

TỔNG HỢP HỮU CƠ ĐIỆN HÓA

I. Giới thiệu chung

- Hiện nay có hàng chục nghìn phản ứng tổng hợp hữu cơ được thực hiện bằng phương pháp điện hóa.
- Sản lượng chất hữu cơ rất khác nhau:
 - các chất s/x với SL lớn thường đơn giản, phân tử lượng thấp, đa số được s/x bằng cracking dầu mỏ (xúc tác pha khí, công nghệ ống nóng,...) – công nghệ ổn định và rẻ tiền.
 - những chất HC SL thấp thường có phân tử lớn, phức tạp, nhiều nhóm chức, chuyên dụng – là sp của chuỗi nhiều pứ nối tiếp nhau → vai trò của điện hóa.
- Trong Lab mọi pứ HC có kèm sự trao đổi e^- đều có thể thực hiện bằng pp điện hóa,
- Trực tiếp và gián tiếp.
 - Có nhiều cách thức để đến sp, chọn lựa công nghệ, nguyên liệu đầu,... tùy theo tính kinh tế và yêu cầu của sp.

Ưu điểm

- phổ rộng các pứ oxy hóa và khử có thể thực hiện
- Nhiều tác nhân oxy hóa hay khử dùng trong tổng hợp HC bản thân được s/x = pp điện hóa : Na, K, Zn, Cl₂, Cr₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, ...
- Nếu xét riêng công đoạn pứ oxyhóa–khử thì ẽ là tác nhân oxyhóa–khử **re tiền nhất, linh hoạt và sẵn có**, có thể s/x điện = nhiều pp: nhiệt (dầu, khí, than), hạt nhân (rẽ), mặt trời, gió, thủy điện...
- Khác với đa số pứ oxyhóa–khử HC = pp hóa học, pứ đ/cực **an toàn hơn**: cháy, nổ, độc hại ...
- Có tính **chọn lọc**, sản phẩm **tinh khiết hơn** so với pp hóa học thông thường.
- dễ dàng điều khiển theo ý muốn

Nhược điểm

Dung môi :

Chất điện giải phụ

Hệ dung môi/chất điện ly: giá thành, xử lý,

Độ bền (tuổi thọ) của vật liệu điện cực, vách ngăn... trong hệ dung môi/chất điện ly.

Đánh giá 1 pứ điện tổng hợp HC

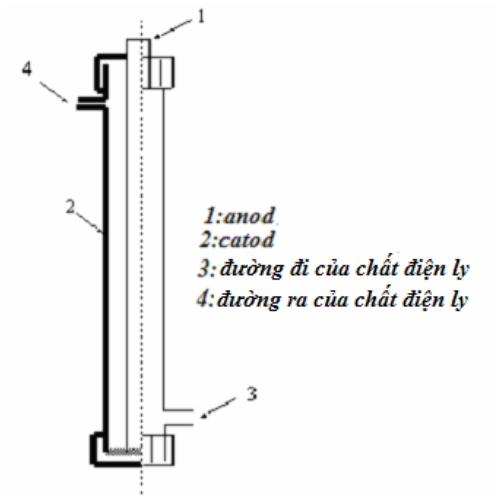
- Nguyên liệu đầu: sẵn có? , giá ?
- Năng suất (độ chuyển chất) cho sp mong muốn (đặc biệt khi NL đầu đắt)
- Dạng và lượng sp phụ - giảm độ tinh khiết của sp chính.
- Chí phí tách sp tinh khiết ra khỏi mt điện phân.
- Dòng cực đạl – liên quan SL, nồng độ (độ hòa tan) chất hoạt điện, đk chuyển chất,.....
- Tiêu thụ điện năng : không đáng kể.
- Phản ứng trên điện cực đối: lý tưởng là thu được sp trên cả 2 đ/c – rất khó khăn (cùng lúc cần đk thích hợp cho cả 2 pứ; khó khăn cách ly sp,...) → ***pứ trên điện cực đối không gây hại*** cho pứ chính.
- Tính bền hóa học và điện hóa của môi trường điện ly, các cấu thành...

Vậy tại sao THHCĐH chưa pt sâu rộng???

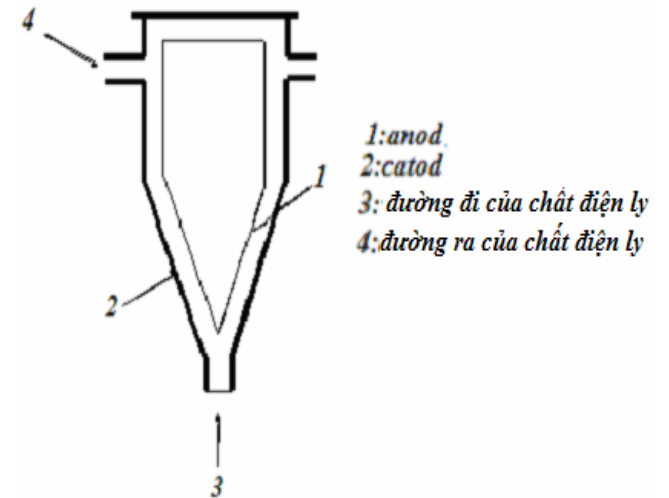
- quá trình phức tạp, và pứ đ/cực chỉ là 1 giai đoạn
- phụ thuộc nhiều thông số
- giới hạn của chuyên gia
- thường chỉ được quan tâm khi các pp hóa học cổ điển đã đầu hàng

Các thông số ảnh hưởng đến độ chọn lọc của sp

- Thế điện cực (tuy thế đ/c chỉ ảnh hưởng đến sp thu được trên đ/c).
- Vật liệu đ/cực
- Dung môi và chất điện giải nền: mang tính thỏa hiệp
- Nồng độ chất hoạt điện, có thể hệ nhũ tương.
- pH, các chất phụ gia, sp phụ, sp trên đ/cực đối, sp trung gian,...
- T° , p, ...
- Chế độ chuyển chất (i_d), thiết kế bể, . . .



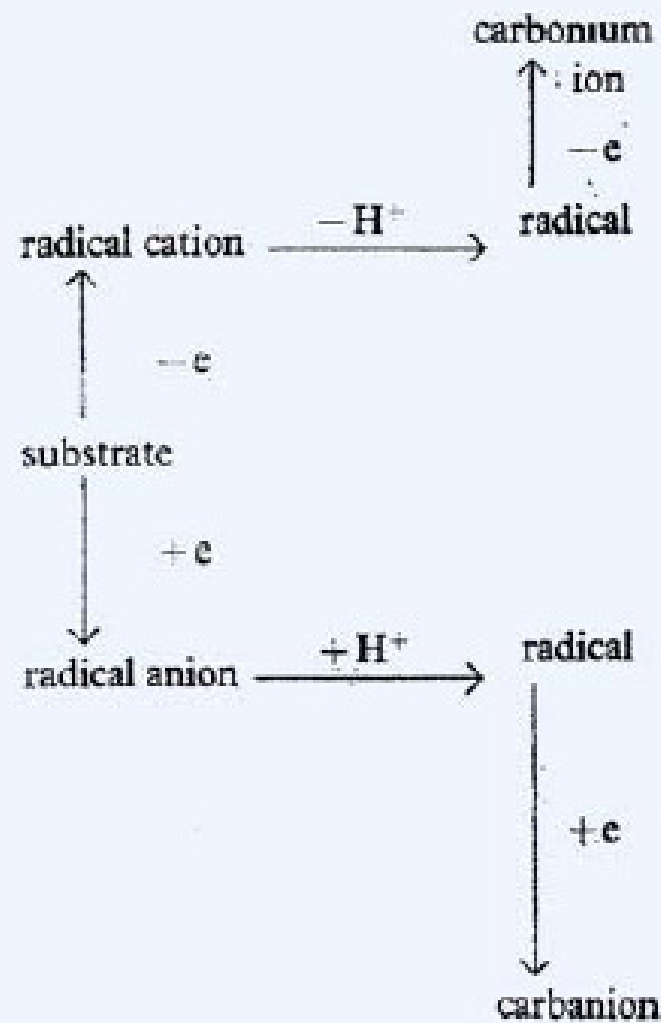
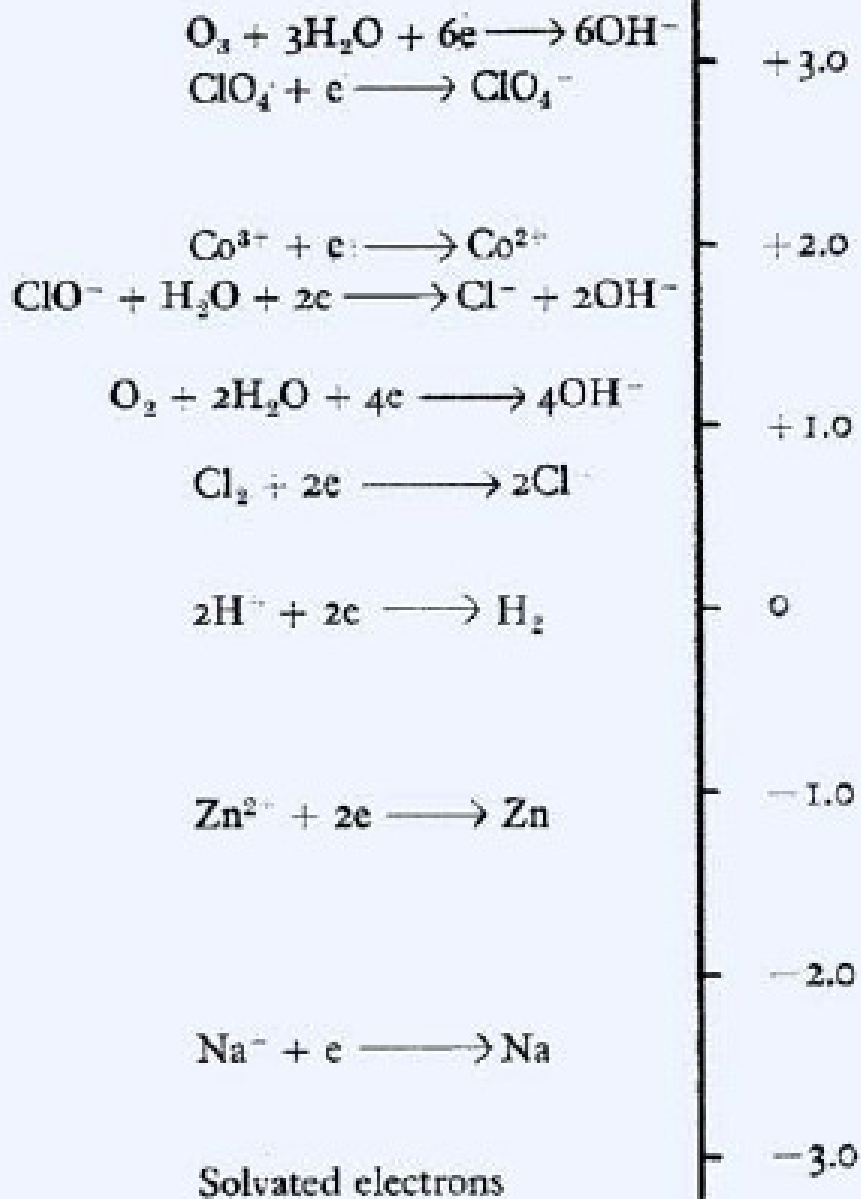
Bình điện phân dòng chảy hình V



Acetoin	Butanone	Đã thương mại hóa	BASF
Acetylenedicarboxylic Acid	1,4-Butynediol		BASF
Adipoin Dimethyl Acetal	Cyclohexanone		BASF
Adiponitrile	Acrylonitrile		Monsanto (Solutia), BASF, Asahi Chemical
4-Aminomethylpyridine	4-Cyanopyridine		Reilly Tar
Anthraquinone	Anthracene		L. B. Holliday, ECRC
Azobenzene	Nitrobenzene		?
Bleached Montan Wax	Raw Montan Wax		Hoechst
Calcium Gluconate	Glucose		Sandoz, India
Calcium lactobionate	Lactose		Sandoz, India
S-Carbomethoxymethylcysteine	Cysteine + Chloroacetic Acid		Spain
L-Cysteine	L-Cystine		Several
Diacetone-2-ketogulonic Acid	Diacetone-L-sorbose		Hoffman-LaRoche
Dialdehyde Starch	Starch		India, Others
1,4-Dihydronaphthalene	Naphthalene		Hoechst
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran	Furan		BASF
2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuryl-1-ethanol	Furfuryl-1-ethanol		Otsuka
Dimethylsebacate	Monomethyladipate		Asahi Chemical
Gluconic Acid	Glucose		Sandoz, India
Hexafluoropropyleneoxide	Hexafluoropropylene		Hoechst
m-Hydroxybenzyl Alcohol	m-Hydroxybenzoic Acid		Otsuka
Mucic Acid	Galacturonic Acid		EDF
Perfluorinated hydrocarbons	Alkyl substrates		3M, Bayer, Hoechst
Phthalide + t-Butylbenzaldehyde Acetal	Dimethyl Phthalate + t-Butyltoluene		BASF
p-Methoxybenzaldehyde	p-Methoxytoluene		BASF
Polysilanes	Chlorosilanes		Osaka Gas
p-t-Butylbenzaldehyde	p-t-Butyltoluene		BASF, Givaudan
Salicylic Aldehyde	o-Hydroxybenzoic Acid		India
Succinic Acid	Maleic Acid		CERCI, India
3,4,5-Trimethoxybenzaldehyde	3,4,5-Trimethoxytoluene		Otsuka Chemical
3,4,5-Trimethoxytolyl Alcohol	3,4,5-Trimethoxytoluene		Otsuka Chemical

P
I
L
O
T

1-Acetoxy-naphthalene	Naphthalene	BASF
Acetylenedicarboxylic Acid	2-Butyne-1,4-diol	BASF
2-Aminobenzyl Alcohol	Anthranilic Acid	BASF
Anthraquinone	Naphthalene, Butadiene	Hydro Quebec
Arabinose	Gluconate	Electrosynthesis Co.
1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid	Dimethyl Maleate	Monsanto
Ceftibuten	Cephalosporin C	Electrosynthesis Co., Schering Plough
3,6-Dichloropicolinic Acid	3,4,5,6-tetrachloro-picolinic Acid	Dow
Ditolyliodonium Salts	p-Iodotoluene, Toluene	Eastman Chemical, Electrosynthesis Co.
Ethylene Glycol	Formaldehyde	Electrosynthesis Co.
Glyoxylic Acid	Oxalic Acid	Rhone Poulenc, Steetley
Hydroxymethylbenzoic Acid	Dimethyl Terephthalate	Hoechst
Monochloroacetic Acid	Tri- and dichloroacetic Acid	Hoechst
Nitrobenzene	p-Aminophenol	India, Monsanto
5-Nitronaphthoquinone	1-Nitronaphthalene	Hydro Quebec
Partially Fluorinated Hydrocarbons	Alkanes and Alkenes	Phillips Petroleum
Pinacol	Acetone	BASF, Diamond Shamrock
Propiolic Acid	Propargyl Alcohol	BASF
Propylene Oxide	Propylene	Kellog, Shell
Substituted Benzaldehydes	Substituted Toluenes	Hydro Quebec, W.R. Grace



Yêu cầu đối với Dung môi

- ✓ Hòa tan tốt chất phản ứng và chất điện giải nền
- ✓ Hòa tan tốt sản phẩm của phản ứng. Tuy nhiên, đôi khi sản phẩm không hòa tan hoặc kết tủa trên điện cực lại có lợi hơn.
- ✓ Hằng số điện môi $\sim 10 \div 80$: cho chất nền phân ly và dung dịch dẫn điện
- ✓ Dung môi và chất điện giải nền phải trơ với tác chất và sản phẩm.
- ✓ Dung môi và chất điện giải nền phải hoặc không tham gia quá trình oxi hoá khử trên điện cực.
- ✓ Tách dễ dàng sản phẩm của quá trình điện hóa.
- ✓ Áp suất hơi bão hòa phải thấp tại nhiệt độ phản ứng để tránh tổn hao dung dịch.

