



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112626547 B

(45) 授权公告日 2021.10.15

(21) 申请号 202011563994.X

审查员 黄小兰

(22) 申请日 2020.12.25

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112626547 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(73) 专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18号

(72) 发明人 褚有群 卢圣达 陈赵扬

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公

司 33201

代理人 黄美娟 俞慧

(51) Int. Cl.

G25B 3/07 (2021.01)

G25B 3/23 (2021.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

利用超声辅助间接电合成醌类化合物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超声辅助间接电合成醌类化合物的方法,所述方法包括如下步骤:(1)配制电解液,所述电解液为 Ce^{3+} 的混酸水溶液,所述的混酸由甲磺酸和硫酸组成,其中 Ce^{3+} 离子浓度0.8~1mol/L,甲磺酸浓度为2 mol/L,硫酸浓度为0.2~0.6mol/L;(2)将步骤(1)配制的电解液分别通入板框式电解槽的阳极室和阴极室进行循环,通电进行电解,得到阳极液和阴极液;所述的阴极液进入阳极储液槽;(3)以萘、2-甲基萘或蒽为反应底物,配制原料液;(4)将步骤(2)得到的阳极液和步骤(3)得到的原料液混合,在超声辅助和机械搅拌条件下进行催化氧化反应,充分反应后得到反应混合物,所述的反应混合物经后处理得到相应的醌类化合物。

1. 一种利用超声辅助间接电合成醌类化合物的方法,所述的醌类化合物为1,4-萘醌、9,10-蒽醌或2-甲基-1,4-萘醌,所述方法包括如下步骤:

(1) 配制电解液,所述电解液为 Ce^{3+} 的混酸水溶液,所述的混酸由甲磺酸和硫酸组成,其中 Ce^{3+} 离子浓度0.8~1mol/L,甲磺酸浓度为2 mol/L,硫酸浓度为0.2~0.6mol/L;

(2) 将步骤(1)配制的电解液分别通入板框式电解槽的阳极室和阴极室进行循环,通电进行电解,得到阳极液和阴极液,并控制阳极液中 Ce^{4+} 离子浓度 $<0.8mol/L$;所述的阴极液进入阳极储液槽;

(3) 以萘或2-甲基萘为反应底物加入溶剂配制原料液,所述溶剂为正庚烷、正己烷或二氯乙烷;或者直接以蒽作为原料液;

(4) 将步骤(2)得到的阳极液和步骤(3)得到的原料液混合,在超声辅助和机械搅拌条件下进行催化氧化反应,所述的“超声辅助”是将投入式超声探头放入反应容器中,充分反应后得到反应混合物,所述的反应混合物经后处理得到相应的醌类化合物。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述电解液中,甲磺酸浓度为2mol/L,硫酸浓度为0.3-0.4mol/L。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述电解液中, Ce^{3+} 浓度为1mol/L,甲磺酸浓度为2mol/L,硫酸浓度为0.3-0.4mol/L。

4. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,所述板框式电解槽内,电解反应温度为30~60℃,电解反应流速为25~60L/H,电流密度为10~60mA/cm²。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,所述板框式电解槽内,电解反应温度为40℃,电解反应流速为40L/H,电流密度为20mA/cm²。

6. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:步骤(2)中,控制阳极液中甲磺酸浓度为2mol/L,硫酸浓度为0.3-0.4mol/L, Ce^{4+} 离子浓度为0.6mol/L。

7. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:步骤(3)中,所述萘或2-甲基萘的有机溶液的浓度为0.1~0.5mol/L。

8. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:步骤(4)中,所述阳极液和原料液按照 Ce^{4+} 与反应底物的摩尔比为10~4:1投料。

9. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:步骤(4)中,所述阳极液和原料液按照 Ce^{4+} 与萘或者蒽的摩尔比为10~6:1;或者所述阳极液和原料液按照 Ce^{4+} 与2-甲基萘的摩尔比为10~7:1。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于:步骤(4)中,所述阳极液和原料液按照 Ce^{4+} 与萘或者蒽的摩尔比为10:1投料。

11. 如权利要求9所述的方法,其特征在于:步骤(4)中,所述阳极液和原料液按照 Ce^{4+} 与2-甲基萘的摩尔比为7:1投料。

12. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:步骤(4)中,所述的“超声辅助”是将投入式超声探头放入反应容器中,超声频率40HZ~100HZ,超声瓦数为100W,机械搅拌的转速为30~80转/分钟,反应温度20~60℃。

13. 如权利要求1-3之一所述的方法,其特征在于:步骤(4)中,所述的后处理方法为:反应之后直接将反应混合物通过中速滤纸过滤,得到滤饼,滤饼经洗涤、烘干得到醌类化合物;滤液被分离成水相和有机相,所述的水相经活性炭吸附过滤后补充酸液返回步骤(2)的

板框式电解槽的阴极储液槽,所述的有机相再溶解一定量的萘或甲基萘制备原料液。

利用超声辅助间接电合成醌类化合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及间接电合成1,4-萘醌、2-甲基-1,4-萘醌、9,10-蒽醌化合物的方法。

背景技术

[0002] 醌类化合物作为一种重要的有机化工中间体,被广泛的应用于农药、医药、染料和阻燃剂等众多与日常生活息息相关的领域。

[0003] 现有生成醌类化合物的反应方式,主要集中在气相催化氧化法,以1,4萘醌为例,日本川崎化工就首先完成了该工艺的工业化生产,但萘醌的转化率只有百分之20左右。国内的化工公司在液相条件下用铬酐氧化萘合成 1,4-萘醌,但是依然存在选择性不高、产品收率低、反应产生大量含铬酸性废水、设备腐蚀严重等缺点。为了克服这些问题,用间接电合成技术,以 Ce^{4+} 为介质催化氧化萘制备萘醌的反应方式应运而生。

