

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

018.186...
102. G

Ing. VASZILCSIN NICOLAE

SINTEZE ELECTROORGANICE
ÎN REACTOARE ELECTROCHIMICE
NECOMPARTIMENTATE

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific
Prof.dr.ing. IOAN RĂDOI

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

TIMIȘOARA
1996

INTRODUCERE

Electrochimia organică a fost considerată mult timp o ramură nouă a electrochimiei, deși începuturile ei datează din anul 1801, când Erman a efectuat oxidarea anodică a alcoolului etilic [1]. În pofida unor preocupări experimentale serioase (Faraday-1834, Kolbe-1849) [2], până la sfârșitul secolului XIX electrochimia organică a fost privită mai mult ca o curiozitate de laborator. Haber a fost primul care a remarcat caracterul specific al proceselor de electrod în chimia organică și influența potențialului de electrod asupra mecanismelor proceselor electroorganice [3].

La începutul secolului XX au fost elaborate o serie de metode electrochimice de obținere a unor compuși organici și a fost recunoscut faptul că acestea reprezintă o alternativă viabilă la procedeele de sinteză pur chimice. În Germania, imediat după anul 1900, au fost aplicate la scară redusă procedee electrochimice de sinteză a unor intermediari din industria coloranților, cum sunt antrachinona și benzidina [4]. De asemenea, în industria medicamentelor a fost elaborat un procedeu de obținere a gluconatului de calciu prin electroliza unei soluții apoase de glucoză, în prezența unui electrolit adecvat [5].

Descoperirea metodelor polarografice de analiză (1922) a dat un nou impuls cercetărilor în domeniul electrochimiei organice, însuși Heyrovsky, autorul descoperirii, a folosit această metodă în studiul unor procese de electrod la care participă compuși organici.

Introducerea solvenților neapoși în tehnica reacțiilor electroorganice a însemnat un important progres, care a permis aducerea în soluția de electrolit a unor compuși organici insolubili în apă, dar și extinderea domeniului de potențial de electrod accesibil transformărilor organice, dincolo de potențialul de degajare a hidrogenului și oxigenului - limita catodică, respectiv anodică în soluții apoase.

Cu toate progresele înregistrate în cercetarea proceselor electroorganice, abia în anul 1965 a fost pusă în funcțiune prima instalație de mare capacitate pentru producerea unui compus organic pe cale electrochimică - instalația de adiponitril a firmei Monsanto cu capacitatea de 10 000 t/an. Tot în aceeași perioadă a fost pusă în

funcțiune de firma NALCO instalația de obținere a tetra-alchilplumbului (3000 t/an) pe baza unui procedeu electrochimic [6-8].

Criza de materii prime și de energie, accentuată în deceniile 8 și 9, a dus la reconsiderarea proceselor tehnologice din industria chimică organică. S-a impus necesitatea dezvoltării unor tehnologii noi, care să realizeze consumuri reduse de materii prime și energie. Restricțiile impuse instalațiilor chimice, atât din punctul de vedere al consumurilor specifice, cât și din punct de vedere ecologic, au determinat orientarea interesului spre metode electrochimice de sinteză a produșilor organici. Astfel, într-o perioadă scurtă de timp, peste 100 procedee electroorganice au atins sau au depășit faza de laborator [6]. Printre acestea se numără procedee de mare interes tehnologic ca volum de producție, dar mai ales procedee de sinteză fină care pe căi clasice se realizează cu mare dificultate.

Procedeele electrochimice de sinteză a produșilor organici prezintă numeroase avantaje față de procedeele chimice. Un prim avantaj se referă la selectivitatea proceselor de electrod, asigurată de controlul parametrilor electrici care influențează mecanismul proceselor de electrod - densitatea de curent și potențialul de electrod.

Faptul că reacțiile electrochimice au loc la temperatură ambiantă sau aproape de temperatura ambiantă constituie un alt avantaj al reacțiilor electrochimice organice. Un exemplu elocvent în această privință este dat de reducerea nitrobenzenului, care prin procedeul catalitic se desfășoară la peste 200°C, în timp ce reducerea pe cale electrochimică are loc la temperatură ambiantă [9,10].

Mărirea eficienței proceselor electrochimice este posibilă prin folosirea ca electrozi a materialelor cu proprietăți catalitice pentru reacția urmărită. De exemplu, glucoza poate fi hidrogenată electrocatalitic la sorbitol la presiune atmosferică și la 60°C, în timp ce hidrogenarea catalitică necesită temperaturi mai ridicate (80 - 140°C) și presiune până la 140 atm [11,12]. Similar, benzenul este hidrogenat catalitic pe nichel Raney la 300 - 350°C și 20 - 30 atm, iar reducerea electrocatalitică, pe catodi din nichel Raney are loc în condiții mult mai blânde: presiune atmosferică și 45 - 65°C [12,13].

Pe electrozi procesele de oxidare și de reducere au loc fără a fi necesară prezența unor agenți oxidanți, transferul de electroni efectuându-se prin intermediul conductorului de ordinul I. Se elimină astfel consumul unor reactanți și se evită posibilitățile de formare a produșilor secundari. Aceasta are implicații favorabile atât asupra costurilor de producție, cât și asupra protecției mediului înconjurător.

Parametrii electrici (tensiune de lucru, densitate de curent, etc.) pot fi controlați cu ușurință, de aici rezultând ca avantaj posibilitatea automatizării proceselor electrochimice.

Aplicațiile industriale ale electrochimiei organice nu s-au putut materializa decât atunci când, pe lângă înțelegerea deplină a mecanismelor proceselor de electrod, au fost depășite dificultățile proiectării și construcției reactoarelor electrochimice specifice chimiei organice [14].

Chiar dacă procesele de electrod aduc simplificări în desfășurarea unor reacții organice, sinteza unui compus organic într-un reactor electrochimic poate deveni

complicată datorită reacțiilor nedorite care au loc la contraelectrod. Acest aspect al proceselor electroorganice obligă în numeroase cazuri la compartimentarea celulelor de electroliză, care conduce la simplificarea "chimismului" proceselor globale care au loc, dar aduce mari complicații constructive și funcționale ale reactoarelor electrochimice.

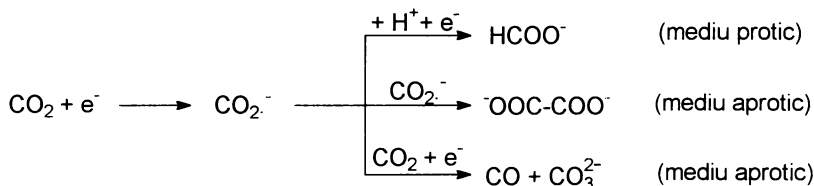
Compartimentarea reactoarelor electrochimice este dictată de numeroase cerințe dintre care cele mai importante sunt următoarele:

- evitarea amestecării produșilor care se obțin la electrozi, în cazul în care sunt incompatibili sau greu de separat,
- împiedicarea accesului produsului util format pe electrodul de lucru la contraelectrod, în situația în care produsul util suferă transformări pe contraelectrod,
- împiedicarea accesului produsului format pe contraelectrod la electrodul de lucru, în cazul în care produsul format pe contraelectrod este electroactiv pe electrodul de lucru,
- evitarea accesului substratului organic pe contraelectrod, când substratul organic este electroactiv pe contraelectrod.

Pe lângă rolul de a împiedica amestecarea anolitului și catolitului, membranele și diafragmele trebuie să permită trecerea purtătorilor de sarcini electrice și după caz, să împiedice sau nu difuziunea.

Doar în cazurile simple, în care substratul organic și produșii care se obțin pe electrodul de lucru nu suferă transformări pe contraelectrod și nu reacționează cu produșii care rezultă pe contraelectrod sau în situația în care este împiedicat accesul lor pe contraelectrod, se pot utiliza reactoare electrochimice necompartimentate.

În proiectarea reactoarelor electrochimice din sinteza organică s-a observat tendința de trecere de la construcții complicate la construcții mai simple. În multe cazuri, după lămurirea tuturor factorilor care influențează mecanismul procesului de electrod, s-a putut trece de la un reactor compartimentat la unul necompartimentat. Elocventă în această privință este electrosinteza acidului oxalic pornind de la dioxid de carbon [15]. Reducerea electrochimică a dioxidului de carbon are loc conform reacțiilor:



Inițial, pentru realizarea electrosintezei acidului oxalic, s-a folosit o celulă de electroliză cu trei compartimente. Separarea s-a realizat cu ajutorul membranelor schimbătoare de anioni, pentru separarea compartimentului catodic de cel mijlociu și

schimbătoare de cationi pentru separarea compartimentului mijlociu de cel anodic (fig.1).

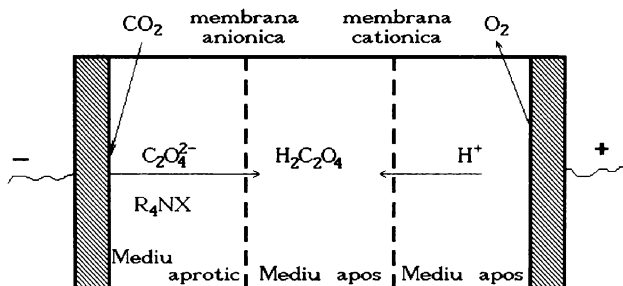
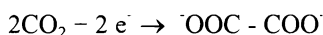
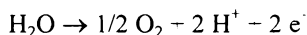


Fig.1. Reactor electrochimic cu trei compartimente.

Pe catodul inert, peste care se barbotează dioxid de carbon, în mediu aprotic, are loc procesul de formare a oxalatului:



Ionul oxalat format trece prin membrana schimbătoare de anioni în compartimentul mijlociu, unde în mediu apos, reacționează cu ionii de hidrogen rezultați în compartimentul anodic:



În compartimentul mijlociu se formează astfel acidul oxalic.

Dezavantajele celulei cu trei compartimente constă în instabilitatea în timp a mediului aprotic datorită difuziunii apei prin membrana anionică, folosirea a două membrane schimbătoare de ioni scumpe, construcție complicată a celulei de electroliză, tensiune de lucru ridicată datorită membranelor separatoare și datorită distanței relativ mari dintre electrozi.

Prin eliminarea membranei anionice, reactorul electrochimic pentru sinteza acidului oxalic a fost simplificat din punct de vedere constructiv și funcțional (fig.2).

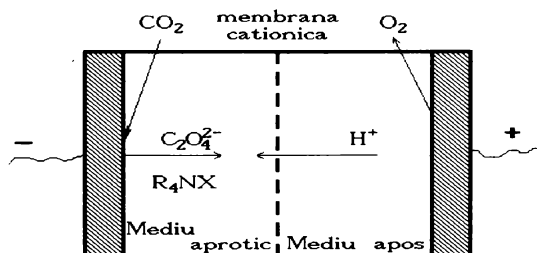


Fig.2. Reactor electrochimic cu două compartimente: electrolit neapos în compartimentul catodic și electrolit apos în compartimentul anodic.

În acest tip de reactor electrochimic, reacțiile de electrod sunt aceleași ca și în reactorul cu trei compartimente, dar obținerea acidului oxalic în etapa chimică dată de reacția dintre ionul oxalat și H^+ (aq), are loc în compartimentul catodic, deoarece membrana schimbătoare de cationi permite trecerea ionilor de hidroniu, dar nu permite trecerea ionilor oxalat. Se realizează astfel o simplificare constructivă a reactorului electrochimic, reducerea tensiunii de lucru, dar nu se poate asigura stabilitatea în timp datorită difuziunii apei prin membrană, din compartimentul anodic în cel catodic. Pentru eliminarea acestui impediment s-a propus folosirea electroliților aprotici în ambele compartimente (fig.3).

Apare însă dezavantajul descompunerii anodice a electrolitului suport. Nu se poate renunța la membrana schimbătoare de cationi deoarece ionii oxalat ar putea difuza la anod unde s-ar oxida, produșii formați pe anod (X^{\cdot}) ar putea difuza la catod, unde s-ar reduce. Aceste două procese parazite ar micșora foarte mult randamentul de curent și de substanță pentru obținerea acidului oxalic.

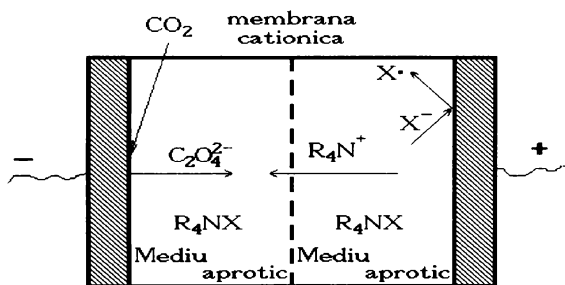


Fig.3. Reactor electrochimic cu două compartimente și electroliți aprotici.

