

# 甲苯间接电氧化作用 ——铅电极上Mn(II)的阳极氧化<sup>①</sup>

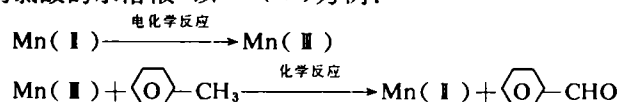
王仲华<sup>②</sup> 华庆民 陈贵才 王仲权\* 邱育南 严兴国  
(大庆石化总厂,大庆 163714) (厦门大学化学系,厦门 361005)

**摘要** 研究了硫酸介质中(2~8 mol·L<sup>-1</sup> Mn(II))电化学氧化为Mn(III)的反应过程. 铅电极表面阳极氧化生成的PbO<sub>2</sub>与Mn(II)进行化学反应生成Mn(III), Mn(II)并不直接与电极完成电荷交换. 设计的流动式电解池一般情况都能达到>90%的电流效率.

**关键词** 电化学氧化, Mn(II)离子, Mn(III)离子, 铅电极

芳烃中含量最多的三苯(苯、甲苯、二甲苯,简称BTX),数甲苯的开发利用水平最低,石油工业一般让甲苯临氢脱甲基转化为苯或歧化为二甲苯. 直接采用甲苯作为精细化工起始物除了苯甲酸之外,其它情况极少. 如苯甲醇或苯甲醛,虽然在医药,香料工业有很大需求,但是欲使甲基直接氧化为上述产品有相当难度,因为甲苯直接气相氧化为一个复杂的连串反应,反应下游的物种较前行的更为活泼,故实际获得的是一多组分的混合物. Anderson 检出了甲苯催化氧化产物有23种之多<sup>[1]</sup>. 苯甲醛是一种重要化工原料,生产上的制备方法一直沿用侧链甲基上的氯化,然后在碱性溶液中实行水解<sup>[3]</sup>. 显然,这是不经济的,并且带来排污上的麻烦. 它还不可避免地在产品中带入杂质氯,由于苯甲醛有相当大量是经过醇醛缩合成香料,而香料往往要求是无氯的. 最近有报导<sup>[2]</sup>,为了从甲苯制取苯甲醛,先采用空气液相氧化将甲基转化成羧基,然后在ZrO<sub>2</sub>催化剂上再将羧基还原为醛基,且启动了第一套工业装置. 这种情况充分说明了欲获得氧化链的中间产物,不惜采用先氧化过头然后再还原返回的步骤.

间接电催化氧化是利用电荷传递剂M先在阳极上氧化为高价氧化态M(n+1),体外与甲苯作用后形成的低价氧化态M(n)再返回阳极再生. 间接电催化氧化是直接开发甲苯作为精细化工起始物的合理选择. 一般的电荷传递剂为Mn(II)、Co(II)、Ce(III),反应介质采用硫酸,乙酸或高氯酸的水溶液. 以Mn(II)为例:



阳极一般可以达到很高的电流效率. 阴极则可以电化学还原另一化学物种,亦可以获得与阳极同一产物,如果是后者,一般称为成对电合成(Paired electrosynthesis),例如,利用分子氧在阴极上二电子还原产生的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与过渡金属离子,如Fe(II)生成羟基自由基(Fenton's reagent)再与

① 本文1994-12-26收到; ②现在茂名石油化工公司

甲苯作用形成苯甲醛. 由于自由基的半衰期限制, 一般阴极的电流效率很小. 本文叙述阳极部分的情况, 以Mn(II)为电荷传递剂, 铅为阳极, 在获得某些基本信息的基础上, 进一步建立了实验室连续流动Mn(II)发生器, 能长期稳定运转.

## 1 实验部分

实验采用三电极体系, 阳极室体积约100 ml, 研究电极为嵌入聚四氟乙烯中的铅金属园板( $\phi 25$  m/m, 纯度99.9%), 饱和甘汞为参比电极. 电化学参数都在XHD- I型恒电位仪上测试. 电极表面XPS分析在LAB-MK II电子能谱仪上进行(MgK为激发源, 功率400 W, 样品表面上碳的结合能284.6 eV为内标).

