

研究论文

准毛细间隙反应器中直接电氧化合成茴香醛二甲基缩醛

王明, 徐颖华, 丁旭芬, 马淳安

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要: 以准毛细间隙反应器为电化学合成装置, 采用恒电流电解技术考察了阳极材料、支持电解质、电流密度等工艺参数对茴香醛直接电氧化合成茴香醛二甲基缩醛的影响。结果表明, 收率从高到低采用的阳极材料依次为: 石墨>钛基铱钽>钛基钨钽>钛基铂; 支持电解质依次为: 对甲苯磺酸钠>苯磺酸钠>氟化钾>甲醇钠>高氯酸钠>间硝基苯磺酸钠; 在电流密度 $1\sim 9\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 范围内, 反应选择性随着电流密度的增大而减小; 添加适量的 2,6-二甲基吡啶能抑制茴香醛二甲基缩醛的氧化从而提高反应选择性。在优化条件下, 茴香醛二甲基缩醛的收率和电流效率分别达到 75%和 47%。

关键词: 准毛细间隙反应器; 茴香醛; 茴香醛二甲基缩醛; 电化学; 氧化; 电解质; 工艺条件

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.06.033

中图分类号: TQ 151.4

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 06—2193—09

Direct electrooxidation synthesis of anisaldehyde dimethyl acetal in a quasi capillary gap cell

WANG Ming, XU Yinghua, DING Xufen, MA Chun'an

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China)

Abstract: The influences of anodic electrode material, supporting electrolyte and current density on the direct electrochemical oxidation synthesis of anisaldehyde dimethyl acetal (*p*-MBDMA) in a quasi capillary gap cell were investigated by the galvanostatic method. The electrochemical behavior of *p*-methoxytoluene (*p*-MT) and *p*-MBDMA in methanol was studied with linear sweep voltammetry. The experimental results showed that graphite as anodic material revealed good electrochemical catalytic activity to the oxidation of *p*-MT. The *p*-MBDMA yield of four anodic materials decreased in the following order: graphite > Ir-Ta/Ti > Ru-Ir/Ti > Pt/Ti and six supporting electrolytes followed the decreasing order: sodium *p*-toluenesulfonate > sodium benzenesulfonate > potassium fluoride > sodium methoxide > sodium perchlorate > sodium 3-nitrobenzenesulfonate. With current density varying from 1 to 9 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$, reaction selectivity decreased with increasing current density. Furthermore, a proper amount of addition of 2,6-lutidine could improve the selectivity by avoiding further oxidation of *p*-MBDMA. Under the optimized conditions of $0.8\sim 1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ *p*-MT, 1.0% (mass) sodium *p*-toluenesulfonate as supporting electrolyte and addition of 0.5% (mass) 2,6-lutidine, yield and current efficiency could reach 75% and 47% respectively. During the process of electrolysis, current density changed from 3.0 to $2.0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ at $0.8 Q^*$ and the operating condition was under the electrolyte solution flow rate

2013-08-29 收到初稿, 2013-12-13 收到修改稿。

联系人: 马淳安。第一作者: 王明 (1989—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2012CB722604); 国家自然科学基金项目 (21106133)。

Received date: 2013-08-29.

Corresponding author: Prof. MA Chun'an, science@zjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2012CB722604) and the National Natural Science Foundation of China (21106133).

of 20 L · h⁻¹ at temperature 40°C. The research provided an important basis for commercialization of electrochemical oxidation synthesis of *p*-MBDMA.

Key words: quasi capillary gap cell; *p*-methoxytoluene; anisaldehyde dimethyl acetal; electrochemistry; oxidation; electrolytes; process condition

引 言

芳香族缩醛类化合物不仅用作香精香料的添加剂,而且作为一类重要的精细化学品还广泛应用于医药农药、合成中间体、电解电镀等行业^[1-3]。茴香醛二甲基缩醛(*p*-MBDMA)作为一种典型的二缩醛类化合物,由于羰基消失形成醚类结构,区别于母体茴香醛(*p*-AH)具有较高的化学稳定性,而且香气更为持久。

传统的有机方法大多以 *p*-AH 为原料,在浓硫酸、Lewis 酸或贵金属为催化剂的条件下与甲醇反应合成 *p*-MBDMA,此类方法工艺简单,产率可达 60%以上,但是过程中发生的副反应较多,并且后处理操作中产生的“三废”污染比较严重^[4-6]。随着人类对环境问题的日益重视,采用电化学的合成方法正符合绿色化学的主旨^[7-9]。国外已有不少关于电化学合成 *p*-MBDMA 的报道^[10-12],其中德国 BASF 公司已将此技术实现工业化生产^[13]。而国内有不少学者论述了电化学氧化合成茴香醛,其中包括直接氧化法^[14-16]和间接氧化法^[17-19],也有报道电化学合成茴香醛的中试研究成果^[20]。国内很少有学者报道采用电化学的方法直接合成 *p*-MBDMA,当前这方面的研究及工业化应用尚属空白。

近年来,电化学微结构反应器在有机电化学领域得到众多学者的关注^[21-24],但由于其制造工艺复杂,仅可用作实验室研究,很难应用到工业化生产中。而目前得到应用较多的是准毛细间隙反应器,其属于电化学微结构反应器的一类。本文在文献[25]的基础上以一种准毛细间隙反应器为电解合成装置,采用恒电流电解技术考察了电极材料、支持电解质、电流密度、电解温度等因素对直接电氧化合成 *p*-MBDMA 的影响。研究成果将为国内电氧化合成 *p*-MBDMA 实现工业化奠定基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器公司), DDSJ-308A 型电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司), MPS1006 型直流稳压稳流电源

(北京切克斯电子科技有限公司), Waters1525-2996 型高效液相色谱(美国 Waters 科技有限公司), Trace DSQ 气质联用(Thermo Fisher Scientific Inc.)。

对甲基苯甲醚(纯度 99%, 淮安德邦化工有限公司), 甲醇、乙腈(色谱纯, 天津四友化学试剂有限公司), 磷酸、苯磺酸钠、对甲基苯磺酸钠、间硝基苯磺酸钠、氟化钾、高氯酸钠均为分析纯。

