

全国第一届、第二届有机电化学
和工业学术讨论会技术交流资料

有机电化学 及其工业应用

陈松茂 编 蒋百丰 审

上海科学技术文献出版社

0646-153

0646-33

362843

C 56

全国第一届第二届有机电化学和工业学术讨论会技术交流资料

有机电化学及其工业应用

陈 松 茂 编

蒋 百 丰 审

上海科学技术文献出版社

(沪)新登字301号

全国第一届第二届有机电化学和
工业学术讨论会技术交流资料
有机电化学及其工业应用

陈松茂 编

蒋百丰 审

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号)

全国新华书店经销

上海科技文献出版社昆山联营厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 24 字数 599,000

1992年12月第1版 1992年12月第1次印刷

印数: 1—10,00

ISBN 7-80513-970-9/T·226

定 价: 14.00 元

《科技新书目》278-296

前 言

自本世纪五十年代开始,在美国、日本、印度、西德等国家开始重视有机电化学,数以百计的课题正在竞相研究开发之中。到了八十年代初,这个学科在我国也开始起步,少数产品已投入工业生产,在1988年和1990年分别召开了全国第一届和第二届有机电化学和工业学术讨论会,会上共收到论文资料近百篇,其内容除了基础研究之外,也重视到与生产实践相结合,其中有许多课题有可能使之商品化。特别指出有部分论文属国家自然科学基金资助或省级资助的课题,这也表明了有机电化学的开发已受到各级领导部门的支持。从本书的内容也反映了我国有机电化学的水平,这里应该看到我国与国外水平相比,差距仍然很远,为了进一步推动我国有机电化学的发展,我们根据自愿发表的原则,选编出版了部分论文内容,以供有机电化学工作者参考,期望在不久的将来,我国有机电化学能得到飞速发展。

本文集在整理过程中得到华东化工学院郑录副教授的支持,在此,谨致以谢忱。由于本人水平有限在本文集整理过程中一定存在不少缺点和错误,热诚希望广大读者批评和指正。

陈松茂

1991年5月于上海化专

目 录

有机电合成中的基本问题及研究方法	郑 录	许文林(1)
生物量电化学研究及发展	郭本恒 冯 军	杨同舟(7)
山梨酸合成的新进展	胡克谦 戚向东	张积树(10)
有机电化学习已进入当采时期	黄传寿	袁劲松(14)
有机电化学习合成在分子化学中的应用(I)	李青山 刘喜军 马永孝	王文治(19)
有机电化学习合成在分子化学中的应用(II)	李青山 刘喜军 马永孝等	(21)
苯甲醛生产与应用开发近况		杨博友(23)
有机电解技术在石油化工中的应用前景	杨 明	(31)
ATP 和还原性辅酶的电化学制造	邓舜扬	(37)
有机电化学习反应的特殊机理	王太平	(42)
影响有机电解合成的工程因素	陈松茂	(47)
金属有机化合物的电化学合成	姚天平	(58)
乙酰氨基化合物的电有机合成	龚惠皓	(65)
有机化合物电解氧化的进展	范和胜	(69)
有机合成中的电化学应用	邹 萍	(75)
开发有机电化学习在石油化工中的应用根治化工对环境的污染	郝子明	(79)
在三羟甲基氨基甲烷的生产工艺上,使用离子膜于电解还原的过程	蒋百本	(86)
煤炭中含五元环芳烃组分, 芴的电解还原	王志忠	(90)
间接成对电合成苯甲醛的研究	张国衡 杨前顺	王爱梅(100)
对硝基甲苯间接电解氧化法制备对硝基苯甲酸工业投产		
	陈松茂 顾建生 符甲寅	董 瑾(105)
双醛淀粉的制备——高碘酸为媒质间接电合成法		
	郑 录 邵鹏程	周 利(115)
由硝基苯电化合成对氨基苯酚的研究	杨富国 陈传峰	谢筱娟 刘广才(120)
电解氧化法制备橡胶促进剂TMTD	童志权	陈昭琼(124)
二硫化二苯并噻唑的电化学制备	陈昭琼	童志权(133)
葡萄糖成对电解氧化还原法制取山梨醇、葡萄糖酸及其衍生		
盐的研究	顾宏邦 曲济方	郝安康(142)
葡萄糖电解氧化法制取葡萄糖酸锌	顾宏邦 崔汉琰	杨纪红(148)
有机电解合成茴香醛香料的研究[1]——电解氧化合成苦杏仁		
香料苯甲醛(A)	布添垣	谢思娟(153)
电解合成卤仿的研究——简易电极材料电解氧化合成碘仿(II)*		
	布添垣	谢思娟(159)
芴的电解加氢		王志忠(163)