Înlocuirea anodului confecționat dintr-un metal nobil cu un anod solubil (Zn), permite renunțarea la membrana separatoare, întrucât ionii oxalat sunt împiedecați să ajungă la anod prin precipitare cu ionii Zn^{2+} , oxalatul de zinc fiind greu solubil se prelucrează apoi separat. Aceasta permite folosirea unui reactor necompartimentat (fig.4).

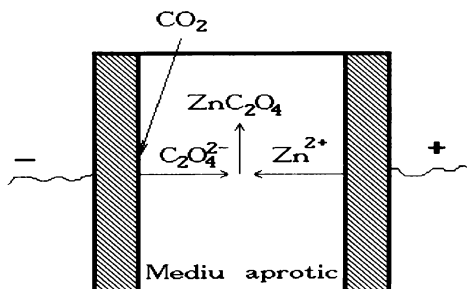


Fig.4. Reactor electrochimic necompartimentat.

Se realizează astfel o simplificare constructivă prin renunțarea la membranele schimbătoare de ioni și o reducere a tensiunii de lucru.

Exemplul de mai sus arată diversitatea metodelor și soluțiilor care se pot aplica pentru evitarea compartimentării reactoarelor electrochimice, fără a pierde avantajele acestora.

Reactoarele electrochimice necompartimentate prezintă numeroase avantaje față de cele compartimentate cum sunt: simplitate constructivă, asigurarea unui regim hidrodinamic optim și relativ controlabil de curgere a soluției de electrolit, tensiune electrică mai mică datorită eliminării căderii de tensiune pe membrană sau diafragmă.

Simplitatea constructivă a reactoarelor electrochimice necompartimentate se datorește renunțării la diafragmele sau membranele de separare și este urmată de obicei și de reducerea volumului specific al utilajului. Trebuie specificat că diafragmele și membranele de separare sunt scumpe. La aceasta se adaugă și faptul că periodic ele trebuie înlocuite din cauza rezistenței mecanice reduse și a pericolului colmatării cu produși formați în timpul electrolizei, mai ales în cazul diafragmelor.

Regimul hidrodinamic în reactorul electrochimic are importanță deosebită în desfășurarea proceselor de electrod. Doar în situația în care procesele de electrod sunt controlate de etapa de transfer de sarcină, desfășurarea reacțiilor nu este influențată de regimul hidrodinamic al soluției de electrolit. La densități de curent uzuale, când suprapotențialul de transfer de sarcină este redus, etapa determinantă de viteză devine transportul substratului organic din soluție pe electrod și/sau o reacție chimică la care participă substratul organic sau intermediarii de reacție. Intensificarea procesului de electrod în astfel de condiții se poate face prin alegerea unui regim hidrodinamic optim de curgere a soluției de electrolit peste electrozi. Această deplasare reciprocă electrod-electrolit se realizează prin agitare sau recircularea soluției de electrolit sau, mai rar, dar foarte eficient, prin rotirea sau vibrarea electrozilor.

Necesitatea asigurării unei deplasări reciproce electrod-electrolit complică fluxul tehnologic, îndeosebi în cazul reactoarelor electrochimice compartimentate. Pentru recircularea electrolitului în reactorul necompartimentat este necesar un singur circuit, în timp ce pentru recircularea soluțiilor de electroliți în reactorul compartimentat sunt necesare două circuite, la care se adaugă și aparatele de măsură și reglare suplimentare, precum și mijloacele necesare pentru echilibrarea presiunilor pe fețele membranelor separatoare.

În concluzie, simplitatea constructivă a reactorului electrochimic necompartimentat, ca efect al renunțării la membrane și diafragme, precum și al ușurinței asigurării unui regim hidrodinamic optim, are drept consecință reducerea costurilor de investiție. Aceasta se obține nu numai datorită prețului mai mic al reactoarelor necompartimentate față de cele cu spațiile electrodice separate, dar și datorită simplificării fluxului tehnologic și reducerii numărului de utilaje conexe necesare. De asemenea, simplitatea constructivă și funcțională a reactorului electrochimic necompartimentat are avantajul unor cheltuieli de întreținere mai mici și o manoperă redusă.

Tensiunea de lucru în cazul reactoarelor electrochimice necompartimentate este mai mică mai ales datorită eliminării căderilor de tensiune pe diafragme sau membrane separatoare. Mărirea acestei căderi de tensiune depinde de natura și grosimea diafragmelor sau a membranelor utilizate. Pentru diafragmele standard de azbest din industria clorosodică, căderea de tensiune medie este de 0,66 V, iar pentru diafragmele din azbest modificat aceasta scade la 0,37 V, în soluție saturată de clorură de sodiu, la o densitate de curent de $2170 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ [16].

La membranele schimbătoare de ioni, de exemplu NAFION 127 și NAFION 427, căderile de tensiune sunt 0,22 V, respectiv 0,47 V în soluție de NaOH 30% saturată în NaCl, la o densitate de curent de $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ [17].

Așadar, în condițiile în care prin renunțare la diafragme sau membrane separatoare tensiunea de lucru scade cu sute de mV, rezultă o importantă reducere a consumului specific de energie electrică pentru electroliză.

Date fiind avantajele reactoarelor electrochimice necompartimentate față de cele compartimentate cu membrane sau diafragme, au fost căutate posibilități de extindere a domeniului de utilizare a reactoarelor necompartimentate.

Intr-un context general aceasta se poate realiza prin *stimularea selectivă a proceselor dorite pe electrodul de lucru, concomitent cu stimularea pe contraelectrod a unor procese care să nu deranjeze, astfel încât procesul de degradare a produsului util obținut pe electrodul de lucru să fie evitat sau limitat la o pondere mică*. Această stimulare a unor procese dorite pe electrodul de lucru și pe contraelectrod este efectuată prin impunerea unor polarizări diferite la electrozii celulei de electroliză. Concomitent este influențat transportul substratului organic și a produșilor de reacție. Metodele utilizate în acest scop depind de proprietățile și comportarea produșilor urmăriți.

Prezenta lucrare are ca scop prezentarea principiilor reactoarelor electrochimice necompartimentate din domeniul chimiei organice și extinderea utilizării acestora la procese anodice și catodice, care în prezent au loc exclusiv în reactoare electrochimice compartimentate. Ca procese-test s-au ales oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă și reducerea catodică a nitrobenzenului la anilină.

Identificarea căilor de stimulare selectivă a proceselor de electrod necesită cunoașterea mecanismului reacțiilor electrochimice organice, precum și factorii care influențează termodinamica și cinetica proceselor care au loc atât la anod, cât și la catod.

CAPITOLUL 1

CONSIDERAȚII ASUPRA PROCESELOR DE ELECTROD ÎN CHIMIA ORGANICĂ

1.1. PROCESE ANODICE

1.1.1. Mecanismul proceselor de oxidare anodică

Procesele electroorganice anodice pot avea loc în două moduri: printr-un mecanism de oxidare directă și printr-un mecanism de oxidare mediată.

În mecanismul de oxidare directă substratul organic, intrând în contact nemijlocit cu conductorul de ordinul I, cedează electroni anodului. Desfășurarea procesului de electrod prin acest mecanism prezintă avantajul că nu necesită prezența unui agent oxidant. Secvența etapelor mecanismului global de electrod depinde de o serie de factori cum sunt: sistemul solvent-electrolit suport, natura substratului organic, potențialul electrodului, stabilitatea speciilor generate electrochimic.

În sisteme apoase solvent-electrolit suport limita anodică a potențialului de electrod este dată în general de potențialul de degajare a oxigenului. Electrolitul suport se alege astfel încât potențialul anodic de descompunere a acestuia să fie situat după potențialul de degajare a oxigenului. Pentru ca domeniul de potențial accesibil transformărilor electroorganice anodice să fie cât mai extins, ca anodi se utilizează materiale pe care suprapotențialul de degajare a oxigenului este mare: platină, grafît, dioxid de plumb, dioxid de mangan, anodi cu dimensiuni stabile [18].

Utilizarea solvenților neapoși permite de asemenea extinderea domeniului de potențial spre valori și mai pozitive. Astfel, pe anod din platină, în nitrometan ca solvent și perclorat de litiu ca electrolit suport, limita anodică ajunge la $-2,7$ V/ESC [19].

Etapa elementară critică în procesul anodic este transferul electronului de la substratul organic la electrod. Tipul intermediarului care se formează pe electrod în urma transferului de electroni depinde de natura substratului organic.

În cazul oxidării anodice a hidrocarburilor de exemplu, în urma etapei de transfer de sarcină se obține un cation-radical:

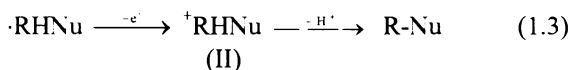


(I)

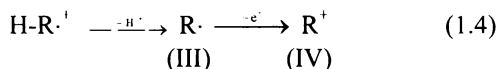
Cationul-radical poate reacționa în continuare cu un nucleofil $:\text{Nu}^-$, dacă este prezent în soluția de electrolit:



Radicalul format cedează în continuare un electron, rezultând cationul (II), care se stabilizează prin eliminarea unui proton:



În prezența unui acceptor de protoni, radicalul intermediar (I) poate ceda un proton, iar radicalul (III) care se formează trece în cationul (IV), prin cedarea unui electron:

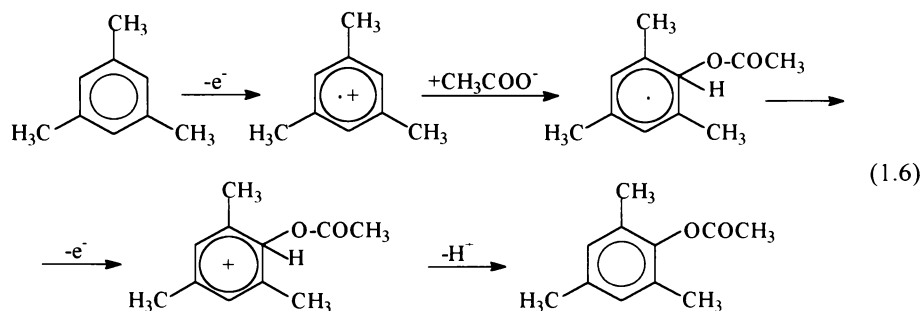


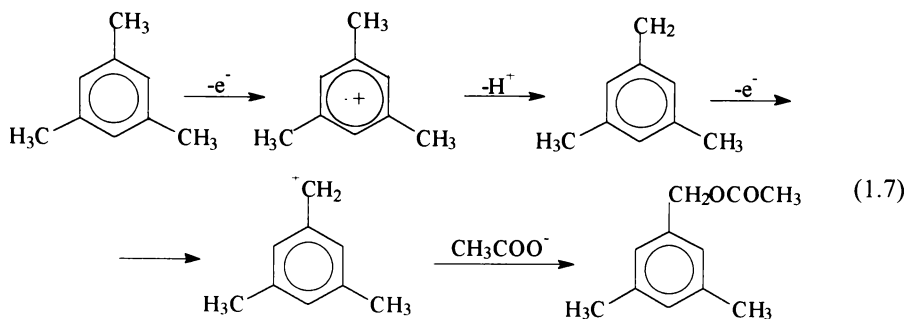
Cationul R^+ reacționează apoi cu nucleofilul cel mai puternic din soluția de electrolit:



Din reacțiile prezentate se poate observa că, în prezența unui nucleofil, oxidarea anodică duce la formarea unor produși de substituție. Elocvente în acest sens sunt reacțiile anodice de acetoxilare, acetamidare și cianurare [20-32].

Acetoxilarea anodică a mesitilenului poate avea loc fie la nucleul aromatic, fie la catena laterală, conform mecanismelor prezentate de reacțiile (1.6), respectiv (1.7) [32]. Reacțiile au loc în acid acetic glacial, pe anod din platină, utilizând ca electrolit suport acetatul de sodiu:

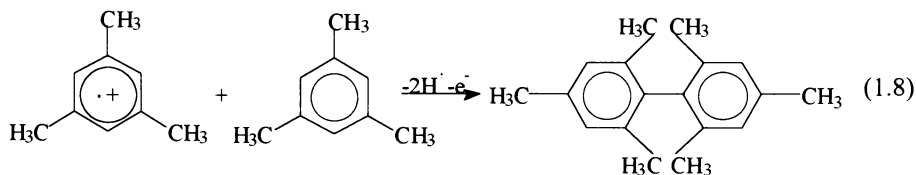




Procesele au loc la potențiale anodice relativ scăzute la care nu se produce reacția Kolbe de oxidare a ionilor acetat.

