

文章编号 :1007-649X(2000)01-0005-03

铈离子间接电化学氧化邻氯甲苯制邻氯苯甲醛

刘国际,李应选,赵尧敏,雒廷亮,陈金钟

(郑州工业大学化工学院,河南 郑州 450002)

摘 要 :选择 $Ce^{4+}/Ce^{3+}-H_2SO_4$ 为氧化介质,由铈离子间接电化学氧化邻氯甲苯合成邻氯苯甲醛.分别研究了氧化反应温度、硫酸浓度、表面活性剂添加量等因素对目的产物邻氯苯甲醛的产率和反应速率的影响,得到较适宜的工艺条件为:氧化反应温度 348 K,硫酸浓度 6~7.5 mol/L,在无隔膜电解槽中进行铈离子电解氧化再生.槽电压 2.8~3.0 V,电流密度 69 mA/cm²,采用 PbO/Pb 电极,阴阳极面积比 1:2,硫酸浓度 3 mol/L,其电流效率 89.5%,电解收率 50.15%.

关键词 :间接电化学氧化;邻氯苯甲醛;邻氯甲苯;电解

中图分类号:TQ 244.1 文献标识码:A

邻氯苯甲醛作为重要的精细化工原料,其合成方法可分为化学合成和电化学合成.化学法合成工艺路线长,副产物多;“三废”严重;而电化学法具有选择性高,工艺简单,无“三废”等优点,近年来倍受关注^[1,2].本文以 Ce^{4+}/Ce^{3+} 为氧化介质^[3],用间接电化学法合成邻氯苯甲醛^[4].

1 实验

药品 :邻氯甲苯(分析纯)、硫酸铈、硫酸(分析纯);

仪器 :WYJ 直流电源、搅拌器、GC-900 型气相色谱、ZD-2 型自动电位滴定计.

氧化反应在三口烧瓶中使用 Ce^{4+} 氧化邻氯甲苯,将氧化反应后的无机相煮沸,用活性炭处理,在自制电解槽中进行无隔膜电解^[5],将 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} .

色谱分析条件:Φ3×3500 mm 不锈钢柱,固定相 GDX102,0.196×10³ nm,固定液 PEG20M,柱温 150℃,进样温度 220℃,检测器温度 190℃;采用色谱纯邻氯苯甲醛配标准样品,外标法做标准曲线.

Ce^{4+} 的浓度分析用 0.1 mol/L 的标准硫酸亚铁胺电位滴定; Ce^{3+} 浓度的分析通过测定 Ce^{4+} 的浓度 C_1 和铈离子的联合浓度 C_2 来得到.

2 氧化反应实验结果^[2]

邻氯甲苯氧化制邻氯苯甲醛连串反应为:邻氯甲苯→邻氯苯甲醛→邻氯苯甲酸.

平均反应速率 = 邻氯苯甲醛反应摩尔数 / (反应体积 × 反应时间).

本文就反应温度、硫酸浓度、表面活性剂添加量等对邻氯苯甲醛的产率和反应速率的影响进行了实验研究,分别讨论如下.

2.1 反应温度的影响

在硫酸浓度为 7.5 mol/L,表面活性剂加入量为 1.053 g/L 条件下,考察了反应温度对邻氯苯甲醛产率的影响,结果见表 1.

表 1 温度对产率的影响

实验号	温度/K	产率/%	反应速率/(10 ⁻⁵ mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)
1	357	63.0	110.8
2	353	77.8	91.3
3	348	89.2	47.1
4	343	83.7	26.8
5	339	78.4	11.3
6	333	74.7	3.8

由表 1 数据可以看出,反应温度的升高,目的产物邻氯苯甲醛的产率先升高,而后下降,存在一最大值;而反应速率则随之是一直增大.反应温度同邻氯苯甲醛产率存在一最大值现象和邻氯甲苯

收稿日期:1999-12-10,修订日期:2000-01-15

基金项目:1998 年度河南省杰出青年基金资助项目

作者简介:刘国际(1964-),男,河南省南阳市人,郑州工业大学教授,博士,主要从事化学反应工程方面的研究.

有机氧化的反应历程有关系,由于邻氯甲苯氧化反应是一个三连串反应,连串反应的特征就是对于中间产物存在最佳反应温度,这使得它的产率最高^[6]。实验得到的最佳温度范围在 348 K 左右。

2.2 硫酸浓度的影响

在反应温度 357 K,表面活性剂加入量为 0.5 g 下,考察了硫酸浓度对产率和反应速率的影响,结果见表 2。

表 2 硫酸浓度对产率和反应速率的影响

实验号	硫酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	产率/%	反应速率/(10 ⁻⁵ mol· L ⁻¹ ·min ⁻¹)
1	2.6	74.7	7.7
2	4.3	61.4	11.4
3	6.2	61.0	40.3
4	7.3	61.5	108.2

从表 2 中可以看出,随着硫酸浓度的增加,产率随之下降,但当硫酸浓度高于 4 mol/L 时,产率下降平缓。在硫酸浓度较低时,目的产物邻氯苯甲醛的产率较高,但由于此时反应速率太低,并不是最优条件。要获得有效的反应速率,硫酸浓度必须高于 6 mol/L。

2.3 表面活性剂的影响

在反应温度为 357 K,硫酸浓度为 7.6 mol/L 条件下,研究了阳离子表面活性剂十六烷基溴化铵(CTAB)浓度对产率和反应速率的影响,结果见表 3。

表 3 表面活性剂对产率和反应速率的影响

实验号	表面活性剂 浓度/(g/L)	产率/%	反应速率/(10 ⁻⁵ mol· L ⁻¹ ·min ⁻¹)
1	0	77.5	54.5
2	0.53	75.2	99.2
3	0.79	69.1	104.2
4	1.32	62.4	149.7
5	2.63	52.8	185.9
6	5.26	39.8	210.2

