

文章编号:1007-6492(2001)03-0017-05

一种“绿色合成”技术——有机电合成

徐海升, 白汝江, 赵建宏, 宋成盈, 王留成

(郑州大学化学工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 阐述了一种高效“绿色合成”技术——有机电化学合成的基本原理和研究方法, 论述了有机电化学合成相对于传统有机合成的优势在于可以消除传统有机合成造成的污染的根源, 并结合近些年来国内外的工业化实例论述了有机电合成技术在实施“绿色化工”战略过程中的重要作用, 同时对有机电合成的最新发展方向和应用领域作了探讨, 指出有机电合成将成为21世纪各化学基础学科和应用技术研究研究的热点。

关键词: 有机电合成; 电催化; 电极过程动力学; 间接电合成; 配对电合成

中图分类号: TQ 150.1 **文献标识码:** A

0 引言

近年来, 随着人类工业化进程不断向前迈进, 人们已经越来越关注自身的生存环境。据统计, 化学工业对生态环境造成的污染占全部污染的60%以上^[1]。因此, 作为污染来源的主要行业——化学工业已经把注意力集中到从本源头上杜绝或减少废液、废气、废渣的排放, 以保护人类赖以生存的生态环境。众所周知, 有机合成在整个化学工业中占有很大比重, 但有机合成反应往往是副反应众多的化学反应, 工艺流程复杂, 环境污染大, 因此近年来绿色工艺, 洁净技术, 环境友好工艺成为化学工业发展的前沿^[2]。其中被称为“绿色合成”技术的有机电合成工艺作为一种崭新有效的化学合成方法, 日益受到人们的重视^[3]。

1 有机电合成发展与研究内容

1.1 有机电合成优势及分类

以电化学方法合成有机化合物称为有机电合成。它是一门涉及电化学、有机合成及化学工程的交叉学科。有机电合成被称为“古老的方法, 崭新的技术”^[4], 因为有机电合成的历史可以追溯到19世纪。1834年, FARADY 就已宣称电解乙酸时获得某种烃, 这就是后来被称为“柯尔比反应”的有机电合成反应:



有机电合成相对于传统的有机合成具有显著的优势: ①电化学反应是通过反应物在电极上得失电子实现的, 原则上不用加上其他试剂, 减少了物质消耗, 从而减少了环境污染。②选择性很高, 减少了副反应, 使其产品纯度和收率均较高, 大大简化了产品分离和提纯工作。③反应在常温常压或低压下进行, 这对节约能源、降低设备投资十分有利。④工艺流程简单, 反应容易控制。

由于有机电合成技术在理论上的先进性以及60年代现代电化学科学技术的长足发展, 极大推动了电合成的工业化进程。1965年, 美国 Monsanto 公司 15 万吨己二腈装置的建成投产, 标志着有机电合成进入了工业化时代。

有机电合成分类方法比较复杂, 通常有两种分类方法^[5]:

(1) 按电极表面发生的有机反应的类别, 分为两大类有机电合成反应: 阳极氧化过程和阴极还原过程。阳极氧化过程包括: 电化学环氧化反应; 电化学卤化反应; 苯环及苯环上侧链基团的阳极氧化反应; 杂环化合物的阳极氧化反应; 含氮硫化物的阳极氧化反应。阴极还原过程包括阴极二聚和交联反应; 有机卤化物的电还原; 碳基化合物的电还原反应; 硝基化合物的电还原反应; 腈基化合物的电还原反应。

收稿日期: 2001-04-01; 修订日期: 2001-05-10

作者简介: 徐海升(1945-), 男, 河南省南阳县人, 郑州大学教授, 主要从事有机电合成和新领域精细化工产品的开发、研究工作。

(2) 按电极反应在整个有机合成过程中的地位和作用,可将有机电合成分为两大类:直接有机电合成反应,间接有机电合成反应。

直接有机电合成反应:有机合成反应直接在电极表面完成;间接有机电合成反应:有机物的氧化(还原)反应采用传统化学方法进行,但氧化剂(还原剂)反应后以电化学方法再生以后循环使用。间接电合成法可以两种方式操作:槽内式和槽外式。槽内式间接电合成法是在同一装置中进行化学合成反应和电解反应,因此这一装置既是反应器也是电解槽。槽外式间接电合成法是电解槽中进行媒质的电解,电解好的媒质从电解槽转移到反应器中,在此处进行有机反应物化学合成反应。