Mecanismele proceselor anodice de acetamidare și cianurare sunt similare celui de acetoxilare.

În situația în care procesul de oxidare anodică are loc în absența unor agenți nucleofili (de exemplu, în dicloretan ca solvent și tetrafluorborat de tetrabutilamoniu) se obțin produși de cuplare, în care ponderea cea mai mare o are dimesitilena (1.8) [33].



În toate aceste transformări în produșii finali starea aromatică se conservă. Atacul anodic ireversibil asupra inelului aromatic are loc numai dacă potențialul este suficient de pozitiv. Cu cât caracterul aromatic este mai pronunțat cu atât atacul inelului aromatic este mai dificil.

Este cunoscut cazul oxidării benzenului la chinonă [34], care în soluții apoase are loc la potențiale anodice foarte pozitive. Din acest motiv, procesul decurge în soluții apoase doar pe materiale pe care suprapotențialul de degajare a oxigenului este foarte mare, în caz contrar are loc degajarea oxigenului.

Introducerea unor substituenți la nucleul aromatic face ca oxidarea anodică să se facă la o polarizare mai mică. Este cazul oxidării anodice a fenolului [35,36] și a anilinei [37] în soluții apoase, produsul de reacție fiind în ambele situații chinona.

Hidrocarburile aromatice polinucleare sunt mai ușor oxidabile decât cele mononucleare, cu atât mai mult cu cât numărul nucleelor aromatice este mai mare. Astfel, oxidarea naftalinei la naftochinonă sau a antracenui la antrachinonă [38] se face la o polarizare anodică mai redusă decât cea necesară oxidării benzenului.

O măsură a ușurinței cu care sunt oxidate anodic substanțele organice este dată de valoarea potențialelor de semipalier. În tabelul 1.1 sunt redată potențialele de

semipalier pentru oxidarea benzenului și a derivaților benzenului, în acetonitril cu perclorat de sodiu ca electrolit suport, pe electrod din platină [39]. Se poate observa că introducerea substituenților la nucleul aromatic duce la scăderea potențialului de semipalier.

Tabelul 1.1. Potențiale de semipalier pentru oxidarea benzenului și a derivaților benzenului.

Substrat organic	$\epsilon_{1/2}$ [V]/Ag/Ag ⁺ (0,1N)
Benzen	2,08
Clorobenzen	2,07
Bromobenzen	1,98
Iodobenzen	1,77
Toluen	1,98
Etilbenzen	1,96
Izopropilbenzen	1,88
Duren	1,50

Spre deosebire de oxidarea directă, în care transferul de sarcină are loc nemijlocit între electrod și substratul organic, în electroliza mediată substratul organic nu participă la reacția de electrod. Acesta reacționează cu un intermediar chimic generat la anod.

În procesele electroorganice, pe lângă transferul de sarcină, una din etapele care controlează procesul global din punct de vedere cinetic este transportul substratului organic din soluție pe electrod. Desfășurarea cu viteză finită a etapelor de transfer de sarcină și/sau transport duce la apariția unui suprapotențial, care face ca potențialul real la care procesul decurge cu viteză acceptabilă să ajungă la valori inaccesibile în tehnicile uzuale. Oxidarea în acest caz poate fi efectuată cu ajutorul mediatorilor generați electrochimic.

Principiul oxidării mediate a unui substrat organic este readat în figura 1.1.

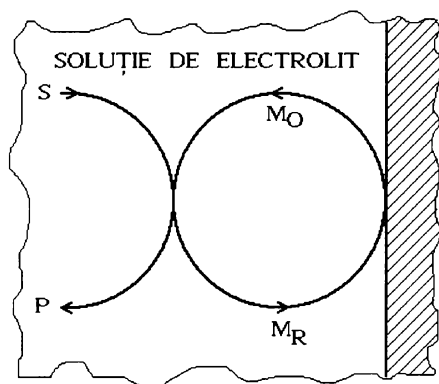
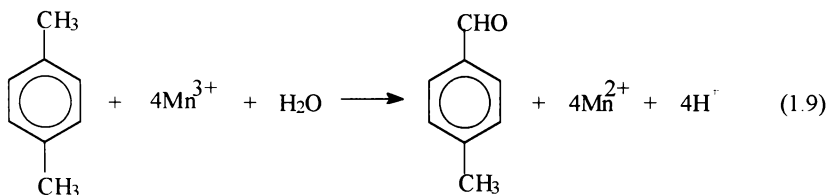


Fig.1.1. Principiul oxidării anodice mediate.

Mediatorul în stare redusă M_R trece în stare oxidată M_O prin cedare de electroni pe anod, printr-un proces care să nu fie limitat de etapa de transfer și/sau de etapa de transport. În soluție are loc reacția dintre mediatorul M_O și substratul organic S, cu formarea produsului de reacție P și a mediatorului în stare redusă M_R , care este apoi reoxidat la anod, procesul repetându-se ciclic.

De exemplu, la oxidarea electrochimică a p-xilenului, folosind ca intermediar ionii Mn^{3+} , în prima etapă are loc procesul anodic de oxidare a ionilor Mn^{2+} la Mn^{3+} pe electrod din dioxid de plumb [40]. Ca electrolit se folosește o soluție de sulfat de mangan (II) în acid sulfuric 55 %. Etapa chimică a procesului este oxidarea p-xilenului la 4-metil-benzaldehidă:

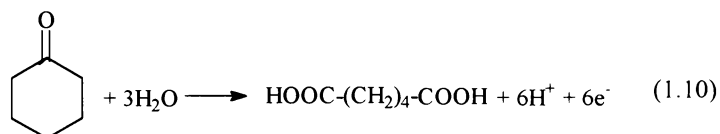


Ionii de Mn^{2+} rezultați din reacția (1.9) sunt apoi reoxidați la anod.

Studiul proceselor anodice în soluții apoase, dar frecvent și în cele neapoase, întâmpină dificultăți datorită faptului că suprafața electrozilor poate suferi în timp modificări, cum sunt adsorbția fizică sau chimică a unor particule din soluția de electrolit, formarea unor pelicule de compuși greu solubili, înaintea sau în timpul utilizării în proces.

Stratul de oxizi care se formează pe suprafața electrozilor la polarizare anodică în soluții apoase de electrolit poate fi invizibil în cazul metalelor nobile din grupa platinei, dar poate avea o grosime apreciabilă în cazul unor metale nenobile cum este plumbul. Acești compuși formați pe suprafața electrodului pot funcționa ca intermediari generați anodic, oxidând substratul organic. Din acest motiv uneori este dificil să se facă o distincție netă între electroliza directă și electroliza mediată.

Oxidarea anodică pe dioxid de plumb este un exemplu concludent în această provincă. Kunai [41] a prezentat mecanismul de oxidare pe anod din dioxid de plumb a ciclohexanonei la acid adipic:



Pe baza determinărilor experimentale efectuate pe electrod disc rotitor, s-a arătat că procesul are loc direct pe electrod, spre deosebire de oxidarea benzenului pe anod din același material, care are loc, așa cum susține Clarke, printr-un mecanism mediat, mediatorul generat anodic fiind dioxidul de plumb [42].

1.1.2. Oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă

Oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă este un exemplu de proces electrochimic care are loc în reactoare electrochimice cu compartimentele electrodice separate, dar care poate fi realizat și într-un reactor electrochimic necompartimentat, prin stimularea selectivă a proceselor de electrod.

Acest proces a dobândit o importanță practică atât pentru obținerea p-benzochinonei ca atare, cât și ca fază intermediară la obținerea hidrochinonei. Conversia electrochimică a benzenului la chinonă a fost semnalată cu mult timp în urmă [43,44], dar cercetări sistematice nu s-au făcut decât odată cu elaborarea unor metode moderne de studiu a cineticii proceselor electroorganice.

Procedeele electrochimice elaborate pentru obținerea p-benzochinonei constau, în principiu, în oxidarea anodică a benzenului emulsionat într-o soluție de acid sulfuric diluat sau în soluțiile unor sulfați solubili. Ca anod se folosește dioxidul de plumb, plumbul sau aliajele acestuia. Compartimentele electrodice sunt de obicei separate prin diafragme sau membrane schimbătoare de ioni [45-51].

K.S.Udupa și colaboratorii [41] au studiat oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă pe două tipuri de anodi:

- a) dioxid de plumb format în timpul electrolizei pe anod din plumb,
- b) dioxid de plumb depus anterior pe grafit.

Catodul a fost confecționat din plumb, iar pentru separarea compartimentelor electrodice s-a utilizat un cilindru ceramic poros. Ca anolit s-a utilizat o soluție de sulfat de sodiu sau acid sulfuric 5 %.

A fost studiată influența diversilor factori asupra randamentului de curent pentru formarea p-benzochinonei, cum sunt: densitatea de curent, temperatura, compoziția electrolitului, durata electrolizei precum și adaosul unor substanțe în soluția de electrolit.

Influența densității de curent asupra randamentului de curent pentru formarea p-benzochinonei este redată în figura 1.2.

Se poate observa că densitățile de curent scăzute sunt favorabile, cele mai bune randamente ajungând la circa 60 %.

S-a constatat că temperatura influențează de asemenea randamentul de curent. Pe electrodul din dioxid de plumb depus pe grafit se obține un maxim al randamentului de curent situat în intervalul 15-25°C, în timp ce pe dioxidul de plumb format pe plumb, randamentele de curent ajung la valori maxime la temperatura de 40-45°C.

În ceea ce privește influența naturii materialului anodului, în aceleași condiții de lucru, randamentele de curent cele mai bune s-au obținut pe dioxid de plumb depus pe grafit.

În determinările experimentale, efectuate pe anodi din dioxid de plumb format în timpul electrolizei, au fost încercate diverse adaosuri în soluția de electrolit. În tabelul

1.2 sunt redade randamentele de curent pentru formarea p-benzochinonei funcție de natura adaosului.

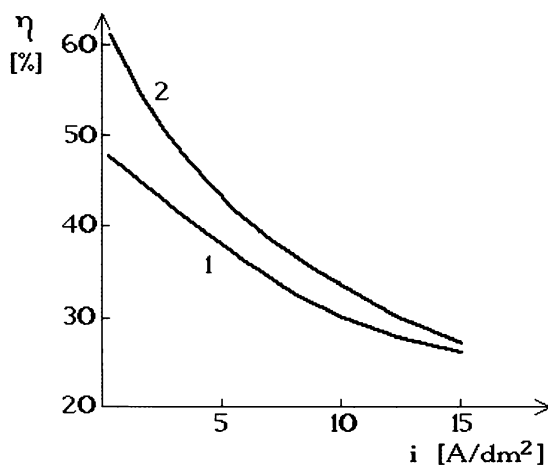


Fig.1.2. Influența densității de curent asupra randamentului de curent pentru formarea p-benzochinonei: 1- anod din PbO₂ format pe Pb; 2 - anod din PbO₂ depus pe grafit.

Tabelul 1.2. Influența adaosurilor în soluția de electrolit.

Adaos	Randament de curent [%]
Sulfat de cobalt	39,16
Sulfat ceros	30,00
Fericianură de potasiu	55,30
Pentaoxid de vanadiu	50,10

Condițiile de lucru în care au fost obținute rezultatele prezentate în tabelul 1.2 au fost următoarele:

- densitate de curent: 3 A·dm⁻²
- anolit: emulsie benzen - acid sulfuric 5 %
- catolit: acid sulfuric 5 %
- cantitate de electricitate: 2 A·h
- temperatura: 40°C
- cantitatea de adaos folosit: 1 %

Durata electrolizei influențează sensibil randamentul de curent pentru formarea p-benzochinonei (tabelul 1.3).

Tabelul 1.3. Influența duratei electrolizei asupra randamentului de curent.

Densitate de curent [A·dm ⁻²]	Cant. de electricitate [A·h]	Randament de curent [%]	
		Anod (a)	Anod (b)
1	2	-	61,8
1	4	-	40,3
2	1	44,23	-
2	2	47,29	59,1
2	4	24,73	41,6
4	2	-	35,4
4	4	-	30,2

La începutul electrolizei randamentul de curent este mare, dar pe măsura creșterii cantității de electricitate care traversează celula de electroliză, randamentul de curent scade. Autorii nu recomandă depășirea concentrației de 1 % p-benzochinonă în benzen, deoarece peste această concentrație randamentele de curent scad foarte mult datorită reacției de oxidare anodică a p-benzochinonei formate.

