

文章编号:1671-6833(2004)02-0007-04

间接电氧化制苯甲醛最佳工艺条件的研究

雒廷亮, 李 玉, 许庆利, 李竹霞, 刘国际

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 通过对间接电氧化制苯甲醛过程中电解温度、酸浓度原料摩尔浓度以及氧温度等因素进行考察, 得到了最佳工艺条件. 即电解条件为: 硫酸浓度 8.0 ml · L⁻¹, 温度 323 K; 甲苯氧化条件为: 硫酸浓度 8.0 ml · L⁻¹, 温度 333 K. 不仅使间接电氧化工艺中的电解与氧化两个阶段保持了酸浓度的一致, 而且使电解过程的电流效率增加了 13.22% 左右, 甲苯氧化反应的苯甲醛产率增加了 6.67% 左右.

关键词: 甲苯; 苯甲醛; 间接电氧化

中图分类号: TQ 244.1 文献标识码: A

0 引言

苯甲醛是重要的有机化工中间体, 广泛用于医药、香料、染料、农药等精细化工领域^[1]. 苯甲醛传统的化学生产方法污染严重, 流程长, 产品收率和纯度较低, 因而目前倾向于电化学法制备苯甲醛^[2~14]. 电化学法生产苯甲醛是采用具有氧化还原活性的电子载体如 Mn³⁺/Mn²⁺、Ce⁴⁺/Ce³⁺ 等作为氧化媒质, 在电解槽内将媒质氧化成高价态, 然后用高价态的媒质去氧化甲苯, 本身被还原为低价态后, 再返回电解槽进行氧化再生. 由于硫酸介质中的 Mn³⁺/Mn²⁺ 具有价廉易得、氧化活性和选择性高等优点, 因而得到了广泛研究, 但在甲苯间接电氧化制苯甲醛的工艺过程中, 对硫酸浓度有不同的要求, 即高酸度有利于甲苯氧化过程, 而低酸度则有利于氧化媒质的电解氧化再生^[8,13], 因此需要在电解与氧化过程之间进行酸度调节, 这不仅会造成工艺过程复杂化, 还会有部分稀酸排放, 造成环境污染. 通过在不同工艺条件下考察酸度对电解和氧化两个过程的影响, 发现通过调节电解温度、酸浓度、原料摩尔比、氧化温度等条件, 可实现电解和氧化酸度的一致.

1 实验方法

Mn²⁺ 的电解氧化: 将按设计配方配好的电解液倒入电解槽, 搅拌升温至预定温度后, 插入电极, 接通电源, 恒电流电解, 记录电流、电压. 并间

隔一定时间取样分析电解液中 Mn³⁺ 的含量, 计算电流效率. 电解完毕后, 取出电极并清洗.

甲苯的氧化: 将电解所得含 Mn³⁺ 的电解液与一定量的甲苯一起加入三口烧瓶中, 放入恒温水浴中搅拌反应. 反应过程中每隔一定时间, 分别取有机相(采用气相色谱分析, 外标法定量) 和无机相进行分析, 直到水相接近无色为止.

2 实验研究与结果讨论

2.1 硫酸锰的电解氧化条件

在无隔膜电解槽中进行硫酸锰的非均相电解, 由于温度和硫酸浓度不仅对电解液的黏度和 Mn³⁺ 的歧化反应有很大影响, 从而影响到电解过程的电流效率, 同时对后续的甲苯氧化过程也会产生较大影响, 因而确定最佳温度和酸度组合, 对整个工艺的优化有着至关重要的作用. 在初步实验^[9] 的基础上, 安排有交互作用的正交实验, 考察温度和硫酸浓度的交互作用, 结果见表 1.

表 1 温度和硫酸浓度对电流效率及电解产物的影响
Tab. 1 Effect of temperature and sulfuric acid density on current efficiency and product of electrolysis

实验号	温度/K	硫酸浓度/ (ml · L ⁻¹)	电流效率 /%	现象
1	303	6.88	77.92	无歧化
2	303	8.19	51.13	无歧化
3	323	6.88	76.84	严重歧化
4	323	8.19	77.13	无歧化

