

间接电氧化媒质 Ce^{4+}/Ce^{3+} 的循环与再利用

甘永平, 黄 辉, 张文魁, 夏新辉, 邵 恒
(浙江工业大学化工与材料学院, 浙江 杭州 310032)

摘要:设计了一种适用于间接电氧化合成反应, 中试规模的填充式隔膜电解槽。该电解槽以铜板为阴极, PbO_2/Ti 石墨颗粒填充电极为阳极, 电解液 $[0.16 mol/L Ce_2(SO_4)_3, 1.5 mol/L H_2SO_4]$ 采用外循环的方式控制其温度为 $30 \sim 50^\circ C$, 在 $50 A/m^2$ 的电流密度下电解, 获得大于 80% 的电流效率。讨论了电极材料、电流密度、电解液温度、 Ce^{3+} 浓度和循环次数等对电流效率的影响。其中 Ce^{3+} 浓度是限制电流密度和影响电流效率的主要因素; 电解液在间接电氧化对甲氧基甲苯反应中连续循环使用 20 次, 仍然保持高于 85% 的电流效率; PbO_2/Ti 石墨颗粒填充电极使用寿命超过 6 个月。

关键词:间接电氧化; 硫酸铈; 循环与再利用; 填充式电解槽

中图分类号: TQ243.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)01-0055-04

Recycle and reuse of Ce^{4+}/Ce^{3+} medium used in indirect electro-oxidation synthesis

GAN Yong-ping, HUANG Hui, ZHANG Wen-kui, XIA Xin-hui, SHAO Heng

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: A novel filling electrolytic cell for scale-up indirect electro-oxidation synthesis is designed, in which copper is used as a cathode and PbO_2/Ti filled with graphite particles as an anode. The electrolyte solution consisting of $0.16 mol/L Ce_2(SO_4)_3$ and $1.5 mol/L H_2SO_4$ is cycled outside and controlled at $30 \sim 50^\circ C$. At the current density of $50 A/cm^2$, the current efficiency obtained is higher than 80%. Also, the effects of factors such as electrode materials, current density and electrolyte solution temperature, the concentration of Ce^{3+} and cycle numbers on the current efficiency are discussed. It is found that the concentration of Ce^{3+} is the main factor which limits current density and affects the current efficiency. After 20 cycles in the indirect electro-oxidation of anode *p*-methoxy toluene, the current efficiency still retains above 85%. The life-time of PbO_2/Ti with filled graphite particles anode is over than six months.

Key words: indirect electro-oxidation; cerous sulfate; recycle and reuse; filling electrolytic cell

间接电氧化反应是利用“媒质”进行氧化反应合成有机物, 再利用电化学的方法再生“媒质”的过程, 实际消耗的是电子, 这种方法可以克服直接电合成有机物过程中电子传递慢、反应物溶解度低、易污染电极等缺点, 有利于提高电合成的效率, 是绿色化学重要的合成技术之一^[1]。常用的电氧化“媒质”有: Mn^{3+}/Mn^{2+} 、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 、 $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 、 Co^{3+}/Co^{2+} 、 Br_2/Br^- 等, 其中 Ce^{4+}/Ce^{3+} 具有较强的氧化能力, 可用作仲羟基的氧化、环烷酮的开环、芳香族化合物侧链的氧化、萘氧化合成醌、硫化物氧化合成亚砷以及含氮化合物氧化等反应的氧化剂^[2-4], 在有机合成工业中具有广泛的应用前景。国内的电合成中试研究多以 Mn^{3+}/Mn^{2+} 、 $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 为媒质, 其中 Mn^{3+} 需要在浓度大于 $6 mol/L H_2SO_4$ 的强酸性溶液中才能稳定存在, 溶解度小, 并且电解过程中阳极易产生 MnO_2 颗粒, 电极不稳定; $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ 媒质对环境存在一定程度的污染。而铈盐媒质价态单一、电