A fost brevetat de asemenea un procedeu de sinteză pe cale electrochimică a hidrochinonei într-un reactor compartimentat [50], în care prima fază distinctă este oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă, benzenul fiind emulsionat în soluție de acid sulfuric 10 %. Folosirea emulgatorilor permite desfășurarea procesului la rapoarte benzen:fază apoasă până la 10:1. Operarea la densități anodice de curent situate între 5 și 10 A·dm⁻² și la temperaturi sub 25°C, a dus la obținerea unor concentrații de până la 2 % p-benzochinonă în benzen, cu randamente de curent care au ajuns la 45 - 47 %.

Concentrații mai ridicate de chinonă în benzen (până la 3,8 %) au fost obținute de C.Oloman [34] prin oxidarea benzenului emulsionat în soluție de acid sulfuric 1M pe un anod care constă dintr-un pat fix de granule din plumb. Catodul din oțel inoxidabil a fost ecranat cu ajutorul unei diafragme din azbest pentru a împiedica accesul chinonei pe suprafața catodului, evitând astfel reducerea acesteia la hidrochinonă. La pornire reactorul electrochimic a fost condus timp de circa 20 minute numai cu soluție de acid, la o densitate a curentului anodic (raportată la secțiunea geometrică a stratului de granule din plumb) de 2000 A·m⁻², pentru formarea stratului de oxid de plumb pe suprafața granulelor. S-a constatat că la o temperatură de 25°C, pentru o concentrație constantă a p-benzochinonei în fază organică, randamentul de curent pentru p-benzochinonă scade de la 53 % la 39 %, la mărirea densității de curent de la 400 la 2000 A·m⁻².

A fost elaborat de asemenea un procedeu pentru conversia benzenului la p-benzochinonă, cu recircularea continuă a electrolitului, care utilizează un reactor electrochimic cu spațiile electrodice separate printr-o diafragmă poroasă sau membrană schimbătoare de cationi [48].

Condițiile de lucru au fost următoarele:

- densitatea de curent anodică : 5-30 A·dm⁻²

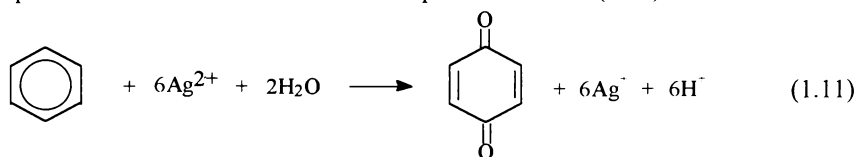
- anolit: emulsie benzen - acid sulfuric 5-25%
- catolit : acid sulfuric 5-25 %
- raport volumetric fază organică / fază acidă = 5-25 %
- temperatură: 25-40°C
- electrozi : plumb.

Unul dintre avantajele majore ale acestui procedeu constă în faptul că, prin recircularea continuă a electrolitului printr-un filtru, se îndepărtează produșii macromoleculari care se formează în reacțiile secundare de la anod, care fiind superficial activi îngreunează separarea fazei organice de faza acidă. Faza organică care este evacuată din celula de electroliză conține $0,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ p-benzochinonă. În continuare p-benzochinona este redusă la hidrochinonă în compartimentul catodic al aceleiași celule de electroliză, procesele de oxidare a benzenului la p-benzochinonă și de reducere a p-benzochinonei la hidrochinonă având loc simultan.

Fremery și colaboratorii [47] au realizat o instalație pilot de obținere a hidrochinonei pe cale electrochimică cu capacitatea de 4 kg/zi, care a funcționat continuu timp de 4000 ore. Procesul anodic a fost conversia benzenului la chinonă. Reactorul electrochimic utilizat a fost echipat cu anodi și catodi de plumb. Separarea compartimentelor electrodice s-a realizat cu ajutorul membranelor schimbătoare de cationi. Benzenul s-a menținut emulsionat în soluție de acid sulfuric diluat printr-o circulație turbulentă a anolitului peste electrozi, viteza minimă a emulsiei peste anodi a fost de circa $0,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La densitatea de curent optimă, apreciată la aproximativ $4 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, randamentul de curent pentru obținerea chinonei a fost 40 %, concentrația p-benzochinonei ajungând până la 2 %.

Pe baza testelor efectuate pe instalația pilot a fost propusă o schemă tehnologică pentru o instalație industrială de sinteză a hidrochinonei pe cale electrochimică pornind de la benzen. S-a apreciat că, începând de la o capacitate de 1000 t hidrochinona/an, o astfel de instalație devine eficientă din punct de vedere economic.

Oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă poate fi realizată și indirect, cu ajutorul mediatorilor generați anodic [52]. Un astfel de mediator este ionul Ag^{2+} . Procesul anodic constă în oxidarea ionilor Ag^+ la Ag^{2+} , iar în soluția de electrolit are loc etapa chimică de oxidare a benzenului la p-benzochinonă (1.11).



S-a lucrat cu anodi din titan platinat, într-o soluție apoasă de acid azotic 6M. La o densitate de curent de $3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, potențialul anodului ajunge la $-2,15 \text{ V}$, la care decurge oxidarea ionilor Ag^+ la Ag^{2+} .

Pentru obținerea p-benzochinonei prin conversie anodică se pot folosi și derivați ai benzenului, oxidarea acestora având loc la potențiale anodice mai puțin pozitive. Astfel, oxidarea anilinei la p-benzochinonă a fost efectuată utilizând ca mediator ionul

Mn^{3+} generat anodic într-o soluție de acid sulfuric 20 % cu adaos de sulfat de mangan (II), în care se emulsionează anilina. Randamentele de curent obținute au ajuns la aproximativ 30 % [37].

1.1.2.1. Electrolitul suport și materialul anodului

Conversia anodică a benzenului la chinonă are loc doar în soluții apoase de electrolit, întrucât molecula de apă este "donorul" de oxigen necesar în procesul global de electrod. Deoarece procesul are loc la potențiale anodice relativ ridicate, nu se pot utiliza decât electroliți puternici acizi, în care potențialul la care are loc degajarea oxigenului este mai pozitiv. Cel mai potrivit electrolit în acest scop este acidul sulfuric, din punctul de vedere al stabilității la potențiale anodice ridicate, dar și al accesibilității.

În condițiile drastice în care are loc oxidarea benzenului (mediu de acid sulfuric, potențial ridicat), dintre materialele utilizate pentru confecționarea anozilor, cel mai adecvat este dioxidul de plumb. Pe lângă relativa rezistență la coroziune în mediu de acid sulfuric, dioxidul de plumb prezintă și avantajul unui suprapotențial ridicat la degajarea oxigenului. Pe alte materiale utilizate în mediu de acid sulfuric, cum este platina și grafitul, suprapotențialul de degajare a oxigenului nu este suficient de mare, astfel încât reacția de oxidare anodică a benzenului este concurată de degajarea oxigenului.

În general, oxizii metalelor sunt neconductori sau semiconductori. Există însă un număr limitat de oxizi care prezintă o conductanță specifică apropiată de cea a metalelor. Din această ultimă categorie face parte și dioxidul de plumb [53]. În consecință la interfața dioxid de plumb - soluție de electrolit există un dublu strat electric similar cu cel care se formează la interfața metal - soluție.

Dioxidul de plumb se obține ca fază insolubilă la oxidarea în condiții energice a combinațiilor plumbului la valență inferioară. Pe cale chimică, obținerea dioxidului de plumb se face prin oxidarea sărurilor combinațiilor de Pb (II), utilizând ca agenți oxidanți Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 . Cea mai convenabilă metodă este obținerea pe cale electrochimică prin oxidarea anodică a Pb (II) în soluții alcaline de plumbiți sau soluții acide de perclorați, nitrați, fluoroborați sau fluorosilicați. Produsul de cea mai înaltă puritate care se obține prin aceste metode ajunge la un conținut maxim de oxigen care corespunde formulei $PbO_{1,98}$. Deficitul de oxigen al rețelei depinde de condițiile de lucru [54].

Dioxidul de plumb se prezintă de obicei sub două forme cristaline α - PbO_2 și β - PbO_2 [55]. A fost semnalată și existența formei γ - PbO_2 , care se obține însă în proporție scăzută la tratarea Pb_3O_4 cu un amestec de acid azotic și acetic [56].

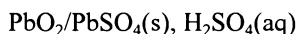
Determinarea structurii dioxidului de plumb prin metoda difracției razelor X sau a difracției neutronilor a întâmpinat dificultăți datorită dimensiunilor scăzute ale cristalelor, a distorsiunilor rețelei cristaline, a suprarfetei picurilor de difracție pentru cele două forme polimorfe α și β , precum și datorită prezenței în rețeaua cristalină a moleculelor de apă sau a ionilor de de hidroxid. Interpretarea difractogramelor a dus la

concluzia că $\alpha\text{-PbO}_2$ este cristalizat în formă rombică, iar $\beta\text{-PbO}_2$ are structură tetragonală de tip rutil [57].

Există diverse metode de preparare exclusivă a formei $\alpha\text{-PbO}_2$, cum este de exemplu oxidarea oxidului de plumb (II) într-un amestec de clorat și azotat de sodiu topit sau prin oxidarea plumbitului de sodiu cu dioxid de clor. Pe cale electrochimică $\alpha\text{-PbO}_2$ se obține prin oxidarea anodică a ionilor de Pb(II) în soluții alcaline de acetat de plumb. Forma $\beta\text{-PbO}_2$ se obține prin oxidarea anodică a ionilor de Pb(II) în soluții acide de perclorat sau nitrat. Pentru formarea exclusivă a $\beta\text{-PbO}_2$ este însă necesar un control riguros al densității de curent.

Dioxidul de plumb posedă o conductivitate electrică ridicată, echivalentă cu cea a bismutului metallic. S-a sugerat că această comportare se datorește excesului de atomi de plumb în rețeaua cristalină a dioxidului de plumb. Măsurătorile de rezistivitate au indicat o valoare de $10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$ pentru $\alpha\text{-PbO}_2$ și $4\cdot 10^{-3} \Omega\cdot\text{m}$ pentru $\beta\text{-PbO}_2$ [53]. Studii mai recente au dus la concluzia că dioxidul de plumb este un semiconductor de tip n, asemănător oxidului de zinc. Conducția electrică este asigurată de existența golurilor de oxigen, care determină un exces de electroni în rețeaua cristalină a dioxidului de plumb [53].

În soluție apoasă de acid sulfuric, dioxidul de plumb formează un electrod de ordinul II :



La interfața dioxid de plumb - soluție de electrolit se instalează echilibrul:



Potențialul reversibil al electrodului este dat de relația lui Nernst, care la 25°C are forma:

$$\varepsilon_{\text{rev}} = \varepsilon_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\circ - 0,1182\text{pH} + 0,0295\lg a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (1.13)$$

în care potențialul standard al electrodului este egal cu + 1,6871 V pentru forma $\beta\text{-PbO}_2$ și cu + 1,6971 pentru forma $\alpha\text{-PbO}_2$ [58].

Pentru oxidarea pe cale electrochimică a benzenului emulsionat în soluție de acid sulfuric se pot folosi și anozii din plumb, deoarece în condițiile de lucru, pe suprafața plumbului metallic se formează dioxid de plumb.

La introducerea plumbului metallic în acid sulfuric se formează un strat insolubil de sulfat de plumb (II), care produce o creștere de volum față de metal de 168 %. Filmul care se formează este dens și subțire, pasivând complet plumbul.

Dacă plumbul imersat într-o soluție de acid sulfuric este polarizat anodic, pelicula de sulfat de plumb (II) este convertită la dioxid de plumb. Prin formarea dioxidului de plumb volumul peliculei scade cu 48%. În consecință, stratul de dioxid de pe suprafața metalului devine poros, astfel încât soluția de electrolit poate veni din nou în contact cu plumbul, formându-se astfel o nouă cantitate de dioxid de plumb. În

acest fel stratul de dioxid de plumb care se formează la polarizarea anodică devine mult mai gros decât stratul de sulfat de plumb(II).

La polarizarea anodică a plumbului imersat într-o soluție de acid sulfuric, în domeniul de potențial de $+0,90 \div +0,95$ V față de electrodul $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, se obține forma $\alpha\text{-PbO}_2$, iar peste 1 V față de același electrod de referință începe să se obțină și forma $\beta\text{-PbO}_2$ [59-60].