Mn(II)用化学分析法测定. Tutundzic曾报导酸性溶液中实行Mn(II)的阳极氧化除了生成Mn(III), 可能还伴随Mn(VI)的形成<sup>[4]</sup>. 为此, 用UV240紫外可见光谱重复多次验证, 在选择的实验条件下只发现Mn(III)的特征吸收, 没有发现Mn(VI)的存在, 所得结果与Selim的报导一致<sup>[5]</sup>. 事实上强酸溶液中Mn(VI)+4Mn(II) $\rightarrow$ 5Mn(III)反应是非常迅速的, 并且能定量地完成, 只要溶液中还剩下Mn(II), 即使有Mn(VI)生成亦立即转化为Mn(III), 不影响测定结果.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 常规电极体系

1) 硫酸浓度的影响 一般认为浓硫酸溶液中实行金属离子的阳极氧化是不利的, 氧化的电流效率随酸浓度增加而下降. 我们发现Mn(II)在铅电极上的氧化作用随酸浓度增加电流效率先是上升, 然后又下降的变化规律, 约在7~8 mol·L<sup>-1</sup>出现电流效率极大值(图1). 小于极值浓度时电极经过阳极反应后非原位(ex situ)分析表明(图2), 电极表面出现锰的2P<sub>1/2</sub>和2P<sub>3/2</sub>

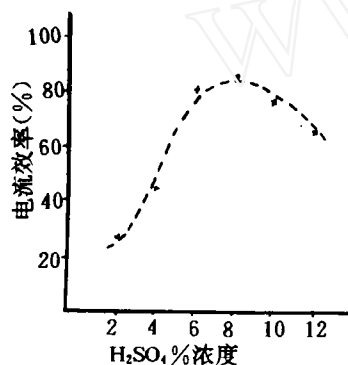


图1 Mn(II)电流效率随H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度变化

电极: 铅, Mn(II)浓度0.1 mol/L, 电流密度33mA/cm<sup>2</sup>, 总电量540C, T=65 C

Fig. 1 The variation of Mn(II) current efficiency with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrations

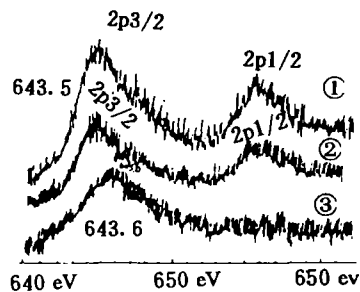


图2 Mn(II)在铅电极上的XPS谱图

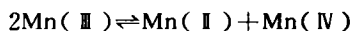
电解液组成: Mn(II), 0.1 mol/L; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (1) 2mol/L (2) 4mol/L (3) 8 mol/L

电解时间: 约0.5 h

Fig. 2 The XPS spectrum of Mn(II) on Pb-electrode

谱峰, 酸度更低一些谱线强度增大,  $2P_{3/2}$  谱线的结合能为 643.5 eV, 与  $MnO_2$  极为接近 (643.2 eV). 推测铅电极表面可能存在  $MnO_2$  复盖物, 随硫酸浓度降低生成趋势增强, 形成的  $MnO_2$  附着在电极表面,  $2Mn(III) \xrightarrow{H_2O} Mn(II) + MnO_2 + 4H^+$ , 抑制了电荷传递, 导致电流效率下降. 循环伏安曲线亦证实了上述结果 (图 3), 在  $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  硫酸中经过一定时间的阳极氧化后, 扫描曲线显示, 随着反应时间增加, 氧化和还原的峰电流都下降了, 说明在低酸溶液中由于  $MnO_2$  的沉积对电极活性的抑制.

2) 锰离子转化率影响 如图 4, 在  $Mn(II)$  转化率小于 85% 范围, 它对电流效率的影响不大, 仅随转化率增加而略有减少. 当转化率超越 85% 以后, 电流效率急剧下降. 下降的原因显然不是由于  $Mn(II)/Mn(III)$  偶的相对浓度变化而引起电极电位的改变, 亦不像阳极释氧速率增加所造成, 因实验过程没有发现阳极区释氧增加的迹象. 下降的原因可能是  $Mn(III)$  浓度达到一定数值后, 易发生歧化反应形成  $MnO_2$



Selim 等测出  $4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  硫酸中上列反应的平衡常数为  $10^{-3}$ , 而  $7.2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  时为  $10^{-4}$ [5]. 并且还指出, 当  $\frac{Mn(II)}{Mn(III)} > 10$  的情况有利于  $Mn(III)$  在水溶液中的稳定存在.

