

苯甲醛电合成技术的新进展

李彦威, 马建超, 刘希武, 王志忠

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:简述了苯甲醛电合成的发展概况,详细地介绍了间接电合成法、成对电合成法和超声电合成法3种苯甲醛合成技术,并着重介绍了 Mn^{3+}/Mn^{2+} 电解媒质作为氧化还原电对间接电合成苯甲醛的应用情况,指出超声电合成法将是合成苯甲醛很有前景的方法。

关键词:苯甲醛;电合成;电解媒质;超声波

中图分类号:TQ224.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)01-0015-05

New advances in technologies for electrosynthesis of benzaldehyde

LI Yan-wei, MA Jian-chao, LIU Xi-wu, WANG Zhi-zhong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The new advances in the technology for electrosynthesizing benzaldehyde were summarized. Methods of indirect electrosynthesis, paired electrosynthesis and sonoelectrosynthesis, particularly the application of indirect electrosynthesis process for the production of benzaldehyde with Mn^{3+}/Mn^{2+} redox mediator were introduced in detail. It is pointed out that the sonoelectrosynthesis is a promising way to synthesize benzaldehyde.

Key words: benzaldehyde; electrosynthesis; electrolytic mediator; ultrasonic

苯甲醛作为一种重要的精细化学品中间体,广泛用于医药、染料、香料、食品、农药等行业,具有年需求量较大、附加值较高、市场前景好和经济效益高的特点。目前,其生产国内外一般采用传统的甲苯氯化水解合成法,但由于该法中使用液氯,使得操作难以控制,产品的产率及纯度较低,设备腐蚀严重,且易对环境造成严重污染。随着苯甲醛需求量的不断增加,人们不断寻找、尝试新的生产工艺。由于有机电合成法使用的主要试剂是电子,是最洁净的试剂和能源,不仅可克服化学合成法中的缺点,而且具有选择性好、能量效率高、可自动控制、环境相容性好和经济性好等特点,在苯甲醛的合成中具有独特的魅力。目前,有关电合成苯甲醛的方法主要有间接电合成法、成对电合成法和超声电合成法。

1 间接电合成法

所谓间接电合成法,就是在支持电解质的存在下,电子首先电氧化电解媒质,被氧化的电解媒质再去氧化有机物,然后电解媒质本身又通过电解恢复其原来的活性。根据电合成苯甲醛的阴、阳极产生

的方式不同,可将其分为阳极间接电合成法和阴极间接电合成法。

1.1 阳极间接电合成法

对阳极间接电合成苯甲醛方法的研究最早集中于阳极的间接电氧化过程。在此过程中有阳离子电解媒质和阴离子电解媒质2种可供选择,其中阴离子电解媒质主要有 $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ 、 BrO^-/Br^- 、 ClO^-/Cl^- 和 $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 等。从文献报道^[1]来看,除使用 $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ 作为电解媒质时,采用“槽外式”阳极间接电氧化合成苯甲醛外,其他阴离子电解媒质一般都采用的是“槽内式”的电解氧化方式^[2],并且普遍以苯甲醇为原料合成苯甲醛。由于阴离子电解媒质与原料的反应速率较慢、产率较低,常需在反应过程中加入相转移催化剂(PTC)来缩短反应时间,但会使产物分离提纯难度加大。因而,苯甲醛的阳极间接电合成法均采用阳离子电解媒质,其中应用最广泛的阳离子氧化还原电对是 Co^{3+}/Co^{2+} 、 Mn^{3+}/Mn^{2+} 、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 等。除了少数研究者采用的阳极电解液体系^[1,3-4]是醋酸或高氯酸体系外,大部分采用的是硫酸体系。1996年, Wagenknecht 对 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、

收稿日期:2005-08-29;修回日期:2005-11-24

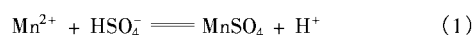
基金项目:山西省自然科学基金资助项目(22022027);山西省回国留学人员科研资助项目(2001-14)

作者简介:李彦威(1959-),男,博士,教授,主要从事有机电化学、药物合成及分析研究工作,0351-6616590,6018534, yanweili59@sina.com, yanweili59@126.com。