从表 1 中可以看出, 温度、酸度以及它们的交互作用对电解电流效率的影响都较大. 直接由实

验结果可知,低温低酸度和高温高酸度都可获得较高的电流效率(大于 77%)。而低温高酸度则电流效率大幅度下降。高温低酸度虽然从表面上看有较高的电流效率,但歧化现象显著,不易选用。出现高温高酸度、低温低酸度电解电流效率高的原因是酸度升高,溶液黏度增加, $MnSO_4$ 溶解度降低^[3],使得固相硫酸锰含量增加,易造成搅拌困难和 $MnSO_4$ 在电极上的粘附,从而导致浓差极化和析氧增加,电流效率下降。但若同时升高温度,可降低溶液黏度, $MnSO_4$ 的溶解度也提高,从而提高电流效率。根据温度和酸度对电解的交互作用,结合后续氧化反应的要求,选择和氧化反应一致的酸度进行电解,可以避免电解与氧化转换过程中的酸度调节,使间接电氧化工艺简化。

2.2 Mn^{3+} 氧化甲苯条件

Mn^{3+} 氧化甲苯的实验已有相关的研究^[2~13],为了寻求氧化的最佳工艺条件,确定氧化的最佳酸浓度以便对电解温度进行优化,在前人研究的基础上主要对氧化反应的原料配比、温度和酸浓度进行了研究。

2.2.1 原料比对氧化结果的影响

由于苯甲醛比较活泼,很容易进一步氧化生成苯甲酸。因而提高甲苯的含量,可以有效地将反应生成的苯甲醛萃取到有机相中,减少与 Mn^{3+} 进一步接触的机会,以避免深度氧化,但过高的甲苯含量又会给产品的分离带来更大的麻烦。因而原料的配比 $n(C_6H_5CH_3):n(Mn^{3+})$ 是否合适,会对甲苯氧化反应产率与效益产生较大的影响。在温度 333 K;硫酸浓度 $6.88\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;搅拌强度 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$;电解液体积 250 mL 的实验条件下的实验结果如图 1、图 2 所示。

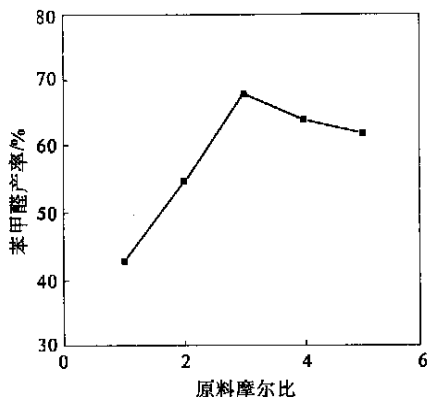


图 1 原料摩尔比对苯甲醛产率的影响

Fig.1 Effect of material mol ratio on acidum benzalcum productivity

从图 1 中可知,甲苯含量的增加,可以有效避免苯甲醛的深度氧化;但由图 2 发现,随着原料中

甲苯含量增加,甲苯的平均反应速率(因反应为间歇反应过程,反应速率随反应时间而变。因此,在相同的反应时间内的反应量除以该反应时间,即为平均反应速率)不仅没有增加,反而逐渐下降。这是因为在高速搅拌下,甲苯分散成微小的油滴,而随含量的增加,油滴直径变大,相界面减小,使反应速率稍有下降。从提高苯甲醛产率考虑,选择原料配比为 $n(C_6H_5CH_3):n(Mn^{3+})=2:1$,实际反应的理论配比为 1:4,因此甲苯远远过量。

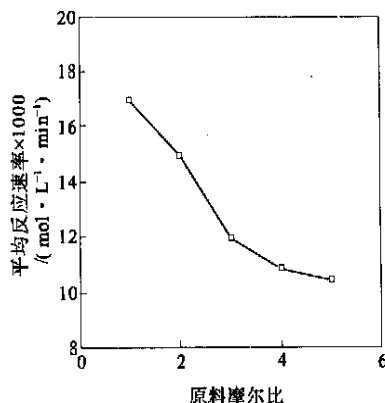


图 2 原料摩尔比对平均反应速率的影响

Fig.2 Effect of material mol ratio on average reaction rate

2.2.2 硫酸浓度对氧化结果的影响

硫酸介质浓度对氧化反应速率和苯甲醛的产率均有影响,它又是影响整个间接电氧化工艺的关键因素,在温度为 333 K、原料配比为 2:1、搅拌强度为 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、电解液体积为 250 mL 的实验条件下,硫酸浓度的实验影响结果见图 3、图 4。