电解还原对硝基苯甲酸的研究·····	张积树	刘新鹏	徐松龄	宋 杰	戚向东(168)
电合成对氨基苯甲酸的研究·····	张积树	刘新鹏	唐新旭	徐松龄	宋 杰(172)
3-甲基-4-亚氨基紫脲酸电解还原优化条件的研究·····	张积树	刘新鹏		金世勋	(176)
咖啡因中间体 FAU 的电解还原合成·····	张积树	刘长刚	李文絮	张青山	(183)
对苯二甲酸的间接电合成·····	张积树	李文絮	唐新旭	戚向东	段成刚(189)
电化学合成邻硝基苯甲醛·····				刘玉亭	聂新永(194)
乙醛酸的电解合成·····					李奋明(197)
电化学合成二茂铁·····					刘玉亭(201)
电化学合成水杨醛模拟工业化生产研究·····	张新朝	李 涛		刘锡泉	(205)
草酸电解还原制乙醛酸的研究·····	林文修	陈 丹		王友发	(209)
电化学法制备L-半胱氨酸的研究·····	林文修	陈 丹		王友发	(212)
甲醛电解偶合反应研究·····	陈松茂	符甲寅		姚天平	(216)
草酸电解还原制乙醛酸添加剂的实验研究·····	盛克俭	陈文臻		倪留生	(222)
L-半胱氨酸盐酸盐的应用与开发·····				周建忠	(226)
噻吩电化学聚合过程的研究·····	鄢宝珍	张慧明	杨 静	曹 镛	钱人元(238)
苯胺的电化学聚合过程·····	鄢宝珍	杨 静	刘爱红	曹 镛	(241)
聚苯胺的电化学聚合电位与聚合式态·····	张国衡	杨兰生		刘业东	(248)
Redox 体在聚苯胺膜电极上的反应及电极过程研究·····	沈鹤柏	张五昌		余承忠	(252)
电化学合成聚吡咯导电膜的研究(Ⅰ)·····	肖诗铁	钟振声		黄定霖	(258)
电化学合成聚吡咯导电膜的研究(Ⅱ)·····	钟振声	肖诗铁		黄定霖	(263)
变色与导电功能高分子的合成及应用研究·····			李青山	马永孝	(268)
Mn(Ⅲ)/Mn(Ⅱ)在间接电氧化, 甲苯系物时的电极过程和氧化性能 ·····	张国衡	齐 欣		杨前顺	(271)
3-甲基-4-亚氨基紫脲酸电解还原动力学的研究·····	张积树	刘新鹏		金世勋	(276)
明胶对铅、锡电沉积作用机理的研究·····	冯 军	郭本恒		林秀峰	(282)
有机电合成中的电催化作用·····				林文修	(286)
间接电解氧化法电极材料和电解质浓度的选择·····				姚天平	(295)
溶液电导与浓度的关系·····				杨 琳	(300)
电化合成法制备L-半胱氨酸盐酸盐中降低电耗的应用·····				周建忠	(307)
高效液相色谱法定量测定对氨基苯酚·····	杨富国	谢筱娟		陈传峰	(310)
雌性激素的极谱测定·····	孙延一	胡胜水		赵藻藩	(313)
苯酚偶氮化物的吸附波研究·····	孙延一	胡胜水		赵藻藩	(318)
有机 Me-Mont 及其固态电池 ·····	林枫凉			王文楼	(323)
γ-丁内酯镁蒙脱石固体电解质电池 ·····	王文楼	薛 坚	刘皖育	林枫凉	俞文海(328)
γ-丁内酯镁蒙脱石快离子导体(Ⅱ)·····	王文楼	陈昆松	刘皖育	林枫凉	俞文海(333)
电解溶剂对 HMTTeF·X _n 单晶生长的影响 ·····	权 德	李柱石		朱玉兰	(339)
三价镀铬液中最优 pH 值的选择 ·····	延 玺	张晋虎	延登林	刘向荣	郭建平(344)
镀铬过程中的添加剂及作用机理·····	汪根时	延 玺		刘向荣	(347)

无氰镀银新工艺的研究.....	延 玺 吴雅亭 刘向荣 延登林 李云飞(350)
煤的电化学加工.....	王志忠(354)
实验室电解槽的设计.....	曾敬容(360)
用电解法从丙烯腈生产己二腈(年产量 60 吨)的预算.....	袁立钊(363)
通过离子透析的原理——探讨中药的疗效.....	逯艳雪(368)

