренчатыми

насосами, позиции Н-1 и Н-2, производительностью 150–180 л/ч из промежуточных стеклянных термостатируемых емкостей, позиции Е-1 и Е-2 соответственно. Объем католита составлял 250–300 см³, а объем анолита – 150–200 см³. Образующиеся в ходе электролиза газообразные продукты: водород отделяется от католита в фазоразделителе, позиция Ф-2, а кислород – в фазоразделителе, позиция Ф-1.

В качестве источника тока использовали выпрямитель марки ВСА-5А-К. Силу тока в цепи и напряжение на ячейке и фильтр-прессном электролизере измеряли вольтмиллиамперметрами М2018.

Электросинтез метаниловой кислоты проводили следующим образом. В промежуточную стеклянную емкость Е-1 заливали предварительно приготовленный 10%-ный раствор серной кислоты, который насосом Н-1 подавали в анодную камеру электролизера Э-1 по замкнутому контуру. В промежуточную стеклянную емкость Е-2 заливали дистиллированную воду, а затем в нее загружали расчетные количества *м*-НСКБ, хлорида аммония и аммиачной воды до требуемой величины рН. Полученный исходный раствор *м*-НСКБ подавали насосом Н-2 в катодную камеру электролизера Э-1 по замкнутому контуру. Обеспечив циркуляцию растворов через электролизер Э-1, на последний подавали напряжение от выпрямителя тока и устанавливали силу тока, соответствующую требуемой плотности тока. Процесс электровосстановления *м*-НСКБ прекращали при полной конверсии исходного нитросоединения и промежуточно образующегося соответствующего гидросиламинопроизводного, по результатам их анализа.

В ходе электролиза полярографически и вольтамперметрически контролировали изменение концентрации исходного нитросоединения и продуктов реакции [8].

Концентрацию промежуточно образующейся гидросиламиносульфо кислоты бензола определяли вольтамперметрически на фоне 1 М раствора NaOH в дифференциальном режиме [8], а концентрацию *м*-АСКБ – методом диазотирования, считая на диазотирующиеся продукты с молекулярной массой 173 [1].

Выделение целевой *м*-АСКБ из раствора, полученного после электролиза, проводили его подкислением серной кислотой до рН реакционной массы 1.5–2.0 при температуре 75–80°C в термостатируемом аппарате, изготовленным из стекла, с рамной мешалкой. По окончании подкисления реакционную массу постепенно охлаждали до 50°C, а затем до температуры 20–22°C. При этой температуре и работающей мешалке давали выдержку в течение 2–2.5 ч до постоянной концентрации метаниловой кислоты в маточнике не бо-

лее 40 г/л. После фильтрации осадок метаниловой кислоты промывали дистиллированной водой, тщательно отжимали и анализировали методом диазотирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате предварительных исследований электрохимического поведения *м*-НСКБ методами полярографии, вольтамперметрии на СУ и электролиза при контролируемом потенциале, а также электролиза разбавленных растворов *м*-НСКБ в гальваностатическом режиме нами установлено, что электровосстановление *м*-НСКБ в *м*-АСКБ можно проводить как в слабокислой, так и в слабощелочной среде на фоне аммиачных буферных растворов на никелевом катоде с выходом метаниловой кислоты по веществу 92.8% и выходом по току 82.0%. В то же время в [6] показано, что высокие выходы *м*-аминосульфокислоты бензола по веществу и по току в серноокислых растворах на медном катоде достигаются лишь при низких плотностях тока (0.25 А/дм²) и малых концентрациях исходного нитросоединения (0.02–0.2 М). Причем с увеличением плотности тока, концентраций нитросульфокислоты бензола и серной кислоты эффективность восстановления резко снижается. Такой процесс не может представлять интерес для промышленного использования из-за низкой его производительности и больших энергозатрат, связанных с упаркой аминораствора на стадии выделения целевого продукта. В связи с этим было исследовано влияние концентрации *м*-НСКБ на выход метаниловой кислоты по веществу и по току в хлоридаммонийной и аммиачной буферной средах на никелевом катоде (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что электровосстановление *м*-НСКБ на никелевом катоде в аммиачной буферной среде (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с рН 7.5 с увеличением концентрации исходного нитросоединения от 0.2 до 1.2 М выход метаниловой кислоты по веществу уменьшается с 91.0 до 88.4%, а в хлоридаммонийном растворе (0.35 М NH₄Cl) наблюдается при этом более резкое снижение выхода по веществу, составляющее от 97.3 до 71.4%. Уменьшение выхода метаниловой кислоты по веществу в слабокислом растворе с увеличением концентрации *м*-НСКБ, вероятно, связано с затруднением дальнейшей конверсии гидросиламинопроизводного в *м*-АСКБ, вызванным побочным выделением водорода, на что, в частности, указывает более низкий выход по току в этих растворах. Так, при концентрации *м*-НСКБ 1.2 М выход метаниловой кислоты по току в аммиачном буферном растворе составляет 67.6%, а в хлоридаммонийном растворе – 40.0%.

