

环己醇与环己酮在疏水性复合电极上的 电化学转化

黄紫洋, 文新宇, 李 鹏, 林 雯

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要:将自制的2种疏水性复合电极(M-PTFE, M = Ni, Zn)分别应用于环己醇的电化学氧化和环己酮的电化学还原,测定了不同条件下的循环伏安曲线和电极稳定性,结果表明环己醇电化学氧化的转化率达92.5%和环己酮电化学还原的转化率达94.6%。

关键词:PTFE复合电极;环己醇;环己酮;电化学氧化还原

中图分类号:TQ150.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0044-03

Electrochemical transformations of cyclohexanol and cyclohexanone on hydrophobic composite electrode

HUANG Zi-yang, WEN Xin-yu, LI Peng, LIN Wen

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

Abstract: Hydrophobic metal-poly (tetrafluoroethylene) (M-PTFE, M = Ni or Zn) composite electrode is prepared and used for electrochemical oxidation of cyclohexanol and electrochemical reduction of cyclohexanone. The electrochemical characteristics such as cyclic voltammogram and stability are determined under different conditions. The results show that the conversion ratio of electrochemical oxidation of cyclohexanol can be 92.5%, and the conversion ratio of electrochemical reduction of cyclohexanone, 94.6%.

Key words: PTFE composite electrode; cyclohexanol; cyclohexanone; electrochemical oxidation-reduction

复合电镀法是通过金属电沉积的同时将一种或几种不溶性固体小颗粒均匀附着在金属镀层中形成具有特殊功能的复合材料的方法^[1]。Ni-PTFE(聚四氟乙烯)^[2-3]复合电极可用于有机醇和酸的电氧化和电还原, Ni-Mo-PTFE^[4]、Cu-PTFE^[5]复合电极对甲醇的电催化氧化和在流动注射分析上的应用也见报道。具有电催化功能的复合电极受到极大重视,如 Ni-PTFE、Ni-TFEO(四氟乙烯低聚物)、Ni(CF)_n(碳氟化合物)、Zn-TFEO、Zn(CF)_n等。制取环己醇和环己酮的方法有化学催化法、电解氧化法、电解还原法等^[6-8],目前国内生产环己醇和环己酮主要采用化学催化法,电化学法步骤少、流程短、选择性高、产品的纯度高、工业“三废”排放少等,但尚未实现工业化。笔者将自制的2种疏水性复合电极应用于环己醇的电氧化和环己酮的电还原,以实现环己醇和环己酮的相互转化。

1 实验部分

1.1 PTFE复合电极的制备

将金属基片分别裁剪成10 mm × 60 mm的小

片,金相砂纸打磨后在97~100℃下除油,然后用10%的盐酸活化。电镀时采用三电极结构,两阳极置于两侧,中间阴极,电极间距10 mm。镀镍电镀液组成(g/L)为: NiSO₄·6H₂O 350、NiCl₂·6H₂O 50、H₃BO₃ 40、十二烷基磺酸钠 0.1、糖精 1.0和香豆素 0.2,镀锌液组成(g/L)为: ZnSO₄·7H₂O 350、Al₂(SO₄)₃·18H₂O 30和NH₄Cl 15,PTFE的质量浓度分别选择0、20、40、60 mL/L,在(45 ± 1)℃条件下,电流密度为2.5 A/dm²,磁力搅拌器慢速搅拌,电镀30~40 min。制得的复合电极材料经水洗、丙酮洗后置于干燥器中待用。计算复合镀层中PTFE含量^[9]。

采用Avatar 360型傅里叶变换红外光谱仪(美国Nicolet公司)测定剥离的复合镀层中的PTFE, XL30 ESEM型扫描电镜(荷兰Philips公司)观察PTFE复合电极表面形貌。利用CHI电化学工作站(上海辰华仪器厂)分别进行循环伏安曲线的测定,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。用PHS-3C精密pH计(上海雷磁仪器厂)测定溶液的pH,观察pH对循环伏安曲线的影响。

收稿日期:2009-09-03

基金项目:福建省教育厅A类面上项目(JA08034)

