

文章编号:1007-6492(1999)04-0074-04

## Mn<sup>3+</sup> 间接电氧化邻氯甲苯制邻氯苯甲醛

李竹霞, 刘国际, 雒廷亮, 赵尧敏, 陈金钟

(郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 以硫酸为介质, 电解 MnSO<sub>4</sub>, 以制取 Mn<sup>3+</sup>, 将邻氯甲苯氧化为邻氯苯甲醛。通过电解氧化正交实验和 MnSO<sub>4</sub> 单因素实验, 得到了电解最佳条件, 优化条件下电流效率达 84.30%。通过有机氧化正交实验, 并结合工艺路线, 优选了最适宜氧化条件, 即硫酸浓度为 6.8 mol/L, 温度为 80 ℃, 原料配比为 1:3, 搅拌转速为 500 r/min。在此条件下, 醛产率达 90.63%, 反应速率为 6.183 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>。该工艺路线简单, 具有一定的工业应用价值。

**关键词:** Mn<sup>3+</sup>; 电解氧化; 间接电氧化; 邻氯苯甲醛

**中图分类号:** TQ 244.1 **文献标识码:** A

### 0 引言

邻氯苯甲醛是精细化工中的重要中间体, 主要用于医药和染料合成<sup>[1]</sup>。邻氯苯甲醛传统的生产过程中产生大量的有毒废液, 污染环境且流程复杂, 产率低。间接电氧化生产芳醛采用具有氧化还原性的高价态电解媒质在化学反应器中将含甲基芳烃氧化成芳醛, 媒质本身被还原成低价态, 返回电解槽中再电解成高价态。由于媒质循环使用, 只消耗了电能, 无污染排出, 符合当今环境友好工艺发展要求, 具有很好的应用前景。本文采用具有强氧化选择性的锰盐体系作为氧化剂, 用硫酸作介质进行邻氯甲苯的间接电氧化。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要实验仪器及试剂

电解用 HY1791 型直流稳压电源, 78-1 型磁力加热搅拌器, 自制无隔膜电解槽, 自制铅网电极(阳极有效面积为 46.4 cm<sup>2</sup>)。氧化反应在三口烧瓶中进行, LB801 恒温水浴控温。有机氧化产物在 GC-900 气相色谱仪上定性、定量(外标法), 用氢火焰离子检测器检测。

MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O(分析纯), 浓硫酸(分析纯), 邻氯甲苯(分析纯)。

#### 1.2 实验方法

电解氧化在自制无隔膜电解槽内进行, 加入 250 mL 配好的 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的混合溶液, 升温搅拌达到预定温度, 进行恒电流电解, 电解至理论电量时停止。取样用 Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 标准溶液滴定 Mn<sup>3+</sup>, 计算电流效率; 将 250 mL 电解液注入 500 mL 三口烧瓶中, 加入一定量的邻氯甲苯, 控温搅拌反应, 至溶液由紫色变为无色为终点; 分离有机相, 用气相色谱检测邻氯苯甲醛的含量; 计算邻氯苯甲醛的产率和反应速率。

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 Mn<sup>2+</sup> 电解氧化为 Mn<sup>3+</sup>

##### 2.1.1 Mn<sup>2+</sup> 电解氧化为 Mn<sup>3+</sup> 的正交实验

Mn<sup>2+</sup> 电解氧化为 Mn<sup>3+</sup>, 其中硫酸锰浓度、阴阳极面积比、电流密度、电解温度、硫酸浓度等对电解氧化反应均有影响。本文以电流效率为优化目标, 进行上述五因素四水平的正交实验, 结果见表 1。

分析正交实验结果, 根据极差, 可得出其优化工艺条件为: MnSO<sub>4</sub> 浓度 0.8 mol/L; 硫酸浓度 6.78 mol/L; 电解温度 30 ℃; 电流密度 750 A/m<sup>2</sup>; 阴阳极面积比 1:7。其中阴阳极面积比影响最大, 电流密度影响其次, MnSO<sub>4</sub> 浓度和硫酸浓度影响也较大, 温度影响较小。

