

1998-02-28

## A Study on Heterogeneous Indirect Electrosynthesis of Benzaldehyde

Daobao Chu

Changjian Lin

Huashui Lin

Jianguang Tan

---

### Recommended Citation

Daobao Chu, Changjian Lin, Huashui Lin, Jianguang Tan. A Study on Heterogeneous Indirect Electrosynthesis of Benzaldehyde[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(1): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.2677

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss1/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 非匀相二步间接电解合成苯甲醛的研究

褚道葆\*

(安徽师范大学有机化学研究所 芜湖 241000)

林昌健 林华水 谭建光

(厦门大学化学系 厦门 361005)

**摘要** 用循环伏安法、极化曲线法和电解制备研究了 $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  媒质非匀相二步间接电氧化甲苯合成甲醛过程, 提出克服电流效率下降的电解液和化学反应液“双循环法”, 可保持电流效率在 88% 以上

**关键词** 间接电氧化, 苯甲醛, 甲苯,  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ , 循环伏安

苯甲醛是医药、染料、香料等精细化学品的重要中间体, 目前工业上应用的化学合成法收率低、污染环境严重。间接电化学氧化法具有许多优点<sup>[1]</sup>, 尤其是二步(ex-cell)间接电氧化法具有更好的工业应用前景, 引起各国学者相继开展了大量研究<sup>[2-14]</sup>。间接电解氧化甲苯合成苯甲醛常用的氧化还原媒质(redox mediator)有 $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ ,  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ ,  $Co^{2+}/Co^{3+}$ , 其中 $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  在硫酸介质中具有较高的电流效率, 但经过数次循环后, 电流效率大幅度下降<sup>[5, 10-12]</sup>, 而且电化学反应和化学反应对硫酸浓度的要求恰好相反<sup>[11]</sup>。化学反应的高转化率需要高浓度硫酸, 而电化学反应的电流效率则随着硫酸浓度的增加而下降<sup>[13, 14]</sup>。此外, 由于 $MnSO_4$  的溶解度在酸性介质中较小且随着酸性增强大幅度下降, 匀相电解时 $Mn^{2+}$  盐的浓度很低, 电解液的体积过于庞大。为了克服上述缺点, 我们将化学反应液和电解液各自独立循环, 采用低酸度非匀相电解氧化 $Mn^{2+}$  为 $Mn^{3+}$ , 高酸度化学氧化甲苯为苯甲醛, 并通过循环伏安法极化曲线法和电解制备对非匀相间接电氧化甲苯为苯甲醛的过程进行了详细研究, 探讨了影响电流效率和化学反应收率的主要原因

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

化学试剂:  $MnSO_4 \cdot H_2O$ 、 $H_2SO_4$ 、甲苯、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)均为 AR 级

电化学测量仪器: 8511A 型恒电位仪, 3086 型 X-Y 函数记录仪; 电解和化学反应用仪器为: 8511B 型恒电位仪, 二室离子膜电解槽, 超级恒温槽, 带回流装置的三口玻璃反应器, 真空过滤器, 油水分离器

### 1.2 实验方法

循环伏安和极化曲线研究均采用三电极体系, 工作电极和对电极均为 Pt, 参比电极为

本文 1997-06-26 收到; 安徽省教委科研基金资助项目

\* 通讯联系人

SCE  $Mn^{2+}$  的电解氧化阴、阳极均采用 Ti/Pt 电极, 电极面积  $25\text{ cm}^2$ , 电解槽用阴离子交换膜分隔成阴、阳极室, 体积  $160\text{ ml}$ , 阳极液为  $MnSO_4$  浆状  $H_2SO_4$  溶液, 通  $N_2$  搅拌, 阴极液为稀  $H_2SO_4$  溶液, 控制电流电解, 电解结束后阳极液经真空抽滤, 滤饼供化学反应用, 滤液作循环电解用

甲苯化学氧化在  $500\text{ ml}$  三口玻璃反应器中进行, 将电解得到的  $Mn_2(SO_4)_3$  滤饼溶解在  $60\%$   $H_2SO_4$  溶液中, 通  $N_2$  保护, 恒温槽控制温度, 加入相转移催化剂 (CTAB) 和过量甲苯, 反应至紫色褪去, 反应结束分出  $MnSO_4$  固体, 供电解再生用, 溶液分出有机层并经  $10\%$   $NaHCO_3$  中和, 水洗后作含量分析, 水层作化学反应循环用

电解产物含量分析采用硫酸亚铁铵标准溶液标定, 以二苯胺磺酸钠为指示剂, 并按下式求出电流效率 (CE):  $CE = \frac{Mn^{3+}}{It} \times 26.8 \times 100\%$ .