[0004] 现有间接电合成的方式为, Ce^{3+} 在酸介质中进行电解产生 Ce^{4+} ,得到的 Ce^{4+} 溶液与萘的有机相在三口烧瓶中通过机械搅拌的方式进行合成,之后 Ce^{3+} 再次通过电解循环。专利(CN109400456A)公布了一种在三口烧瓶中通过机械搅拌的方式进行萘醌的生产,反应时间在10-120分钟,反应温度在65-75℃,但在水相和油相间需要添加乳化剂,硫酸中 Ce^{3+} 的溶解度很低时,在合成中 Ce^{3+} 易释出产生沉淀,溶液难以循环电解,无法进一步放大。李照华(以 Ce^{3+}/Ce^{4+} 为媒质的间接有机电化学合成反应研究[D].浙江工业大学,2013.)利用0.8mol/L硫酸和1mol/L甲磺酸溶液作为酸性介质,该溶液难以承受电解过程的高浓度 Ce^{4+} 离子环境,在常规反应装置中,参与反应的铈离子只有0.2mol/L,反应的时空产率很低,反应时间长。郭超(“槽外式”间接电氧化制备几种醌类化合物的工艺研究[D].青岛科技大学,2017.)利用3mol/L甲磺酸为酸性介质,通过在三口烧瓶中进行合成,利用甲磺酸能溶解大量铈离子的特性,以提高时空产率。可是甲磺酸浓度高,在电解过程中,对电极要求高,电解能耗高,溶液粘度高,转移过程中损失大量甲磺酸溶液和铈离子,在电解过程中,阳极液的铈离子透过离子膜到阴极造成损失,甲磺酸的电解能耗和损耗导致生产成本过高。

[0005] 综上所述,传统的电解氧化生成 Ce^{4+} 会造成 Ce 离子的损失,因此采用混酸来降低溶液粘度,向阴极储罐放入与阳极储罐一样的溶液,减少因浓度梯度造成的 Ce 离子的转移。传统的以 Ce^{4+} 为氧化媒质将萘、甲萘醌、蒽氧化为醌的反应中, Ce^{4+} 大多是溶解于硫酸或者甲磺酸中。并且存在单一硫酸中生产效率低,而在单一甲磺酸中生产成本高等问题,产物选择性相对较低的特点;仅有的在1mol/L甲磺酸和0.8mol/L的混酸中进行间接电合成的方法中,时空产率也过低。主要原因是,加入大量的硫酸虽然会提升电流效率,但是在该条件下难以大量生成高浓度 Ce^{4+} ,在电解超过0.4mol/L Ce^{4+} 会出现沉淀。同时 Ce^{3+}/Ce^{4+} 电对在甲磺酸中的电位比在单纯硫酸里的电位高(Electrochimica Acta, 2016, 205:226-247.),硫酸的加入降低了电解电压和成本,但也降低了溶液电位,降低了溶液的反应能力。在现有的实验研究中,混酸中的反应时间和效率都低于甲磺酸,但是改变混酸浓度配比,可以更多的产生 Ce^{4+} ,同时因为电解产生大量高浓度 Ce^{4+} , Ce^{4+} 与硫酸根相结合,产生了大量的 $Ce(SO)_2$,而不是 $Ce(CH_3SO_3)_4$,通过附图5我们可以看到,在相同条件下,混酸的颜色随着电解的时间

而逐渐加深,而单纯的甲磺酸溶液中,颜色始终成淡黄色,我们对混酸进行过量电解,产生沉淀,进行XRD晶型分析,可以证明溶液颜色的变化主要是大量产生了 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$,而硫酸铈的存在使溶液反应过程中氧化性更加温和,减少过度氧化而造成的副产物生成,提高选择性,同时超声这种高效的溶液混合方式,也更加加快了萘与 Ce^{4+} 的混合程度,减少了萘和萘之间的副反应,减少联萘的生成。

发明内容

[0006] 为了解决现有技术中单一硫酸和混酸中化学反应时间长、产率低以及在单一甲磺酸中电解生产成本高等问题,本发明提供了一种利用超声辅助间接电合成醌类化合物的方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种利用超声辅助间接电合成醌类化合物的方法,所述的醌类化合物为1,4-萘醌(本发明中简称为萘醌)、9,10-蒽醌(本发明中简称为蒽醌)或2-甲基-1,4-萘醌(本发明中简称为甲萘醌),所述方法包括如下步骤:

[0009] (1) 配制电解液,所述电解液为 Ce^{3+} 的混酸水溶液,所述的混酸由甲磺酸和硫酸组成,其中 Ce^{3+} 离子浓度0.8~1mol/L,甲磺酸浓度为2 mol/L,硫酸浓度为0.2~0.6mol/L;

[0010] (2) 将步骤(1)配制的电解液分别通入板框式电解槽的阳极室和阴极室进行循环,通电进行电解,得到阳极液和阴极液,并控制阳极液中 Ce^{4+} 离子浓度不高于0.8mol/L;所述的阴极液进入阳极储液槽;

[0011] (3) 以萘、2-甲基萘或蒽为反应底物,配制原料液,所述的原料液为萘或2-甲基萘的有机溶液、或者为蒽,所述萘或2-甲基萘的有机溶液的溶剂为正庚烷、正己烷或二氯乙烷;

[0012] (4) 将步骤(2)得到的阳极液和步骤(3)得到的原料液混合,在超声辅助和机械搅拌条件下进行催化氧化反应,充分反应后得到反应混合物,所述的反应混合物经后处理得到相应的醌类化合物。