从表 3 中数据可以看出,随着表面活性 CTAB 浓度的提高,邻氯甲苯氧化反应速率提高。由于有机合成的有机氧化部分往往为液—液非均相反应,相接触面积是影响反应速率的一个重要因素。所以 CTAB 的加入使液—液相界面增大,其两亲性质在强烈搅拌下把有机原料邻氯甲苯带入无机相参与氧化反应,因此加快了反应速率^[6]。另外,随着表面活性剂加入浓度的增高,目的产物邻氯苯甲醛的产率有所下降。这是由于加入表面活性剂时,增加了副产物的生成,而且 CTAB 加入浓度越高,副产物含量也越高^[21]。

3 电解实验

影响 Ce³⁺ 电解再生的因素很多,其中最重要的是无机相中残余有机相浓度和支持电解质硫酸的浓度。对无机相中的固体,用丙酮和蒸馏水交叉洗涤,然后烘干;无机相中的液体,用两组活性炭吸收器串联处理,除去其中含的少量有机物。处理之后的无机相在自制的无隔膜电解槽中进行电解。槽电压 2.6~3.0 V;电解温度 293 K;电流密度 70 mA/cm²;电极材料:阴极为 Pb,阳极为 PbO₂/Pb;阴阳极面积比 1:2。

在不同的硫酸浓度下进行电解实验,结果见图 1、图 2(图 1 中,图例 B1M、D2M、F3M、H4M、J5M 分别代表硫酸浓度为 1、2、3、4、5 mol/L;图 2 中亦相同)。对于无隔膜电解 Ce³⁺,随着电解时间的增长,电流效率随之下降,电解收率也往往趋于一稳定值^[5]。这主要是由于电解再生的 Ce⁴⁺ 又回到阴极还原为 Ce³⁺ 的结果,使电解收率降低。

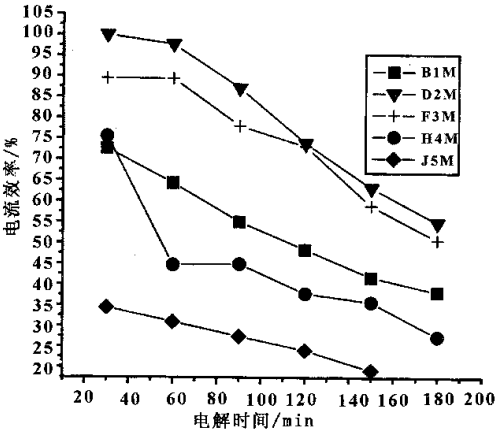


图 1 电流效率与时间的关系

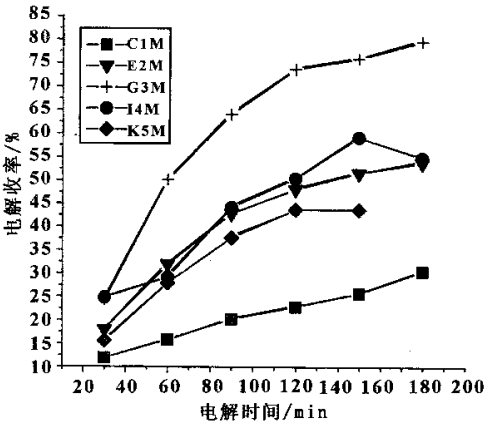


图 2 电解收率与时间的关系

由图 1 和图 2 可以看出,以电流效率和电解收率为联合优化目标,较适宜的硫酸介质浓度为 3 mol/L,此时电流效率为 89.46%,电解收率为 50.15%.

4 结论

本文对反应温度、硫酸浓度和表面活性剂添加量对邻氯甲苯氧化制邻氯苯甲醛的影响进行了研究,得出反应温度较佳范围在 348 K 左右,硫酸浓度应大于 6 mol/L;对氧化剂 Ce^{3+} 的电解再生进行了研究,得出较适宜条件为硫酸浓度 3 mol/L,相应的电流效率为 89.46%,电解收率为 50.15%.

参考文献:

- [1] 王光信.邻甲基苯甲醛的电合成[J].精细化工,1995,12(5):48-50.
- [2] 赵尧敏.间接电合成邻氯苯甲醛的研究[D].郑州:郑州工业大学,1999.19.
- [3] GAETANE Boulanger, DANIELE Duchaniele. Electrosynthesis of ortho- and para-chlorobenzaldehyde with Ce^{4+} mediator[J]. Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku,1994,62(12):1217-1234.
- [4] 赵尧敏,刘国际.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):140-134.
- [5] 陈延禧.电解工程[M].天津:天津科学技术出版社,1993.288-318.
- [6] 李作骏.多相催化反应动力学基础[M].北京:北京大学出版社,1990.

Indirect Electro-oxidation of O-chlorobenzaldehyde from O-chlorotoluene Using Ceric/Cerous

LIU Guo-ji, LI Ying-xuan, ZHAO Yao-min, LUO Ting-liang, CHEN Jin-zhong

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

Abstract: Indirect electro-synthesis of o-chlorobenzaldehyde from o-chlorotoluene was carried out by using ceric/cerous in sulfuric acid as an oxidative mediator. The effects of the temperature, the sulfuric acid concentration and the surfactant concentration on the reaction rate and selectivity of o-chlorobenzaldehyde were studied and the optimum conditions (the temperature is 348 K, the sulfuric acid concentration is 7.5 mol/L) were determined. The current efficiency is 89.5% and the yield of ceric ions is 50.2% in the electrolysis-cell.

Key words: indirect electro-oxidation; o-chlorobenzaldehyde; o-chlorotoluene; electrolysis