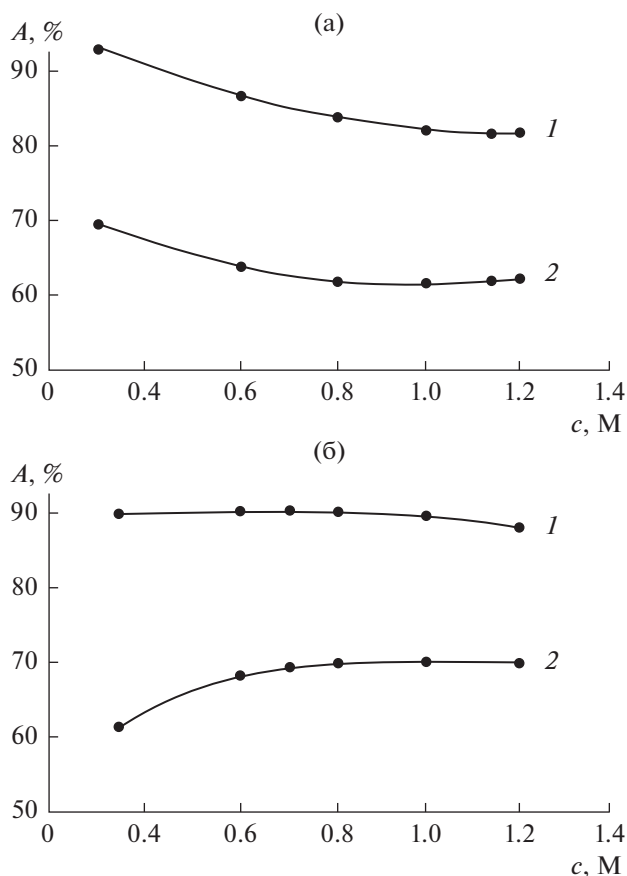


Рис. 2. Зависимость выхода *m*-АСКБ по веществу (1) и по току (2) от концентрации *m*-НСКБ в хлоридоаммонийном (0.35 М NH₄Cl) (а) и аммиачном буферном растворах (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с рН 7.5 (б). Плотность тока –10 А/дм², температура 55–60°С, катод – никель марки НЗ.

В аммиачной буферной среде (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с рН 7.5 при восстановлении *m*-НСКБ с концентрацией 1.2 М исследовано изменение концентраций исходных, промежуточных и конечных продуктов в ходе электролиза (рис. 3 и 4).

На рис. 3 приведены типичные циклические вольтамперограммы раствора, содержащего *m*-АСКБ, полученного в ходе электролиза в аммиачной буферной среде. При катодной развертке потенциала наблюдается пик восстановления исходной *m*-НСКБ (пик А с $E_p = -0.60$ В), а при анодной развертке потенциала от 0.0 В регистрируются соответствующие пики окисления *m*-гидроксиламиносульфо кислоты бензола (пик В с $E_p = +0.40$ В) и метаниловой кислоты (пик В с $E_p = +0.90$ В), образующихся в условиях препаративного электролиза.