[0013] 本发明通过改变电解液中的混酸浓度配比,可以更多地产生 Ce^{4+} ,同时因为电解产生大量高浓度 Ce^{4+} 与硫酸根相结合,产生了大量的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$,而不是 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4$,硫酸铈的存在可以使得溶液在 Ce^{4+} 浓度提高的同时具备良好的稳定性,从而提高时空产率,减少 Ce 因溶液不稳定导致沉淀造成的损失;并且硫酸铈的存在使得催化氧化反应更加温和的条件下进行,可以减少过度氧化而造成的副产物生成,提高选择性。同时本发明的催化氧化反应在超声和机械搅拌这两种溶液混合方式的协同作用下,也更加加快了反应物与 Ce^{4+} 的混合程度,减少了副反应,从而减少副产物的生成,提高产物收率和选择性。

[0014] 本发明步骤(1)中,所述电解液的配制方法推荐为:将去离子水倒入配料槽中,在搅拌条件下,缓慢加入甲基磺酸和浓硫酸防止产生大量气放热,搅拌均匀后,少量分批加入碳酸铈粉末,搅拌至溶液清亮,过滤,最后将滤液转移到电解液储罐中备用。

[0015] 作为优选,所述电解液中,甲磺酸浓度为2mol/L,硫酸浓度为0.3-0.4mol/L。

[0016] 作为进一步的优选,所述电解液中, Ce^{3+} 浓度为1mol/L,甲磺酸浓度为2mol/L,硫酸浓度为0.3-0.4mol/L。

[0017] 本发明步骤(2)中,所述的板框式电解槽可采用本领域常用的板框式电解槽,其中

阳极为DSA钌铱电极,阴极为316L不锈钢。所述板框式电解槽内,以DSA钌铱电极为阳极将电解液中的 Ce^{3+} 电解氧化成 Ce^{4+} ,可通过改变反应温度、流速、电流密度等条件进行电解优化。作为优选,板框式电解槽内,电解反应温度为30~60℃,电解反应流速为25~60L/H,电流密度为10~60mA/cm²。最优选板框式电解槽内,电解反应温度为40℃,电解反应流速为40L/H,电流密度为20mA/cm²。由于 Ce^{4+} 浓度过高会影响溶液稳定性从而影响后续催化氧化反应的稳定性以及产物收率和纯度,因此,本发明需控制电解终点(如通过控制电解时间控制)使得阳极液中 Ce^{4+} 离子浓度不高于0.8mol/L,优选控制阳极液中甲磺酸浓度为2mol/L,硫酸浓度为0.3-0.4mol/L, Ce^{4+} 离子浓度为0.6mol/L。本发明步骤(2)的电解反应结束后,阳极液产生了 $Ce(SO)_2$ 和 $Ce(CH_3SO_3)_4$ 。

[0018] 本发明步骤(3)中,所述萘或2-甲基萘的有机溶液的浓度优选为0.1~0.5mol/L。所述的溶剂优选为正庚烷。

[0019] 本发明步骤(4)中,所述阳极液和原料液优选按照 Ce^{4+} 与反应底物的摩尔比为10~4:1投料。进一步优选所述阳极液和原料液按照 Ce^{4+} 与萘或者蒽的摩尔比为10~6:1特别是10:1投料。进一步优选所述阳极液和原料液按照 Ce^{4+} 与甲基萘的摩尔比为10~7:1特别是7:1投料。

[0020] 作为优选,步骤(4)中,所述的“超声辅助”是将投入式超声探头放入反应容器中,超声频率40HZ~100HZ,超声瓦数为100W,机械搅拌的转速为30~80转/分钟,反应温度20~60℃。

[0021] 本发明步骤(4)中,所述的后处理方法为:反应之后直接将反应混合物通过中速滤纸过滤,得到滤饼,滤饼经洗涤(萘醌和甲萘醌优选去离子水洗涤,蒽醌优选甲磺酸洗涤)、烘干得到醌类化合物;滤液被分离成水相和有机相,所述的水相经活性炭吸附过滤后补充酸液返回步骤(2)的板框式电解槽的阴极储液槽。分离后的有机相,再溶解一定量的萘、甲基萘进行合成反应。

[0022] 本发明与现有技术相比,其有益效果体现在:

[0023] 1、本发明相比较于早年文献中的混酸性介质相比,在合成中提高了醌类化合物的生产效率,降低了反应时间;在电解中与单一的甲磺酸相比又降低了槽压、节省了能耗。阴阳极储液罐内浓度一样,大量减少了电解过程Ce离子的转移,有利于循环。

[0024] 2、本发明应用超声辅助设备和机械搅拌协同作用,加速溶液乳化,提高产物选择性,减少联萘的生成,提高生产效率,克服了混酸氧化性相对较低的缺点,实现了常温合成效率高,反应时间短,为混酸 Ce^{3+}/Ce^{4+} 合成萘醌的工业化打下基础。

