

Indirekte elektrochemische synthese

Citation for published version (APA):

Janssen, L. J. J. (1981). Indirekte elektrochemische synthese. *Chemisch Magazine*, (Juni), 359-360.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1981

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

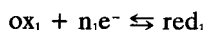
openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

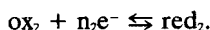
Indirekte elektrochemische synthese

In de afgelopen decennia heeft de indirecte elektrochemische synthese weinig aandacht gekregen. Toch wordt deze methode op ruime schaal toegepast bij de productie van belangrijke verbindingen zoals gluconzuur, anthrachinon, benzaldehyde, saccharine en aniline (1,2). Over het algemeen komt de indirecte elektrochemische synthese pas in beeld indien de directe weg een of meer moeilijk op te lossen problemen met zich meebrengt.

Bij een indirecte elektrochemische synthese is het substraat (de te oxyderen of reduceren component) niet betrokken bij een elektronen-overdrachtsreactie aan het elektrode-oppervlak of in een aan het elektrode-oppervlak grenzende reaktielaag, die een dikte heeft die kleiner is dan die van de diffusie laag. Wel neemt het substraat deel aan een elektronen-overdrachtsreactie in de bulk van de vloeistof en in het gedeelte van de diffusie laag dat buiten de reaktiegrens laag ligt. Steeds zijn tenminste twee verschillende redoxkoppels van belang. Terwille van de eenvoud beperken we ons tot het hoofd-redoxkoppel



en het hulp-redoxkoppel



Onderstaand wordt een indirecte elektrochemische oxydatie van red_1 naar ox_1 beschreven. red_1 wordt door ox_2 geoxydeerd tot ox_1 in de bulk van de elektrolyt en het hierbij gevormde red_2 wordt aan de anode geoxydeerd tot ox_2 . De weg van indirecte oxydatie van red_1 tot ox_1 wordt gekozen indien de directe oxydatie – dit is de oxydatie aan het anode-oppervlak – slechts traag verloopt door een lage snelheid van de oxydatieve elektrode-reaktie en/of door slechts massatransport van red_1 naar de anode. Bovendien worden soms ongewenste nevenproducten gevormd; bij oxydaties is de vorming van teer of teerachtige produkten veel voorkomend.

Twee groepen kunnen in de indirecte elektrochemische synthese onderscheiden worden: de eenvats indirecte elektrochemische synthese, waarbij alle reakties plaatshebben in de elektrolyse-cel en de tweevats indirecte elektrochemische synthese waarbij een elektronen-overgangsreaktie geschiedt in de elektrolysecel en de andere in een apart reaktievat. In het laatste geval wordt in het boven beschreven voorbeeld van een indirecte elektrochemische oxydatie de aan de anode gevormde ox_2 geleid naar een reaktievat waar red_1 geoxydeerd wordt door ox_2 tot ox_1 waarna de gevormde red_2 naar de elektrolyse-cel gevoerd wordt.

Sommige elektrochemici geven aan het begrip indirecte elektrochemische synthese een ruimere inhoud dan de schrijver dezes. In enkele gevallen worden reakties die optreden aan een elektrode-oppervlak dat tijdens stroomdoorgang duidelijk andere eigenschappen heeft dan het elektrode-oppervlak in stroomloze toestand, door sommigen beschouwd als indirecte reakties. Synthesen die hierop berusten, rekenen zij tot de indirecte elektrochemische syntheses. Als voorbeeld kan genoemd worden: de oxydatie van benzeen tot chinon aan een loodanode waarop tijdens de elektrolyse looddioxide gevormd wordt (3). De vraag is of de oxydatie van benzeen beschouwd moet worden als een elektrode-reaktie of als een oxydatie-reaktie waarbij de potentiaal van de elektrode geen rol speelt. In de praktijk is dit onderscheid niet of slechts zeer moeilijk te maken.



L. J. J. Janssen (42) studeerde chemie aan de RU Utrecht en trad in 1962 in dienst van de TH Eindhoven. Hij promoveerde in 1967 op het onderwerp 'Vorming van chloor aan elektroden van grafiet' bij prof. J. G. Hoogland. Zijn huidige interesse: anorganische en organische elektrochemische synthese en elektrochemische technologie.

