

第六章 有机物的电解制备



主要内容



● § 6.1 概述

● § 6.2 有机电合成的若干发展方向

● § 6.3 己二腈的电解合成

● § 6.4 四烷基铅的电解制备

● § 6.5 糖精电解合成



• 6.1 概 述

- 电化学合成：用电子代替会造成环境污染的氧化剂和还原剂，在温和的条件下制备高附加值的产品。
- 有机物的电合成：电化学、有机合成及化学工程等的交叉，是一种环境友好的清洁合成，代表了化学工业发展的一个方向。
- 有机电合成的特点（1）生产成本低，生产条件要求高；（2）通过调节电压、电流，很容易的控制反应；（3）适合生产少量、多品种的精细化工产品。



- 有机电合成的历史不足50年。
- 1965年，美国孟三都公司建立了己二腈电化学合成工厂；美国的纳尔科公司实现了电合成四烷基铅的工业生产。
- 这两个标志性过程被认为是有机电合成工业化的最重要的突破。



- 有机电化学合成反应具有多样性：

在科尔比电解反应（电解乙酸盐溶液），若使用Pt电极、PbO₂电极，在阳极上乙酸盐离子被氧化，生成烃和二氧化碳，电流效率100%。



但如果用石墨电极则生成乙酸醇，用Pd电极则生成甲醛。



- 这样的有机物合成表明，通过调节电极的种类、电解质、电解条件等，可以控制有机电解反应。
- 随着新电极材料、新型电解掖、混合相电解、离子交换膜等方面所取得的显著进步，使得用电合成方法生产许多有机化合物已有了可能。
- 有机电合成技术的工业化，一般要解决传质、隔膜寿命和电极活性等问题，还要能设计出多功能的定型电解槽。



- 最普通的两种电化学过程是恒电流过程和恒电势过程。
- 恒电流过程更容易实行，更易于工业放大，且不要特殊的恒电位设备。
- 电极材料要求：价格低廉、易于成形、电催化性能好、毒性小。
- 现实中的电极材料并不总能满足所有这些条件，所以选择电极材料的时候必须综合考虑。



溶剂选择：有机电合成很少用水作溶剂

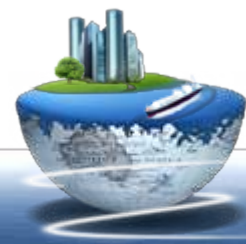
- 电氧化制备：乙酸、吡啶、硝基甲烷、二氯甲烷和乙腈为。乙腈是最好的溶剂，但有毒。二氯甲烷易挥发，只能在较低温度使用。
- 电还原制备：醇类(甲醇、乙醇等)、醚类(四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷)、酰胺类(二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺)、丙酮和乙腈。
- 在相转移电解中经常采用混合溶剂。



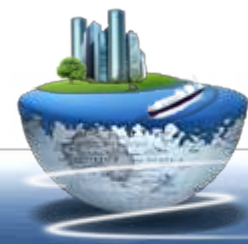
支持电解质选择

- 在有机电化学中，如果作用物没有导电性，则要用支持电解质。
- 在相对质子惰性的介质中季胺盐是常用的支持电解质。
- 相反离子在阳极过程中是抗氧化的，常选用六氟磷酸盐、六氟硼酸盐、高氯酸盐和甲苯磺酸盐。

高氯酸盐价格较低且不需要严格的干燥条件，但要注意安全。



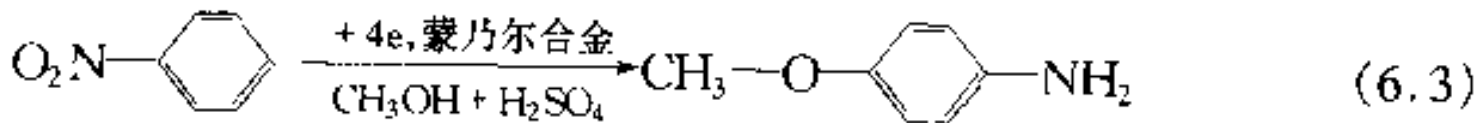
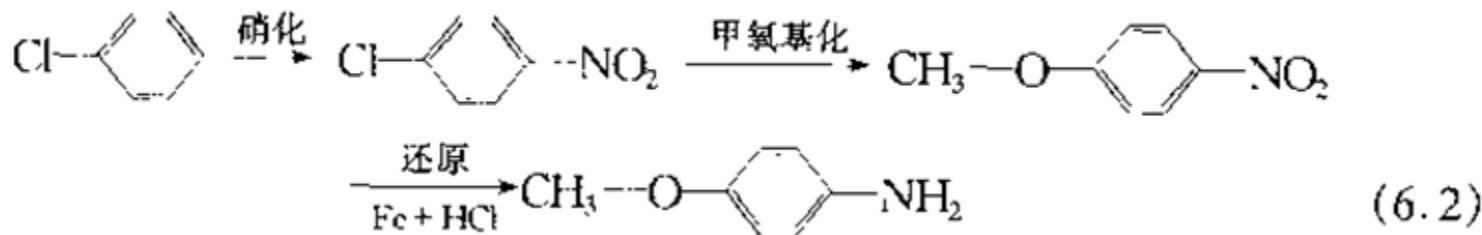
- 有机电合成生产的要求：
 - (1) 高的产物得率；
 - (2) 电流效率 $> 50\%$ ；
 - (3) 能耗(电解) $< 8\text{kW}\cdot\text{h}/\text{Kg}$ 最终产物；
 - (4) 电解液中最终产物的浓度 $> 10\%$ ；
 - (5) 电极寿命 $> 1000\text{h}$ ；
 - (6) 膜寿命 $> 2000\text{h}$ ；
 - (7) 最终产物能简单分离；
 - (8) 电解液经简单处理即可再循环使用。



