〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1076735A

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 93102313.0

〔51〕Int.Cl⁵

C25B 3/02

〔43〕公开日 1993年9月29日

〔22〕申请日 93.3.3

〔30〕优先权

〔32〕92.3.4 〔33〕US 〔31〕846,538

〔71〕申请人 魁北克水电公司

地址 加拿大魁北克

〔72〕发明人 斯蒂芬·哈里森

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 姜 华

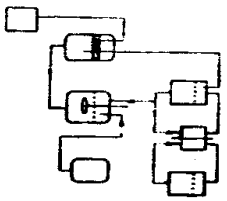
C25B 1/00

说明书页数: 12 附图页数: 3

〔54〕发明名称 铈为媒介的间接电化合成

〔57〕摘要

芳香化合物与烷基芳香化合物被氧化成含有碳酰的反应产物的一种综合的方法，包括用高强度混合，使四价铈与含芳香或烷基芳香化合物的反应剂流发生反应。接着电解槽(A)中的铈离子，在溶液对阳极流速很快，接近湍流或湍流的条件下电化再生。完成电解作用的较优电解槽结构，是采用湍流激发阳极装置，它允许阳极电解液在上述条件下流过阳极，并且减小阴极面积，从而阳极与阴极室不需用离子交换膜隔开。



(BJ)第1456号

权　利　要　求　书

1。在电化槽的阳板把三价铈离子氧化成四价铈离子的方法，其中包括在电化槽（A）阳极表面建立足够大的湍流来改善上述阳极表面上的质量交换的步骤。

2。如权利要求1的方法，其中上述湍流是借助靠近上述阳极表面的静止湍流激发器，阻碍上述溶液的流动产生出来的。

3。如权利要求2的方法，其中湍流是使流过阳极表面和激发器的溶液流速，以对阳极大于每秒0。28米的速度而产生出来的。

4。用于将三价铈氧化成四价铈的电化槽，包括：

（a）有阳极室和阴极室的电解槽（A）；

（b）使含三价铈与四价铈的电解液至少要流过上述阳极室的装置；

（c）位于上述阳极室内的阳极以及将阳极连接于电源的装置；

（d）位于上述阳极室内并邻近阳极的湍流激发装置；

（e）位于上述阴极室内的阴极以及将阴极连接于电源的装置。

5。如权利要求4的电解槽，还包括位于上述阳极表面的湍流激发器。

6。如权利要求4的电解槽，其中阳极由导电片和湍流激发器组成，湍流激发器由单个的多孔金属筛片组成。

7。如权利要求4的电解槽，还包括一张隔开上述阳极室与阴极室的离子交换膜。

8。如权利要求4的电解槽，主要包括上述阳极室和阴极室、流动装置、上述阳极和阳极的电源连接装置，其中阴极为一种面积减小

了的阴极。

9．如权利要求6的电解槽，其中的阳极和湍流激发器是由镀铂的钛制成的。

10．将芳香反应剂与烷基芳香反应剂氧化成含碳酰反应产物的方法，包括用高强度混合的办法使四价铈离子与上述反应剂发生的反应，还包括上述反应剂和铈在具有湍流激发器的活塞式液流反应器中的反应的步骤。

说　　明　　书

铈为媒介的间接电化合成

本发明涉及通过利用铈离子氧化芳香化合物与烷基取代的芳香化合物，间接电合成含碳酰化合物的方法。更确切地说，是关于较快的和电效率较高的电化学方法，从原料如萘，生产含碳酰的化合物，如萘醌。同时涉及氧化剂离子的电化学再生。

在kreh等人取得的美国专利（专利号4，639，298、4，670，108和4，701，245）中，论述了利用铈离子在含水甲磺酸中间接氧化有机化合物的技术。Spotnitz等人在期刊《应用电化学（J. Appl. Electrochem）90（2）1990》第209页的论文《在甲磺酸中以高价铈为媒介的电化合成》(Mediated Electrosynthesis With Cerium (Ⅳ) In Methanesulfonic Acid）进一步阐述了这方面工作。这些文献详细论述了利用甲基磺化铈和甲磺酸水溶液把芳香化合物和烷基取代的芳香化合物氧化成含碳酰化合物的优点，这种氧化是通过使反应化合物与甲基磺化铈溶液接触来完成的。本发明是关于对上述文献所述的方法在速度与效率上的改进。

