

应用微通道反应器技术成对电合成葡萄糖酸锌和山梨醇

杨鹰*, 周湘林, 谭勇棋, 侯勃宇, 刘佳惠, 王智林, 崔红波, 刘哲, 李聪, 崔斌, 李延
西北大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心, 西安 710127

摘要: “电化学氧化葡萄糖制备葡萄糖酸锌”是一个本科生有机电合成实验, 通常使用H型电解池作为反应器, 存在着合成时间长、合成电压高、电流效率低等缺点。电化学微通道反应器可降低合成电压、有效增强传质。本实验以培养学生的独立思考和逻辑思维能力为导向, 将这个实验改进为一个综合化学实验, 通过自制的电化学微通道反应器进行成对电合成葡萄糖酸锌和山梨醇。教学过程中首先向学生介绍相关原理和基础知识, 继而引导学生应用循环伏安法选择合适的合成电压, 然后组装反应器进行成对电合成, 最后进行产物的分离和鉴别并展开分析和讨论。通过本实验, 学生将理解循环伏安法等电分析方法为什么能为电合成提供指导信息, 理解成对电合成的优点, 了解电化学微通道反应器新技术的应用优势, 了解电化学生成与绿色化学的关系。本改进实验教学内容丰富, 涉及电合成、电分析、滴定分析等多个典型实验技能, 有助于学生在分析问题、解决问题的过程中培养科学思维 and 创新能力。

关键词: 有机电合成; 成对电合成; 葡萄糖; 葡萄糖酸锌; 山梨醇

中图分类号: G64; O6; TQ151

Paired Electro-Synthesis of Zinc Gluconate and Sorbitol by Microchannel Reactor

Ying Yang *, Xianglin Zhou, Yongqi Tan, Boyu Hou, Jiahui Liu, Zhilin Wang, Hongbo Cui, Zhe Liu, Cong Li, Bin Cui, Yan Li

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

Abstract: “Electrochemically oxidizing glucose to prepare zinc gluconate” is a typical organic synthesis experiment for undergraduates, in which H-cell is usually used as the reactor. There are some shortcomings, including the long synthesis time, the high applied voltage and the low current efficiency. A kind of new device, electrochemical microchannel reactor, can overcome these shortcomings, because of the decreased applied voltage and the enhanced mass transfer. Guided by the cultivation of students' independent thinking and logical thinking skills, this experiment improves the previous organic synthesis experiment into a comprehensive experiment, in which paired electro-synthesis of zinc gluconate and sorbitol is carried out through a home-made electrochemical microchannel reactor. In the teaching process, the principles and basic knowledge about electro-synthesis are introduced at first. Next, the students are guided to apply the cyclic voltammetry to select the appropriate applied voltage, then assemble the reactor to carry out the paired electro-synthesis. Finally, the products are separated and identified, and the results are analyzed and discussed. Through this experiment, students will understand why electroanalytical methods such as cyclic voltammetry can provide guiding information for electro-synthesis, the advantages of paired electro-synthesis, application advantages of new device of electrochemical microchannel reactors, and the relationship between organic

收稿: 2022-10-11; 录用: 2022-12-11; 网络发表: 2023-03-07

*通讯作者, Email: yingyang@nwu.edu.cn

基金资助: 教育部高等学校化学类专业教学指导委员会教学研究与实践项目(H20210602, H20210603); 西北大学2021年度本科人才培养建设项目(XM05211657)

electro-synthesis and green chemistry. The improved experiment has a rich teaching content, including electro-synthesis, electrochemical analysis, titration analysis and other typical laboratory skills, which helps students to cultivate scientific thinking and innovation ability in the process of analyzing and solving problems.