6.2 有机电合成的若干发展方向

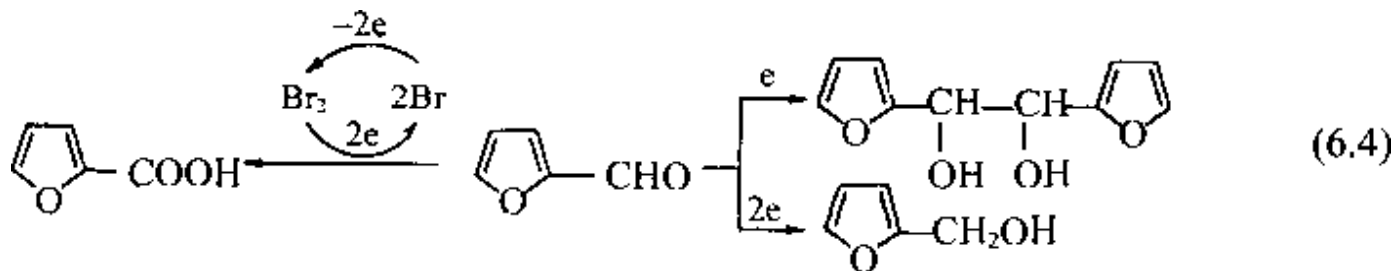
1. 开发研究新的有机电合成产品或工艺
2. 发展能缩短工艺过程的有机电合成

例如，对-氨基苯甲醚的合成，采用化学合成，需要三步工艺，而采用电合成法，则只需要一步工艺：



3. 发展使用廉价原料的有机电合成

- 糠醛电氧化可以合成呋喃羧酸，电还原则可以合成呋喃糠醇，主要反应：



- 呋喃环进行电解甲氧基化反应，理论上可以制取一系列化合物。



4. 发展间接的电解合成法

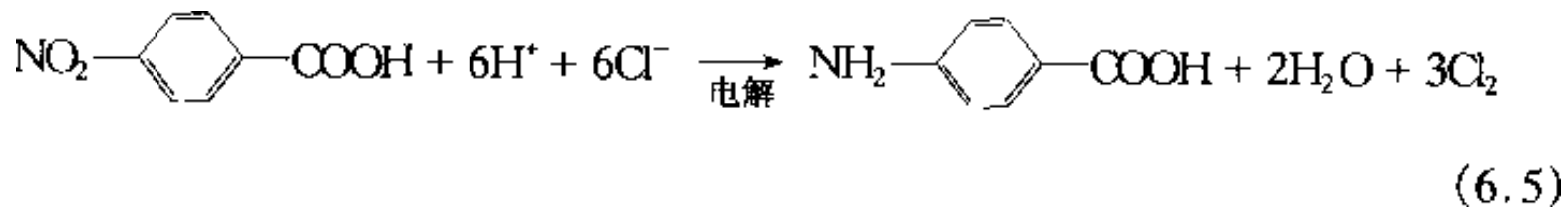
(1) 间接电还原:

利用媒介质在电极上产生还原剂，然后反应底物进行化学反应，还原剂被氧化后回到阴极上再生，还原剂循环使用而反应物不断生成。

媒介质多为无机物离子对，如 $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{6+}$ ， $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ ， $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ 等，很容易实现电极过程，电流效高，电解工艺简单，从而可达到节能的目的。



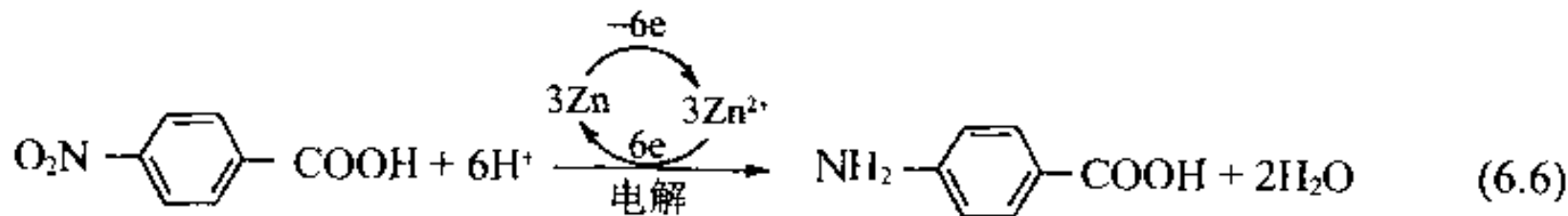
- 一个反应器只要适当改变离子对就能用于多种化合物的合成，适用于精细有机产品的合成。
- 例如，对硝基苯甲酸的电还原过程：以铅板为阴极，碳棒为阳极，两极间有隔膜，采用直接电解还原时，反应式为：