收稿日期: 1998-08-20; 修订日期: 1999-09-22

基金项目: 1998 年度河南省杰出青年基金资助项目

作者简介: 李竹霞(1975-), 女, 河南省汝州市人, 郑州工业大学硕士研究生。

表1  $Mn^{2+}$  电解氧化为  $Mn^{3+}$  的正交实验结果

序号	$MnSO_4$ 浓度/ (mol/L)	阴阳极面积比	电流密度/(A/m <sup>2</sup> )	温度/℃	硫酸浓度/(mol/L)	电流效率/%
1 <sup>#</sup>	0.8(3)	1:2(2)	750(3)	60(4)	7.92(4)	82.79
2 <sup>#</sup>	0.8(3)	1:1(1)	1000(4)	50(3)	5.70(2)	60.87
3 <sup>#</sup>	0.8(3)	1:5(3)	500(2)	30(1)	4.59(1)	78.82
4 <sup>#</sup>	0.8(3)	1:7(4)	250(1)	40(2)	6.78(3)	75.56
5 <sup>#</sup>	1.0(4)	1:2(2)	1000(4)	30(1)	6.78(3)	73.62
6 <sup>#</sup>	1.0(4)	1:1(1)	750(3)	40(2)	4.59(1)	43.27
7 <sup>#</sup>	1.0(4)	1:5(3)	250(1)	60(4)	5.70(2)	51.65
8 <sup>#</sup>	1.0(4)	1:7(4)	500(2)	50(3)	7.92(4)	81.24
9 <sup>#</sup>	0.3(1)	1:2(2)	500(2)	40(2)	5.70(2)	78.56
10 <sup>#</sup>	0.3(1)	1:1(1)	250(1)	30(1)	7.92(4)	47.70
11 <sup>#</sup>	0.3(1)	1:5(3)	750(3)	50(3)	6.78(3)	85.56
12 <sup>#</sup>	0.3(1)	1:7(4)	1000(4)	60(4)	4.59(1)	71.10
13 <sup>#</sup>	0.6(2)	1:2(2)	250(1)	50(5)	4.59(1)	48.91
14 <sup>#</sup>	0.6(2)	1:1(1)	500(2)	60(4)	6.78(3)	52.78
15 <sup>#</sup>	0.6(2)	1:5(3)	1000(4)	40(2)	7.92(4)	69.45
16 <sup>#</sup>	0.6(2)	1:7(4)	750(3)	30(1)	5.70(2)	82.59
$K_1$	282.92	204.62	223.82	282.73	242.10	—
$K_2$	253.73	283.88	291.40	266.84	273.67	—
$K_3$	298.04	285.48	294.21	276.58	287.52	—
$K_4$	249.78	310.49	275.04	258.32	281.18	—
S	48.26	105.87	70.39	24.41	45.42	—

说明： $K_1, K_2, K_3, K_4$  分别代表对应各列 1,2,3,4 水平下的电流效率指标之和；S 代表极差。

2.1.2  $MnSO_4$  浓度对电解电流效率的影响

由于正交实验中  $MnSO_4$  浓度影响较大,且出现了较大的波动,因而做了  $MnSO_4$  浓度影响的单因素实验,结果见表 2。

表2  $MnSO_4$  浓度对电解电流效率的影响

$MnSO_4$ 浓度/ (mol/L)	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
电流效率/%	78.15	74.41	70.13	71.94	77.49	72.46

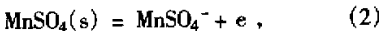
说明:电解条件为硫酸浓度为 6.82 mol/L;阴阳极面积比为 1:7;电流密度为 750 A/m<sup>2</sup>;电解温度为 30 ℃。

单因素实验发现,  $MnSO_4$  浓度影响仍出现上下波动的现象,这与不同浓度下的反应机理有关,在较低浓度下参与反应的  $MnSO_4$  是溶液中离子态的  $Mn^{2+}$  直接在电极上失电子<sup>[2]</sup>,反应机理同均相反应



