

对伞花烃及其裂解产物甲苯的间接电解氧化反应研究^{*}

毕良武¹, 刘先章¹, 赵振东¹, 许鹏翔², 储富祥¹

(1 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

2 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 在无隔膜电解槽中, Pb-Sb 合金为阳阴极, Mn^{2+} 电解氧化成 Mn^{3+} 的理想条件为: 极板面积比 (A_+/A_-) 为 5:1, 硫酸浓度为 5 mol/L, 阳极电流密度为 80 mA/cm², Mn^{2+} 浓度为 1 mol/L 左右, 温度在 25~35℃, 电量比值为 1:20, 此时电解电流效率在 60% 左右, Mn^{3+} 得率超过 70%。 Mn^{3+} 氧化对伞花烃得到的主要产物为对甲基苯乙酮和枯茗醛, Mn^{3+} 与对伞花烃摩尔比为 4:1 时, 氧化产物中枯茗醛的选择性相对较高, 对甲基苯乙酮和枯茗醛的得率分别为 55.19% 和 31.64%。 Mn^{3+} 氧化甲苯得到的主要产物为苯甲醛, 合适的氧化条件是 Mn^{3+} 与甲苯摩尔比为 1:6, 苯甲醛的得率为 73.67%。电解液经正己烷萃取和活性炭吸附可再生循环使用 8 次以上。

BILW

关键词: 对伞花烃; 甲苯; 间接电解氧化

中图分类号: TQ351.472

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2005)01-0005-05

STUDIES ON INDIRECT ELECTROLYTIC OXIDATIONS OF *p*-CYMENE AND ITS CRACKING PRODUCT—TOLUENE

BI Liang-wu¹, LIU Xian-zhang¹, ZHAO Zhen-dong¹, XU Peng-xiang², CHU Fu-xiang¹

(1 Institute of Chemical Industry of Forest Products CAF, Nanjing 210042, China)

2 Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Reasonable condition for electrolytic oxidation of Mn^{2+} to Mn^{3+} in a diaphragmless electrolytic cell using anodic and cathodic electrodes of Pb-Sb alloy are 5:1 area ratio of anode to cathode, 5 mol/L of sulfuric acid, 80 mA/cm² of anodic current density, 1 mol/L of Mn^{2+} , 25–35℃ of temperature, 1:20 of Coulomb ratio. Current efficiency is about 60%, and electrolytic yield is over 70% under the above condition. When the ratio of Mn^{3+} to *p*-cymene is about 4:1 (molar ratio), selectivity of cuminaldehyde in the oxidized products is relatively high. Yields of main oxidized products namely *p*-methyl acetophenone and cuminaldehyde are 55.19% and 31.64%, respectively. Suitable condition for oxidation of toluene by Mn^{3+} is that the ratio of Mn^{3+} to toluene is about 1:6 (molar ratio). Yield of benzaldehyde is 73.67%. The electrolytic liquor can be repeatedly used over 8 times by regeneration after extraction by *n*-hexane and adsorption by activated carbon.

Key words *p*-cymene; toluene; indirect electrolytic oxidation

为了增加松节油深加工的副产物——工业双戊烯的利用途径, 胡贵贤、毕良武等曾分别对工业双戊烯的脱氢和裂解反应进行过研究^[1-3], 得到脱氢主产物对伞花烃和裂解主产物甲苯。对伞花烃和甲苯的氧化产物——枯茗醛(即对异丙基苯甲醛)、对甲基苯乙酮和苯甲醛都是非常有用的香料或合成香料的中间体, 它们可以通过各种氧化方式制得, 其中被称作“绿色化学工艺”的电解氧化法, 因反应条件温和(常温常压)、节能环保、设备投资低、过程简单、易实现自动控制等因素, 越来越受到人们的重视, 已