作者简介:黄紫洋(1970-),男,博士,副教授,主要从事电化学方面研究,0591-83465225,zyhuang@fjnu.edu.cn。

1.2 环己醇的电氧化和环己酮的电还原

根据实验的优选结果,分别在 0.10 mol/L 环己醇溶液和 0.10 mol/L 环己酮溶液中采用在 PTFE 含量为 60 mL/L 电镀液中制得的 PTFE 复合电极进行环己醇的电氧化和环己酮的电还原。实验中采用脲化法测定羰基化合物的含量^[10],对于环己醇的电氧化过程,分析生成的羰基化合物环己酮的含量;对于环己酮的电还原,分析未被还原的环己酮的含量。3 组平行实验结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 复合镀层的 SEM 图和 PTFE 的含量

Ni-PTFE 和 Zn-PTFE 复合电极的 SEM 图如图 1, Ni-PTFE 复合电极的 PTFE 呈镶嵌状,而 Zn-PTFE 复合电极的 PTFE 颗粒呈掩埋状。采用王水剥离法测得 Ni-PTFE 和 Zn-PTFE 复合电极镀层中 PTFE 的质量分数分别为 6.7% 和 3.2%。剥离得到的 PTFE 的 FT-IR 仅出现 1216 cm^{-1} 和 1157 cm^{-1} 2 个强吸收峰。这种复合电极具有明显的疏水性及吸附有机物的电化学特性,适用于有机物的电氧化和电还原过程^[11]。

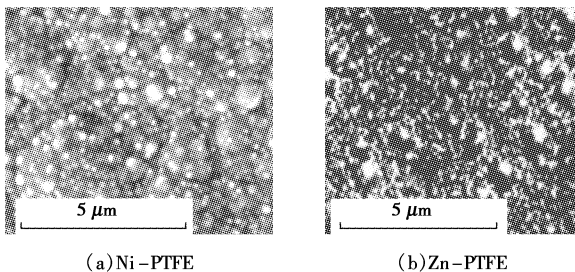


图 1 PTFE 复合电极的 SEM 图

2.2 PTFE 复合电极的循环伏安曲线的测定

图 2(a) 是 Ni-PTFE 复合电极在 pH 为 11 的环己醇 + 支持电解质 (KNO_3) 溶液中的循环伏安曲线,

在电位为 0.09 V (vs. SCE) 处出现了氧化峰,说明 Ni-PTFE 复合电极对环己醇具有电氧化活性。循环伏安曲线中未出现相应的还原峰,可认为环己醇在所选用的复合电极上的电氧化过程近于不可逆。

图 2(b) 是 Zn-PTFE 复合电极在 pH 为 3 的环己酮 + 支持电解质溶液中的循环伏安曲线,在电位为 -0.40 V (vs. SCE) 处出现了还原峰,说明 Zn-PTFE 复合电极对环己酮具有电还原活性。循环伏安曲线中未出现相应的氧化峰,可认为环己酮在所选用的复合电极上的电还原过程近于不可逆。因此实验中对 2 个电化学反应过程皆采用无隔膜电解。

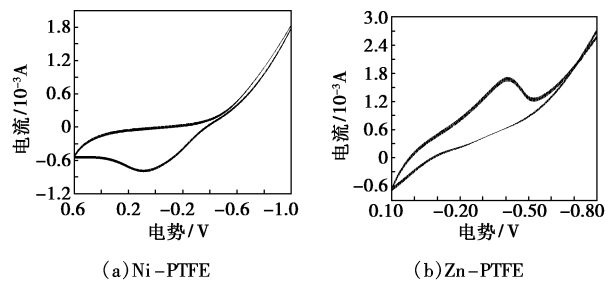


图 2 PTFE 复合电极在环己醇和环己酮溶液中的循环伏安曲线

2.3 PTFE 复合电极的稳定性

为考察复合电极的使用寿命,采用在大量的环己醇和大量环己酮溶液中,常温下以 0.5 A/dm^2 电流密度对复合电极进行长时间连续或间断电氧化和电还原,观察 PTFE 复合电极镀层的变化。实验结果表明进行 100 h 的电解后,复合电极镀层仍完好如初。PTFE 复合电极具有较好的稳定性。

2.4 环己醇电氧化和环己酮电还原的研究

通过复合电极的电化学性能的分析,可以得出 Ni-PTFE 复合电极对于环己醇的电化学氧化和 Zn-PTFE 复合电极对环己酮的电化学还原都具有

(上接第 43 页)

