



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114807990 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202110059961.X

(22) 申请日 2021.01.18

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区天山路17号

(72) 发明人 钱向阳 杜旺明 李俊平 张永振  
陈长生 刘释水 栾谨鑫 吕娜  
潘亚男 黎源

(51) Int. Cl.

C25B 3/25 (2021.01)

C25B 3/07 (2021.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种电化学方法制备赤藓糖醇的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种电化学方法制备赤藓糖醇的方法。该方法以1,3-丁二烯为原料成对电解一锅法制备赤藓糖醇。该方法采用了一种具阳离子交换膜的零极距电解槽,原料1,3-丁二烯在阳极氧化得到1,4-二溴-2,3-二羟基丁烷,阳极液在阴极还原得到1,2,3,4-二环氧丁烷,所得的阴极液不需要处理直接酸化得到赤藓糖醇,经过中和处理后得到纯净的赤藓糖醇。该方法原料来源广泛,步骤简洁,原子经济性高,三废少,能耗低,成本低廉。

1. 一种成对电解一锅法制备赤藓糖醇的方法,其特征在于,所述方法包含如下步骤:

S1:在电解槽阳极室,将1,3-丁二烯通入含卤化物的溶液中,得到卤醇化合物;

S2:阳极液通过电解槽阴极室,发生皂化反应得到1,2,3,4-二环氧丁烷;

S3:1,2,3,4-二环氧丁烷经酸化,进行环氧水解开环反应,得到赤藓糖醇;

其中,S1和S2中所述电解槽为带有隔膜的零极距分室电解槽。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,S1和S2所述的电解槽由阳极、隔膜、阴极组成;

优选地,所述电解槽通过网状阳极、隔膜、网状阴极组成零极距三明治夹心结构;

优选地,所述阳极材质为钛镀铂、钛基镀贵金属氧化物涂层电极、纯铂、高分子材料为基体的涂层电极和石墨中的一种或多种,优选钛镀铂和/或钛基镀贵金属氧化物涂层,更优选钛基镀贵金属氧化物涂层;

优选地,所述隔膜为阳离子交换膜,优选Nafion 117、Nafion 115、Nafion 212、Nafion 427和Nafion 551中的一种或多种,更优选Nafion 427;

优选地,所述阴极材质为不锈钢、铂和石墨中的一种或多种,优选316L不锈钢网和/或多孔石墨板,更优选316L不锈钢网。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,S1中的卤化物包含但不限于氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾和溴化铵中的一种或多种,优选溴化钠和/或溴化钾,更优选溴化钠;

优选地,所述卤化物添加量为催化剂量,优选卤化物的质量比例为1:100-4:100,更优选为2:100-3:100;

和/或,所述溶液为水溶液;

和/或,所述溶液中加入助溶剂乙腈;

优选地,所述乙腈和水的比例为1:1-1:6,优选为1:2-1:4。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述S2中的阴极液的水发生析氢反应,游离出氢氧根离子参与皂化成环反应。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述S1和S2中电解槽,电压3.3V-4.2V,电流效率75%-90%。

6. 根据权利要求1所述的二环氧丁烷水溶液,其特征在于,所述S3中1,2,3,4-二环氧丁烷水溶液呈碱性,pH值为10-14,优选pH值为11-12;

和/或,采用硫酸和/或氢溴酸作为中和试剂;

和/或,在强酸性条件下进行开环反应,pH值为1-3,优选pH值为1-2。

7. 一种赤藓糖醇产品,采用权利要求1-6中任一项所述的制备方法制备得到。

8. 根据权利要求7所述的赤藓糖醇产品,其特征在于,所述赤藓糖醇包含但不限于D-(-)-内消旋赤藓糖醇、(D)-赤藓糖醇、(L)-赤藓糖醇中的一种或多种。

9. 一种成对电解一锅法制备醇方法的用途,所述方法为权利要求1-6中任一项所述的制备方法,当原料采用含有两个或两个以上双键的共轭烯烃,或采用含有两个或两个以上双键的孤立烯烃时,可以用于制备二烯烃的环氧化物或二烯烃的二醇化物,优选用于制备赤藓糖醇、1,4-二氯-2,3-二羟基丁烷、环氧丁烯、1,2,3,4-二环氧丁烷、3-丁烯-1,2-二醇、3,4-二环氧-1,2-丁二醇中的任一种。