有机电合成中的基本问题及研究方法

郑 录 许文林* (华东化工学院)

摘 要

本文讨论了有机电合成中的一些基本问题和研究方法 (1) 反应系统的优选 (包括电极材料、电解质溶液、隔膜等) (2) 反应器的操作 (3) 反应器的设计和放大等基本问题。文章介绍了有机电极过程的研究方法 (1) 分解电压的测定 (2) 脉冲技术的应用 (3) 线性扫描伏安法 (4) 流体动力学法等基本方法。

关键词: 有机电合成 基本问题

随着电子技术、材料科学的发展和有机合成的进展以及人类对环境、能源和资源的日益重视,有机电化学合成法作为一种新的、有效的合成方法受到了人们的重视,有机电化学合成已成为有机化学、电化学、化学反应工程的交叉科学。有机电合成能在比较温和的条件下进行,通过改变电解电位控制反应,可提高反应的选择性、产品纯度和反应物的利用率。目前有机电合成已发展成生化、精细化工产品和特殊化工产品的工业^[1]。

有机电化学过程是在两个电极上的反应过程^[2]。反应在电极表面进行,在电极溶液界面上进行物质与电子的交换。电化学反应与一般非均相反应或催化反应的不同点就在于界面上有电场存在。在电化学反应系统中同样存在着质量、能量的传递过程,故把研究催化反应过程的思路与电化学反应的特殊性结合起来研究电化学反应过程显然是合理的。本文就有机电化学合成过程中的基本问题和研究方法作一简单介绍。

一、有机电合成中的基本问题

一个有工业价值的有机电合成过程应具备下列条件:

- (1) 充分利用反应物和电能^[3];
- (2) 能在高电流密度下操作以减少电解池投资;
- (3) 有较大的生产规模,最好能连续操作;
- (4) 有较好的经济效益。

为了实现上述要求,必须要解决反应系统的优选、反应器的操作、反应器的设计与放大三个方面的基本问题。

1. 反应系统优选

在电化合成中,反应系统的影响因素比通常化学反应系统中的因素多,主要有:

(1) 电极材料

从电催化反应的观点来看,电极不但是作为一种导体,而且是电子转移和化学反应的场所,在电化合成中是必不可少的。电极材料的不同性质会对反应产生不同的催化效应。对一个电化学反应来说,寻找具有高催化活性、价廉和来源广的电极材料一直是活跃的

* 现在太原工学院工作

研究课题。有关电极材料的研究还远远不能满足电化学发展的需要^[4]，但是正如传统催化反应工程中缺乏制备催化剂的成熟理论一样，理论的不完善并不影响电化学反应工程的研究。选用有机电合成的电极材料的一般原则是^[5]：

- (1) 应是一种良导体；
- (2) 电极表面对反应应有有效的催化作用；
- (3) 电极材料不受化学或电化学腐蚀和污染；
- (4) 应具有机械强度，便于加工、操作和安装。

在选用阴极电极时，如果阴极电解液是酸性或中性水溶液，这时有析氢的可能，故电极材料的氢过电位是一个重要的参数。显然，当有机反应在阴极进行时，电极的溶解就不像在作阳极材料使用时那样重要。氢过电位的大小取决于电极上阴极反应的电势值，当电势值低于过电位时，阴极上有氢气放出，这对反应器电能的利用和电解池的效率都是不利的，故一般应选用氢过电位较高的材料作阴极材料，对在水溶液中的有机电合成才是有利的。一般用作阴极材料的有铅、镉、石墨和不锈钢等。

可用作阳极电极的材料是有限的，要求电极在使用过程中不被介质腐蚀和溶解，最常用的是铂、金、石墨。含有少量银的铅和二氧化铅——铅电极可在稀硫酸介质中使用，而铁和镍可用于碱性介质中。

在选用电极材料时，除了考虑材料的性质外，电极表面的状态也是十分重要的。在选用电极材料时可象一般催化反应中筛选和制备催化剂一样，在实验中寻找催化活性大、选择性高的电极材料。

根据特别的要求，对电极表面进行化学修饰已有专论，在此从略。

(2) 电解质溶液

电解合成需要在离子导电的介质中进行^[4]，大多数有机电合成是在水或非水溶剂及能电离的酸、碱和盐为溶质的溶液中进行的。电解质溶液的性质和组成对电极反应的机理和动力学都有影响。溶液在有机电合成过程中不应有副反应发生，例如溶液在电极上的分解或与电极形成中间体等副反应。溶液的导电率的大小直接与电解池的能量消耗有关，故应选用易电离的电解质以减小溶液的电阻。同时，为了使过程便于工业化，应尽量采用来源广、成本低、无毒的电解液。因而在可能条件下采用水溶液系统是最可取的。