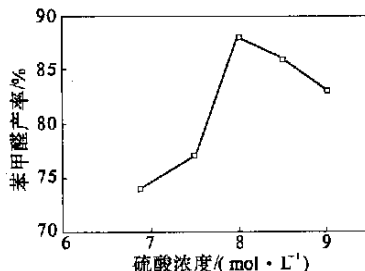


图 3 硫酸浓度对苯甲醛产率的影响

Fig.3 Effect of sulfuric acid density on acidum benzalcum productivity

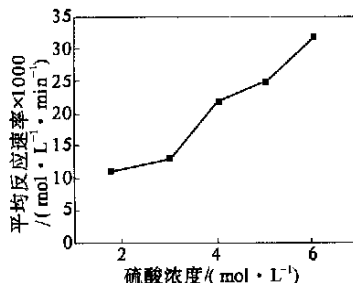


图 4 硫酸浓度对平均反应速率的影响

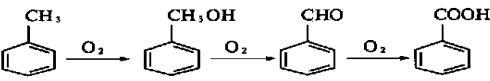
Fig.4 Effect of sulfuric acid density on average reaction rate

从图 3 中可见,随着硫酸浓度的提高,苯甲醛

的产率先上升,后又稍有下降;而图 4 则表明,反应速率随硫酸浓度的增加而增加.为了尽可能提高醛的产率,应选择适中酸度的电解液进行甲苯的氧化,综合实验结果,最佳酸浓度确定在 $8.0\sim 8.5\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.

2.2.3 温度对氧化结果的影响

从 Mn^{3+} 氧化甲苯的反应原理可知,该反应为三连串反应:



目的产物苯甲醛为反应中间产物,在一定条件下对应最高产率的温度称为最佳反应温度.在硫酸浓度为 $8.03\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ 、原料摩尔比为 $2:1$ 、搅拌强度为 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、电解液体积为 250 mL 的实验条件下,进行了温度的单因素影响实验,实验结果见图 5 与图 6.

图 5 表明,目的产物苯甲醛的产率随反应温度先升高后略有下降,但图 6 则表明,随反应温度升高,平均反应速率则随之升高.由 Arrhenius 方程知,温度升高,反应速率常数增加,因而提高了反应速率.另外,温度升高时,降低了溶液的黏度,改善了传质条件,也使反应速率增加,同时副反应的影响也变得显著.因此根据产率变化曲线确定最佳反应温度为 333 K 左右.

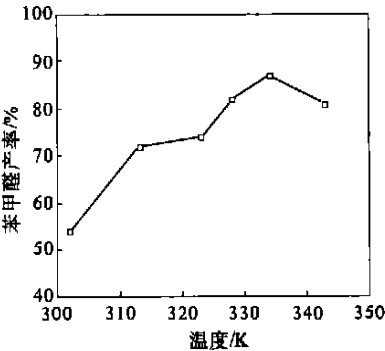


图 5 温度对苯甲醛产率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on acidum benzdicum productivity

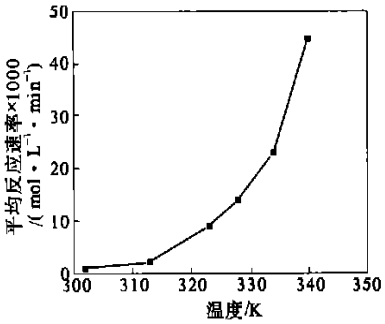


图 6 温度对平均反应速率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on average reaction rate

2.3 甲苯氧化酸浓度条件下的电解温度研究

因为电解温度与硫酸浓度之间存在交互作用,因此,为了保持电解与甲苯氧化酸浓度的一致,在实验得出的甲苯最佳氧化条件酸浓度 $8.0\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,进行温度对电解过程影响的单因素实验,以确定出最适宜的电解温度条件.实验结果见表 2.

表 2 温度对电流效率的影响

Tab. 2 Effect of temperature on current efficiency					
温度/K	313	318	323	328	333
电流效率/%	74.32	77.94	80.42	79.11	78.69
结果	无歧化	无歧化	无歧化	明显歧化	严重歧化

由表 2 可见,在给定酸度条件下,存在最佳的电解温度条件,温度高于 323 K 易发生歧化,温度低时电流效率低;同时温度降低时,槽电压也有升高趋势.因此确定最佳电解温度为 323 K .