1.1.2.2. Mecanismul procesului de oxidare anodică a benzenului

Oxidarea anodică a benzenului pe anod din dioxid de plumb a fost discutată de Clarks și colaboratorii [42]. Ei exclud posibilitatea transferului de electroni direct între electrod și substratul organic, argumentând această afirmație prin faptul că pe alți anodi, cum sunt platina și grafitul, în locul reacției de oxidare anodică a benzenului, are loc degajarea oxigenului. Se propune un mecanism mediat, în care în etapa chimică are loc reacție dintre dioxid de plumb și benzen, urmată de etapa electrochimică de regenerare a dioxidului de plumb la anod. Evidența acestui mecanism este considerat faptul că emulsionarea emulsiei de benzen cu pulbere de dioxid de plumb duce la formarea p-benzochinonei și a acidului maleic, produși care se obțin și prin oxidare anodică.

Evidența sugerată este însă aparentă pentru că, așa cum arată de altfel și autorii, viteza reacției chimice dintre benzen și pulberea de dioxid de plumb este redusă. Din datele termodinamice ale sistemului $\text{Pb} - \text{H}_2\text{O}$ [61], dioxidul de plumb este practic insolubil în soluție acidă în absența unor liganzi complexanți ai ionului Pb^{4+} :

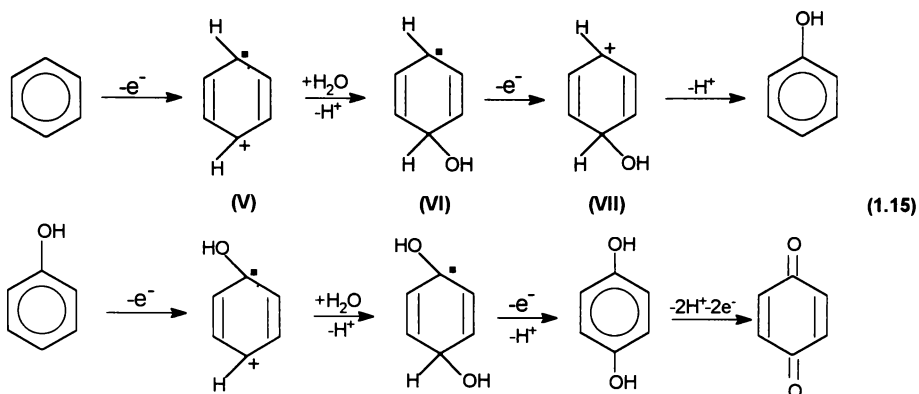
$$\lg [\text{Pb}^{4+}] = -8,26 - 4 \cdot \text{pH} \quad (1.14)$$

În asemenea situație o reacție chimică omogenă între benzen și dioxid de plumb este puțin probabilă.

Pe de altă parte, în dublul strat electric de la interfață, câmpul electric este deosebit de intens, ajungând la valori de $10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ [66]. Asemenea câmpuri electrice sunt capabile să modifice distribuția electronilor chiar și într-o moleculă organică atât de simetrică și inertă cum este cea de benzen. Dar deranjarea distribuției densităților electronice în molecula de benzen înseamnă activarea acestuia și posibilitatea efectuării transferului de electroni nemijlocit între electrod și substratul organic. Această posibilitate de desfășurare a reacției globale de electrod este susținută de Fremery și colaboratorii [47]. Mecanismul de reacție propus este constituit dintr-o succesiune de etape chimice și electrochimice (1.15), în care etapa lentă este transferul electronului de la molecula de benzen la electrod.

Cationul-radical (V) format în urma transferului de electroni este atacat de nucleofilul cel mai puternic prezent la interfață, care este molecula de apă. Prin eliberarea unui proton se formează radicalul (VI), care cedează al doilea electron anodului, trecând în cationul intermediar (VII). Acesta trece, în continuare, prin cedarea unui proton, în fenol. Fenolul este însă mult mai ușor oxidabil decât benzenul și printr-o reacție mult mai rapidă decât transferul inițial al electronului, trece, printr-o

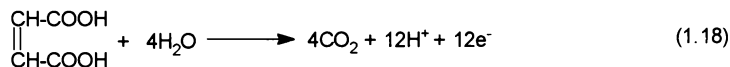
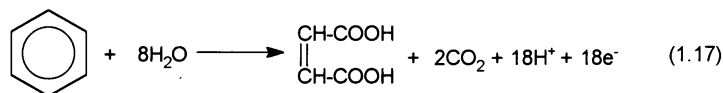
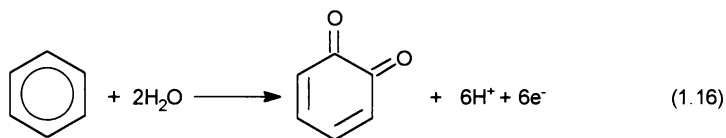
succesiune similară de etape chimice și electrochimice, în hidrochinonă, care este apoi oxidată rapid la p-benzochinonă.



Etapa de oxidare a hidrochinonei la p-benzochinonă este în realitate mult mai complexă decât este reprezentată, fiind constituită dintr-un șir de reacții de deelectronare și eliminare de protoni. Echilibrul p-benzochinonă-hidrochinonă a fost studiat în detaliu, în mediu apos și în mediu neapos [62-63].

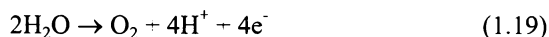
Faptul că, intermediarii de reacție, nu au putut fi puși în evidență face ca mecanismul propus să fie ipotetic și nu poate exclude cu totul oxidarea benzenului printr-un mecanism mediat.

Pe lângă formarea p-benzochinonei, la oxidarea anodică a benzenului au loc și alte reacții cum sunt formarea o-benzochinonei (1.16), formarea acidului maleic (1.17) și a dioxidului de carbon (1.18) [34].

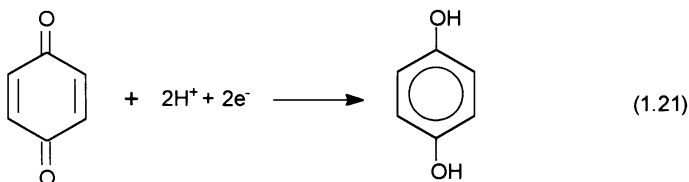


Ponderea reacției anodice de formare a o-benzochinonei este foarte mică (sub 0,2% față de p-benzochinonă) și în condiții obișnuite poate fi neglijată.

În mediul de acid sulfuric în care se lucrează, pe lângă reacțiile pe care le suferă substratul organic, poate avea loc și degajarea oxigenului:



Concomitent cu desfășurarea reacțiilor care au loc la anod, la catod are loc degajarea hidrogenului (1.20) și reducerea p-benzochinonei la hidrochinonă (1.21), dacă nu este împiedecat accesul p-benzochinonei la catod.



Ca urmare a formării hidrochinonei la catod, într-un reactor electrochimic necompartimentat, la anod poate avea loc reacția de oxidare a hidrochinonei (inversa reacției 1.21).

Luând în considerare reacțiile care pot avea loc la anod și la catod la electroliza emulsiei de benzen în soluție de acid sulfuric, se poate aprecia calitativ că, pentru a obține randamente de curent cât mai bune pentru obținerea p-benzochinonei într-un reactor electrochimic necompartimentat, este necesar ca la anod să fie stimulată selectiv conversia benzenului la p-benzochinonă, iar la catod să fie stimulată reacția de degajare a hidrogenului și împiedicată reacția de reducere a p-benzochinonei.

1.2. PROCESE CATODICE

1.2.1. Mecanismul proceselor electroorganice catodice

Ca și în cazul proceselor electroorganice anodice, există două moduri de desfășurare a reacțiilor electroorganice catodice: direct pe electrod sau indirect, printr-un intermediar generat pe catod.

Mecanismul proceselor electroorganice directe implică transferul nemijlocit de electroni de la electrod la substratul organic, fără a fi necesară participarea la reacție a unui agent reducător. Succesiunea etapelor mecanismului procesului global de electrod depinde de o multitudine de factori cum sunt: natura sistemului solvent-electrolit suport, substratul organic, potențialul de electrod, natura intermediarilor formați pe electrod sau în soluția de electrolit.

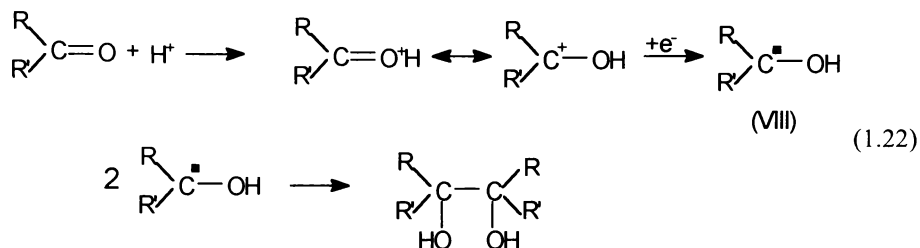
În soluții apoase, limita de descompunere a sistemului solvent-electrolit suport este dată de potențialul de degajare a hidrogenului. Din acest motiv, în vederea extinderii domeniului de potențial accesibil transformărilor catodice, pentru

confecționarea catozilor se vor folosi materiale pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mare, cum sunt: plumbul, mercurul, cadmiul, zincul, etc.

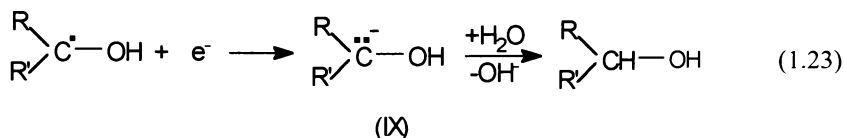
În cazul proceselor electroorganice în soluții apoase, este necesar să se țină cont de posibilitățile de atac nucleofil sau electrofil al moleculelor neutre de apă și al ionilor de hidroniu și hidroxil asupra substratului organic, intermediarilor sau produșilor generați la catod.

Transferul de electroni între catod și substratul organic are ca rezultat formarea unor radicali, anioni sau anioni-radicali intermediari. Semnificativă în acest sens este reducerea combinațiilor carbonilice. În soluție apoasă, reducerea decurge până la alcool, pinacol sau chiar alcanul corespunzător, funcție de condițiile de reacție.

În mediu acid este favorizată obținerea pinacolului [64]. Există o singură etapă electrochimică în succesiunea etapelor procesului global de electrod:



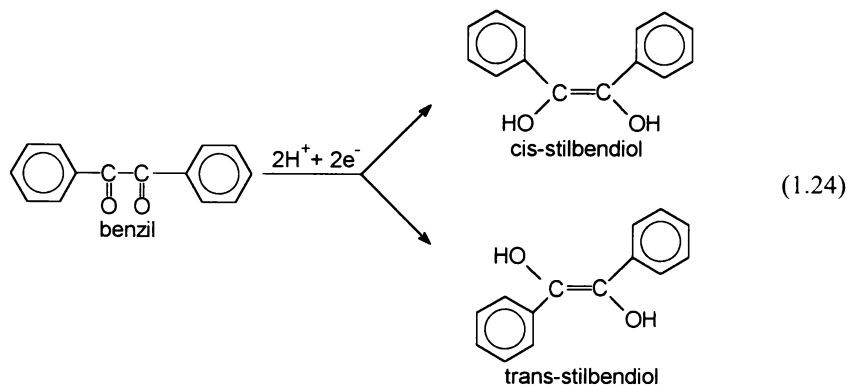
În mediu acid degajarea hidrogenului are loc la potențiale mai pozitive decât în mediu bazic, hidrogenul îndeplinind rolul de depolarizant catodic, care nu permite atingerea potențialelor la care radicalul intermediar (VIII) poate fi electronat. În mediu bazic și pe catozi pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mare, de exemplu mercur, radicalul (VIII) este electronat, iar prin extragerea unui proton din mediul de reacție, anionul format trece în alcool [65]:



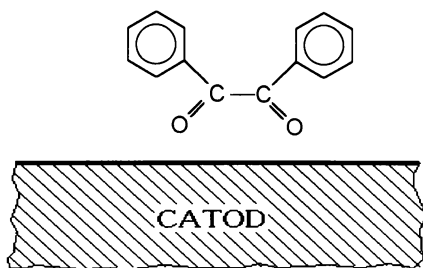
Dacă reducerea are loc pe catozi pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mic, chiar în mediu alcalin, potențialul de electrod nu este suficient de negativ pentru electronarea radicalului (VIII).