Key Words: Organic electro-synthesis; Paired electro-synthesis; Glucose; Zinc gluconate; Sorbitol

葡萄糖是自然界分布最广也是最重要的一种单糖,它是一种多羟基醛,在医药和食品等领域有着重要应用。葡萄糖经过氧化或还原可以合成葡萄糖酸、山梨醇、甘露醇等精细化学品。葡萄糖酸可用于合成葡萄糖酸锌、葡萄糖酸钙等药物,通常以葡萄糖为原料通过空气氧化、发酵、电合成等方法生产^[1]。相比较于其他生产工艺,电解葡萄糖合成葡萄糖酸由于工艺流程短、“三废”排放低和原料成本低等特点,受到越来越多的关注^[2,3],利用得到的葡萄糖酸可进一步生产葡萄糖酸锌^[4,5]。由于葡萄糖酸锌在人们日常生活中的重要性,在本科化学实验中也开设了相关的内容,包括以葡萄糖酸钙和硫酸锌进行直接合成^[6]和以葡萄糖为原料进行电合成^[7]。

传统教学中以葡萄糖为原料电合成葡萄糖酸锌通常使用H型电解池作为电化学反应器^[7,8],存在着反应时间长、合成电压高、有产氢副反应、电流效率低等缺点,本实验拟通过使用电化学微通道反应器进行成对电合成来克服。通过设计非光滑流道来增强湍流传质,继而提高合成效率减少反应时间;通过降低阴极和阳极间的距离来降低合成电压;通过在阴极侧由葡萄糖合成山梨醇来提高电流效率并降低产氢副反应。

在本教学实验中,首先通过循环伏安法分别测得阳极侧氧化还原电对 Br_2/Br^- 和阴极侧氧化还原电对葡萄糖/山梨醇的平衡电极电势,求得成对电合成的理论电压。然后通过电化学微通道反应器在阳极侧和阴极侧分别制得葡萄糖酸和山梨醇,葡萄糖酸与氧化锌反应生成葡萄糖酸锌。最后对葡萄糖酸锌通过测量熔点和红外光谱进行鉴定,通过称重测定收率;通过滴定分析测定山梨醇收率。

1 实验部分

1.1 实验目的

- (1) 掌握直接电合成和间接电合成的原理,了解电化学微通道反应器的特点及工作原理。
- (2) 复习循环伏安法的测试原理,掌握确定理论合成电压的方法。
- (3) 学习成对电合成制备葡萄糖酸锌和山梨醇的原理,复习滴定、红外光谱等分析测试手段。
- (4) 在分析和解决问题的过程中培养学生的科学思维 and 创新能力。

1.2 实验原理

有机电化学合成(简称有机电合成),是一种重要的有机合成方法,通过电化学活化C—H键得到C—X(X=C、N、O、S)键从而合成新的产物。与传统的有机合成相比,电合成不需使用有毒试剂,产生“三废”少,被认为是一种典型的绿色化学合成技术。有机电合成成为合成化学研究提供了新思路,对传统化学工业生产的节能减排具有重要意义^[9,10]。

成对电合成是在有机电合成单一产物的基础上,通过选择适当的原料,在电化学反应器的阳极侧和阴极侧同时制得高附加值的产物^[11]。成对电合成与单电极反应相比可节省电能和降低生产成本,明显提高了电流效率,理论上可达到200%,可有效提高合成的时空效率和电能利用效率^[9]。

本实验以葡萄糖为原料,利用间接电合成在阳极侧制得葡萄糖酸,利用直接电合成在阴极侧合成山梨醇。直接电合成是依靠反应物在电极表面直接进行电荷交换来获得产物,但由于在反应过程中电荷传递速率慢等原因,某些产物采用直接电合成不容易获得满意效果。此时一般选择某种氧化还原电对作为“媒介”,它在电化学合成体系中充当具有催化作用的电荷载体。应用间接电合成方法时,首先将媒介在电极表面氧化或还原,然后氧化态(或还原态)的媒介再去氧化(或还原)反应物,产物被分离出合成体系后,再利用媒介进行新一次的间接电合成^[12]。

本实验采用了电化学微通道反应器来进行成对电合成。电化学微通道反应器在离子交换膜两侧布置了径向尺寸为毫米级的流道，阳极侧和阴极侧两电极间距离亦为毫米级(图1)。相比于H型电解池，电化学微通道反应器有几个优点：