Ce^{4+} 3 种离子的反应活性进行了比较,得出其活性顺序为: $Co^{3+} > Mn^{3+} > Ce^{4+}$ 。这是由于:电极发生氧化时电流效率的高低是电氧化反应的关键,由于 Co^{3+} 在水相中极不稳定,所以要在较高电流效率中得到它比较困难;而在酸性介质中对 Ce^{3+} 进行电氧化,由于硫酸铈溶解度随硫酸浓度的上升而迅速下降,当硫酸浓度较高时反应的电流密度和电流效率都会降低,为此人们试图用各种方法来提高在硫酸浓度较高时的电流效率。20 世纪 80 年代初,Comminellis 等在对 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Ce^{4+} 氧化甲苯做了大量的基础研究后指出,在高浓度的硫酸溶液中,相对于 Co^{3+} 和 Ce^{4+} 而言, Mn^{3+} 能够获得最高的电流效率。所以,目前在间接电氧化研究方面大多数采用 Mn^{3+}/Mn^{2+} 为电解媒质。

1982 年,Comminellis 等曾较系统地研究了 Mn^{3+} 的电氧化条件,考察了电流效率与硫酸浓度的关系,发现在中等浓度(质量分数为 50% ~ 60%)的硫酸介质中,电流效率处于 40% ~ 70% 的较低水平,在其他浓度的硫酸介质中,电流效率可达 80% 以上,并且在他们的后续研究中发现,通过加入添加剂 Ag^+ 作为催化剂,可以将电流效率提高到 90%。另外有文献报道,德国、印度已实现以 Mn^{3+}/Mn^{2+} 电对为电解媒质合成苯甲醛的工业化或中试规模生产。

国内于 20 世纪 80 年代也在这方积极开展了研究。冯文麒以 Pb 作为阳极,Cu 或 Pb 作阴极,在质量分数为 55% 的硫酸介质中进行无隔膜、槽内式电解反应,电流效率达到 45%,苯甲醛最高产率为 50%。张积树等以 Pt 为电解阳极,对间接电合成苯甲醛的条件进行了优化,并提出了中试过程的简单设计方案。张国衡、刘淑兰等研究了电解媒质 Mn^{3+}/Mn^{2+} 体系的电化学热力学和动力学,证实 Mn^{3+} 在浓硫酸溶液中是以 $MnSO_4^+$ 形式存在的,并且通过实验导出了 Mn^{3+}/Mn^{2+} 体系在浓硫酸溶液中的阳极氧化反应历程为:



胡万里等^[5] 对非均相 Mn^{2+} 电解氧化过程进行了系统研究,选择了具有耐腐蚀、氧不易析出的 Pb-Sb-As 合金电极作为阴、阳极,在最佳电解条件下,电流效率大于 90%。另外,他们通过正交实验对 Mn^{3+} 氧化甲苯的条件进行了研究,提出了低酸度(硫酸质量分数为 40%)电解、高酸度(硫酸质量分数为 60%)反应的观点^[6]。孙治荣等^[7] 为提高电解母液循环使用次数,提出了采用活性炭吸附法去除母液中有有机杂质的方法。王文英等^[8-9] 选用 PbO_2/Ti 为阳极,Pb 为阴极,并采用无隔膜电解槽的方式对间接电合成苯甲醛的工艺条件进行了研究,其电流效率可达 65%,水相溶液经原料甲苯萃取处理后可循环使用。林祥钦的研究^[10] 认为, PbO_2/Ti 电极在高密度电流、强酸及长时间条件下,因电极上析出的氧渗透到 Ti 基上,会使 PbO_2 脱落,降低电极的使用寿命和催化活性。因此,他们专门研制了活性高、寿命长的 $Ti/(SbO_2 + SbO_x)/PbO_2$ 电极,在无隔膜电解槽中电流效率可达 95.6%。