Synthesen waarbij gesolvateerde elektronen optreden die voldoende stabiel zijn om buiten de reaktielaag te komen, worden tot de indirecte elektrochemische synthese gerekend, op basis van de in dit artikel gehanteerde omschrijving. Het zal duidelijk zijn dat een scherpe grenslijn tussen de indirecte en directe weg niet steeds te trekken is.

Terwille van de eenvoud beperkt de door ons gegeven definitie zich tot het geval waarbij alle componenten van het hoofd- en hulp-redoxkoppel zich bevinden in de elektrolyt. Een bijzonder geval is de indirecte elektrochemische synthese met het hulp-redoxkoppel.

$Na(Hg) \rightleftharpoons Na^+ + e^-$. Hierbij wordt red_2 van het hulp-redoxkoppel direkt na de vorming uit ox_2 opgenomen in de elektrodefase. Een deel van deze fase wordt naar een apart reaktievat geleid, waar red_2 door ox_1 geoxydeerd wordt tot ox_2 , waarna ox_2 naar de elektrolyse-cel teruggevoerd wordt.

Keuze van hulp-redoxkoppel

Bij indirecte elektrochemische syntheses wordt meestal gebruik gemaakt van anorganische hulp-redoxkoppels. In tabel 1 zijn de normaal potentialen E° bij 25°C gegeven voor een aantal reeds toegepaste hulp-redoxkoppels in waterig, zuur milieu (4,5). De redoxkoppels met $E^\circ > 1.0$ V dienen voor indirecte elektrochemische oxydaties en die met $E^\circ < 0.5$ voor indirecte elektrochemische reducties. Uit tabel 1 volgt dat de keuze van het hulp-redoxkoppel nogal uitgebreid is. Bovendien kan de reversibele potentiaal, E_r , van veel hulp-redoxkoppels gevarieerd worden door pH-verandering en/of wijziging van elektrolyt-samenstelling. Voor het redoxkoppel MnO_4^-/Mn^{2+} heeft een pH-verhoging met één eenheid een verlaging van E_r met 96 mV tot gevolg. De normaal potentiaal van het redoxkoppel Ce^{4+}/Ce^{3+} is 1.28 V in 1 M HCl en 1.44 V in 0.5 M H_2SO_4 .

Toepassingen

Kort geleden is een artikel over indirecte elektro-organische syntheses (6) verschenen. Hierin is een groot aantal mogelijke toepassingen vermeld. In dit artikel wordt volstaan met het noemen van slechts enkele:

□ de oxydatie van toluen tot benzaldehyde bij gebruik van het Mn^{3+}/Mn^{2+} koppel en tot benzoëzuur bij gebruik van het $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ koppel (7).

□ De elektrochemische methoxylering (oxydatie) van furan in methanol tot dimethoxydihydrofuran bij gebruik van Br^-/BrO^- koppel (8).

In de anorganische chemie zijn slechts enkele toepassingen bekend, onder andere de reductie van SO_2 tot $S_2O_4^{2-}$ bij gebruik van $Na(Hg)$ (9).

De keuze tussen de eenvats dan wel de tweevats indirecte elektrochemische synthese wordt voornamelijk bepaald door het al of niet optreden van een blokkade van het elektrode-oppervlak. In veel gevallen vindt bij aanwezigheid van het organisch substraat en/of een organisch oplosmiddel vorming van teer en/of teerachtige produkten plaats, die zich op de elektrode afzetten. In deze gevallen biedt de tweevats indirecte elektrochemische synthese een goede oplossing. Op grond van investeringskosten verdient de eenvats synthese natuurlijk de voorkeur.