极材料易选择、污染小, 其缺点是在稀硫酸溶液中浓度低, 溶液体积大, 时空效率低, 铈盐媒质的间接电氧化合成国内一直未能成功实现工业化^[5]。本文设计了中试规模的适用于铈盐媒质间接电氧化合成的电解装置^[6], 提高了电解反应的时空效率, 并探讨了铈盐媒质在间接电氧化中试试验中循环与再利用的工艺特征。

1 试验

1.1 仪器与材料

DSA 电极(钉钛阳极, 江阴飞龙电解设备有限公司), 石墨颗粒(圆柱形, $\Phi 10 mm \times 15 mm$, 浙江长兴煤山石墨料炉厂), 均相阳离子膜(磺酸型, 山东天维膜技术有限公司), 多孔铜板电极(紫铜, 自制), PbO_2/Ti 电极(网状, 自制), 硫酸铈(由氧化铈制备, 工业品, 质量分数 99%), 硫酸(精制工业品, 质量分数 99%)。

收稿日期: 2005-09-21; 修回日期: 2005-11-24

作者简介: 甘永平(1970-), 男, 博士生, 讲师, 主要从事有机电合成和电化学工程方面的研究, ganyp@zjut.edu.cn。

1.2 中试电解槽及工艺试验

图 1 是中试电解槽单槽结构图,由阳极、阴极、阳离子隔膜、聚丙烯框体等组成,阴极面积为 1 m^2 ,阳极表观面积约为 10 m^2 (包括填充的石墨颗粒面积),电解装置由 15 组单槽串联组成,既可作为单极式电解槽,又可作为填充床式电解槽使用,具有可控性强、结构简单、维护方便等特点。

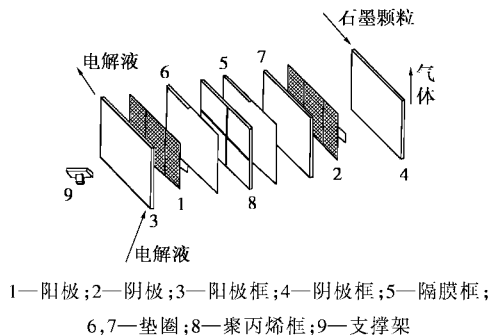
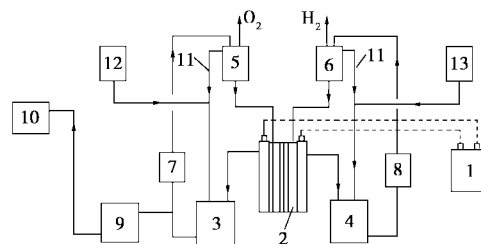


图 1 电解槽单槽结构图

图 2 是电氧化铈盐的中试工艺流程图,由电源系统、电解槽、循环系统和控制系统等组成,可实现连续或间歇电解;电解液温度通过电解槽外热交换器调节,电解液流速由循环系统调节,并可控制每只单元槽电解液流量;控制系统可实现恒电流电解和恒电压电解。中试试验的阴极电解液为 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$,阳极电解液为 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 0.16 mol/L 的 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$,采用恒电流电解的方法,研究电极材料、石墨填充电极、电解液温度、电解液流速、循环次数等对电解反应电流效率的影响,并考察材料和电解工艺的稳定性。电流效率的测定采用氧化还原滴定的方法,以硫酸亚铁铵溶液为滴定液,邻菲罗啉硫酸亚铁试剂为指示剂,测定电解前后 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 的浓度,计算电解反应的电流效率。



1—直流电源;2—电解槽;3— $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 储槽;4— H_2SO_4 储槽;
5—阳极高位槽;6—阴极高位槽;7,8—冷却器;9— $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 储槽;
10—反应釜;11—溢流管;12— $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{固})$ 储槽;13— H_2SO_4
(质量分数 98%) 储槽