为了克服电解液多次循环后电流效率大幅度下降的问题,褚道葆等^[11] 提出了“双循环法”的间接电合成苯甲醛工艺,即电解液和化学反应液独立循环,仅有固相锰盐在中间传递,可保持电流效率在 88% 以上。王仲华等^[12-13] 研究了在 2 ~ 8 mol/L 硫酸介质中 Mn^{2+} 电氧化为 Mn^{3+} 的反应过程,结果发现,在电解过程中, Mn^{3+} 并不是由 Mn^{2+} 直接与电极实现电荷交换生成的,而是由铅电极表面阳极氧化生成的 PbO_2 与 Mn^{2+} 进行化学反应生成的,并且首次提出了流动电解槽的概念,使得电流效率大于 90%。同时,他们又以 Pt/Ti 为电极,通过加入一定浓度的 Ag^+ ,加速了电极上电子的交换作用,促进了 Mn^{2+} 的氧化反应,使其电流效率比不加 Ag^+ 时提高了 25% ~ 45%。张彰等^[14-15] 根据添加 Sb_2O_3 能提高 Mn^{3+} 在硫酸介质中电解反应的电流效率原理,研究

(上接第 14 页)

- [21] Wasserscheid P, Van Hal R, Bosmann A. 1-*n*-butyl-3-methylimidazole ([bimim]) octylsulfate-an even greener ionic liquid[J]. Green Chem, 2002, 4(4): 400 - 404.
- [22] Bhattacharyya P, Gudmunsen D, Hope E G. Phosphous(III) ligands with fluorosponytails[J]. J Chem Soc, 1997(24): 3609 - 3612.
- [23] Erkey C, Davis T. Hydroformylation of higher olefins in supercritical carbone dioxide with $HRh(CO)[P(3,5)(CF_3)_2-C_6H_3]_3$ [J]. Ind

Eng Chem Res, 2000, 39(10): 3671 - 3678.

- [24] Wang Y H, Jiang J Y, Zhang R, et al. Thermoregulated phase transfer ligands and catalysis: IV. hydroformylation of higher olefins in organic monophasic catalytic system based on the concept of critical solution temperature of the nonionic tensioactive phosphine ligand[J]. J Mol Catal, 2000, 157(1/2): 111 - 115.
- [25] Wang Y H, Jiang J Y, Cheng F, et al. Hydroformylation of diisobutylene using thermoregulated phase-separable phosphine rhodium complex catalyst[J]. J Mol Catal, 2002, 188(1/2): 79 - 83. ■

提出了以廉价易得的 Pb-Sb-Bi 合金材料代替传统的贵金属电极,不仅降低了电极材料的成本,而且也使电极本身的制备工艺得到简化,使用寿命得到延长。在无隔膜电解槽中, Mn^{3+} 的电流效率为 70%, 苯甲醛的氧化收率为 90%。他们还研究了非均相 Mn^{3+} -甲苯氧化反应的动力学,考察了 Mn^{3+} (指 MnSO_4) 的歧化反应影响因素,结合平行反应原理建立了反应动力学方程模型。雒廷亮等^[16]综合考虑了间接电氧化制备苯甲醛的各种因素,首次提出电解与氧化 2 个阶段的硫酸浓度 (8.0 mol/L) 一致,而且使得电解过程中的电流效率比文献^[8]增加了 13.22% 左右,苯甲醛的产率增加了 6.67% 左右,并能有效避免 Mn^{3+} 的歧化。