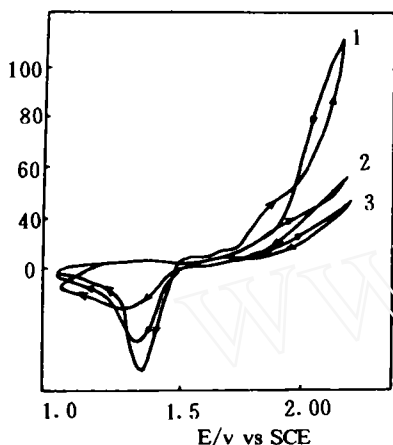


图 3  $Mn(II)$  的循环伏安图  
 电解液:  $0.1 \text{ mol/L Mn(II)} + 2 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$   
 电极阳极化时间 (1)  $t=0$ , (2)  $t=3$ , (3)  $t=5$   
 扫描速率  $100 \text{ mVs}^{-1}$

Fig. 3 The CV Curve of  $Mn(II)$  on Pb-electrode

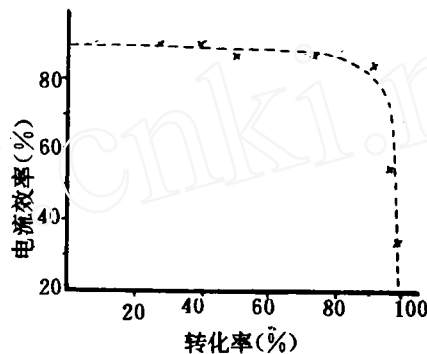
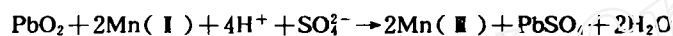
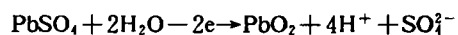


图 4 转化率~电流效率曲线  
 溶液:  $0.1 \text{ mol/L Mn(II)} + 2 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$   
 电流密度:  $33 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T=65 \text{ C}$

Fig. 4 Plot of the current efficiency vs Percentage conversion of  $Mn(II)$  oxidation on Pb-electrode

3) 铅电极上  $Mn(II)$  的氧化历程 铅电极在硫酸溶液中的循环伏安曲线如图 5, 图上曲线 ① 显示, 电位正扫超过 1.7 V (vs SCE) 后, 氧化电流急剧增加, 电位回扫至 1.35 V 处出现还原峰. 参照 Varma 等的原位 (in situ) 拉曼光谱测试结果 [6], 铅电极在电极电位 1.335 (vs  $Hg/Hg_2SO_4$ ) 处, 电极表面  $PbSO_4$  转变为  $PbO_2$ . 有趣的是溶液中有  $Mn(II)$  存在时, 氧化电流明显

增加,还原峰则明显减弱,但峰位都没有变化(图5曲线②).此外,在氧化电流增加的同时,肉眼可观察到溶液从原先无色(极微弱粉红色)的Mn(II)转变为棕红色,用可见光谱验证溶液只在490 nm处出现单一的电子跃迁吸收峰,不存在520~530 nm被指认为Mn(VI)的特征峰,由此可以认为,本实验条件下Mn(II)的氧化终端是Mn(III).如让铅电极停留在氧化电位,将电路切断后,注入无色的Mn(II)溶液,在没有搅动的情况下,溶液逐渐显出以Mn(III)为特征的棕红色,从电极表面开始形成一个颜色梯度,愈靠近表面颜色愈深.这些事例说明Mn(II)并不直接与铅电极进行电子交换,电子传递的媒介是电极表面的Pb(II)⇌Pb(IV),Mn(II)与Pb(IV)作用后转化为Mn(III),Pb(II)则在电极上氧化再生.据此,图5伏安曲线就容易得到解释,因为电极表面生成的PbO<sub>2</sub>已有部分被溶液中的Mn(II)还原了,电位回扫时还原电流下降.基于这些事实,铅电极上Mn(II)氧化为Mn(III)的反应历程是

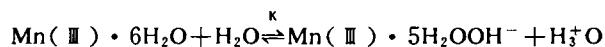


铅电极上直接进行电子交换反应是Pb(II)/Pb(IV)偶,然后再把电荷转手传给溶液中的Mn(II)/Mn(III)偶,示意于图6.

## 2.2 流动态体系

流动态电解槽结构类似于板框式压滤机,框架用有机玻璃加工,极室中有导向板防止流体返混.阳极室与阴极室用隔膜分开,流体用蠕动泵在恒速下注入.