[0025] 3、本发明应用更加温和的混酸溶液,在反应中能有效降低反应的副产物。

[0026] 4、水相和有机相都可以循环使用,实现了废液零排放,可以循环连续生产,是绿色的化学生产方式。

附图说明

[0027] 图1为板框电解槽结构示意图,其中:1-电解槽固定夹板;2-DSA电极;3-硅胶密封圈;4-集流板;5-Best离子交换膜;6-不锈钢阴极。

[0028] 图2为超声合成装置,其中:1-转鼓电机;2-转鼓;3-扰流板;4-溢流挡板;5-超声探头;6-进料口;7-机械飞轮;8-出料口;9-超声电源。

[0029] 图3为板框电解槽的示意图。

[0030] 图4为Ce⁴⁺合成萘醌的流程图,其中1-板框电解槽;2-水相储液罐;3-有机相储液罐;4-超声合成装置。

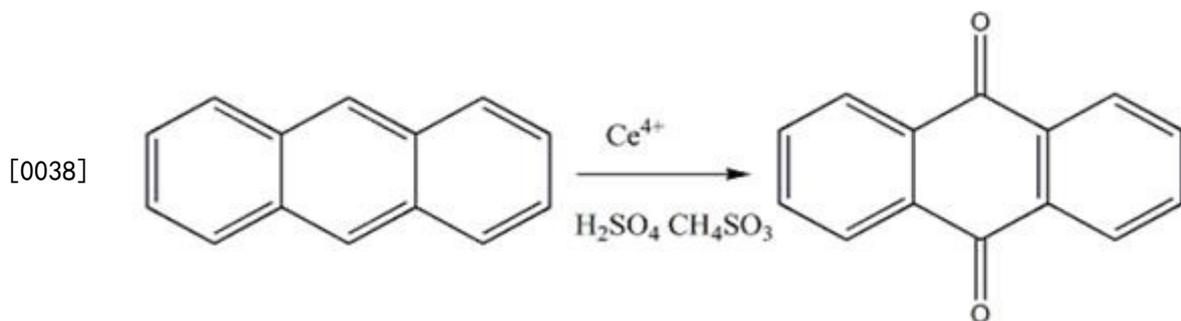
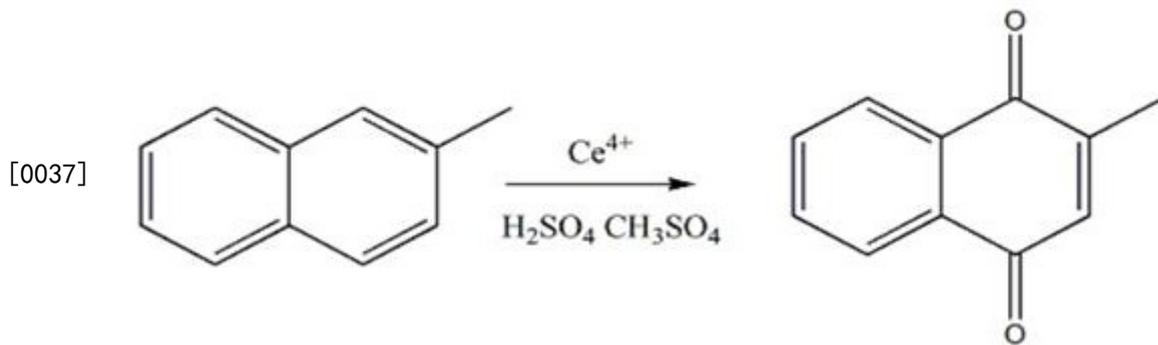
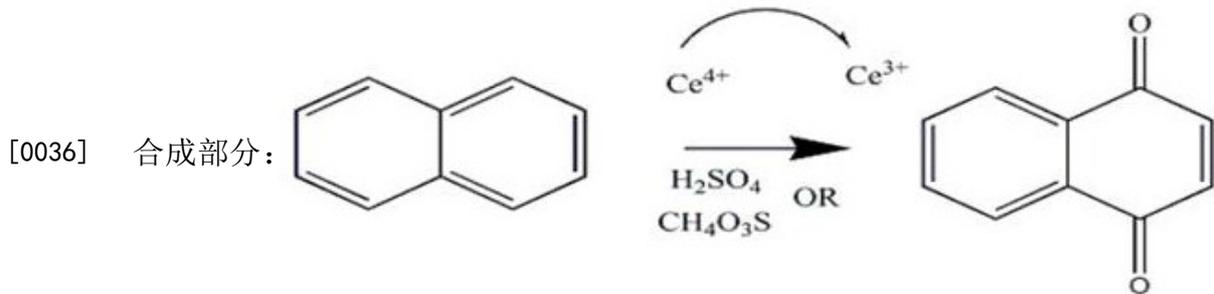
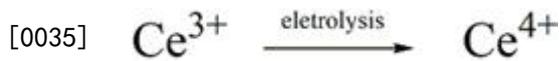
[0031] 图5为实施例13电解部分(2mol/L甲磺酸+0.4mol/L硫酸,电解得到0.8mol/LCe⁴⁺)电解液静置1个月产生的混酸Ce⁴⁺的沉淀的XRD图,PDF#38-0572为Ce₂(SO₄)₃·H₂O,PDF#70-2097为Ce(SO₄)₂。

具体实施方式

[0032] 以下具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此。

[0033] 本发明的反应路线为:

[0034] 电解部分:



[0039] 如非特别说明,本发明实施例采用的反应装置和流程参照图1-图4。

[0040] 实施例1

[0041] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce³⁺的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.4mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,电解时间为7小时20

分钟,电解结束后通过滴定测得 Ce^{4+} 离子浓度, Ce^{3+} 离子转化率为60%,电流效率为85%,电压为2.2V。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0042] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.6mol/L Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L,硫酸0.4mol/L)与0.3mol/L萘的正庚烷溶液,以 Ce^{4+} 与萘的摩尔比为6:1投料混合,机械搅拌转速为40转/分钟,反应时间为30分钟,超声频率为80HZ,超声瓦数为100W,温度30℃。产品反应之后直接将溶液通过中速滤纸过滤,得到滤饼。滤液经过分离,得到水相和油相。

[0043] 分离后的水相倒入活性炭加热吸附,之后静置分离,过滤后补充酸液,在泵的作用下进入板框电解槽阴极储液罐,阴极储液罐的原液体进入阳极储液罐,再进行循环电解。

[0044] 滤饼用去离子水洗涤三次,放入真空烘箱烘干,通过称重计算收率,经高效液相色谱分析,测定纯度,产品收率为94.8%,经高效液相色谱分析,产品纯度为99.7%。