Dung môi càng ít nhớt càng tốt.

Dung môi càng ít độc tính càng tốt

Dung môi thường dùng: dung môi phi proton và dung môi proton

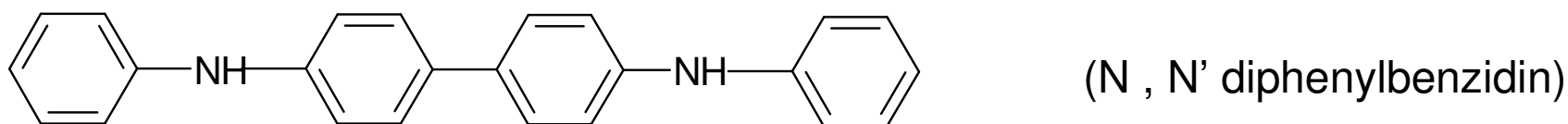
- Dung môi phi proton yếu như: DMF, acetonitril, TMU (tetra metilua), THF, DMFO.
- Dm proton: 1,1,1,3,3,3–hexafloropropan–2–ol $\text{CF}_3\text{CHOHCH}_3$

Dung môi ảnh hưởng đến động học phản ứng điện cực qua độ nhớt , và kích thước vỏ solvat của tiểu phân hoạt điện.

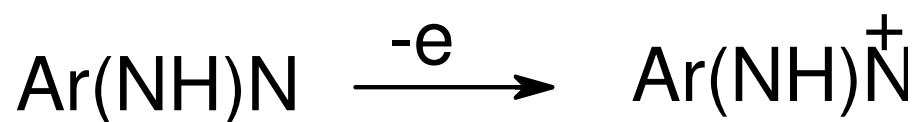
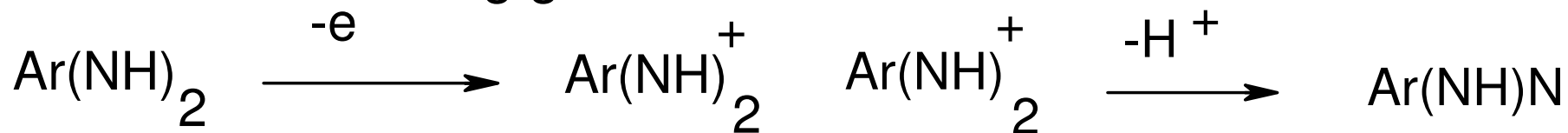
Sự thay đổi dung môi có thể thay đổi động học của phản ứng hóa học kèm theo.

Dung môi có thể tham gia phản ứng do: có thể là chất cho hay nhận các phần tử khác nhau

Td: pứ oxi hóa N,N diphenylbenzidin ($\text{Ar}(\text{NH})_2$) trong acetonitril tiến hành theo 2 giai đoạn, mỗi giai đoạn cho 1 \bar{e}



Nhưng trong DMSO $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (kiềm hơn) thì oxi hóa theo cơ chế ECE (Điện hóa—hóa học—điện hóa) do có mặt proton của radical – cation trung gian



II. Các quá trình điện cực khi điện phân chất hữu cơ

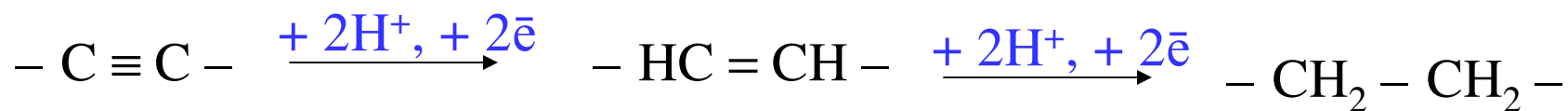
II.1. Phản ứng khử ở catod

II.1.1 Phản ứng khử liên kết bội

Hydro hóa các liên kết bội bằng cách chuyển trực tiếp điện tử đến các liên kết bội hay gián tiếp bằng pp điện xúc tác.

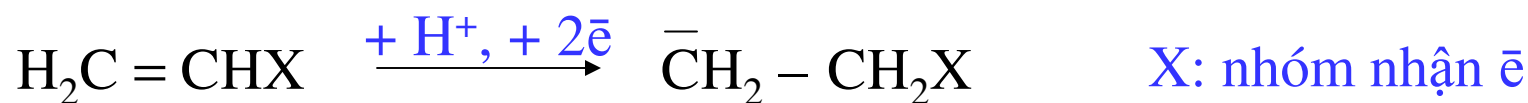
- Pp điện xúc tác: đầu tiên khử thoát hidro (mt axit: catod Pt, Pd hoạt hóa; mt kiềm : Ni), sau đó hidro hóa xúc tác các liên kết bội.

- Pp khử nối đôi trực tiếp: hình thành radical anion, radical anion phản ứng hóa học proton hóa tạo thành radical. Radical này tiếp tục tham gia phản ứng điện hóa tạo anion rồi tiếp tục proton hóa tạo dẫn xuất hidro.

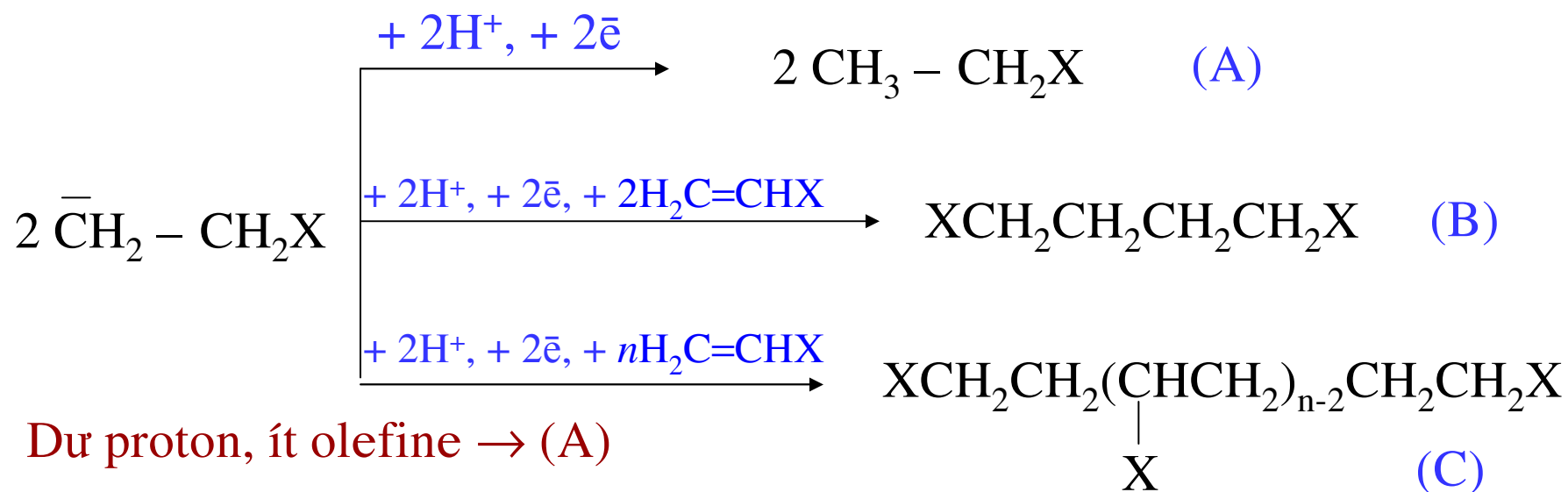


Điện cực: xốp (Pt hay Pd);

Nếu có nối đôi hoạt hóa → dễ tạo thành hydrodimer



Tùy đk điện phân, sản phẩm khác nhau:



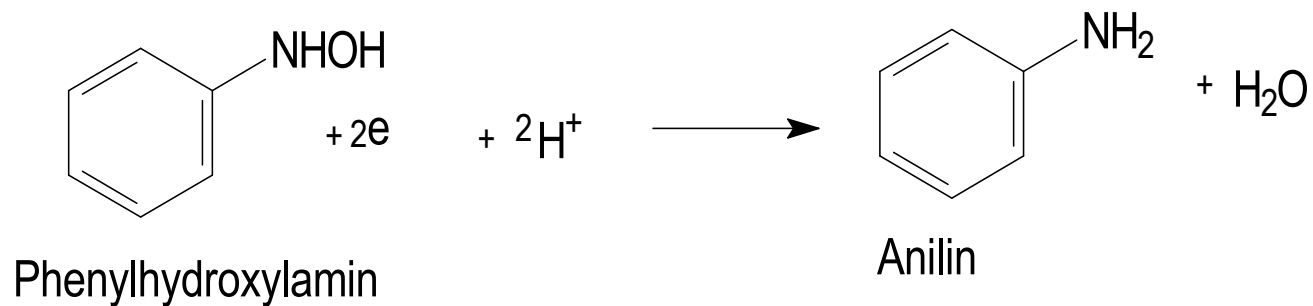
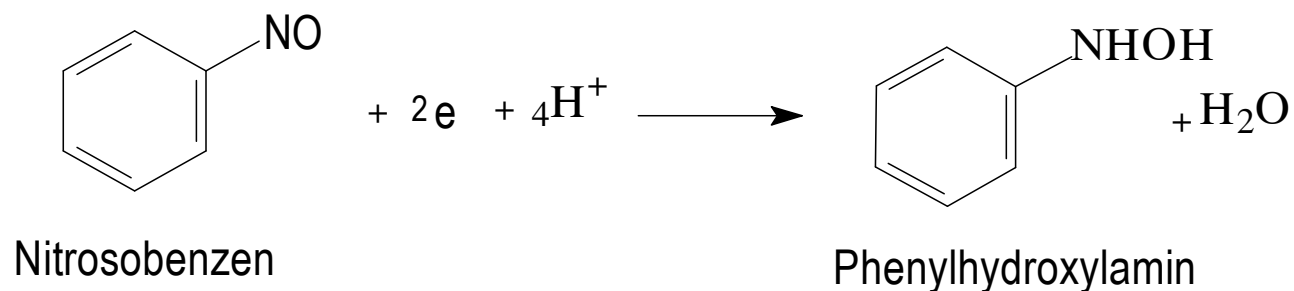
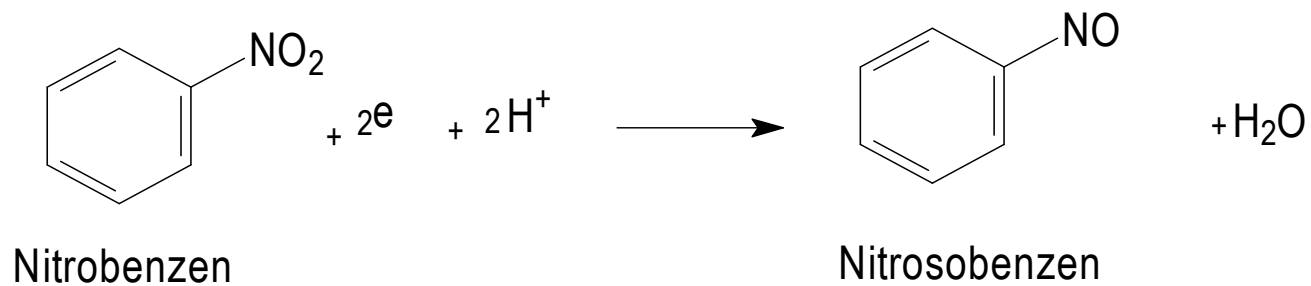
Dư proton, ít olefine → (A)

Đủ olefine → (B)