(3) 隔离膜

为了阻止阳极液和阴极液的混和，通常采用隔离膜^[6]。理想的膜应能阻止阴、阳两室内的组分相互扩散，而其本质是化学惰性的，且对电解池中电流流动的阻碍小。通常采用实验来选取^[7]。一般说，离子交换膜是比较理想的隔膜^[4]。因为离子交换膜具有离子选择性，只有特定的离子在两极溶液间传递。然而，使用有隔膜电解对反应器的放大和操作都增加了难度，因此，在尽可能条件下不采用隔膜，而使用无隔膜电解法。

(4) 象通常的催化反应中催化剂会有钝化现象一样，电极的活性会在使用中下降，即发生钝化失活现象。在有机电合成过程中，通常是因为经反应后在电极表面形成了聚合物粘附所致。这不但会影响产物的得率，而且还会使电极活性变差、反应速率下降、电阻增加、能量浪费严重，以致不能正常操作。故在研究中应对电极表面的聚合物的成因进行分析，从而改进电解条件，以保证电极始终保持活化状态。当有机化合物直接电化学反应的速率较慢或反应物在电解液中难以被电极吸附或产生树脂化等现象时，也可考虑采用间接电化

合成。一般可使用另一具有电子载体作用的物质为媒质,使之与有机物反应得到产物,而在电极上媒质再生循环使用。此种研究已成为有机电合成的一个重要分枝^[8,9]。

2. 反应器的操作

有机电合成是一种特殊的多相反应过程,它的热力学和动力学的性能随外加电位的改变而改变,故电解池的电极电位是一个重要的反应控制参数。电极电位对电化学反应速率的影响是通过影响反应活化能来实现的,改变电极电位就可以改变电极反应的速度。反应要正常进行就要使反应有一定的速度,并且要抑制副反应进行或使其速率变小,这些都依赖电解电位的正确选择。

有机电合成过程中的其它操作变量(如搅拌、浓度、温度等)同一般的非均相化学反应中的作用相同,可根据一般化学反应工程的理论,即根据反应中主、副反应的不同浓度、温度效应采用相应的优化措施^[10]。

3. 反应器的设计、放大

有机电合成反应结果的优劣由三项指标来度量,即速率、选择性和能耗^[10]。任何工程因素对反应结果的影响只能通过反应器内实际进行场所浓度和温度的变化才能实现,各工程因素改变的是反应器内反应实际进行场所的浓度和温度,然后通过反应规律(电化学反应动力学)影响反应结果——速率和选择性。有机电合成过程的放大和设计可由有机电极过程的特殊性和反应工程的一般规律为依据确定反应器的类型及几何尺寸等参数。

基于上述特点,通常在反应系统中,采用连续活塞流反应器是最理想的,可在电极周围获得均一的传质速率,因而反应过程中,产物的重复性也较好。当使用电导率较小的电解液时,为了尽量减小溶液的欧姆降,应尽量使两电极靠得近些,但太近后会使反应器的操作困难,通常设计时可参考文献[3]。

二、有机电极过程的研究方法

有机电合成过程是一个多相反应过程。研究电极过程的主要目的是弄清有机电极反应机理,研究影响反应速度的基本因素,从而按我们的主观愿望去影响电极反应的方向和速度。有机电合成中,电极有两个基本作用:传递电子和提供反应场所。有机电化学合成过程归结起来是:

- (1) 电极表面上的电极反应(包括电荷的传递或转移);
- (2) 反应物、产物的传质过程;
- (3) 电极界面上双电层的充放电过程;
- (4) 溶液中离子的电迁移过程;
- (5) 反应物、产物在电极表面的吸附、脱附或在电极附近生成的活性中间体的均相化学反应过程。

为有效地研究有机电极过程,需要人为地创造条件,分解出过程的特征,才能达到研究的目的。可把研究内容分为实验条件的控制、实验结果的测量和实验结果的剖析。通常使用电化学方法,由通过体系的电流、电量、电极电位和电解时间的函数关系所提供的信息来判别电极过程的类型并测定有关的参数。

(1) 由电流——电压曲线测定分解电压。实验大多数在双电极电解池中进行^[14],在电解池电极渐渐增加电压,并在X-Y记录仪上把I-V曲线记录下来即得。开始时加上电压,电流增加很小,其斜率由溶液的电阻决定。当电压增加到某一值,电流突然上升,即有机电