[0045] 电解部分:

[0046] 实施例2

[0047] 与实施例1电解步骤的不同之处在于: Ce^{3+} 离子浓度0.8mol/L,电解部分电解时间为理论时间条件,其余步骤不变,用 Fe^{2+} 滴定,得到 Ce^{4+} 浓度,计算转化率得到电流效率为69%,电压为2.1V。

[0048] 实施例3

[0049] 与实施例1电解步骤不同之处在于:电流密度为60mA/cm²,电解部分电解时间为理论时间条件,其余步骤不变,用 Fe^{2+} 滴定,得到 Ce^{4+} 浓度,计算转化率得到电流效率为66%,电压为2.6V。

[0050] 实施例4

[0051] 与实施例1电解步骤不同之处在于:温度60℃,电解部分电解时间为理论时间条件,其余步骤不变,用 Fe^{2+} 滴定,得到 Ce^{4+} 浓度,计算转化率得到电流效率为72%,电压为2.2V。

[0052] 实施例5

[0053] 与实施例1电解步骤不同之处在于:流速为25L/H,电解部分电解时间为理论时间条件,其余步骤不变,用 Fe^{2+} 滴定,得到 Ce^{4+} 浓度,计算转化率得到电流效率为75%,电压为2.7V。

[0054] 实施例6

[0055] 与实施例1电解步骤不同之处在于:流速为60L/H,电解部分电解时间为理论时间条件,其余步骤不变,用 Fe^{2+} 滴定,得到 Ce^{4+} 浓度,计算转化率得到电流效率为76%,电压为2.2V。

[0056] 对比例1

[0057] 李照华(以 Ce^{3+}/Ce^{4+} 为媒质的间接有机电化学合成反应研究[D].浙江工业大学,2013.)电解过程中酸性介质改为1mol/L甲磺酸和0.8mol/L硫酸, Ce^{3+} 离子转化率为40%时,电解合成中产生大量沉淀,板框式反应器电压骤升,难以继续反应。

[0058] 对比例2

[0059] 与实施例1电解步骤不同之处在于:电解液全部为2.8mol/L甲磺酸溶液,电解部分

电解时间为理论时间条件,其余步骤不变,用 Fe^{2+} 滴定,得到 Ce^{4+} 浓度,计算转化率为60%时,即电解得到 0.6mol/L Ce^{4+} 时,电流效率为78%,电压为2.4V。与实施例1相比,在混酸中电解与在单一的甲磺酸中相比,降低了槽压、节省了能耗。

[0060] 合成部分:

[0061] 对比例3

[0062] 与实施例1的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:本对比例未附加超声辅助。经分析,1,4-萘醌产品收率为55.6%,产品纯度为97%,产生联萘副产物。

[0063] 对比例4

[0064] 与实施例1的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:利用水浴超声装置替换图2所示的反应装置,超声频率为80HZ,瓦数为100W,未添加机械搅拌辅助。经分析,1,4-萘醌产品收率为62%,产品纯度为98%,产生联萘副产物。

[0065] 实施例7

[0066] 与实施例1的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:铈离子与萘的摩尔质量比为5:1。经分析,1,4-萘醌产品收率为75.2%,产品纯度为98%,产生联萘副产物。

[0067] 实施例8

[0068] 与实施例1的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:铈离子与萘的摩尔质量比为10:1。经分析,1,4-萘醌产品收率为98.5%,产品纯度为99.7%。

[0069] 实施例9

[0070] 与实施例1的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:超声赫兹为100HZ。经分析,1,4-萘醌产品转化率为95.2%,产品纯度为99.7%。

[0071] 实施例10

[0072] 与实施例1的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:超声赫兹为40HZ。经分析,1,4-萘醌产品转化率为90.2%,产品纯度为99%,产生联萘副产物。

[0073] 实施例11

[0074] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.3mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,电解温度为 40°C ,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0075] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.6mol/l Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L,硫酸0.3mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例1。

[0076] 经分析,1,4-萘醌产品收率为88.6%,产品纯度为99.7%。

[0077] 实施例12

[0078] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.6mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,电解温度为 40°C ,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0079] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.6mol/l Ce^{4+} 溶液(其中甲

磺酸2mol/L,硫酸0.6mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例1。

[0080] 经分析,1,4-萘醌产品收率为94.5%,产品纯度为98%,产生联萘副产物。

[0081] 实施例13

[0082] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.4mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为80%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0083] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.8mol/l Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L,硫酸0.4mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例1。

[0084] 经分析,1,4-萘醌产品收率为97.8%,产品纯度为98.2%,产生过度氧化副产物,并且合成过程中溶液不稳定出现白色沉淀,为硫酸铈。

[0085] 实施例14

[0086] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.4mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为40%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0087] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.4mol/L Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L,硫酸0.4mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例1。

[0088] 经分析,1,4-萘醌产品收率为80.2%,产品纯度为99.7%。

[0089] 实施例15

[0090] 与实施例1的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:萘溶液的溶剂为二氯乙烷。经分析,1,4-萘醌产品收率为90.8%,产品纯度为99%,产品颜色深,需要脱色。

[0091] 对比例5

[0092] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2.8mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0093] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.6mol/L Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸浓度2.8mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例1。经分析,1,4-萘醌产品收率为93.8%,产品纯度为97.1%。

[0094] 甲萘醌合成:

[0095] 实施例16

[0096] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.3mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,

将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0097] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.6mol/L Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L与硫酸0.3mol/L)与0.1mol/L甲基萘的正庚烷溶液,按 Ce^{4+} 与甲基萘的摩尔比为7:1投料混合,机械搅拌转速为40转/分钟,超声频率为60HZ,超声瓦数为100W,反应时间为90分钟,温度40℃。反应后得到的混合反应液通过中速滤纸过滤,得到滤饼,用去离子水洗涤三次,放入真空烘箱烘干,气相外标法测定转化率,转化率为92.63%,联萘和其他副产物为2.81%,产品收率为68.43%,选择性为73.88%。