1.2 有机电合成研究内容

为了顺利实现有机电合成工艺的工业化,首先研究电极反应,测定其极化曲线,研究其反应动力学特征及机理都是非常必要的^[6]。因为任何一个有机电合成的电极过程与其机理之间均存在着紧密的依赖关系。电解效果的好坏,产物的收率、纯度和电流效率三者是高还是低,完全取决于电解液中是否加入某种盐类,或者说取决于加入能否产生催化电流的某种催化剂,使其电极反应具有对应于最佳电解效果的那种机理。

从本质上来说电极反应和普通催化反应都是电子的得失的氧化还原反应,但是它们之间最大的区别就是,电极起到了既是反应基底又是催化剂的作用^[7],如表1所示。

表1 电催化和化学催化的比较

Table 1 Comparison of the chemical catalysis and electrical catalysis

项目	电催化	化学催化
催化剂	电极、反应位置及基底	气相、固相等多相催化剂
描述反应速度	$V = K_{\text{电}} C_0 \cdot \exp(-anF\epsilon/RT)$ $K_{\text{电}}$ 为电极材料 ϵ 为过电位	$V = K_0 C_0 \exp(-E_a/RT)$ K_0 为反应速度常数 E_a 为反应活化能
改变反应速度	几个数量级	变化小
活化能	20.9 ~ 147 kJ/mol	41.9 ~ 419 kJ/mol

任何电极过程都包括氧化反应和还原反应两个过程,如果在平衡电位,就没有净电流的产生,也就不会有新物质的生成,因此一定的过电位是电极反应过程进行的动力^[8],研究电极过程的动力学就是研究极化动力学,而电极过程动力学包括扩散动力学和电化学步骤动力学。所谓扩散动

力学和非均相化学反应中的扩散动力学没有明显区别,包括对流、扩散、电迁移等现象;而电化学步骤动力学真正体现了电极过程核心内容,它包括了化学反应和电子传递过程。针对扩散动力学和电化学步骤动力学的不同特点,其研究方法也就很大不同。

扩散动力学:对流-对流边界层理论;扩散-FICK第一、第二理论;电迁移-电迁移数。

电化学步骤动力学:从著名的塔菲尔(Tafel)经验公式: $\eta = a + b \lg i$ 出发,得出巴特勒-伏尔摩公式: $I = i_0 [\exp(\beta n F \eta_a / RT) - \exp(-\alpha n F \eta_a / RT)]$ 。即电化学步骤的极化电流密度与过电位的关式,它也是研究整个电化学步骤动力学的理论依据。

1.3 有关电极材料的研究

电极既是电化学过程的催化剂,又是电极反应进行的场所,因此电极材料的性质对整个电合成反应途径和选择性都有很大的影响,因此有关电极材料的研究成为近些年来有机电合成研究的热点^[9]。

电极材料的选择可以根据以下原则考虑:

(1) 从导电性考虑金属是首选的电极材料,具有导电性的金属氧化物如 PbO_2 , TiO_2 , RuO_2 也经常作为电极材料,非金属中的无定型炭和石墨因为具有一定的导电性能和比较稳定的化学性质,所以也常常被用作电极。

(2) 由于电解反应对电极材料的要求不仅限于导电性能,对于过电位、耐腐蚀性、机械加工性能等也有许多要求,特别是对阳极材料的要求更加严格,因此实际可采用的电极材料很有限。

(3) 除了电极材料的性质外,电极的形状和结构也对电合成效果有重要的影响,如工业生产中普遍使用的是平板电极,然而卷筒式旋转电极在生产中也取得了很好的效果^[10]。

(4) 由于电极反应在电极表面上发生,所以电极表面的性质对电极反应的速率和选择性等会产生重大影响^[11]。近些年来,人们利用共价键和吸附、或聚合等手段将具有特定功能的物质引入电极表面,采用这种化学修饰的方法得到的具有良好催化性和选择性的新型电极在生产中也取得了很好的效果^[12]。

近年来,由于世界能源危机及原材料价格上涨,以及国际社会对环境保护的日益重视,人们对电合成的兴趣更加高涨,研究与开发日趋活跃。据统计,美国石油化工行业有一半以上的研发力量