La reducerea catodică a unor combinații carbonilice a fost sesizat și "efectul de câmp" al dublului strat electric asupra mecanismului procesului de electrod. Este cunoscut faptul că în dublul strat câmpul electric este deosebit de intens, ajungând la valori de ordinul $10^9 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ [66]. Un câmp electric atât de intens este capabil să modifice distribuția densităților electronice din moleculele organice, cu repercusiuni

asupra reactivității substratului organic. La reducerea catodică a benzilului în soluție apoasă, efectul de câmp influențează raportul molar între izomerii cis și trans ai stilbendiolului, care se obțin ca produși de reacție [67]:



La polarizare catodică mare, deci într-un câmp electric intens la interfața metal-electrolit, molecula de benzil poate adopta pe suprafața catodului o conformație cisoidă:



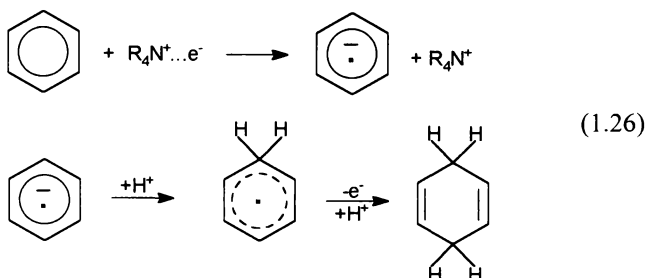
Aceasta va favoriza formarea izomerului cis-stilbendiol în procesul de reducere catodică a benzilului. Dimpotrivă, la o polarizare catodică mai puțin pronunțată, câmpul electric nu este suficient de intens pentru a orienta preferențial molecula de benzil și în consecință, în urma reducerii benzilului, se obține un amestec de izomeri geometrici.

Folosirea sistemelor neapoase solvent-electrolit suport a permis extinderea domeniului de potențial accesibil transformărilor catodice. De exemplu, în soluții de hexametil-fosfor-triamidă, dimetil-sulfoxid, tetrahidrofuran, folosind ca electrolit suport perclorat de litiu, limita catodică coboară sub -3 V/ESC [68-70].

În mediu alcoolic de hexametil-fosfor-triamidă, folosind ca electrolit suport săruri cuaternare de amoniu, se ating potențiale suficient de negative, la care este posibilă reducerea moleculei de benzen, printr-o reacție de adiție la dubla legătură [71]. Se admite că procesul catodic este formarea electronului solvatat:

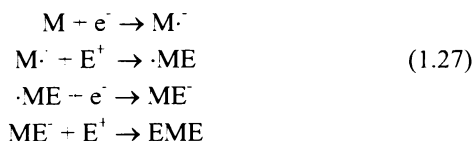


Prin intermediul ionilor de tetraalchil-amoniu, electronul este transferat de la electrod la molecula de benzen, formându-se un anion-radical intermediar, din care, în urma etapelor de protonare-electronare-protonare, se obține 1,4-ciclohexadienă:

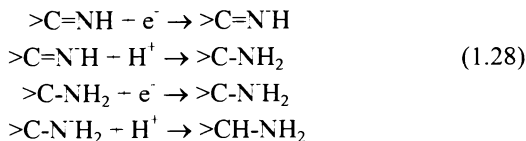


Ciclohexadiena poate fi redusă în continuare până la ciclohexenă și ciclohexan.

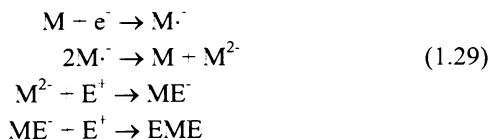
În privința secvenței etapelor chimice și electrochimice în cadrul procesului global de electrod, există mai multe posibilități de desfășurare a proceselor catodice. Una din posibilitățile relativ simple este dată de succesiunea ECEC:



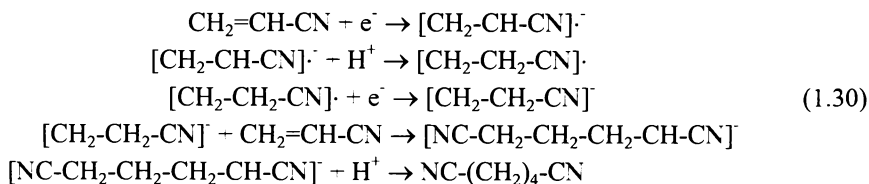
în care M este substratul organic, iar E⁺ este particula electrofilă. O astfel de secvență a etapelor procesului catodic este întâlnită la reducerea electrochimică a iminelor în mediu acid [72]:



Reducerea catodică a substratului organic poate avea loc și printr-un mecanism ECCC:



Un asemenea mecanism a fost atribuit, de unii autori, reacției de electrohidrodimerizare a acrilonitrilului, dar argumentele cele mai serioase pledează în favoarea unui mecanism mai complicat, având secvența ECECC [73]:



Desfășurarea mediată a proceselor catodice este frecventă în electrochimia organică. Ca și în cazul oxidării anodice mediate, există situații în care nu se poate face o distincție netă între reducerea catodică directă și cea mediată, îndeosebi în cazul proceselor care se desfășoară cu suprapotențial mare. Asemenea situații sunt întâlnite, așa cum se va vedea mai departe, la reducerea catodică a nitroderivaților.

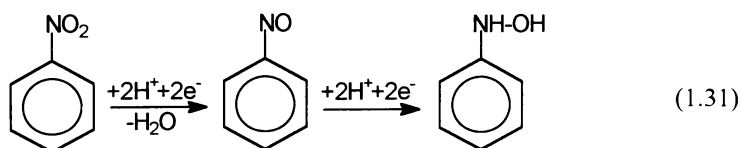
1.2.2. Reducerea catodică a nitroderivaților aromatici

Reducerea pe cale electrochimică a nitroderivaților este unul dintre cele mai studiate procese în electrochimia organică. Există două motive principale pentru care reducerea catodică a nitroderivaților este atât de atractivă: complexitatea proceselor și importanța în sinteza organică. Cercetări sistematice au fost orientate aproape exclusiv spre reducerea nitroderivaților aromatici, în timp ce reducerea nitroderivaților alifatici a fost abordată mai puțin datorită instabilității produșilor obținuți, dar și a limitelor în utilizarea produșilor de reducere.

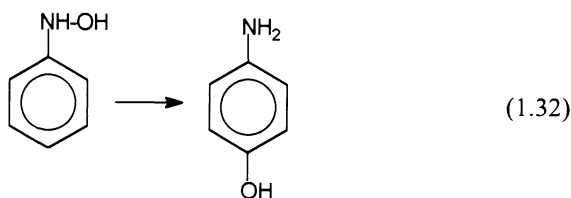
Unul dintre cele mai semnificative exemple ale posibilităților sintetice în electrochimia organică este reducerea catodică a nitrobenzenului, studiată încă de la sfârșitul secolului trecut [3].

Natura produșilor reducerii catodice a nitrobenzenului depinde de condițiile în care are loc electroliza. Natura materialului catodului și pH-ul soluției de electrolit sunt cei mai importanți factori care influențează desfășurarea procesului.

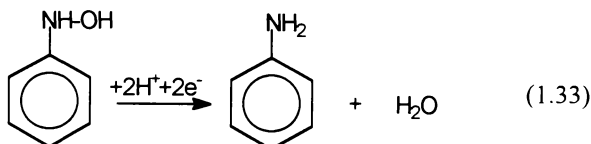
În mediu acid, pe electrozi pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului nu este deosebit de ridicat, de exemplu zincul, reducerea nitrobenzenului are loc până la fenil-hidroxilamină; nitrozobenzenul format intermediar nu poate fi izolat, deoarece reducerea acestuia la fenil-hidroxilamină este mult mai rapidă decât reducerea nitrobenzenului la nitrozobenzen:



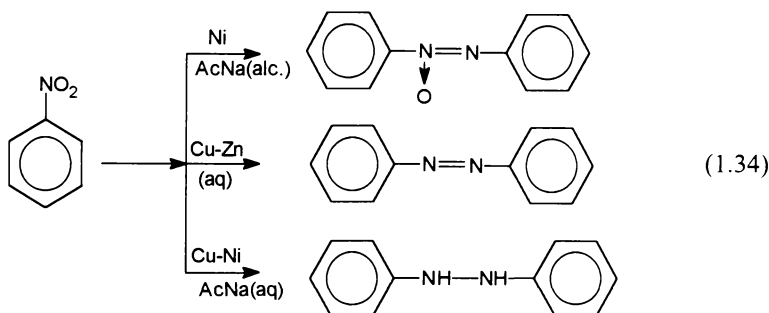
În mediu puternic acid, fenil-hidroxilamina trece în 4-aminofenol:



Pe electrozi pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este foarte mare, de exemplu plumb sau mercur, reducerea decurge în continuare până la anilină:



În mediu neutru sau bazic, reducerea nitrobenzenului duce la obținerea unor produși de cuplare, funcție de natura electrodului și a electrolitului suport utilizat:

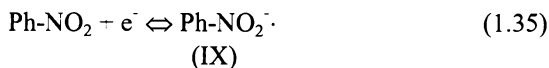


Trebuie remarcat faptul că reducerea catodică a nitroderivaților aromatici, conform datelor din literatură, se realizează exclusiv în reactoare electrochimice compartimentate cu ajutorul diaframelor sau a membranelor [74-81].

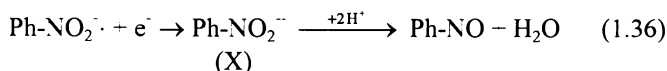
Concomitent cu reducerea catodică a grupeii nitro, pot avea loc reacții de substituție la nucleul aromatic. Astfel, reducerea nitrobenzenului pe monel, în soluție de acid clorhidric, duce la obținerea unui amestec de 1 și 4-cloroanilină [82]. Dacă reducerea are loc în acid sulfuric fumans, produsul de reacție care se obține este acidul 2-hidroxi-5-amino-benzensulfonic [83].

În vederea decelării căilor de realizare a procesului de reducere a nitrobenzenului în reactoare electrochimice necompartimentate, cu posibilitatea extinderii acestui procedeu și la alți nitroderivați, este necesară cunoașterea mecanismului procesului de reducere.

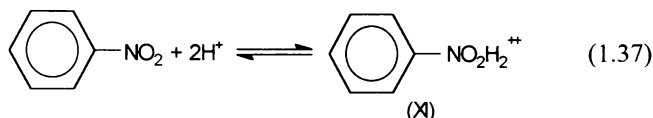
Prima etapă în reducerea nitroderivaților aromatici este formarea anionului-radical (IX), al cărui spectru RES, în cazul nitrobenzenului, a fost pus în evidență atât în acetonitril [84], cât și în mediu apos [85]:



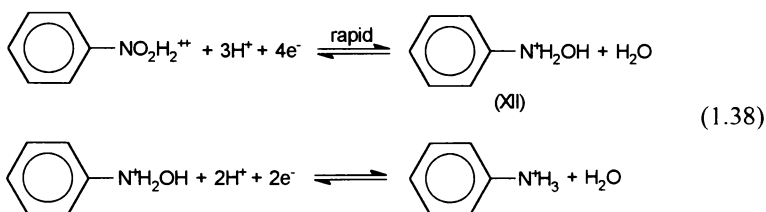
Reducerea ulterioară a anionului-radical (IX) duce la obținerea unui dianion (X), care extrage doi protoni din soluție, trecând în nitrozobenzen:



În mediu puternic acid, în cazul reducerii nitrobenzenului pe electrod picător de mercur, s-a pus în evidență protonarea substratului organic, aceasta fiind etapa lentă a procesului global de reducere [86]:



Reacția lentă de protonare este urmată de etapele rapide de reducere tetraelectronică a intermediarului protonat (XI) la fenil-hidroxilamină și reducerea dielectronică a acesteia la anilină:



Existența intermediarului (XII) a fost confirmată de Heyrovsky prin metoda polarografică [87].

Un rol însemnat în procesul de reducere îl au și fenomenele de adsorbție pe suprafața catodului. Pe materialele cu proprietăți catalitice față de reducerea nitroderivaților, moleculele de nitrobenzen sunt chemosorbite și în această stare activată se produce transferul de electroni între catod și substratul organic, în urma căruia se formează anionul-radical (IX). Anionul-radical format poate fi desorbit trecând în soluție, unde reacționează cu ionii de hidrogen [84].

Adsorbția nitroderivaților aromatici a fost studiată pe diferite materiale electrodice și în medii diferite [88,89]. În urma studiilor efectuate pe catodi din platină, s-a ajuns la concluzia că pe acest metal, concomitent cu adsorbția nitroderivaților și a produșilor de reducere parțială, are loc și adsorbția hidrogenului format în reacția de transfer:



Activitatea remarcabilă a hidrogenului adsorbit pe platină face ca cel puțin o parte din etapele de reducere să fie efectuate pe cale chimică.