[0098] 实施例17

[0099] 与实施例16的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:铈离子与甲基萘的摩尔质量比为10:1。经分析,甲基萘的转化率为100%,联萘和其他副产物为26.72%,产品收率为56.12%,选择性为56.12%。

[0100] 实施例18

[0101] 与实施例16的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:甲萘醌浓度为0.5mol/l。经分析转化率为90.08%,联萘和其他副产物为25.36%,产品收率为49.33%,选择性为54.76%。

[0102] 实施例19。

[0103] 与实施例16的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:超声赫兹为100HZ。经分析,甲基萘转化率为62.69%,联萘和其他副产物为6.05%,产品收率为43.16%,选择性为68.84%。

[0104] 对比例6

[0105] 与实施例15的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:利用水浴超声装置替换图2所示的反应装置,超声频率为60HZ,瓦数为100W,未添加机械搅拌辅助。经分析,甲基萘转化率为68.96%,联萘和其他副产物为16.05%,产品收率为40.31%,选择性为58.45%。

[0106] 实施例20

[0107] 与实施例16的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:反应温度为60℃。经分析,甲基萘转化率为92.70%,联萘和其他副产物为8.92%,产品收率为62.83%,选择性为67.8%。

[0108] 实施例21

[0109] 与实施例16的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:反应温度为20℃。经分析,甲基萘转化率为85.321%,联萘和其他副产物为7.60%,产品收率为55.51%,选择性为65.06%。

[0110] 实施例22

[0111] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.2mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0112] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.6mol/L Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L与硫酸0.2mol/L)用于合成步骤,不加超声,其他操作同实施例16。经分析,甲基

萘转化率为84.08%，联萘和其他副产物为16.53%，产品收率为51.27%，选择性为60.98%，同时Ce离子反应析出沉淀。

[0113] 实施例23

[0114] 电解部分：反应装置参见图1。将配置好的1.2L, 1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液（甲磺酸2mol/L, 硫酸0.6mol/L），通过流量计和泵控制流速，通入阳极室中进行循环，阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H, 电流密度为20mA/cm², 电解温度为40℃, 控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路，阳极液进入合成反应室，阴极液进入阳极储液罐，将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解，循环操作。

[0115] 合成部分：反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L, 0.6mol/L Ce^{4+} 溶液（其中甲磺酸2mol/L与硫酸0.6mol/L）用于合成步骤，不加超声，其他操作同实施例16。经分析，甲基萘转化率为86.665%，联萘和其他副产物为19.02%，产品收率为49.25%，选择性为58.87%。

[0116] 对比例7

[0117] 电解部分：反应装置参见图1。将配置好的1.2L, 1mol/L Ce^{3+} 的酸溶液（其中甲磺酸2.6mol/L），通过流量计和泵控制流速，通入阳极室中进行循环，阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H, 电流密度为20mA/cm², 电解温度为40℃, 控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路，阳极液进入合成反应室，阴极液进入阳极储液罐，将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解，循环操作。

[0118] 合成部分：反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L, 0.6mol/L Ce^{4+} 溶液（其中甲磺酸2.6mol/L）用于合成步骤，其他操作同实施例16。经分析，甲基萘转化率为100%，联萘和其他副产物为20.22%，产品收率为60.65%，选择性为60.65%，选择性大大降低。

[0119] 蒽醌合成：

[0120] 实施例24

[0121] 电解部分：反应装置参见图1。将配置好的1.2L, 1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液（甲磺酸2mol/L, 硫酸0.3mol/L），通过流量计和泵控制流速，通入阳极室中进行循环，阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H, 电流密度为20mA/cm², 电解温度为40℃, 控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路，阳极液进入合成反应室，阴极液进入阳极储液罐，将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解，循环操作。

[0122] 合成部分：反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L, 0.6mol/L Ce^{4+} 溶液（溶液为2mol/L甲磺酸与0.3mol/L硫酸配制而成）与蒽醌直接反应，以 Ce^{4+} 与蒽的摩尔比为6:1投料混合，机械搅拌转速为40转/分钟，超声频率为40HZ, 超声瓦数为100W, 反应时间为60分钟，温度40℃。反应后得到的混合反应液直接通过中速滤纸过滤。得到滤饼，用甲磺酸洗涤三次，放入真空烘箱烘干，得到产物。气相面积归一化法测定转化率，蒽醌收率为66.4%，蒽醌选择性为99.7%。

[0123] 实施例25

[0124] 电解部分：反应装置参见图1。将配置好的1.2L, 1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液（甲磺酸2mol/L, 硫酸0.6mol/L），通过流量计和泵控制流速，通入阳极室中进行循环，阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H, 电流密度为20mA/cm², 电解温度为40℃, 控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为60%。反应结束后打开旁路，阳极液进入合成反应室，阴极液进入阳极储液罐，将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解，循环操作。

[0125] 合成部分:反应装置参见图2。将电解得到的溶液0.6L,0.6mol/L Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L,硫酸0.6mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例24。经分析,蒽醌收率为70.2%,蒽醌选择性为95%。

[0126] 实施例26

[0127] 与实施例24的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:超声频率为100HZ。经分析,蒽醌收率为66.2%,蒽醌选择性为99.7%。

[0128] 对比例8

[0129] 与实施例23的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:未使用超声。经分析,蒽醌收率为40.8%,蒽醌选择性为98.4%。

[0130] 对比例9

[0131] 与实施例24的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:利用水浴超声装置替换图2所示的反应装置,超声频率为40HZ,瓦数为100W,未添加机械搅拌辅助。蒽醌收率为49.2%,蒽醌选择性为99%。