* 收稿日期: 2003-12-29

作者简介: 毕良武(1966-), 男, 江苏盐城人, 副研究员, 博士, 主要从事天然产物化学及利用研究。

成为新世纪人类可持续发展的一个战略性研究和应用方向。

毕良武等已开展了对伞花烃等取代芳烃的直接电解氧化反应研究^[4-6],对反应条件、主副反应产物和反应过程有了基本认识。直接电解氧化反应一般需在支持电解质存在下才能进行,且电流密度较大,电流效率相对较低,能耗也较高。本研究使用的间接电解氧化法,则是以氧化还原电对(离子对)为媒质,先在电解槽中将低价态的离子氧化成高价态的离子,然后在化学反应器中利用高价态的离子氧化有机底物——对伞花烃和甲苯,得到对伞花烃和甲苯的氧化产物,化学氧化完成后产生的低价态离子再返回电解槽重新电解氧化,如此反复循环,实现对有机底物的氧化。此法的好处是电解氧化条件易控制,电流效率和氧化得率较高,电解液可以再生利用,理论上“零排放”。当前,间接电解氧化法存在的主要难题是如何保证电解液在反复循环使用的情况下,电流效率不发生大幅度的下降。

本研究选取方便易得的 Mn^{3+}/Mn^{2+} 离子对作为氧化还原电对, Pb-Sb 合金为电解用阳阴极材料,在无隔膜电解槽和硫酸介质中研究 Mn^{2+} 的电解氧化条件,研究 Mn^{3+} 氧化对伞花烃和甲苯的主副产物情况,并重点考察不同氧化配比对氧化反应的影响,最后对比分析不同净化手段对电解液再生的影响。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

对伞花烃(含量大于 95%)由工业双戊烯催化脱氢制得;甲苯(含量大于 98%)由对伞花烃催化裂解或工业双戊烯连续脱氢裂解制得;一水硫酸锰(AR 或 CP);硫酸(AR 或 CP);十六烷基三甲基溴化铵(AR);正己烷(AR)。

1.2 Mn^{2+} 的电解氧化

在自制的容积 500mL 无隔膜聚乙烯塑料电解槽中,配有机机械搅拌和电极插槽(阳阴极均为 Sb 含量 4%~6% 的 Pb-Sb 合金板,阳阴极间距为 60 mm),电解槽外用水浴控制电解液温度。将配好的不同浓度硫酸锰 硫酸电解液加到电解槽中,调节电解电流,在一定电流密度下边搅拌边电解。电解结束后取样,用硫酸亚铁铵标准溶液滴定分析 Mn^{3+} 含量,并计算电解得率和电流效率。

1.3 对伞花烃和甲苯的氧化

取 250mL 电解液,并补加硫酸,将电解液的硫酸浓度调整至 7 mol/L 左右,按一定配比分别加入不同量的对伞花烃或甲苯和 0.01~0.03 g 相转移催化剂十六烷基三甲基溴化铵,分别在 30~40 °C(对伞花烃)和 50 °C(甲苯)密闭系统中搅拌反应至电解液紫色消失。反应产物经正己烷(50 mL × 2)萃取和水洗(50 mL × 2),低温减压蒸馏去除溶剂,得到的氧化产物做 GC 和 GC-MS 分析。

1.4 测试仪器及分析方法

美国 Varian 公司生产的气相色谱仪(Varian CP-3380),色谱柱为 AT-1 毛细管柱(0.53 mm × 50 m),FD 检测器;柱温控制分别为:90 °C 保持 5 min,以 10 °C/min 升温至 250 °C 并保持 15 min,再以 40 °C/min 升温至 280 °C 并保持 10 min(对伞花烃氧化产物);100 °C 保持 5 min,以 8 °C/min 升温至 180 °C 并保持 15 min(甲苯氧化产物)。各组分含量的测定,采用峰面积归一化法。

美国 Varian 公司生产的气-质联用仪(Varian Saturn 2000R),色谱柱型号 CP-sil8 CB(0.25 mm × 30 m × 0.25 μm),柱温控制分别为:90 °C 保持 1 min,以 5 °C/min 升温至 200 °C 并保持 10 min,再以 40 °C/min 升温至 280 °C 并保持 10 min(对伞花烃氧化产物);60 °C 保持 3 min,以 6 °C/min 升温至 180 °C 并保持 10 min(甲苯氧化产物)。质谱条件为:EI-MS,离子阱温 150 °C,接口 280 °C,倍增器电压 1600 V,发射电流为 15 μA,扫描范围(m/z)40~650。样品经过干燥处理。成分鉴定主要依据质谱数据库(NIST 98 和 WILEY 7.0)进行自动比对。