极反应开始进行。当溶液中有不止一种反应物时,则有一系列相应的分解电压。

(2) 脉冲技术。脉冲技术就是在电解池的电极上施加阶跃变量,观测响应随时间变化的关系。若向工作电极施加电势阶跃,测量电流响应与时间的函数关系即为计时电流法;若测量电量响应与时间的函数关系则为计时库仑法;若对电化学系统施加的是电流阶跃,测量工作电极的电位响应随时间的变化即为计时电位法。

脉冲技术能提供有关双电层上的电子转移、电极表面的吸附以及无扩散的动力学信息。实验中,如果响应的松弛时间较长,则扩散控制就不易实现。所以该法仅在松弛时间较短时才有意义。脉冲技术已成为研究有机电合成中电极反应行为的有力工具。在平面电极条件下,计时电流法可用 Cottrell 方程描述^[15,16]:

$$i_p = nFAD_{O_2}^{1/2}C_{O_2}^0/\sqrt{\pi t}$$

此法在研究偶合化学反应时特别有利。在 EOE(E-电化学反应;C-化学反应)过程中,电流响应方程为^[17]:

$$i/FAD_{O_2}^{1/2}C_{O_2}^0 = [(n_1 + n_2) - n_2 e^{-k_2 t}]/\sqrt{\pi t}$$

由 $i-t$ 曲线可计算出相应的参数值。

计时库仑法除了研究各类偶合的化学反应外,还是研究电活性物吸附的好方法^[18]。其原理是当没有电活性物吸附的简单电极过程中单电位阶跃计时库仑的响应由 Cottrell 方程对时间的积分获得,如果反应物吸附在电极表面上,则吸附反应物的电还原也要对电量作出贡献。

计时电位法是讨论电位随时间 t 的变化关系,此时必须考虑到电荷传递反应的可逆性。在实验中测得的过渡时间 τ 由 Sand 方程给出, i 与 τ 和氧化主体浓度 $C_{O_2}^0$ 之间的关系^[19]:

$$i\tau^{1/2} = [nFA(\pi D_{O_2})^{1/2}C_{O_2}^0]/2$$

Reinmuth 导出了各类过程的电位——时间曲线方程,并讨论了如何利用这些方程来判断过程的机理^[20]。

(3) 伏安法。这里伏安法是指电位是时间的线性函数的情况。采用线性扫描方法,一方面能较快地观测在较宽的电位范围内发生的电极反应,为电极过程研究提供信息;另一方面又能通过对扫描过程所得伏安曲线进行分析,估算电极反应参数。故线性伏安法已成为电化学实验研究电极过程的最常用实验手段。

线性扫描过程中的重要参数是扫描速率。扫描速率可将结果对扩散过程的影响与对动力学的影响区别开来。相应的峰值电流与电位扫描的关系式已由文献^[11,13]给出。

线性扫描伏安法能较快地判别电极过程机理,Macdonald^[21]已详细描述了用线性扫描法处理 OE 反应^[22,23,24]、EO 反应^[25,26]、和催化反应电极过程^[27,28],实验时可参阅有关文献。

(4) 流体动力学法

涉及到系统中反应物和产物的对流传递的一些方法为流体动力学法。流体动力学法对研究流动液体的连续监控及有机电合成中所用大规模反应器的处理都有重要作用。

在电化学处理前要涉及到流体动力学问题,理论处理时要比静止电极困难,故很少能得到收敛的或精确的解。但采用旋转圆盘电极时,可使溶液在电极表面产生有规律的层流流动,并且电极表面扩散层的厚度随电极转速的改变而变化。因此使对流扩散方程得到了一个确切的解。旋转圆盘电极已成为有机电合成过程动力学研究的重要工具^[6,29]。在旋

转圆盘电极的基础上又发展了旋转杯——盘电极^[6,13]。在内圆盘上还原的不稳定产物在很短时间内被甩到外环电极上,可重新被氧化,或者反过来在圆盘上的氧化产物在环电极上重新被还原。这种装置对有机电合成中有不稳定中间体的电极过程研究特别有用^[30]。