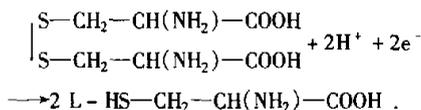
集中在电合成^[13]。在我国,为了促进有机电合成研究的深入开展,中国化工学会成立了“中国有机电化学和工业协作组”,每两年召开一届有机电化学和工业学术交流会,大大推动了有机电合成的理论研究和工业化进程。

2 我国有机电合成工业化实例

自从20世纪60年代电解生产己二腈大规模工业化以及四乙基铅电化学合成的投产成功以后,近几十年来,有机电合成工业化的实例越来越多。目前世界上大约有100多家工厂采用有机电合成生产约80种产品,还有很多已通过了工业化实验^[14],而我国有机电合成方面的研究起步较晚,可是发展很快,下面介绍一下我国有机电合成三个典型工业化实例。

2.1 L-半胱氨酸的直接电合成^[15]

L-半胱氨酸是中国最早实现工业化的有机电合成产品,它的工业生产是从毛发等畜类产品中提取的胱氨酸,通过电解还原在阴极直接电合成成为L-半胱氨酸。

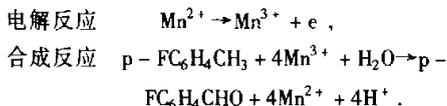


近20年来,这一有机电合成技术在中国的许多地方推广,年生产能力已经超过600吨,成为生产L-半胱氨酸的主要方法。L-半胱氨酸也成为一种出口创汇的龙头产品。

2.2 间接电氧化生成对氟苯甲醛^[16]

对氟苯甲醛是一种非常重要的化工原料,是合成许多重要化学产品的中间体,用途极其广泛。目前国内仅用化学合成法,即以芳烃为原料,经氟化再用浓硫酸水解而制得。由于氟化过程易产生异构体,因而影响纯度,产生大量的有机废液。因此用锰盐为媒质间接电氧化对氟甲苯制对氟苯甲醛是一种较理想的办法。

氧化法合成的工艺过程主要反应分两步:

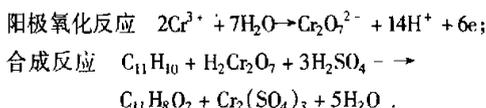


反应后的母液经过净化处理回到电解槽中循环使用,对环境不造成污染。采用此套工艺电氧化法合成对氟苯甲醛,产品纯度高,基本无三废排放,而且工艺简单、投资少,用一套设备一种工艺不仅可以生产对氟苯甲醛,而且可以生产邻氟苯

甲醛、间氟苯甲醛等多种氟代芳烃醛,所以,用电化学法研制氟代芳烃醛有着广阔的前景^[17]。

2.3 间接电氧化合成维生素K₃

以β-甲基萘,铬酐为原料相转移合成2-甲基-1,4-萘醌(维生素K₃)的工艺过程中产生了大量的铬废液($w(\text{Cr}^{6+}) = 4\% \sim 5\%$),处理这部分废铬液对该合成工艺的合理进行至关重要,如果作为废物排掉,无论从经济角度还是环保角度都是不允许的。经过大量研究发现,采用槽外式间接电合成VK₃工艺可使Cr³⁺氧化为Cr⁶⁺,从而实现铬液的循环利用^[18]。其工艺过程主要反应:



该工艺经郑州大学化工学院开发成功后已经实现工业化,并且已取得了很好的经济效益^[19]。

从上述工业化实例分析可以看出,采用有机电合成对有机合成路线较为复杂的产品,或者对环境污染较大的产品具有很大的优势,尤其是附加值很高的精细化工产品,还有一些特殊用途的新材料、高分子聚合物^[20]等,都具有很好的效果和经济效益。

3 有机电合成工艺最新进展

有机电合成的研究近二十年来进展迅速,包括直接电解、间接电解、界面修饰电极^[22]、反应性电极等领域发展速度很快。特别是间接电合成,由于不受电极的局限,氧化媒介及支持电解质可以循环使用,理论上讲没有三废排放,因而受到普遍重视,其应用前景很好。除此之外,在以下几个领域,有机电合成也取得了很大进展:

(1) SPE在电化学中的应用。固体聚合物电解质(Solid Polymer Electrolyte),简称SPE,是一种高分子离子交换膜。由于其较好的化学和机械稳定性、优良的导电性的优点,目前逐渐应用于氯碱工业、电解水工业以及航空航天用燃料电池、核潜艇用氧气发生器等领域^[23],使这些领域的技术水平取得了革命性的进步,充分显示了SPE膜的优越性。

(2) 碳载Sb-Pb-Pt电催化纳米材料的最新研究进展^[23]。电极材料一直是电化学研究的重点,因此寻找和研制高活性、高选择性的新型电催化剂材料具有重要的意义。纳米材料表现出许多不同于传统材料的独特性能,具有一系列新的效

应(小尺寸效应、界面效应、量子效应等)。近年来,在导电载体上沉积纳米材料制备高性能实用型电催化剂引起了广泛的关注。实验表明,碳载 Sb - Pb - Pt 电催化纳米材料其催化活性和稳定性远高于常用的 Sb 和 Pb 等金属电极,应用前景十分良好。

(3) 金属有机物合成研究的最新进展。电合成金属有机物具有选择性高、产品纯度高、环境污染少等优点,因此具有很大优势。Kharisov 等人以 Cu、Ni、Co、Pd、Zn 为金属阳极^[24],合成了相应的金属有机化合物,这些金属有机化合物具有特殊的功能,如用作烯烃立体选择性聚合的催化剂、聚合材料,以及润滑剂的稳定剂、防腐剂和颜料等,所以,近年来需求量增加很快。

(4) 超声在有机电合成中的最新应用。超声电化学目前研究最为广泛的,也最具有应用前景的是其在有机电合成中的应用,超声对电化学体系影响主要是以下几个方面:①加快传质速率;②持续清洁电极表面维持其电化学活性;③改变电极表面微观结构,增大比表面积。自 1965 年 Bard 等首次用电流分析法研究了超声水浴对传质的影响后,近几十年超声对电化学过程的作用一直是电化学研究的前沿,超声的应用为解决电化学中的许多问题,特别是最佳的电化学反应条件提供了途径,这就为工业上大规模的超声电化学发展展示了良好的前景。

此外,近些年来,有机电合成在仿生合成、医药、信息产品、食品添加剂等精细有机化工产品的合成方面也取得了许多突破性进展,在整个化学合成中所占的比重正在逐渐增加,已经越来越受到各方面的重视。

在新世纪已经来临的时候,我们面临着的环境、健康、能源、资源的可持续发展的问题更加严峻,有机电合成相对于传统有机合成有很多先天的优势,因此必将成为 21 世纪各化学基础学科和应用技术研究的热点。

参考文献:

[1] 黄培强.绿色合成——一个逐步形成的学科前沿[J].化学进展,1999(9):125-135.
 [2] 闵恩泽,傅军.绿色化学的进展[J].化学通报,1999(1):10-15.
 [3] 陈敏元.有机电化学的新进展[J].精细化学,2000,17(增刊):75-79.
 [4] 陈延禧.电解工程[M].天津:天津科学技术出版社,1993.5-15.