图 2 电氧化反应工艺流程图

2 结果与讨论

2.1 电极材料对电流效率的影响

图 3 所示为不同电极材料对电流效率影响的小试研究结果,小试采用板框式阳离子隔膜电解槽,阴极电解液为 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$,阳极电解液为 $1.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.32 \text{ mol/L Ce}^{3+}$ 溶液,在 50 A/m^2 电流密度下恒电流电解。结果表明, Ir-Ta/Ti、石墨、Pb 和 PbO_2/Ti 4 种电极在低电流密度下均表现出良好的电氧化活性,平均电流效率为 $70\% \sim 90\%$;其中 Ir-Ta/Ti 和石墨电极的电流密度随电解时间变化更加平缓,表现出更好的电催化活性,但 Ir-Ta/Ti 价格昂贵;Pb 电极容易发生腐蚀,污染电解产物。因此,中试采用 PbO_2/Ti 电极作导电基体,以石墨颗粒为填充粒子,构成 PbO_2/Ti 石墨填充床电极。图 4 所示是中试石墨填充电极上电解 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 的平均电流效率和间隔 0.5 h 测定的电流效率,和单极式电极小试相比较,电流效率随时间变化更加平缓,表现出更低的析氧副反应,平均电流效率超过 80% ;间隔 0.5 h 测定的电流效率曲线在电解 2 h 后电

(上接第 54 页)

[2] Exxon Chemicals Patents Inc. Process for forming cyclopentane from dicyclopentadiene: US, 5998683 [P]. 1999 - 12 - 07.
[3] Birch Stewart Kolasch & Birch. Process for separating C_5 cuts obtained from a petroleum cracking process: US, 20030100809A1 [P]. 2003 - 05 - 29.
[4] Alves J A, Bressa S P, Martínez O M, et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene: improvement of selectivity by using additives[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 99(1): 45 - 51.
[5] Baur R, Taylor R, Krishna R. Bifurcation analysis for TAME synthesis in a reactive distillation column: comparison of pseudo-homogeneous and heterogeneous reaction kinetics models[J]. Chemical Engineering and Processing, 2003, 42(3): 211 - 221.
[6] Baur R, Krishna R. Hardware selection and design aspects for reactive

distillation columns. A case study on synthesis of TAME[J]. Chemical Engineering and Processing, 2002, 41(5): 445 - 462.
[7] Pääkkönen P K, Krause A O I. Comparative study of TAME synthesis on ion-exchange resin beads and a fibrous ion-exchange catalyst[J]. Reactive and Functional Polymers, 2003, 55(2): 139 - 150.
[8] Marie-Claire M, Alain F, Armand B. Process for the production of tertiary olefin(s) by decomposition of the corresponding ether using a particular catalyst: US, 6028239 [P]. 2000 - 02 - 22.
[9] 吉林化学工业公司研究院. 醚裂解制异丁烯催化剂及其应用: 中国, 96123535 [P]. 1996 - 12 - 27.
[10] 刘迎新, 陈吉祥, 张继炎. Ni/SiO₂ 催化剂上间二硝基苯液相加氢制间苯二胺[J]. 催化学报, 2003, 24(3): 224 - 228.
[11] 雷鸣, 阳铁军, 赵岚, 等. MTBE 裂解制异丁烯催化剂表面酸性与活性的研究[J]. 石油化工, 2001, 30(11): 838 - 840. ■