- (1) 可通过流道设计增强反应液在流动中的湍流行为，有效增强传质，提高合成效率，减少合成时间。
- (2) 两电极间的物质传递路径很短，有效降低电阻，减少电能浪费。
- (3) 可通过液体输送泵的泵速控制反应液流经反应器的时间，合理利用电能。

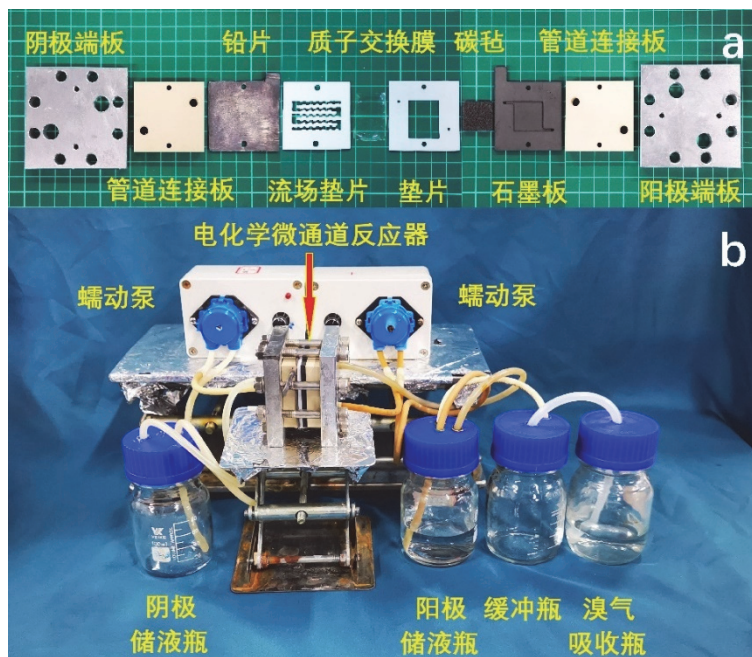


图1 (a) 电化学微通道反应器零件；(b) 成对电合成装置

1.2.1 间接电合成——由葡萄糖制备葡萄糖酸锌

在电化学微通道反应器阳极侧储液瓶中加入原料葡萄糖和媒介溴化钠。溴化钠同时也作为支持电解质，相比较于采用硫酸钠作为支持电解质，采用溴化钠可以省去使用离子交换树脂去除硫酸根的步骤，提高葡萄糖酸锌的生产效率。在这个间接电合成过程中， Br^- 在阳极被氧化为 Br_2 ， Br_2 再氧化葡萄糖为葡萄糖酸，自身又被还原为 Br^- 。经过电化学氧化葡萄糖得到主要成分为葡萄糖酸的水溶液，其中还含有未被氧化的葡萄糖以及溴单质与溴化钠^[13]。将此水溶液与适量的氧化锌反应即可得到葡萄糖酸锌。反应原理如图2所示。