在大于饱和溶解度<sup>[3]</sup>不高的情况下,既消除了浓差影响,又使溶液粘度增加不大,因而有较高的电流效率。实验中发现在较低浓度(0.3 mol/L)下,电解结束时溶液中已不存在固体,但随着溶液浓

度增加,较多的固相硫酸锰阻碍了离子态的  $Mn^{2+}$  与电极的接触,本身又未能在电极上直接反应,使电流效率下降。而在较高浓度下,固相中的硫酸锰也直接参与反应,文献[2]认为,除发生均相反应(式(1))外,还存在反应



随着  $MnSO_4$  浓度的进一步提高,溶液粘度增大,搅拌困难,固体易粘附在电极上,影响电极活性表面,使电流效率下降。

为达到一定的生产强度,缩小反应体积,降低设备投资,选择较高的硫酸锰浓度(0.7 mol/L)作为最佳电解浓度,并进一步验证了最佳实验条件,在浓度为 0.7 mol/L 的  $MnSO_4$  和浓度为 6.82 mol/L 的硫酸溶液中又做了重复实验,其他条件同上,电流效率为 84.30%。

2.2 邻氯甲苯氧化正交实验

硫酸浓度、温度、原料配比和搅拌强度等对有机氧化反应有很大影响。本文以反应速率和邻氯苯甲醛产率作为优化目标,做上述四因素三水平正交实验,结果见表 3。

表 3 有机氧化正交实验结果

序号	硫酸浓度/mol/L	温度/℃	原料配比	搅拌转速/(r/min)	反应速率/ ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	醛产率/%
1*	6(1)	60(1)	1:3(3)	500(2)	0.1065	86.27
2*	6(1)	70(2)	1:1(1)	350(1)	0.4058	48.16
3*	6(1)	80(3)	1:2(2)	650(3)	1.2380	61.69
4*	7(2)	60(1)	1:2(2)	350(1)	0.1635	73.52
5*	7(2)	70(2)	1:3(3)	650(3)	0.7463	65.99
6*	7(2)	80(3)	1:1(1)	500(2)	1.6324	37.73
7*	8(3)	60(1)	1:1(1)	650(3)	0.7609	45.14
8*	8(3)	70(2)	1:2(2)	500(2)	2.2812	70.30
9*	8(3)	80(3)	1:3(3)	350(1)	4.4192	58.36
$K_1$	1.7503	1.0309	2.7991	4.9885	—	—
$K_2$	2.5422	3.4333	3.6827	4.0201	—	—
$K_3$	7.4613	7.2896	5.272	2.7452	—	—
$S$	5.7110	6.2587	2.4729	2.2433	—	—
$K'_1$	196.12	204.93	131.03	180.08	—	—
$K'_2$	177.24	184.45	205.51	194.3	—	—
$K'_3$	173.28	157.78	210.62	172.82	—	—
$S'$	22.32	47.15	79.59	21.48	—	—

说明:1.原料配比指锰(III)和邻氯甲苯的摩尔比;

2.  $K_1, K_2, K_3$  分别代表对应各列 1, 2, 3 水平下的反应速率指标之和,  $K'_1, K'_2, K'_3$  分别代表对应各列 1, 2, 3 水平下的醛产率指标之和,  $S$  和  $S'$  分别代表指标反应速率和醛产率的极差。

由以上的实验结果可以看出,硫酸浓度和温度对反应速率和醛产率的影响相反。高温、高酸度对提高反应速率有利,且影响较大;而低温、低酸度有利于醛产率的提高,但酸度对提高醛产率影响不大。原料比对反应速率和醛产率的影响一致,邻氯甲苯加入量越大越好,但它对反应速率影响不大,对醛产率影响却很大。搅拌转速对反应速率和醛产率的影响不明显,对反应速率的影响表现为小转速好,可能是由于 9\* 实验高温、高酸度强烈影响造成的结果。综合考虑反应速率和醛产率,选择最优氧化反应条件为:硫酸浓度为 8 mol/L;反应温度为 80 ℃;原料配比为 1:3;搅拌转速为 500 r/min。

