

用 V^{5+}/V^{4+} 媒质电对实现苯甲醛的间接电合成研究(I) ——酸性溶液中用 V^{5+} 氧化甲苯生成苯甲醛*

易清风* 刘小平 史红文 宋和付 赵红钢

(湘潭工学院化学工程系 湖南湘潭 411201)

摘 要 研究了在硫酸溶液中, 以 V^{5+} 为氧化剂将甲苯氧化为苯甲醛。研究了硫酸浓度、 V^{5+} 与甲苯的摩尔比、反应温度以及反应时间等因素对苯甲醛产率的影响。结果表明, 硫酸浓度较低时, 苯甲醛产率也较低, 这是因为溶液酸度较低时, V^{5+} 的氧化性较弱; 但硫酸溶液浓度超过 $11\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时反应产率下降, 可能与反应的副产物增加有关。在硫酸浓度为 $11\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、甲苯与 V^{5+} 物质的量之比为 11:1、反应温度 80°C 以及反应时间为 180 min 等条件下, 苯甲醛产率可达 71.32%。动力学研究表明, V^{5+} 氧化甲苯为苯甲醛的表现反应级数为 1。

关键词 甲苯 苯甲醛 V^{5+}/V^{4+} 有机电合成

Indirect Electrosynthesis of Benzaldehyde from Toluene Using a Mediate Couple V^{5+}/V^{4+} Part(I) Oxidation of Toluene into Benzaldehyde by V^{5+} in Acidic Solutions

Yi Qingfeng, Liu Xiaoping, Shi Hongwen,
Song Hefu, Zhao Honggang

(Chemical Engineering Department of Xiangtan Polytechnic University, Hunan Xiangtan 411201)

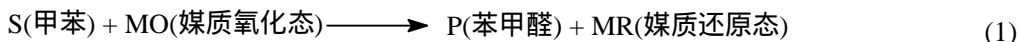
Abstract Toluene is oxidized into benzaldehyde by V^{5+} in acidic solutions. Effects of H_2SO_4 concentrations, molar ratios of V^{5+} to toluene, reaction temperature and time on the yield of benzaldehyde are studied and discussed. Results show that for lower H_2SO_4 concentrations where oxidation potentials of V^{5+} decrease, it will lead to low yields of benzaldehyde. However, when H_2SO_4 concentrations are more than $11\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the yield of benzaldehyde decreases. Under the conditions that H_2SO_4 concentration is $11\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, molar ratio of V^{5+} to toluene is 1:11, reaction temperature is 80°C and reaction time is 180 min, the yield of benzaldehyde reaches to 71.32%. It is indicated from kinetic research of the reaction that apparent reaction order of oxidation of toluene by V^{5+} into benzaldehyde is 1.

Key words Toluene, Benzaldehyde, V^{5+}/V^{4+} , Electrosynthesis of organic compound

苯甲醛是重要的精细化工中间体产品。目前, 国内外一般采用化学法合成苯甲醛, 但该方法存在工艺流程长, 对环境有严重污染等缺点, 而电化学合成法不仅可克服化学法的缺点, 而且反应条件温和, 并能有效利用能源^[1-3], 因此电化学法受到广泛的重视, 而其中间接电合成法又是合成苯甲醛的最常见的方法, 可以示意性地表示为:

易清风 男, 39 岁, 博士, 教授, 从事电化学与热力学研究。

湖南省教育厅科研项目资助 2001-10-24 收稿, 2002-02-02 修回



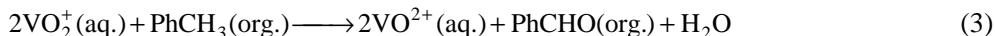
媒质氧化态通过电解而再生, 可以循环使用。常见的媒质电对包括阴离子型媒质电对: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, BrO^-/Br^- , ClO^-/Cl^- 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 等以及阳离子型媒质: $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 与 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 等, 其中对 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 媒质电对合成苯甲醛及其衍生物的研究报道比较多^[1,4-7], Lee 等报道了以 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 为媒质电化学氧化蒽成为蒽醌的研究^[8], 直接采用 V^{5+} 氧化甲苯为苯甲醛。本文探讨了在硫酸溶液中, 用 V^{5+} 氧化甲苯为苯甲醛的过程, 研究了硫酸浓度、 V^{5+} 与甲苯的物质的量之比、反应温度以及反应时间等因素对苯甲醛产率的影响。

1 实验

所有试剂均为分析纯, 水为去离子水。偏钒酸铵溶于一定浓度的硫酸溶液之后制得相应的 V^{5+} 的硫酸溶液。溶液中 V^{5+} 的浓度用硫酸亚铁铵标准溶液滴定法确定。反应在带有回流水冷凝装置以及搅拌器的三口烧瓶中进行, 温度通过恒温水浴来控制。反应完成后, 混合物静置并冷却到室温, 分出有机相, 水相用少量甲苯萃取 1~2 次, 合并有机相, 用稀 NaHCO_3 溶液中和后再水洗, 用 NaHSO_3 法和气相色谱法确定苯甲醛含量, 两种方法所得结果一致。