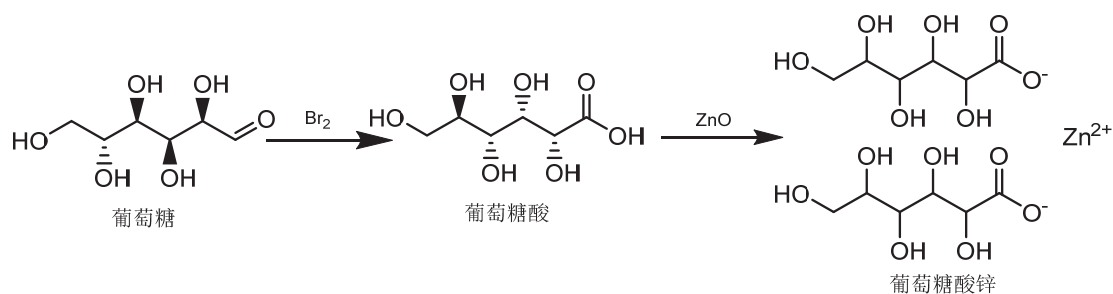


图2 间接电合成由葡萄糖制备葡萄糖酸锌原理

经结晶、抽滤分离后得到葡萄糖酸锌。测量熔点和红外光谱对葡萄糖酸锌进行鉴定,通过称重计算收率。

1.2.2 直接电合成——由葡萄糖制备山梨醇

在电化学微通道反应器阴极侧储液瓶中加入原料葡萄糖和支持电解质硫酸钠。通过铅电极将葡萄糖还原为山梨醇,反应原理如图3所示。

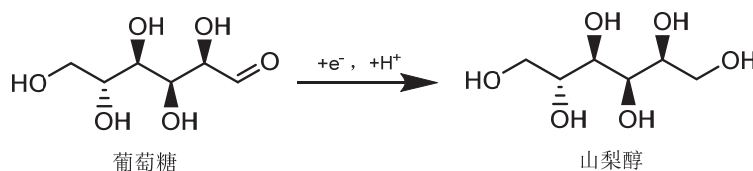


图3 直接电合成由葡萄糖制备山梨醇原理

通过间接滴定法确定山梨醇的收率^[13]。将阴极液调至弱酸性,使溶液中剩余的葡萄糖原料以开链状醛式存在。加入过量的亚硫酸氢钠溶液,以淀粉溶液作为指示剂,用碘液滴定至溶液出现蓝色时到达滴定终点。亚硫酸氢钠与葡萄糖中羰基发生亲核加成反应(图4),再根据碘液体积推算反应的亚硫酸氢钠的量($2\text{NaHSO}_3 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$),得出剩余葡萄糖原料含量,从而计算出山梨醇的收率。

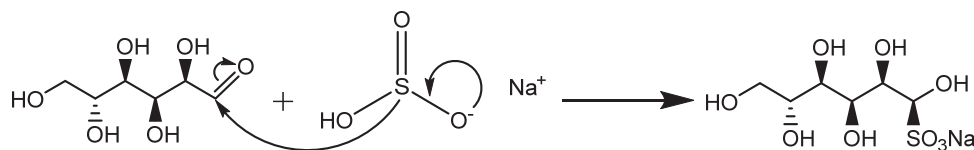


图4 亚硫酸氢钠与葡萄糖反应原理

1.2.3 利用循环伏安法估算合成电压

本实验中阳极侧发生的是 Br_2/Br^- 氧化还原,而阴极侧发生的是葡萄糖/山梨醇氧化还原, Br_2/Br^- 氧化还原反应的氧化峰电势与葡萄糖/山梨醇氧化还原反应的还原峰电势之差就是这个成对电合成的理论电压。由于存在超电势,实际的合成电压要比理论合成电压大。因此,本实验将首先通过循环伏安法测得上述两个电势值来得到理论合成电压。

1.3 实验试剂

葡萄糖和亚硫酸氢钠采购自上海麦克林生化科技有限公司。溴化钠、氧化锌、硫酸钠、硫代硫酸钠、氢氧化钠、碘、碘化钾、可溶性淀粉、无水乙醇、浓盐酸和溴化钾均采购自中国医药集团有限公司。除溴化钾为色谱纯级外,其他试剂均为分析纯级。去离子水经过纯化后电阻率大于 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.4 实验仪器

实验中所用主要仪器如表1所示。

1.5 实验方法

1.5.1 估算合成电压

通过循环伏安法研究 Br_2/Br^- 和葡萄糖/山梨醇两个氧化还原对的氧化还原行为。测量 Br_2/Br^- 的伏安曲线时,配制50 mL含有 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溴化钠和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钠的水溶液,工作电极为玻碳电极,起始电势区间为 $-0.2\sim 0.6\text{ V}$ 。测量葡萄糖/山梨醇的伏安曲线时,配制50 mL含有 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钠的水溶液,工作电极为铅片,起始电势区间为 $-0.8\sim 0.2\text{ V}$ 。测量伏安曲线均采用三电极系统,参比电极饱和甘汞电极,对电极为铂片,扫速均为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

表1 主要实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电化学微通道反应器		自制
电化学工作站	CS2350H	武汉科斯特仪器股份有限公司
蠕动泵	KCP-C-S04B	卡川尔流体科技(上海)有限公司
pH计	PHS-3E	上海仪电科学仪器股份有限公司
恒温磁力搅拌器	RCT basic	上海司乐仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
旋转蒸发器	RE-52AA	上海亚荣生化仪器厂
分析天平	BSA1245	塞多利斯科学仪器(北京)有限公司
显微熔点仪	X-4	上海索光光电技术有限公司
红外光谱仪	TENSOR 27	德国布鲁克公司

