

1998-08-28

Electrooxidation of Benzene to Benzoquinone in a Packed Bed Reactor

Xinsheng Zhang

Ping Ding

Yingchun Dai

Weikang Yuan

Recommended Citation

Xinsheng Zhang, Ping Ding, Yingchun Dai, Weikang Yuan. Electrooxidation of Benzene to Benzoquinone in a Packed Bed Reactor[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(3): Article 18.

DOI: 10.61558/2993-074X.3141

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss3/18>

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.

苯在固定床反应器内电解制备对苯二醌

张新胜* 丁平 戴迎春 袁渭康

(华东理工大学联合化学反应工程研究所 反应工程国家重点实验室 上海 200237)

摘要 苯在固定床电化学反应器内制备对苯二醌。阳极和阴极分别为多孔铅合金和铅粒。电解液是 1 mol/l 硫酸水溶液,苯分散于电解液中。最佳电解条件:电解液流速 $u = 0.19 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,反应器厚度 $L = 10 \text{ mm}$,电极电位 $E = 1.6 \text{ V}$,电流 $I = 10 \text{ A}$ 和苯含量 $C_B = 24 \%$,电流效率 CE 是 62.9%。

关键词 电化学氧化,苯,对苯二醌,固定床,电化学反应器。

对苯二醌是制备对苯二酚的中间体,也用于化学分析、有机合成、染料和药物的制备。目前国内生产对苯二醌的方法是苯胺氧化法。该法的主要缺点是成本高、污染严重。由于对苯二醌的价格高于对苯二酚,国外有以对苯二酚为原料制备对苯二醌的专利^[1]。其它方法最受重视的是电解法。电解法是将苯(或苯酚)在阳极上氧化为对苯二醌,特点是原料价廉、工艺简单。

电解法合成对苯二醌虽然早有研究报导^[2~3],Oloman 等^[4]在固定床反应器内研究了苯的氧化过程,而且 Fremery^[5]做了中试研究,但是至今未见工业报道,其原因可能是苯氧化的电流效率比较低,没有工业价值。本文采用固定床新技术可使苯电解制备对苯二醌的电流效率有较大的提高,对苯二醌在固定床电化学反应器内还原制备对苯二酚的电流效率也有显著提高^[6]。

1 实验部分

1.1 实验装置

电解反应器由聚丙烯制成。为了便于调节反应器的床层厚度,反应器加工成板框形式(450 mm × 50 mm × 10 mm),板框之间用聚四氟乙烯板密封。通过增减板数可以方便地改变反应器床层厚度。阴阳两极室分别填充电极材料,两者之间是 HF-1 阳离子交换膜。

图 1 是一个间歇循环实验装置,阳极和阴极系统分别独立,互不影响。将 1 mol/L H_2SO_4 溶液加入阳极液贮槽和阴极液贮槽后,开磁力泵和直流电源,预电解 20 min。当温度稳定在 35 时,苯加入到阳极液贮槽。半分钟后苯和硫酸溶液即可混合为乳化液,由阀门调节所需流量。每 20 min 取样一次,分别分析样品中的有机相和水溶液中的对苯二醌的含量。

1.2 电极材料和原料

电极材料:在有机电解过程中,电解液通常是水溶液,有机反应物溶解或分散于电解液中,因此电解过程中不可避免地存在水的电解。为了抑制阳极

本文 1997-10-17 收到,1998-02-09 收到修改稿。国家自然科学基金和石化总公司资助项目

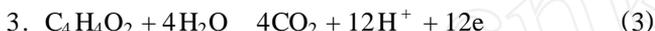
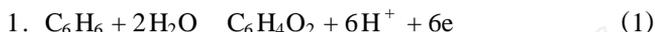
*通讯联系人

析氧,常采用析氧过电位较高的材料做阳极,例如 PbO_2 电极.本实验选用铅粒(直径 4 mm)作阴极材料,铅合金作阳极材料,铅合金作阳极时可生成致密稳定的 PbO_2 膜^[7].

原料:苯(上海试剂一厂)和硫酸(上海试剂一厂)为化学纯,水为去离子水(华东理工大学).

1.3 实验条件和分析方法

苯阳极氧化过程很复杂,存在如下副反应:



电解液中加入大量的苯是为了萃取对苯二醌,抑制其进一步氧化.文献报导^[8]苯相中对苯二醌的浓度最高不能超过 3%,否则电解过程中就能检测到少量的马来酸和氧气,苯相中对苯二醌的浓度最好控制在 1%左右.