2 结果与讨论

V^{5+} 由于在溶液中的强烈水解倾向, 即使在强酸性介质中也以 VO_2^+ 形式存在, 因此它的氧化性强弱与溶液酸性大小密切相关。 V^{5+} 与甲苯的反应可表示为:



反应后水相由黄色变为兰绿色, 表明 V^{5+} 已还原成为 V^{4+} ^[1,8]。上述反应是一多相反应, 所以反应在不断搅拌下进行。甲苯在上述反应中既是反应物, 又是有机溶剂, 在反应中是过量的, 苯甲醛的理论产量根据 V^{5+} 反应的物质的量和反应 (3) 得出。

3.1 甲苯氧化为苯甲醛的反应条件

3.1.1 硫酸浓度 硫酸浓度对苯甲醛产率的影响见图 1a。结果表明, 硫酸浓度在 10~11mol·L 时苯甲醛的产率最高。根据 V^{5+} 的还原反应式



$\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 电对的电极电位 ϕ 与 pH 值的关系为

$$j = j^0 + 0.05917 \log([\text{VO}_2^+]/[\text{VO}^{2+}]) - 0.11834\text{pH}$$

因此, 在较低浓度的硫酸溶液中, V^{5+} 的氧化性下降, 降低了甲苯氧化为苯甲醛的收率。硫酸浓度超过 11mol·L 时, 产率反而下降, 这可能是反应过程中生成了副产物之故。

3.1.2 反应温度 其它条件一定时, 温度提高, 苯甲醛的产率也增加。但温度超过 80℃ 时, 产率下降, 可能是因为副反应的速率增加之故。图 1b 表明, 反应温度以 75℃~80℃ 为宜。

3.1.3 甲苯与 V^{5+} 的物质的量之比 由于甲苯在反应过程中既是反应物又是溶剂, 为了保证反应产物苯甲醛的及时溶解, 甲苯的量一般要超过其理论量。甲苯用量少时, 苯甲醛不能及时溶解而可能被进一步氧化, 从而产率下降, 所以适量的甲苯可以起到分散苯甲醛并防止它被进一步氧化的作用。图 1c 表明, 甲苯与 V^{5+} 的物质的量之比 11:1 较为适宜。