1.5.2 成对电合成

(1) 配制溶液。

配制50 mL含有0.1 mol·L⁻¹葡萄糖和0.1 mol·L⁻¹溴化钠的水溶液作为阳极电解液。

配制50 mL含有0.05 mol·L⁻¹葡萄糖和0.5 mol·L⁻¹硫酸钠的水溶液(pH = 11)作为阴极电解液。

配制50 mL 4 mol·L⁻¹的氢氧化钠水溶液用于吸收溴气。

(2) 装配电化学微通道反应器。

首先将Nafion117质子交换膜用去离子水清洗后放入1 mol·L⁻¹硫酸钠溶液中浸泡,活化0.5 h。本实验中质子交换膜与阳极侧石墨板之间夹有碳毡,碳毡与质子交换膜间的接触面积为4 cm²。将铅片用砂纸仔细打磨,用胶头滴管吸取少量浓盐酸冲洗打磨后的铅片。然后用去离子水冲洗干净,依次在无水乙醇和去离子水中各超声清洗5 min,晾干待用。铅片与质子交换膜中间夹住的为聚四氟乙烯流场垫片,上面的流道为城墙型,目的是为了加强液体流过时的湍流,流道与质子交换膜间的接触面积为1.6 cm²。

按照阴极端板-管道连接板-铅片-聚四氟乙烯流场垫片-质子交换膜-聚四氟乙烯垫片-碳毡-石墨板-管道连接板-阳极端板的顺序对组件进行堆叠(图1),用螺栓穿过两片端板并压紧。用硅胶管道连接电化学微通道反应器、蠕动泵和储液瓶。对储液瓶中液体进行磁力搅拌,并通过水浴保持50 °C。

(3) 电化学合成。

开启蠕动泵,检查是否有漏液。采用恒电流模式电化学合成。根据原料葡萄糖物质的量计算合成时间,合成时间按照库伦效率为100%所需时间的1.1倍设置,本实验中设置的电流为200 mA(质子交换膜导电面积为4 cm²,因此电流密度为50 mA·cm⁻²),则电解时间约为2 h。电解开始后观察合成电压,注意合成电压尽量不要高于理论合成电压3 V,如果超过则降低电流密度。每隔半小时记录两个储液瓶中液体的颜色与pH。

1.5.3 葡萄糖酸锌的合成与鉴定

向阳极液中加入1 g氧化锌,70 °C水浴加热1.5 h,持续搅拌。将反应液趁热抽滤,使用旋转蒸发器将滤液浓缩至约8 mL,溶液略粘稠,将溶液在不断搅拌下缓慢加入到约2倍体积的无水乙醇中。观察到有细微颗粒后,用冰水浴冷却0.5 h。待结晶全部析出后抽滤,以少量无水乙醇洗涤,干燥,收集产物,称量并计算收率。

使用显微熔点仪和红外光谱仪测定产物的熔程与红外光谱图。

1.5.4 阴极液中山梨醇的鉴定

(1) 配制溶液。

准确配制250 mL 0.1 mol·L⁻¹硫代硫酸钠水溶液。

称取一定量的碘单质与碘化钾,溶于300 mL水中使碘液浓度约为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;用上述 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠标准溶液标定其浓度。

称取一定量的亚硫酸氢钠,溶于250 mL水中使其浓度约为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;用上述已标定的碘液标定其浓度。

(2) 测量山梨醇含量。

将阴极液用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀硫酸调pH为6~7,量取15 mL于锥形瓶中,依次加入15 mL亚硫酸氢钠溶液、2~3 mL淀粉溶液,用碘液滴定剩余亚硫酸氢钠的量,滴定至溶液变蓝且30 s内不褪色。平行滴定3组,计算山梨醇的收率。