1.2 电化学测试

采用线性扫描技术对茴香醚的甲醇体系进行电化学行为的研究,所有电化学测试均在室温下 50 ml 烧杯中进行。工作电极为玻碳电极($\phi=2$ mm, 天津艾达恒晟科技发展有限公司),测试前用氧化铝($d_{50}=30\sim50$ nm)进行表面抛光并在甲醇溶液中超声处理;辅助电极为铂片电极(1 cm×1 cm);参比电极为银离子电极(0.1 mol · L⁻¹ 的 AgNO₃ 乙腈溶液),文中所给电极电位均相对于银离子电极电位。采用上述三电极体系对不同组成的电解液分别作线性扫描测试。

1.3 实验原理

以对甲基苯甲醚(*p*-MT)为原料,对甲基苯磺酸钠作为支持电解质,在甲醇溶液中进行电解反应,甲醇既作为溶剂又作为反应物。阳极反应得到 *p*-MBDMA,在更高电位下 *p*-MBDMA 将发生副反应生成茴香酸三甲酯(*p*-MBTMA);甲醇在阴极表面发生还原反应,产生氢气,电极反应过程如图 1 所示。当电解体系中存在酸和水时, *p*-MBDMA 将发生水解反应得到 *p*-AH,如图 2 所示。

1.4 反应装置

电解装置采用如图 3 所示的圆柱形无隔膜电解槽,这种电解槽由一块不锈钢底板和一堆中心有孔的圆盘石墨电极组成,石墨电极的直径为 10 cm,厚度为 1 cm,电极之间用聚四氟乙烯材质的垫片隔开,阳极接线由石墨棒材从装置上端引出,阴极由不锈钢底座处引出。电解槽装置采用的是复极式电联接,中间层的石墨片一面作为阳极,一面作为阴极。电解母液通过泵由装置底部注入,通过若干个石墨电极间隙从上方流出,经管式冷凝器后再进入装置循环电解。该电解装置具有较好的通用性,可

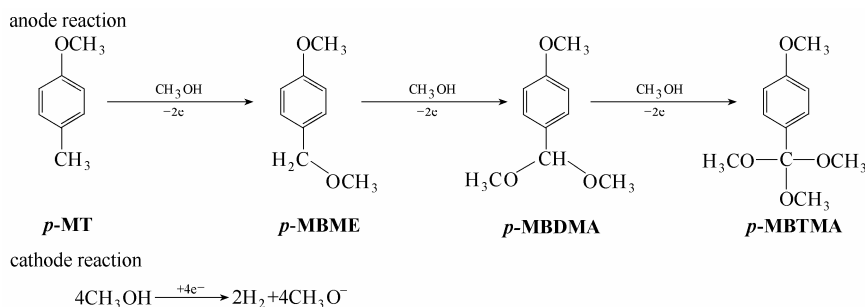


图1 茴香醚在甲醇溶液中的电化学氧化过程

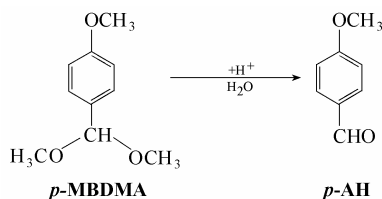
Fig.1 Reaction scheme of anodic methoxylation of *p*-methoxytoluene in methanol

图2 茴香醛二甲基缩醛在酸性条件下的水解反应

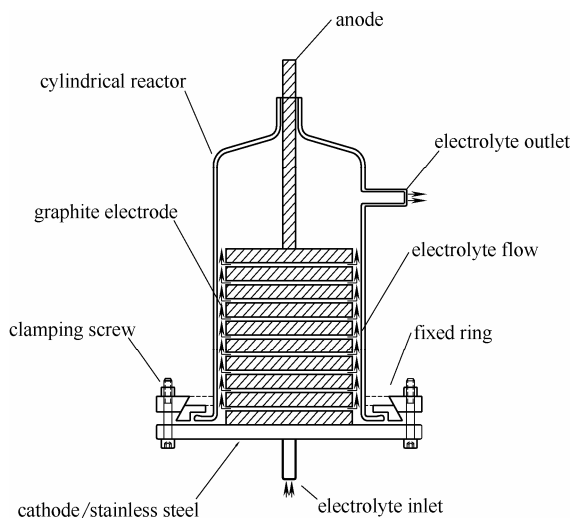
Fig.2 Hydrolysis reaction of *p*-methoxybenzaldehyde dimethyl acetal in presence of acidic media

图3 准毛细间隙反应器结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of quasi capillary gap cell

以增加或减少石墨电极的数量, 改变电极之间的间距, 或是插入其他形稳阳极(DSA)来增加装置的实际应用性。由于电极之间的距离仅有 1.0 mm, 大大减小了电极间隙之间溶液的欧姆电压降, 使得槽电压降低, 减少电能消耗。

1.5 电量参数

由于电解实验中各参数之间有着相互制约的关系, 为使评价实验有一个统一的标准, 根据法拉

第第一定律定义一个量纲 1 的电量 Q^*

$$Q^* = \frac{kIt}{nzF} \quad (1)$$

式中 Q^* 相当于实际通电量与理论通电量的比值, 对于一个确定的电化学反应, Q^* 是电流强度、电解时间和原料物质的量的函数; k 为反应器中电极之间反应间隙的数目, 由于实验电解槽设计为复极式电联接, 在计算实际通电量时应该考虑电极反应间隙的数目; I 为电解过程中的电流大小, A, 通常有机电合成生产要求在电流恒定的情况下进行, 因此工业上经常采用恒电流电解技术; t 为电解时间, s; n 为反应底物 *p*-MT 的物质的量, mol; z 为 1 mol 反应物生成目标产物转移的电子数, 1 mol 茴香醚氧化生成 *p*-MBDMA 转移 4 个电子; F 为法拉第常数, $96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.6 电解实验

茴香醚的恒电流电解实验在 10 块石墨电极组成的毛细间隙反应器中进行。电解过程中为提高反应选择性, 防止副产物的增多, 对体系采用分两个阶段以不同电流密度的方式进行电解。即当电量 Q^* 达到 0.8 时, 将电流密度从 $3.0\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 降低至 $2.0\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 继续电解。电解液为 $0.8\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 茴香醚的甲醇溶液, 加入质量分数为 1.0% 的对甲苯磺酸钠为支持电解质, 电解溶液体积为 800 ml。循环电解液流速设置为 $20\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$, 通过装置外部管式冷凝器控温 40°C 。