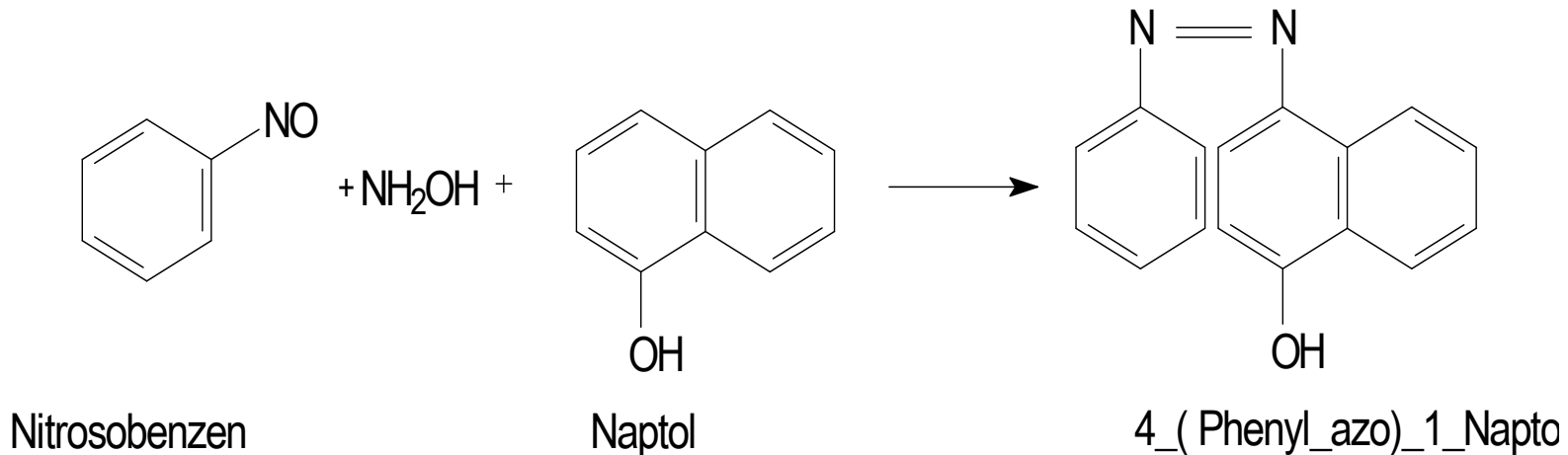
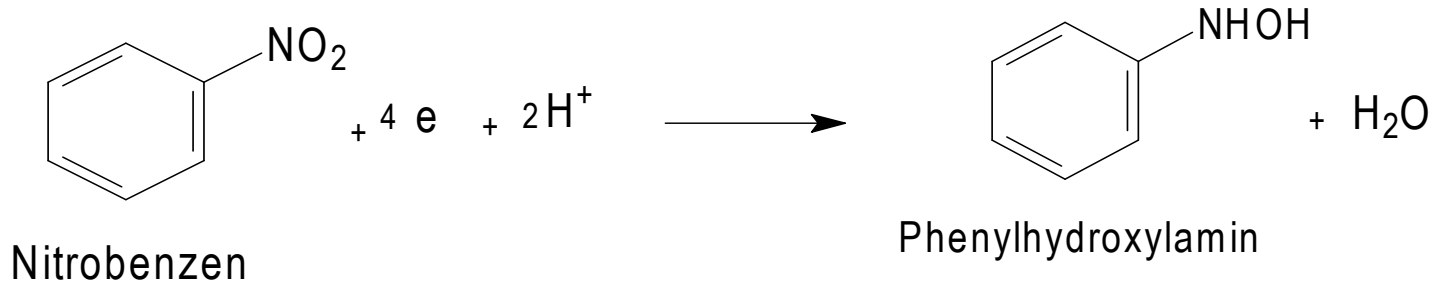
Thiếu chất cho proton → (C)

II.1.2. Phản ứng khử của hợp chất nitơ.

Khử $-\text{NO}_2$

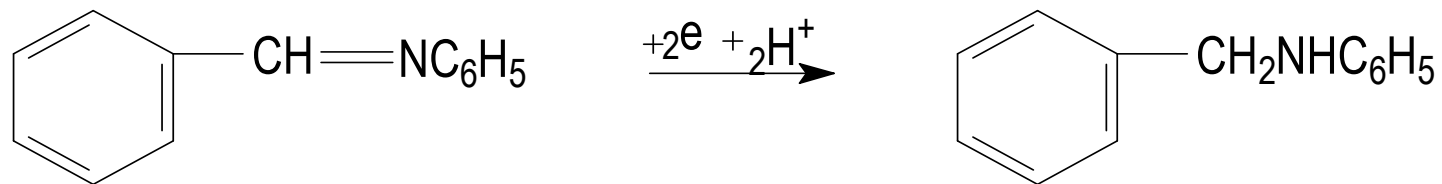


Khử nitrobenzen trong môi trường kiềm ở thế điện cực -0.98 V ; nếu hiện diện α -naptol và hydroxylamin \rightarrow 4-(phenyl_azo)_1_naptol.



1 trong các Sp phụ (benzidin) có khả năng gây ung thư

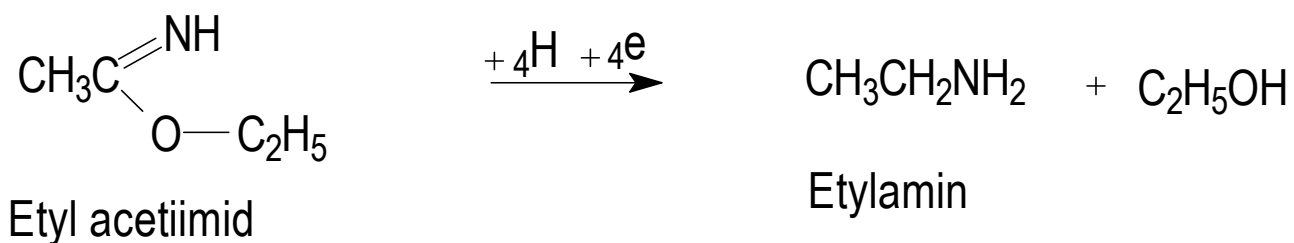
khử imin và imin ester



Benzalanilin

Benzylanilin

Catod : kim loại có quá thế hydro cao như Pb, Hg.

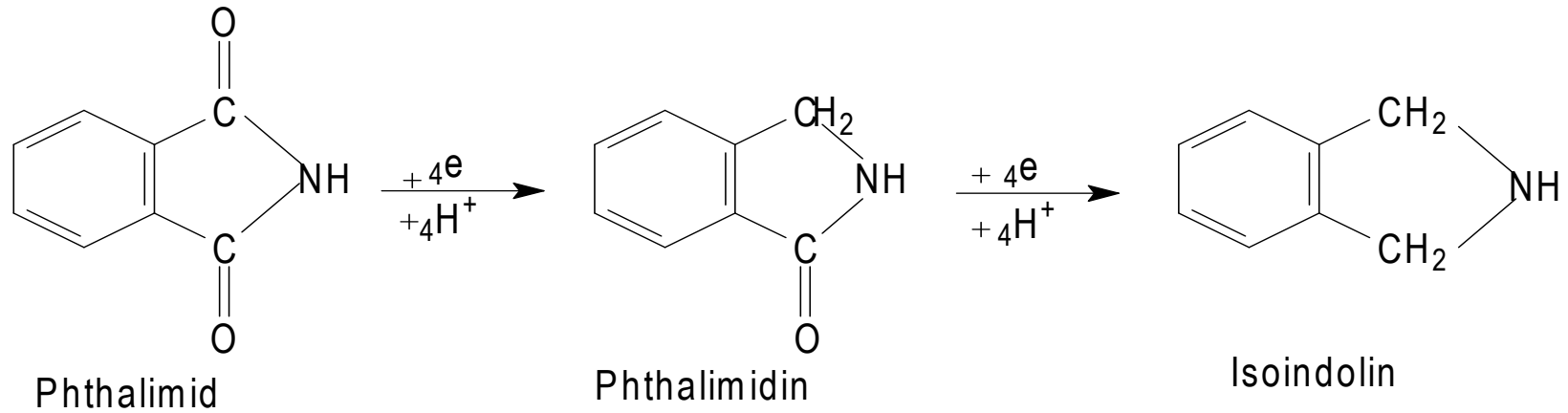


Etyl acetiimid

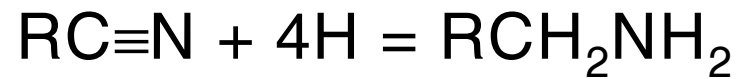
Etylamin

Môi trường H₂SO₄ 2 N và duy trì nhiệt độ 0°C.

Khử amid và imid.

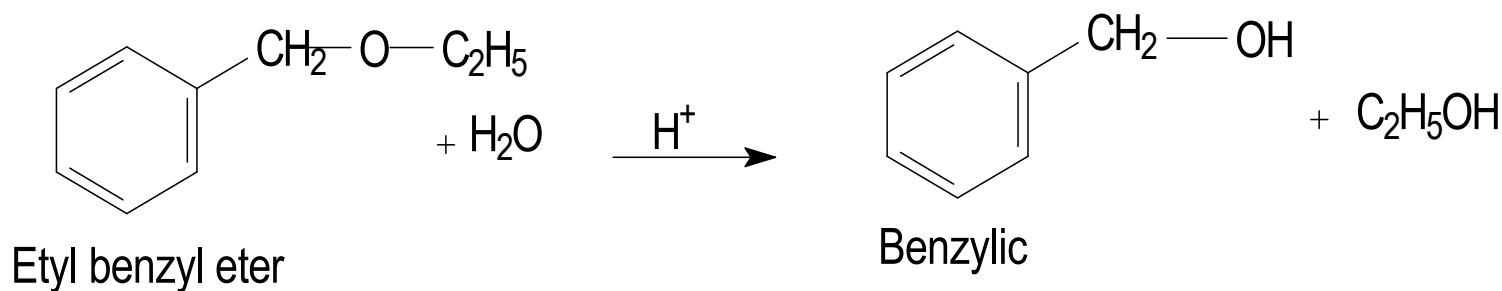
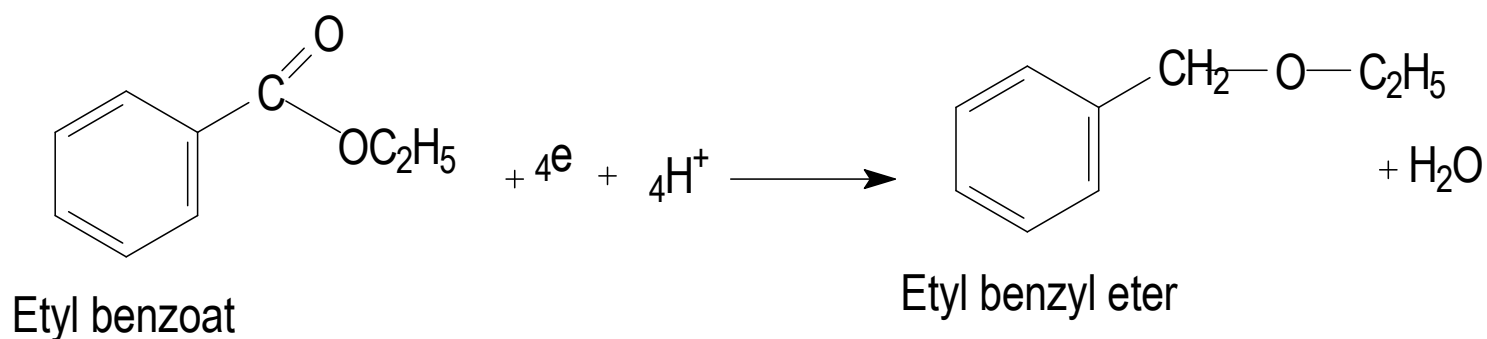


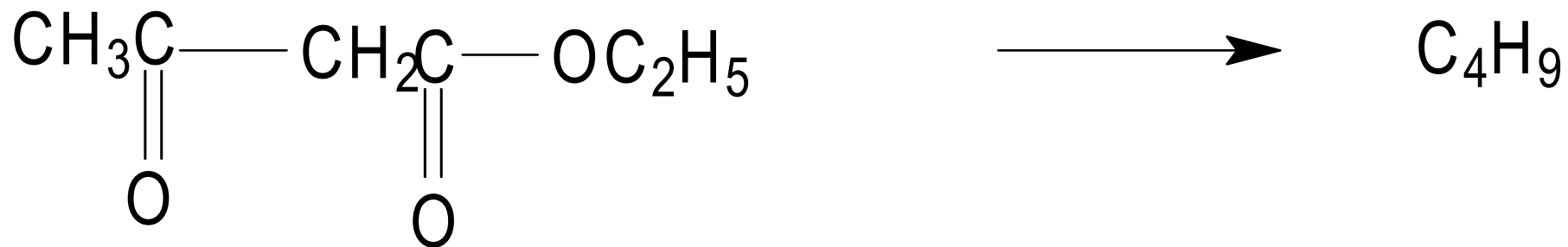
Khử nhóm nitrile:



II.1.3. Phản ứng khử của ester

Các hợp chất thơm eter và alcol thu được khi ester tham gia quá trình khử điện hóa học.