参 考 文 献

- [1] Goodyidge, F., *J. of App. Electro-Chem.*, 10, 1980.
- [2] Conway, B. E., *Comprehensive Treatise of Electrochem.*, Vol. 7, 1983.
- [3] Weinberg, N. L., *Techniques of Chemistry*. Vol. V, Part III, 1982.
- [4] Roberts, R., *Electroorganic Synthesis*, 1981.
- [5] Weinberg, N. L., *Techniques of Chemistry* Vol. V, part I, 1974.
- [6] Baizer, M. M., *Organic Electrochemistry*, 1983.
- [7] Macmullin, R. B., *Electrochem Technolcgv*, 1, 5(1963); 2, 106(1964)
- [8] 郑录, *有机电化学和工业* 1, p. 27(1986)
- [9] 郑录等, *大学化学* 3, p. 28(1988)
- [10] 陈敏恒, 袁渭康, *工业反应过程开发方法*, 化学工业出版社, 1985
- [11] 田昭武 *电化学研究方法*, 科学出版社, 1984
- [12] 高小霞等, *电分析化学导论*, 科学出版社, 1986
- [13] Bard, A. J. *Electrochemical Methods*, Tohn wiley Si Sons 1980
- [14] Moore, W. S. *physical chemistry*, 3rd. Engl wood Chiffs, N3 1963.
- [15] Delahay, P., *J. Am. Chom. Soc.*, 73, 5218(1952)
- [16] Evans, M. G., *J. Chim. Phys.*, 49, 159(1952)
- [17] Alberts, G. S., *Anal. Chem.*, 35, 1859(1963)
- [18] Anson, F. C., *Anal. Chem.*, 38, 54(1966)
- [19] Sand, H. J., *Phil. Mag.*, 1, 45(1901)
- [20] Reinmuth, W. H. *Anal. Chem.*, 32, 1514(1960)
- [21] MacDonald, D. C., *Transient Techniques Electrochem.* Plenum 1977.
- [22] Saveant, J. M., *Compt. Rend.* 256, 4017(1964)
- [23] Saveant, J. M., *Lev. Chim. Min.* 5, 471(1968)
- [24] Saveant, J. M., Vianello, *Electrochem. Acta* 8, 905(1963)
- [25] Saveant, J. M., *J. Electroanal. Chem.*, 48, 113(1973)
- [26] Saveant, J. M., *Electrochim Acta*, 12, 753(1967)
- [27] Saveant, J. M., *Advances in Palargraphy*, Pergamon London 367(1960)
- [28] Savcant, J. M., *Electrochim Acta*, 10, 905(1965)
- [29] Yeager, E., *The primary Battery*, New York 1971
- [30] Albery, W. J. *Ring-Disc Electrodes*, Clarendon press 1971

Fundamental Problems and Research Methods In Organic Electrosyntheses

Zheng Luh, Shu Wen Lin

Abstract

In this paper, we have discussed some fundamental problems and research methods for electroorganic synthesis (1) optimum seeking method of the reaction systems (including electrodes, electrolytes, diaphragms etc.). (2) operation of reactors. (3) design and enlargement of reactors and also we have introduced some research methods in organic process of electrodes. (1) decomposition voltage determination (2) pulse technique Application (3) linear scan volt-ampere method (4) flow mechanics method, etc.

Key words: electroorganic synthesis
fundamental problems

生物量电化学研究及发展

郭本恒 (吉大化学系物化硕士)

冯 军 (哈工大应化系电化学硕士)

杨同舟 (东北农学院 副教授)

摘 要

本文描述了有机生物量电化学的研究概况和发展趋势。对木质素电化学人们着重研究了在酸碱性介质中,电极材料对电解产物的影响,木质素的卤化作用,氧化产物分析和氧化机理等。在多糖电化学的研究中,其重点放在淀粉氧化和 $\text{Cr}^{2+} \sim \text{Cr}^{3+}$ 体系动力学研究上,尤其是在应用电极谱分析法测定电解产物上作了较系统的工作,它们均是通过测定多糖电解中间物间接测定产物及其平均分子量。最后我们提出了生物量电化学研究应该加强的方面和亟待解决的问题。

关键词: 生物量、木质素、多糖。

石油和天然气的减少,使人们对能源问题颇感焦虑,如何利用自然界丰富的生物量资源来满足能源需要和提供化学原料,是人类面临的新课题,因此作为生物量转化有效方法的生物量化学越来越引起人们的关注和重视。

1. 生物量电化学简介

生物量是指由水生和陆生植物产生的一切物质,它是直接光合作用和间接光合作用的结果^[1]。它的主要成分是木质素和多糖,主要包括树木和农业残渣。生物量的转化通过下列两种途径来实现,其一是迅速降解法,它是把生物量通过气化或热解的方法,降解为小分子 CO_2 和 H_2 ,再以其原料合成有机化合物;其二是选择转化法,应用碱性处理和酸性处理。使生物量中某一特定成份转化出来。生物量电化学就是利用生物量衍生物中某些基团的电活性,应用电化学方法来降生物量或合成有机化合物的科学。