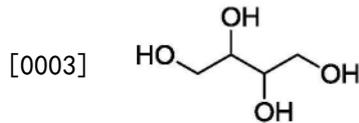
## 一种电化学方法制备赤藓糖醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电化学技术领域,尤其涉及一种电化学方法制备赤藓糖醇的方法。

### 背景技术

[0002] 赤藓糖醇在自然界中分布极广,如水果、蘑菇、地衣等。另外,在发酵食品及哺乳动物体内也存在,是一种天然糖质,具有甜味,甜度为蔗糖的70%-80%,而其热量仅为0.2kcal/g。赤藓糖醇是一种四碳糖醇,分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ ,化学结构为:

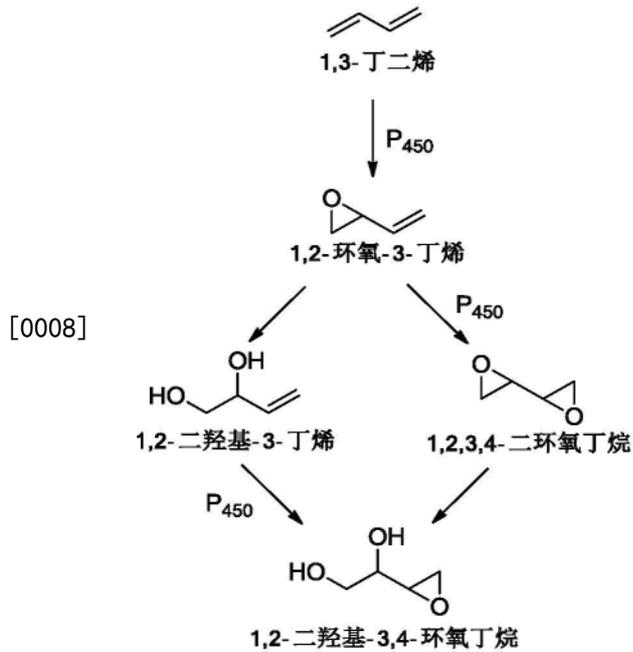


[0004] 赤藓糖醇具有独特的营养学特性,具有比较高的消化性,容易被小肠迅速吸收;赤藓糖醇不影响血糖和胰岛素水平,因而适宜于糖尿病人食用;由于口腔中细菌无法利用赤藓糖醇,因而不会产生蛀牙。

[0005] 由于赤藓糖醇具有上述良好的特性,因而广泛地应用于糖果、饮料、焙烤制品,以及保健食品和药品等工业中,目前需求量日益增大。

[0006] 尽管赤藓糖醇存在于天然植物中,但其含量较低,提取和分离成本高,不适合工业化生产。目前,赤藓糖醇的生产方法主要有三种,即化学合成法、微生物发酵法和电化学合成法。化学合成方法主要以2-丁烯-1,4-丁二醇为原料来生产赤藓糖醇。目前化学合成方法存在转化率低,成本高,以及安全性等方面的问题,而工业上赤藓糖醇的生产主要是利用葡萄糖发酵。国内外均采用微生物发酵法大规模生产赤藓糖醇,所用微生物多为食品级高渗酵母。

[0007] 尽管利用葡萄糖发酵生产赤藓糖醇的工艺较为成熟,但是从整个赤藓糖醇生产的产业链来看,利用葡萄糖发酵在经济性、资源有效利用性,以及环境保护和废水处理等方面都存在着一定的缺陷。



[0009] 文献(J.H.Hartman et al./Toxicology 378 (2017) 114-124和TOXICOLOGICAL SCIENCES 115 (2), (2010) 322-329)报道环氧丁烯可通过细胞色素P450单加氧酶还原活化分子氧配合物,从而使底物发生羟基化、环氧化等单加氧反应。该方法无法控制代谢过程,同时对加氧产物并没有特异的选择性。因此长期以来由于生产成本过高,一直未获得市场重视。

[0010] 有机电化学合成反应可避免使用有毒或危险的氧化剂和还原剂,而是利用最清洁的反应试剂“电子”。其他合成方法相比,具有以下优点:

[0011] 1) 可通过改变电极电位合成不同产品

[0012] 2) 在合成过程中切断外电路电流即可停止反应

[0013] 3) 对于自发的有机电合成反应,还可同时获得产物和电能。

[0014] 由于电合成技术反应条件温和,易于控制,三废少,环境友好,这种合成手段日益受到人们重视。

[0015] 美国DFI公司(Dynamic Foods Ingredients)发展了一种以六碳糖为原料两步合成赤藓糖醇的方法(专利US20110272291A1)。首先在碱性水溶液中通过氧气氧化得到五碳糖酸盐,再采用电化学氧化脱羧得到赤藓糖,阳极电氧化反应液在阴极室原位还原得到赤藓糖醇。相比发酵法,该方法生产相同质量赤藓糖醇使用的时间更短,产生的三废更少,且可以连续生产,具有很大的成本优势。然而,该方法获得赤藓糖醇产品需要经过两步反应,先进行化学氧化脱羧,再进行电化学氧化脱羧-还原,反应的原子经济性较低,反应液需要多次使用离子交换树脂进行酸碱中和。

## 发明内容

[0016] 20世纪60年代,以石脑油等为原料裂解制乙烯技术得到迅速发展,在裂解制得乙烯、丙烯的同时可分离得到副产的C4馏分,这为丁二烯的生产提供大量廉价原料,并成为丁二烯生产的主要方法。目前,乙烯裂解副产丁二烯约占丁二烯生产装置能力的90%以上,为丁二烯的下游深加工带来了新的契机。

[0017] 环氧丁烯 (EPB), 分子式 $C_4H_6O$ , 是新型的精细化工中间体, 由环氧丁烯在出发可制备上百种重要的后续产品。涉及大宗化学品、精细化学品和特种化学品等多个领域, 是各种药物中间体、手性化合物、新型阻燃剂、功能高分子材料的最佳合成原料, 是国内外紧缺的精细化学品。世界丁二烯年生产能力已相对过剩, 而我国精细化工原料却十分紧缺, 在这种状况下, 采用丁二烯氧化制备环氧丁烯, 使其商业化变成了可能, 具有广阔的用途。

[0018] 环氧化合物分子中含有三元氧环结构, 化学性质活泼, 在碱性或酸性催化剂的作用下, 三元环极易开环, 与水, 醇, 酚或者羧酸等亲核物质发生加成反应生成中间体。

[0019] 在此背景下, 针对现有电化学方法合成赤藓糖醇技术的不足, 本发明的目的在于提供一种以1,3-丁二烯为原料成对电解一锅法制备赤藓糖醇的方法。这种以1,3-丁二烯为原料制备赤藓糖醇的方法, 原料来源广泛, 步骤简洁, 原子经济性高, 三废少, 能耗低, 成本低廉。

[0020] 具体技术方案如下:

[0021] 一种成对电解一锅法制备赤藓糖醇的方法, 所述方法包含如下步骤:

[0022] S1: 在电解槽阳极室, 将1,3-丁二烯通入含卤化物的溶液中, 得到卤醇化合物;

[0023] S2: 阳极液通过电解槽阴极室, 发生皂化反应得到1,2,3,4-二环氧丁烷;

[0024] S3: 1,2,3,4-二环氧丁烷经酸化, 进行环氧水解开环反应, 得到赤藓糖醇;

[0025] 其中, S1和S2中所述电解槽为带有隔膜的零极距分室电解槽。

[0026] 所述方法使用工业易得的原料1,3-丁二烯在阳极氧化得到1,4-二溴-2,3-二羟基丁烷, 阳极液在阴极还原得到1,2,3,4-二环氧丁烷, 所得的阴极液不需要处理直接酸化开环, 经过中和处理后冷冻结晶得到纯净的赤藓糖醇。

[0027] 本发明中, S1和S2所述的电解槽由阳极、隔膜、阴极组成; 优选地, 所述电解槽通过网状阳极、隔膜、网状阴极组成零极距三明治夹心结构, 电解槽电压3.3V-4.2V, 电流效率75%-90%, 电流5-10A, 电流密度667-1333A/m<sup>2</sup>。优选地, 所述阳极材质为钛镀铂(Pt/Ti)、钛基镀贵金属氧化物涂层(RuO<sub>2</sub>/Ti)电极、纯铂、高分子材料为基体的涂层电极和石墨中的一种或多种, 优选钛镀铂和/或钛基镀贵金属氧化物涂层, 更优选钛基镀贵金属氧化物涂层。