Из рис. 4 видно, что концентрация исходной *m*-НСКБ до высокой степени превращения (около 80%) снижается линейно от количества пропу-

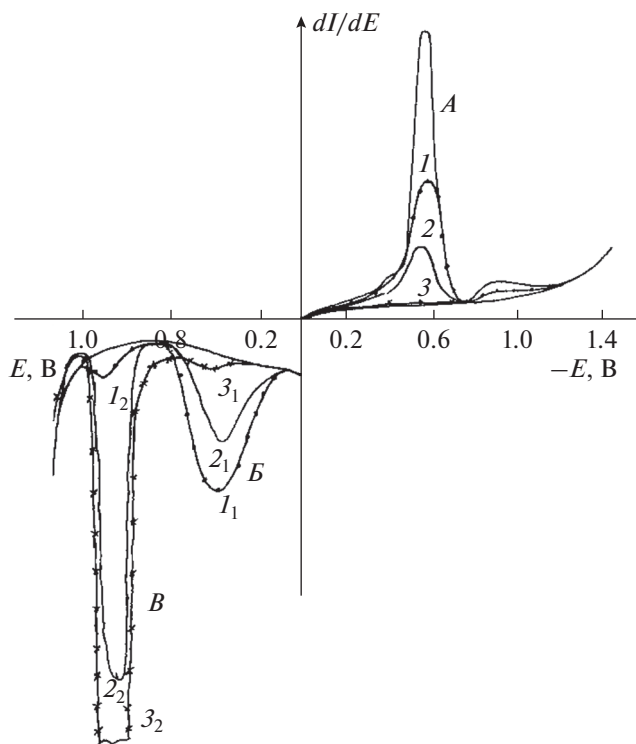


Рис. 3. Циклические дифференциальные вольтамперограммы восстановления *m*-НСКБ, снятые на СУ на фоне 0.1 М NH₄Cl в процессе электролиза. Время от начала электролиза: I₁, I₂, I₃ – 50 мин; 2, 2₁, 2₂ – 100 мин; 3, 3₁, 3₂ – 220 мин. Регистрация пика В осуществляется с чувствительностью прибора, в 10 раз меньшей, чем пиков А и В. Концентрация *m*-НСКБ –1.2 М, плотность тока –10.0 А/дм², температура 55–60°С, катод – никель марки НЗ, фон – аммиачный буферный раствор (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с рН 7.5.

щенного электричества, близкого к теоретическому (5.0 А ч). При этом на вольтамперограмме наблюдается уменьшение высоты пика А (рис. 3). Промежуточным продуктом реакции является соответствующая *m*-гидроксиламиносульфо кислота бензола, концентрация которой сначала увеличивается, достигает максимума, а затем медленно снижается (пик В на вольтамперограмме сначала увеличивается, а затем исчезает) в результате протекания побочной реакции – выделения водорода (кривая 4 рис. 4). Соответствующая *m*-нитрозосульфокислота бензола присутствует в реакционной смеси в следовых количествах [7, 8].

Конечный продукт реакции – *m*-АСКБ образуется с самого начала электролиза, но ее концентрация невелика. При дальнейшем протекании процесса, как видно из рис. 4, наблюдается резкое увеличение концентрации метаниловой кислоты в реакционной смеси, обусловленное дальнейшим восстановлением исходных и промежуточных продуктов (пик В на вольтамперограмме