Nitrozobenzenu format intermediar reacționează în continuare funcție de condițiile de reacție. In mediu acid este redus ușor la fenil-hidroxilamină, cel mai probabil cu hidrogen adsorbit în cazul catodului din platină. Intrucât hidrogenul adsorbit pe platină este foarte activ, reducerea nitrobenzenului poate continua parțial până la anilină. Procentul de anilină din amestecul anilină ÷ fenil-hidroxilamină care se obține, crește odată cu deplasarea potențialului de electrod spre valori mai negative [88].

Mediul bazic favorizează condensarea fenil-hidroxilaminei cu nitrozobenzenu, azoxibenzenu format putând fi redus în continuare la azobenzenu, respectiv hidrazobenzenu.

Au fost utilizate diferite tehnici electrochimice pentru punerea în evidență a intermediarilor. Una dintre aceste metode experimentale utilizează electrodul disc-rotitor. Trasarea curbelor de polarizare pe electrod disc-rotitor, în mediu bazic la $\text{pH}=13,5$, utilizând o soluție de $\text{KOH } 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cu $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ nitrobenzen, a dus la obținerea unui singur palier corespunzător formării pe electrod a dianionului $\text{Ph}\cdot\text{NO}_2^{2-}$. In mediu alcoolic și în prezența unor substanțe superficial active, cum este camforul, s-a obținut o curbă de polarizare cu două paliere, primul atribuit formării anionului-radical $\text{Ph}\cdot\text{NO}_2$ iar cel de-al doilea - reducerii anionului-radical la dianion $\text{Ph}\cdot\text{NO}_2^{2-}$ [90].

Polarografia este o altă metodă experimentală electrochimică prin care se pot pune în evidență unele etape ale procesului global de electrod, în general etape electrochimice controlate de transportul particulelor electroactive prin difuziune. Pe electrodul picător de mercur, atât în mediu bazic cât și în mediu acid, nitrobenzenul este redus printr-un proces tetraelectronic [91]. In soluții tampon, mărimea potențialului de semiundă depinde de tăria ionică a soluției de electrolit utilizată. Această dependență este legată de modificarea structurii dublului strat electric de la interfața mercur-soluție de electrolit. In prezența substanțelor superficial-active, la $\text{pH}>7$, unda polarografică tetraelectronică este scindată în două unde distincte. Prima undă monoelectronică corespunde procesului de formare a anion-radicalului nitrobenzenului. A doua undă polarografică este trielectronică și corespunde reducerii anionului-radical la fenil-hidroxilamină [92]. Se afirmă că prezența compușilor superficial-activi mărește stabilitatea anionului-radical, scăzând în acest fel viteza de reducere a acestuia [93].

O comportare polarografică similară cu nitrobenzenul o au și alți nitroderivați aromatici, cum sunt 4-nitrotoluenul, 4-nitroanilina, 4-alcoxi-nitrobenzenul sau derivații 2 și 4-halogați ai nitrobenzenului [94-97].

Cercetările aplicative ale reducerii electrochimice a nitrobenzenului au ca scop obținerea atât a 4-aminofenolului, cât și a anilinei [74,75,98].

Reducerea electrochimică a nitrobenzenului la 4-aminofenol a fost studiată de numeroși autori. Rezultate promițătoare au fost obținute pe catodi din cupru și din nichel. Agitarea soluției, precum și ridicarea temperaturii de lucru măresc randamentul

de curent pentru formarea 4-aminofenolului, întrucât intensifică transportul pe electrod a nitrobenzenului, dar și transferul moleculelor de nitrobenzen din faza organică în faza apoasă. Prezența în soluția de electrolit a unor reducători care pot fi generați electrochimic, cum este clorura de staniu (II), măresc de asemenea randamentul de curent. Influența ionilor Sn^{2+} , Bi^{3+} și Tl^+ asupra randamentului de curent pentru formarea 4-aminofenolului a fost studiată în următoarele condiții [75]:

- Catod: cupru,
- Anod: plumb,
- Celula de electroliză compartimentată cu diafragmă ceramică poroasă,
- Soluție de bază (catolit și anolit): acid sulfuric 20 %,
- Raport nitrobenzen-soluție de bază: 1 g nitrobenzen/5mL soluție de bază,
- Temperatura: 80-90°C,
- Densitate de curent: 20-25 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Randamentele de curent pentru obținerea 4-aminofenolului au fost de 55-65 % în prezența ionilor Sn^{2+} , 65-75 % în prezența Bi^{3+} și 60-65 % în prezența Tl^+ . În sintezele electrochimice, pe lângă 4-aminofenol s-a obținut și anilină, randamentul de curent pentru anilină fiind cuprins între 5 și 20 %. S-a constatat că mărirea densității de curent duce la scăderea randamentului de curent în 4-aminofenol.

Aceste rezultate experimentale au fost verificate și în celule de electroliză cu sarcina de 400 A.

Au fost încercate și alte materiale pentru confecționarea electrozilor, cum sunt alama și aliajul monel, fără însă a se obține o îmbunătățire a rezultatelor [75].

Un reactor electrochimic de tip "sandwich", cu compartimentele electrodice separate cu o membrană schimbătoare de ioni, echipat cu anodi cu dimensiuni stabile și catod format din granule de aliaj monel în strat fix, a fost testat pentru producerea 4-aminofenolului, obținându-se randamente de curent de peste 90 %, în condițiile unei recirculări forțate a anolitului (acid sulfuric 25 %) și a catolitului (acid sulfuric 10 %) [99].

4-Aminofenolul se mai poate obține, de asemenea, prin reducerea catodică a 4-nitrofenolului. Acest procedeu are ca avantaj faptul că se obține 4-aminofenol de puritate ridicată, liber de anilină și alți produși secundari, care se obțin inevitabil în metoda care folosește reducerea catodică a nitrobenzenului [76-78].

Scăderea temperaturii la reducerea catodică a nitrobenzenului duce la creșterea cantității de anilină care se obține, în detrimentul 4-aminofenolului. Pentru mărirea randamentului de curent la obținerea anilinei, în soluția de electrolit s-a adăugat sulfat de titan (IV), mediatorul generat electrochimic fiind Ti^{3+} , care în masa soluției de electrolit reduce nitrobenzenul la anilină. Condițiile de lucru au fost următoarele [100,101]:

- Soluție de bază (anolit și catolit): acid sulfuric 10 %,
- Temperatura: 45-55°C,
- Cantitatea de sulfat de titan (IV): 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,
- Raport volumetric nitrobenzen/fază acidă: 1/5,

- Catod: cupru (disc rotit),
- Anod: plumb,
- Celulă de electroliză compartimentată cu diafragmă ceramică poroasă.

La densități de curent cuprinse între 25 și 40 A·dm⁻² s-a obținut un randament de curent mediu de circa 70 % în anilină.

Studiul reacțiilor de reducere pe cale chimică a nitrobenzenului, nitrozobenzenului și a fenil-hidroxilaminei cu Ti³⁺ în mediu acid, a arătat că viteza reducerii nitrozobenzenului și a fenil-hidroxilaminei este de câteva ori mai mare decât viteza reacției de reducere a nitrobenzenului [102]. Prin urmare, există posibilitatea ca prima etapă a procesului catodic, reducerea nitrobenzenului la nitrozobenzen, să aibă loc electrochimic direct pe electrod, iar următoarele etape de reducere a nitrozobenzenului la anilină să fie mediate de Ti³⁺ generat catodic.

Pe baza cercetărilor de laborator, a fost pusă în funcțiune o instalație pilot de obținere a anilinei pe cale electrochimică, echipată cu un reactor electrochimic de formă cilindrică, cu sarcina de 1000 A, având un volum util de 80 L, din care 60 L pentru compartimentul catodic (45 L acid sulfuric 25 % – 15 L nitrobenzen) și 20 L pentru compartimentul anodic (acid sulfuric 25 %). Compartimentele electrodice au fost separate printr-o diafragmă ceramică poroasă [79].

Dacă procesul electrochimic de reducere a nitrobenzenului are loc în prezența alcoolului etilic, produsul principal al reacției devine 4-fenetidina. Pe catodi din cupru amalgamat sau din aliaj monel, s-au obținut randamente de curent de peste 45 % în fenetidină, ca produși secundari obținându-se anilină și 4-aminofenol [103,104]. În vederea sintetizării fenetidinei s-au încercat diverse materiale pentru confecționarea catozilor: nichel, zinc, staniu, aluminiu, grafit, titan platinat. Cele mai bune rezultate s-au obținut pe catodi din titan platinat și zinc [105].

Printre intermediarii aromatici valoroși, care se pot obține pe cale electrochimică, se numără și 2,4-diaminotoluenul, obținut prin reducerea catodică a 2,4-dinitrotoluenului. Primele rezultate promițătoare pentru transpunerea în practică a procedurii au fost obținute de Goodridge și Nath [80], care au utilizat un reactor electrochimic compartimentat cu diafragmă, echipat cu catodi din mercur, cupru, plumb sau aliaj monel și anod din platină. Ca produși secundari s-au obținut 4-amino-2-nitrotoluen și 4-amino-5-hidroxi-2-nitrotoluen, conform reacțiilor (1.40).

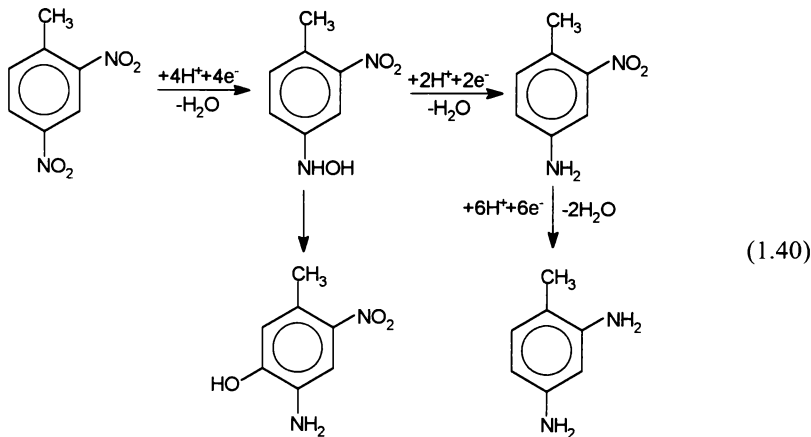
Ca electrolit suport s-au folosit compuși McKee, dintre care cele mai bune rezultate s-au obținut cu acidul 3,5-dimetil-benzensulfonic în soluție apoasă saturată. Pe lângă rolul de electrolit suport, compușii McKee contribuie la mărirea solubilității nitroderivaților aromatici. În condiții potențiostatice, la un potențial de -0,9 V/ESC și la o temperatură de 50°C, randamentele de curent s-au ridicat la ≈70 %.

Intensificarea procesului de reducere a 2,4-dinitrotoluenului s-a realizat cu adaos de sulfat de titan (IV) în soluția de electrolit [81].

Determinările au fost efectuate în următoarele condiții:

- Densitate de curent: 12,5 - 22,2 A·dm⁻²,
- Temperatura: 70-80°C,

- Anolit: acid sulfuric 20 %,
- Catolit: acid sulfuric 20 % cu adaos de 1 % $Ti(SO_4)_2$,
- Catod: cupru (disc rotit),
- Anod: Plumb aliat,
- Celulă compartimentată cu diafragmă ceramică.



În aceste condiții randamentele de curent au ajuns până la 95 %.

Catodul sub formă de disc rotit este utilizat și la reducerea 2 și 4-nitrotoluenului la 2- și respectiv 4-toluidină [106,107]. Ca material pentru confecționarea catodului se folosește cupru stanat, iar pentru confecționarea anodului - plumb. La o densitate de curent de $20 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ s-a obținut un randament de curent de 85 % pentru 2-toluidină și 80 % pentru 4-toluidină. Ca anolit s-a utilizat o soluție de acid sulfuric diluat, iar catolitul a fost o soluție de acid clorhidric 5 %. Temperatura de lucru a fost 35-40°C.

În condiții similare are loc și reducerea acidului 4-nitrobenzoic la acid 4-aminobenzoic, cu randamente de curent și de substanță care depășesc 90 % [108]. Pe catod staționar din cupru, folosind drept catolit acid sulfuric 15 % cu adaos de sulfat de titan (IV), randamentele de curent au fost mai reduse [109].

O serie de studii au fost dedicate reducerii nitroderivaților pe electrod din dioxid de titan, deșus prin descompunerea termică a unor săruri de titan (IV) pe suport din titan metalic [110]. Se consideră că, într-o soluție de acid sulfuric diluat ca electrolit suport, procesul electrochimic care are loc este reducerea dioxidului de titan la hidroxid de titan (III):



urmată de reducerea chimică a nitroderivatului la aminoderivat și refacerea TiO_2 :



Electrodul de dioxid de titan a fost utilizat la sinteza toluidinelor [111], la reducerea nitrobenzenului și m-dinitrobenzenului [112], la sinteza acidului 5-amino-salicilic [113].