苯甲醛含量采用气相色谱分析测定

## 2 结果和讨论

### 2.1 非匀相体系的循环伏安行为和阳极极化曲线

以 Pt 为电极, 在不同浓度  $H_2SO_4$  溶液中  $MnSO_4$  非匀相

体系的循环伏安行为如图 1 所示. 在含有  $2.6\text{ mol/L}$   $MnSO_4$  的  $3.0\text{ mol/L}$   $H_2SO_4$  溶液中和含有  $1.6\text{ mol/L}$   $MnSO_4$  的  $5.0\text{ mol/L}$   $H_2SO_4$  溶液中, 峰电流  $I_{pa}$  和  $I_{pc}$  均达到较高数值 (图 1 中曲线 a 和 b), 表明有更多的电活性物参与电极反应; 而在较高浓度  $H_2SO_4$  溶液中,  $I_{pa}$  和  $I_{pc}$  均大幅度下降 (图 1 中曲线 c 和 d), 这是由于  $MnSO_4$  在高浓度  $H_2SO_4$  溶液中溶解度很低, 导致参与电极反应的电活性物大量减少所致. 研究表明,  $H_2SO_4$  浓度较低有利于电极反应的进行, 但也不是越低越好, 从图 1 中可以看出, 当  $H_2SO_4$  浓度降为  $3.0\text{ mol/L}$  时的峰电流与  $5.0\text{ mol/L}$  时的峰电流相比, 几乎没有变化. 在低浓度  $H_2SO_4$  中  $Mn^{3+}$  不稳定, 容易发生歧化反应:  $2Mn^{3+} + 2H_2O = Mn^{2+} + MnO_2(S) + 4H^+$ , 当  $H_2SO_4$  浓度小于  $3.0\text{ mol/L}$  时, 歧化反应的速度明显加快, 所以对实际电解体系, 保持较高浓度的  $Mn^{2+}$  和适当的酸度, 有利于提高  $Mn^{3+}$  生成的电流效率.

图 2 为不同  $H_2SO_4$  浓度的  $MnSO_4$  非均相体系的阳极极化曲线, 各种情况均出现极限电流, 表明电极反应过程受扩散控制<sup>[3]</sup>. 于高浓度  $MnSO_4$  和较低浓度的  $H_2SO_4$  介质中, 扩散电流明显增大 (图 2 中曲线 a 和 b), 表明此际电极反应受扩散控制的程度较小.

### 2.2 循环方式对电极反应的影响

对二步 (ex-cell) 间接电解氧化合成苯甲醛过程, 如采

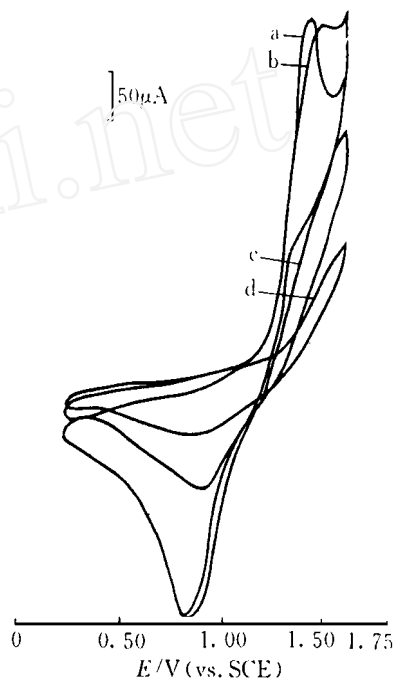


图 1 在不同浓度  $H_2SO_4$  溶液中,  $MnSO_4$  非匀相体系的循环伏安行为

Fig. 1 Cyclic voltammograms of heterogeneous  $MnSO_4$  in different concentration of  $H_2SO_4$  solution