效率迅速下降,这是由于 Ce^{3+} 浓度降低所引起的。

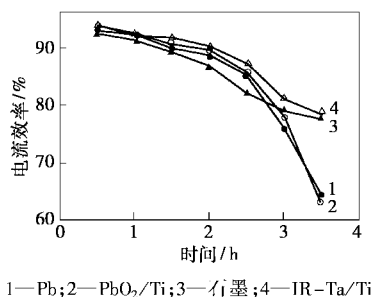


图3 电极材料对电流效率的影响

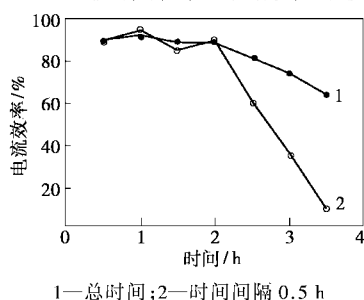


图4 PbO_2/Ti 石墨填充电极对电流效率的影响

2.2 电流密度对电流效率的影响

图5是电流密度对电流效率影响的试验结果,结果表明在电解开始阶段电流密度由 $25 A/m^2$ 升高至 $200 A/m^2$ 时,电流效率由 94.7% 降至 53.6% 。图6为通过相同的电量时,电流效率随电解时间和电流密度的变化,表明在低电流密度下电流效率随时间变化平缓,当电流密度大于 $100 A/m^2$ 时,随着电解的进行,伴随有大量的析氧反应,反应更加剧烈,只能获得小于 50% 的平均电流效率;在该电流密度下若采用低析氧过电位的 $Ir-Ta/Ti$ 作电极,则

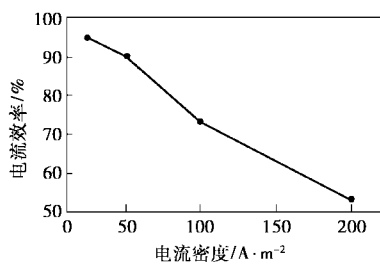


图5 电流密度对电流效率的影响

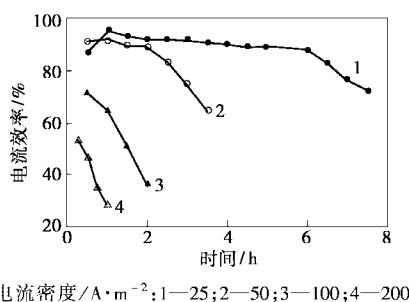


图6 电流密度、电解时间对电流效率的影响

主要发生析氧反应,因此,电流密度是影响电流效率的重要因素,受铈盐浓度的限制,电氧化铈盐只能在低于 $100 A/m^2$ 的电流密度下电解,才能获得良好的电流效率。

2.3 铈盐浓度和循环次数对电流效率影响

图7是不同浓度的 Ce^{3+} 以 $50 A/m^2$ 的电流密度电解 $0.5 h$ 后的电流效率,结果表明当 Ce^{3+} 浓度低于 $0.1 mol/L$ 时电流效率迅速下降,而 Ce^{3+} 浓度高于 $0.1 mol/L$ 时电流效率超过 90% 。 $Ce_2(SO_4)_3$ 在 $1.5 mol/L$ 硫酸电解液中 Ce^{3+} 的饱和浓度约为 $0.32 mol/L$,电解后 $Ce(SO_4)_2$ 的浓度仅为 $0.3 mol/L$ 左右,受电解产物浓度的限制,导致间接电氧化过程中化学氧化阶段溶液体积增大,时空效率降低;由于电流密度小,为提高反应电流需增大电极面积或增加单元槽数量。因此,工业化过程中 $Ce(SO_4)_2$ 在硫酸溶液中的溶解度,是限制电解电流、缩小反应体积和减少溶剂用量等参数的重要因素之一。

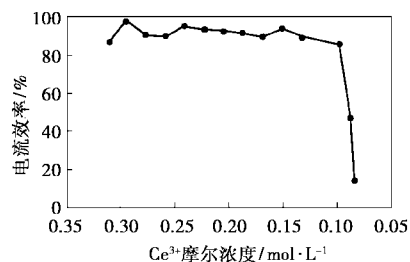


图7 Ce^{3+} 浓度对电流效率的影响

图8是间接电氧化合成对甲氧基苯甲醛过程中循环次数和电流效率的关系,对甲氧基甲苯在塔式反应器中被硫酸铈氧化为对甲氧基苯甲醛,反应后溶液经正己烷萃取,水相含低价硫酸铈的溶液再经过电氧化成高价硫酸铈溶液。