- 此法的电流效率较低。

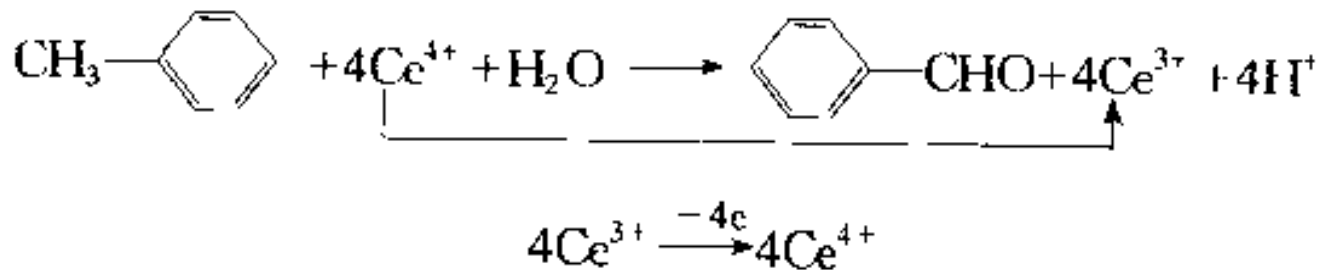


- 若采用间接电还原合成，以 ZnCl_2 作为还原媒质，同时也是支持电解质，其他条件与直接电还原相同，其电流效率约为80%，比直接法高得多，反应式为：



(2) 间接电氧化:

例如, 甲苯的氧化为苯甲醛, 媒质铈离子能反复循环使用, 它实际上起着催化剂的作用。



(6.7)



5. 利用相转移的电解法

- 相转移的电解法：在有利于电解进行的相中进行电合成反应，生成物进入另外一相。
- 电化学反应易在水相中进行，因为其导电率高，槽电压低，能耗低，而产品通常留在有机相中，易分离。



- 用此法生产己二腈:
- 由于原料丙烯腈微溶于水, 以7%的浓度配成水相, 加12%的季胺盐进行电还原, 阴极反应为:



- 由于产品己二腈不溶于水, 故而进入有机相(丙烯腈), 易分离。同时由分配定律知, 水相中反应掉的丙烯腈会由有机相中补充, 使反应不断进行。



6. 发展三维电极的电解

- 电解反应通常是在二维的平板电极上进行，所以电解槽的生产能力低(时空产率低)。
- 有机电合成也可以采用三维的填料式或流化床电极来解决这个问题，使得有机电合成工艺可以与有机催化合成相竞争。



7. 利用修饰电极的有机电合成

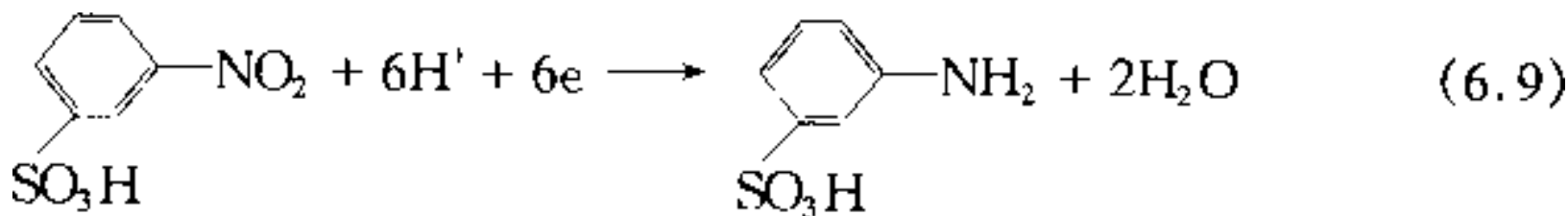
用无机物、有机物或高分子化合物来修饰电极表面，通过改变电极/溶液界面的特性来改变电极的性能，降低电合成反应的超电势，提高反应的速率和效率；