2 结果与讨论

2.1 Mn^{2+} 电解氧化条件试验与分析

为了确定 Mn^{2+} 电解氧化的理想条件,设计了 6 因素(极板面积比、硫酸浓度、 Mn^{2+} 浓度、阳极电流

密度、电解时间和电解温度) 5 水平的 25 组正交试验, 由 Mn^{3+} 含量测定计算出每组试验条件下的电解得率和电流效率。通过分别对影响电解得率和电流效率各因素的评价, 首先确定了 Mn^{2+} 电解氧化的 3 项主要条件: 极板面积比 (A_+/A_-) 为 5:1, 硫酸浓度为 5 mol/L, 阳极电流密度为 80 mA/cm²。由于温度因素影响小, 可以选择室温下或电解温度自然波动范围内 (如 25~35 °C) 进行电解。另外, 在对影响电解得率和电流效率各因素的分析过程中, 发现 Mn^{2+} 的浓度以及电解时间两因素得出了相反的结论, 因此有必要固定其它条件, 重新做一组电解试验来综合评价电解的影响因素。

在近期的电解研究文献中, 经常引入“电量比”这个概念, 它是指实际电解电量与理论电量之比值, “电量比”可以消除电解时间与浓度高低的变化。由表 1 实验数据可以看出, Mn^{2+} 浓度在 0.70~1.10 mol/L 之间, 电量比值由 0.90 递增到 1.20 时, 电解电流效率逐渐降低的幅度很小, 都能维持在 60% 左右; 而电解得率随着电量比值的增大而大幅度地提高, 也就是与电解时间成正比, 电量比值达到 1.20 时, 电解得率大于 70%。用电量比值而不是电解时间来考察电解氧化反应, 较难出现电解得率大于 100%, 产生更高价锰的情况, 比考察电解时间更客观有效。

因此根据上述综合评价结果, 认为满意的电解条件为: 极板面积比 (A_+/A_-) 为 5:1, 硫酸浓度为 5 mol/L, 阳极电流密度为 80 mA/cm², Mn^{2+} 浓度为 1 mol/L 左右, 温度在 25~35 °C 之间, 电量比值为 1.20 (不以电解时间衡量, 当 Mn^{3+} 得率达到或超过 70% 时为电解终点)。

2.2 对伞花烃和甲苯氧化产物成分分析

表 2 列出了对伞花烃氧化产物的 GC-MS 分析结果, 其中对伞花烃、对甲基苯乙酮和枯茗醛为主要成分, 邻伞花烃和对甲基苯甲醛为次要成分。很明显, 对伞花烃为未反应的原料, 邻伞花烃为原料中难分离的杂质, 对甲基苯乙酮为对伞花烃分子中异丙基被 Mn^{3+} 氧化的产物, 枯茗醛为对伞花烃分子中甲基被 Mn^{3+} 氧化的产物。微量对甲基苯甲醛的存在, 可能与主要氧化产物对甲基苯乙酮进一步被氧化有关 (其中乙酰基上的甲基被氧化成羧酸并脱羧), 可能的反应过程见图 1。

表 2 也列出了 Mn^{3+} 氧化甲苯的氧化产物 GC-MS 分析结果, 检测到的成分比较简单, 除原料甲苯外, 就是苯甲醛。氧化副产物苯甲酸由于大部分溶解于水相中, 有机相中没有检测到。

2.3 不同氧化配比对对伞花烃氧化反应的影响

表 3 列出了氧化剂 Mn^{3+} 与对伞花烃不同配比条件下的反应结果。总体来看, 对伞花烃分子中的异丙基被氧化是主导反应 (选择性高), 甲基被氧化是次要反应 (选择性低)。增加 Mn^{3+} 的用量, 有利于提高反应转化率, 氧化产物总量也在同步提高; Mn^{3+} 的用量若增加太多, 无疑会增加电解氧化的负担, 使电解液的利用率降低。因此经综合考虑, 认为 Mn^{3+} 与对伞花烃的摩尔比为 4:1 时比较合适, 此时氧化产物中枯茗醛的选择性比较高。如果按枯茗醛和对甲基苯乙酮总得率计, 则 Mn^{3+} 与对伞花烃的摩尔比为 1:1 略好, 但此时对伞花烃反应转化率不高, 后处理时对伞花烃回收工作量较大。