[0028] 在一种实施方案中, 所述含导电涂层的高分子树脂包括表面含二氧化铅、铂、金等涂层高分子材料, 其中高分子材料可选择聚丙烯、聚甲醛、聚乙烯、聚酰亚胺、尼龙材料、聚醚醚酮、聚乳酸、聚苯砜等树脂材料, 涂层制备可选择电沉积的方式也可选择蒸发沉积或磁控溅射沉积。

[0029] 在一种实施方案中, 所述阳极镀层的厚度可优选为0.5-3 $\mu$ m。优选地, 所述隔膜为阳离子交换膜, 优选Nafion 117、Nafion 115、Nafion 212、Nafion 427和Nafion 551中的一种或多种, 更优选Nafion 427。所述隔膜为阳离子交换膜具有选择透过性, 只允许阳离子通过, 电压降低, 电导率高, 机械强度高, 耐强酸、强碱。优选地, 所述阴极材质为不锈钢、铂和石墨中的一种或多种, 优选316L不锈钢网和/或多孔石墨板, 更优选316L不锈钢网。

[0030] 在一种实施方案中, 所述零极距隔膜电解槽外壳由不导电的高分子树脂加工而成, 采用板框形式, 板框与电极之间使用绝缘垫片进行隔离, 长宽比在1:1-1:10, 优选长宽比为1:2-1:4, 更为优选为1:3, 电极厚度依材料而定, 金属或合金材料可选2-5mm, 优选为3-4mm, 更优选为3mm。高分子树脂板框厚度为10-30mm, 优选10-20mm, 更优选为10mm, 可有效提

高电极表面的流速。

[0031] 本发明中，S1中的卤化物包含但不限于氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾和溴化铵中的一种或多种，优选溴化钠和/或溴化钾，更优选溴化钠；优选地，所述卤化物添加量为催化剂量，优选卤化物和水比例为1:100-4:100，更优选为2:100-3:100。

[0032] 本发明中，所述S1中的溶液为水溶液。

[0033] 本发明中，所述S1的溶液中加入助溶剂乙腈；优选地，所述乙腈和水的比例为1:1-1:6，优选为1:2-1:4。

[0034] 本发明中，所述S2中的水在阴极发生析氢反应，游离出氢氧根离子参与皂化成环反应。

[0035] 本发明中，所述S3中1,2,3,4-二环氧丁烷水溶液呈碱性，pH值为10-14，优选pH值为11-12。

[0036] 本发明中，所述S3中采用硫酸和/或氢溴酸作为中和试剂。

[0037] 本发明中，所述S3中在强酸性条件下进行开环反应，pH值为1-3，优选pH值为1-2。

[0038] 示例性的，所述赤藓糖醇制备方法如下：

[0039] I. 成对电解制备1,2,3,4-二环氧丁烷

[0040] 所述的利用组装的零极距电解槽制备1,2,3,4-二环氧丁烷及其类似物操作如下：

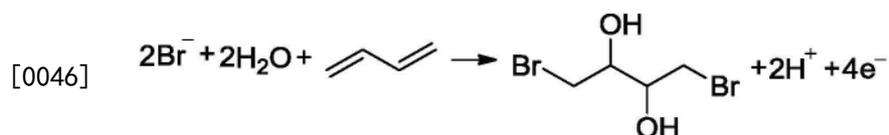
[0041] 将含有乙腈、水和溴化钠的阳极电解液置于1000mL原料储罐中，打开磁力循环泵，打开恒温浴，使电解液温度稳定在25℃。

[0042] 将含有乙腈、水和溴化钠的阴极电解液置于1000mL储料罐中，打开磁力循环泵，打开恒温浴，使电解液温度稳定在25℃。

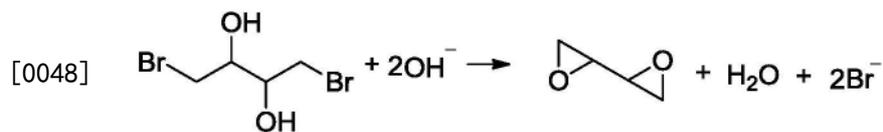
[0043] 打开直流电源，采用恒电流电解，通入1,3-丁二烯气体，得到的溴醇阳极反应液经蠕动泵转入阴极室进行皂化关环反应。