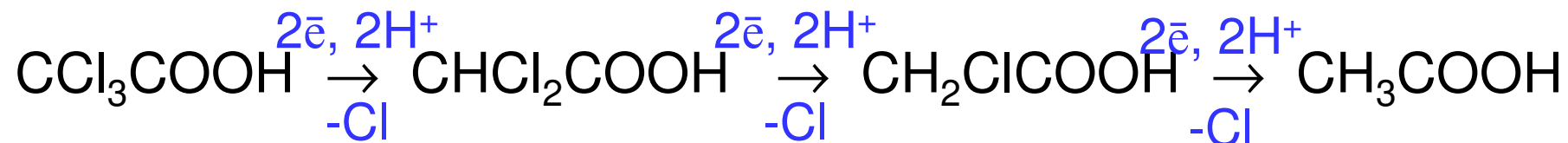


ethyl acetoacetat : catod Pb, dd điện ly H_2SO_4 và rượu

Khử nhóm acid sulfo vòng thơm



Tách halogen trên catod



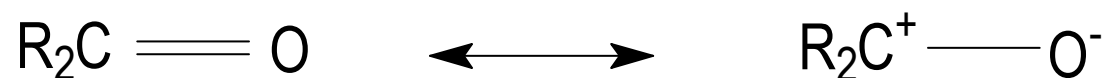
Kiểm soát thế, có thể dừng pứ ở giai đoạn bất kỳ

Mức độ dễ bị khử:



II.1.4. PHẢN ỨNG KHỬ CARBONYL

Nhóm carbonyl của các hợp chất hữu cơ andehit, xeton, axit là những nhóm có cực và có khả năng phân cực, nên dễ bị ảnh hưởng của điện trường:



Những hợp chất có công thức phân tử gần giống nhau: khả năng bị khử giảm dần như sau:

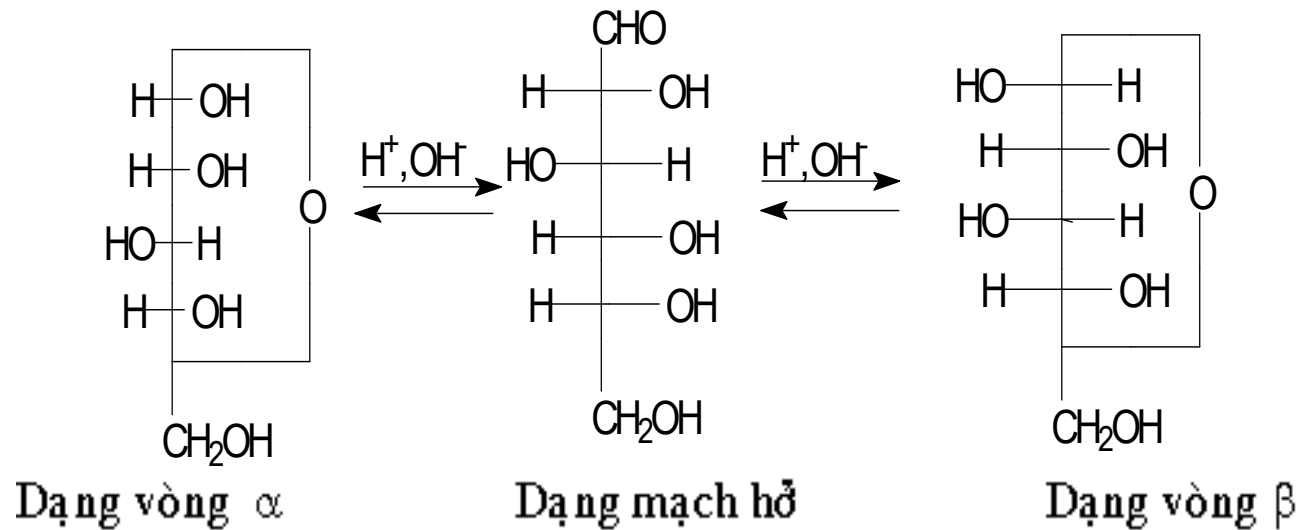
andehit > xeton > axit

Những tính chất cần thiết để khử axit cacboxylic thành andehit :

- Nhóm cacbonyl phải được hoạt hóa bởi nhóm hút electron mạnh.
- Nhóm cacbonyl phải là nhóm dễ khử nhất trong phân tử.
- Andehit tạo thành phải được bảo vệ chống lại sự khử sâu hơn bằng cách tạo ra một dẫn xuất không bị khử như hydrat hoặc hemiacetat hoặc những hợp chất cộng khác.

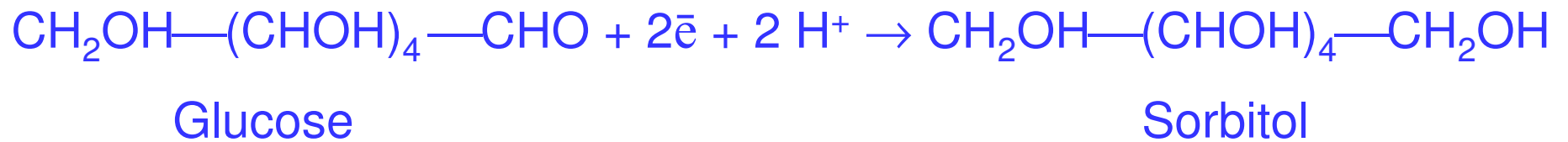
Tổng hợp Sorbitol, xitronellol và andehit salixylic bằng phương pháp điện hóa

a) Tổng hợp sorbitol



Tỷ lệ sorbitol tiêu thụ:

- ✓ s/x vitamin 24%,
- ✓ mỹ phẩm, kem đánh răng 21%,
- ✓ thực phẩm 15%,
- ✓ chất hoạt động bề mặt và keo dán 20%,
- ✓ dược phẩm 9%,
- ✓ giày da, dệt và các ngành khác 11%.



Dung dịch điện phân : glucoza, Na_2SO_4

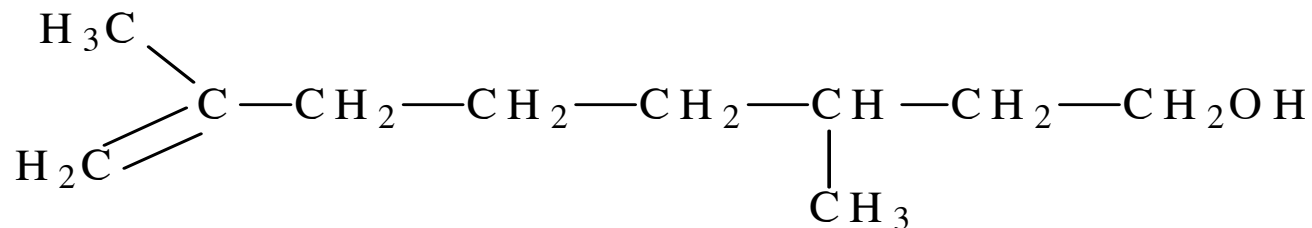
Hiệu suất phản ứng 91,76%

Điều kiện tối ưu :

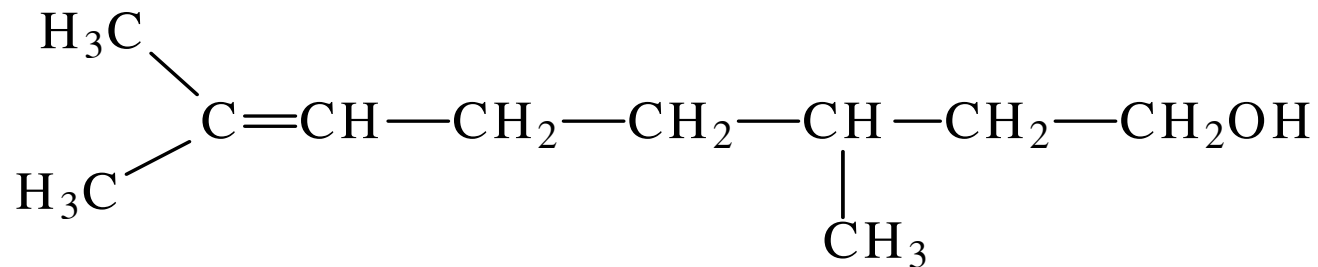
- + Catod và anod : Pb**
- + có màng ngăn gồm xốp.**
- + Nhiệt độ 40°C**
- + pH 5**
- + [glucoza] = 1,6 M**
- + $i_c = 8 \text{ A/ dm}^2$.**

b) Tổng hợp xitronelloi

Xitronelloi là hợp chất terpenoit, có trong tinh dầu của một số loại thực vật.

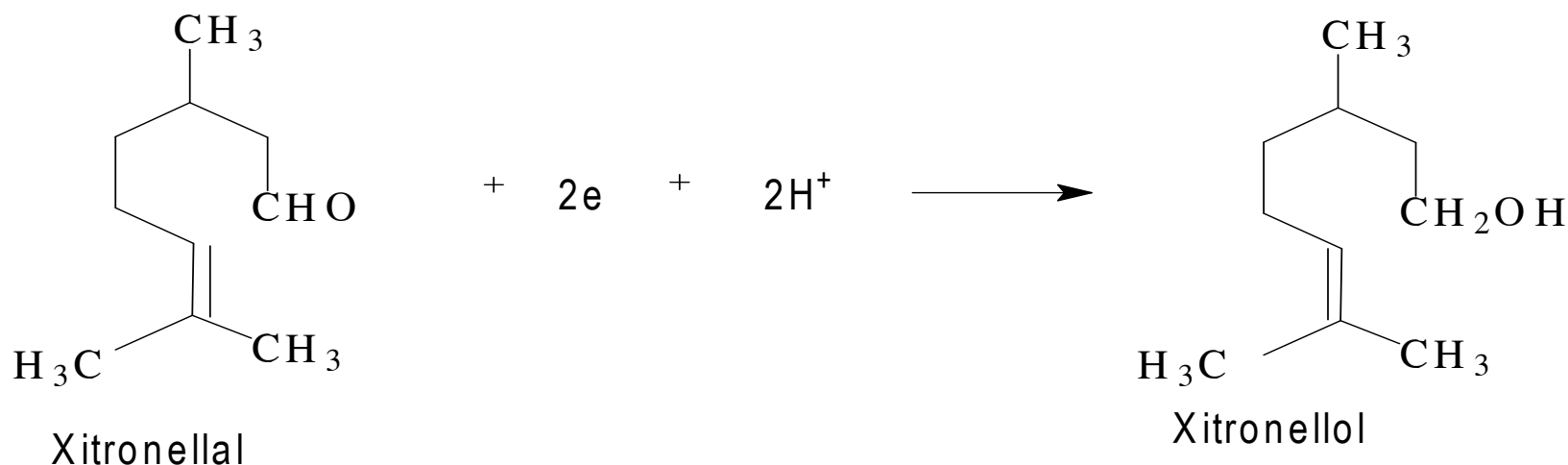


hoặc



Sản phẩm của quá trình khử Xitronellal

Xitronellal bị khử trực tiếp trên catod trong khoảng thế từ $-1,62 \text{ V}$ đến $-2,00 \text{ V}$ (SCE).



Xitronellal không tan trong nước nên phản tiến hành trong hệ nhũ tương hữu cơ - nước.

Dd điện ly nước gồm: Li_2SO_4 , Bu_4NI (tetrabutylamoniiiodua).

Điều kiện tối ưu:

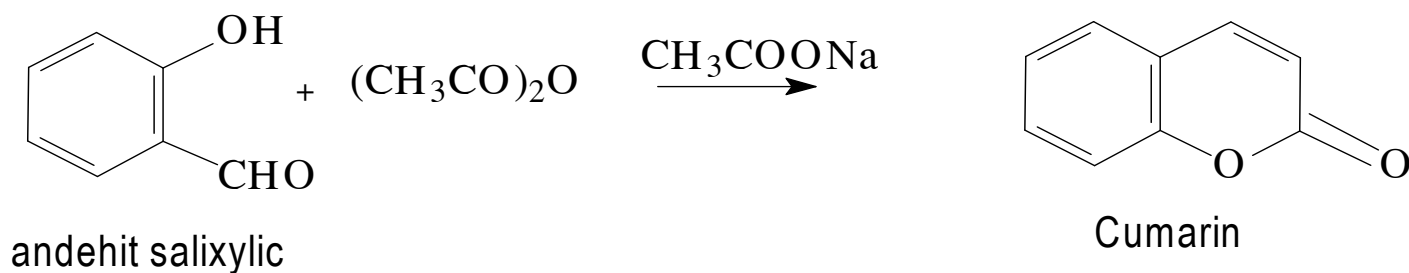
+ Catod và anod bằng Pb ; Mật độ dòng catot : 20 A/dm^2

+ $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}] = 0,17 \text{ M}$; pH 5,0 ; Tỷ lệ tinh dầu/dd điện ly = 25%.

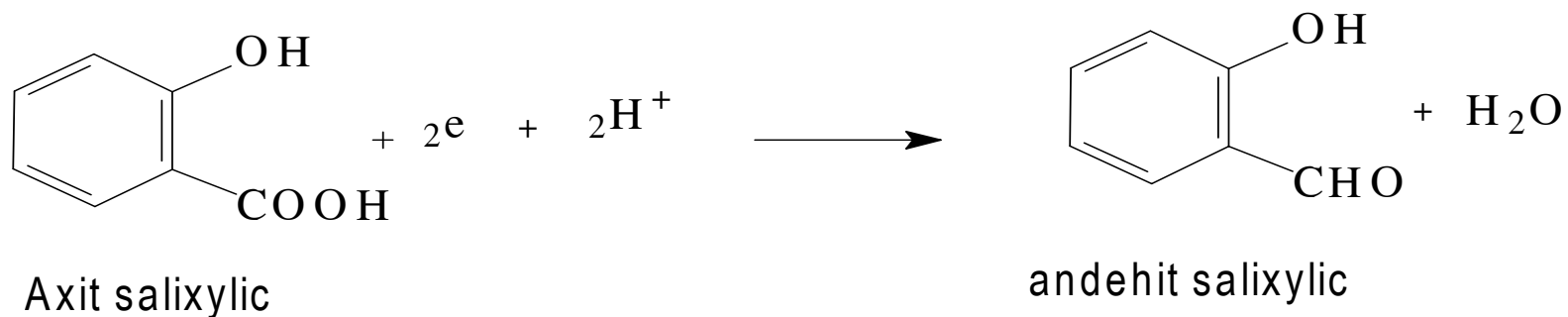
+ Hiệu suất 94,78% ; độ tinh khiết của sản phẩm : 94,71%.

c) Tổng hợp andehit salixylic

Andehit salixylic là chất đầu trong tổng hợp các chất quan trọng (Tđ Cumarin(I) dùng trong hương liệu thuốc lá, phụ gia, làm bóng, trong công nghiệp mạ ..., tổng hợp bằng pứ ngưng tụ Perkin):



Andehit salixylic ược tổng hợp bằng pứ iện khử axit salixylic :



Axit salixylic bị khử trực tiếp trên catod trong khoảng thế từ -1.57 V đến -1.80 V (SCE)

Dd điện phân : $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, NaHCO_3 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 , H_3BO_3 .

Điều kiện tối ưu:

+ Nồng độ $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 0,35 M.