1.7 产物分析

电解样品用甲醇稀释至适当浓度后, 根据文献[26]报道的方法对产物 *p*-MBDMA 进行跟踪分析。液相色谱流动相采用乙腈: 甲醇: 水 = 2:3:5 (体积比) 溶液, 以磷酸调节 pH 值 3~4, 流速为 $1.0\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 30°C , 进样量 $20\mu\text{l}$, 紫外吸收波长 254 nm, 采用外标法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 茴香醚在甲醇中的线性扫描测试

图 4 给出了甲醇溶液中 *p*-MT 和 *p*-MBDMA 在玻碳电极上的线性扫描曲线 (LSV)。苯磺酸钠的甲醇溶液体系在电位正扫的过程中发生氧化反应, 在 1.2 V 处响应电流开始不断增大, 对应于甲醇的氧化过程, 如曲线 c 所示。向上述体系中加入 *p*-MT 后, 在 1.25 V 和 1.5 V 处各出现一个氧化峰 (I, II) (曲线 a); 而加入 *p*-MBDMA 后, 在 1.5 V 处出现相同的一个氧化峰 (II), 如曲线 b 所示。由此推断, 曲线 a 中 1.25 V 处出现的氧化峰对应为 *p*-MT 氧化生成 *p*-MBDMA 的过程, 而 1.5 V 处的氧化峰对应

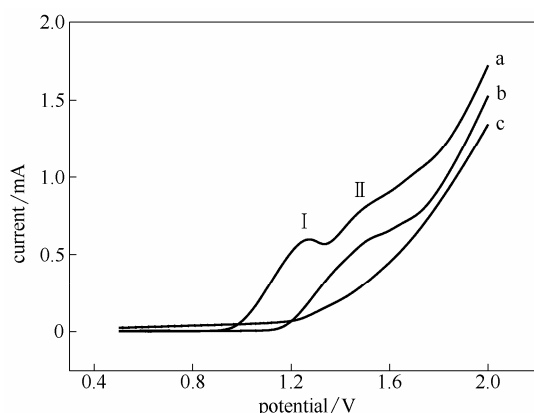


图 4 茴香醚在甲醇溶液中的线性扫描测试

Fig.4 LSV curves of *p*-MT and *p*-MBDMA on glassy carbon electrode in methanol solution (scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; temperature: 25°C ; AgNO_3/Ag as reference electrode)

a— $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ *p*-MT with $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ in methanol;
b— $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ *p*-MBDMA with $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ in methanol;
c— $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ in methanol

为 *p*-MBDMA 氧化生成 *p*-MBTMA 的过程。

在甲醇溶液中, *p*-MT 首先发生两个电子的转移与甲醇反应生成中间产物对甲氧基苄基甲醚 (*p*-MBME), 由于 *p*-MBME 去质子过程反应电位较 *p*-MT 更低^[27], 因此在电位正扫过程中并没有出现 *p*-MBME 的氧化峰。即当 *p*-MT 氧化为 *p*-MBME 后, 迅速发生第二步的双电子转移生成 *p*-MBDMA, 总反应经历 4 个电子的转移。而电极表面生成的 *p*-MBDMA 则需要在更高电位下发生氧化反应生成三缩醛 *p*-MBTMA。

2.2 电氧化反应机理

甲氧基的供电子效应, 使得 *p*-MT 甲基位置的碳原子相比较甲苯具有较高的反应活性^[28]。*p*-MT 首先在阳极发生一个电子的转移, 产生一个自由基阳离子, 在甲醇溶液中该苄基自由基阳离子通过去质子化形成自由基而稳定存在。由于自由基的氧化电位较低, 更容易失去一个电子迅速形成苄基阳离子, 随后与溶剂甲醇发生反应生成中间产物 *p*-MBME。由于增加了一个甲氧基使得该碳原子的富电性增加, *p*-MBME 更易被夺去一个电子, 继续重复上述反应历程生成 *p*-MBDMA, 反应机理如图 5 所示。在主反应发生的同时, 也伴随有副反应, 生成的 *p*-MBDMA 将继续发生两个电子的转移氧化生成 *p*-MBTMA。尤其当电流密度、反应物浓度较大时, 将导致自由基浓度增大, 加剧自由基的二聚和多聚反应, 生成聚合物。另外也有可能失去苯环上的电子, 导致甲氧基加到苯环位置。

2.3 电极材料对电解性能的影响

有机电合成反应的许多例子表明选用不同的电极材料将生成不同的产物^[29], 可用作阳极的材料通常有铂、石墨、铅锡合金、蒙乃尔合金、碳化钨

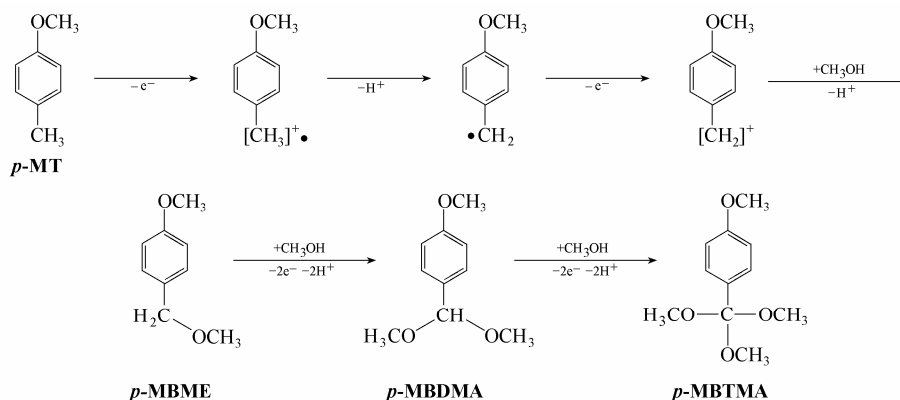
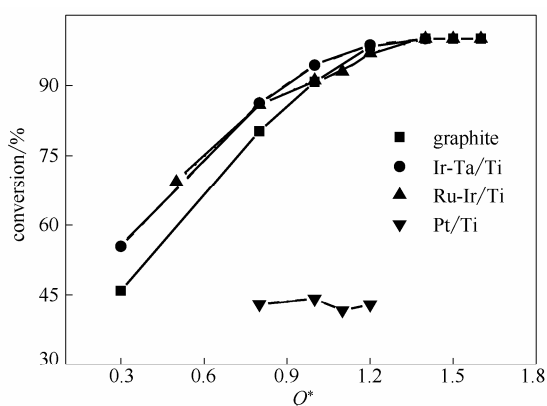