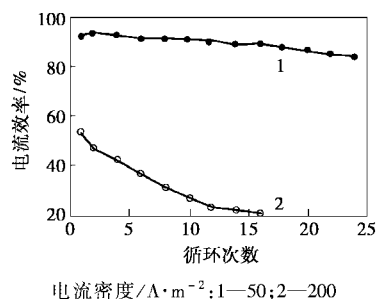


图8 循环次数对电流效率的影响

结果表明在 $50 A/m^2$ 的电流密度下,循环次数超过 20 次,电流效率仍然保持 85% 以上;而小试研究中采用 $200 A/m^2$ 的电流密度电解,电流效率随循环次数迅速下降,循环 10 次后电流效率降低为 20% ,表明在较高的电流密度下电解,不仅电流效率

低,而且原料和产物易被电解氧化,引起电极污染,导致电流效率降低。因此在铈盐媒质的间接电氧化工业化生产中,采用较低的电流密度电解,电解液中的原料、产物和溶剂不易被氧化,循环次数长,石墨填充电极性能稳定,容易实现稳定的工业化生产。

2.4 温度和流速对电流效率及槽电压的影响

图 9 和图 10 中曲线 1 是电解液温度和流速对槽电压的影响,曲线 2 是两因素对电流效率的影响。结果表明电流效率受电解液温度和流速的影响小,传质不是影响电解效果的主要因素;槽电压随温度升高而降低,温度从 15℃ 升高到 55℃,单槽平均电压从 4.23 V 降低为 3.69 V,降低 0.54 V;流速对槽电压影响很小,说明流速对极化影响很小。中试试验根据电极材料、隔膜材料、槽电压以及后续化学反应温度状况,一般控制温度 30~50℃,流速 0.01 m/s。

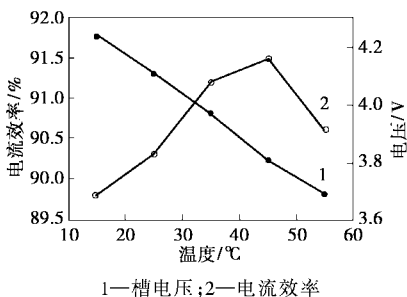


图 9 温度对电流效率和槽电压的影响

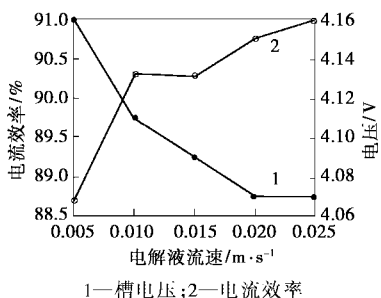


图 10 电解液流速对电流效率和槽电压的影响

2.5 PbO₂/Ti 石墨颗粒填充电极的稳定性

电极和填充石墨的失重结果见表 1。

表 1 PbO₂/Ti 石墨颗粒填充电极的电解失重百分率 %

电极	电解时间/d				
	2	30	60	120	180
PbO ₂ /Ti	0	0.79	2.22	5.10	7.45
石墨颗粒	3.53	3.78	4.06	4.38	4.67