+ $i_c = 25$ A/dm²

+ pH 5,5

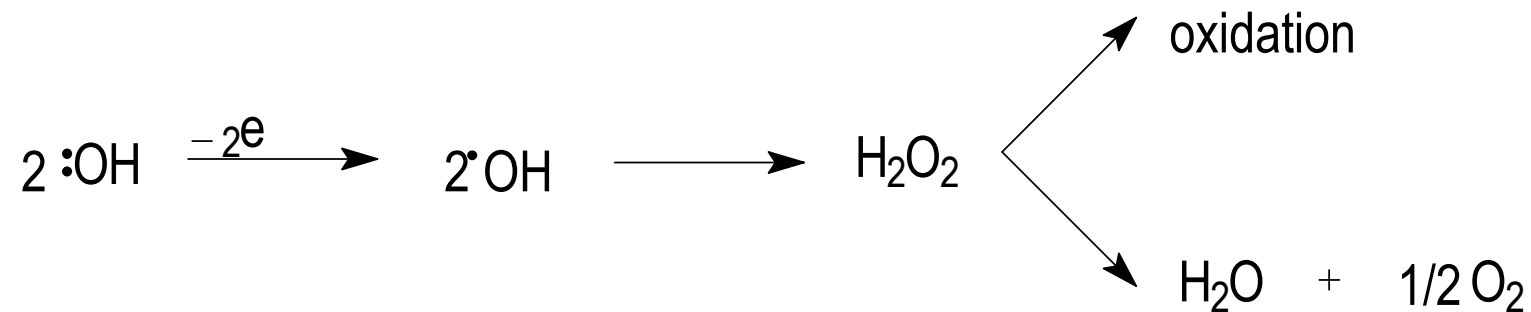
+ $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ 0,90 M.

+ $t^\circ = 25^\circ$ C

Hiệu suất 53.58%.

II.2. Phản ứng oxyhóa ở anod

Glasstone và Hicking : vai trò của gốc tự do hydroxyl



II.2.1 Phản ứng oxi hóa các hydrocarbon no

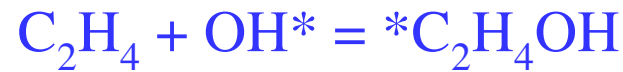
a) *Oxi hóa trực tiếp* : có thể nhường 1 hay 2 điện tử cho anod; sau đó tác dụng với Nu hay baz



b) *Oxi hóa gián tiếp* :

Thêm chất vận chuyển oxy (cation đa hoá trị)

b) Oxi hóa gián tiếp



Radical tạo thành lại tiếp tục chuyển hóa, sản phẩm cuối cùng của sự oxi hóa etylen là CO_2 và H_2O và pứ tổng quát là:



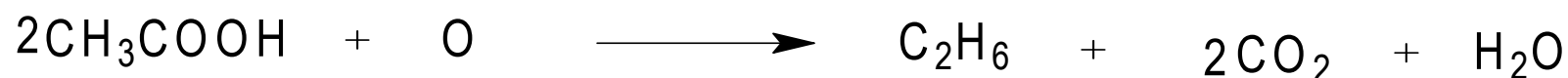
Các hydrocarbon có 2, 3 nguyên tử C hoạt động điện hóa tốt nhất.

Vd pứ oxi hóa hydrocarbon no thành axit tương ứng trong dung dịch sulfat có mặt $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Pt hay crom sulfat:



Hiệu suất 70%; hiệu suất dòng thấp hơn với CH_3COOH , $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ (axit palmitic), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ (axit stearic). Trường hợp hydrocarbon vòng no như cyclohexan trên điện cực PbO_2 sẽ bị oxi hóa thành cyclohexanol không bền và tiếp tục bị oxi hóa.

II.2.1. Phản ứng oxi hóa muối axit



Pir Kolbe: đ/c Pt, Ir tốt. Nếu dùng Pd, Au, Ni, Fe - hiệu suất tạo hydrocacbon giảm đáng kể.

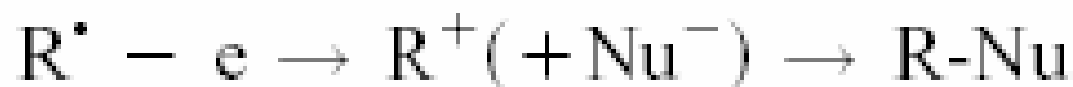
Kết quả thu được tối ưu :

+ Điện cực Pt hỗn hống ở nhiệt độ dưới 50°C.

+ Mật độ dòng anod : 0,25 A/cm².

Pứ Kolbe là pứ tổng hợp điện hóa hữu cơ **đầu tiên** và đến nay vẫn được áp dụng thực tiễn.

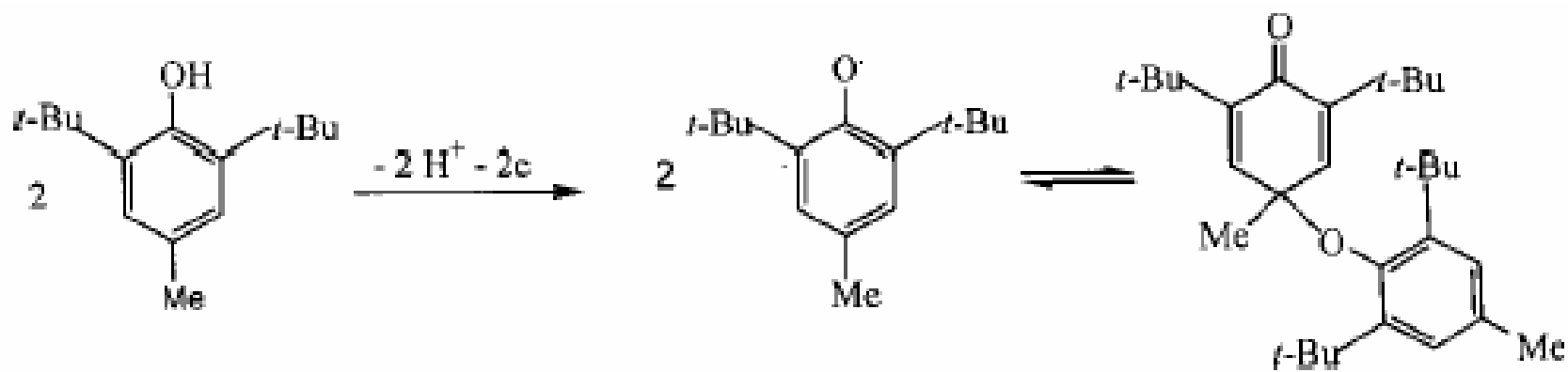
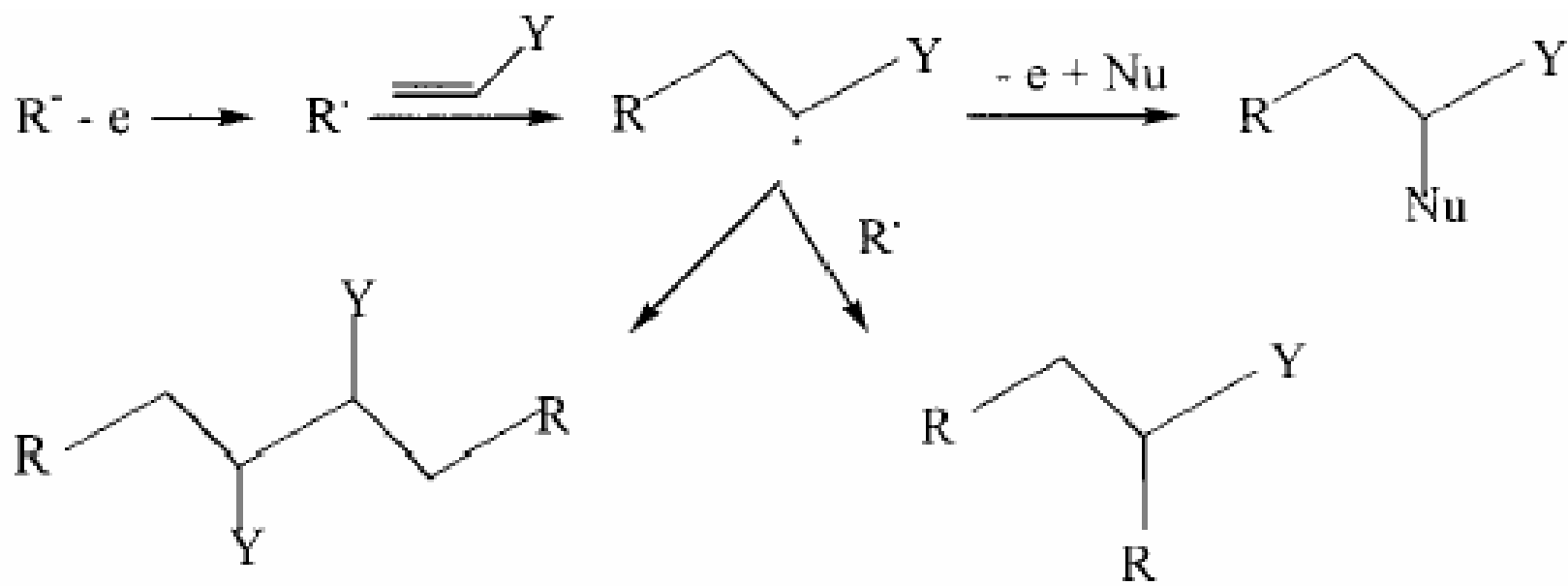
Trong một số điều kiện, radical có thể được oxyhóa tiếp đến ion carbenium ion



- Một hướng mở rộng mới của pứ Kolbe là **crosscoupling reaction** trong đó hai carboxylat được oxyhóa đồng thời. Sản phẩm có thể gồm cả dimers và cross-coupled. Nếu sử dụng carboxylate rẻ tiền hơn với lượng dư lớn thì thu được chủ yếu là sp cross-coupled. Pứ này được sử dụng để tổng hợp các pheromones (cross-coupled Kolbe reaction).
- Điều chế các hợp chất peroxide hữu cơ

- Radicals hình thành trong pứ Kolbe cũng có thể tương tác với olefins → dimerize hoặc oxidized thành carbenium ion → pứ với nucleophile hoặc cho proton → alkene: sử dụng cho phản ứng đóng vòng để tạo thành nhóm trifluormethyl group trong nhiều hợp chất

Quá trình oxy hóa tiếp đến ion carbenium dẫn tới các phản ứng ***acetoxylation, methoxylation or acetamidation***, tùy theo dung môi sử dụng



Điện phân gián tiếp

Phản ứng điện cực là của chất trung gian (mediator)

Sau đó mediator trao đổi e^- với tác chất trong dd

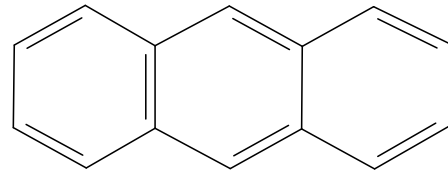
Mediator vô cơ: phức KL chuyển tiếp, ...

Mediator hữu cơ bắt đầu từ 1970s: vòng thơm (khử), ...

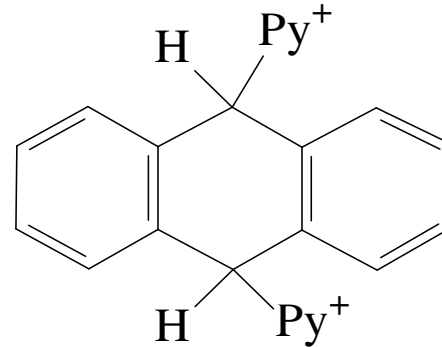
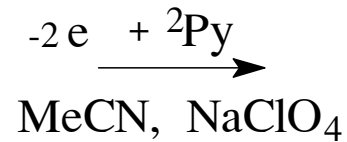


Tạo các lớp màng MPCs, SAMs,... kích thước nano: dùng cố định enzymes, biosensors,.....

II.2.2. Phản ứng oxi hóa của hợp chất thơm



Anthracen

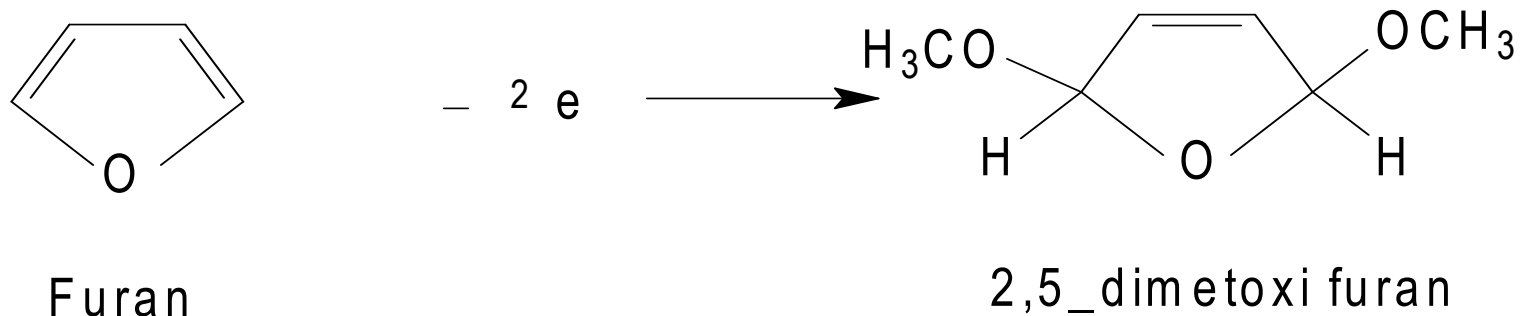


9,10_dipyridin_9,10_dihydroanthracen

Anthracen bị oxi hóa ở thế điện cực 0,9 V theo cơ chế:

- Nhường electron thành cation.
- Tác dụng với dung môi chất thân hạch.