由于无法获得相对浓缩的可电化再生的氧化溶液，因此在上述先有技术所提及的工作之前，用铈离子氧化这样的化合物是低效的。硫酸高铈与硫酸铈限制了溶解度，因此使电化再生效率低。

虽然铈溶液与多环芳香烃的化学反应早已为人所知，并且已有工作人员从实验室到中间实验性工厂使用了这种方法，但商业性生产还

未有人获得成功。该法所需的资金和操作费用，根本没有投资吸引力。问题在于使用该法所需的工厂规模，要用小于1摩尔的极稀的铈离子溶液工作，电流效率低，工厂中用来容纳如此大量电解液的容器必须很大。

Kreh等人介绍用甲磺酸，在某种程度上探讨了这个问题，因为铈的工作浓度从0．1摩尔增加到5摩尔。在需要再生步骤之前，由于这种工作溶液能氧化许多有机物质，这种方法就使操作程序更为便利。但代价却是更昂贵的电解液费用和更复杂的分离程序。此外，先有技术中的方法能效不如希望的那样好，因此，当上述技术介绍的氧化反应带来实质性改善时，仍然需要一种快速而电化效率高，能够实现商业化生产的氧化方法。

为克服先有技术方法的不足之处，本发明是氧化芳香化合物与烷基芳香化合物而形成含碳酰反应产物的方法，它包括四价铈与含有芳香化合物或烷基芳香化合物反应剂流的反应过程，并采用高强度混合。最佳实施例中是使用静止混合器，在反应混合物中造成湍流。反应后，被还原的铈离子，在接近湍流或在湍流的情况下，溶液对阳极的流速大于每秒0．25米时，在电解槽中电解再生。完成电解作用的电解槽的最佳结构使用了一个阳极装置，可使阳极电解液在上述情况下流过阳极，并缩小了阴极面积，因此不必将阳极室与阴极室分开，这一独特的方法条件与电解槽设计相结合，达到了改善能量效率的目的又降低了电解槽本身的成本。铈的再生与铈／有机物的反应相结合的方法，电化效率很高，可以合理地使用有机物的氧化法进行商业性的、连续生产，例如生产萘醌。

参考有关附图，可更好地理解本发明的方法。其中，

图 1 示出根据本发明的方法工作的加工容器的排列。

图 2 示出根据本发明的方法适用于连续工作的加工容器的另一种排列。

图 3 为在本法电解过程中观测到的三价铈浓度随电流效率变化的曲线图。

图 4（4A和4B）示出了本发明使用的电解槽结构与电极排列的简明情况。

本发明的基本方法在两个不同阶段发生，即所谓间接氧化法。首先有机反应剂材料与铈离子的含水酸溶液发生氧化，生成物是被氧化的有机化合物，例如苯酚或其他含碳氧化合物，以及被还原的铈离子。水是本法的氧源。其次，在电化槽的阳极发生再氧化，三价铈离子变为四价铈离子。

当氧化液与有机物质（如萘）混合时发生下列反应：

$$6\ Ce^{+4} + 2H_2O + \text{萘} \longrightarrow 6H^+ + 6Ce^{+3}$$

在电解槽阳极的再生反应是：

$$6\ Ce^{+3} - 6e \longrightarrow 6\ Ce^{+4}$$

在阴极的反应是：

$$6H^+ - 6e \longrightarrow 3\ H_2$$

随着电解过程发生，三价铈离子不断转变成四价铈离子，四价铈离子是一种强氧化剂。注意溶液的酸度随再生发生而下降。

在电化再生过程中，发现本法的质量交换特性有异常现象，这个发现出乎意料地允许使用表面积更小的电极，而仍能保持高电流效率。这样就简化了电解槽设计，从而在两方面降低了费用。首先是电极愈小愈便宜，其次是在本发明选取的最佳实施例中不需放置离子交

换膜，电解槽仍能有效地运行，这就省去了一笔费用，并保证电解槽以较低的总电压来工作。

所发现的异常是，在给定的铈离子浓度下用经验公式计算出的预期极限电流密度与在给定的铈离子浓度下观测到的电流密度对电流效率的关系不符（亦即氧化还原反应发生质量交换时的电流密度有限，加强混合也不会使希望的反应速率增加）。因此，在正常情况下所预料的，电解过程将受到质量交换的限制，在实际中发现事实并非如此。下面例1到例4定量地说明这一结果。