实验温度为 (35 ± 1) , 阴极液是 1 mol/L 硫酸水溶液,阳极液是苯分散在 1 mol/L 硫酸水溶液.反应过程中控制苯相中对苯二醌的浓度在 1% 以下,其它条件(电极电位、电解液流速、苯含量和床层厚度)见表 1.产物对苯二醌和原料苯含量的分析采用本实验建立的紫外分光光度法^[9].

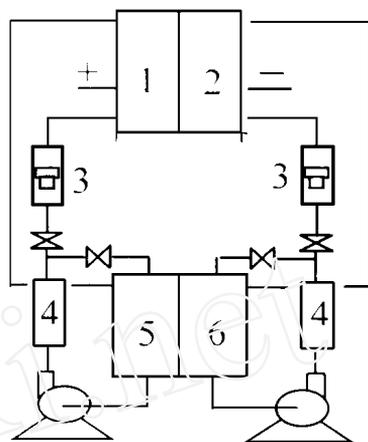


图 1 固定床电解法制备对苯二醌实验装置示意图

Fig. 1 Apparatus flow diagram for electro-oxidation of benzene in packed-bed electrode reactor

1) anodic chamber, 2) cathodic chamber, 3) flow meter, 4) electrolyte mixer, 5) anode reservoir, 6) cathode reservoir

表 1 固定床电解法制备对苯二醌实验条件

Tab. 1 Experiment variables for benzene oxidation in packed-bed electrode reactor

E/V	I/A	$u/\text{m s}^{-1}$	$C_B/\%$	L/mm
1.5	5	0.11	10	10
1.6	10	0.19	14	20
1.7	15	0.30	16	30
1.8	20	0.40	24	

2 实验结果与讨论

2.1 理论分析

主反应是苯氧化,副反应是对苯二醌氧化和析氧.因水相中对苯二醌的浓度很低,副产物马来酸的浓度更低,故可忽略马来酸的进一步氧化.

据前文研究^[9]及文献报导^[8],式(1)、(2)和(4)的动力学表达式依次如下:

$$i_1 = k_1^0 \cdot C_{BS}^2 \exp(-1E) = k_1 C_{BS}^2 \quad (5)$$

$$i_2 = k_2^0 \cdot C_{QS} \exp(-2E) = k_2 C_{QS} \tag{6}$$

$$i_3 = k_3^0 \cdot \exp(-3E) = k_3 \tag{7}$$

式中： i 为电流密度 ($A \cdot m^{-2}$)， k 为反应速率常数 ($m \cdot s^{-1}$)， K 为传递系数， C_{BS} 和 C_{QS} 分别为电极表面上苯的浓度和对苯二醌的浓度。

因电解过程中苯的总量变化极小，故假定苯的饱和浓度 C_{B0} 保持不变。大部分对苯二醌萃取到有机相，少量产物氧化为马来酸。根据物料平衡导出有关方程如下：

苯传递到电极表面上的速度等于其参加反应的速率：

$$K_B (C_{B0} - C_{BS}) = k_1 C_{BS}^2$$

即

$$C_{BS} = \frac{(-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4k_1 K_B C_{B0}})}{2k_1} \sqrt{K_B C_{B0} / k_1} \tag{8}$$

式中： $K_B (ms_0^{-1})$ 为苯的传质系数

对苯二醌的生成速率等于苯传递到电极表面的速率减去对苯二醌消耗的速率：

$$K_Q (C_{QS} - C_Q) = K_B \cdot (C_{B0} - C_{BS}) - k_2 C_{QS}$$

即

$$C_{QS} = [K_Q C_Q + K_B \cdot (C_{B0} - C_{BS})] / (K_Q + k_2) \tag{9}$$

式中： $K_Q (ms^{-1})$ 为对苯二醌的传质系数， C_Q 为对苯二醌在电解液中的浓度，传质系数 K_Q 和 K_B 的计算采用下式^[10]：

$$K = 0.45 (d_e u / \mu)^{-0.41} \cdot (\mu / D)^{-2/3} \cdot u / \tag{10}$$

经过计算可知相同流速下的苯和对苯二醌的传质系数十分接近，均以 K 表示：

$$K_Q = K_B = K \tag{11}$$

主反应速率与马来酸的生成速率之比。

$$\begin{aligned} i_1 / i_2 &= k_1 C_{BS}^2 / (k^2 \cdot C_{QS}) \\ &= (1 + K / k_2) \cdot (C_{B0} - C_{BS}) / (C_{B0} - C_{BS} + C_{QS}) \end{aligned} \tag{12}$$