图 5 茴香醚在甲醇溶液中的电氧化机理

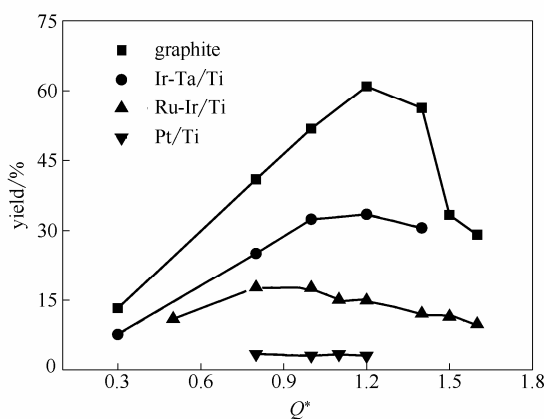
Fig.5 Mechanism of electrochemical oxidation of *p*-MT in methanol

材料和一些钛基钌铱合金等。Kreysa 等^[30]选用钛基铂等 DSA 电极作为阳极, 以 Mn(III)/Mn(II) 或 Ce(IV)/Ce(III) 作为氧化还原的媒介, 间接电化学氧化茴香醚得到茴香醛。李则林等^[31]以石墨或钛基钌为阳极, 在乙醇水溶液中直接电氧化茴香脑合成茴香醛, 收率为 60% 左右, 与化学法相当。

金属形稳阳极由于具有尺寸稳定、耐蚀性好、消耗率低、电化学活性高, 而且价格较低等优点, 逐渐受到广大电化学工作者的重视^[32-33]。本实验考察了钛基铱钽 (Ir-Ta/Ti)、钛基钌铱 (Ru-Ir/Ti) 及钛基铂 (Pt/Ti) 3 种不同形稳阳极和石墨作为阳极对电氧化合成 $p\text{-MBDMA}$ 的影响, 通过对原料转化率和产品收率进行评价, 结果如图 6 所示。实验中采用 3 块电极组装成的小型电解槽为试验装置, 反应间隙数 $k=2$, 电解液的体积约 350 ml。



(a) variation of conversion of $p\text{-MT}$ with Q^*



(b) variation of yield of $p\text{-MBDMA}$ with Q^*

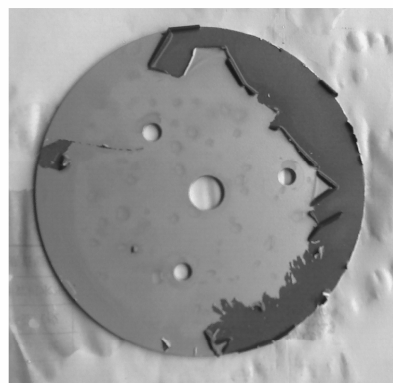
图 6 不同电极材料作为阳极对反应的影响

Fig.6 Influence of different electrode materials as anode on reaction

[The used electrolytic cell has two reaction gaps ($k=2$); $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} p\text{-MT}$; 1.0% (mass) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ as supporting electrolyte; 300 ml methanol as solvent; flow rate: $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; current density: $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; temperature: 40°C]

由原料 $p\text{-MT}$ 转化率的数据可知, 采用石墨、钛基铱钽、钛基钌铱作为阳极, $p\text{-MT}$ 的转化率在电解前期 ($Q^* < 0.8$) 与通电量呈线性关系, 此过程中 $p\text{-MT}$ 的浓度较大, 物质之间的转化具有反应快速、均一稳定等特点。在反应后期 ($Q^* \geq 0.8$), 随着电解体系中底物浓度的降低, $p\text{-MT}$ 的转化率变化较小, 在 $Q^*=1.4$ 时转化率达到 100%, 反应趋近完全, 如图 6(a) 所示。通过对收率数据的比较, 发现采用石墨为阳极, $p\text{-MBDMA}$ 的收率显然比其他 3 种电极要高, 达到 60% 以上, 可见对于电氧化合成 $p\text{-MBDMA}$ 反应, 石墨材料表现出较好的电催化反应活性。而使用钛基贵金属氧化物涂层的电极, $p\text{-MBDMA}$ 的收率都较低; 特别是钛基铂电极, 收率不到 6%, 并且随着电解, 原料的转化率及产物收率几乎不发生变化, 如图 6(b) 所示。

经过 3 次电解实验后, 钛基铂电极表面的铂镀层发生严重脱落, 如图 7(a) 所示, 而且钛基铱钽、钛基钌铱两种电极的表面也有不同程度的腐蚀; 并且石墨电极表面吸附有较多聚合物, 如图 7(b) 所示。



(a) platinum-titanium electrode



(b) graphite electrode

图 7 经 3 次电解后电极表面的状态

Fig.7 Surface condition of electrodes after three times of electrolysis

通过对电极材料电解性能的评价, 实验中选用石墨作为阳极材料, 一方面由于石墨价格相对低廉, 几次电解后通过清洗可重复使用, 可以大大降低设备的成本; 另一方面石墨电极的电催化活性较好, 在实验中能得到较高的产物收率。

另外可以考虑增加石墨电极的数量来提高电解反应的时空效率, 同时能够减少每块电极的单个电解负荷, 延长电极的使用寿命。在实验中采用 10 块石墨电极组成电解装置后, 操作中可以增大底物浓度至 $0.8 \sim 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, p -MBDMA 的收率可达到 70% 以上。