2. 生物量电化学的研究概况

生物量中的木质素和多糖,在氧化剂如臭氧,硝基苯的作用下可产生 CO_2 、酸类和醛类^[2],但这类方法选择性差又不易控制,因此电化学方法成为生物量降解和去木质化机理研究的重要手段。

(1) 木质素电化学研究

1954年 Sychev 和 Petrova 首次建成了处理农业残渣的装置^[3]。在 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 的电解液中放入石墨作阳极,在阴极放置麦杆和果壳,电解后在阳极得到了 Cl_2 、 O_2 和酸,阴极产物清洗后是很好的动物饲料。1975年 Kovalenko^[4] 等研究了水解木质素的电化学氧化,他们发现不同电极材料对产物羰基化合物和羧基化合物的产率影响很大,其中在碱性介质中,以石墨 RuO 作阴极效果最好。1977年 Seryeeva 等^[5] 研究了造纸工业中的卤化作用问题,他们着重探讨了漂白中电解液组成对木质素电解的影响,产率和电解时间的关系。1978年

Kozhevnikova^[6]对木质素氧化机理的研究表明,在铂电极碱性介质中,该反应的级数为0.4,属电子迁移反应,其半波电位对于不同木质素在0.23 V~0.33 V间变化,木质素的电化行为在石墨上是吸附控制,氧化电流随浓度变化,故可应用半波电位测定木质素的浓度。1982年Eskamani^[7]在新介质-酸性介质中进行了研究,发现在阳极区生成许多有应用价值的糖类,同时也发现和碱性介质中一样,电极材料的影响很大,Zn电极产率较高,Pb电极效果较差。

(2) 多糖电化学研究

1913年Oertel^[8]报道了在中性KCl溶液中,铂电极上棉花的电解实验,其产率和电解液的浓度、电流密度成正比。1929年Lenoble^[9]利用半纤维素电解法制取碳酸钠,在阴极得到H₂的同时,阳极上有Na₂CO₃·10H₂O的晶体析出。1959年Mehlretter^[10]成功地实现了沉淀到二醛淀粉的间接氧化,他们在含高碘酸的硫酸钠电解液中,以PbO₂作阳极,钢片作阴极完成这一电解反应,该实验成为生物量电化学研究中最成功的实验之一。1961年Feher^[11]提出了利用Cr²⁺~Cr³⁺体系作为氧化剂的新思想,并研究了Cr²⁺~Cr³⁺和IO₃⁻~IO₄⁻氧化剂体系的比较动力学结果。1969年Jagaki^[12]在碱性介质中提出了应用极谱分析法间接测定电解产物的方法,如通过测定中间产物苯二胺而间接测定羰基化合物,其中应用最多的是利用喹啉衍生物有机溶剂萃取法,通过极谱分析技术测定它而间接测定羰基化合物,因为喹啉量正比于羰基化合物的摩尔浓度,通过整个喹啉限幅电流的测定,就可求得羰基化合物的平均分子量,后来这种方法被应用于高碘酸氧化淀粉中羰基化合物的测定。1967年Gorokhorskaya^[13]通过测定电解液ZnAc₂在纤维素处理前后Zn²⁺浓度变化来间接测定羰基化合物。

3. 生物量电化学展望

生物量电化学发展很不完善,其研究的领域和亟待解决的问题很多,归纳起来有以下几个方面。

(1) 有机生物量电极反应的过程需要加强,用新型电极材料、新体系合成化合物工作应给予重视。

(2) 能否在温和的氧化还原情况下,实现纤维素、木质素向化学原料的转化。

(3) 通过较温和的条件酶催化、化学催化和电催化把生物量转化为有机化合物,尤其是电催化在生物量电化学的发展中将发挥越来越大的作用。

(4) 在酸性介质中,纤维素的水解相当剧烈,我们能不能利用电解在阳极附近产生的高浓度来实现这一转化,我们能不能通过提高纤维素的水解速度来实现在阴极上把生成的葡萄糖同时还原。

参 考 文 献

- [1] Helen I. G., *The Electrochemistry of Biomass and Derived Materials*, Washington 1985.
- [2] Sarkanen, K. V., *Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, Wiley, New York 1971.
- [3] Sychev, N. A., Petrova, V. N., *Zhur. Prklad. khim.*, 1954, 27, 467.
- [4] Kovalenko, E. I., *USSR Patent* 512222.
- [5] Sergeeva, N. V., *Chem. Abstr.*, 1977, 86, 1915.
- [6] Kozhevnikova, L. G., *Chem. Abstr.*, 1979, 90, 53615m.
- [7] Eskamani, A., *U.S. Patent* 4341609 1982.
- [8] Oertel, R. Z., *Angew.*, 1913, 26, 246.
- [9] Lenoble, E., *Chem. Abstr.*, 24, 4149(1929).