[0044] 在电解过程中主要发生的反应如下：

[0045] 阳极室反应：



[0047] 阴极室反应：



[0049] 在电解过程中，溴化钠作为氧化还原催化剂，在电解液中循环。

[0050] 上述阳极电解液优选体系为乙腈、水和溴化钠的混合体系，其中乙腈主要起溶解1,3-丁二烯的作用，水主要为溶解溴化钠且与电氧化生成的溴与烯烃双键发生加成溴醇化反应。

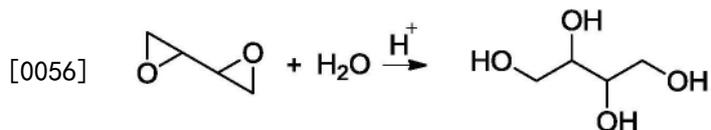
[0051] 其中乙腈与水的比例与反应体系的电导率、pH、反应速率均有显著影响。

[0052] 溴化钠作为氧化还原催化剂，其含量对反应效率和电解的选择性有重要影响。

[0053] 上述阴极电解液主要为乙腈、水、溴化钠的混合液，其电解液优选体积与阳极液相同。

[0054] II. 电解反应液酸性开环反应生成赤藓糖醇

[0055] 阴极室反应完毕的电解反应液呈碱性, 阴极反应液通过加入酸进行中和、酸化, 最终1,2,3,4-二环氧丁烷化合物发生酸性开环反应, 生成1,2,3,4-丁四醇。



[0057] 酸性环境对反应很关键, 该开环反应优选强酸性。酸的选择涉及三废的处理与物料的回收套用。

[0058] III. 反应液的后处理和工艺的连续化操作

[0059] 开环反应后的料液可直接浓缩除去过量的氢溴酸和水, 浓缩液进行冷冻结晶。析出的赤藓糖醇可以通过过滤得到产品。

[0060] 本发明的另一目的在于提供一种赤藓糖醇产品。

[0061] 一种赤藓糖醇产品, 采用所述的赤藓糖醇制备方法制备得到。

[0062] 本发明中, 所述赤藓糖醇包含但不限于D-(-)-内消旋赤藓糖醇、(D)-赤藓糖醇、(L)-赤藓糖醇中的一种或多种。其中, D-(-)-内消旋赤藓糖醇即是赤藓糖醇。

[0063] 本发明的又一目的在于提供一种成对电解一锅法制备醇方法的用途。

[0064] 一种成对电解一锅法制备醇方法的用途, 所述制备方法为前述的醇制备方法, 当原料采用含有两个或两个以上双键的共轭烯烃, 或采用含有两个或两个以上双键的孤立烯烃时, 可以用于制备二烯烃的环氧化物或二烯烃的二醇化物, 优选用于制备赤藓糖醇、1,4-二氯-2,3-二羟基丁烷、环氧丁烯、1,2,3,4-二环氧丁烷、3-丁烯-1,2-二醇、3,4-二环氧-1,2-丁二醇中的任一种。

[0065] 相对于现有技术, 本发明具有以下有益效果:

[0066] (1) 该方法原子利用率高, 原子经济性好, 且电解过程绿色环保, 符合“绿色化学”的理念和原则。

[0067] (2) 通过调节电解条件, 本方法可生产1,4-二溴-2,3-二羟基丁烷、环氧丁烯、1,2,3,4-二环氧丁烷、3-丁烯-1,2-二醇、3,4-二环氧-1,2-丁二醇等多种产物, 为丁二烯的部分环氧化和全部环氧化等提供了一条新的合成路线, 同时该方法也适用于其他共轭或者孤立烯烃。

## 附图说明

[0068] 图1为带有隔膜的零极距分室电解槽, 其中①为质子交换膜 ②为进液口 ③为电极室 ④为出液口 ⑤为多孔电极 ⑥为接电端子。

## 具体实施方式

[0069] 以下通过实施例进一步详细说明本发明所提供的制备方法, 但本发明并不因此而受到限制。

[0070] 主要化学试剂:

[0071] 1,3-丁二烯: 阿拉丁试剂, 纯度AR, >99.0% (GC),

[0072] 乙腈: 西陇化工试剂, 纯度AR, 99%,

[0073] 溴化钠:西陇化工试剂,纯度AR,98%,

[0074] 葡萄糖:西陇化工试剂,纯度AR,98%,

[0075] 氢氧化钾:西陇化工试剂,纯度AR,98%,

[0076] 去离子高纯水,现场制备。零极距电解槽:

[0077] 将长150mm,宽50mm的高分子树脂板框、绝缘垫片、网状阳极、阳离子交换膜、网状阴极、绝缘垫片、高分子树脂板框依次叠合用带绝缘外套的不锈钢螺丝固定、压紧。阴极和阳极通过导线与直流电源相连接,电解槽阴极室和阳极室分别于储液罐相连,储液罐与恒温浴相连。将带有流量计的1,3-丁二烯钢瓶与阳极液储罐相连。

[0078] 分析测试仪器及条件:

[0079] 1,3-丁二烯及环氧丁烯、1,2,3,4-二环氧丁烷检测方法:GC外标定量法:气相色谱仪器型号:Agilent DB-5;进样器:自动进样器进样器;检测器:FID检测器;检测器温度:300℃;色谱柱:毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25μm);载气:99.999%高纯氮气,流量1mL/min;进样口温度:280℃;进样体积:1μL;升温程序:起始温度50℃,保持2min;以5℃/min速率升温至80℃;再以15℃/min速率升温至280℃,保持15min。定量方法:外标标准曲线。

[0080] 赤藓糖醇分析方法:

[0081] 色谱仪:Waters;色谱柱:Alltech Prevail Carbohydrate ES(4.6mm×250mm,5μm);流动相:乙腈/水(3/1);流速:1.0mL/min;检测器:RI 2000型示差折光检测器;柱温:30℃;进样体积:10μL;定量方法:外部标准曲线法。

[0082] 实施例1

[0083] 使用网状Ti/Pt作为阳极零极距电解槽一锅法制备赤藓糖醇。

[0084] 采用零极距电解槽,阴极选择网状316L不锈钢电极,阳极和阴极有效面积为75cm<sup>2</sup>,选用Nafion 427作为阳离子交换膜。

[0085] 取100g乙腈、400mL水和12g溴化钠分别加入阳极液储料罐和阴极液储料罐,调节1,3-丁二烯质量流量为0.065g/min,电流7.5A,电流密度1000A/m<sup>2</sup>,电流效率90%,电压3.6V,阳极电解液使用蠕动泵以质量流量为0.11g/min连续进入阴极储液罐进行碱解皂化成环。阴极电解反应液转出后,1,2,3,4-二环氧丁烷水溶液呈碱性,pH值为12,使用蠕动泵以质量流量0.83g/min加入质量分数68%氢溴酸,保持pH稳定在1。酸化开环后的反应液进行减压蒸馏除去过量的酸和水,进行冷冻结晶,烘干后得到白色晶体赤藓糖醇,色谱表征,总产率87%,电解能耗4986kWh/t。

[0086] 实施例2

[0087] 改变乙腈/水比例,采用卤化物溴化钾为电解质,使用网状Ti/Pt作为阳极零极距电解槽一锅法制备赤藓糖醇。

[0088] 采用零极距电解槽,调整乙腈/水比例为1:2,即167g乙腈、333g水与10g溴化钾作为反应液,选用Nafion 115作为阳离子交换膜,其他条件如实施例1。

[0089] 经成对电解合成1,2,3,4-二环氧丁烷后,反应液进行酸解开环,冷冻结晶、烘干后得到白色晶体赤藓糖醇,电解电流和电流密度保持不变,电流效率87%,电压4.1V,总产率80%,电解能耗5874kWh/t。

[0090] 实施例3

[0091] 改变乙腈/水比例,采用1,3,,5-己三烯共轭烯烃为原料,使用网状Ti/Pt作为阳极

零极距电解槽一锅法制备赤藓糖醇。

[0092] 采用零极距电解槽,调整乙腈/水比例为1:3,即125g乙腈、375g水与11.25g溴化钠作为反应液,选用Nafion 117作为阳离子交换膜,其他条件如实施例1。