1.6 注意事项

(1) 装配微通道反应器时,使用定力矩扳手分次逐步拧紧螺母。防止受力不均压碎石墨板,或者夹紧力过小造成漏液。

(2) 在阳极侧要配置溴气吸收瓶和缓冲瓶。

(3) 合成时注意观察电压的变化。如果电压过高,需要降低电流密度。

2 结果与讨论

2.1 估算合成电压

图5为 Br_2/Br^- 和葡萄糖/山梨醇的循环伏安曲线。由图5可知, Br_2/Br^- 的氧化峰电势为1.278 V,葡萄糖/山梨醇的还原峰电势为-0.422 V,因此这个成对电合成的理论最低电压约为1.7 V。根据经验,实际合成电压将比这个理论最低电压高2~3 V。

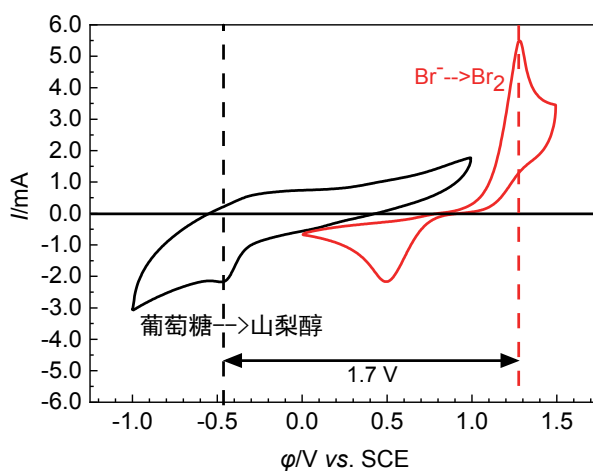


图5 Br_2/Br^- 和葡萄糖/山梨醇的循环伏安曲线

2.2 阳极合成产物的鉴别和分析

2.2.1 熔点分析

应用显微熔点仪,测得阳极合成产物晶体的熔程为 $172.0\text{--}172.8^\circ\text{C}$,与葡萄糖酸锌的熔点 172°C 相一致。

2.2.2 红外光谱分析

由图6可知,波数在 3350 cm^{-1} 的峰为O—H键的伸缩振动峰, 2924 cm^{-1} 的峰为亚甲基上C—H键的伸缩振动峰, 1559 cm^{-1} 的峰为C=O的振动峰, 1409 cm^{-1} 的峰为C—H的面内弯曲振动峰, 1044 cm^{-1} 和 625 cm^{-1} 的峰分别为C—O和C—C单键的特征峰,所得产物的特征峰均与葡萄糖酸锌标准图谱相吻合,说明产物为葡萄糖酸锌。

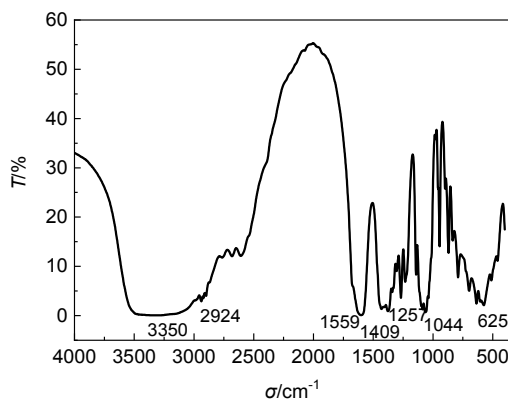


图6 阳极合成产物的红外光谱图

2.2.3 阳极合成产物的收率

干燥后的阳极合成产物的质量为0.1178 g，因此收率为：

$$\eta(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Zn}) = 0.1178 \text{ g} \div (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.5 \times 0.05 \text{ L} \times 455.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 100\% = 10.34\%$$

相较于传统使用H型电解池合成，收率提高约5倍。

2.3 阴极产物山梨醇的收率

2.3.1 标定碘液浓度

用0.10 mol·L⁻¹硫代硫酸钠标准液标定碘液浓度，平行滴定的实验结果如表2所示。

表2 标定碘液浓度数据记录

组号	初始体积/mL	终了体积/mL	硫代硫酸钠溶液体积/mL
1	5.25	26.30	21.05
2	26.30	47.62	21.32
3	0.80	21.98	21.18