II.2.2. Metoxyl hóa furan : 100 tấn/năm (Châu Âu)



dd $\text{NaBr}/\text{CH}_3\text{OH}$

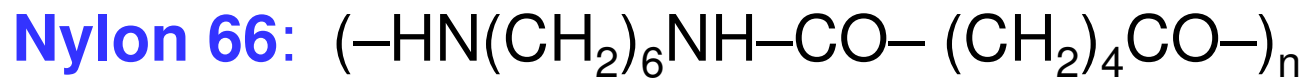
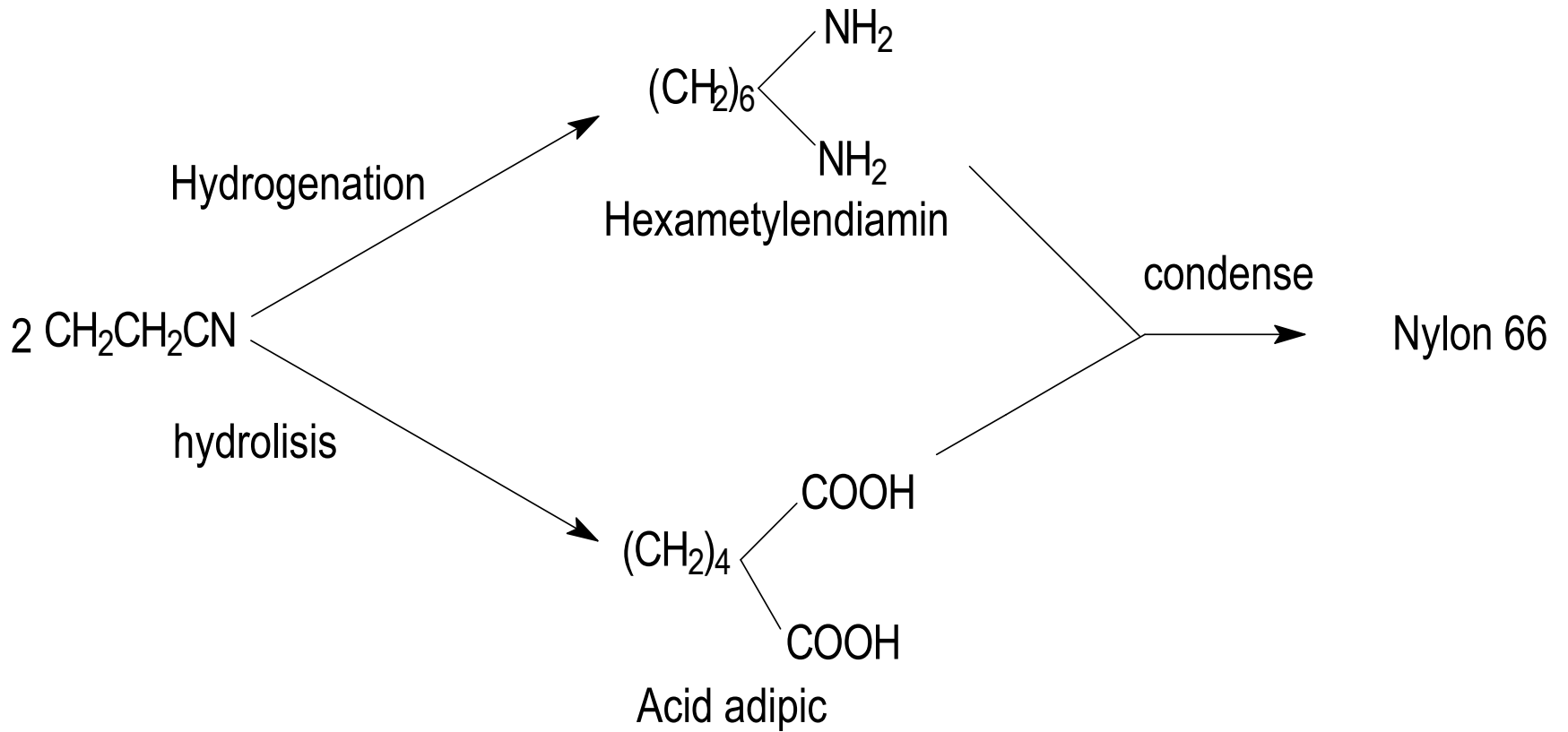
mật độ dòng $0,15 \text{ A/cm}^2$

III. Qui trình sản xuất Adiponitrile

Nylon 66 được s/x = pứ trùng ngưng acid adipic và hexamethylenediamine. Riêng Mỹ > triệu tấn/năm.

Adiponitrile là nguyên liệu trung gian để s/x cả acid adipic và hexamethylenediamine.

Hiện nay adiponitrile chủ yếu dùng để s/x hexamethylenediamine vì acid adipic có thể s/x bằng pp khác rẻ hơn

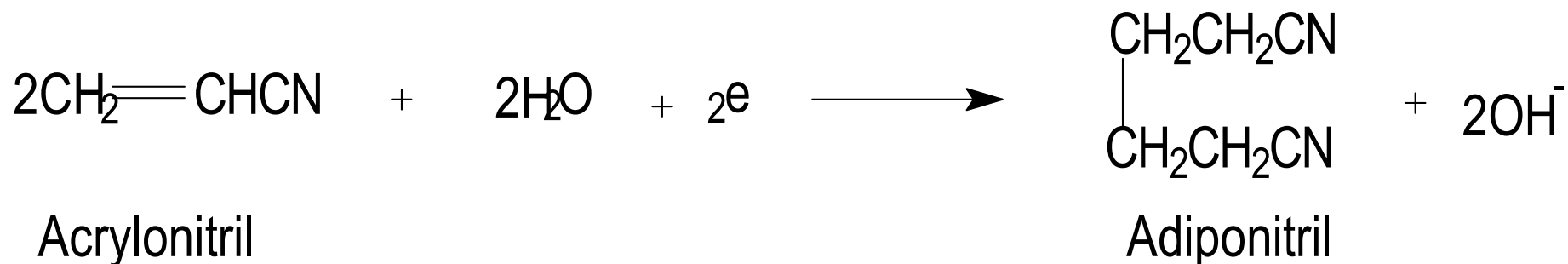
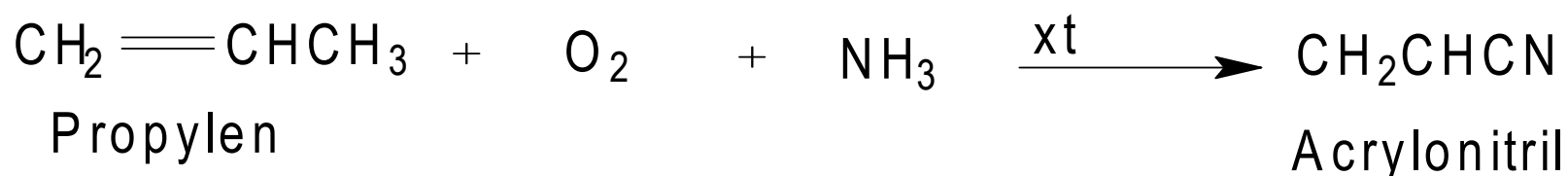


ADIPONITRILE

Nhiệt độ sôi	295°C
Nhiệt độ nóng chảy	1°C
Tỉ khối	0,97
Tan trong nước	trung bình
Tan trong alcol, cloroform	tốt
Áp suất hơi bão hòa (20°C)	0,3 Pa
Giới hạn nổ	1,7 – 4,9%

Adiponitrile s/x = pp điện hóa từ acrylonitrile. (> 400,000 tấn/năm)

Acrylonitrile thu được = pứ oxy-amine hóa propylene trong pha khí



- Phản ứng hydro-dimer hóa trên catod
- cơ chế khá phức tạp

Cơ chế phản ứng

Đầu tiên acrylonitrile (AN) kết hợp 2 điện tử và 1 ion H⁺



Anion tạo thành pứ với phân tử AN thứ hai

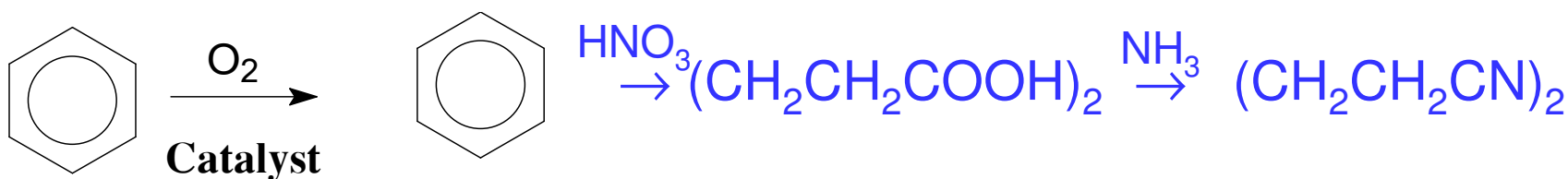


Anion dimer tác dụng với H⁺ tạo thành adiponitrile (ADN)



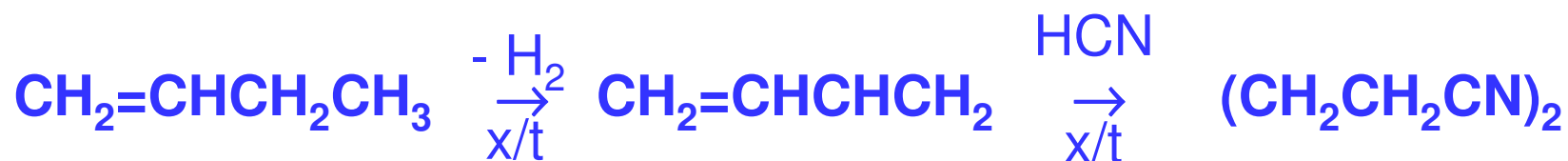
Một số phản ứng khác điều chế adiponitrile:

Oxy hóa bằng HNO_3 :



Phản ứng khó kiểm soát

Hoặc **đi từ buten**



Phản ứng xảy ra trong pha khí, nguyên liệu đắt hơn,...

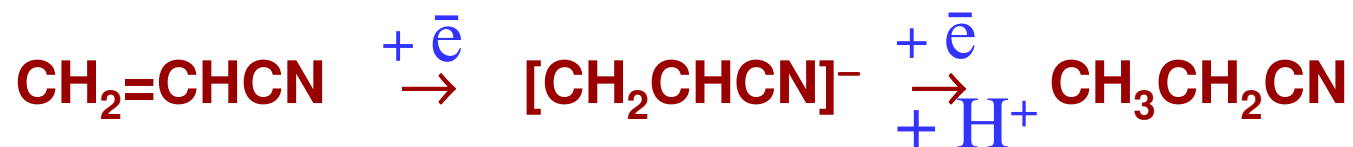
Qui trình Monsanto (1959)

- Dựa trên quan sát của Nga: CH_2CHCN pứ với K(Hg) cho 60% ADN
- Thử nghiệm : khử dd nước CH_2CHCN có chứa muối Na, K chỉ cho propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
- Nếu dùng dd trung hòa có chứa muối R_4N thì tạo thành ADN

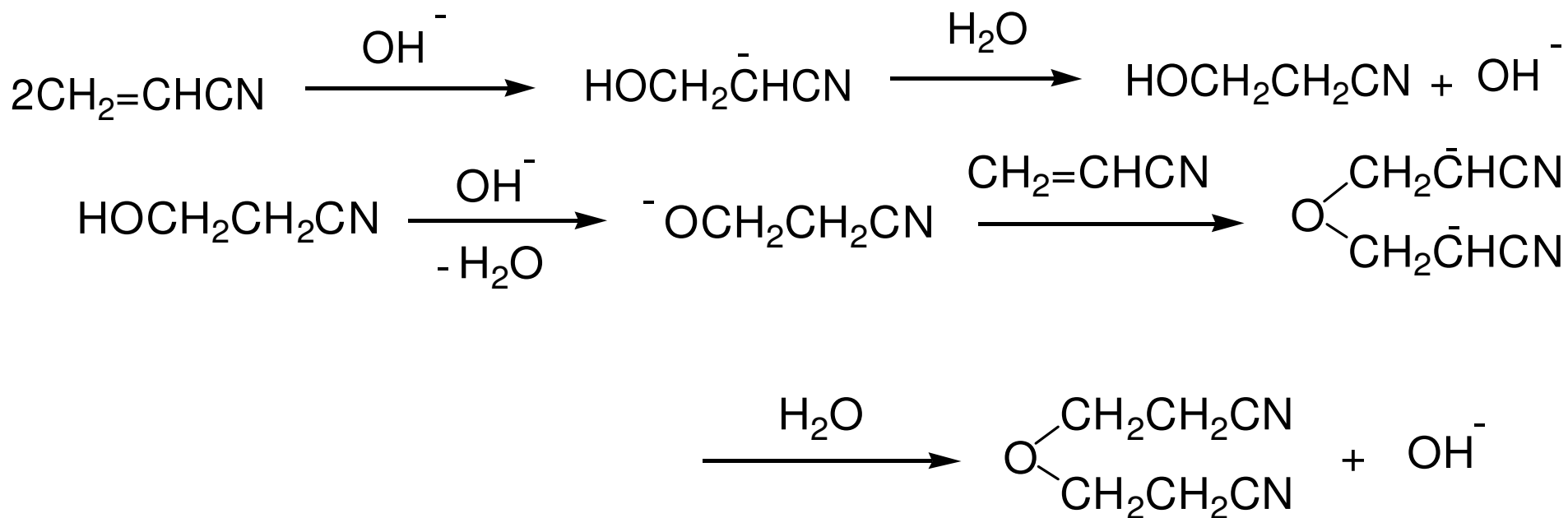
Các đk thuận lợi cho tạo thành ADN (> 90%):

- **nồng độ CH_2CHCN và R_4N càng cao càng tốt.** Khi $[\text{CH}_2\text{CHCN}] < 5\%$ thì tạo thành $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$.
- **catod có quá thế hydro lớn** (vì thế khử của $\text{CH}_2\text{CHCN} \approx - 1,8 \text{ V}$).
- **Vai trò của R_4N là hấp phụ** lên bề mặt điện cực, tạo 1 lớp mỏng kỵ nước → ngăn cản pứ khử nước.
- Cần kiểm soát phản ứng cẩn thận: **pH**, đặc biệt là lớp dd gần đ/cực