同时修饰电极在有机合成中还可提高电合成的选择性，合成出手性化合物等新的化合物。

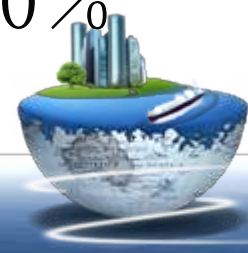


8. 利用固体聚合物电解 (SPE) 法的有机电合成

- SPE法比传统电解法具有优越性：不需要添加支持电解质，溶剂的选择较自由，电极间隔小，电解槽结构简单，可大电流电解等，还可能进行高选择性的反应。例如：

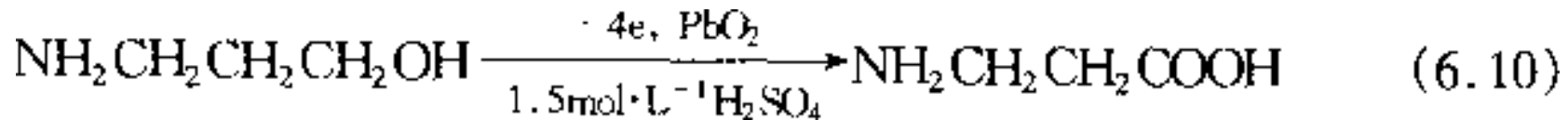


- 这个反应如用5A/m²电流进行，电流效率90%以上，几乎没有副反应。槽电压稳定。



9. 两个电极同时利用的成对电解合成

- 近年已有用适当隔膜隔开阴、阳极，在两室中同时进行一对氧化和还原合成，即成对电解合成：用一分电量驱动两个目的反应。
- 例如以氨基丙醇和草酸为原料成对电解制备氨基酸和乙醛酸，电流效率达72%。反应式如下：



- 我国河北省宣化化工厂已将该方法工业化，工艺简单，无污染，电解产率达90%以上。
- 法国、日本等国家也已工业化。



- 还有一种同时利用阳极和阴极合成的方式：

在无隔膜的电解槽内进行的。一电极合成的产品直接到另一电极反应合成最终产品。

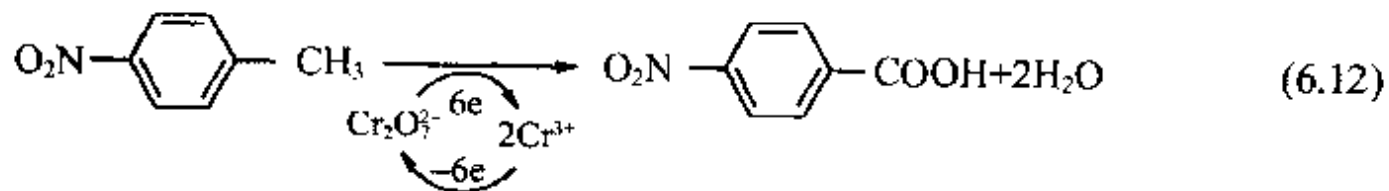
- 例如对氨基苯甲酸的合成：

阴、阳极均用铅板，阳极用 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ 作氧化媒质，采用槽外式间接电氧化法将对硝基甲苯氧化为对硝基苯甲酸，阴极用 Zn^{2+}/Zn 作还原媒质，采用槽内式间接电还原将对硝基苯甲酸还原为对氨基苯甲酸。

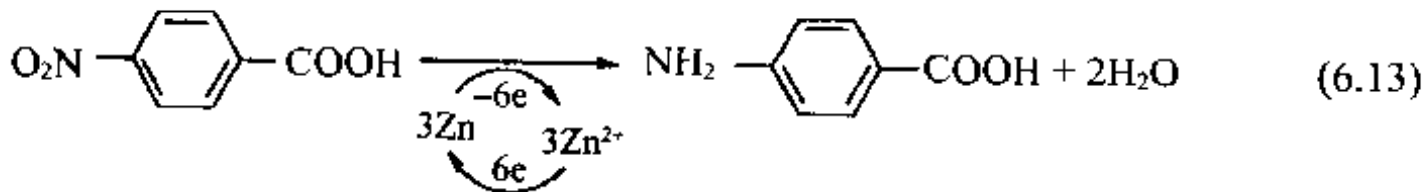
实现对硝基苯甲酸一步电解合成对氨基苯甲酸，缩短了生产工艺。阳极反应：



- 阳极反应:



- 阴极反应:

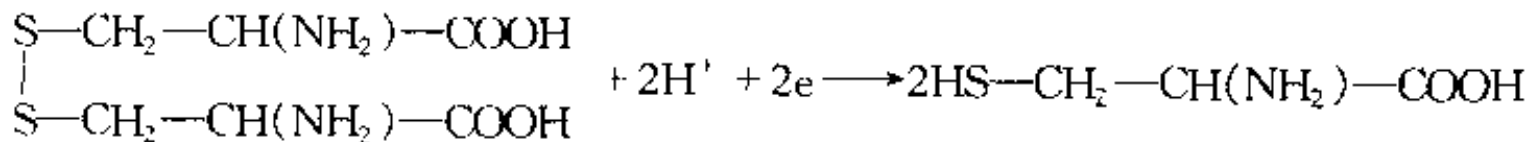


10. 有机电解合成高附加值产品

- 有机合成一般适用于医药、农药、染料、香料等高附加值制品的生产。
- 医药开发研究方面：(1) 医药合成过程的改良；(2) 新药的探索研究；(3) 药品代谢物的合成。
- 在染料、农药、氨基酸、化学试剂、香料等工业中均可应用电合成法。