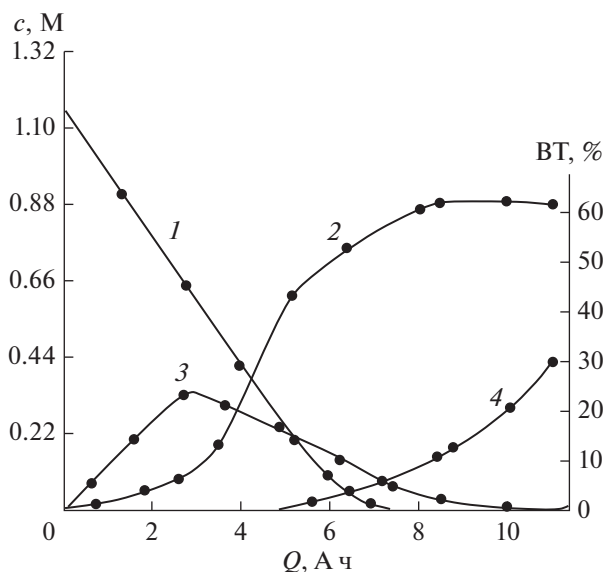


Рис. 4. Зависимость концентраций *m*-НСКБ (1), *m*-АСКБ (2) и *m*-гидроксиламиносуль-фонокислоты бензола (3), а также выхода водорода по току (ВТ) (4) от количества пропущенного электричества. Концентрация *m*-НСКБ — 1.2 М, температура 55–60°C, плотность тока — 10 А/дм², катод — никель марки НЗ, фон — аммиачный буферный раствор (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с рН 7.5.

увеличивается в ходе электролиза, а пики А и Б — уменьшаются рис. 3). При пропускании количества электричества, близкого к теоретическому (~5.0 А ч), повышение концентрации метаниловой кислоты в католите замедляется вследствие увеличения доли тока на выделение водорода. При этом выход водорода по току увеличивается с 8 до 30% (кривая 4 рис. 4).

Таким образом, в аммиачной буферной среде на никелевом катоде при плотности тока 10 А/дм² и температуре 55–60°C удается получать метани-

ловую кислоту с выходом по веществу около 90% и по току около 70%, подвергая восстановлению раствор *m*-НСКБ с концентрацией 0.8–1.2 М. Эти условия электролиза метаниловой кислоты, определенные с использованием электролизера, изготовленного из стекла, были апробированы на укрупненной лабораторной установке с фильтр-прессным электролизером. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что на укрупненной лабораторной установке достигаются результаты, близкие к данным, полученным в электролизере, изготовленном из стекла: выход по веществу натриевой соли метаниловой кислоты 93.8–94.0%, выход по току 54.5–60.2%, выход по выделению метаниловой кислоты из раствора 78.0–80.0%, энергоемкость процесса 10.2–11.3 кВт ч/кг и удельная производительность электролизера 0.36–0.40 кг/(м² ч) при плотности тока 10 А/дм² и температуре 60°C. Меньший выход по току на укрупненной лабораторной установке по сравнению со электролизером, изготовленным из стекла, 69.7–70.0%, вероятно, связан с низкой линейной скоростью католита — 0.06 м/с.

Разработанный препаративный электролиз метаниловой кислоты позволяет исключить твердые отходы в виде железного шлама, сократить количество сточных вод и стадии осаждения железных и кальциевых солей и фильтрации раствора, содержащего *m*-АСКБ, от железного шлама, а также стадию упарки раствора, содержащего *m*-АСКБ, и реагенты на эти стадии. К тому же, аммиачный буферный раствор (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с рН 7.5 более предпочтителен по сравнению с кислой средой [6], так как он менее коррозионно-активен, что упрощает выбор электродного и конструкционного материалов для электролизера, а также циркуляционных насосов и коммуникаций с арматурой. Электрохимически полученная метаниловая кислота в виде пасты соответствует требованиям ТУ 6-14-445-70.