[0093] 经成对电解合成1,2,3,4-二环氧丁烷后,反应液进行酸解开环,冷冻结晶、烘干后得到白色晶体赤藓糖醇,电解电流和电流密度保持不变,电流效率80%,电压3.8V,总产率76%,电解能耗5921kWh/t。

[0094] 实施例4

[0095] 改变乙腈/水比例、卤化物/水比例,使用网状Ti/Pt作为阳极零极距电解槽一锅法制备赤藓糖醇。

[0096] 采用零极距电解槽,调整乙腈/水比例为1:6、卤化物/水比例为4:100,即71.4g乙腈、428.6g水与17.14g溴化钠作为反应液,选用Nafion 551作为阳离子交换膜,其他条件如实施例1。

[0097] 经成对电解合成1,2,3,4-二环氧丁烷后,反应液进行酸解开环,冷冻结晶、烘干后得到白色晶体赤藓糖醇,电解电流和电流密度保持不变,电流效率75%,电压3.4V,总产率78%,电解能耗5651kWh/t。

[0098] 实施例5

[0099] 改变卤化物/水比例,采用1,4-戊二烯孤立烯烃为原料,卤化物溴化铵为电解质,使用网状Ti/Pt作为阳极零极距电解槽一锅法制备赤藓糖醇。

[0100] 采用零极距电解槽,调整卤化物/水比例为2:100,即100g乙腈、400g水与20g溴化铵作为反应液,选用Nafion 211作为阳离子交换膜,其他条件如实施例1。

[0101] 经成对电解合成1,2,3,4-二环氧丁烷后,反应液进行酸解开环,冷冻结晶、烘干后得到白色晶体赤藓糖醇,电解电流和电流密度保持不变,电流效率88%,电压4V,总产率85%,电解能耗5666kWh/t。

[0102] 实施例6

[0103] 改变阳极类型,使用网状Ti/RuO<sub>2</sub>作为阳极零极距电解槽一锅法制备赤藓糖醇。

[0104] 采用零极距电解槽,调整阳极为网状Ti/RuO<sub>2</sub>,投100g乙腈、400g水与12g溴化钠作为反应液,选用Nafion 211作为阳离子交换膜,其他条件如实施例1。

[0105] 经成对电解合成1,2,3,4-二环氧丁烷后,反应液进行酸解开环,冷冻结晶、烘干后得到白色晶体赤藓糖醇,电解电流和电流密度保持不变,电流效率86%,电压4.2V,总产率88%,电解能耗6088kWh/t。

[0106] 实施例7

[0107] 采用1,3,7-辛三烯孤立烯烃作为原料,卤化物氯化钾为电解质,改变阳极类型,使用网状Ti/RuO<sub>2</sub>作为阳极零极距电解槽一锅法制备赤藓糖醇。

[0108] 采用零极距电解槽,调整卤化物与水的比例,投100g乙腈、400g水与40g溴化钠作为反应液,选用Nafion 427作为阳离子交换膜,其他条件如实施例1所示。

[0109] 经成对电解合成1,2,3,4-二环氧丁烷后,其水溶液呈碱性,pH值为11,使用蠕动泵以质量流量0.84g/min加入质量分数68%氢溴酸,保持pH稳定在2。反应液进行酸解开环,冷冻结晶、烘干后得到白色晶体赤藓糖醇,电解电流和电流密度保持不变,电流效率78%,电压3.3V,总产率85%,电解能耗5274kWh/t。

[0110] 对比例1

[0111] 现有技术一般采用板状石墨作为阳极,溴化钠做电催化剂,极间距 $\geq 3\text{mm}$ ,本对比例采用板状石墨作为阳极,使用极间距 $3\text{mm}$ 非零极距电解槽一锅法制备赤藓糖醇。

[0112] 调整卤化物与水的比例,投 $100\text{g}$ 乙腈、 $400\text{g}$ 水与 $12\text{g}$ 溴化钠作为反应液,选用Nafion 427作为阳离子交换膜,其他条件如对比例1。

[0113] 经成对电解合成1,2,3,4-二环氧丁烷后,反应液进行酸解开环,冷冻结晶、烘干后得到白色晶体赤藓糖醇,电解电流和电流密度保持不变,电流效率 $48\%$ ,电压 $6.7\text{V}$ ,总产率 $64\%$ ,电解能耗 $10440\text{kWh/t}$ 。