主反应速率与析氧反应的速率之比：

$$i_1 / i_3 = k_1 \cdot C_{BS}^2 / k^3 = K \cdot (C_{B0} - C_{BS}) / k_3 \tag{13}$$

2.2 电极电位的影响

在不同苯含量和不同电解液流速条件下考察了电极电位对电流效率的影响。实验结果显示最佳电极电位为 1.6 V (见图 2)

由式(12)和式(13)可定性地解释电极电位对电流效率的影响。电极电位的增大时， k_1 、 k_2 和 k_3 随之增大，电极表面上苯的浓度 C_{BS} 减小，电解液中对苯二醌的浓度 C_Q 增大。所以 i_1 / i_2 和 i_1 / i_3 减小，电流效率降低。

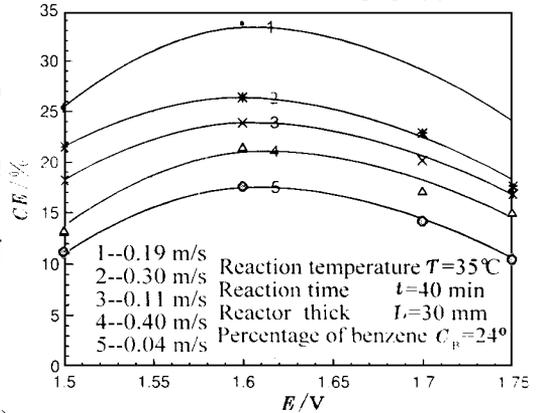


图 2 对苯二醌的电流效率随电极电位的变化

Fig. 2 Effects of electrode potential on current efficiency for benzoquinone generation. reaction temperature (T) 35 °C, reaction time (t) 40 min, thickness of anode bed (L) 30 mm, percentage of benzene (C_B) 24 %, Velocity of the electrolyte flow (u / ms^{-1}): 1) 0.19 2) 0.30 3) 0.11 4) 0.40 5) 0.04

固定床反应器内的电位分布受到多种因素的影响^[9]. 槽电压降低, 电极电位降低, 反应器床层内传质控制区域缩小, 电子传递控制区域扩大. 反应器内电位分布和浓度分布改变, 主副反应在床层内各点因过电位改变引起反应速率变化, 导致电流效率下降. 故电极电位为 1.5 V 时的电流效率比较小.

2.3 苯含量的影响

图 3 给出电流效率随着苯含量的增大而线增加. 这是因为对苯二醌易溶于苯, 当苯量增加时, 电解液中对苯二醌的浓度降低, 电极表面上对苯二醌的浓度也降低, 连串副反应速度减小, 电流效率相应提高. 从式 (12) 虽然可解释 i_1/i_2 随电解液中对苯二醌浓度 C_Q 的减小而增大, 但电流效率与苯含量呈直线关系的解释却需采用数学模拟.

虽然实验结果显示苯含量高有益, 但是苯含量太高, 电解液的电导率减小, 不利于反应器床层内电极电位的均匀分布^[9], 引起床层内副反应速率增加, 造成电流效率下降. 而且槽电压也会升高, 增加电能的消耗. 因此苯含量的效应并非单调变化, 本实验的最佳值是 24%.

2.4 电解液流速的影响

实验结果表明, 电解液的最佳流速是 0.19 m/s (见图 4), 因苯在水溶液中溶解度很小, 主反应主要受传质影响, 而析氧副反应主要受电子转移速率的影响. 当电解液流速增大, 苯和对苯二醌在相间的传递速率提高, 电极表面上苯的浓度提高, 对苯二醌的浓度降低, 因此提高了主反应速度, 降低了连串副反应的速率, 而析氧速率变化很小. 因此电流效率提高. 由式 (12) 和 (13) 可说明电解液流速对电流效率的影响. 流速增大, 传质速率 K 值增大, i_1/i_2 和 i_1/i_3 值增大, 主反应速率提高, 电流效率提高.