- 中国最早开发的有机电合成产品是L-半胱氨酸。该过程是将从毛发等畜产品中提取出的胱氨酸，通过电解还原制得用途广泛的L-半胱氨酸。



胱氨酸

L-半胱氨酸

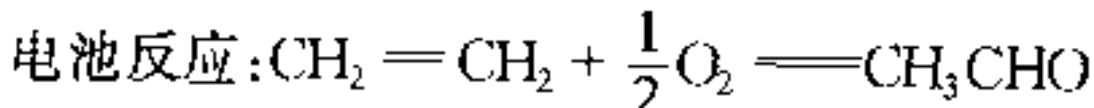
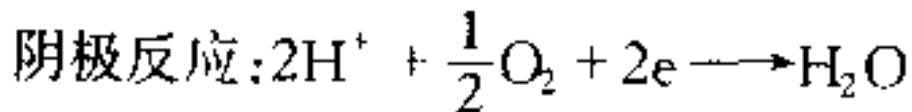
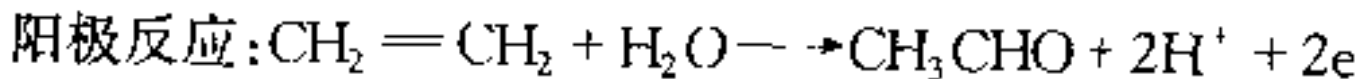
(6.14)

- 这一技术已在许多地方得到推广，成为生产L-半胱氨酸的主要方法。



11. 开发能同时得到有机产品和电能的过程

- 许多有机化合物可以在燃料电池中发生电池反应释放出电能，且反应产物是所需的有机产品，这是一种自发的电合成过程，例如，乙烯氧化生成乙醛是一个自发的化学反应，可设计成如下的燃料电池：



乙烯氧化制乙醛的燃料电池

- 如图, 乙烯和水蒸气通入阳极, 在钨黑阳极上发生氧化反应生成乙醛。氧气通入阴极, 在钨黑阴极上接受电子并与 H^+ 结合生成水。阴、阳两极用石棉片或玻璃纤维片隔开, 两极之间充满85%的磷酸溶液作为电解液。该装置可以产生电流, 对外电阻提供电能, 同时生产乙醛。



乙烯氧化制乙醛的燃料电池示意图

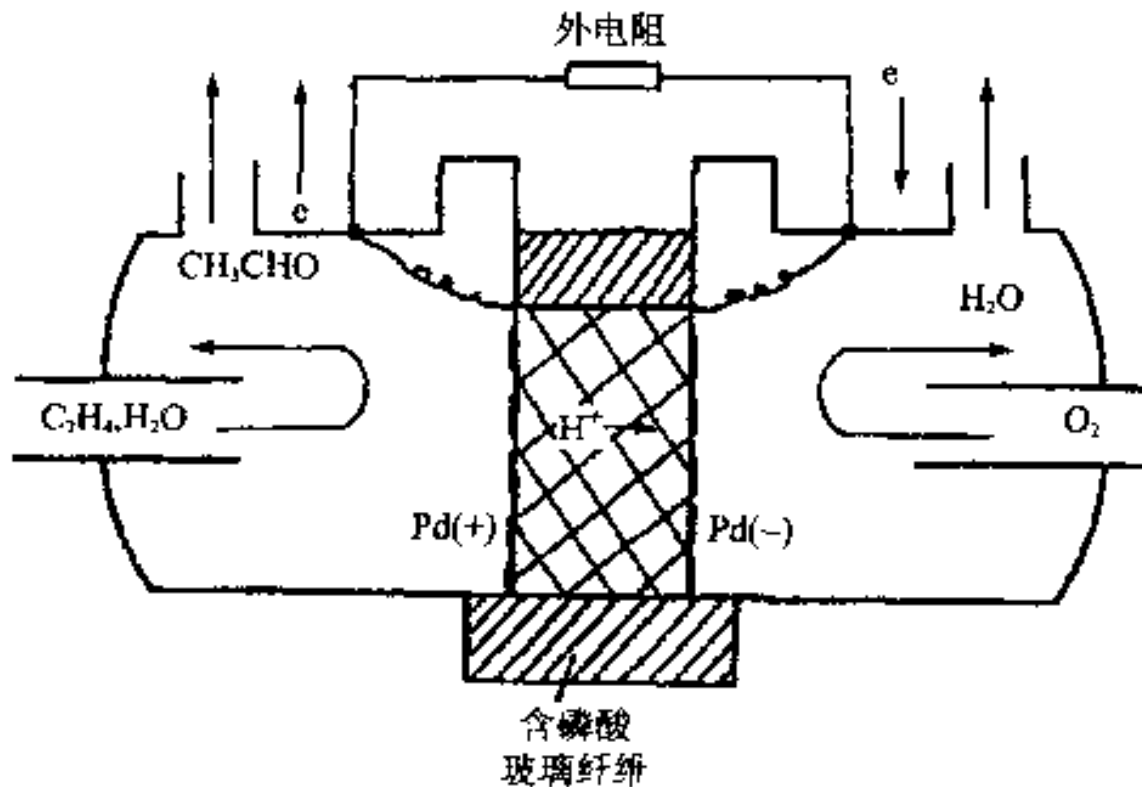
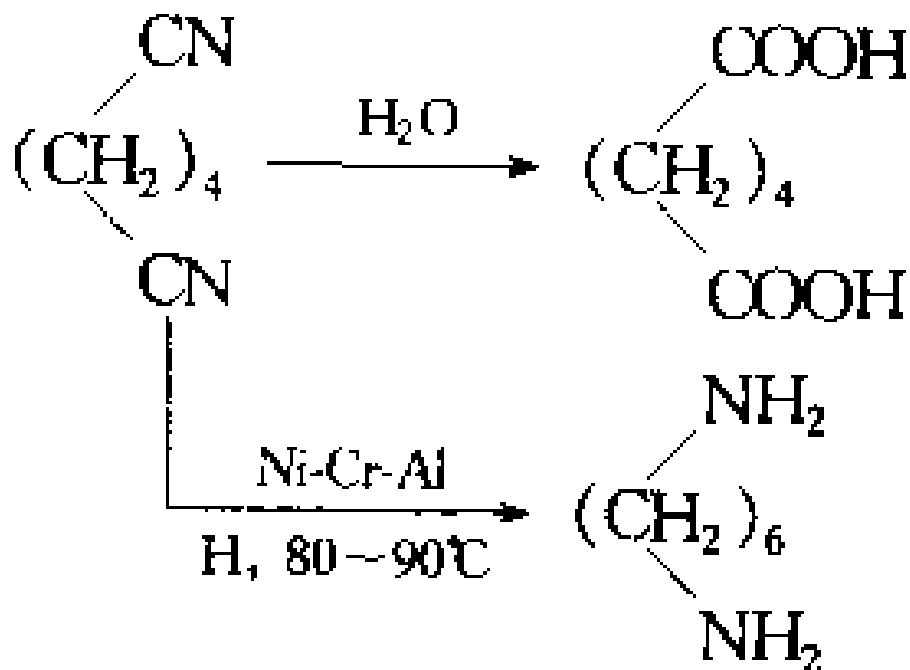


