

文章编号: 1001-3555(2007)03-0229-04

电催化氧化制备苯甲醛的研究

许春红, 陈日耀, 郑曦, 耿亚敏, 陈震¹⁾
(福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 在超声波槽中电生成纳米金属氧化物, 继而以 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 或金属氧化物氧化还原电对作为媒介, 电催化氧化合成苯甲醛. 实验表明, 电流效率和苯甲醛的产率在超声的参与下有明显的提高, 优化了超声电解的条件. 在较高温度下反应时, 有利于提高生成苯甲醛的电流效率. 反应选择性较高, 苯甲醛产率可达 88.9%.

关键词: 超声波; 间接电氧化; 电催化反应; 苯甲醛

中图分类号: O643.32 O62 O646 **文献标识码:** A

苯甲醛是精细有机合成的重要原料^[1], 广泛应用于农药、医药、香料、染料等工业中. 传统的苯甲醛生产方法较多, 如水解法, 甲基氧化法等. 这些传统生产方法或是生产条件苛刻, 三废排放量大, 严重污染环境; 或是副反应多, 产品纯度低; 或是设备投资高, 限制了其发展. 采用电合成法生产苯甲醛, 可以克服化学合成法中的缺点, 生产过程污染少, 反应条件温和, 产率高, 并可有效地利用能源. 而间接电氧化法具有选择性好收率高的特点, 但电极材料为贵金属; 或媒质氧化甲苯反应时间太长; 或水相母液循环使用效率低实用价值不高, 也有前人选用铅作电极, $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$ 作媒介, 但无法解决 Mn(III) 歧化反应和电解质体积大的矛盾, 能量消耗大. 为了克服这些问题, 在前人做的基础上, 选用在超声波下以 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 为氧化媒介电合成苯甲醛, 并与 $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$; $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 作了比较, 获得较好的结果.

1 实验部分

1.1 主要仪器试剂

电解槽, AVATAR360 型红外光谱仪, 美国尼高力公司; DT-991L 数字万用表; DF1720SB5A 型直流稳压电源, 宁波中策电子有限公司; 超声波清洗仪器, PHILIPS-XL30ESEM; 755 型紫外—可见分光光度计. 1 mol/L MnSO_4 , PbSO_4 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , 苯甲醇, 苯甲醛, 乙醇, 以上试剂

均为分析纯.

1.2 间接电氧化苯制甲醛

阳极室与阴极室之间用 Nafion 膜分隔开, 阳极室内的电解液分别为的 MSO_4 ($\text{M} = \text{Mn}; \text{Pb}$) 或 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液及 10 mL 苯甲醇, 阴极室内的电解液为 H_2SO_4 , 将电解槽置于超声波清洗仪器中 (频率为 40 kHz), 不同温度下进行反应 1 h, 静置, 萃取, 减压蒸馏得到产物.

2 结果与讨论

2.1 反应机理

如图1所示, M^{2+} 在阳极被氧化为 MO_2 , 继而

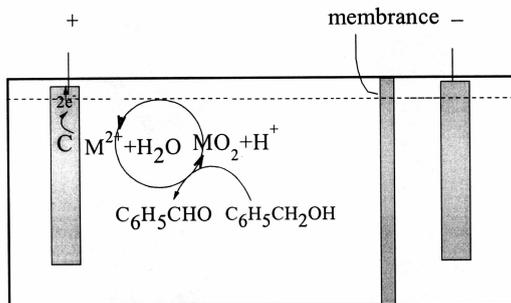


图1 不同氧化媒介间接电合成苯甲醛反应机理图

Fig. 1 Principle of selective oxidation of benzaldehyde alcohol to benzaldehyde $\text{M} = \text{Mn}; \text{Pb}$

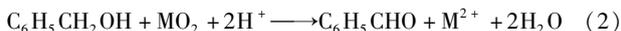
电生成的 MO_2 与苯甲醇进行后续反应, 将苯甲醇氧化成苯甲醛, 而自身又被还原为 M^{2+} , 反应方程式如下式所示.