铈溶液的电化再生：

例1

取625份重量的甲磺酸，慢慢加入含275份重量的碳酸高铈悬浮液中（400毫升）。待全部加完酸后，二氧化碳停止放出，再加水使其溶剂化。在生成的甲磺酸溶液中（3.5克分子浓度）含有1.0克分子浓度的甲基磺化铈，该溶液被输送到电解槽的阳极电解液容器中（利用电化槽（Electrocell）AB的电化合成模式（Electrosyn model））。电化槽由一块不锈钢的阴极板与镀铂的钛阳极筛组成。阳极筛是将一块网状钛筛固定在一块钛板上而成的，两者均镀铂。图4A表示出这种装置。阳极表面的湍流激发特征示于图4B。该装置有“电化”槽用的平板电极和一块镀铂的钛筛（根据ICI化学药品与聚合物），用点焊法或类似方法将筛焊到平板电极上。如果是在电解槽内部框架上连接，可使用简单的机械连接法。

同样的溶液输送到阴极电解液容器内，两电解液都经过电解槽重复循环。由Nafion™制成的离子交换膜置于阴阳极之间，防止两

循环电解液相混。160安培电流，相当于阳、阴极上每平方米4，000安培的电流密度，通过电解槽，与此同时，电解液循环历时240分钟。电解槽电压为3．8伏。电解结束时，在电解液中将产生铈离子(Ce^{+4})浓度为0．66克分子／升的溶液。实验的库仑效率是93%，整个实验的温度保持在60℃。

例2

在电解槽中被电解的溶液与例1中相同，电解槽使用仅来自一个容器的单流电解液。Celgard™聚丙烯制成的多孔隔膜替代图4A中的离子交换膜，使阴极表面浸湿。由于Celgard隔膜的附加电阻以及阴极周围的条件改变，因此电解槽电压为4．2伏。而其他方面的电解条件与例1完全相同。电解120分钟后，生成0．44克分子浓度的甲基磺化铈，电流效率为90%。电解210分钟后，生成甲基磺化铈的浓度为0．66克分子，电流效率为71%。

例3

除了移去Celgard隔膜以及用多孔筛代替阴极以外，本例电解作用与例2相同。多孔筛阴极的表面积比平板阴极小，至多只是它的三分之一（最好更小些）。阴极筛孔的内部尺寸为3．5厘米×1·6厘米。320安培的电流流过，历时90分钟后，溶液中含有0·42克分子浓度的四价铈离子。三价铈电解成四价铈的电流效率是91%再继续电解30分钟后，四价铈离子浓度上升为0．51克分子，此时电流效率为84%。

例4（电解槽理论的与实测结果的对照）

本例的电解作用与例1相同，是在较低电流密度（2千安培／米^2）下以及在没有任何屏蔽的平板镀铂的钛阳极上完成的。本例实

验中，20%的三价铈转变为四价铈后，电流效率是90%，50%的三价铈转变为四价铈后，电流效率是70%。根据已发表的该电解槽的经验关系式：

$$Sh = 5.57\,Re^{0.4}\,Sc^{1/3}$$

其中，$Re = Vl/U$

$Sh = K_L l/D$

$Sc = U/D$

并且 $l = 2bh/(b+h)$

$h = 2.5$ 毫米（阳极膜间隙）

$b = 0.144$ 米（电极宽度）

$D_{ce(Ⅲ)} = 10^{-10}$ 米^2/秒（扩散系数）

$U = 1.51\times10^{-6}$ 米^2/秒

利用这些资料和方程式$(i_{lim}) = nFC_{ce(Ⅲ)}K_L$（其中$C_{ce(Ⅲ)}$的单位是千克分子/米^3）可计算出预期的质量交换的极限电流密度。质量交换系数K_L可根据上述的经验关系式求出，从而计算出质量交换的极限电流密度。

在本例中，甲基磺化低铈的浓度为0.5克分子，预期的（计算的）质量交换极限电流密度应是2.5千安/米^2，在浓度为1.0克分子时，应是5千安培/米^2。然而，令人惊奇的是，上面提到的实验是在此计算的质量交换极限电流密度低许多的情况下进行的，因此实验所决定的电流效率在这些三价铈浓度下不是100%。更令人惊奇的是，当阳极表面积增加时（如例1），虽然在比较高的电流密度情况下，仍然存在着质量交换的影响，如图3所示。