电解液流速增大也有不利的一面, 它会引起反应器床层内电位分布不均匀^[9]. 低流速时, 床层中电位分布比较均匀, 电流效率随电解液流速的

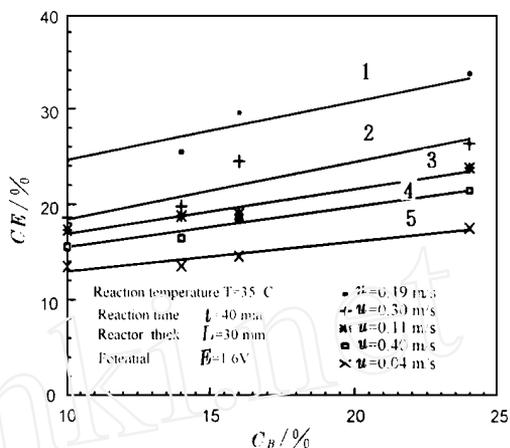


图 3 对苯二醌的电流效率与苯含量的关系

Fig. 3 Variation of percentage of benzene vs current efficiency for benzoquinone generation. $T = 35$, $t = 40$ min, $L = 30$ mm, $E = 1.6$ V, Velocity of the electrolyte flow (u / ms^{-1}): 1) 0.19 2) 0.30 3) 0.11 m/s 4) 0.04 5) 0.04

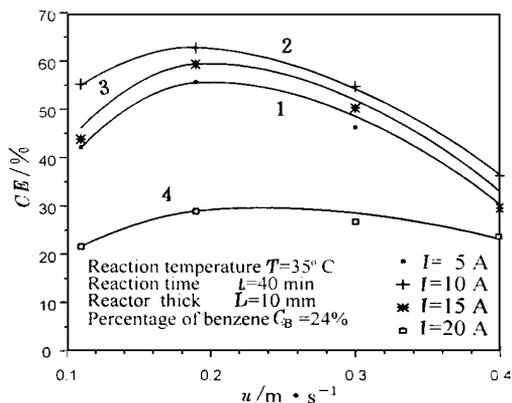


图 4 对苯二醌的电流效率与电解液流速的关系

Fig. 4 Effects of velocity electrolyte flow on current efficiency for benzoquinone generation. $T = 35$, $t = 40$ min, thickness of anode bed $L = 30$ mm, percentage of benzene (C_B) 24%, Electrolysis current (I / A): 1) 5, 2) 10, 3) 15, 4) 20

增大而提高. 但当电解液流速过大时, 反应器床层内电位分布极不均匀, 这时 k_1 、 k_2 和 k_3 在床层内不能近似为常数, 式 (12) 和式 (13) 中的 i_1/i_2 和 i_1/i_3 在床层内各点的差别也很大. 反应器内可能有些区域不发生反应, 而有些区域副反应加剧. 因此电解液流速太大时, 电流效率会下降.

2.5 电流(密度)的影响

增大电解电流有两个途径: 提高电极电位和提高相间传质速率. 电极电位提高, 反应速率提高, 电流增大. 电解液流速增大, 物质在相间传递的速率增大, 电极表面上反应物苯浓度增大, 反应速率提高, 故电流增大.

如果传质条件相同, 电流依赖于电极电位. 电流效率对电极电位存在一个最优值, 因此电流也有一个最优值, 即 10 A (见图 5).

2.6 床层厚度的影响

反应器床层厚度增加, 两极之间的电阻增大. 当电流不变时, 槽电压升高, 床层中电极电位分布的不均匀性增加. 靠近馈电极板区域内的电极电位很小, 几乎不发生反应, 而靠近隔离膜的区域电极电位很大, 主副反应的速率都很大, 特别是析氧过程受电子转移步骤控制, 它的速率更大. 因此, 电流效率随反应器厚度增加而下降. 实验结果见图 6, 反应器最佳床层厚度是 10 mm.

2.7 最佳工艺条件

实验得到最佳条件是: 电解液流速是 0.19 m/s, 电极电位 1.6 伏, 苯含量的最佳值 24%, 反应器床层厚度为 10 mm, 电流为 10 安培, 最高电流效率为 62.9% (文献值 24%^[4]).