反应条件:电流密度为 50 A/m²,电解液温度 35℃,电解液流速为 0.01 m/s。其中失重百分率定义为: $Q = (m_0 - m) / m_0 \times 100\%$, m 为经过一定时间电解后的电极或石墨填充颗粒经干燥后的质量,

m_0 为初始质量,PbO₂/Ti 单片电极涂层的初始质量为 0.58 kg,单槽石墨填充颗粒的初始质量为 10.6 kg,结果表明在 1.5 mol/L 的 H₂SO₄ 和 Ce₂(SO₄)₃ 的阳极电解液中,PbO₂/Ti 电极发生均匀腐蚀,累计电解时间超过 6 个月,半年累计失重百分率为 7.45%,仍然保持良好的电解活性,未发生局部脱落现象;石墨填充颗粒在电解开始 2 天内,掉粉的质量分数达 3.53%,但在随后的电解中只发生很低程度的掉粉现象,可能和电解反应电流密度小、析氧副反应程度低有关,石墨颗粒的掉粉现象还和石墨颗粒的制造工艺有关。因此,中试采用的 PbO₂/Ti 石墨颗粒填充电极具有良好的稳定性,是一种适宜于工业化生产的三维电极。

3 结语

(1) 铈盐是重要的稀土金属资源,采用铈盐为媒质间接电氧化合成,可以避免消耗铈盐,节约稀土金属资源;但国内一直未能实现铈盐媒质间接电氧化的工业化生产,本工作设计了一种填充式固定床隔膜电解槽,具有性能稳定,维护方便,易自动控制等特点,是一种适用于工业化生产的间接电氧化装置。

(2) 获取了优化的铈盐媒质循环再利用电解工艺,合适的电解工艺为:铜为阴极,PbO₂/Ti 石墨颗粒填充电极为阳极,电流密度为 50 A/m²,电解液温度控制 30~50℃,具有超过 80% 的电流效率,其中 Ce₂(SO₄)₃ 的浓度是限制电流密度和影响电流效率的主要因素,采用填充式电极可以有效地提高间接电氧化反应的时空效率和电流效率。

(3) 间接电氧化合成对甲氧基苯甲醛实验中在 50 A/m² 的电流密度下电解反应的循环超过 20 次时,电流效率仍然保持 85% 以上,电极和隔膜性能稳定。中试设计的电解装置和铈盐的电解再利用工艺为铈盐媒质间接电氧化合成技术在绿色合成工业中的广泛应用创造了条件。

参考文献

[1] Vanhege K, Verhaege M, Verstraete W, et al. Indirect electrochemical oxidation of reverse osmosis membrane concentrates at boron-doped diamond electrodes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4 (4): 296 - 300.

[2] Fructuoso B, Mikhail N E, José E, et al. Indirect electrochemical oxidation of aryl alkyl ketones mediated by NaI-NaOH system: facile and effective way to α -hydroxyketals [J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43 (8): 973 - 976.

钢,钢的化学成分、力学性能均符合相关国家标准的要求,并具有一定的冲击韧性。材料的金相组织为正常的铁素体和珠光体组织,没有发现明显的组织缺陷。

1.3 碱熔锅内壁沉积物能谱分析和结构分析

分别从碱熔锅内壁腐蚀严重的3个不同部位:沉积物部位、旋转90°部位及出口侧取样,对内壁沉积物的化学成分进行能谱分析,结果表明均含有C、O、Na、S和微量的Cl。这些成分均为介质本身所含有的成分。从碱熔锅内壁腐蚀严重部位和出口侧取内壁沉积物样,对沉积物的结构进行X衍射分析,结果显示2处沉积物分别主要为亚硫酸钠(Na_2SO_3)、多元酚($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$)、五水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)及亚硫酸钠、焦油混合物($\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_4$)、五水碳酸钠,没有发现铁的腐蚀产物。

1.4 模拟腐蚀试验

1.4.1 试验系统

为了观察介质的流动对腐蚀的影响,建立了一套简单的模拟腐蚀试验系统。系统主要由两部分组成,一部分模拟腐蚀环境、加热及测温,另一部分用于温度控制和转速测定。将碱熔锅锅体材料加工成 $103\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$,中心有直径为 3 mm 孔的腐蚀试样,以腐蚀试样为搅拌浆进行腐蚀试验。由于试验过程中试样不同位置处线速度的差异,可进行流速对腐蚀影响的定性试验。