Toluene-benzaldehyde synthese

Tot slot wordt de tweevats indirecte elektrochemische oxydatie van toluen tot benzaldehyde – onderzocht door Kramer, Robertson en Ibl (10) – hier besproken. Zij gebruikten het Ce^{4+}/Ce^{3+} koppel in perchloorzuuroplossing (E° 1.75 V in 4 M

Tabel 1. De normaal potentiaal van de meest gebruikte redoxkoppels.

redoxkoppel	E ⁰ , volt (NHE)
Co ³⁺ + e ⁻ → Co ²⁺	1.81
Ce ⁴⁺ + e ⁻ → Ce ³⁺ (0.5 M H ₂ SO ₄)	1.61
H ₅ IO ₆ + H ⁺ + 2e ⁻ → IO ₃ ⁻ + 3 H ₂ O (ca)	1.60
MnO ₄ ⁻ + 8 H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4 H ₂ O	1.51
Mn ³⁺ + e ⁻ → Mn ²⁺	1.51
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14 H ⁺ + 6e ⁻ → 2 Cr ³⁺ + 7 H ₂ O	1.33
Tl ³⁺ + 2e ⁻ → Tl ⁺	1.25
MnO ₂ + 4 H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2 H ₂ O	1.23
Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ → Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.69
Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	0.15
TiO ₂ ⁺ + 2 H ⁺ + e ⁻ → Ti ³⁺ + H ₂ O	0.10
Ti ³⁺ + e ⁻ → Ti ²⁺	-0.37
Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺	-0.41
Na ⁺ + e ⁻ → Na(Hg)	-2.71

Het processchema van (10) is in de figuur vereenvoudigd weergegeven.

Ter verkrijging van een hoog stoftransport wordt de 1 M ceriumperchloraat oplossing met hoge snelheid door de elektrolyse-cel verlaat, wordt naar de chemische reaktor gevoerd; het overgrote deel wordt weer direkt door de elektrolyse-cel geleid.

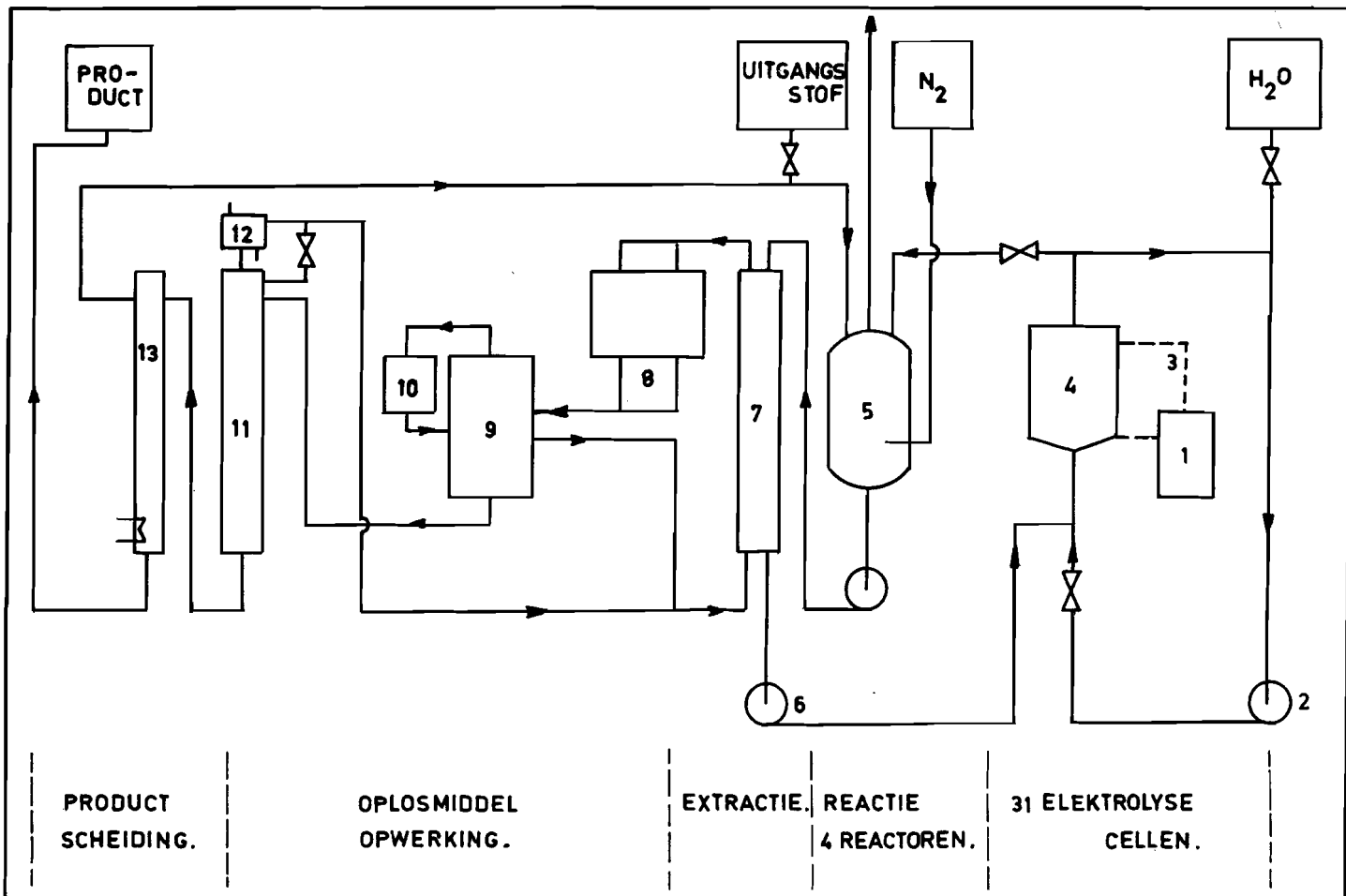
Evenals bij vele organische elektrochemische syntheses is als elektrolyse-cel een 'filter-press'-cel gebruikt. De anode bestaat uit geplatineerd titaan en de kathode uit koper. Het is economisch opzicht al of niet concurrerend zijn van een indirecte elektrochemische synthese met andere bereidingswijzen, wordt vaak in hoofdzaak bepaald door de scheidingskosten. Voor het toluen-benzaldehyde proces is berekend (10) dat de elektrolysekosten (inclusief hulp-apparatuur, gelijkrichters enzovoorts) slechts ongeveer 30% van de totale proceskosten bedragen. Dit percentage wordt representatief geacht voor vele organische elektrochemische syntheses inclusief de direkte elektrochemische oxidaties en reducties.

