

成对电合成技术

张宏坤 顾登平*

(河北师范大学化学系电化学研究所 石家庄 050016)

摘要 本文主要介绍作者在成对电合成技术的研究成果,结合研究实例,介绍了工艺条件如电极材料、电流密度及电解温度等的优化选择以为同行参考;并将成对电合成技术归纳分类,开拓成对有机电合成思路,促进有机电合成技术的发展。

关键词 有机电合成,成对电合成

所谓成对电合成,是指在同一电解槽中,阴极和阳极同时得到各自的产物,或同时得到同一种有用产物的合成技术,成对电合成在有机电合成中占有重要的地位,因其具有如下优点:

- 1) 可以提高电流效率,理论上可以达到 200 %;
- 2) 由于阴、阳极可同时产出产品,大大提高电合成的时空效率;
- 3) 与应用于工业化的单极反应相比,可降低生产成本、节省电能,并提高电能效率;

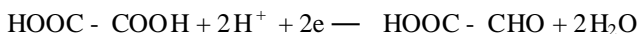
近年来,我们在成对电合成技术方面进行了较深入的研究,取得了多项成果,下面结合我们的研究实例,将成对电合成技术归纳为 4 类,分述如下:

1 由两种不同原料成对电合成得到同一种产物

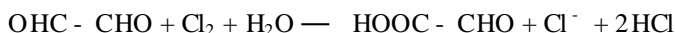
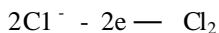
1.1 实例:成对电解合成乙醛酸

(1) 实验原理

阴极:电解草酸生成乙醛酸



阳极:电解乙二醛生成乙醛酸



从上述电极反应可知,草酸在阴极直接还原为乙醛酸,在阳极间接电氧化乙二醛为乙醛酸.电解在隔膜压滤式电解槽中进行。

(2) 工艺参数

阴极:铅电极,阳极:DSA 电极

电流密度:800 ~ 900 A · m⁻²

本文 1999-01-19 收到; 国家自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

槽压:4 V

电解温度:25

阴,阳极液体积比:1:6

电极表面线流速: > 1 m/s

阴极液草酸浓度:9.5 %

阳极液组成:乙二醛 23.4 %, 盐酸 6 %

采用上述双极室成对电解合成乙醛酸新工艺,电解直流电耗只为原草酸电还原工艺的 25.7 %,总电流效率可达 130 %以上,我们于 1989 年研究成功该成对电合成技术,获得了国家专利^[1,2],并在河北宣化化工厂实现了工业化。

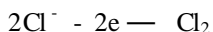
2 由两种不同原料成对电合成生成两种不同的产物

2.1 实例 I. 成对电解合成乙醛酸和丁二酸^[3]

在乙醛酸的电解合成工艺中,阴极反应是由草酸还原得到乙醛酸,由于常温下乙醛酸在草酸水溶液中的溶解度只有 4 %左右,电解后阴极液需经减压蒸馏才能得到 20 %的乙醛酸。若蒸馏过程温度控制过高,将会生成小分子聚合物,溶液颜色由淡黄色转变为深褐色。为了简化工艺,提高经济效益,我们对上述工艺进行了改进,即成对电解合成乙醛酸和丁二酸。在阳极使乙二醛电氧化直接生成浓度大于 20 %的乙醛酸,同时在阴极使顺丁烯二酸电还原生成丁二酸,电解完毕后,将阴极液冷却,过滤可得到丁二酸固体。这种改进的工艺,不仅甩掉了减压蒸发工序,而且获得附加产值更高的丁二酸产品。

(1) 实验原理

阳极:阳极液是乙二醛和盐酸,阳极的反应是:



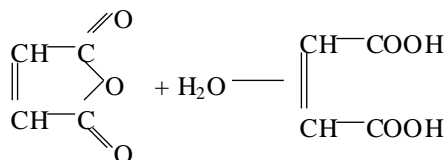
再进行间接氧化:



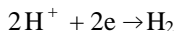
从而在阳极区得到了乙醛酸。

阴极:阴极液是顺丁烯二酸酐和氯化钠(支持电解质)的水溶液,反应如下:

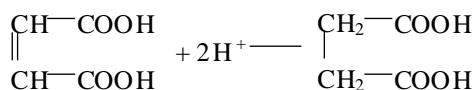
首先是顺丁烯二酸酐水解生成顺丁烯二酸:



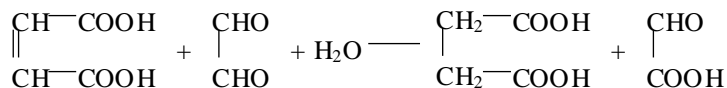
随着在阴极上发生的氢离子还原反应:



顺丁烯二酸再进行加成反应:



阴、阳极的总反应是:



(2) 工艺参数

电极: 阴极: 铅或铅合金电极, 阳极: DSA 电极

电流密度: $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$

电量: 1.2 倍理论电量

顺丁烯二酸酐浓度: 1 mol/L , 氯化钠浓度: 2.5 %

乙二醛浓度: 27 %, 盐酸浓度: 6 %

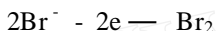
温度: 阴极 40 , 阳极 30

阴极的电解收率大于 80 %, 丁二酸产品含量高于 98 %, 电解母液可循环使用, 阳极可获得含量高于 20 % 以上的乙醛酸, 电解收率大于 75 %

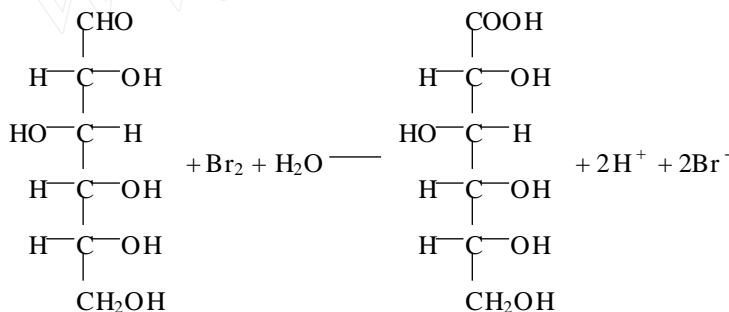
2.2 实例 II: 成对电解合成葡萄糖酸和丁二酸^[4]

(1) 实验原理

阳极: 电解液是葡萄糖和溴化钠水溶液, 电极反应为:



再进行氧化反应



溴化钠在电解过程中不仅起到间接电氧化的媒质作用, 而且还作为阳极的支持电解质, 增强阳极液的导电能力, 降低槽电压.