[0132] 实施例27

[0133] 与实施例24的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于: Ce^{4+} 与蒽的摩尔比为10:1。经分析,蒽醌收率为84.7%,蒽醌选择性为99.7%。

[0134] 实施例28

[0135] 与实施例24的电解部分相同,合成部分不同之处仅在于:温度为60℃。经分析,蒽醌收率63.8%,蒽醌选择性为99%。

[0136] 实施例29

[0137] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.3mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为80%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0138] 合成部分:将电解得到的溶液0.6L,0.8mol/L Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L,硫酸0.3mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例24。经分析,蒽醌收率为70.2%,蒽醌选择性为98.6%,产生过度氧化副产物,并且溶液不稳定出现白色沉淀,为硫酸铈。

[0139] 实施例30

[0140] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的混酸溶液(甲磺酸2mol/L,硫酸0.3mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,控制电解时间使 Ce^{3+} 离子转化率为30%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0141] 合成部分:将电解得到的溶液0.6L,0.3mol/L Ce^{4+} 溶液(其中甲磺酸2mol/L,硫酸0.3mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例24。经分析,蒽醌收率为56.2%,蒽醌选择性为99.7%。

[0142] 对比例10

[0143] 电解部分:反应装置参见图1。将配置好的1.2L,1mol/L Ce^{3+} 的酸溶液(甲磺酸

2.6mol/L),通过流量计和泵控制流速,通入阳极室中进行循环,阴极进行同样操作。电解流速控制在40L/H,电流密度为20mA/cm²,电解温度为40℃,控制电解时间使Ce³⁺离子转化率为60%。反应结束后打开旁路,阳极液进入合成反应室,阴极液进入阳极储液罐,将合成反应得到的液体通入阴极室继续电解,循环操作。

[0144] 合成部分:将电解得到的溶液0.6L,0.6mol/l Ce⁴⁺溶液(其中甲磺酸2.6mol/L)用于合成步骤,其他操作同实施例24。经分析,蒽醌收率为65%,选择性为97.5%,产生其他副产物。