为了更进一步接近工业实际应用,节省成本,腾雅娣等^[17]尝试以炭棒为阴极,铅板为阳极, MnSO_4 浓度为 0.307 mol/L,硫酸浓度为 8.42 mol/L,阴、阳极面积比为 1:7,在 40℃ 下电解 2 h,电流效率达到 56.85%。陶永新等^[18]则以 Pb 板作电极,阳、阴极的面积比为 3:1, MnSO_4 浓度为 0.3 mol/L,硫酸质量分数为 40%,在阳极电流密度为 60 mA/cm² 和室温条件下电解,将 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} ,并在温度为 60℃ 时,在质量分数为 0.3% 的相转移催化剂四丁基溴化铵存在下,用 Mn^{3+} 氧化甲苯合成苯甲醛,使得电流效率大于 60%,苯甲醛的产率接近 60%,且基本上无副产物。而经甲苯萃取的水相母液还可多次循环使用。研究人员发现,在以 MnSO_4 电解液进行电氧化制备苯甲醛的过程中有 MnO_2 生成,所以,赵崇涛等^[19]提出了以电生媒质 MnO_2 氧化甲苯合成苯甲醛的方法,探讨了电生媒质微粒 MnO_2 的制备条件,使其电流效率可达 90% 以上。同时,氧化甲苯为苯甲醛的一次转化率可达 52%。基于甲苯间接电氧化合成苯甲醛的因素和水平数目较多的情况,卢文庆等^[20]提出采用均匀设计法进行研究的观点,把实验数据经过多元回归分析,找出了最佳工艺条件,实现了电解媒质的多次循环使用,解决了电流效率大幅度下降的问题。

1.2 阴极间接电合成法

阴极间接电合成苯甲醛一般采用阴极电氧化法,但也有阴极电还原苯甲酸制备苯甲醛的报道^[21]。所谓阴极电氧化法,就是首先在阴极上同时电解还原电子载体 R^{n+} 和 O_2 ,生成还原性活性电子载体 $\text{R}^{(n-1)+}$ 和 H_2O_2 ,然后 $\text{R}^{(n-1)+}$ 将 H_2O_2 还原成具有氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 自由基,而 $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化甲

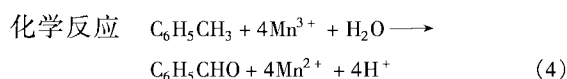
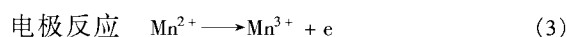
苯生成苯甲醛。阴极催化电对 $\text{R}^{n+}/\text{R}^{(n-1)+}$ 一般可选用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 等。1976 年 Tomat 等采用 Fenton 试剂对甲苯阴极间接电氧化合成苯甲醛进行了理论探讨,并在后续的研究中发现 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 3 种催化电对的活性顺序为: $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} > \text{V}^{4+}/\text{V}^{3+} > \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$,使用 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 作为阴极催化电对时的合成收率最高, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ 次之,但其仅是 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 的一半,而 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 最低。其原因是 V^{5+} 与 O_2 在阴极上最易发生共同反应。1988 年, Ito Sotaro 等也做了此类研究,采用 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 为阴极催化电对将苯氧化成苯醌。就目前文献报道来看,关于阴极电合成苯甲醛的研究比较少,它的电流效率普遍比阳极电合成法的低,而且副产品较多。

2 成对电合成法

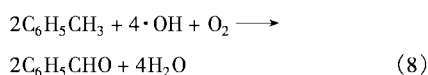
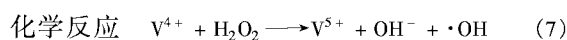
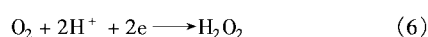
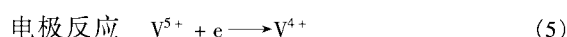
成对电合成法是指在一个电解槽中阴极和阳极同时得到各自的产物,或者同时得到同一产物的合成技术,其中最令人感兴趣的是从同样的物质出发而在阴、阳极同时得到相同的目的产物。该方法最突出的优点是:①可以极大地提高电流效率,理论值可达 200%;②可大大提高电合成的时空效率;③可应用于工业生产,与单极电合成相比,能进一步降低生产成本,节省电能,提高电能效率等。因而,成对电合成法越来越多地受到研究者的关注。

我国台湾的 Jow 等采用隔膜电解槽,使用阴离子交换膜,以 Pt 板为阴、阳极材料,阳极区以 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 为电解媒质,阴极区则以 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 为电解媒质,探讨了阴、阳极的面积比对总电流效率的影响。在较小的电流密度条件下,得到的最佳瞬时电流效率为 171%,其反应过程为:

在阳极



在阴极



张国衡等^[22]在上述研究的基础上,对电极材料进行了改进,阴、阳极采用表面镀铂的钛基电极,将阴极间接电氧化槽外式改为槽内式,使电流效率达

到了 179.5%。易清风等采用廉价的石墨板材制成电解用的阴、阳极,在 25℃ 条件下,加入高浓度(11 mol/L)的 H_2SO_4 为电解质,十六烷基三甲基溴化铵(2.7×10^{-4} mol/L)为相转移催化剂,当电流密度为 1.25 mA/cm² 时,制得的苯甲醛最大电流效率达 156.3%。但是由于电解时间过长,受电极材料耐腐蚀性较差等反应条件的限制,其技术还有待于进一步研究。总之,虽然有关苯甲醛成对电合成技术的报道较少,但它作为一种有效的合成技术,在有机电合成技术中必将显示出越来越多的优势。

3 超声电合成法

超声电合成方法不仅能利用超声波产生的瞬间高温、高压环境,使诸多反应在常温下进行,节省了能量,而且可利用超声波加速和控制化学反应,提高反应收率。通常认为超声波对电化学反应的影响主要有以下 4 个方面^[23]:①通过超声空化射流强烈搅拌溶液,从而提高电极表面的传质速率;②由于空化产生的瞬间高温、高压而使反应物分解成活性较高的自由基;③改变反应物在电极表面的吸附过程;④空化泡破裂产生的微射流对电极表面形成连续的现场活化。Birkin 等^[24]首次把采样超声伏安法应用于氧化还原电对的非均相电子转移速率测定,使非均相电子转移标准速率常数扩展到 1 cm/s,大大提高了电化合成的时空产率。Matsuna 等^[25]的研究表明,通过施加超声波还可以进一步提高电化学反应的选择性。例如,将苯甲醛采用机械搅拌和超声浴槽 2 种作用条件下的电还原产品选择性进行对比可发现,搅拌条件下产品二羟基二甲苯的选择性为 2.5%,而在超声浴槽条件下则可达 34%,其选择性提高了 13.6 倍。随后 Atobe 等^[26]研究了超声探针振动电极对苯甲醛电还原反应选择性的影响,结果表明,超声探针振动的效果比超声浴槽辐射效果好,二羟基二甲苯的选择性从 34% 增到 52%。同时,他们在研究苯甲酸电还原制备苯甲醛的反应时发现,在机械搅拌、超声浴槽、超声探针 3 种不同作用条件下,产品苯甲醛的选择性依次为 3.6%、39% 和 63%,同样超声探针振动效果显著。Lindermeir 等^[27]研究了超声波施加于电合成体系中对电流密度、选择性以及产率的影响。结果表明,施加超声波对上述因素的影响均较显著。

国内的阚显文^[28-29]和笔者^[30]均在这方面做了积极探索,重点研究了间接电氧化法合成苯甲醛的氧化液超声制备情况。在文献^[31]报道的基础上,他

们采用 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 为电对,以 Pb 板作为阳极和阴极,在电解生成 Mn^{3+} 的过程中同步施加超声波,结果发现,由于超声波可持续地清洗电极表面,消除其表面气泡,维持其电化活性,加快传质速率,不仅使 Mn^{2+} 的电氧化电位发生负位移,而且使生成 Mn^{3+} 的电流效率有了明显提高。在最佳电解条件下,超声电解的电流效率比机械搅拌的高出 10% 左右,这在一定程度上使得电解条件得到了改善,且由于不需要加入相转移催化剂,从根本上解决了氧化媒质的再生问题。

目前,笔者所在课题组正在进一步研究超声波频率对电解过程电流效率和电解收率的影响。通过改变施加于电解体系的超声波频率进行实验,发现在超声波功率一定的情况下,随着超声波频率的增加,电极反应速率明显增大,而其在电极表面的空化作用则逐渐减弱,表现为电极表面的侵蚀现象减小。同时,仪器的噪声有所降低,工作环境有所改善。但并非超声波频率越高对电解过程越好,当其太大时,由于电极反应速率过快,如果溶液的传质速率不够快,有可能导致副反应的发生,而不利于电流效率和电解收率的提高;当其偏低时,较强的空化作用将使电极表面侵蚀严重,影响了电极的传质过程,也将使电流效率和电解收率降低。只有在电解过程中选择一个适宜的超声波频率,方可获得比较好的实验结果。