3.1.4 反应时间 为了保证反应完全, 在图 1d 所给的条件下, 反应时间为 180min 较为适宜。

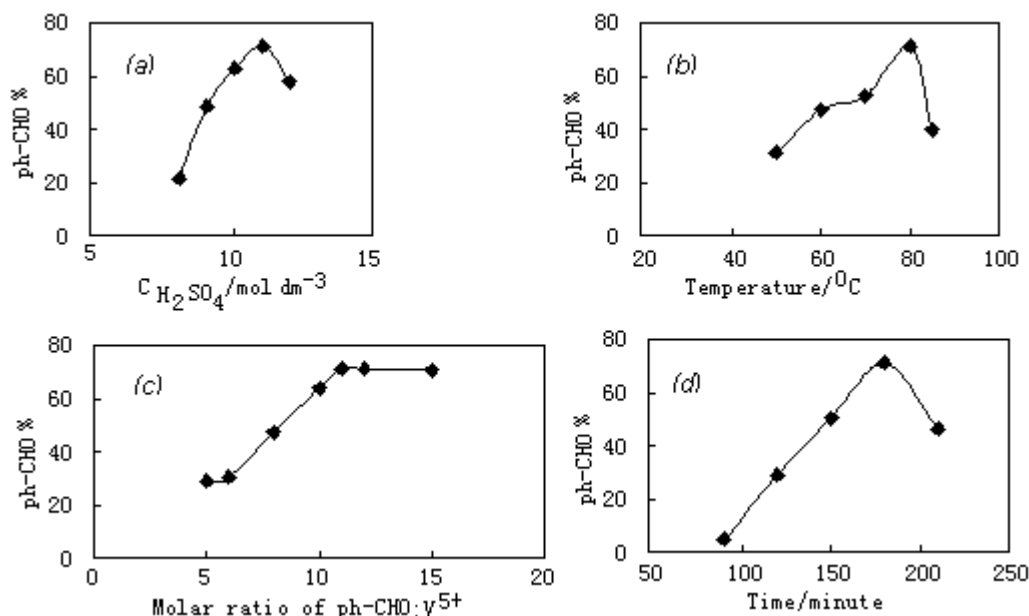


图 1 硫酸浓度(a),反应温度(b),甲苯与 V^{5+} 的摩尔比(c)以及反应时间(d)对甲苯氧化为苯甲醛产率的影响

Fig.1 Factors affecting the yield of benzaldehyde. (a) $T=353K$, molar ratio of toluene to V^{5+} ion=11:1, $t=180mins$. (b) $C(H_2SO_4)=11mol \cdot dm^{-3}$, molar ratio of toluene to V^{5+} ion=11:1, $t=180mins$. (c) $C(H_2SO_4)=11mol \cdot dm^{-3}$, $T=353K$, $t=180mins$. (d) $C(H_2SO_4)=11mol \cdot dm^{-3}$, $T=353K$, molar ratio of toluene to V^{5+} ion=11:1,

从上述讨论可知, 以 V^{5+} 为氧化剂将甲苯氧化为苯甲醛的适宜条件为: 硫酸浓度 $11mol \cdot dm^{-3}$, 反应温度 $80^\circ C$, 甲苯与 V^{5+} 的物质的量之比 11:1, 反应时间 180min。苯甲醛产率为 71.32%。

3.2 V^{5+} 氧化甲苯为苯甲醛的动力学研究

不同温度下 V^{5+} 离子浓度与反应时间的关系见图 2。结果表明, 改变温度对反应速率有明显影响; 在 $80^\circ C$ 或 $70^\circ C$ 时, V^{5+} 浓度在反应的初始阶段迅速下降。在给定的反应条件下, 甲苯和溶液酸度在反应过程中基本维持不变; 因此, 若 V^{5+} 离子的反应速率与其浓度之间符合幂级数关系, 则得到

$$-d[V^{5+}]/dt = k'[V^{5+}]^n \quad (5)$$

其中, k' 是包括甲苯等反应物浓度在内的 V^{5+} 的表观速率常数。利用试差法确定 V^{5+} 离子的表观反应级数 $n=1$, 对应的 $\ln[V^{5+}]$ 与 t 之间的直线关系的相关系数均在 0.985~0.996 之间。利用 Arrhenius 公式, 求出 $\ln k'$ 与 T^{-1} 之间的直线关系的相关系数为 0.984, 由此得出反应对 V^{5+} 离子的表观活化能为 $64.8kJ \cdot mol^{-1}$ 。

4 结论

在硫酸溶液中, 以 V^{5+} 为氧化剂, 一定条件下能够实现甲苯转化为苯甲醛的过程, 苯甲醛产率可达 71% 以上; V^{5+} 离子的表观反应级数为 1。

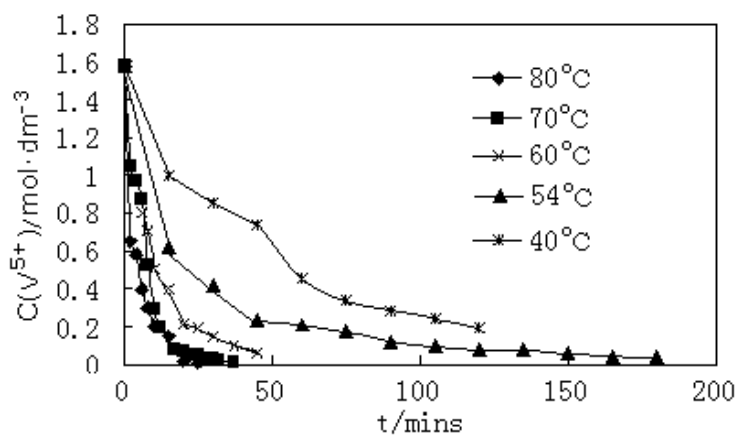
图 2 不同温度下 V^{5+} 离子浓度与反应时间的关系

Fig.2 Relationships of $C(V^{5+})/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ with reaction time. $C(\text{H}_2\text{SO}_4)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}=11$ and $n(\text{toluene}):n(V^{5+})=11:1$

参考文献

- [1] 胡万里, 周 定. 精细石油化工, 1998, 3:47.
- [2] Wendt H, Bitterlich S. Electrochim. Acta, 1992, 37(11):1951.
- [3] Wendt H, Bitterlich S, Lodowick E et al. Electrochim. Acta, 1992, 37(11):1959.
- [4] 王瑞之, 张宏坤, 张雪英. 精细化工, 1998, 15(3):48.
- [5] 褚道葆, 林昌健, 林华水. 电化学, 1998, 4(1):54.
- [6] 胡万里, 范延臻, 周 定. 化学反应工程与工艺, 1998, 14(1):101.
- [7] 胡万里, 邵晓里, 周 定. 哈尔滨工业大学学报, 1999, 31(5):34.
- [8] Lee A C, Chou T C. J. Appl. Electrochem., 1993, 23:1259.