

Электросинтез

Единственный путь, ведущий к знанию, –
это деятельность.

Б. Шоу

Электросинтез

- **ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ** (электрохимический синтез), способ получения химических соединений в процессе электролиза.
- В качестве **анодов** обычно используют оксиды Pb(IV), Ni, Mn(IV) и др. металлов, благородные металлы (Pt, Ir, Ru), графит и его модификации (стеклоуглерод, пирографит).
- **Катодами** чаще всего служат Pb, Hg, Cu, Zn, Ni, Fe или др. металлы.
- Исходное вещество растворяют в полярном растворителе (вода, низшие алифатические спирты, ацетонитрил, ДМФА, диоксан).
- Наиболее эффективны процессы электросинтеза, если молекулы исходного вещества диссоциируют в растворе на ионы, а также если исходное вещество - органическое соединение, в молекулах которого имеются полярные функциональные группы.
- Если исходное вещество не является электролитом, необходимо добавление вещества, придающего системе электропроводящие свойства, но не участвующего в электродном процессе (фоновый электролит).
- Если исходное вещество не растворяется в используемом полярном растворителе (напр., в воде), вводят дополнительный соразтворитель - вещество, растворимое в воде и растворяющее исходное вещество.
- Этот прием часто используют при электросинтезе органических веществ.

Электросинтез

- Основные характеристики промышленного электросинтеза следующие:
- 1) токовая нагрузка на электролизер. Для биполярных электролизеров различают линейную нагрузку $I_{\text{л}}$ - ток в А, который подводится к электролизеру, и эквивалентную нагрузку $I_{\text{л}} \cdot n$ - н, где n - число электродов. Эквивалентная нагрузка определяет производительность электролизера. максимальная токовая нагрузка в промышленных электролизерах редко превышает 50 кА.
- 2) Напряжение - разность электрических потенциалов, прикладываемая к клеммам электролизера. Общее напряжение при электросинтезе складывается из падения напряжения в электродах и токоподводящих шинах; теоретического напряжения разложения для данной электрохимической системы, равного алгебраической разности равновесных потенциалов анода и катода, рассчитываемых по уравнению Нернста; перенапряжения; падения напряжения из-за внутреннего сопротивления электролита (гл. обр. в слое между электродами) и падения напряжения на диафрагме, разделяющей катодное и анодное пространства.

Электросинтез

- 3) Плотность тока. Электродная плотность тока выражается отношением тока к площади поверхности контакта электрода с электролитом, на которой происходит электродный процесс (измеряется в A/m^2). Промышленный электросинтез ведется при плотностях тока от 500 до 3000 A/cm^2 . Объемная плотность тока измеряется в А на 1 л раствора электролита и характеризуется совершенством конструкции электролизера.
- 4) Выход по току (в %) характеризует долю тока, которая расходуется на получение целевого продукта.
- 5) Коэффициент полезного использования электроэнергии - отношение теоретически необходимого количества электроэнергии для получения единицы массы вещества к практически затраченному,
- Теоретически необходимое кол-во электроэнергии W_0 равно энергии, которую нужно затратить при протекании электросинтеза со 100%-ным выходом по току при напряжении, равном напряжению разложения.

Электросинтез

- **Электросинтез неорганических веществ.** Промышленное получение неорганических окислителей основано главным образом на анодном процессе (электроокислении), катодные процессы находят ограниченное применение.
- Анодные процессы проводят, как правило, в бездиафрагменных электролизерах, используя в качестве катодов сталь. Для подавления нежелательных процессов восстановления в раствор добавляют дихромат натрия; образующаяся на катоде хромит-хроматная пленка предотвращает восстановительные процессы.
- В промышленности применяют электросинтез для получения надсерной (пероксодисерной) кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ее солей - персульфатов; способ основан на электроокислении серной кислоты и сульфатов. Надсерная кислота и некоторые ее соли используются в производстве пероксида водорода.
- Перманганат калия KMnO_4 получают электроокислением манганата K_2MnO_4 или анодным растворением сплава Mn с Fe - ферромарганца. Диоксид марганца MnO_2 в значит. масштабах производится электролизом сернокислых растворов сульфата марганца MnSO_4 . Путем электроокисления синтезируют кислородсодержащие соединения хлора в различных степенях окисления и др. продукты.

Электросинтез

- Технические характеристики наиболее важных процессов неорганического электросинтеза представлены в табл. 1.