2.4 电流密度对电解性能的影响

电解反应可以通过改变电流密度、电解时间来控制反应的终点, 较大的电流密度可以增加反应速率, 但同时也会带来不利影响, 导致副反应的发生, 降低反应的选择性。图 8 表示电流密度对反应选择性的影响。由图可知, 随着电流密度的增大, p -MBDMA 的选择性降低, 并且在电解过程中观察到电解母液的颜色逐渐变深。这说明在高电流密度下, 将导致更多副反应的发生, 主要的副反应可能是自由基的聚合反应或是 p -MBDMA 进一步氧化生成三缩醛 p -MBTMA 的反应^[12]。从提高目标产物收率的角度考虑, 电解反应在低电流密度下更为有利; 但从电解时间角度考虑, 降低电流密度, 必然使得反应时间延长。因此实验选择的电解方案为: 在电解反应前期 ($Q^* < 0.8$) 以较大电流密度 ($3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) 进行电解, 而在反应后期 ($Q^* \geq 0.8$) 以

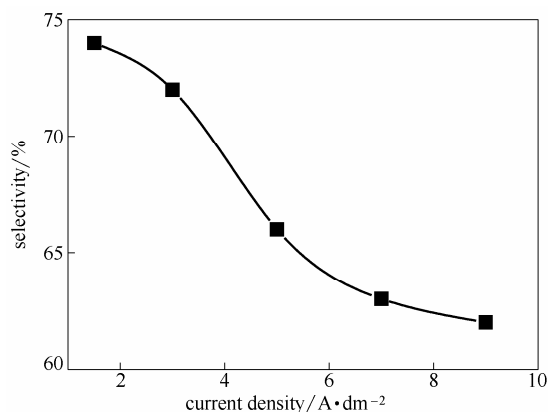


图 8 电流密度对茴香醛二甲基缩醛选择性的影响

Fig.8 Influence of current density on selectivity of reaction of methoxylation to p -MBDMA

[The used electrolytic cell has nine reaction gaps ($k=9$); $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ p -MT; 1.0% (mass) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ as supporting electrolyte; 800 ml methanol as solvent; flow rate: $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; temperature: 40°C]

较小电流密度 ($2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$) 进行电解。

图 9 表示分阶段电解过程中电流密度与槽电压的变化关系。反应前期, 电解在 $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 电流密度下进行, 槽电压基本稳定在 38 V 左右, 此阶段内底物 p -MT 的浓度较大, 石墨电极上的反应稳定, 物质转化快速。当通电量 Q^* 达到 0.8 后, 切换电流密度为 $2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 随着电解, 槽电压逐渐增大, 当反应接近终点时, 槽电压增大至 36 V 。

图 10 给出了两种电解方式下反应转化率和收率的比较。由结果可知, 两种电解方式下原料 p -MT 的变化趋势基本一致, 转化率 (φ) 均在 $Q^*=1.2 \sim 1.3$ 时达到 100% ; 而产物 p -MBDMA 收率 (ψ) 则

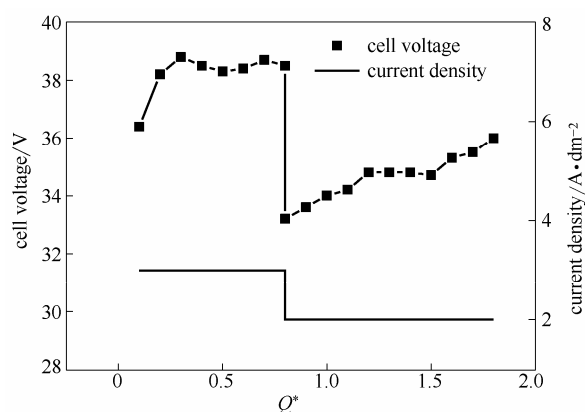


图 9 不同电流密度分段电解过程中槽电压的变化

Fig.9 Variation of cell voltage with current density during process of batch electrolysis [The used electrolytic cell has nine reaction gaps ($k=9$); $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ p -MT; 1.0% (mass) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ as supporting electrolyte; 800 ml methanol as solvent; flow rate: $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; temperature: 40°C ; change current density from $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ to $2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ at $Q^*=0.8$]

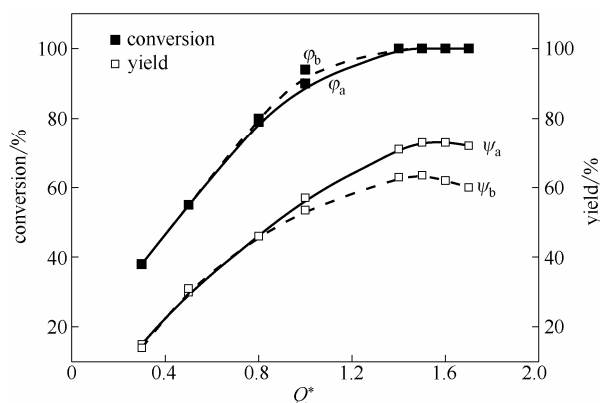


图 10 两种电解方式对实验结果的影响

Fig.10 Influence of two methods of electrolysis on conversion and yield of reaction

a—current density: change 3.0 to $2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ at $Q^*=0.8$;

b—current density: $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$

有较大差别, 实验中采用分阶段以不同电流密度进行电解得到的 *p*-MBDMA 收率较高, 达到 73% 以上。在反应后期, 体系中 *p*-MT 浓度减小, *p*-MBDMA 浓度逐渐增大, 当原料趋近完全转化时, 在较高的槽电压下电极表面将发生 *p*-MBDMA 氧化生成 *p*-MBTMA 的反应, 因此降低电流密度可以有效地抑制副反应的发生。

2.5 支持电解质对电解性能的影响

支持电解质对于电化学生成目标产物是一个极其重要的因素, 一方面起到增大溶液的导电性、降低槽电压的作用, 另一方面还可能改变电氧化的途径从而影响电化学反应的收率^[34-36]。然而对于本电解体系, 不同电解质影响电氧化合成 *p*-MBDMA 的机理目前尚且不是很清楚。