收稿日期: 2006-06-20; 修回日期: 2006-09-01.

基金项目: 福建省教育厅项目 (JB05314).

作者简介: 许春红, 女, 生于 1982 年, 在读研究生.

1) 通讯联系人, E-mail: zc1224@publ.fz.fj.cn.



2.2 纳米 MnO₂ 的形貌观察

通常电解的 MnO₂ 会沉积在阳极表面, 在超声波的震荡下, 电生成的 MnO₂ 颗粒以极小的颗粒分散在阳极液中, 其粒径分布在几十纳米到几微米的范围内^[2]. 图 2 是阳极液的透射电镜照片. 如图所示, 纳米 MnO₂ 呈圆球形, 其中大颗粒为 40 ~ 50 nm, 而小颗粒为 10 ~ 20 nm.

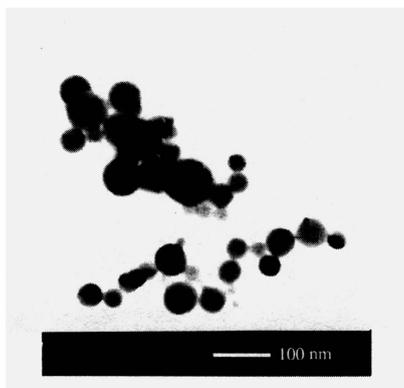


图 2 纳米 MnO₂ 的形貌观察图

Fig. 2 TEM images of MnO₂

2.3 液相产物 FTIR 表征

FTIR 测试结果在 1 675 cm⁻¹ 有个尖锐的振动吸收峰, 而 1 700 cm⁻¹ 左右无其它对称伸缩振动峰, 为 -CHO 的伸缩振动吸收峰^[3]. 产物的 FTIR 谱图与苯甲醛的标准谱图相一致的.

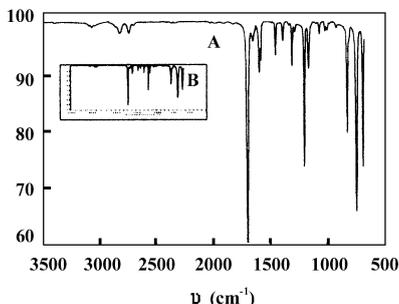


图 3 样品红外谱图

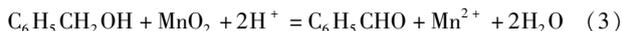
插图: 标样的红外谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of benzaldehyde

Inset: Standard table picture of benzaldehyde

2.4 温度的影响与化学反应的活化能

MnO₂ 的氧化活性随着温度的提高而增大, 因此在较高的温度下反应时, 反应的速度增大, 但生成的酸的量也随之增加. 若所用的 MnO₂ 和酸大过量时, 可将化学反应:



当作一级反应来研究. 则 c 为苯甲醇的浓度, c_0 为其初始浓度, t 为反应时间

$$-dc/dt = kc, \ln c/c_0 = -kt \quad (4)$$

再以 t 对 $\ln c$ 作图可求得反应速度常数 k (图 4). 从

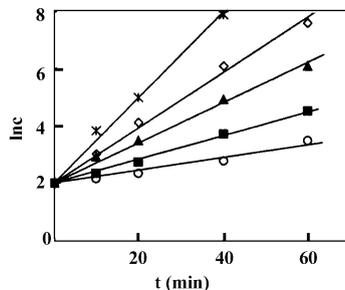


图 4 $\ln c$ - t 关系图

Fig. 4 The $\ln c$ - t curves in solution under various temperature (°C): ○: 50; ■: 60; ▲: 70; ◇: 80; *: 95 公式(5)

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (5)$$

求得该化学反应的活化能为 42.52 kJ (mol⁻¹) (图 5). 关根太郎^[4]曾求得二价锰在电极上氧化为二氧化锰时的电化学反应的活化能为 38.9 kJ (mol⁻¹). 由