[5] 吴守国,程爱丽.有机电合成反应类型及相关问题[J].精细化工,1998(增刊):120-130.
 [6] 卢星河.有机电合成的理论与应用[J].精细化学,2000(增刊):63-68.
 [7] 龚竹青.理论电化学导论[M].长沙:中南工业大学出版社,1988.
 [8] 王光信,张积树.有机电合成导论[M].北京:化学工业出版社,1997.
 [9] KUNUGI Y, FUCHIGAMI R, NONAKA T. Electro-lysis using composite-plated electrode(partII)[J]. Electroanal Chem, 1999, 287:385-388.
 [10] KLEINKE M U, MOARES M A, TESCHKE O. A new type of PTFE-covered gas evolving electrode[J]. Electroanal Chem, 1993, 353:209-215.
 [11] 吴秉亮,江军华.电极-Nifion膜-液相有机电化学生物体系中的物质传输[A].全国第六次有机电合成论文集编委会.全国第六次有机电合成论文集[C].北京:化学工业出版社,1998.158-165.
 [12] INNOCENZO G C, TOMMASO R I C, ANTONIO G, et al. Copper dispersed into polyaniline films as an amperometric sensor in alkaline solution of amina acid and polyhydric compounds[J]. Anal Chim Acta, 1996, 335:217-225.
 [13] 李伟善.论电合成在石油化工中的应用[A].全国第二次有机电合成论文集编委会.全国第二次有机电合成论文集[C].武汉:武汉大学出版社,1990.201-210.
 [14] 顾登平.间接电氧化的进展[J].精细化工,2000,(增刊):2-7.
 [15] 顾家山,陈发华.Ti/Sn催化电极在L-半胱氨酸电合成工业中的应用[J].精细化工,1998(增刊):258-262.
 [16] 王光信.电合成对氟苯甲醛的研究[J].精细化工1998(增刊):58-62.
 [17] 王光信.对氟苯甲醛电合成方法[P].中国专利:1138019A,1996-12-18.
 [18] 赵建宏,徐海升.间接电氧化法合成2-甲基-1,4萘醌[J].精细化工,2000(增刊):64-67.
 [19] 徐海升.间接电氧化法合成维生素K₃新工艺[Z].郑州:河南省科学委员会,2000,6.
 [20] YANG C H, WEN T C. Electrodeposited platinum microparticles in sulfon-terpolysilane film for the electrosorption of methanol and sorbitol[J]. Acta, 1998, 44(2,3):207-218.
 [21] YAHLKOZAWA K, FUJI Y, MALSUDA Y, et al. Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for oxidation of methanol and formic acid in aqueous solution[J]. Electrochem Acta, 1998, 44(2,3):207-218.
 [22] MACFARLANE D R, NEWMAN P J, NAIM K M, et al.

- Lithium ion conducting ceramic/polyether composite[J].
Electrochimica Acta, 1998, 43: 1333 - 1337.
- [23] BECK F, Gabriel W. Heterogeneous redox catalysis on Ti/TiO₂ cathodes: reduction of nitrobenzene[J]. J Angew chem, 1999, 24(9): 771 - 773.
- [24] 邝生鲁. 洁净环境中的电化学[J]. 化学进展, 1999, 11(4): 65 - 68.

A Green Technology in Organic Synthesis — Organic Electrosynthesis

XU Hai - sheng, BAI Ru - jiang, ZHAO Jian - hong, SONG Cheng - ying, WANG Liu - cheng

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In this paper, the principle and the research method of organic electrosynthesis - one of the most efficient green technology is discussed. Compared to the traditional organic synthesis, the advantages of organic electrosynthesis lies in that it can get rid of the source of pollution. This article also demonstrate the importance and the latest application domain of electrosynthesis technique in the course of realizing "green chemical industry" according to some industrial applications in China. In the 21th century, chemistry theory and application will focus on the organic electrosynthesis.

Key words: organic electrosynthesis; electrocatalytic; the kinetics of electrode; indirect electrosynthesis; electrosynthesis in pairs

美国《工程索引》(EI)收录我国科技期刊情况

美国《工程索引》(THE ENGINEERING INDEX, 简称 EI)创刊于 1884 年,由美国工程信息公司编辑出版。《EI》作为一种世界著名的工程技术领域的文献检索系统,其收录文献的内容包括以下工程技术领域:生物工程、土木、地质、环境、矿业、石油、冶金、机械、燃料工程、核能、汽车、宇航工程、电气、电子、控制工程、化工、食品、农业、工业管理、数学、物理、仪表等。其文献来源于世界 50 余个国家、25 种文字的 4500 多种出版物,主要为科技期刊和会议论文集。对纯理论性的文献和专利一般不予报道。1990 年至 1999 年《EI》收录我国科技期刊的情况见表 1。

表 1 1990 ~ 1999 年《EI》收录中国科技期刊数量

年份	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
数量	27	18	39	58	64	82	79	89	92	96

由表可知,《EI》收录我国期刊的种数呈上升趋势,由 1990 年的 27 种上升至 1999 年的 96 种。1990 至 1999 年我国共有 10 种期刊始终为《EI》的源期刊,它们是:《中国电机工程学报》、《稀有金属》、《西北工业大学学报》、《半导体学报》、《钢铁》、《中国纺织大学学报》(英文版)、《中国生物医学工程学报》、《金属学报》B 辑、《高分子学报》(英文版)和《太阳能学报》。