Таблица 1. Результаты масштабирования электролиза *m*-АСКБ в аммиачном буферном растворе (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с рН 7.5 на укрупненной лабораторной установке: температура 55–60°C, плотность тока — 10 А/дм², катод — никель марки НЗ

Концентрация <i>m</i> -НСКБ, М	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Выход по выделению, %	Энергоемкость процесса, кВт ч/кг	Удельная производительность, кг/(м ² ч)
0.7*	89.4	46.6	74.0	16.0	0.30
0.7	94.0	54.5	78.0	11.3	0.36
1.0	94.0	58.0	80.0	10.6	0.38
1.2	93.8	60.2	79.5	10.2	0.40

* Фон: хлоридаммонийный раствор (0.3 М NH₄Cl).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что в хлоридноаммонийной и аммиачной буферной средах электросинтез *m*-АСКБ на никелевом катоде марки НЗ при плотности тока 10 А/дм² может осуществляться с концентрацией исходного нитросоединения 0.8–1.2 М с выходом метаниловой кислоты по веществу и по току около 90 и 70% соответственно.

2. В аммиачном буферном растворе (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с pH 7.5 на никелевом катоде марки НЗ в ходе электролиза исследована кинетика процесса электровосстановления исходного нитросоединения, промежуточного продукта – гидроксиламинопроизводного и образования целевой *m*-АСКБ.

3. Определены технологические параметры препаративного электросинтеза метаниловой кислоты на укрупненной лабораторной установке в аммиачном буферном растворе (0.4 М NH₄Cl + NH₄OH) с pH 7.5, обеспечивающие выход метаниловой кислоты по веществу 93.8–94.0%, выход по току 54.5–60.2%, выход по выделению метаниловой кислоты из раствора 78.0–80.0%, энергоемкость процесса 10.2–11.3 кВт ч/кг и удельную производительность электролизера 0.36–0.40 кг/(м² ч), при плотности тока –10 А/дм² и температуре 55–60°C.

4. Показано, что хлоридноаммонийные и аммиачные буферные среды для электросинтеза *m*-АСКБ более предпочтительны по сравнению с кислыми растворами, так как обеспечивают не только более высокие технико-экономические показатели процесса, но и могут использоваться для разработки промышленной технологии электросинтеза метаниловой кислоты.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожцов, Н.Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*, М.: Госхимиздат, 1955. 839 с. [Vorozhtsov, N.N., *The fundamentals of synthesis of intermediate products and dyes* (in Russian), M.: Goskhimizdat, 1955. 839 p.]
2. Венкатараман, К. *Химия синтетических красителей*, Л.: Госхимиздат, 1956. 803 с. [Venkataraman, K., *Chemistry of synthetic dyes* (in Russian), Leningrad: Goskhimizdat, 1956, 803 p.]
3. Ehrmann, K., Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminosulfonsäuren, Pat. 1233408 (BRD), 1967.
4. Свидченко, В.Ф., Николаев, Ю.Т., Сокольский, Д.В. Сульфиды платиновых металлов как катализаторы восстановления нитросоединений. *Журн. физ. химии*. 1973. Т. 47. С. 725. [Svidchenko, V.F., Nikolaev, Yu.T., and Sokolsky, D.V., Sulfides of platinum metals as catalysts for reduction of nitrocompounds, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 47, p. 725.]
5. Gait, R.J., Catalytic reduction of nitrobenzene sulfonic Acids. Pat. 1499589 (England), 1978.
6. Хомутов, Н.Е., Касатанова, И.В. Изучение электровосстановления натриевой соли нитробензол-*m*-сульфо кислоты на медном катоде. *Журн. прикладной химии*. 1961. Т. 34. С. 860. [Khomutov, N.E. and Kasatonova, I.V., Studies of electrical reduction of sodium salt of nitrobenzene-*m*-sulfonic acid on the copper cathode. *Russ. J. Appl. Chem.*, 1961, vol. 34, p. 860.]
7. Конарев, А.А. Электрохимический синтез Клевекислот. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1166. [Konarev, A.A., Electrochemical synthesis of Cleveacids, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 1160.]
8. Конарев, А.А. Способ определения ароматических нитросоединений и продуктов их восстановления. Пат. 2159424 (Россия). 2000. [Konarev, A.A., Method for detection of aromatic nitrocompounds and products of their reduction, Pat. 2159424 (Russia), 2000.]