总之,将超声波技术与有机电合成技术有机地结合在一起,不仅能够加快电化学反应速率,提高目标产物收率,而且还有可能触发新的反应通道,为某些有机物的合成提供新的途径。因此,随着超声波技术的不断改进,对其作用机制和规律的进一步了解和掌握,超声电合成苯甲醛作为一种新型的合成技术,将伴随其理论研究和实践探索的不断深入,显示出其独特的优越性。

参考文献

- [1] 胡万里,周定.苯甲醛电合成技术[J].精细石油化工,1998(3): 48-53.
- [2] 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]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22 (10):966-972.
- [3] Li Guohui, Li Xiaoru. HCrO_4^- quaternary ammonium salt resin: its preparation and oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 33(5):488-490.
- [4] Planes G A, Moran E, Rodriguez J L, et al. Electrochemical behavior of benzaldehyde on polycrystalline platinum, an in situ FTIR and DBMS

- study[J]. Langmuir, 2003, 19(21): 8899 - 8906.
- [5] 胡万里, 周定, 崔丽娟, 等. 非均相电解氧化 Mn^{2+} 的研究[J]. 无机盐工业, 1994, 26(1): 4 - 6.
- [6] 胡万里, 周定, 秦天雄, 等. 间接电氧化苯甲醛的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1994, 26(1): 59 - 61.
- [7] 孙治荣, 胡翔, 胡万里, 等. 间接电合成对甲基苯甲醛减碳工艺[J]. 化工环保, 1999, 19(2): 108 - 113.
- [8] 王文英, 刘伟, 丁克强, 等. 间接电氧化法合成苯甲醛[J]. 现代化工, 2002, 22(3): 1 - 5.
- [9] 王文英, 李红梅, 翁永良, 等. 间接电氧化法合成苯甲醛母液的再生[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 1995, 19(4): 67 - 69.
- [10] 林祥钦, 张卫香, 张汉昌, 等. Mn^{2+} 在 $Ti/SnO_2 + SnO_2/PbO_2$ 电极上的电氧化研究[J]. 中国科技大学学报, 2000, 30(1): 56 - 61.
- [11] 褚道葆, 林吕健, 林华水, 等. 非均相二步间接电合成苯甲醛的研究[J]. 电化学, 1998, 4(1): 54 - 59.
- [12] 王仲华, 华庆明, 陈贵才, 等. 甲苯间接电氧化作用: 铅电极上 $Mn(II)$ 的阳极氧化[J]. 电化学, 1995, 1(2): 202 - 208.
- [13] 王仲华, 邱育南, 严兴国, 等. 甲苯间接电氧化作用: 铂电极上 $Ag(I)$ 在 $Mn(II)/Mn(III)$ 电偶转化过程中的催化作用[J]. 电化学, 1996, 2(1): 96 - 101.
- [14] 张彰, 朱宪, 何翔, 等. 间接电氧化法生产苯甲醛工艺研究[J]. 上海大学学报: 自然科学版, 2001, 7(1): 73 - 76.
- [15] 张彰, 朱宪, 张彬. 非均相 $Mn(III)$ -甲苯氧化反应的动力学[J]. 高等化学工程学报, 2002, 16(2): 174 - 179.
- [16] 雒廷亮, 李玉, 许庆利, 等. 间接电氧化制苯甲醛最佳工艺条件的研究[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2004, 25(2): 7 - 10.
- [17] 滕雅娣, 孔祥文, 燕利兴. 硫酸锰均相电氧化反应的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 1998, 12(2): 127 - 131.
- [18] 陶永新, 周礼花, 杨建男. 非均相电解氧化 $Mn(II)$ 及间接电合成苯甲醛[J]. 高等化学工程学报, 2000, 14(6): 597 - 600.
- [19] 赵崇涛, 朱则善, 曾春柏. 用硫酸锰电生媒质微粒 MnO_2 氧化甲
- 苯[J]. 福建师范大学学报: 自然科学版, 1995, 11(3): 60 - 65.
- [20] 卢文庆, 蔡政, 李国栋, 等. 均匀设计法研究甲苯间接电氧化合成苯甲醛[J]. 精细化工, 2000, 17(增): 31 - 33.
- [21] De Lange M W, Van Ommen J G, Lefferts L. Deoxygenation of benzoic acid on metal oxides (I): the selective pathway to benzaldehyde[J]. Appl Catal A: General, 2001, 220(25): 41 - 49.
- [22] 张国衡, 杨前顺. 由甲苯成对电合成苯甲醛的研究[J]. 化学工业与工程, 1991, 8(2): 9 - 13.
- [23] 鄂利海, 栾耕时, 赵崇军, 等. 功率超声对电化学反应和电极表面的影响研究[J]. 四川有色金属, 2001, 14(2): 54 - 58.
- [24] Birkin P R, Silva-Martines S. Determination of heterogeneous electron transfer kinetics in the presence of ultrasound at micro-electrode employing sampled voltammetry[J]. Anal Chem, 1997, 69(11): 2055 - 2062.
- [25] Matsuna K, Atobe M, Nonaka T. Ultrasound effects on electroorganic processes (Part 1): product-selectivity in electroreduction of benzaldehydes[J]. Chemistry Letters, 1994, 4(13): 1619 - 1622.
- [26] Atobe M, Nonaka T. Ultrasound effects on electroorganic processes (Part 3): electroreduction of benzaldehydes on ultrasound-vibrating electrodes[J]. Chemistry Letters, 1995, 5(7): 669 - 670.
- [27] Lindermeier A, Horst C, Hoffmann U. Ultrasound assisted electro-chemical oxidation of substituted toluenes [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2003, 10(4): 223 - 229.
- [28] 阚显文, 王聪, 陶海升, 等. $Mn(II)$ 在铅电极上的超声电氧化[J]. 应用化学, 2003, 20(2): 186 - 188.
- [29] 阚显文, 陶海升, 高迎春, 等. 超声电解氧化 $Mn(II)$ 电流效率的研究[J]. 安徽师范大学学报: 自然科学版, 2004, 27(1): 52 - 53.
- [30] 李彦威, 勾洪磊, 李兴, 等. 在线超声电氧化 $Mn(II)$ 的研究[J]. 现代化工, 2005, 25(增): 167 - 170.
- [31] 孙治荣, 胡翔, 周定. 以 $Mn(III)/Mn(II)$ 为氧化还原电对间接电合成苯甲醛的机理研究[J]. 高技术通讯, 2001, 11(2): 98 - 102.