表 1 给出了 6 种不同支持电解质对电氧化 *p*-MT 的影响。由表可知, 当采用氟化钾、高氯酸钠、苯磺酸钠和对甲基苯磺酸钠 (Run 2~5) 为电解质时, 反应初始槽电压很接近, 都在 35 V 左右。通过比较溶液电导率的数据得知, 相同质量分数氟化钾和高氯酸钠的甲醇溶液的电导率是苯磺酸钠和对甲基苯磺酸钠的两倍, 理论上分析槽电压要小, 而实际电解时槽电压受溶液电导率的影响并不显著。这主要是由于采用毛细间隙反应器的缘故, 石墨电极之间的间隙仅有 1 mm, 大大降低了两块电极间溶液的电阻, 使得电解质溶液的电压降相对于电极反应的电压降可以忽略^[37], 因此电解质溶液的电导率对槽电压的影响不是很大。

当采用间硝基苯磺酸钠 (Run 6) 为电解质时, 初始槽电压接近 40 V, 随着反应进行, 槽电压急剧增大, 到反应终点时已超过 80 V, *p*-MBDMA 的收率仅有 56%。其中可能的原因是间硝基苯磺酸钠在

电极表面发生了氧化还原反应, 溶液中电解质浓度降低, 造成溶液电阻增大, 电解质溶液的电压降成为影响槽电压的主要原因。较高的槽电压使得电流密度升高, 从而引起副反应的发生, 降低反应的收率。

实验中发现采用苯磺酸钠或对甲基苯磺酸钠为电解质时, *p*-MBDMA 的收率最高, 达到 72%~73%。另外对甲基苯磺酸钠在甲醇中的溶解度较苯磺酸钠要大, 实验时可增大盐的浓度至 1.0%~3.0% (质量分数), 因此在优化实验条件中采用对甲基苯磺酸钠为支持电解质。

2.6 电解温度对电解性能的影响

图 11 给出了温度对 *p*-MBDMA 收率的影响。由图可知, 反应温度在 40℃ 时, *p*-MBDMA 的收率最高, 达到 75%; 在 20~40℃ 时, 温度的升高有利于反应, 收率随温度升高而升高; 在 40~50℃ 时, 温度升高导致反应收率下降。当温度过低时, 电解质溶液中离子电迁移速率较小, 使得溶液的导电性较差; 同时低温也会增大溶剂的黏度, 影响电极表面的物料传质扩散, 使得反应物在电极表面的停留时间延长, 导致产物的副反应, 因此升高温度有利于反应。然而温度过高又会导致溶剂甲醇的大量挥发, 并且装置内电极表面产生大量气泡呈沸腾状, 从而引起石墨电极间溶液电阻增大, 槽电压升高。当温度高于 50℃ 时, 随着电解的进行, 反应体系产生的热量急剧增大, 在操作中很难有效控制反应温度。另外, 温度过高也会导致副反应的发生, 使得

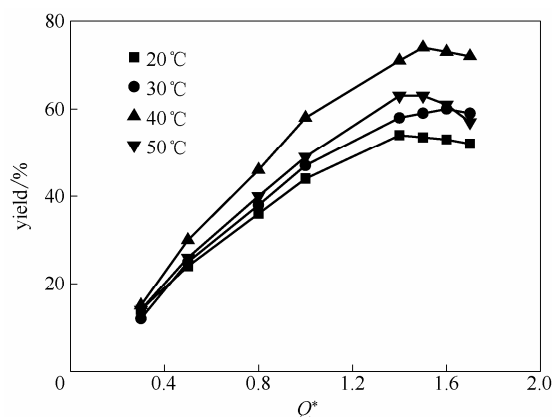


图 11 温度对茴香醛二甲基缩醛收率的影响

Fig.11 Variation of yield of *p*-MBDMA with different temperature [The used electrolytic cell has nine reaction gaps ($k=9$); $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *p*-MT; 1.0% (mass) $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ as supporting electrolyte; 800 ml methanol as solvent; flow rate: $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; change current density from $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ to $2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ at $Q^*=0.8$]

表 1 不同支持电解质对产物收率的影响

Table 1 Influence of different supporting electrolytes on yield of *p*-MBDMA

Run	Supporting electrolyte	Conductivity ^① / $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	Initial cell voltage ^② /V	Yield ^② /%
1	sodium methoxide	0.547	32.2	63
2	potassium fluoride	0.464	34.4	68
3	sodium perchlorate	0.445	34.5	57
4	sodium benzenesulfonate	0.236	35.2	73
5	sodium <i>p</i> -toluenesulfonate	0.219	36.4	72
6	sodium 3-nitrobenzenesulfonate	0.204	39.7	56

① The concentration of supporting electrolyte is 1.0% (mass).

② The used electrolytic cell has nine reaction gaps ($k=9$); $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ *p*-MT; flow rate: $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; temperature: 40°C ; change current density from $3.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ to $2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ at $Q^*=0.8$; the yield was gotten at $Q^*=1.6$.

p-MBDMA 的选择性下降, 电流效率降低。综合实验结果, 电解温度选择为 40℃。

2.7 流速对电解性能的影响

电解溶液的循环流动能促进电极表面的传质过程, 同时也能增强热量的交换, 有利于电化学反应的进行。图 12 表示电解液流速对反应收率的影响。由实验结果可知, 当循环液流速为 20 L·h⁻¹ 时, *p*-MBDMA 的收率最高, 达到 75%; 随着流速的增大, 反应终点(体系达到最高收率时)延后出现, 并且 *p*-MBDMA 收率也随之下降。当电解液流速大于 60 L·h⁻¹ 时, 在实验中观察到每层电极表面上的析氢现象并不均匀一致, 并且电解终点在 $Q^*=1.7$ 之后出现; 而当流速控制在 40 L·h⁻¹ 以下时, 实验能得到较好的结果, 装置内上下层电极上的析氢现象均匀一致, 并且电解终点在 $Q^*=1.4\sim 1.5$ 时出现, 电流效率可以达到 45%~50%, 从电解能耗方面考虑可以节约大量的电能。然而过低的流速又会影响电极表面物料的传质扩散和热量交换, 因此实验中电解液循环的流速选择为 20 L·h⁻¹。