图 6.1 乙烯氧化制乙醛的燃料电池示意图

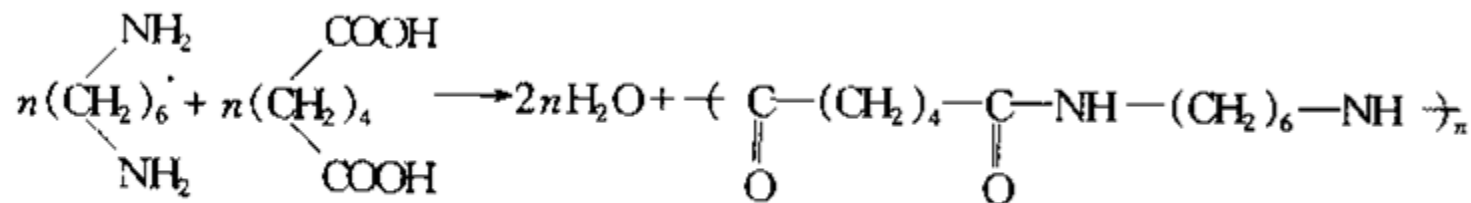


6.3 己二腈的电解合成

- 己二腈是制备Nylon66的原料。首先由己二腈生产己二酸和己二胺，反应如下：



- 再由己二酸和己二胺经缩聚反应制得 Nylon66。反应式为：



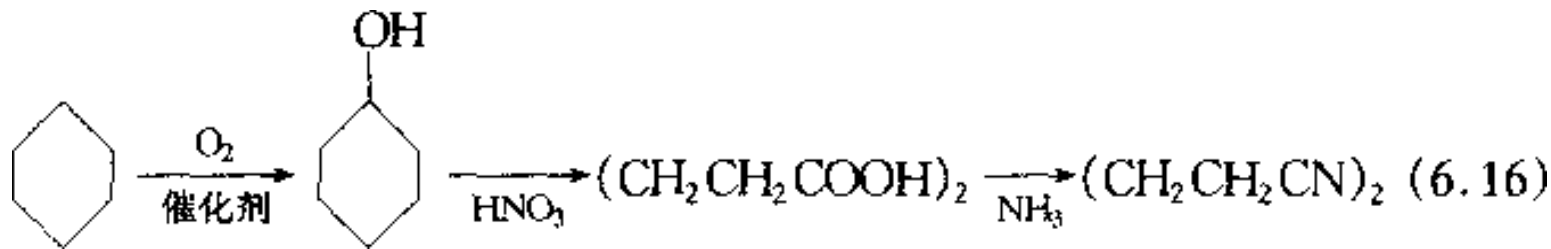
(6.15)

所以要研究己二腈的制备。

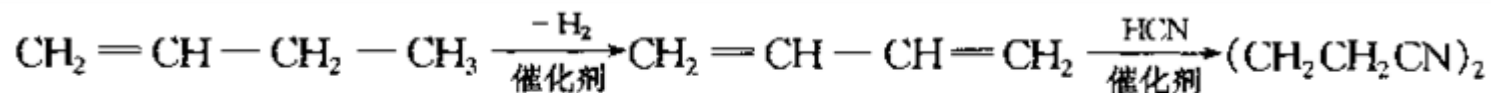


1. 传统的己二腈化学合成路线

- (1) 从环己烷出发的合成路线:



- (2) 从丁烯出发的合成路线



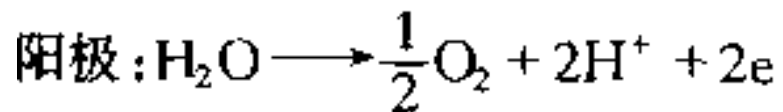
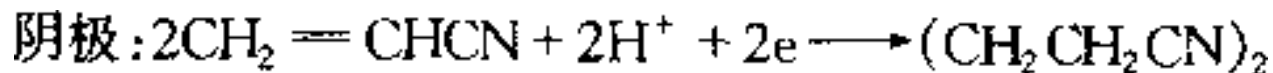
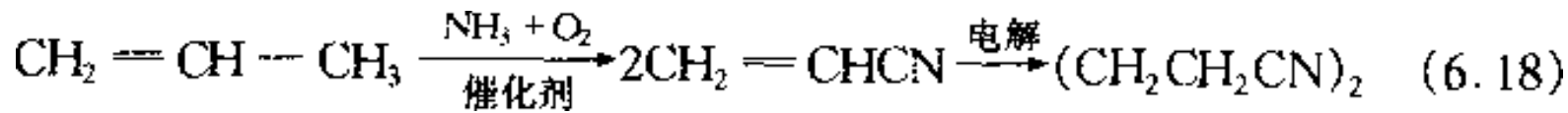
(6.17)

- 这两条路线的缺点是一样的。

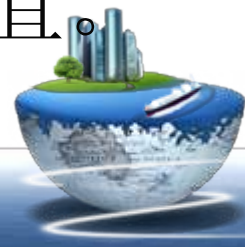


2. 电解合成原理

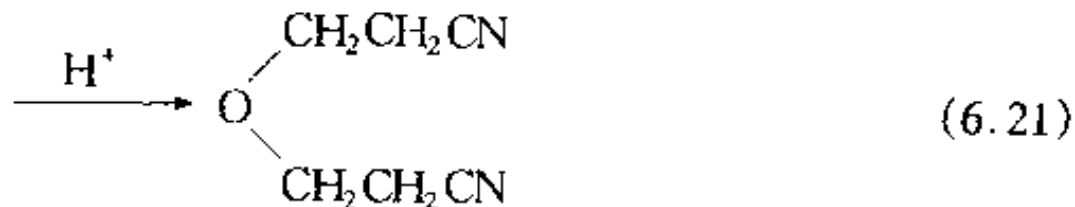
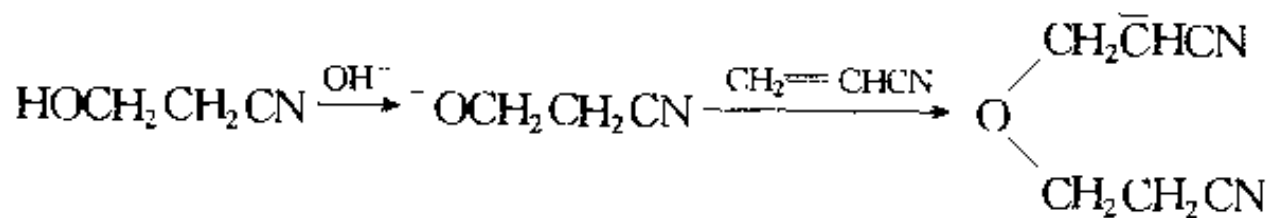
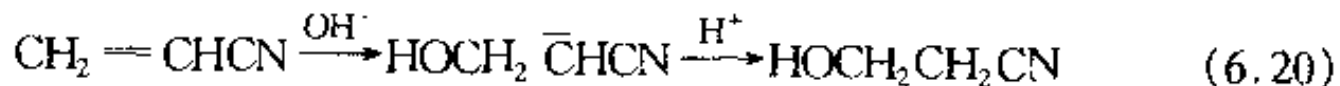
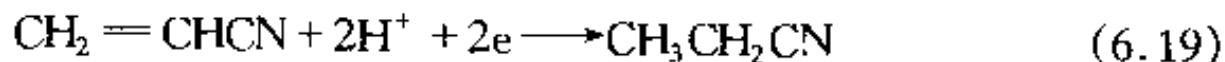
- 先由丙烯合成丙烯腈, 再由丙烯腈合成己二腈。