图3示出了在不同的流量经过电解槽时，三价铈浓度对电流效率

的效果。以个别电解槽的几何尺寸为基础，溶液流速与体积流量的关系如下：

流量（升／分钟）	流速（米／秒）
3	0．14
5	0．23
6	0．28
10	0．46

流速表明，溶液流速大约为0．28米／秒时，电解槽出现接近湍流状态。估计所发现的质量交换异常就开始发生在该流速附近。最重要的现象是流体在接近湍流或在湍流状态时，就能使溶液流速大到足以对电极表面建立高速的质量交换率。如图3所示，如果流经阳极的流速比0．28米／秒小得多，在任一给定的铈浓度下的电流效率都将降至电解槽保持经济运行所需的水平之下。可以注意到先有技术系统运行的最高溶液流速只是0．15米／秒。

萘醌的生成

例5

与例1同样的电解作用在180分钟后停止，在电流效率95%下生成了0．43克分子浓度的甲基磺化铈溶液。将部分溶液（1000份）输送到图1的实验室反应器D中。溶液再加热到60℃时，将250份0．2克分子浓度的溶于1，2—二氯乙烷的萘溶液，从E罐加到铈溶液中，使用机械式桨叶搅拌器以2200转／分的速度混合搅拌。五分钟后从反应器中取出一等分试样，经过分析99．3%的萘被氧化成萘醌。计算得出萘醌的选择性为98%，高铈溶液的总电流效率为95%。再经过五分钟后停止反应，完成转

化作用。从溶液中测定回收产品的熔点为124—126℃，比得上熔点为122—124℃的商业化产品，是很纯的萘醌。

例6（连续生产）

例1中提到的第二部分溶液送到图2的储罐A中，储罐B装着浓度为0.2克分子的溶于1，2—二氯乙烷溶剂的萘溶液。中间试验工厂的装配要能使例1提及的高铈溶液的增加量加到反应器中。反应器中的溶液加热到60℃，将储罐B的0.25升溶液加入反应器中。此时泵1、泵2和泵3开动，泵的速度调整到能使有机相（1，2—二氯乙烷中的萘）与含水铈离子溶液之比固定在4：1，其滞留时间达到20分钟。在图2的分离器中，反应产物形成两个不同的分离层，有机相在顶层。当分离器充满到3／4处，泵4、泵5开动，保持分离器有固定的液位。含水三价铈溶液在分离器底部，被抽到储罐C中，萘生成物溶液被泵到储罐D中。经过几小时连续运行，从该过程中取出若干份试样的分析结果表明，90%的萘转化成萘醌。萘醌回收量为96%，铈的选择性为96%。在这些实验中搅拌减低到每分钟1，200转。

例7（连续生产）

例7的设备（图1）包括电化槽A，阳极电解液回流罐B和阴极电解液回流罐C、套管式化学反应器D、分相器E、进料罐F和成品罐G，制备好的甲基磺化铈溶液（0.43克分子浓度）被送到化学反应器D，所需另外的甲基磺化铈按例1那样制备。预电解的三价铈／四价铈溶液（0.13／0.87克分子浓度）被送到分相器E。溶于1，2—二氯乙烷的萘（0.2克分子）被送到进料缸F。B罐、C罐、D罐的溶液被预热到60℃工作温度。一旦温度稳定，阳

极电解液与阴极电解液在电解槽中循环。来自可控整流电源的320安培电流通入电解槽（相当于4000安培/平方米的电流密度）。同时萘溶液（0.2克分子浓度萘溶于1，2—二氯乙烷中）被送到D，搅拌开始（600转/分）。接着阳极电解液与来自F的溶液一起泵到D罐。D和E按液压静力连通，保持同一液位。E中的甲基磺化铈溶液要以维持D与E水平面不变的速度泵出。此时若观察到分相器中分相充分（5—10分钟），就要把有机相送到G。溶液被送到D和E时，其流速保持滞留时间为33分钟。实验时间为6.5小时。在整个电解过程中，低铈离子氧化成高铈离子的电流效率始终保持90—99%，萘转变成萘醌的库仑效率是94.5%，萘醌的化学回收率在90%到100%之间。