阴极反应同 2.1 所述, 得到丁二酸

(2) 工艺参数

阳极: DSA 电极, 阴极: 铅或铅合金电极

阳极电解液: 糖浓度: 0.6 mol/L , 溴化钠浓度: 2 %

电流密度: $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$

电量: 1.2 倍理论电量

温度: 50

工艺中葡萄糖的转化率大于 80 %, 阴、阳极的电流效率均在 80 % 以上, 总的电流效率为 166 %, 有关实验结果见表 1.

表1 葡萄糖酸和丁二酸成对电合成实验结果

Tab. 1 Experimental results of the paired electrosynthesis of Gluconic acid and Succinic acid

实验 次数	葡萄糖 转化率(%)	阳极电流 效率(%)	丁二酸 收率(%)	阴极电流 效率(%)	总电流 效率(%)
1	81	83	70	83	166
2	81	83	89	83	166
3	83	83	72	83	166
4	84	83	78	83	166

由于葡萄糖酸性质稳定,所以电解得到的葡萄糖酸可以集中存放后,再制备一系列的葡萄糖酸盐,制备方法是:在葡萄糖酸液中加入相应的无机盐,控制一定的温度、pH值和反应时间,反应完成后,用有机溶剂萃取,离心分离即得产品,产品收率均大于80%,产品纯度高于98%。

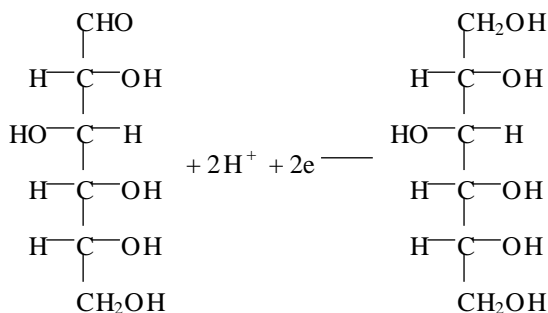
3 由同一原料成对电合成两种不同产物

3.1 实例:成对电解合成葡萄糖酸和山梨醇^[5]

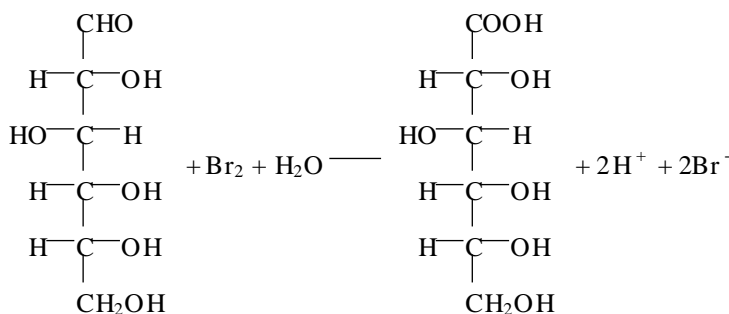
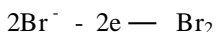
本工艺是以葡萄糖为原料,在阴极直接还原得到山梨醇,在阳极用溴氧化葡萄糖得到葡萄糖酸。

(1) 实验原理

阴极:由葡萄糖直接还原为山梨醇,电极反应如下:



阳极:电解液是葡萄糖和溴化钠的水溶液,电极反应为:



The Techniques of the Paired Electrosynthesis

Zhang Hongkun Gu Dengping *

(Chem. Dept. of Hebei Normal Univ. , Shijiazhuang 050016)

Abstract In this Paper ,we introduce our work on paired electrosynthesis. In conjunction with our research practice ,we introduce electrolytic conditions ,such as material of electrode , current density and electrolytic temperature etc ,as reference for researcher. We categorize the paired electrosynthesis techniques to widen our view on the paired electroorganic synthesis and to promote the developments of paired electrosynthesis techniques.

Key words Organic electrosynthesis , Paired-electrosynthesis

References

- 1 侯钰,顾登平等.成对电解合成乙醛酸.化学世界,1992,1:37~39
- 2 顾登平,马宝德等.成对电解合成乙醛酸.中国专利,ZL91102452
- 3 张宏坤,顾登平等.成对电解同时合成丁二酸和乙醛酸.精细化工,1997,5:56~57
- 4 李珊,张宏坤,顾登平.成对电解同时合成葡萄糖酸和丁二酸.精细化工,1998,15卷增刊:282~284
- 5 Guo Z C(郭子成),Li W(李玮),Gu D P(顾登平). The Paired Electrochemical Synthesis of Gluconic Acid and Sorbitol,Collect. Czech,Chem. common,1995,60卷:928~932
- 6 李玮,顾登平等.成对电解技术在有机电合成中的应用.精细化工,1998年,15增刊:271~277
- 7 Eberson L,Oberrauch E. Electrolytic Oxidation Synthesis of 2,5-Dimethylphenoxy acetic acid. Acta Chem. Scand,1981,B:35;193~195