1) 硫酸浓度影响 预备实验表明,流动态体系中硫酸浓度是Mn(II)氧化最重要的参数.浓度太小时(如<4 mol·L<sup>-1</sup>),会出现Mn(III)的水解



25℃时K为0.88 mol·L<sup>-1</sup>[7].另一个问题是歧化作用,低酸度产生的MnO<sub>2</sub>除部分附着在电极表面外,绝大部分则是悬浮在溶液中,随流体排出体外,收集的悬浮物经原子吸收光谱证实是MnO<sub>2</sub>无疑.硫酸浓度较高所面临的麻烦是Mn(II)(MnSO<sub>4</sub>)的溶解度随酸度增加而下降,实验测出,2 mol·L<sup>-1</sup>硫酸中MnSO<sub>4</sub>溶解度为~1 mol·L<sup>-1</sup>,8 mol·L<sup>-1</sup>已降低到<0.1 mol·L<sup>-1</sup>,

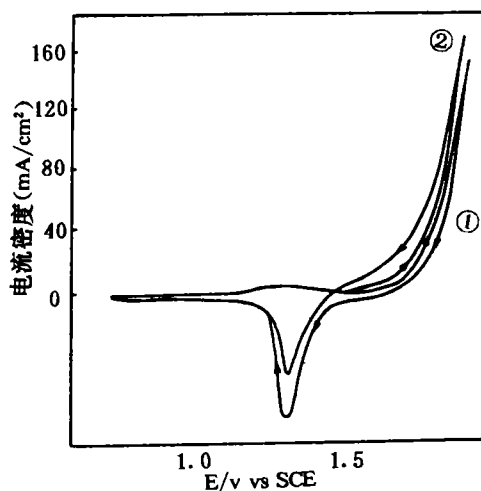


图5 铅电极循环伏安图  
溶液:(1)8 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;(2)8 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.1 mol/L Mn(II);扫描速率:50 mV·s<sup>-1</sup>

Fig. 5 CV curve on the lead electrode in sulfuric acid solution

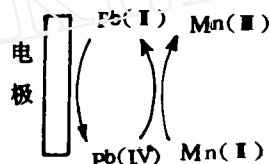


图6 铅电极上Mn(II)氧化的电催化作用

Fig. 6 Electrocatalysis role for the Mn(II) oxidation on Pb-electrode

这对于目的是利用 Mn(Ⅰ)/Mn(Ⅲ) 偶传递电子完成甲苯氧化是相左的. 酸浓度增加后释氧的趋势亦随着增大, 这种情况包括氧化产物 Mn(Ⅲ) 对水的氧化<sup>[8]</sup>, 即  $2\text{Mn(Ⅲ)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn(Ⅰ)} + 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , 以及水在电极上的直接氧化, 二者都直接影响电流效率的下降, 且在电流密度较大时更为显著. 如表 1, 对 6 与 7 mol · L<sup>-1</sup> 介质, 在实验的电流密度范围内以 20 mA/cm<sup>2</sup> 为最佳选择, 硫酸浓度更大时电流密度还需更低一些才能获得较好的电流效率. 实验发现, 在 2 与 4 mol · L<sup>-1</sup> 硫酸的流出液中, 夹带大量 MnO<sub>2</sub>, 硫酸浓度 > 5 mol · L<sup>-1</sup> 后此现象消失, 电流效率亦随着上升.

表 1 不同硫酸浓度时锰电解氧化的考查

Tab. 1 Examination for the electrochemical oxidation of Mn(Ⅰ) in different concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

硫酸浓度 mol/L	Mn(Ⅰ)浓度 mol/L	电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	Mn(Ⅲ)浓度 (10 <sup>-2</sup> mol/L)	Mn(Ⅰ)转化率 (%)	电流效率 (%)	槽压 V
6.0	0.093	10	0.88	9.46	71.2	3.33
		20	2.16	23.6	90.3	3.43
		30	2.75	29.6	79.5	3.62
		40	3.50	37.6	70.9	3.71
7.0	0.093	10	0.89	9.56	75.9	3.37
		20	1.80	16.1	80.1	3.54
		30	2.04	21.9	60.5	3.59
		40	2.53	27.2	54.9	3.69
8.0	0.093	10	1.19	12.7	78.4	3.35
		20	1.88	20.2	60.4	3.59
		30	2.51	27.0	55.1	3.79
		40	3.67	39.5	56.7	3.93

2) 硫酸锰浓度 Mn(Ⅰ) 的阳极氧化和水在阳极上 4 电子直接释氧为一对竞争反应. 硫酸浓度确定后, Mn(Ⅰ) 浓度愈大, 电流效率就相应提高, 表 2 实验结果已说明, 在相同电流密度下, Mn(Ⅰ) 浓度从 0.10 增加到 0.49 mol · L<sup>-1</sup>, 电流效率都有一定程度的提高, 尤其在电流密度较大时增加得更为显著. Mn(Ⅰ) 浓度 > 0.28 mol · L<sup>-1</sup> 后, 一般情况电流效率都能达到 > 90%. Mn(Ⅰ) 浓度较大时可以在较高的电流密度下运转, 提高了单位电极面积的利用率.