例8（连续生产——加强反应器中的搅拌）

按照与例7相同的条件，增加了搅拌程度（700转/分），滞留时间为25分钟。电流效率与萘醌回收率分别为93%和91%。有98%的萘被转化。

例9（应在静止混合器）

例1中制备的溶液与0.2克分子的溶于1，2—二氧乙烷的萘溶液分别以40升/小时与10升/小时的速度一起泵入静止混合反应器，混合反应器长12厘米，横截面0.69平方厘米。在反应器出口，约10%的萘被转换成选择性为100%的萘醌。该反应最好使用活塞式流动反应器，它具有湍流激发器的功能，在其中产生均匀的微粒和增加发生反应的附加表面。

讨论

与先有技术的方法相比，该发明的优点见表1。

表　　1

性　　能	先有技术方法	本方法	备　　注
电解槽电压　@4KA／m^2	5—6伏	3．5伏	
能耗　kwh／kg @ 5KA／M^2	5．0	3．5	比较早的试验6—7 使用稀溶液
电解槽生产效率 kg／h／M^2	3．36	3．36	电极的产物多5倍
萘100%转化的反应 时间	30分钟	10分钟	以前试验需几个小时

例 1 采用安装隔膜分开电解槽的方法。库仑效率与电解槽电压相结合，使铈氧化过程的能耗在电流密度为 4 千安培／米^2 时达到 3．5 千瓦／公斤。这个数字比任何先有技术方法多出 4 3 %，这是通过增强电解槽中的流动，和小电解槽缝隙（本例为 5 毫米）来实现的。在较小的电极上达到 9 3 %的高电流效率。在例 2、例 3 中隔膜被除去，从而不需包括泵和电解液罐在内的阴极电解液的回流系统，过程简化。同时也简化了电解液的维护。这是离子和水移动造成溶液不平衡而引起的氧化还原系统问题。例 3 除去了分离器，同时缩小阴极面积来抑制四价铈离子的还原作用。这样得到最佳的经济效益，因为电解槽电压达到最小，电流效率损失很少。为此目的用过几种特殊电极来做试验，它们包括钛金属、Magneli 相氧化低价钛（Magneli phase titanium suboxides）和哈斯特洛伊镍基合金 C（Hastalloy C）。

例 4 着重于被发现的质量交换异常，利用这种异常在电解过程中增加电解槽内的湍流与溶液流速，促进三价铈离子转化成四价铈离子。虽然电解槽的经验计算清楚表示没有这种增长的期望。但例 4 中提到的图 3 示出了该结果。该法还允许在先有技术的方法的条件下使用更少的阳极筛，从而降低了阳极费用。

本方法的第二部分是关于铈溶液与有机物质的混合，萘主要溶于各种与水不能混和的溶剂，如氯苯、二氯乙烷或苯，并发现反应速度取决于两相的混合程度，本方法在这方面取得重大改进。然而应当注意，混合程度是有限的，因为两种非互溶性的溶液过度混合时，可导致形成很难处理的乳状液。

已发现，增加两反应剂溶液混合时的剪力（不论是由更快的搅拌

引起，还是由混合罐中桨叶的设计引起）会缩短反应完成时间，时间是决定反应的三个因素之一。若能保证溶液不含悬浮固体，乳状液的形成就能维持在最低限度。为此，溶液在混合前应过滤，过滤可解决任何乳状液形成的问题。

该发现引出的最终结果是，反应时间现在可以达到设计出连续氧化法的水平，使用管式或串联式反应器，保证所有萘转化为萘醌的整个滞留时间为10分钟。如例9所示最好是使用具有湍流激发器的活塞式流动反应器。

虽然本发明介绍了关于萘醌的生产，但应注意，它在实际中有着广泛的适用性。行家们都懂得，还有许多其他反应可照此更为有效地进行，例如蒽反应成蒽醌，芘反应成芘醌，以及带有硝基、甲基和链烷烃的相同反应剂。铈的电化合成方法不仅可用于与醌生产相联系的过程，还适用于任何将铈有效地作为氧化剂，然后使铈再生的方法，例如用于氧化破坏废水中有毒的有机物质（如染料残渣、杀虫剂、动物排泄物）。