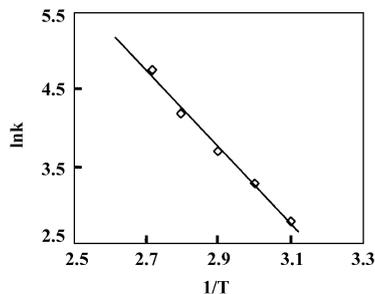


图 5 $\ln k$ - T^{-1} 关系曲线

Fig. 5 The $\ln k$ - T^{-1} curve in solution

此可见, 与电化学反应步骤相比, 后续化学反应是慢步骤, 因此提高后续化学反应的速度对提高该电催化反应的效率是很重要的.

2.5 反应温度对苯甲醛合成反应的影响

图 6 是电解槽中不同温度以 MnSO₄ - H₂SO₄ 为电解液, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 工作电极和对电极均为 Pt 电极, 测得 Mn²⁺/MnO₂ 的循环伏安曲线^[5]. 氧化峰电位为 1.23 V, 还原峰电位为 1.05 V, 与氧化还原电位表上的 Mn²⁺/MnO₂ 电位相一致, 说明进行着 Mn²⁺/MnO₂ 的氧化还原反应. 随着温度升高, 氧化电流明显增大. 表明 Mn²⁺ 氧化为 MnO₂ 速度随着温度升高而增大.

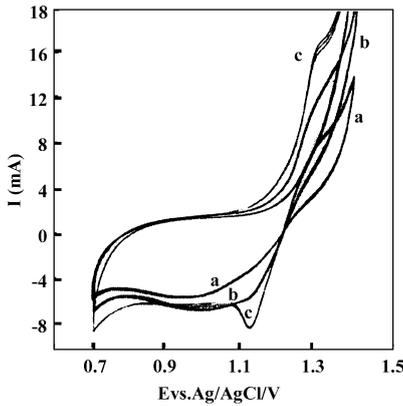


图6 不同温度下 Mn^{2+}/MnO_2 的循环伏安曲线
Fig. 6 Cyclic volt-ampere curves of at different temperature: a: 50 °C; b: 70 °C; c: 90 °C

表 1 MnO_2/Mn^{2+} ; PbO_2/Pb^{2+} ; Ce^{4+}/Ce^{3+} 做媒质时反应温度对苯甲醛合成反应的影响

Table 1 Influence of reaction temperature on synthesis benzaldehyde by using MnO_2/Mn^{2+} ; PbO_2/Pb^{2+} ; Ce^{4+}/Ce^{3+} electrolytic medium

Electrolytic system	MnO_2/Mn^{2+}					PbO_2/Pb^{2+}					Ce^{4+}/Ce^{3+}				
	50	60	70	80	95	20	30	40	50	60	20	30	40	50	60
Reaction temperatur(°C)	50	60	70	80	95	20	30	40	50	60	20	30	40	50	60
Reaction time (min)	60	60	50	50	40	60	40	40	30	30	60	40	40	30	30
Yield (%)	65.7	75.1	83.4	88.3	86.3	52.2	60.3	48.3	36.7	30.8	48.5	56.8	62.5	50.2	48.2

Cr^{3+} 电氧化的条件如表 2 所示.

由表2可知, PbO_2/Pb^{2+} ; Ce^{4+}/Ce^{3+} ; $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

表 2 MnO_2/Mn^{2+} ; PbO_2/Pb^{2+} ; Ce^{4+}/Ce^{3+} ; $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 电氧化

Table 1 Electro-oxidation of MnO_2/Mn^{2+} ; PbO_2/Pb^{2+} ; Ce^{4+}/Ce^{3+} ; $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