表 1 不同 Mn^{2+} 浓度和电量比值的电解试验

Table 1 Electrolytic experiment on different concentration of Mn^{2+} and Coulomb ratio

Mn^{2+} 浓度 / (mol L ⁻¹) concn. of Mn^{2+}	电量比值 Coulomb ratio	电解得率 / % electrolytic yield	电流效率 / % current efficiency
0.70	0.90	56.26	62.59
	1.00	62.89	62.85
	1.10	68.98	62.59
	1.20	74.45	61.86
0.90	0.90	56.29	62.54
	1.00	61.92	61.92
	1.10	67.74	61.57
	1.20	73.97	61.64
1.00	0.90	54.49	60.54
	1.00	60.80	60.80
	1.10	66.63	60.57
1.10	1.20	71.13	59.28
	0.90	54.05	60.36
	1.00	59.74	59.74
	1.10	65.48	59.52
	1.20	70.38	58.96

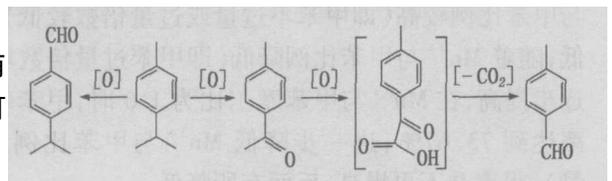


图 1 对伞花烃的间接电解氧化过程

Fig 1 Procedure of indirect electrolytic oxidation of p-cymene

表 2 对伞花烃和甲苯氧化产物 GC-MS 分析结果

Table 2 GC-MS analytical result of electrolytic oxidation products of *p*-cymene and toluene

项目 items	保留时间 /min retention time	质谱碎片 (相对强度 %) MS fragment (relative intensity)	分子式 molecular formula	化合物 compounds
对伞花烃 氧化产物 electrolytic oxidation product of <i>p</i> -cymene	4.19	134(48), 120(11), 119(100), 117(19), 1(34)	C ₁₀ H ₁₄	对伞花烃 <i>p</i> -cymene
	4.31	134(43), 120(11), 119(100), 117(20), 91(41), 77(10)	C ₁₀ H ₁₄	邻伞花烃 <i>o</i> -cymene
	4.96	120(48), 119(100), 91(93), 65(38), 63(16), 50(16)	C ₈ H ₈ O	对甲基苯甲醛 <i>p</i> -methyl benzaldehyde
	6.22	134(22), 120(10), 119(100), 91(60), 65(24)	C ₉ H ₁₀ O	对甲基苯乙酮 <i>p</i> -methyl acetophenone
	6.96	148(88), 147(21), 133(100), 119(49), 105(91), 103(30), 91(36), 79(35), 77(41)	C ₁₀ H ₁₂ O	枯茗醛 cuminaldehyde
甲苯氧化产物 electrolytic oxidation product of toluene	3.70	92(48), 91(100), 90(8), 65(6), 63(6)	C ₇ H ₈	甲苯 toluene
	7.91	106(32), 105(100), 78(12), 77(74)	C ₇ H ₆ O	苯甲醛 benzaldehyde