表2 不同硫酸锰浓度时电解氧化的考查

Tab. 2 Examination for the electrochemical oxidation of Mn(Ⅱ) in different concentration of MnSO<sub>4</sub>

硫酸浓度 mol/L	Mn(Ⅱ)浓度 mol/L	电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	Mn(Ⅱ)浓度 (10 <sup>-2</sup> mol/L)	Mn(Ⅱ)转化率 (%)	电流效率 (%)	槽压 V
6.04	0.10	10	1.49	1.49	83.5	3.39
		20	2.95	2.95	81.0	3.49
		30	4.16	41.60	77.8	3.59
6.04	0.16	10	1.31	8.20	87.7	3.24
		20	2.70	16.90	91.8	3.39
		30	3.97	24.80	89.0	3.50
6.04	0.22	10	1.30	5.90	87.6	3.29
		20	2.80	12.70	94.7	3.38
		30	4.08	118.50	93.4	3.50
6.04	0.28	10	1.38	4.90	89.6	3.21
		20	2.84	10.10	95.0	3.33
		30	4.01	14.30	94.9	3.52
6.04	0.49	10	1.49	3.04	93.3	3.26
		20	3.29	7.53	95.3	3.40
		30	5.03	10.27	95.8	3.49

## An Indirect Electrochemical Oxidation of Toluene ——Anodic Oxidation of Mn(Ⅱ) on the Lead Electrode

Wang Zhonghua    Hua Qingmin    Chen Guacai

(Daqing Petrochemical Complex, Daqing 163714)

Wang Zhongquan    Qiu Yunan    Yan Xingguo

(Dept. of Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** The electrochemical oxidation of Mn(Ⅱ) to Mn(Ⅲ) in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2~8 mol · L<sup>-1</sup>) at lead electrode has been studied. It is found that the electrode surface is oxidized to PbO<sub>2</sub> in a direct electrochemical reaction, then PbO<sub>2</sub> formed reacts with Mn(Ⅱ) in a chemical reaction. Some effects involves current density, concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperature and conversion were evaluated. The rule of electrogenerated Mn(Ⅲ) in flow electrolysis cell were determined at several conditions. The current efficiency at greater than 90% is obtained in general.

**Key words** Electrochemical oxidation, Manganic ion, Manganous ion, Lead electrode

## References

- 1 Andersson S, Lars T. Reaction networks in the catalytic vapor-phase oxidation of toluene and xylenes. *J. Catal.*, 1986, 98:138~149
- 2 Yokoyama T, Setoyama T, Fujita N, Nakajima M, Maki, T. Novel direct hydrogenation process of aromatic carboxylic acids to the corresponding aldehydes with zirconia catalyst. *Appl. Catal.*, 1992, 88:149~161
- 3 葛欣,张惠良. 甲苯选择氧化制苯甲醛. 石油化工,1994,23:544~549
- 4 Tutundzic P, Mladenovic S. Quantitative electrolytische erzeugung von permanganationen. *Anal. Chim. Acta.*, 1955, 12:382~389
- 5 Selim R G, Lingane J J. Coulometric titration with higher oxidation states of manganese, electrolytic generation and stability of +3 manganese in sulfuric acid media. *Anal. Chim. Acta.*, 1959, 21:536~544
- 6 Varma R, Melendres C A, Yao N P. In situ identification of surface phases on lead electrodes by laser Raman spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127:1 416~1 418
- 7 Wells C. F. Hydrolysis of the tripositive ions of the first transition series; a discussion of the heats and entropies for the dissociation of the first proton. *Nature*, 1965, 205:693
- 8 Cominellis C, Plattner E, Javet P. The oxidation of o-nitrotoluene to o-nitrobenzaldehyde with electrogenerated cobaltic sulphate. *J. Appl. Electrochem*, 1979, 9:753~755

www.cnki.net