- [6] 颜学敏,雷家珩,米远祝,等.复合介孔材料磷酸铝/二氧化硅的合成及其催化性能[J].现代化工,2009,29(1):45-48.
- [7] 于剑锋,杨宇,黄彦,等.Dawson 结构钼钨磷杂多化合物催化乙苯选择氧化的活性研究[J].分子催化,1997,11(3):167-172.
- [8] Wang Ruixin, Gao Baojiao, Jiao Weizhou. A novel method for immobilization of Co tetraphenylporphyrins on P(4VP-co-St)/SiO₂: Efficient catalysts for aerobic oxidation of ethylbenzenes[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 4109-4113.
- [9] 章艳,高保娇,王蕊欣.固载 MnP-PGMA/SiO₂ 催化剂的制备及其对乙苯氧化反应的催化性能[J].催化学报,2008,29(3):247-252.
- [10] Parida K M, Dash S S. Manganese containing MCM-41: Synthesis, char-

acterization and catalytic activity in the oxidation of ethylbenzene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, 306: 54-61.

- [11] Ronny N, de la Vega M. Oxidation of alkylaromatic compounds with hydrogen peroxide catalyzed by mixed addenda keggin heteropolyanions[J]. J Mol Catal, 1993, 84(1): 93-108.
- [12] 林郑忠,张汉辉,杨融生,等.具有 Keggin 结构的多元杂多化合物的合成与光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2000,20(5):593-597.
- [13] 马建伟,叶兴凯,吴越.杂多化合物催化性能的研究[J].催化学报,1991,12(6):443-450.
- [14] Okuhara T, Mizuno N, Misono M. Catalysis by heteropoly compounds: Recent developments[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 222: 63-77. ■

一定的电化学活性和稳定性。因此实验中采用 Ni-PTFE 复合电极作为环己醇溶液电化学氧化的电极材料, Zn-PTFE 复合电极作为环己酮溶液电化学还原的电极材料。

2.4.1 不同 PTFE 含量所制得的复合电极对电化学过程的影响

电镀液中 PTFE 含量不同所制得的复合电极对环己醇电氧化和环己酮电还原过程的影响如表 1 所示(表 1 中数据左侧皆对应于环己醇的电氧化过程, 右侧数据对应环己酮的电还原过程, 下同)。在 PTFE 含量为 60 mL/L 时所制得的复合电极对环己醇的电氧化和环己酮的电还原具有最高的转化率。下述实验均使用此种电极。

表 1 不同 PTFE 含量制得的 PTFE 复合电极的电还原转化率

电氧化		电还原	
Ni-PTFE	转化率/%	Zn-PTFE	转化率/%
不含 PTFE	4.8	不含 PTFE	11.2
20 mL/L PTFE	14.3	20 mL/L PTFE	30.4
40 mL/L PTFE	27.0	40 mL/L PTFE	47.5
60 mL/L PTFE	53.6	60 mL/L PTFE	65.2

2.4.2 初始浓度对电化学过程的影响

电解液的初始浓度不同对电化学过程的影响如表 2 所示。在复合电极对环己醇的电氧化和环己酮的电还原过程中都出现转化率的最高点, 这可能是由于在低浓度时电解过程主要受浓差扩散过程控制, 而在高浓度时主要受电极表面有机物的吸附和脱附过程控制, 两者的最高转化率都出现在初始浓度为 0.1 mol/L。

表 2 初始浓度不同对电化学过程转化率的影响

电氧化		电还原	
环己醇浓度/ mol·L ⁻¹	转化率/%	环己酮浓度/ mol·L ⁻¹	转化率/%
0.05	39.1	0.05	57.7
0.10	53.6	0.10	65.2
0.15	30.4	0.15	58.6
0.25	21.7	0.25	56.3

2.4.3 电解温度对电化学过程的影响

电解液的电解温度对电化学过程的影响如表 3 所示。在 PTFE 复合电极对环己醇的电氧化和环己酮的电还原过程中, 环己醇的电氧化随着温度的升高转化率略有上升, 但总体影响不大, 考虑到温度升高可能与环己醇的挥发有关, 因此该过程的电解温