1.4.2 腐蚀试验

从碱熔锅锅体取样,加工成5根腐蚀试样,试样均经磨床加工,试验前试样经丙酮清洗,测量其尺寸。试验介质采用该厂现场生产介质即含有亚硫酸钠、芒硝等无机盐结晶粒子的母液。

腐蚀试验后,各试样均发生明显的腐蚀。越靠近试样两端,试样的高度和厚度减薄的越明显,腐蚀越严重,在试样两端沿转动方向一侧因腐蚀而形成倒角。通过对试验数据的统计分析,可以发现由于转动的影响,出现明显的腐蚀不均匀现象,离转动中心的距离越远即线速度越大,腐蚀减薄就越严重,而进行静态试验的试样腐蚀是均匀的。

由于试验条件与实际工况条件有所不同,主要

是试验温度、试验过程中介质的蒸发浓缩及介质的流动状况的不同,所得腐蚀率的绝对值仅作为参考,但试验反映出的介质的流速对腐蚀率的影响十分明显。

2 碱熔锅失效原因分析

碱溶液对金属材料的腐蚀性一般比酸小,其原因是在碱溶液中金属表面易于钝化或生成难溶的氢氧化物,且在碱溶液中氧电极电位与氢电极电位要比在酸溶液中的电位更低。室温下水溶液的pH在 $10 \sim 14$ 时,碳钢因钝化而使腐蚀速率下降。pH大于14时,铁溶解: $\text{Fe} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ 。在室温下,这种腐蚀速率并不大,但在较高的温度和碱液浓度下腐蚀加剧。因此,碱腐蚀的危险性常出现在高温、高浓度情况下。碱溶液中共存离子的种类对碱腐蚀有很大的影响,碱溶液中溶有氯化物等盐类时,会阻碍金属钝化,促进腐蚀。

根据以上分析可见,由于碱熔锅的介质为 330°C 以上的高温、高质量分数(93%)碱液,其对碳钢和铸铁的静态腐蚀速率会比较高。但尽管如此,如果介质没有流动是不足以在1个月左右的时间造成碱熔锅腐蚀失效的。由此可见,由于搅拌浆以 50 r/min 的转速搅拌,线速度达 5.15 m/s ,且滴加的间苯二磺酸钠溶液中含有大量的无机盐颗粒芒硝,加上反应生成的无机盐颗粒亚硫酸钠,导致介质对碱熔锅的冲刷腐蚀是碱熔锅局部减薄失效的主要原因。

该厂碱熔锅改造前的容积为 3 m^3 ,直径为 1600 mm ,在相同的 50 r/min 搅拌转速下,实际线速度为 4.19 m/s ,介质对锅体的冲刷腐蚀明显小于改造后容积为 4.8 m^3 的碱熔锅(直径为 2000 mm ,线速度为 5.15 m/s)其使用寿命也明显长于目前使用的碱熔锅,显示介质冲刷速度对锅体的影响是非常显著的,这与腐蚀试验的结果是一致的。从该厂其他装置碱熔锅的使用情况比较来看,碱熔锅搅拌浆的线速度和使用寿命有关,线速度越高的,使用寿命越短。

根据失效的碱熔锅的宏观检验结果可知,在内壁腐蚀严重部位具有明显冲刷腐蚀的特征,并发生

(上接第58页)

- [3] 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].高校化学工程学报,2000,14(6):597-600.
[4] 赵玉娥,张恒彬,孙家镇.有机隔膜电解槽中苯的间接电氧化[J].现代化工,2001,21(11):31-34.

- [5] 胡瑞省,刘欣,顾登平,等. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电解液作媒质间接合成对甲氧基苯甲醛[J].高校化学工程学报,2005,19(1):134-138.
[6] 浙江工业大学.一种用于电解合成烷基胺盐的电解装置:中国,200420020638.3[P].2005-03-30.■