Electrolytic system	MnO_2/Mn^{2+}	PbO_2/Pb^{2+}	Ce^{4+}/Ce^{3+}	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ [7]
Electrode potential (V)	1.23	1.68	1.61	1.33
C(H_2SO_4) (mol/L)	1	0.5	0.5	2
Current denaity ($A \cdot cm^{-2}$)	10	10	10	10
Average cell voltage (V)	3.1	3.1	3.1	3.1
Current efficiency (%)	75.2	70.1	71.8	93.1
Yield (%)	88.9	60.3	62.5	75.6

Cr^{3+} 具有较高的氧化电位, 易将苯甲醇进一步氧化成苯甲酸^[8,9], 故苯甲醛的产率较低. 相比之下, MnO_2/Mn^{2+} 氧化还原电位相对较小, 反应条件温和, 不易将苯甲醇氧化成苯甲酸, 具有良好的选择性, 故产率较高, 且与 Pb, Cr 重金属元素相比, Mn 元素是一种毒性较小的环保材料.

程中循环使用, 无须进一步的活化处理, 是绿色的环保工艺, 并与不同氧化媒介作比较, 获得较好的结果, 以该工艺将苯甲醇氧化为苯甲醛, 选择性较高, 产率可达到 88.9%.

参考文献:

[1] Bazier M M. *J. Appl. Electrochem.* [J], 1980, **10**: 285 ~ 290
 [2] Ravichandran C, Noel M, Anantharaman P N. *J. Appl. Electrochem.* [J], 1994, **24**: 965 ~ 969
 [3] Zhou Ding, Sun Zhirong, Hu Wanli. *Wat. Sci.*

3 结 论

本实验在超声波下, 以 Mn^{2+} 为电生成的纳米 MnO_2 为氧化媒介, 不附着在电极上, 且在反应的过

- Tech.* [J], 1996, **34**(10) : 113 ~ 120
- [4] Fujishima S(藤岛昭)著, Chen Zhen(陈震), Yao Jian-Nian(姚建年)译. *Electrochemistry method* (电化学测定方法) [M], Beijing Publishing house Press, Beijing, 1995: 356
- [5] Zhu Dao-bao(褚道葆), Zhou Xing-fu(周幸福), Lin Chang-jian(林昌健), *et al. Chem. Engineer Chin. Univer.* (高校化学学报) [J], 2000, **21**(1) : 133 ~ 135
- [6] Li, Zhu-xia(李竹霞); Liu, Guo-ji(刘国际); Chen Jin-zhong(陈金钟). *Chem. Engineer Chin. Univer.* (高校化学工程学报) [J], 2001, **15**(4), 387
- [7] Kan Xian-wen(阚显文), Tao Hai-sheng(陶海升), Du Jun(杜俊), *et al. Chin. J. Org. Chem.* (有机化学) [J], 2003, **23**(11) : 1 282 ~ 1 285
- [8] Ogumi Z, Mizoe T, Zhen C, *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn* [J], , 1990, **63**: 3 365
- [9] Chen Zhen(陈震), Chen Ri-yao(陈日耀), Wu Ying(吴颖). *J. Mol. Catal.* [J], 1995, **9**(5) : 387 ~ 392

Electro-catalytic Synthesis of Benzaldehyde Using Electro-oxidation Nano MnO₂ as Mediator

XU Chun-hong, CHEN Ri-yao, ZHENG Xi, GENG Ya-min, CHEN Zhen

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Benzaldehyde was synthesized from benzaldealcohol using MnO₂/Mn²⁺ or PbO₂/Pb²⁺, Ce⁴⁺/Ce³⁺, Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ as the oxidant by indirect electrooxidation. Ultrasound was used in the electrolysis process. The experimental results indicated that the current efficiency of electrolysis and the yields of benzaldehyde were promoted under ultrasound irradiation. The increasing of reaction temperature enhanced both of the reaction rate for benzaldehyde and current efficiency. Yield of benzaldehyde was up to 88.9%.

Key words: Ultrasound; Electro-oxidation; Indirect electrooxidation; Benzaldehyde