[0114] 对比例2

[0115] 现有电化学合成赤藓糖醇的技术主要包括葡萄糖氧气氧化和电化学氧化还原,使用极间距 $3\text{mm}$ 非零极距隔膜电解槽制备赤藓糖醇,使用板状石墨作为阳极进行电解。将 $1500\text{g}$   $10\%$ 葡萄酸水溶液加入不锈钢高压釜,保持转速 $1000\text{rpm}$ ,加热到 $45^\circ\text{C}$ ,使用氧气置换2次后调整釜内压力为 $2\text{bar}$ 。以每小时 $142.4\text{g/h}$ 的速度滴加 $242\text{g}$ 质量分数为 $50\%$ 氢氧化钾溶液, $1.7\text{h}$ 滴加完毕,保温反应 $5\text{h}$ ,收率 $89\%$ 。 $0.066\text{g}$ 核糖酸钠溶解于 $20\text{mL}$ 水中,使用阳离子交换树脂降低pH从 $6.8$ 至 $3.5$ ,过滤除去树脂。取 $25\text{mL}$ 反应液转移至电解槽电解。电解电流 $0.5\text{A}$ ,电压 $6.5\text{V}$ ,通入 $2\text{F}$ 电量后,两步总收率 $72\%$ 。

[0116] 从上述实施例和对比例的比较可见,上述以1,3-丁二烯为原料制备赤藓糖醇的方法,原料来源广泛,步骤简洁,原子经济性高,三废少,能耗低,成本低廉。

[0117] 本领域技术人员可以理解,在本说明书的教导之下,可对本发明做出一些修改或调整。这些修改或调整也应当在本发明权利要求所限定的范围之内。

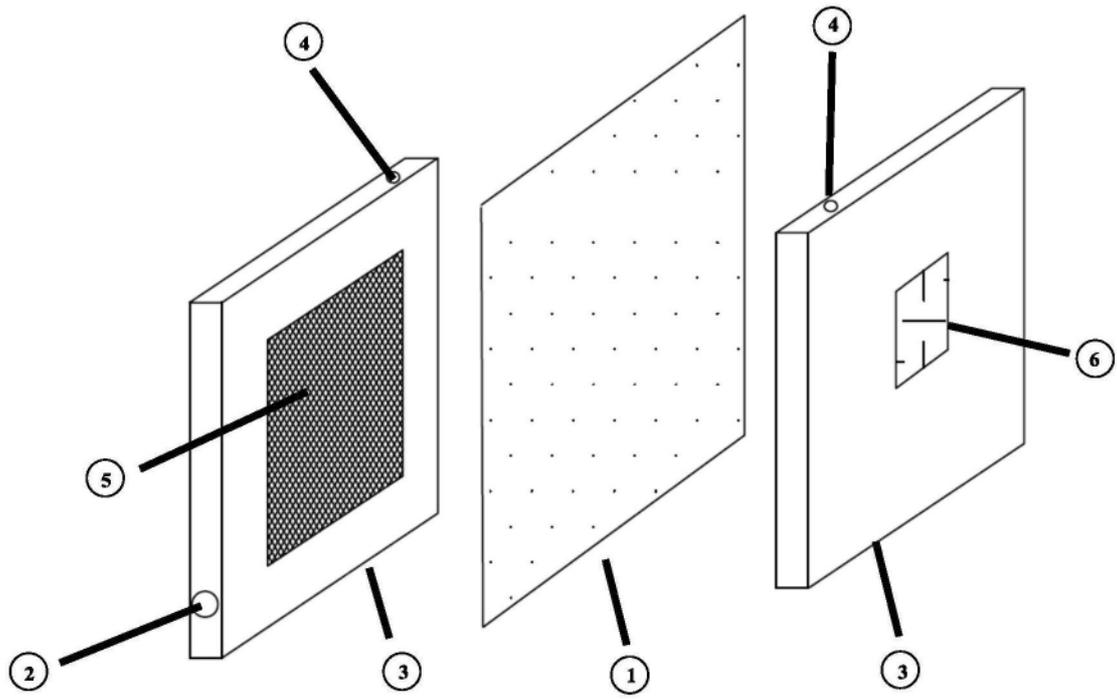


图1