度选择 45℃; 而环己酮的电还原过程的转化率却随着温度的升高略有上升, 这可能也与环己酮的挥发有关, 因此该过程的电解温度选择在 40℃。

表 3 电解温度对电化学过程转化率的影响

电氧化		电还原	
温度/℃	转化率/%	温度/℃	转化率/%
35	53.3	30	64.8
45	53.6	40	65.2
55	52.8	50	60.6
65	45.7	60	52.9

2.4.4 电流密度对电化学过程的影响

电解过程中电流密度的不同对电化学过程的影响如表 4 所示。PTFE 复合电极对环己醇的电氧化和环己酮的电还原的影响不是很明显, 因此选择在电流密度较高的条件下进行环己醇的电化学氧化和环己酮的电化学还原。

表 4 电流密度对电化学过程转化率的影响

电氧化		电还原	
电流密度/A·dm ⁻²	转化率/%	电流密度/A·dm ⁻²	转化率/%
0.50	53.3	0.50	65.2
0.25	53.6	0.25	65.3
0.20	53.8	0.20	65.2
0.10	54.0	0.10	65.8

2.4.5 电解电量对电化学过程的影响

电解过程通过的电量对电化学过程的影响如表 5 所示。PTFE 复合电极对环己醇的电氧化和环己酮的电还原的电流效率和转化率都存在一定的影响, 当环己醇电氧化达到理论电量时其电流效率达 53.6%, 而当电解电量达到理论电量的 3 倍时, 其转化率可达 92.5%。同样, 对于环己酮的电还原, 当电解电量达到理论电量时其电流效率达 64.2%, 而当理论电量为电解电量的 2 倍时其转化率可达 94.6%。

表 5 电解电量对电化学过程的电流效率和转化率的影响

电氧化			电还原		
实际与理论电量比	电流效率/%	转化率/%	实际与理论电量比	电流效率/%	转化率/%
0.5:1	65.4	32.7	0.5:1	77.4	38.7
1:1	53.6	53.6	1:1	65.2	65.2
2:1	39.1	78.2	1.5:1	57.6	86.4
3:1	30.8	92.5	2:1	47.3	94.6
5:1	18.2	91.2	3:1	30.8	92.3

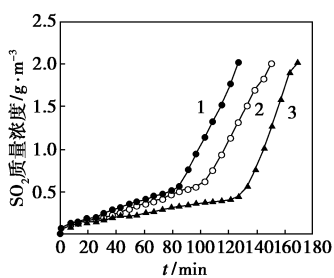
(下转第 48 页)

度,绘制床层穿透曲线并计算穿透时间内的脱硫效率 η 和吸附容量 q_{∞} 。利用红外光谱仪及热分析仪研究脱硫机理。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的性能

参照我国目前执行的 SO_2 排放标准的规定,定义床层穿透时间 t_B (指从 SO_2 气体进入床层开始,床层出口 SO_2 摩尔分数达到 3×10^{-4} 所经历的时间,即达到穿透点 $c/c_0 = 0.1$ 所用的时间)。脱硫效率为床层穿透时间内,床层吸附的 SO_2 质量和进入吸附设备的 SO_2 总量之比^[4]。在 $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O(g)-N}_2$ 体系: SO_2 入口质量浓度为 $2\ 021.38\ \text{mg/m}^3$,温度 60°C ,烟气流速 $2.13\ \text{m/min}$, O_2 质量分数为 12% , $\text{H}_2\text{O(g)}$ 质量分数为 12% ,系列改性污泥吸附剂 $q\text{MnO}_2/\text{CSS}$ 的穿透曲线及脱硫效率和吸附容量分别见图 1、图 2。



1—2% MnO_2/CSS ; 2—5% MnO_2/CSS ; 3—8% MnO_2/CSS

图 1 污泥吸附剂穿透曲线

(上接第 46 页)

3 结语

Ni-PTFE 疏水性复合电极对环己醇电氧化过程具有较高的选择性,其电解条件为:环己醇浓度为 $0.1\ \text{mol/L}$, pH 为 11 ,加入 $1.0\ \text{mol/L}\ \text{KNO}_3$ 作为支持电解质,电解温度控制在 45°C ,电流密度为 $0.5\ \text{A/dm}^2$,电解电量为理论电量的 3 倍,其转化率可达 92.5% ; Zn-PTFE 疏水性复合电极对环己酮电还原过程具有较高的选择性,其电解条件为:环己酮浓度为 $0.1\ \text{mol/L}$, pH 为 3 ,加入 $1.0\ \text{mol/L}\ \text{KNO}_3$ 作为支持电解质,电解温度控制在 40°C ,电流密度为 $0.5\ \text{A/dm}^2$,电解电量为理论电量的 2 倍,其转化率可达 94.6% 。