《全国粉体加工设备购销指南》(第二版)征订

粉体工业是一个跨行业的领域, 涉及化工、医药、冶金、矿山、建材、精细陶瓷、农业等多个行业, 其加工过程涉及到的设备种类很多。为了给粉体加工企业购买设备和设备选型提供便利, 中国化工信息中心《现代化工》编辑部和中国粉体工业信息网于 2001 年联合编辑出版了第一版《全国粉体加工设备购销指南》。

第二版《全国粉体加工设备购销指南》于 2003 年底出版, 在第一版的基础上进行了核实更新, 收录企业由原来的 1041 家增加到 1651 家, 同时收录了 100 多家日本相关企业的产品信息, 涉及的粉体加工设备包括粉碎、筛分、研磨、分级、固液分离、混合、选料、过滤、乳化、包覆、干燥、成型、

烧结、供料、送料、输送、收尘、包装、环保及其他辅助设备。企业按照地区划分编排次序, 并附有产品索引。每本定价 100 元人民币。

户名: 北京中化信深达信息技术有限责任公司

账号: 230101040001610

开户行: 农行亚运村支行营业室

联系人: 杨瑞影

单位: 中国化工信息中心《现代化工》编辑部

地址: 北京安外小关街 53 号(100029)

电话: 010 - 64444105/025 转分机 842

传真: 010 - 64437104