- [10] Mehlretter, C. L., *Ind. Eng. Chem.*, 1959, 51, 37.
[11] Feher, I., *Bor-es Cipotech*, 1961, 11, 33, 65.
[12] Jagaki, M., *Rev. Polarography(kyoto)* 1969, 6, 43.
[13] Gorokhovskaya, A. S, *Nauch., Tr., Tashk. Tekstil. Znst.*, 1967, 221.

The Studies and Developments of Organic Biomass Electro-chemistry

Guo Ben Heng Feng Jun Yang Tong Zhou

Abstract

What are studied in this paper are the developing report and tendency of the electro-Chemistry of organic biomass. Some scientists discuss the influence of electrode materials. the chlorination, oxidative products and oxidative mechanism in basic or acidic Solutions for the electrochemistry of Liggins. The Kinetics and Polarography of polysaccharide electrolysis are studied in basic medium, Which analyze the products and its mean molecular weight by measuring intermediate compounds of polysaccharide electrolysis. We promise some types of future studies and existing problems in the electro-Chemistry of biomass.

Keywords: biomass, Ligin, Polysaccharide

山梨酸合成的新进展

胡克谦 戚向东 张积树

前言

山梨酸是一种非常理想的食品添加剂,它既能高效无毒的防腐,又不致于破坏食品的颜色香味。许多国家已用山梨酸取代了苯甲酸及其钠盐^[1]。随着国际上对山梨酸使用范围的日益扩大,可预测未来有广阔的发展前景,我国也将成为推广应用的巨大潜在市场。

为此,在继续采用现有老工艺进行生产的同时,应尽快开展山梨酸新工艺新技术的研究,缩小这一领域中的研究与发达国家的差距。因此,很有必要了解山梨酸合成工艺的新进展。

一、传统的生产路线

自从 C.M. Guodhug 在 1945 年首先获得山梨酸作为食品的防腐剂的专利权后,引起了人们的广泛注视,山梨酸采用多种途径合成的研究相继问世,自本世纪 50 年代以来,国外实现工业化的生产工艺路线,主要有以下两条:

1. 丁烯醛和乙烯酮合成法

用醋酸(或丙酮)高温裂解得到乙烯酮的气体,然后与丁烯醛,在催化剂作用下缩合生成聚酯,从溶液中分离出聚酯,用酸酸解,制得山梨酸粗品,再经提纯,重结晶,干燥,得到精品。

该法工艺复杂,难度大,原材料成本高,并有三废污染,目前有许多国家仍沿用该法生产,只是在应用不同催化剂方面进行了研究,以使工艺简化和提高产率。

1968 年,法国专利报道^[2],用钛酸四丁酯作催化剂,获得了不含丁烯醛的聚酯,再经酸解得到山梨酸。同年,波兰专利报道^[3],用 Zn 作催化剂,据称能得到高产率山梨酸。

1970 年与 1971 年,日本和美国相继用乙酰丙酮的锌、锰、镉的络合盐作催化剂,缩合得到的聚酯,采用 20% 的盐酸酸解,能获得山梨酸的产率大于 87%^{[4][5][6]}。

1973 年,德国专利报道,将乙烯与丁烯醛合成的聚酯,在 $C_2H_5(CCH_2CH_2)OC_2H_5$ 存在下,采用连续分解,据称能得到纯度为 99.9%,收率为 98% 的山梨酸^{[7][8][9][10]}。

1979 年,日本又有专利报道,用异丁酸锌作催化剂,在 30~40℃ 下,合成聚酯,然后用尿素和盐酸在 80℃ 下处理得到山梨酸^{[11][12][13]}。

近几年,国内的研究也主要是采用乙烯酮,丁烯醛缩合,1987 年有文献报道,只是湖北崇德生物化学厂,在常温常压下,用丙酮和丁烯醛在特定催化剂作用下,生成的中间产物与卤素碱溶液反应生成山梨酸及其盐的混合物,经酸化分离,重结晶,干燥后得到纯净的白色针状结晶,总收率为 36.7%^[14]。

总之,目前国内外多采用乙烯酮与丁烯醛的合成,只是在改进催化剂和产品纯化方面不断地进行了研究。

2. 2,4-己二烯醛氧化法