- a)  $3.0\text{ mol/L}$   $H_2SO_4$ ,  $2.6\text{ mol/L}$   $MnSO_4 \cdot H_2O$   
 b)  $5.0\text{ mol/L}$   $H_2SO_4$ ,  $1.6\text{ mol/L}$   $MnSO_4 \cdot H_2O$   
 c)  $8.5\text{ mol/L}$   $H_2SO_4$ ,  $0.6\text{ mol/L}$   $MnSO_4 \cdot H_2O$   
 d)  $15.0\text{ mol/L}$   $H_2SO_4$ ,  $0.3\text{ mol/L}$   $MnSO_4 \cdot H_2O$

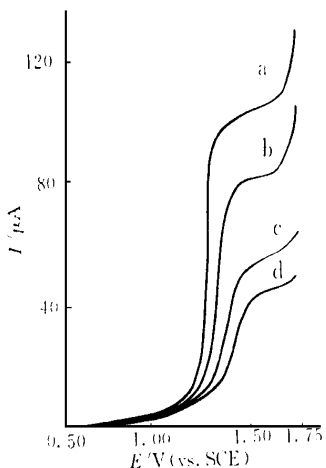


图 2 非匀相体系的阳极极化曲线

Fig 2 Anodic polarization curves for heterogeneous  $MnSO_4$  in  $H_2SO_4$  electrolyte:

- a) 3.0 mol/L  $H_2SO_4$ , 2.6 mol/L  $MnSO_4 \cdot H_2O$
- b) 5.0 mol/L  $H_2SO_4$ , 1.6 mol/L  $MnSO_4 \cdot H_2O$
- c) 8.5 mol/L  $H_2SO_4$ , 0.6 mol/L  $MnSO_4 \cdot H_2O$
- d) 15.0 mol/L  $H_2SO_4$ , 0.3 mol/L  $MnSO_4 \cdot H_2O$

用电解液和化学反应液全部循环(所谓的单循环),因在化学反应后循环再生  $Mn^{3+}$  的电解液中,由于少量有机物的带入,将对后续电极反应产生不利影响,造成电流效率的大幅度下降<sup>[5]</sup>。图 3 示出非匀相体系新鲜电解液和经化学反应循环后电解液的循环伏安行为,如图,采用“单循环法”,经一次化学反应后循环再生  $Mn^{3+}$  的电解液,其  $I_{pa}$  和  $I_{pc}$  均明显低于新鲜电解液的  $I_{pa}$  和  $I_{pc}$  (图 3 中曲线 3),表明带入的有机物降低了电极反应活性。然而当将电解液和化学反应液分别进行循环(所谓的“双循环”)时,则经化学反应后循环再生  $Mn^{3+}$  的电解液,其  $I_{pa}$  和  $I_{pc}$  均与新鲜电解液的  $I_{pa}$  和  $I_{pc}$  相近(图 3 中曲线 1 和 2),表明采用“双循环”法,带入电解液中的有机物极少,从而能保护电极反应的活性。“双循环法”对保持  $Mn^{3+}$  再生的电流效率是一种有效途径。

### 2.3 影响 $Mn^{3+}$ 再生电流效率(CE)的主要因素

1)  $MnSO_4$  浓度和  $H_2SO_4$  浓度的影响

以 Ti/Pt 作离子膜电解槽的阴、阳电极,分别于不同浓度的  $MnSO_4$  和不同浓度的  $H_2SO_4$  条件下进行电解,结果表明,  $MnSO_4$  浓度在 1.2~2.4 mol/L 之间均能得到较高的电流效率(CE > 90%),  $MnSO_4$  浓度过低,扩散进程跟不上快速的电极反应,浓度过高,电解液粘度增高,生成的  $Mn_2(SO_4)_3$  不易离开电极表面,阻碍了  $MnSO_4$  在电极上的反应,结果都会带来电流效率下降。  $H_2SO_4$  浓度在 4.0~5.0 mol/L 之间,电流效率可达 90% 以上,低于 4.0 mol/L 的歧化产物  $MnO_2$  易吸附在阳极表面,降低氧的超电位,析氧增加,导致电流效率显著下降。高于 5.0 mol/L,  $MnSO_4$  的溶解度更低,  $Mn^{2+}$  浓度减少,