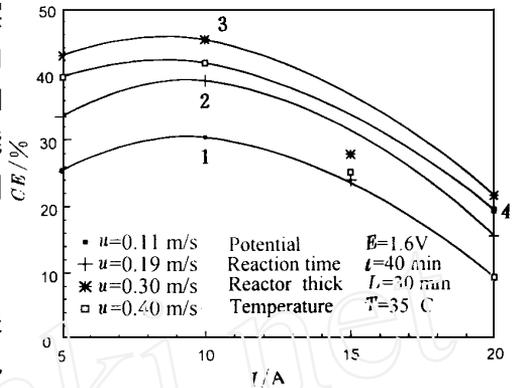


图 5 电解电流与对苯二醌电流效率关系
Fig. 5 Variation of current vs current efficiency for benzoquinone generation.
 $L = 30 \text{ mm}$, $t = 40 \text{ min}$, $E = 1.6 \text{ V}$, $T = 35$, Velocity of the electrolyte flow (u/ms^{-1}): 1) 0.11, 2) 0.19, 3) 0.30, 4) 0.40

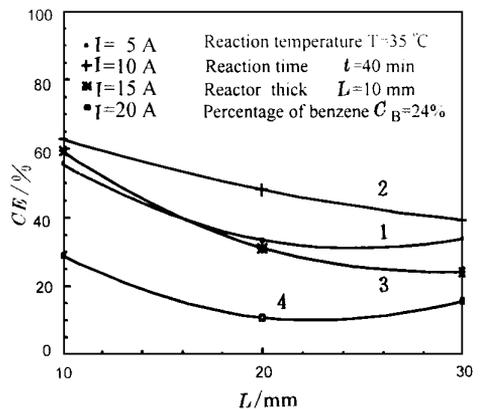


图 6 对苯二醌电流效率与床层厚度关系
Fig. 6 Effects of thickness of anode bed on current efficiency for benzoquinone generation.
 $T = 35$, $t = 40 \text{ min}$, $L = 10 \text{ mm}$, $C_B = 24\%$, electrolysis current (I/A): 1) 5, 2) 10, 3) 15, 4) 20

Electrooxidation of Benzene to Benzoquinone in a Packed-Bed Reactor

Zhang Xinsheng * Ding Ping Dai Yingchun Yuan Weikang

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering,
East China University of Science and Technology, State Key Laboratory of
Reaction Engineering, Shanghai, 200237)

Abstract A packed electrode reactor was used to oxidize to benzoquinone. Anode bed of the reactor has a size of 10 ~ 30 mm × 450 mm × 50 mm (thickness × length × width), and was packed porous lead alloy. A dispersion of benzene in 1 mol/L aqueous sulfuric acid was passed through the reactor. Current efficiency for benzoquinone generation is 62.9 % at optimal operating condition: velocity of electrolyte flow, 0.19 ms⁻¹; current, 10 A; thickness of anode bed, 10 mm, and percentage of benzene, 24 %.

Key words electrooxidation, benzene, benzoquinone, packed-bed reactor, electrochemical reactor.

References

- 1 US 5075463, US 5075462
- 2 Clarke J, Ehigamuse R E, Kuhn A. T. etc. The anodic oxidation of benzene, toluene and anisole. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1976, 70:333
- 3 Ito S., Sasaki K. and Murakami Y. etc. Mechanism of formation of maleic acid by anodic oxidation of benzene. Denki Kagaku, 1972, 40:733
- 4 Olman C. Electro-oxidation of benzene in a fixed bed reactor. J Appl Electrochem. 1980, 10:553
- 5 Fremery M, Hover H, Schwarzlose G. Elektrochemische benzofoxidation ein nebenproduktfreier weg zum hydrochinon. Chem. Ing. Tech., 1974, 46(15):635
- 6 张新胜, 丁平, 戴迎春, 袁涓康. 对苯二醌在固定床反应器内电解制备对苯二酚. 华东理工大学学报, 1998, 24(2):130
- 7 陈康宁, 金属阳极(第1版). 上海:华东师范大学出版社, 1989:146~153
- 8 Olman C. Electrosynthesis of p-benzoquinone and hydroquinone. AIChE Symp. Ser., 1981, 177(204):264
- 9 张新胜. 固定床成对电解反应器的基础研究—对苯二酚的电解合成:[博士学位论文]. 上海华东理工大学, 1996
- 10 Storck A., Enriquez-Granados M. A. and Roger M. The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime-I. theoretical study. Electrochimica Acta, 1982, 27(2):293