2.4 相同硫酸浓度条件下最佳甲苯氧化与电解条件验证

在 MnSO_4 的浓度 $0.7\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $S_{\text{阴}}:S_{\text{阳}}$ 为 $1:7$ 、电流密度 $776\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 、硫酸浓度 $8.0\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 323 K 的条件下进行了电解,在硫酸浓度 $8.0\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 333 K 、原料配比为 $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3):n(\text{Mn}^{3+})=2:1$ 的最适宜条件下进行甲苯氧化.重复检验在流酸浓度保持一致的前提下,电解和氧化的结果.检验结果如表 3 所示.

表 3 最佳条件验证结果

Tab. 3 The optimum condition certification consequence					
实验次数	1	2	3	4	5
电流效率/%	80.42	80.13	80.72	80.56	81.01
苯甲醛产率/%	83.44	84.57	84.67	83.78	84.62

由表 3 可知,在上述最佳实验条件下,电解的电流效率可达 80.72% ,相应苯甲醛的产率为 84.67% (高于文献 [8] 中数据:电流效率 67.5% ,苯甲醛产率 78% ;文献 [10] 中数据:电流效率 65.58% ,苯甲醛产率 65.05%).

3 结论

通过对酸浓度对电解和氧化过程影响的考察,确定出了新的甲苯间接电化学制苯甲醛的最佳条件,使得电解与甲苯氧化反应均保持硫酸浓度在 $8.0\text{ ml}\cdot\text{L}^{-1}$,电解温度为 323 K ,氧化反应温度为 333 K .这不仅实现了电解和氧化两阶段的硫酸浓度的一致,同时使电解过程的电流效率增加了 13.22% ,甲苯氧化反应的苯甲醛产率增加了 6.67% .

参考文献:

- [1] 攀能延. 有机合成事典[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1992. 454, 510~511.
- [2] 吴鑫干, 尹娟娟, 胡在君. 苯甲醛的合成进展[J]. 精细石油化工, 2002, (4): 57~63.
- [3] 褚道葆. 非均相二步间接电解合成苯甲醛的研究[J]. 电化学, 1998, (1): 54~59.
- [4] 张积树. 甲苯间接电氧化制苯甲醛[J]. 精细化工, 1989, (6): 42~46.
- [5] 陶永新, 周礼花, 杨建男. 非均相电解氧化 $Mn(II)$ 及间接电合成苯甲醛[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(6): 597~600.
- [6] 张卫香, 邵学广, 张汉昌, 等. 苯甲醛系列化合物的电合成进展[J]. 化工进展, 2000, (4): 24~27.
- [7] 朱晨燕, 朱 宪. 苯甲醛绿色生产新工艺[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(5): 448~452.
- [8] 胡万里, 周 定, 秦天雄, 等. 间接电氧化制苯甲醛的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1994, 26(1): 59~62.
- [9] 李竹霞, 刘国际, 雒廷亮, 等. 不同硫酸浓度下 Mn^{3+} 氧化对氯甲苯反应动力学研究. 高校化学工程学报, 2001, 15(4): 387~392.
- [10] 王文英, 刘 伟, 丁克强, 等. 间接电氧化法合成苯甲醛[J]. 现代化工, 1996, (6): 33~35.
- [11] 张 彰, 朱 宪, 何 翔, 等. 间接电氧化法生产苯甲醛工艺研究[J]. 上海大学学报, 2001, 7(1): 73~76.
- [12] 胡万里, 周 定. 苯甲醛的电合成技术[J]. 精细石油化工, 1998, (3): 47~53.
- [13] 李竹霞, 刘国际, 雒廷亮, 等. Mn^{3+} 间接电氧化邻氯甲苯制邻氯苯甲醛[J]. 郑州工业大学学报, 1999, 21(1): 5~7.
- [14] WENDT H, SCHNEIDER H. Reaction kinetic and reaction techniques for mediated oxidation of methylenes to aromatic ketones[J]. J. Appl. Electrochem, 1986, 16: 134~146.

Optimum Process Investigation in Preparation of Benzaldehyde by Indirect Electrooxidation

LUO Ting-liang, LI Yu, XU Qing-li, LI Zhu-xia, LIU Guo-ji

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The optimum process condition is gained through studying all kinds of factors in preparation of benzaldehyde by indirect electrooxidation. The electrolysis condition is sulfuric acid concentration $8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and temperature 323 K . The condition of methylbenzene oxidation is sulfuric acid concentration $8.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and temperature 333 K . The above conditions not only make the two stages of electrolysis and oxidation in good agreement with acid concentration but also increase the current efficiency by about 13.22% and benzaldehyde yield by about 6.67% .

Key words: methylbenzene; benzaldehyde indirect electrooxidation