表 3 对伞花烃氧化反应试验结果

Table 3 Experimental result of oxidation of *p*-cymene

编号 No	$n_{Mn^{3+}} : n_{\text{对伞花烃}}$ $n_{Mn^{3+}} : n_{p\text{-cymene}}$	相对含量 relative content/%			转化率 % conversion	选择性 selectivity/%	
		对伞花烃 <i>p</i> -cymene	对甲基苯乙酮 <i>p</i> -methyl acetophenone	枯茗醛 cuminaldehyde		对甲基苯乙酮 <i>p</i> -methyl acetophenone	枯茗醛 cuminaldehyde
1	1:3	94.55	2.74	1.11	4.49	61.64	22.31
2	1:2	93.51	3.62	1.49	5.55	65.88	24.23
3	1:1	88.99	6.37	3.08	10.11	63.64	27.49
4	2:1	81.08	11.11	4.79	18.10	62.00	23.88
5	3:1	70.94	17.74	6.98	28.34	63.23	22.22
6	4:1	64.78	18.89	12.12	34.57	55.19	31.64
7	5:1	57.25	26.45	10.36	42.17	63.36	22.17
8	6:1	55.84	26.21	12.27	43.60	60.72	25.39

当然表 3 中试验号 5、6、7 和 8 的结果, 无论是对伞花烃的转化率还是枯茗醛和对甲基苯乙酮的选择性, 都好于 Kreh 等^[7-8]的报道。

2.4 不同氧化比对甲苯氧化反应的影响

表 4 列出了不同氧化配比情况下, 甲苯氧化反应结果。当 Mn³⁺ 与甲苯比例较高 (即甲苯不过量或过量倍数较低) 时, 苯甲醛得率较低; 随着 Mn³⁺ 与甲苯比例降低 (即甲苯过量倍数增加), 苯甲醛得率逐步提高, 在 Mn³⁺ 与甲苯摩尔比为 1:6 时, 甲苯氧化至苯甲醛的得率达到 73.67%; 进一步降低 Mn³⁺ 与甲苯比例 (即甲苯进一步过量), 得率并不再提高, 反而有所降低。

2.5 电解液再生方法对比分析

随着电解次数和氧化次数的增加, 不经净化处理的电解液直接循环使用, 电解效率会急剧下降, 这也是阻碍间接电解氧化法实现工业化的关键难题。分析引起电流效率下降的原因, 一般认为存在两个主要影响因素^[9-12]: 一是循环电解液中含有的有机物在电极上被氧化或被电解形成的 Mn³⁺ 氧化, 消耗电能, 导致电流效率下降; 二是循环电解液中含有的有机物在电极上形成一层覆盖膜, 因电极性能改变而使析氧增加, 导致电流效率降低。其中, 前一个因素影响更大。

根据上述分析, 认为去除电解液中的有机物是实现电解液循环再生的关键步骤。可以使用的去除有机物的方法有: 溶剂萃取法、活性炭吸附法或两种方法的综合使用等。溶剂萃取法可以使用的溶剂有: 轻质汽油、石油醚、正己烷、环己烷、苯、甲苯等, 本研究选取甲苯和正己烷作萃取溶剂。为比较不同

表 4 甲苯氧化反应结果

Table 4 Experimental result of oxidation of toluene

编号 No	$n_{Mn^{3+}} : n_{\text{甲苯}}$ $n_{Mn^{3+}} : n_{\text{toluene}}$	氧化得率 % yield
1	4:1	24.77
2	2:1	26.72
3	1:1	43.47
4	1:2	47.73
5	1:4	68.45
6	1:6	73.67
7	1:8	65.80
8	1:10	58.93

净化方法对电解液再生的影响, 选取了 5 种净化方案分别对电解液作单次净化处理, 其中: “甲苯”方案是指化学氧化后的电解液用甲苯萃取 (每 250 mL 电解液分别用 50 mL 甲苯萃取两次), 然后电解再生; “正己烷”方案是指化学氧化后的电解液用正己烷萃取 (每 250 mL 电解液分别用 50 mL 正己烷萃取两次), 然后电解再生; “活性炭”方案是指化学氧化后的电解液, 分出有机相和无机固相之后, 水相用活性炭 (每 250 mL 电解液中加 2.5 g 活性炭) 加热吸附有机杂质, 然后电解再生; “甲苯 + 活性炭”和“正己烷 + 活性炭”方案则分别是上述两种方案的叠加使用。对比研究显示, “正己烷 + 活性炭”净化方案效果最好, 然后依次为“甲苯 + 活性炭”、“活性炭”、“正己烷”和“甲苯”净化方案。在“正己烷 + 活性炭”方案中, 电解液连续循环再生 8 次仍保持较好的使用效果, Mn^{3+} 电解得率 (70% ~ 80%) 和电流效率 (55% ~ 60%) 均保持在较高的水平。