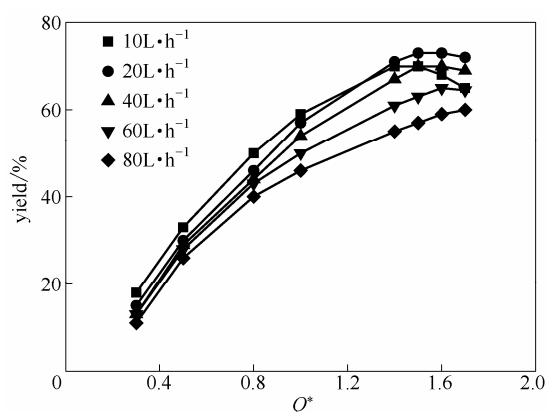


图 12 流速对茴香醛二甲基缩醛收率的影响

Fig.12 Variation of yield of *p*-MBDMA with different flow rates [The used electrolytic cell has nine reaction gaps ($k=9$);

0.8 mol·L⁻¹ *p*-MT; 1.0% (mass) CH₃—C₆H₄SO₃Na as supporting electrolyte; 800 ml methanol as solvent; temperature: 40℃; change current density from 3.0 A·dm⁻² to 2.0 A·dm⁻² at $Q^*=0.8$]

2.8 其他因素对电解性能的影响

p-MBDMA 在酸性条件下极易发生水解反应生成 *p*-AH, 在电解时应确保反应装置的干燥、反应物的无水, 电解结束后应避免用含水的溶剂对装置进行冲洗。另外适量地加入某些有机碱, 如 2,6-二甲基吡啶, 可以防止反应后期副反应的发生^[38-39]。

2,6-二甲基吡啶的氧化电位在 1.4 V, 介于 *p*-MT 和 *p*-MBDMA 之间, 当电解体系中 *p*-MT 浓度降至足够低时, 将发生 2,6-二甲基吡啶的氧化反应, 从而能有效抑制 *p*-MBDMA 氧化生成 *p*-MBTMA。过剩的 2,6-二甲基吡啶可在产物分离过程中回收循环使用。

3 结 论

实验采用一种准毛细间隙反应器电氧化茴香醛合成茴香醛二甲基缩醛, 该反应器对于大多数电化学反应合成具有通用性。采用恒电流电解技术考察了阳极材料、支持电解质、电流密度等因素对电解性能的影响。通过大量实验得出优化条件: 茴香醛的浓度为 0.8~1.0 mol·L⁻¹, 对甲基苯磺酸钠的质量分数为 1.0%, 甲醇作为溶剂, 采用石墨为阳极, 加入质量分数为 0.5% 的 2,6-二甲基吡啶为添加剂, 在通电量 Q^* 为 0.8 时将电流密度由 3.0 A·dm⁻² 降低至 2.0 A·dm⁻² 继续电解, 循环液流量设置为 20 L·h⁻¹, 温度 40℃。当电解通电量 Q^* 至 1.5 时, 反应达到终点, 经液相分析 *p*-MBDMA 的收率为 75%, 电流效率 47%。此方法为我国电化学生成 *p*-MBDMA 实现工业化提供了重要依据。

References

- [1] Cai Jun (蔡军), Nie Qin (聂勤). Study on synthesis of anisaldehyde [J]. *Flavour Fragrance Cosmetics* (香料香精化妆品), 2005 (2): 21-22
- [2] Yi Fengping (易封萍), Mao Haihang (毛海航). Technology of Synthetic Perfumery (合成香料工艺学) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007: 193-203
- [3] Hoormann D, Kubon C, Jörissen J, Kröner L, Pütter H. Analysis and minimization of cell voltage in electro-organic syntheses using the solid polymer electrolyte technology [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 507 (2): 215-225
- [4] Meng Qi (孟启), Jiang Weihua (蒋卫华), Xi Haitao (席海涛), Jiang Yan (姜艳), Sun Xiaoqiang (孙小强). Synthesis of anisic aldehyde 1,2-propylene glycol acetal catalyzed by HZSM-5 [J]. *Speciality Petrochemicals* (精细石油化工), 2009, 26 (2): 24-27
- [5] Niu Meiju (牛梅菊), Yin Handong (尹汉东). The synthesis of acetal compounds [J]. *Journal of Nanchang University: Natural Science* (南昌大学学报: 理科版), 2005, 29 (3): 275-277
- [6] Tian Zhixin (田志新), Gong Jian (龚健), Li Juren (李菊仁). Niobic acid catalysis in acetal reaction [J]. *Speciality Petrochemicals* (精细石油化工), 2000 (2): 23-25
- [7] Ma Chun'an (马淳安), Xu Yinghua (徐颖华), Chu Youqun (褚有群), Mao Xinbiao (毛信表), Zhao Fengming (赵峰鸣), Zhu Yinghong (朱英红). Electrochemical synthesis of 3,6-dichloropicolinic acid and its industrialization [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, 61 (3): 699-703
- [8] Ma Chun'an (马淳安), Chu Chengpu (储诚普), Xu Yinghua (徐颖华), Zhang Hong (张虹). Synthesis of 3,6-dichloropicolinic acid