参考文献

- [1] 郭鹤桐,张三元.复合镀层[M].天津:天津大学出版社,1994.
[2] Kunugi Y, Ono Y, Kumada R, et al. Electro-organic reactions on organ-

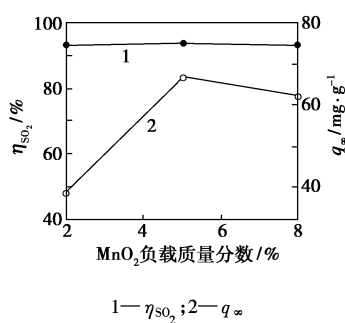


图 2 污泥吸附剂脱硫性能

由图 1、图 2 可知改性污泥吸附剂最佳 MnO_2 负载质量分数为 5% ,穿透时间为 $43\ \text{min}$,脱硫效率和吸附容量分别为 93.6% 、 $66.8\ \text{mg/g}$ 。随着污泥吸附剂负载 MnO_2 含量的增加, SO_2 的脱除率得到提高。但当 MnO_2 含量高于一定浓度时, MnO_2 以晶体相态存在污泥吸附剂表面。有研究表明^[5]无定型结构的氧化物具有良好的氧化性,而结晶态的氧化物氧化性相对较差,主要原因是前者能够提供大量的 $\text{Mn}=\text{O}$ 。

2.2 吸附剂的表征

$2\%\ \text{MnO}_2/\text{CSS}$ 和 $5\%\ \text{MnO}_2/\text{CSS}$ 谱图中仅出现碳的晶相衍射峰,而没有出现明显的 MnO_2 晶相衍射峰,而 $8\%\ \text{MnO}_2/\text{CSS}$ 谱图中出现了微弱的 MnO_2 衍射峰($2\theta = 21^\circ$)。活性组分 MnO_2 晶体不会因受热而自发变成微晶或非晶态物质,可以认为 MnO_2 在载体 CSS 表面分散成单层(即单层分布)。

干污泥与醋酸锰共混物的 TG-DTA 曲线见图 3。

ic electrodes[J]. J Electroanal Chem, 1991(313): 215 - 225.

- [3] Kunugi Y, Nonaka T. Preparation of hydrophobic zinc and lead electrodes and their application to electroreduction of organic compounds electro-organic reactions on organic electrodes. Part 20 electrolysis using composite-plated electrodes: Part IX [J]. J Electro Chem, 1993(356): 163 - 169.
[4] 黄令,许书楷,周绍民,等. Ni-Mo-PTFE 复合电极的制备及其对甲醇电化学的催化性能[J]. 应用化学, 1997, 14(4): 21 - 24.
[5] 许宏鼎,邹明珠,曹占双,等. 铜-聚四氟乙烯复合电极的研制及应用[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(1): 50 - 54.
[6] 郭志武,靳海波,佟泽民. 环己酮、环己醇制备技术进展[J]. 化工进展, 2006, 25(8): 852 - 853.
[7] 魏献军,周鸿勋. 环己醇电化学氧化的研究[J]. 河南师范大学学报:自然科学版, 1990(4): 45 - 50.
[8] 梁镇海,孙红艳,崔玉青. 环己醇在 Ti/Ni/NiO 电极上的催化氧化[J]. 催化学报, 2009, 30(3): 254 - 258.
[9] 黄紫洋,赵崇涛,郑小安,等. 乳酸在 Ni-PTFE 复合电极上的电氧化[J]. 应用化学, 2004, 21(9): 909 - 912.
[10] 金世美. 有机分析教程[M]. 北京:高等教育出版社, 1999: 254 - 257.
[11] 肖秀峰,刘榕芳,朱则善. 以 Zn-PTFE 复合电极电合成频那醇[J]. 化学通报, 2001(10): 651 - 654. ■