Продукт	Исходное в-во (его содержание в р-ре, г/л)	Электроды		Условия электролиза			Выход по току, %	Расход энергии, кВт х ч/кг
		анод	катод	плотн. тока, кА/м ²	напряжение, В	т-ра, °С		
Гипохлорит натрия NaClO	NaCl (50-100), Na ₂ Cr ₂ O ₇ (4-10)	ОРТА*	Нержавеющая сталь	2,0	1,6	15-25	До 98	—
Хлорат натрия NaClO ₃	NaCl (280), Na ₂ Cr ₂ O ₇ (3-6)	PbO ₂	Сталь-3**	До 3,5	—	70-80	94-96	6,0-7,3
Перхлорат натрия NaClO ₄	NaClO ₃ (700), Na ₂ Cr ₂ O ₇ (5)	PbO ₂	Нержавеющая сталь	2,5	2,1	35-60	85-97	3,3-4,2
Хлорная к-та HClO ₄	HCl (3-5), HClO ₄ (40)	Pt	Нержавеющая сталь	2,5	8,0	-20	80-85	4,7
Пероксодисерная к-та H ₂ S ₂ O ₈	H ₂ SO ₄ (500-600)	Pt	Нержавеющая сталь	5-10	3,0-3,3	15-17	70-75	3,7-4,2
Пероксоборат NaH ₂ BO ₄	Бура (40), Na ₂ CO ₃ (130), NaHCO ₃ (15-20)	Pt	Ni	5-6	4-6	10-12	55-60	
Перманганат калия KMnO ₄	K ₂ MnO ₄ (140), KMnO ₄ (90), K ₂ CO ₃ (40)	Ni	Нержавеющая сталь	0,9	2,6-3,0	50-60	83	~
То же	KOH (250)	Mn(Fe)	Нержавеющая сталь	1,5-4,5	—	15-30	50	—
Диоксид марганца MnO ₂	MnSO ₄ (350), H ₂ SO ₄ (200)	Pb	Pb	750	2,5-3,0	20-25	90-94	—

* Оксидный рутениево-титановый анод. ** Содержит 0,3% углерода.

Электросинтез

- **Электросинтез органических веществ.** В органическом электросинтезе различают процессы прямые и непрямые.
- В прямых процессах протекает обмен электронами между органическим веществом и электродом с образованием промежуточных ион-радикалов или свободных радикалов, которые вступают в различные химические процессы.
- На катоде органическое вещество присоединяет электроны, образуя анионы. Если вещество содержит кратную связь, последняя разрывается с образованием анион-радикалов. Эти частицы способны взаимодействовать с протонами, образуя продукты гидрирования, а также димеризоваться и реагировать с нуклеофильными реагентами.
- Практически те же типы реакций протекают и на аноде, только первичным процессом является отдача электронов, приводящая к возникновению катионов и катион-радикалов, которые взаимодействуют друг с другом (димеризация), с растворителем (анодное замещение) или с присутствующими в растворе электрохимически неактивными веществами (реакции сочетания).

Электросинтез

- Молекулы органических соединений во многих случаях не обладают достаточной реакционной способностью и не вступают в реакции на электродах.
- Электросинтез с участием таких веществ проводят т.наз. непрямым электровосстановлением или электроокислением, осуществляемыми в объеме раствора в присутствии катализаторов-переносчиков (медиаторов) - солей переходных металлов, кислородсодержащих анионов. Роль электролиза в данном случае сводится к регенерации на электродах хим. восстановителя или окислителя, которые превращают исходное вещество в целевой продукт.
- Основные процессы органического электросинтеза и их технические характеристики представлены в табл. 2.
- Органический электросинтез наиболее целесообразен для организации малотоннажных производств (фармацевтических препаратов, душистых веществ, химикатов для фотографии и др.).

Электросинтез

Продукт	Исходное в-во	Состав электролита (концентрация, г/л)	Электроды		Условия электролиза			Выход по току, %	Тип электролизера; материал диафрагмы
			анод	катод	плоти. кА/м ²	напряжение, В	т-ра, °С		
Адиподинитрил	Акрилонитрил	Соль Макки* (350)	Pb/Ag	Pb	2,5-10,0	8-15	20-30	90-93	Фильтр-прессный; сульфированный полистирол
То же	Акрилонитрил	K ₂ HPO ₄ (100), [(C ₂ H ₅) ₄ N] ₃ PO ₄ (5)	Fe ₃ O ₄	Графит	0,6	3-4	8-10	85-90	Ящичный; без диафрагмы
Тетраэтилсвинец	Этилмагнийхлорид	C ₂ H ₅ Cl (50), (C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂) ₂ O (400)	Pb	Сталь-3	0,3	15-30	30-40	100	Кожухотрубный; полиэтилен
Себациновая к-та	Монометил адипинат	CH ₃ O ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ H(340), CH ₃ O ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ Na (30), CH ₃ OH (62)	Ti/Pt	Сталь-3	4,0-6,0	12-18	60	75	Кожухотрубный; без диафрагмы
Салициловый альдегид	Салициловая к-та	Na ₂ SO ₄ (120), H ₃ PO ₄ (120), NaHSO ₃ (3)	Pb/Ag	Cu/Ag	1,5	13-15	15	45-55	Ящичный; пористая резина
Диацетокетогулоновая к-та	Диацетонсорбоза	NaOH (30)	Ni	Нержавеющая сталь	1,0	3-6	55-70	94	Фильтр-прессный; без диафрагмы
Глюконат кальция	Глюкоза	CaCO ₃ (50), NaBr (20)	Графит	Ni	0,5	5-8	35	80-90	Ящичный; без диафрагмы
п-Амннофенол	Нитробензол	H ₂ SO ₄ (300)	Pb/Ag	Монель-металл	2,0	3,8-4,6	25	73	Ящичный; керамика
Трифторуксусная к-та	Ацетил фторид	KF (50), HF (940)	Ni	Fe	4-6	0,6-0,3	5-15	85	Ящичный; без диафрагмы

* Метилтриэтиламмониевая соль п-толуолсульфокислоты.