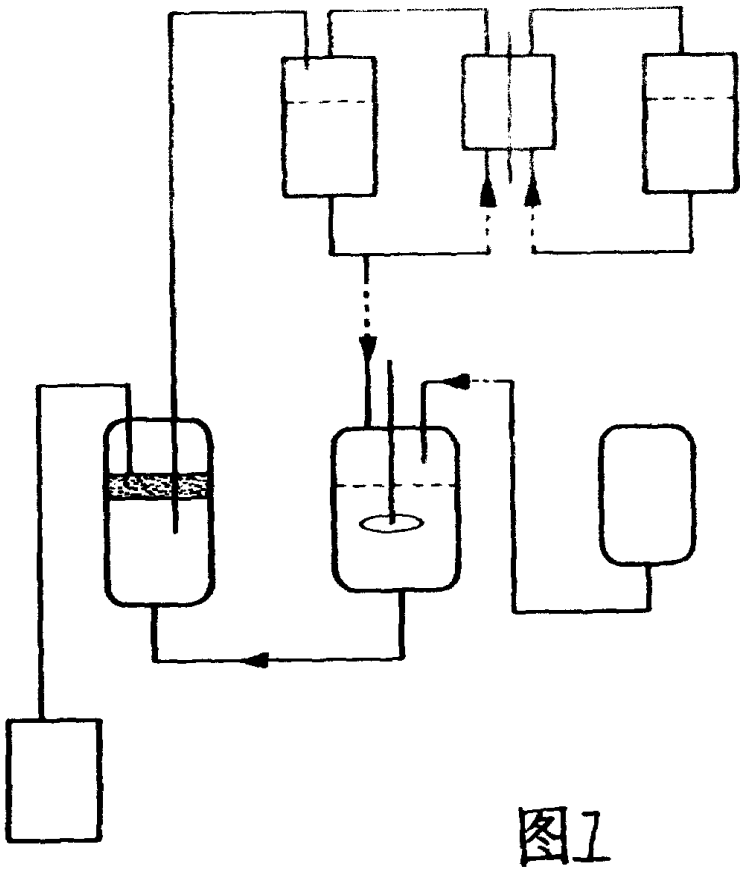


图1

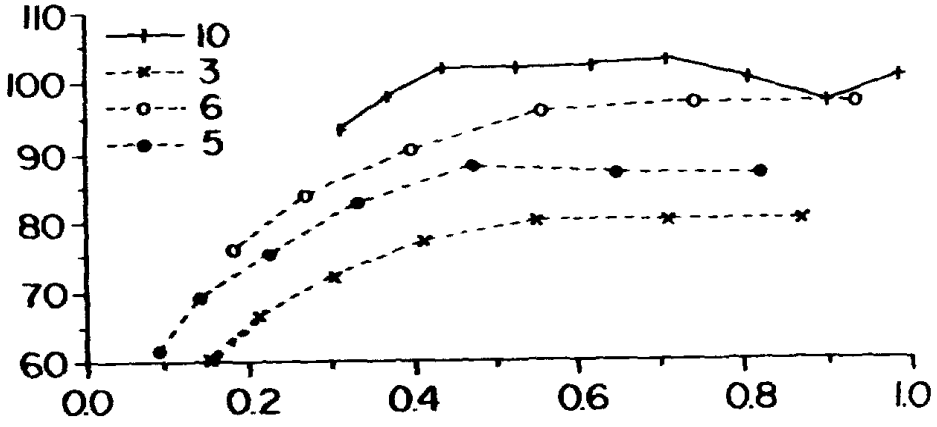
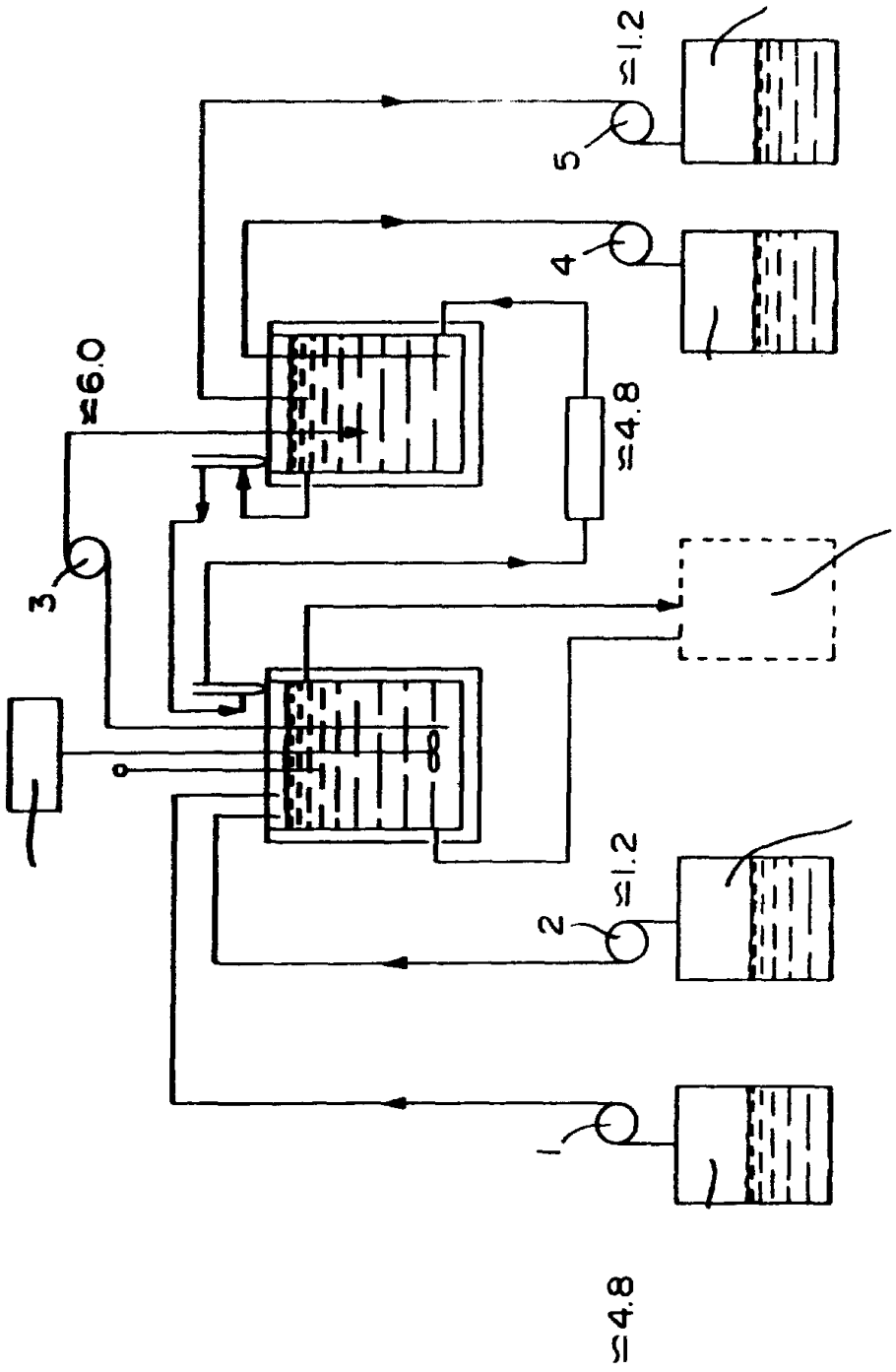