Literatuur

1. M. M. Baizer, J. of Applied Electrochemistry 10 (1980) 285.
2. A. T. Kuhn, Industrial Electrochemical Processes, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1971).
3. J. S. Clarke, R. Ehiziamusoe en A. T. Kuhn, J. Electroanal Chem. 70, (1976) 333.
4. M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris (1963).
5. W. M. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1953).
6. M. D. Birkett, R. L. Clarke en A. T. Kuhn, Chemisch Weekblad, 72 (1977) m 533.
7. Fr. Fitcher, Organische Elektrochemie, Leipzig, Steinhopff, reissued Salford University Bookshop, 1970.
8. W. J. M. van Tilborg, Chemisch Weekblad 73, 1978, m 31.
9. J. A. A. Ketelaar, Chemie Ing. Techn. 35 (1963) 372.
10. K. Kramer, P. M. Robertson en Ibl. J. of Applied Electrochemistry 10 (1980) 29.

HClO₄). Het stroomrendement voor de Ce⁴⁺-vorming is afhankelijk van de perchloorzuur-concentratie en kan de 100% dicht benaderen. De oxydatie van toluen tot benzaldehyde wordt sterk bevorderd door verdunning van toluen met inert organisch oplosmiddel zoals hexaan.

In de chemische reaktor wordt toluen door Ce⁴⁺ geoxydeerd. De oplossing die de chemische reaktor verlaat, dient, alvorens teruggevoerd te worden naar de elektrolyse-cel, vrij gemaakt te worden van benzaldehyde en toluen. Hiertoe wordt de oplossing geëxtraheerd met hexaan of pentaan.



TOLUEEN-BENZALDEHYDESINTHESE, proces-schema. 1, gelijkrichter; 2, pomp voor circulatie van de elektrolyt in het elektrolyse-cel circuit; 3, stroomtoevoer; 4, elektrolyse-cellen; 5, chemische reaktoren met scheider; 6, pompen voor recycling van elektrolyt tussen chemische en elektrochemische elementen; 7, extractie kolom; 8, elektrolyt reiniger; 9, oplosmiddel extraheerder; 10, compressor; 11, destillatie kolom; 12, condensator; 13, product destilleerder.