- [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62** (9): 2398-2405
- [9] Fioshin M Ya, Mirkind L A, Zhurinov M Zh. Electrochemical alkoxylation of organic compounds [J]. *Russian Chemical Reviews*, 1973, **42** (4): 293-302
- [10] Dieter Degner, Heinz Hannebaum, Hardo Siegel, Walter Gramlich. Preparation of benzaldehyde dialkyl acetals[P]: US, 4539081. 1985-09-03
- [11] Michael A Matthews. Green electrochemistry. Examples and challenges [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2001, **73** (8): 1305-1308
- [12] Anis Attour, Sabine Rode, Athanassios Ziogas, Michael Matlosz, Francois Lapicque. A thin-gap cell for selective oxidation of 4-methylanisole to 4-methoxy-benzaldehyde-dimethylacetal [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, **38** (3): 339-347
- [13] Dirk Hoormann, Jakob Jörissen, Hermann Pütter. Elektrochemische Verfahren-Neuentwicklungen und Tendenzen [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2005, **77** (9): 1363-1376
- [14] Zhu Yinghong (朱英红), Zeng Hongyan (曾红燕), Li Shanshan (李珊珊), Lu Zaixiang (陆在祥), Ma Chun'an (马淳安). Electrochemical oxidation of *p*-methoxy toluene in BMIMBF₄ ionic liquid [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2012, **28** (2): 421-426
- [15] Yang Aiyun (杨爱云), Liu Shirong (刘士荣), Cao Guangming (曹光明). Synthesis of anisaldehyde by electrooxidation(I) [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 1995, **3** (2): 147-153
- [16] Wu Lingling (吴玲玲), Zhu Yinghong (朱英红), Li Shanshan (李珊珊), Zeng Hongyan (曾红燕), Ma Chun'an (马淳安). Study on the direct electro-oxidation of anisaldehyde [J]. *Electrochemistry* (电化学), 2011, **17** (2): 227-230
- [17] Deng Weiling (邓为玲), Liu Hongzheng (刘洪正), Yang Yuantian (杨元田), Wang Guangxin (王光信). Electrosynthesis of anisaldehyde [J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 1999, **16** (4): 29-31
- [18] Chu Daobao (褚道葆), Lin Changjian (林昌健), Lin Huashui (林华水), Tan Janguang (谭建光). A study on heterogeneous indirect electrosynthesis of benzaldehyde [J]. *Electrochemistry* (电化学), 1998, **4** (1): 54-59
- [19] Qian Haiyan (钱海燕), Zeng Yue (曾跃), Li Yuandong (李源栋). Indirect electrochemical oxidation of anethole to anisaldehyde [J]. *Applied Chemical Industry* (应用化工), 2009, **38** (4): 477-482
- [20] Gu Dengping (顾登平), Hu Ruisheng (胡瑞省), Liu Xin (刘欣), Zhang Yuanjing (张元静). Pilot-plant test for synthesis of anisaldehyde by indirect electrooxidation [J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2004, **21** (1): 53-54
- [21] Beck F, Guthke H. Entwicklung neuer zellen für elektro-organische synthesen [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1969, **41** (17): 943-950
- [22] Küpper M, Hessel V, Löwe H, Stark W, Kinkel J, Michel M, Schmidt-Traub H. Micro reactor for electroorganic synthesis in the simulated moving bed-reaction and separation environment [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, **48** (20): 2889-2896
- [23] Sabine Rode, Anis Attour, François Lapicque, Michael Matlosz. Thin-gap single-pass high conversion reactor for organic electrosynthesis(I): Model development [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155** (12): E193-E200
- [24] Anis Attour, Sabine Rode, François Lapicque, Athanassios Ziogas, Michael Matlosz. Thin-gap single-pass high conversion reactor for organic electrosynthesis(II): Application to the anodic methoxylation of 4-methoxytoluene [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, **155** (12): E201-E206
- [25] Ziogas A, Kolb G, O'Connell M, Attour A, Lapicque F, Matlosz M, Rode S. Electrochemical microstructured reactors: design and application in organic synthesis [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, **39** (12): 2297-2313
- [26] Zhou Qiaoling (周巧玲), Wang Ming (王明), Xu Yinghua (徐颖华), Ma Chun'an (马淳安), Liu Wenhan (刘文涵). Indirect determination of anisaldehyde dimethyl acetal in the process of electrochemical oxidation synthesis by HPLC [J]. *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), 2013, **32** (5): 639-642
- [27] Bystron T, Hasnik Z, Bouzek K. The role of the supporting electrolyte in the electrochemical methoxylation of 4-methylanisole [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, **156** (12): E179-E186
- [28] Anis Attour, Sabine Rode, Tomas Bystron, Michael Matlosz, François Lapicque. Oxidation kinetics of 4-methylanisole in methanol solution at carbon electrodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, **37** (7): 861-870
- [29] Ma Chun'an (马淳安), Wang Xiaojun (王晓军), Li Meichao (李美超), Tang Junyan (汤俊艳). Electrochemical reduction of *m*-nitrobenzoic acid in sulfuric acid [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)* (化工学报), 2007, **58** (1): 260-264
- [30] Kreysa G, Medin H. Indirect electrosynthesis of *p*-methoxybenzaldehyde [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1986, **16** (5): 757-767
- [31] Li Zelin (李则林), Zhang Yongkang (张永康), Cheng Jieping (成阶平). Synthesis of anisaldehyde from the electrooxidation of anethole [J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 1995, **12** (1): 16-18
- [32] Feng Baicheng (冯柏成), Guan Xianwen (管宪文), Wang Guangxin (王光信). Application of dimensionally stable anodes in electro-synthesis of adiponitrile [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, **61** (S1): 68-71
- [33] Ma Chun'an (马淳安), Qiu Zhijun (邱志军), Zhao Fengming (赵峰鸣), Zhu Xiushan (朱秀山), Chu Youqun (褚有群). Oxygen evolution properties of titanium-base IrO₂+SnO₂ electrode and application in electrolytic synthesis succinic acid [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62** (11): 3222-3227
- [34] Sasakil K, Urata H, Uneyama K, Nagaura S. Anodic methoxylation of alkylbenzenes [J]. *Electrochimica Acta*, 1967, **12** (2): 137-146
- [35] Michael P Capparelli, Richard E DeSchepper, John S Swenton. Structural and solvent/electrolyte effects on the selectivity and efficiency of the anodic oxidation of para-substituted aromatic esters. An efficient route to quinol ether ketals and quinol ethers [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1987, **52** (22): 4953-4961
- [36] Ogibin Yu N, Ilovaisky A I, Merkulova V M, Nikishin G I. Direct anodic oxidation of *p*-methoxytoluene in methanol. The effect of electrolysis conditions [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1995, **44** (3): 507-510
- [37] Küpper M, Hessel V, Löwe H, Stark W, Kinkel J, Michel M, Schmidt-Traub H. Micro reactor for electroorganic synthesis in the simulated moving bed-reaction and separation environment [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, **48** (22): 2889-2896
- [38] Wendt H, Bitterlich S. Anodic synthesis of benzaldehydes(I): Voltammetry of the anodic oxidation of toluenes in non-aqueous solutions [J]. *Electrochimica Acta*, 1992, **37** (11): 1951-1958
- [39] Wendt H, Bitterlich S, Lodowicks E, Liu Z. Anodic synthesis of benzaldehydes(II): Optimization of the direct anodic oxidation of toluenes in methanol and ethanol [J]. *Electrochimica Acta*, 1992, **37** (11): 1959-1969