由表2中数据计算可得平均消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积为：

$$V_{\text{平均}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = (21.05 + 21.31 + 21.18) \text{ mL} \div 3 = 21.18 \text{ mL}$$

因此碘液的准确浓度为：

$$c(\text{I}_2) = V_{\text{平均}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \div (2 \times V(\text{I}_2)) = 0.04236 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.3.2 阴极产物山梨醇的收率

用已标定的碘液滴定阴极液中剩余的NaHSO₃，平行滴定的实验结果如表3所示。

表3 碘液滴定阴极中剩余的NaHSO₃数据记录

组号	初始体积/mL	终了体积/mL	硫代硫酸钠溶液体积/mL
1	6.19	16.70	10.51
2	16.75	27.30	10.55
3	27.35	38.15	10.80

则消耗碘的平均体积为：

$$V_{\text{平均}}(\text{I}_2) = (10.51 + 10.55 + 10.80) \text{ mL} \div 3 = 10.62 \text{ mL}$$

因此碘的物质的量为：

$$n(\text{I}_2) = c(\text{I}_2) \times V_{\text{平均}}(\text{I}_2) = 0.04236 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.01062 \text{ L} = 0.4499 \text{ mmol} = n_{\text{剩余}}(\text{NaHSO}_3)$$

也是溶液中剩余的 NaHSO_3 的物质的量, 意味着溶液中剩余的葡萄糖与 NaHSO_3 反应的物质的量为:

$$\begin{aligned} n_{\text{反应}}(\text{NaHSO}_3) &= n_{\text{剩余}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = c(\text{NaHSO}_3) \times V(\text{NaHSO}_3) - n_{\text{剩余}}(\text{NaHSO}_3) \\ &= 50.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \text{ mL} - 0.4499 \text{ mmol} = 0.3001 \text{ mmol} \end{aligned}$$

因此阴极液中山梨醇的物质的量为:

$$\begin{aligned} n(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6) &= n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - n_{\text{剩余}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \text{ mL} - 0.3001 \text{ mmol} \\ &= 1.200 \text{ mmol} \end{aligned}$$

则阴极产物山梨醇的收率为:

$$\eta(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6) = 1.200 \text{ mmol} \div 1.500 \text{ mmol} \times 100\% = 80.00\%$$

2.4 改进实验的效果总结

使用电化学微通道反应器与H型电解池进行电合成的对比效果如表4所示。可以发现经过改进, 本实验最大的进步在于合成时间由传统实验的10 h缩短到2 h, 从而使整体实验时间调整到约7 h, 从而适合作为一个综合化学实验来开展教学。

表4 教材实验与改进实验的对比

比较内容	教材实验	改进实验	效果
实验类型	有机合成实验	综合化学实验	培养了学生研究思维和动手能力
教学内容	教材给出合成电压	由循环伏安法测试结果求得合成电压	提高学生主动学习能力
	合成单一产品	成对电合成, 得两种高值精细化学品	充实教学内容, 传播绿色化学理念
	H型电解池	电化学微通道反应器	提高合成效率, 培养学生创新思维
教学手段	按方抓药	问题导向	提高学生独立思考和解决问题能力
时间安排	讲解原理: 20 min	讲解原理: 30 min	合成时间大幅降低, 实验安排适合教学
	配制溶液: 20 min	配制溶液: 30 min	
	装配电解池: 10 min	装配反应器: 20 min	
		循环伏安法: 30 min	
	电合成: 600 min	成对电合成: 120 min	
	纯化葡萄糖酸: 60 min		
	合成葡萄糖酸锌: 90 min	合成葡萄糖酸锌: 90 min	
	分离葡萄糖酸锌: 30 min	分离葡萄糖酸锌: 30 min	
	熔点和红外: 20 min	熔点和红外: 20 min	
		滴定山梨醇: 30 min	
	整理实验台: 20 min	整理实验台: 20 min	产物收率增加
	合计: 870 min	合计: 420 min	
产物收率	葡萄糖酸锌: 2.10%	葡萄糖酸锌: 10.34%	装置成本降低
		山梨醇: 80.00%	
实验成本	电解池成本	反应器成本	耐用程度增加
	1000–1300元	500–700元	
耐用性能	装置材料: 玻璃	装置材料: 金属、石墨、塑料	

3 思考题

- (1) 使用电化学微通道反应器为什么能实现高效合成?
- (2) 本实验中增大电流密度, 是否能增加葡萄糖酸的合成速率? 为什么?
- (3) 阴极侧原料是否可以选葡萄糖以外的化学品? 选择依据是什么?