3 结论

3.1 选取 Pb-Sb 合金为阳阴电极, 在无隔膜电解槽和硫酸介质中, 可以将 Mn^{2+} 电解氧化成 Mn^{3+} 。 Mn^{2+} 电解氧化的理想工艺条件为: 极板面积比 (A_+/A_-) 为 5:1, 硫酸浓度为 5 mol/L, 阳极电流密度为 80 mA/cm², Mn^{2+} 浓度为 1 mol/L 左右, 温度在 25~35 °C, 电量比值为 1.2Q, 此时电解电流效率在 60% 左右, Mn^{3+} 得率超过 70%。

3.2 Mn^{3+} 氧化对伞花烃得到的主要产物为对甲基苯乙酮和枯茗醛, 当 Mn^{3+} 与对伞花烃的摩尔比为 4:1 时, 对甲基苯乙酮和枯茗醛的得率分别为 55.19% 和 31.64%; Mn^{3+} 氧化甲苯得到的主要产物为苯甲醛, 合适的氧化条件为: Mn^{3+} 与甲苯的摩尔比为 1:6, 苯甲醛的得率为 73.67%。

3.3 电解液经过再生净化处理, 可以多次反复循环使用。采用“正己烷 + 活性炭”净化方案, 电解液连续循环再生 8 次仍保持较好的使用效果, Mn^{3+} 得率 (70% ~ 80%) 和电流效率 (55% ~ 60%) 均保持在较高的水平。

参考文献:

- [1] 胡贵贤, 刘先章. 双戊烯加工利用的研究 ()——双戊烯的脱氢反应 [J]. 林产化学与工业, 1993, 13(4): 305-310.
- [2] 毕良武, 刘先章, 赵振东, 等. 对伞花烃催化裂解反应及其产物成分分析 [J]. 林产化学与工业, 2003, 23(1): 12-16.
- [3] 毕良武, 刘先章, 赵振东, 等. 工业双戊烯脱氢裂解反应及其产物分析 [J]. 化工时刊, 2003, 17(1): 30-33.
- [4] 毕良武, 刘先章, 王锦荣, 等. Evaluation on direct electrolytic oxidation of *p*-cymene [J]. 林产化学与工业, 2003, 22(2): 1-6.
- [5] 毕良武, 刘先章, 许鹏翔, 等. 取代芳烃电解氧化产物的 GC-MS 分析 (I) [J]. 分析测试学报, 2003, 22(4): 77-79.
- [6] 毕良武, 刘先章, 许鹏翔, 等. 对二甲苯直接电解氧化反应的研究 [J]. 化工时刊, 2002, 16(9): 23-26.
- [7] KREH R P, SPOTNITZ R M, LUNDQUIST J T. Mediated electrochemical synthesis of aromatic aldehydes, ketones and quinines using ceric methanesulfonate [J]. J Org Chem, 1989, 54(7): 1526-1531.
- [8] KREH R P, SPOTNITZ R M. Oxidation of organic compounds using ceric ions in aqueous methanesulfonic acid [P]. US Patent 4 639 298 1987.
- [9] COMM NELLIS C, GRÆSSEN C, PLATTNER E. Current efficiency losses in indirect electrochemical processing [J]. J Electrochem Soc, 1985, 132(1): 72-76.
- [10] COMM NELLIS C, PLATTNER E. Current efficiency losses in indirect electrochemical processing [J]. J Appl Electrochem, 1987, 17(6): 1315-1318.
- [11] VAZE A S, SAWANT S B, PANGARKAR V G. Indirect oxidation of *o*-chlorotoluene to *o*-chlorobenzaldehyde [J]. J Appl Electrochem, 1999, 29(1): 7-10.
- [12] TZEDAK B T, SAVALLA. Electrochemical regeneration of Ce() for oxidation of *p*-methoxytoluene [J]. J Appl Electrochem, 1997, 27(3): 589-597.