Môi trường acid cho sản phẩm chính là **propionitrile**

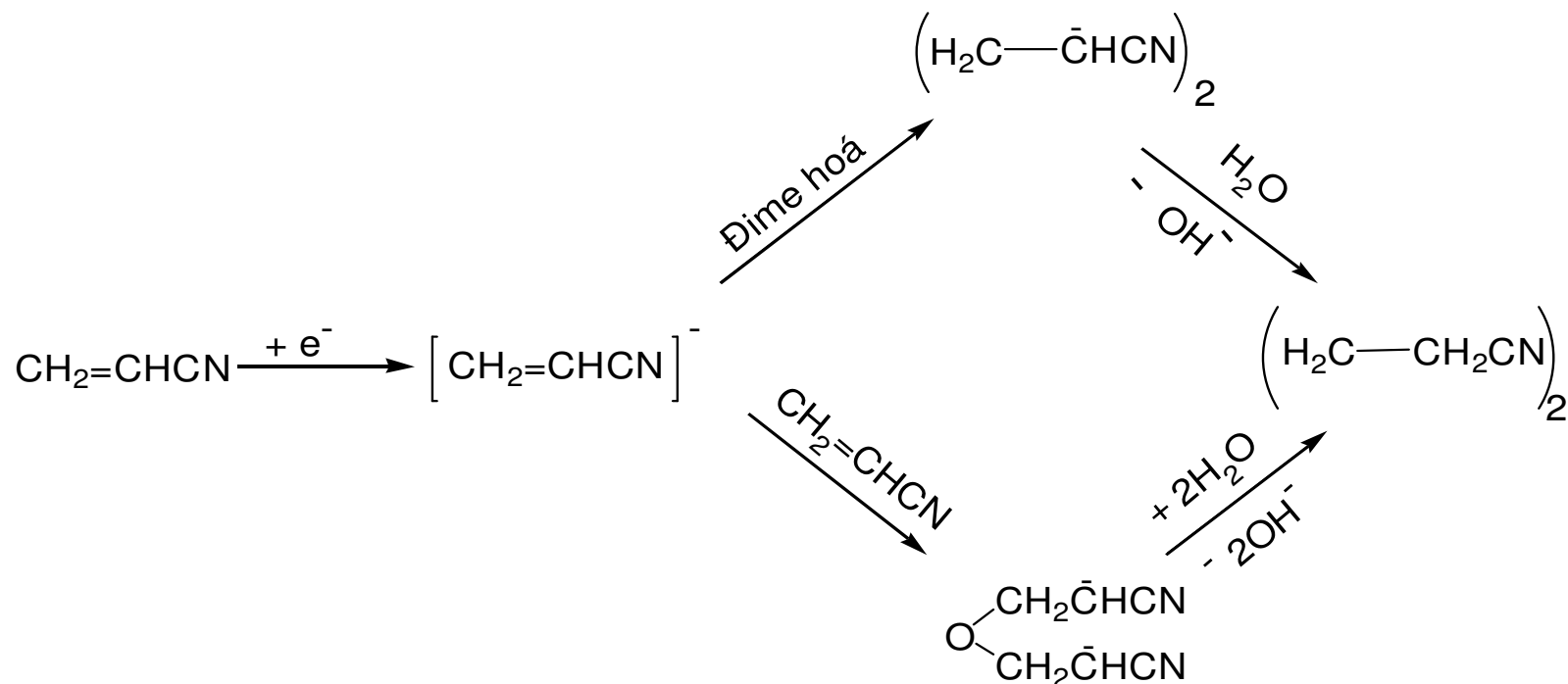


Môi trường baz cho một số sản phẩm phụ

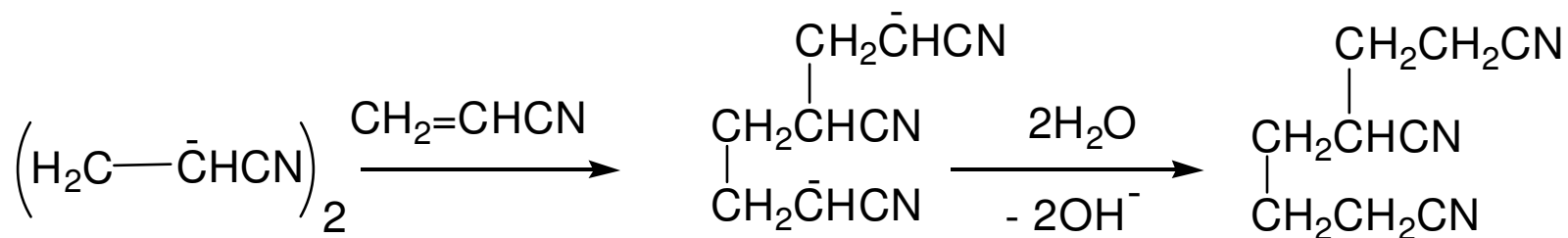


Giữ pH ổn định khó khăn vì trong qt dimer hóa sinh ra OH^-

Hai đường phản ứng có thể tạo ra adiponitril là :



❖ Trimer và polymer có thể theo phản ứng phụ sau :

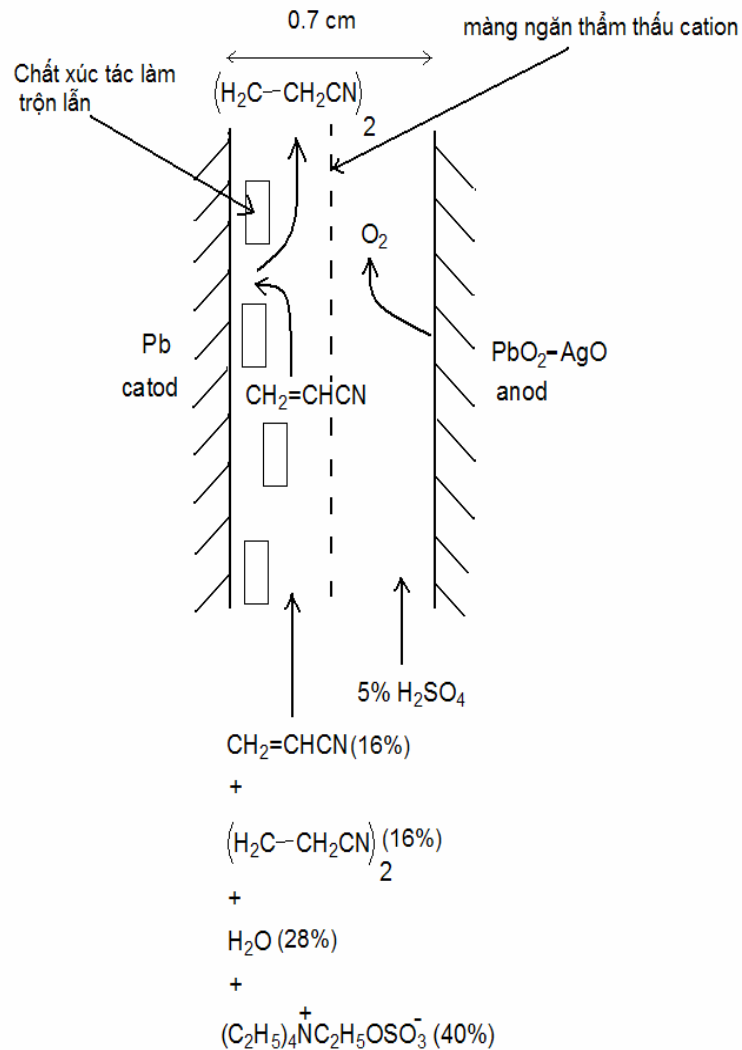


❖ Những phản ứng này được xúc tác bởi ion hydroxid.

Những yêu cầu chung

- Nồng độ acrylonitrile, tetraalkylammonium càng cao càng tốt
- Tránh OH^- tập trung ở catod.

Điện phân có màng ngăn (công nghệ cũ Monsanto-1964)



- Dd catolit : gồm 40% tetraethylaminoethylsulfat + 28% nước, phần còn lại là tác chất và sản phẩm.
- Catod Pb (η_{H} cao), cần loại Ni.
- Những hợp chất hữu cơ trong dd catolit sẽ phân huỷ nếu ở bên anod → cần màng ngăn: cho cation đi qua.
- Pứ anod: chọn pứ đơn giản nhất → pứ thoát khí oxy
- Dd anolit : H_2SO_4
- Anod: PbO_2-AgO : Ag làm giảm η_{O} và tăng độ kháng ăn mòn của anod.

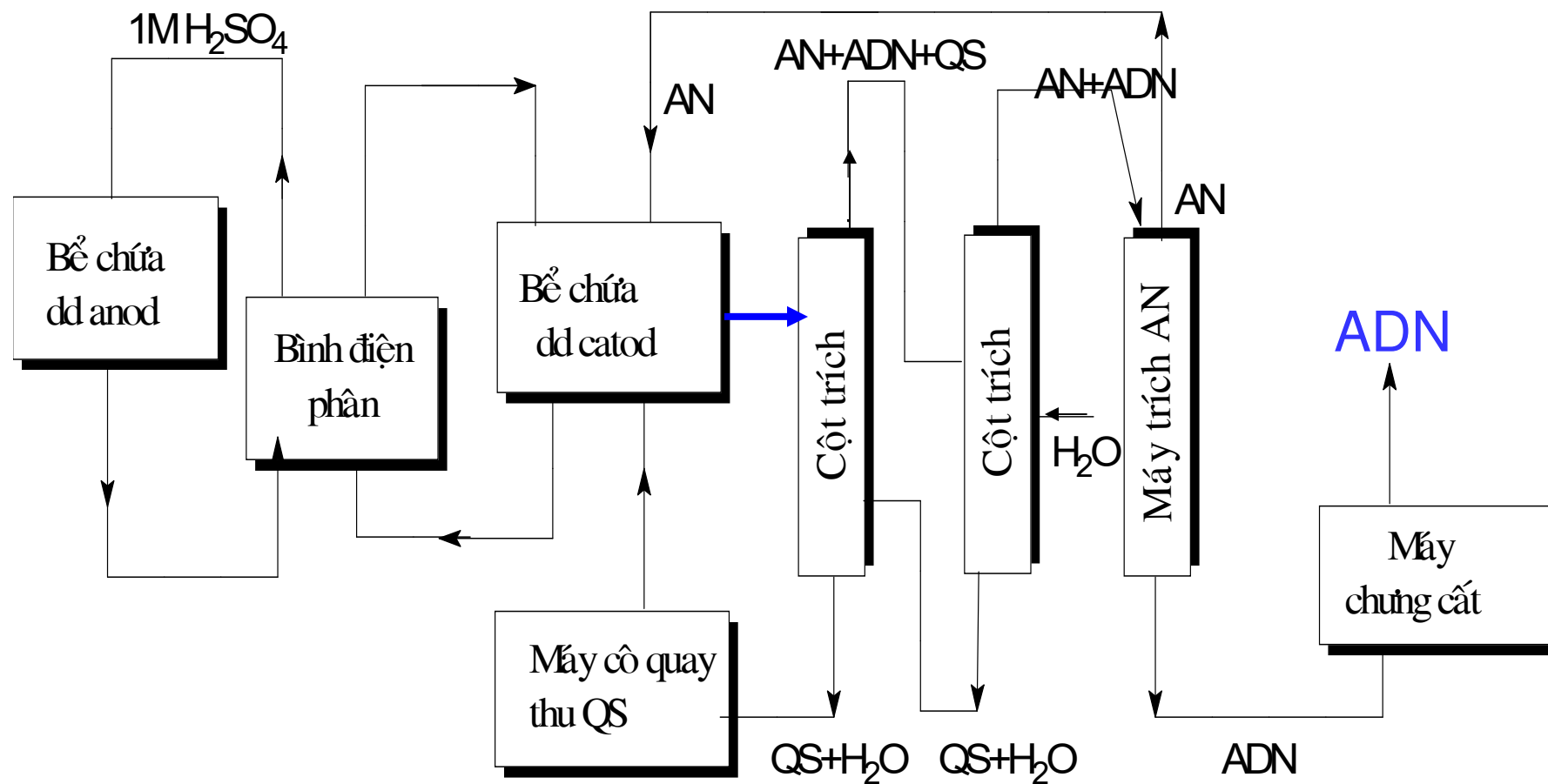
Tránh pứ phụ cần dòng chảy catolit nhanh

→ Độ chuyển hóa thấp : 0,2%

→ Tách sản phẩm, bổ sung và tuần hoàn catolit

- 1) Làm lạnh: tách ADN + AN khỏi QS
- 2) Rửa dòng nước ngược : tách hoàn toàn QS
- 3) Cột mâm rây : tách AND và AN
- 4) Chưng cất ADN

Qui trình Monsanto



AN - acrylonitrile; AND- adiponitrile; QS – muối R₄N

Vào những năm 60 là CN tiên tiến, hơn hẳn pp hóa học

Một phân xưởng khoảng 16 stacks, 1 stack gồm 24 bể
đphân → công suất ~ 14 – 15.000 tấn / năm.

Riêng phần đp: 6700 kWh/tấn.

Nhược điểm:

Tiêu thụ năng lượng lớn:

- độ dẫn điện của catolit kém (ít nước, nhiều HC)
- Khoảng cách giữa 2 đ cực lớn (7 mm) và không thể giảm hơn.
- màng ngăn (R).

$E_{cb} = 3 \text{ V}$, $U_{bình} = 12 \text{ V} \rightarrow 75\% \text{ NL dùng để khắc phục R}$

Thiết kế bể phức tạp

Quá trình tách sp phức tạp và tổn kém

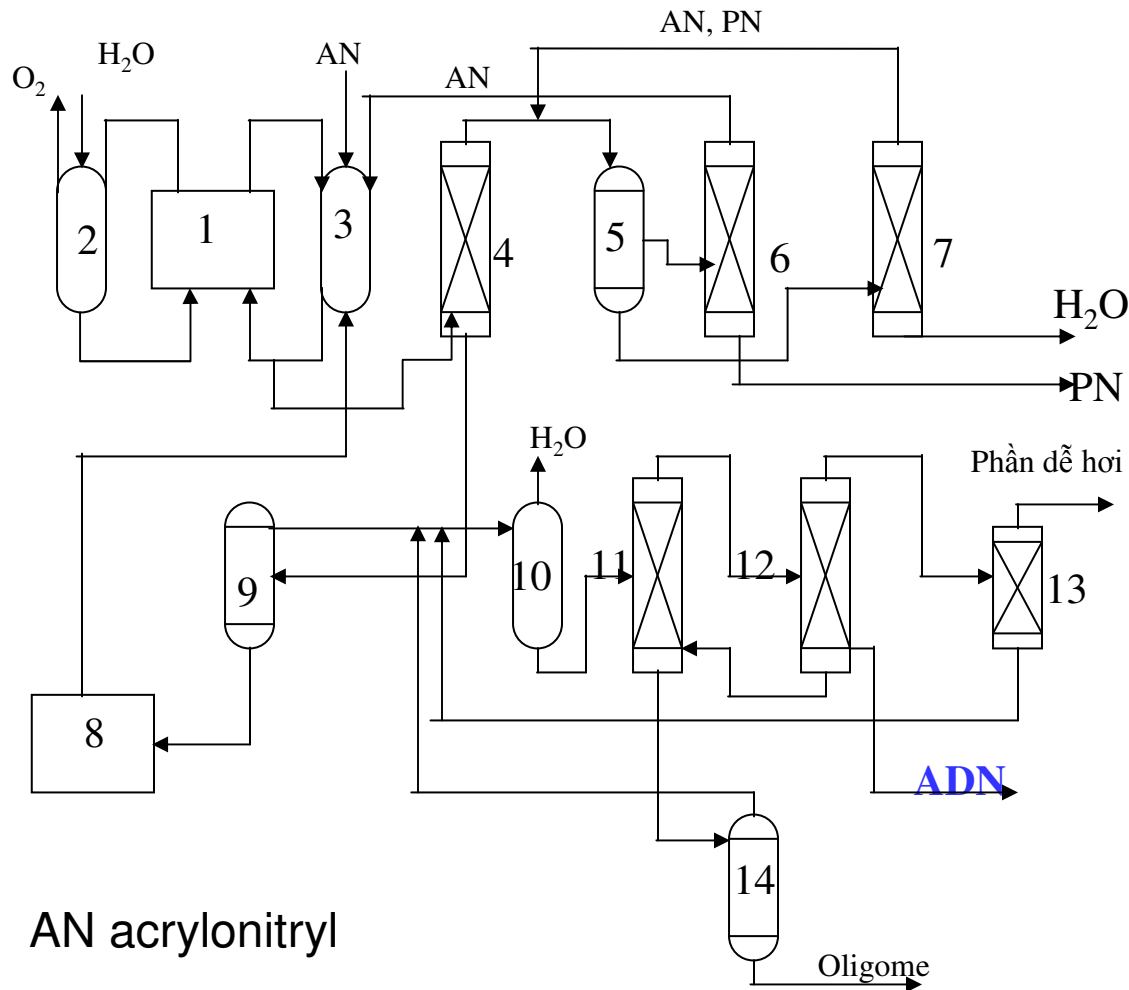
.....