4 拓展实验

结合实验室具体条件, 本实验可进一步拓展, 使其成为更加综合的本科教学实验。比如通过紫外-分光光度法检测阳极中间产物葡萄糖酸含量, 让学生进一步优化反应条件; 研究H型电解池和电化学微通道反应器在电合成时同一电流密度下的电压差异, 并作出极化曲线; 采用旋光度法研究阴极液中山梨醇的旋光性; 通过高效液相色谱实验对山梨醇进行定性定量表征; 通过EDTA滴定法测锌含量进一步判断葡萄糖酸锌的收率等。

5 结语

本实验改进了传统实验“电化学氧化葡萄糖制备葡萄糖酸锌”, 应用电化学微通道反应器代替H型电解池进行电合成。应用电化学微通道反应器可增强反应溶液传质, 缩短两电极间物质传递距离从而降低电阻, 缩短电合成时间; 让学生认识化学合成新技术, 并思考其实现高效合成的原理。本实验采用成对电合成法同时合成两种精细化学品, 增加了电能利用效率, 符合绿色化学理念, 并提高了实验安全性; 应用循环伏安法让学生自己探究合成需要的电压, 而不是传统教材实验按方抓药、照搬课本; 提高学生独立思考能力, 增强对所学知识的理解能力, 培养学生对应用新技术和新装备的兴趣。在实验过程中还锻炼了旋蒸、抽滤、滴定分析、熔点测定、红外光谱分析等实验技能, 提高了学生综合运用知识解决问题的能力, 拓展了学生的逻辑思维与创新思维。

6 创新性/特点/特色声明

- (1) 通过学习电化学微通道反应器的工作原理, 了解化学合成新技术;
- (2) 使用电化学微通道反应器提高合成效率, 减少反应时间;
- (3) 设计成对电合成实验, 高效利用电能, 符合绿色化学基本原理。

参 考 文 献

- [1] 王海棠, 周红. 武汉化工学院学报, **2001**, 23 (1), 25.
- [2] 王慧君, 童效平, 陈康宁. 食品科技, **1999**, No. 3, 34.
- [3] 鲁战光, 鲁玉华, 杨晓燕, 文丽荣, 张积树. 青岛化工学院学报, **2002**, 23 (2), 43.
- [4] 顾宏邦, 崔汉琰, 杨纪红, 董必礼. 山西化工, **1991**, No. 2, 8.
- [5] 褚道葆, 张雪娇, 何建国, 侯源源, 肖英. 化学学报, **2010**, 68 (2), 125.
- [6] 崔淼, 王春燕, 孟长功. 实验室科学, **2020**, 23 (1), 38.
- [7] 杜志强. 综合化学实验. 北京: 科学出版社, 2005: 177-178.
- [8] 李广仁, 张文霞, 宋茜, 杨秀英, 张积树. 山东化工, **1995**, No. 1, 10.
- [9] 马淳安, 等. 绿色电化合成. 北京: 化学工业出版社, 2015: 4-6.
- [10] 曹征, 林玲, 吴烟, 胡诗雨, 廖小建, 冯鹏举. 大学化学, **2022**, 37 (7), 2111049.
- [11] 刘红红, 刘丽超, 张文礼, 何亚鹏, 黄卫民, 林海波. 高等学校化学学报, **2018**, 39 (4), 779.
- [12] 马淳安. 有机电化合成导论. 北京: 科学出版社, 2002: 237-238.
- [13] 郭子成, 李伟, 李红梅, 丁克强, 顾登平. 河北师范大学学报(自然科学版), **1994**, No. 1, 39.