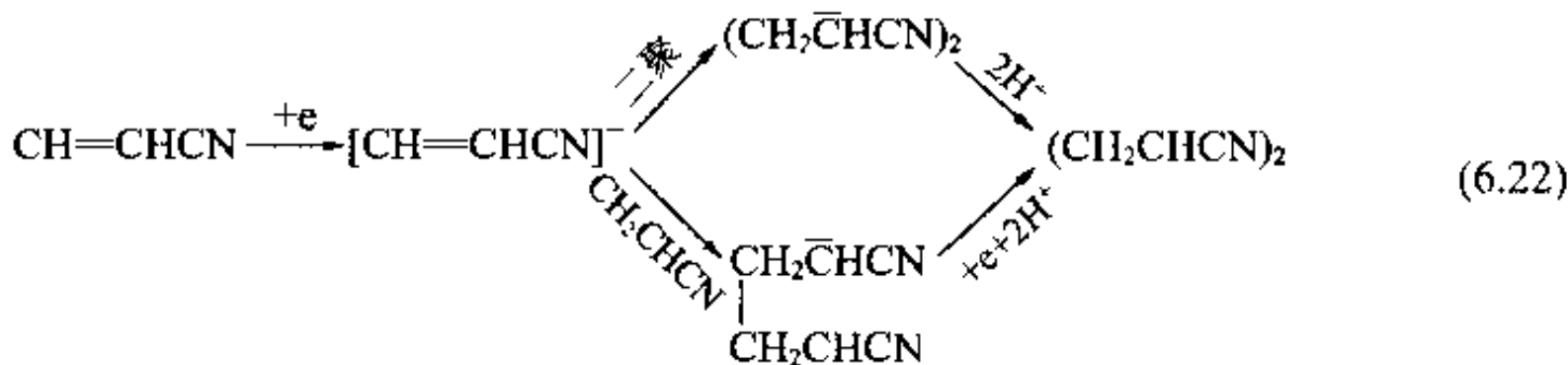
- (6-16) 中硝酸的氧化作用是较难控制的, (6-18) 中所用原料是丙烯、 NH_3 和空气, 比反应(6-16)、(6-17)中所用 HCN 、烃类等要便宜。



- 电合成己二腈时，还伴有如下几个副反应：



- 所以，丙烯腈在阴极上的氢化二聚生成己二腈，是许多可能进行的反应之一，其反应机理的第一步是丙烯腈还原生成阴离子自由基，再生成己二腈，并以某种方式发生质子化作用：



3 电解方法

- (1) 电解液：1965年设计此生产过程时，人们曾认为要使电解还原聚合反应得以进行，必须保持丙烯腈的高浓度，电解液中必须有 R_4N^+ 季胺盐，而且其浓度也必须足够高，以保证电解液具有足够大的导电性。

实验发现若采用阳离子 Li^+ 或 Na^+ ，反应产物为丙腈(CH_3CH_2CN)，故当时所采用的阴极电解液是一个含水量较低而季胺盐浓度很高的溶液：



- (2) 电解槽：电解槽为压滤式，结构比较复杂，其工作原理如图所示。

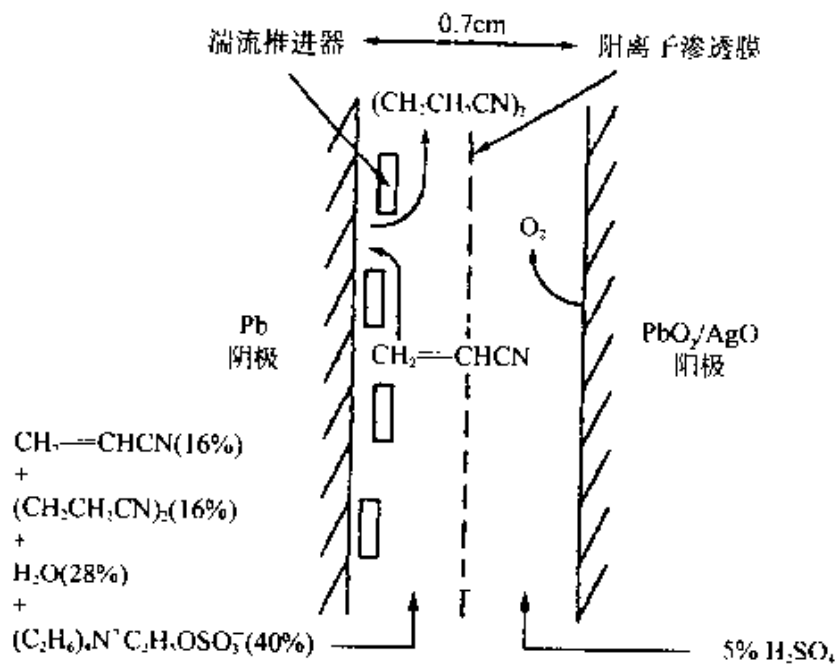


图 6.2 早期生产己二腈的压滤式电解槽示意图



- 阳极采用 PbO_2/AgO ，阳极液是5% H_2SO_4 ，其上
进行放氧反应。阴极反应在电势较-1.75V更
负时才能以显著速度进行，为了尽量减少氢
气的放出，应选用氢超电势尽可能高的材料
作阴极，例如Pb。由于阴极液会在阳极发生
反应，故电解槽装有分离膜，以分离阳极液
与阴极液，分离膜选用阳离子渗透膜。
- 槽电压为11.9V，即：

$$\begin{aligned}
 V &= E_{\text{A}}^{\ominus} - E_{\text{C}}^{\ominus} + |\eta_{\text{A}}| + |\eta_{\text{C}}| + IR_{\text{sol}} + IR_{\text{film}} \\
 &= 2.50 + 0.8 + 0.7 + 6.2 + 1.69 = 11.9\text{V}
 \end{aligned}
 \tag{6.23}$$



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/518133012126006055>