图3


≦1.2
5
4
≦6.0
≦4.8
3
≦1.2
2
1
≦4.8

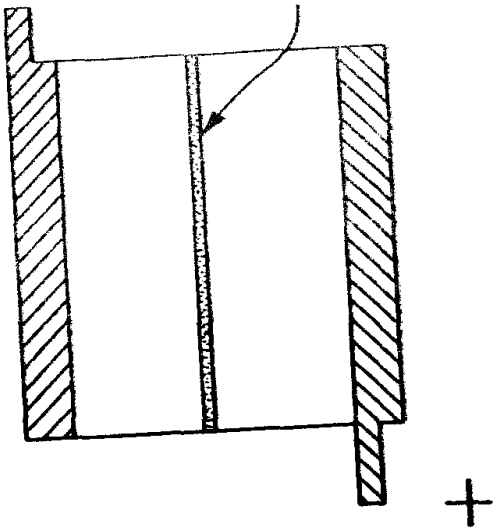


图4A

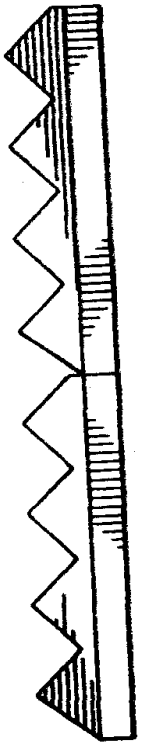


图4B