PHÁT TRIỂN

1970s, Nhật (Asahi): vẫn dùng catod Pb, màng ngăn; Nhưng:

- Catolit nhũ tương = dd bão hòa AN (7%) + 12% etyltributylammonium bisulfat
- Tách sp dễ dàng: ADN + AN trong pha HC; QS trong pha nước
- Catolit có tính acid
- tăng κ → $U_{bể}$ giảm
- Sp phụ chủ yếu là propionitrile

Dây chuyền điện phân có màng ngăn - Asahi Nhật Bản



- 1-Thùng điện phân;
- 2-Bình chứa anolit; 3 - Bình chứa catolit
- 4 - Tách pha hữu cơ
- 5,9 - Bình phân tách AND và AN;
- 6 - Cột chung AN
- 7 - Cột chung thành phần dễ bốc hơi của lớp nước
- 8 - Thiết bị làm sạch catolit ;10 - Thiết bị bốc hơi
- 11 - Cột tách oligome
- 12 - Cột đuổi thành phần bay hơi khỏi ADN
- 13 - Cột tách Adiponitrile khỏi phần nhẹ
- 14 - Bình chứa oligome

AN acrylonitril

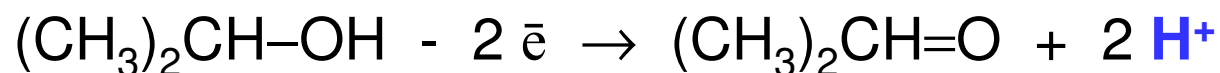
ADN: adipodinitryl

PN propionitryl

Bể không màng ngăn

Những cố gắng đầu tiên: Pứ Anod hy sinh

Anod: PbO_2 , **pứ của isopropanol**



Dễ xảy ra hơn so với pứ oxyhóa của AN và QS; giúp ổn định pH (trung hòa OH^- sinh ra ở catod).

HS dòng: 70%

BASF (Đức):

- Dd điện ly: AN (55%), **isopropanol** (28%, vừa là chất khử cực anod, vừa là đồng dung môi), nước 16%, R_4N (1%).
- Bình đp : bipolar capillary gap cell ~ 0,2 mm. Đ/cực C
- SL ADN > 90%; aceton có thể tái sử dụng: khử với xúc tác về isopropanol

Nga :

- **Catod C**, anod Fe_3O_4 – ngăn cản oxyhóa ADN, thêm HĐBM
- Dd dly : nhũ tương AN/ H_2O ; **đệm phosphat trong H_2O** ; $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{OH})_2$,
- Ưu: giảm tiêu thụ NL 50%
- Nhược: tính ăn mòn yếu; duy trì nhiệt độ thấp ($< t^\circ$ phòng).

Phillips :

Không cần chất khử cực anod, nồng độ R_4N thấp (0,03%)

- Catod : Pb; Anod : thép; pứ anod – thoát khí O_2
- Dd điện ly : bão hòa AN (6%) trong nước (đệm phosphat)
- SL AND $> 90\%$; sp phụ: propionitrile và trimer; không có pứ hóa học do OH^-

Công nghệ mới của Monsanto (cuối những năm 70)

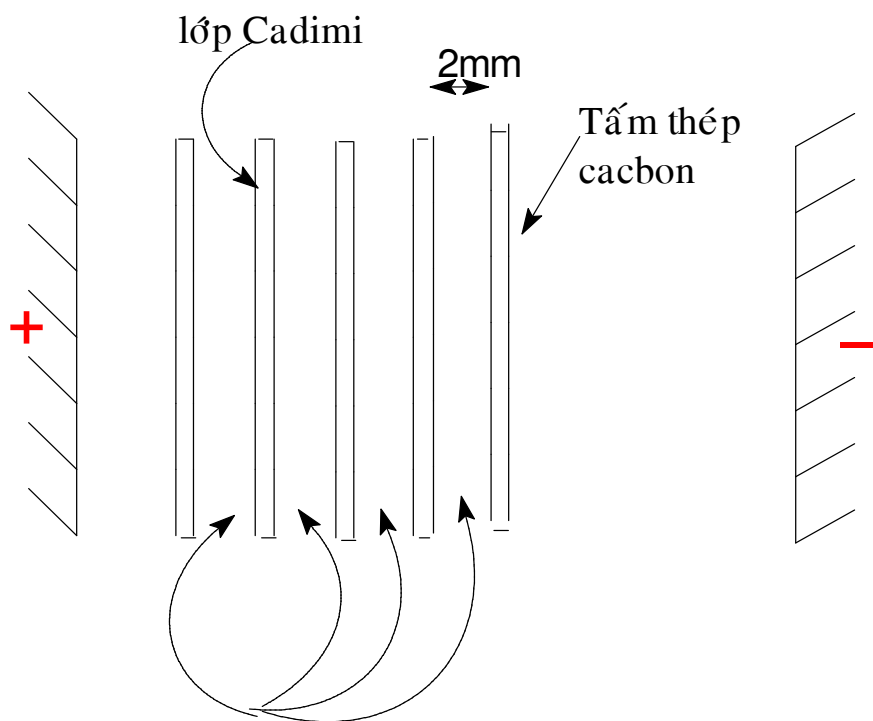
Không màng ngăn

- Dd dly: nhũ tương AN (7% - bão hòa) trong đệm phosphat (15% Na_2HPO_4); R_4N^+ 0,4% $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2\text{H}_5]$
- $(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ được điều chế từ $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (sptg của AND → Nylon 66)
- Pứ anod: thoát khí oxy
- Điện cực kép: thép carbon; mặt catod mạ Cd; gap 2 mm
- V/đ ăn mòn (tốn kém và nguy hiểm!)

Giải quyết:

- chất ức chế ăn mòn borax (2%) & EDTA (0,5%) – giảm 95% ăn mòn.
- EDTA có vai trò ở cả catod: tạo phức → giảm kết tủa KL, giảm thoát khí hydro
- Tốc độ chảy: 1-2 m/s, tuần hoàn, tách pha hữu cơ.
- Pha HC: 55% AND + 45% AN
- Rất rẻ và tiện lợi, > 200.000 tấn/năm

Điện phân không màng ngăn **Monsanto mới**



Lớp nhũ tương gồm $\text{CH}_2=\text{CHCN}/(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$

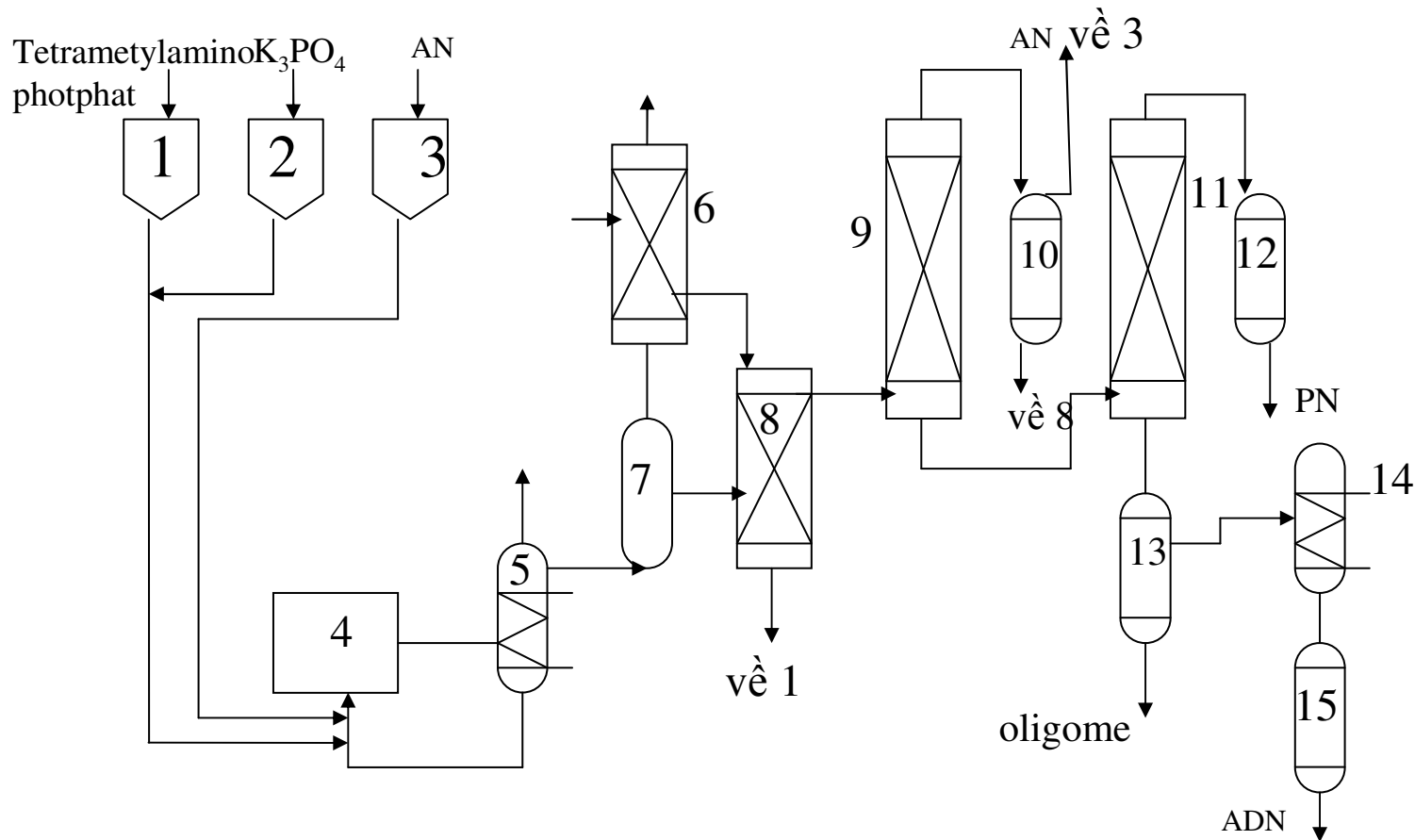
và nước chứa NaHPO_4 (15%)

$\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_2\text{H}_5$ (0-4%)

Na_4EDTA (0-5%)

Borax 2%

Sơ đồ sản xuất ADN bề điện phân không màng ngăn



1-3: thùng định mức; 4: bể điện phân; 5,14: thiết bị làm lạnh; 6,8: cột hấp thụ
7: thiết bị phân tách pha; 9,11: Cột tinh luyện; 10: Thùng chứa đẳng phí AN-nước
12: Bình chứa propionitril; 13: Bình lỏng; 15: Bình chứa ADN

Sự khác biệt giữa hai loại bình điện phân

Có màng ngăn	Không có màng ngăn
<p>Catod: Pb</p> <p>Anod: PbO₂-AgO</p> <p>Catolit: 40% tetraethylammonium ethylsulfat, 28% nước, chất nền và sản phẩm</p> <p>Dd anod: H₂SO₄ (5%)</p>	<p>Catod: Cd</p> <p>Anod: thép cacbon</p> <p>Dd: Na₂HPO₄(15%), C₂H₅(C₄H₉)₂N⁺(C₄H₉)₂C₂H, Na₄EDTA(0-5%), Borax 2%, hỗn hợp tác chất và sản phẩm.</p>

Hiệu suất phụ thuộc vào vật liệu làm catod

Trong cùng điều kiện điện phân thì hiệu suất của sản phẩm theo vật liệu làm catod như sau:

Vật liệu catod	Graphit	Cd	Pb	Hg	Ni
Hiệu suất ADN %	99,6	95,4	88	86,4	81

- * Hiệu suất sản phẩm tốt nhất khi vật liệu catod có quá thế hidro cao như chì, graphit, cadimi.
- * Hiện nay thường dùng Cd vì cho hiệu suất ổn định trong thời gian vận hành lâu dài

So sánh hai công nghệ Monsanto

	Có màng ngăn	Không màng ngăn
% adiponitrile	92	88
Gap giữa đ/cực, cm	0,7	0,18
Độ dẫn điện, Ω .cm	38 (catolit)	12
Tốc độ chảy, m/s	2	1-1,5
Mật độ dòng, A/cm ²	0,45	0,20
Phân bố thế, V:		
E	2,5	2,5
$\Sigma\eta$	1,22	0,87
iR_{dd}	6,24	0,47
$iR_{màng}$	1,69	-
Tổng hiệu thế bình	11,65	3,84
Tiêu thụ năng lượng, kWh/tấn	6700	2500