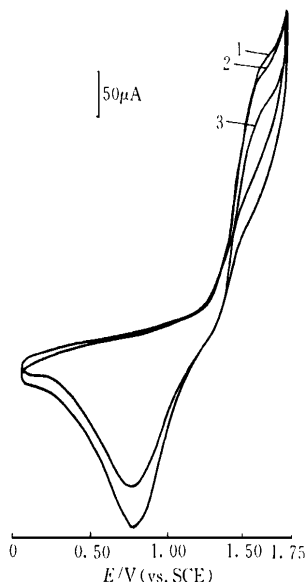


图 3 不同循环方式再生电解液的循环伏安图

Fig 3 Cyclic voltammogram of regenerated electrolyte in different cyclic ways for the heterogeneous indirect electro synthesis of benzaldehyde

- 1) New electrolyte
  - 2) "pair cyclic" electrolyte
  - 3) "single cyclic" electrolyte
- Scan rate: 200  $mV s^{-1}$ , 25

同时溶液不易流动, 固体物在阳极上的粘附, 可造成析氧增加, 从而导致电流效率下降

### 2) 电流密度和温度对 CE 的影响

电流密度对 CE 有较大影响, 电流密度在 40~ 70 mA/cm<sup>2</sup> 范围内, CE 可保持在 87% 以上, 电流密度过高会引起阳极电位升高, 析氧增加, 从而降低了 CE。

电解温度对 CE 的影响 温度在 15~ 35 之间, CE 在 90% 以上, 高于 35, Mn<sup>3+</sup> 歧化加快, MnO<sub>2</sub> 增多, 电流效率迅速降低

### 3) 循环方式对 CE 的影响

图 4 为不同循环方式, 即电解液和化学反应液分别采用“单循环法”和“双循环法”对 Mn<sup>3+</sup> 再生电流效率的影响。结果表明, 采用“双循环法”, 经过六次循环后, CE 仍保持在 88% 以上, 而“单循环法”只经过六次循环, CE 已降至 62%, 这与循环伏安研究的结果是一致的。说明“双循环法”可有效地避免有机物对电极的污染, 从而能长期保持较高的电流效率, 这对工业化生产是极为有利的。

## 2.4 影响苯甲醛收率的主要因素

通过条件试验发现, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度和 Mn<sup>3+</sup>/甲苯之比对苯甲醛收率的影响较大, 反应温度和 PTC (CTAB) 可显著影响反应时间, 同时对反应收率也有一定影响。表 1 为试验结果。

表 1 化学反应条件对苯甲醛收率的影响

Tab 1 Effect of chemical reaction situation on the benzaldehyde yield

序号	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /molL <sup>-1</sup>	Mn <sup>3+</sup> /甲苯	CTAB/molL <sup>-1</sup>	反应温度/	反应时间/m in	收率/%
1	5.0	1.40	0	60	112	60.5
2	6.0	1.40	0	60	76	66.7
3	6.0	1.40	0	70	58	67.0
4	6.0	1.40	6.2 × 10 <sup>-4</sup>	60	14	74.4
5	7.0	1.40	6.2 × 10 <sup>-4</sup>	60	8	75.2
6	6.0	1.20	6.2 × 10 <sup>-4</sup>	70	19	58.3

如表, 硫酸浓度高于 6 mol/L 时可得到较好的收率, 表明提高 Mn<sup>3+</sup> 的稳定性和溶解度对收率有利, 足够过量的甲苯 (四倍于理论量) 既可能保证甲苯在水相中的饱和浓度, 又起到萃取剂的作用, 即将生成的苯甲醛从水相中萃取到甲苯中, 避免了苯甲醛的进一步氧化, 从而保证苯甲醛有足够高的收率。

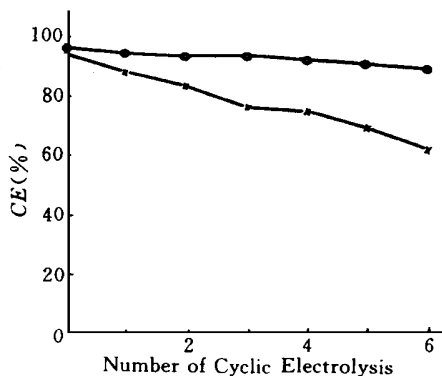


图 4 “循环方式”对 CE 的影响

Fig 4 Effects of cyclic ways on the CE for the heterogeneous indirect electro synthesis of benzaldehyde