考虑到整个工艺路线的简化,在对反应速率要求不太高的情况下,可以选择和电解同样的酸度进行氧化反应。因而用最佳电解条件下电解液做硫酸浓度为 6.82 mol/L 时的氧化反应,反应温度为 80 ℃,原料配比采用 1:3,在 500 r/min 的搅拌转速下反应,结果反应速率为  $6.183 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,醛产率为 90.63%。

### 3 结论

(1) 通过实验得出了电解最佳条件:  $\text{MnSO}_4$

浓度为 0.7 mol/L;硫酸浓度为 6.78 mol/L;电解温度为 30 ℃;电流密度为 750 A/m<sup>2</sup>;阴阳极面积比为 1:7;电流效率 84.30%。有机氧化实验得出最适宜条件为:硫酸浓度为 6.8 mol/L;温度为 80 ℃;原料配比为 1:3;搅拌转速为 500 r/min。

(2) 选择电解氧化和有机氧化一致的硫酸浓度是可行的,避免了文献[4]报道中的调节酸度的工序,缩短了流程,降低了成本,具有良好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 赵尧敏,刘国际,李爱琴.邻氯苯甲醛制备方法研究进展[J].郑州工业大学学报,1998,19(增刊):140-143.
- [2] 胡万里.非均相电解  $\text{Mn}^{2+}$  的电极过程动力学研究[J].电化学,1998,4(3):273-279.
- [3] 天津大学化工教研室编.无机盐工业手册(上)[M].北京:化学工业出版社,1996.980.
- [4] 胡万里.电合成苯甲醛少废工艺及其动力学的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,1994.24-25.

## Indirect Electrooxidation of O - chlorotoluene to O - chlorobenzaldehyde Using $Mn^{3+}$ As Oxidant

LI Zhu - xia, LIU Guo - ji, LUO Ting - liang, ZHAO Yao - min, CHEN Jin - zhong

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

**Abstract:** The oxidation of o - chlorobenzaldehyde from o - chlorotoluene is conducted using  $Mn^{3+}$  in sulfuric acid as a mediator, and the  $Mn^{3+}$  is generated by electrolytic oxidation of manganous sulfate. The optimum conditions of electrolytic oxidation experiment are determined through the orthogonal tests and mono - factor optimization experiments of manganous sulfate, and current efficiency is 84.30%. Reaction conditions of organic oxidation are also optimized to obtain maximum oxidation yield for o - chlorobenzaldehyde and reaction rate through the optional test. The yield for o - chlorobenzaldehyde attains 90.63%, and the reaction rate is  $6.183 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . The process can be used in actual industrial production.

**Key words:**  $Mn^{3+}$ ; electrolytic oxidation; indirect electrooxidation; o - chlorobenzaldehyde

(上接 40 页)

## A Fast Algorithm of Quasi - block Triangular Equations on Hypercube

WANG Xia<sup>1</sup>, ZHAO Ling - ling<sup>2</sup>, ZHAO Wen - lian<sup>3</sup>, SHEN Wei - li<sup>4</sup>

(1. College of Mathematics, Physics & Mechanics, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Department of Mathematics, Zhoukou Teachers College, Zhoukou 466000, China; 3. Office of Architecture Design, Zhengzhou Educational Committee, Zhengzhou 450052, China; 4. Zhengzhou First Commercial Technology School, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** According to the topological property of hypercube and the hallmark of the problem to be solved, a fast algorithm to solve large quasi - block triangular equations is presented. Its time complexity and numerical experiment under PVM environment are conducted. The operational time and speedup on a few workstations are gotten. Compared with the shared memory multiprocess, the algorithm runs faster on hypercube.

**Key words:** hypercube; multiprocess system; PVM environment; speedup; shared memory