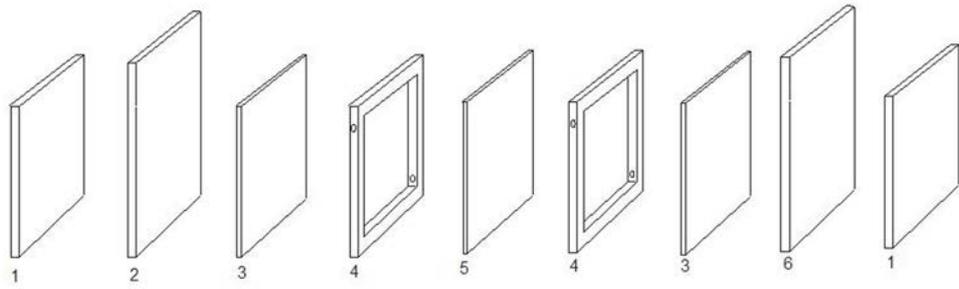


图1

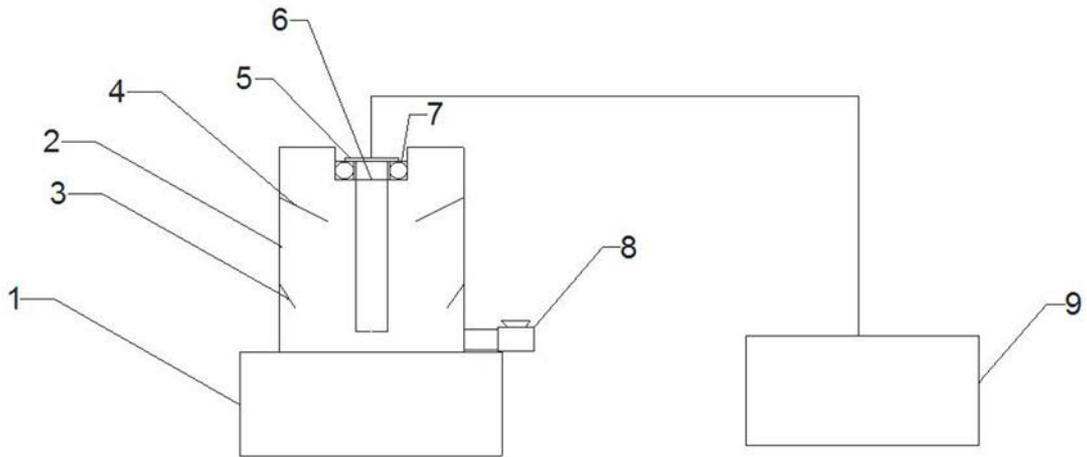


图2

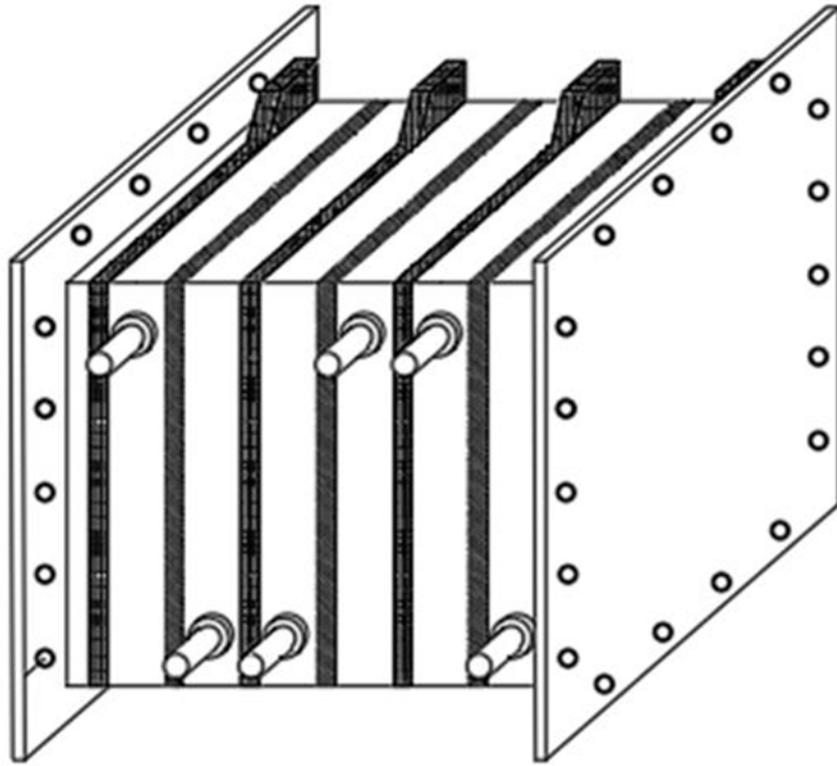


图3

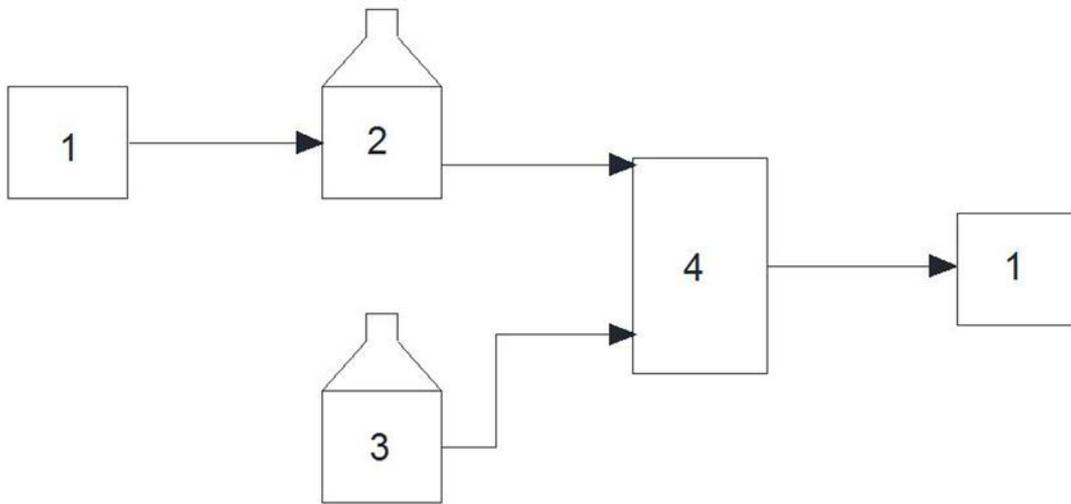


图4

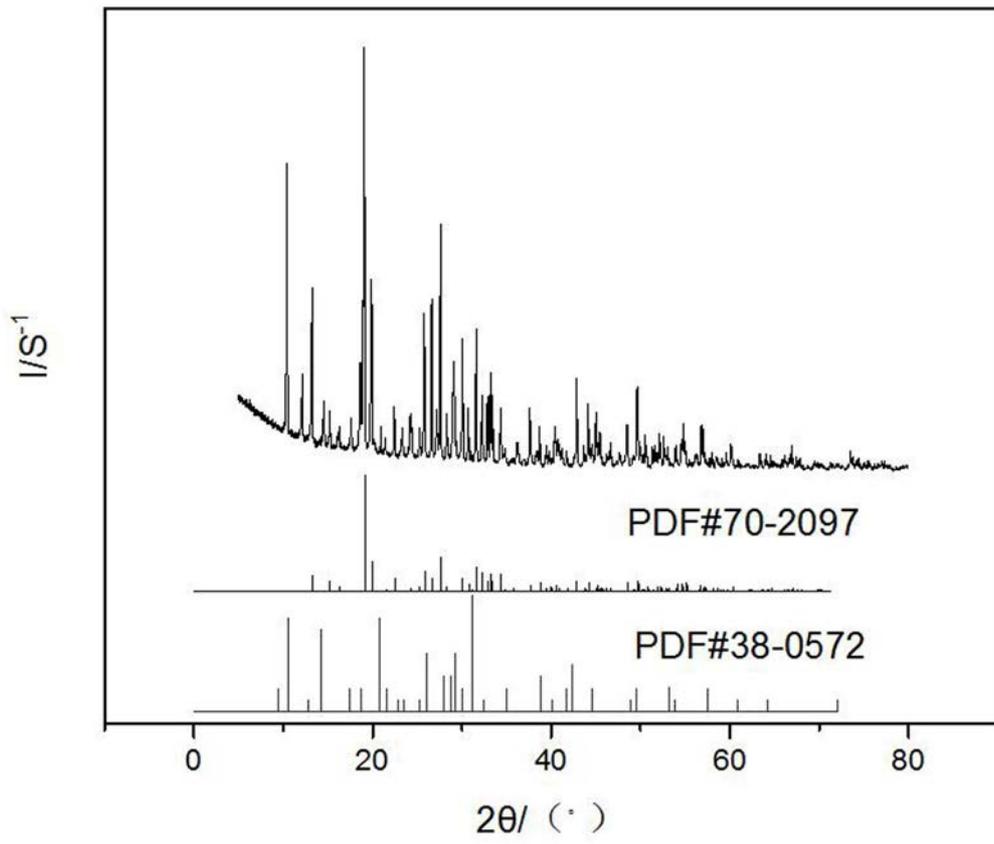


图5