“pair cyclic” way  
× “single cyclic” way

少量( $6.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) PTC (CTAB) 的加入能更有效地将甲苯转移到水相与  $\text{Mn}^{3+}$  进行反应, 同时又能将苯甲醛尽快地从水相中转移到有机相, 因而可大幅度缩短反应时间, 使苯甲醛得到保护而不会受到进一步氧化, 提高了苯甲醛的收率。温度以 60~70 为宜, 温度过低反应速度太慢, 过高则会增加副产物, 导致苯甲醛的收率下降。

### 3 结 论

本研究最重要的发现是采用“双循环法”, 在非匀相体系中电解再生  $\text{Mn}^{3+}$ 。经多次循环可以保持电流效率在 88% 以上, 同时对电解氧化和化学反应的条件进行了优化, 为非匀相间接电氧化法合成苯甲醛的工业化研究提供了依据。

致谢: 作者特别感谢福州一化对此课题的资助

## A Study on Heterogeneous Indirect Electrosynthesis of Benzaldehyde

Chu Daobao \*

(Institute of Organic Chem., Anhui Normal Univ., Wuhu 241000)

L in Changjian L in Huashui Tang Jianguang

(Inst. of Physical Chem., Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** Heterogeneous indirect electrosynthesis process of benzaldehyde has been investigated using cyclic voltammetry and polarization curves. An optimum condition for preparation of benzaldehyde by indirect electrooxidation of toluene with redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  is given in this paper. Electrolytic regeneration  $\text{Mn}^{3+}$  are made at Pt/Ti anode in “slurry”  $\text{MnSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  medium. Current efficiency for electrolytic regeneration  $\text{Mn}^{3+}$  was maintained over 88% by “double cyclic way”.

**Key words** Indirect electrooxidation, Benzaldehyde, Toluene,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ , CV

### References

- 1 Kramer K, Robertson P M, Ibe N. Indirect electrolytic oxidation of some aromatic derivatives. *J. Appl Electrochem*, 1980, 10: 29
- 2 Comninellis Ch, Plattner E. Preparation of dihydroxyviolanthrone with electrogenerated  $\text{Mn}^{3+}$ . *J. Appl Electrochem*, 1984, 14: 533
- 3 Wendt H, Schneider H. Reaction kinetics and reaction techniques for mediated oxidation of methylarenes to aromatic ketones. *J. Appl Electrochem*, 1986, 16: 134
- 4 Jow J. J., Lee A. C., Chou T. C. Paired electro-oxidation. I. Production of benzaldehyde. *J. Appl Elec-*

- trochem, 1987, 17: 753
- 5 Comninellis Ch, Plattner E. Current efficiency losses in indirect electrochemical processing. J. Appl Electrochem, 1987, 17: 1 315
  - 6 Do J. S, Chou T. C. Anodic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in the presence of both redox mediator and polymer-supported phase-transfer catalyst. J. Appl Electrochem, 1992, 22: 966
  - 7 US patent 4, 582, 942 and 4 212 710
  - 8 UK patent 21, 400, 34A
  - 9 Japanese Patent 48-28442
  - 10 Kuhn A. T, Birkett M. Current efficiency losses in indirect electrochemical processing. J. Appl Electrochem, 1979, 9: 777
  - 11 Comninellis Ch, Plattner E. Electrochemical production of manganic sulfate in concentrated  $H_2SO_4$ . J. Electrochem. Soc., 1982, 129(4): 749
  - 12 Comninellis Ch, Griessen Ch, Plattner E. Current efficiency losses in indirect electrochemical processing. J. Electrochem Soc., 1985, 132(1): 72
  - 13 Comninellis Ch, Oetipierre J Ph. Electrochemical oxidation of  $Mn(II)$  to  $MnO_4^-$  in the presence of  $Ag(I)$  catalyst. Electrochem Acta, 1991, 36(8): 1 363
  - 14 Weinberg N L. Technique of electroorganic synthesis. New York, 1982: 130~ 131