Din studiul mecanismelor reacțiilor electroorganice se poate trage concluzia că una din caracteristicile acestora este complexitatea. La realizarea unor procese într-un reactor electrochimic apar complicații importante deoarece se produc reacții la ambii electrozi, în unele situații producții rezultată putând reacționa între ei. Este frecvent cazul în care produsul util, obținut pe electrodul de lucru, poate reacționa pe contraelectrod, fapt care conduce la micșorarea randamentului de curent. Astfel, la oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă, dacă nu este împiedicat accesul acesteia la catod, poate avea loc procesul de reducere catodică a p-benzochinonei la hidrochinonă. La rândul ei, hidrochinona este reoxidată anodic la p-benzochinonă, procesul continuând ciclic, iar randamentul de curent scade practic la zero. Similar, la reducerea catodică a nitrobenzenului la anilină, la anod poate avea loc reacția de oxidare a anilinei la diverși produși de oxidare, ceea ce duce la diminuarea randamentului de curent în anilină.

Utilizarea separatorilor interpolari în reactoarele electrochimice ar aduce, pe de o parte simplificări ale chimismului proceselor care au loc în timpul electrolizei, dar, pe de altă parte, ar introduce o serie de dezavantaje constructive și funcționale, așa cum s-a arătat mai înainte.

Cunoașterea mecanismelor proceselor de electrod poate permite identificarea posibilităților de realizare a proceselor electroorganice în reactoare necompartimentate: simplitate constructivă, posibilitatea asigurării unui regim hidrodinamic optim de curgere a electrolitului peste electrozi, tensiune de lucru mai scăzută și altele.

Reactoarele electrochimice necompartimentate sunt de obicei folosite în cazul în care produșii utili obținuți sunt inactivi pe contraelectrod sau accesul lor pe contraelectrod este limitat. Limitarea se referă la alte mijloace decât folosirea membranelor sau a diaframelor, de exemplu îndepărtarea produsului util din mediul de reacție prin precipitare sau degajare.

Cunoașterea în profunzime a mecanismelor proceselor de electrod în chimia organică, coroborată cu obținerea unor date cinetice asupra proceselor care au loc la electrozi, pot constitui premisele descoperirii unor căi de stimulare selectivă a proceselor de electrod, care să permită utilizarea reactoarelor electrochimice necompartimentate, chiar în situațiile în care în mod obișnuit acestea nu sunt folosite.

CAPITOLUL 2

CONSIDERAȚII ASUPRA PROCESELOR ELECTROCHIMICE ORGANICE ÎN REACTOARE NECOMPARTIMENTATE

2.1. PROCESE ÎN CARE PRODUȘII UTILI SUNT INERȚI SAU ACCESUL LOR PE CONTRAELECTROD ESTE LIMITAT

Condiția ca produșii utili obținuți pe electrodul de lucru să fie inerți pe contraelectrod este îndeplinită în general în procese de electrod ireversibile sau pseudo-reversibile (reacția inversă celei care are loc pe electrodul de lucru se produce pe contraelectrod cu suprapotențial mare).

Într-un proces electrochimic reversibil, în care nu este împiedicat accesul produsului util pe contraelectrod, nu se pot utiliza reactoare necompartimentate întrucât pe contraelectrod s-ar desfășura, așa cum rezultă din voltamograma ciclică prezentată în fig.2.1, reacția inversă celei care are loc pe electrodul de lucru.

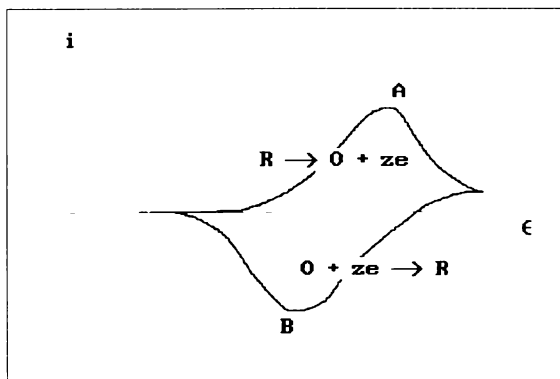


Fig.2.1. Voltamograma ciclică pentru un proces reversibil.

Dacă produsul util se obține pe electrodul de lucru în reacția de oxidare:



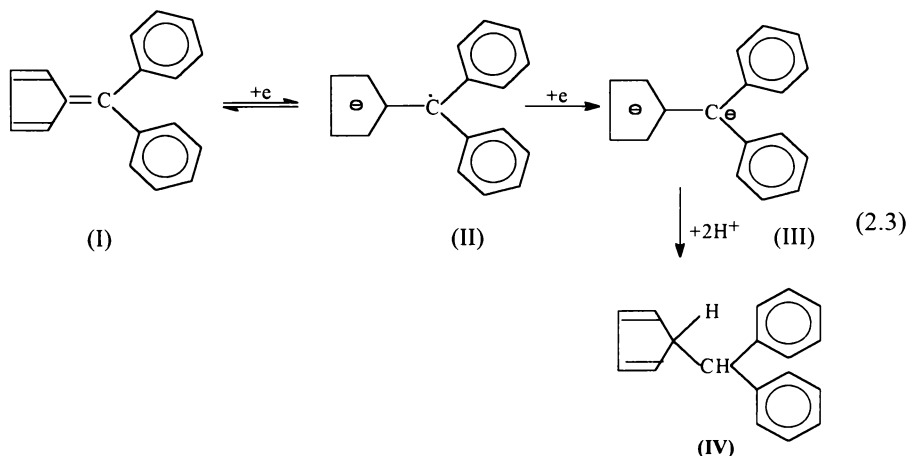
pe contraelectrod, dacă nu este împiedecat accesul compusului O la catod, va avea loc reacția inversă:



Este cazul oxidării anodice a acidului 2,5-dimetilbenzoic la temperatură scăzută, în amestec de acid acetic glacial și acid fluorosulfuric [114], al oxidării anodice a etilxantatului la xantogen într-o soluție amoniacală tampon la pH=9,2 [115] sau al oxidării anodice a ciclohexenei pe platină în soluție apoasă de acid sulfuric [116].

În cazurile în care procesul de electrod urmărit are loc în mai multe etape, este suficient ca o singură etapă în care intermediarul este relativ stabil să fie reversibilă pentru a nu putea fi utilizate reactoare necompartimentate.

O asemenea situație este întâlnită la reducerea electrolică a 6,6-difenil-fulveneii în dimetil-formamidă [117]. Pe voltamograma ciclică prezentată în fig.1.2 se observă apariția a două picuri catodice A și B, corespunzătoare celor două etape de reducere electrochimică a 6,6-difenil-fulveneii (I) la radical-anion (II), respectiv a radical-anionului (II) la dianion (III). Produsul final, 5-ciclo-1,3-pentadienil-difenil-metanul (IV) se obține prin protonarea dianionului în mediul de reacție.



La parcurgerea domeniului de potențial în sens anodic se observă apariția unui singur pic, corespunzător oxidării lui (II) la (I), ceea ce arată că prima etapă este un proces reversibil, în timp ce etapele a doua în care se obține produsul util (III) este ireversibilă.

În aceste condiții, chiar dacă produsul (III) este inactiv pe contraelectrod, în procesul de reducere a 6,6-difenil-fulveneii nu se pot utiliza reactoare necompartimentate întrucât reacția de oxidare a intermediarului (II) pe anod duce la

scăderea randamentelor de curent pentru produsul util (III). Un caz asemănător este cel al reducerii N,N-dimetil-mesidinei, pe electrod de platină, în soluție de acetonitril, folosind ca electrolit suport percloratul de litiu [118].

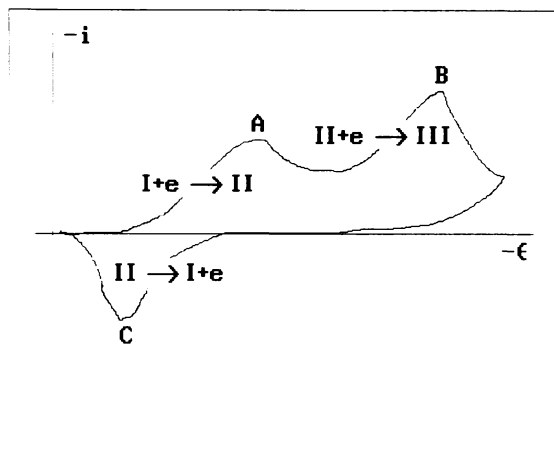


Fig.2.2. Voltamograma ciclică pentru 6,6-difenil-fulvenă în dimetil-formamidă.

În procesele de electrod ireversibile (fig.2.3) potențialul la care se produce reacția inversă celei care are loc pe electrodul de lucru este deplasat spre valori mult mai negative în cazul proceselor anodice și spre valori mult mai pozitive în cazul proceselor catodice, în comparație cu potențialul de semipalier al procesului care are loc pe electrodul de lucru.

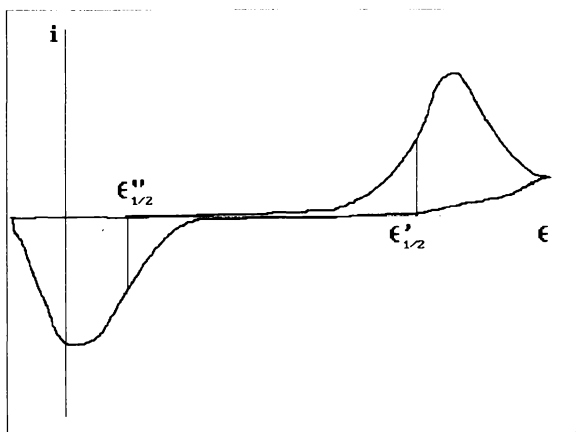


Fig.2.3. Voltamograma ciclică pentru un proces ireversibil.

Dacă potențialele de semiundă $\epsilon'_{1/2}$ și $\epsilon''_{1/2}$ sunt suficient de depărtate, atunci se poate găsi un proces care să se desfășoare pe contraelectrod în intervalul ($\epsilon'_{1/2}$, $\epsilon''_{1/2}$), de exemplu reacția de descompunere a sistemului solvent-electrolit suport. Astfel, electroliza poate fi efectuată într-o celulă necompartimentată, chiar dacă nu este împiedicat accesul produsului util pe electrodul auxiliar.

Semnificativ în acest sens este reducerea derivaților polihalogenați de tipul 2,2,2-tricloro-1-fenil-1-metoxi-etanului [16]. Voltamograma ciclică trasată pe catod din platină pentru 2,2,2-tricloro-1-fenil-1-metoxi-etan, în N,N-dimetil-formamidă, ca solvent și bromură de tetraetil-amoniu 0,1 M, ca electrolit suport (fig.2.4), pune în evidență cele trei etape ireversibile succesive de scindare a legăturilor C-Cl, din care rezultă că, prin controlul potențialului catodic, se poate asigura selectivitatea procesului de reducere în celule necompartimentate.

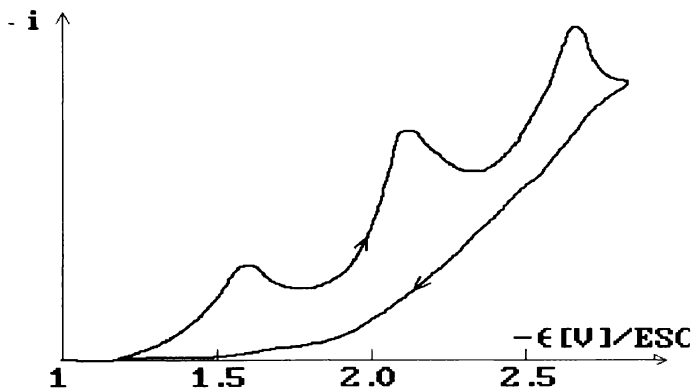


Fig.2.4. Voltamograma ciclică la reducerea 2,2,2-tricloro-1-fenil-1-metoxi-etanului.

În procesele pseudo-reversibile electroliza poate fi efectuată în reactoare necompartimentate datorită unui suprapotențial mare de desfășurare pe contraelectrod a reacției inverse celei utile (fig.2.5).

Pe electrodul de lucru procesul util este obținerea produsului O:



Pe curba de polarizare procesului util îi corespunde picul anodic A.

Pe contraelectrod, chiar dacă accesul produsului util nu este limitat, reacția inversă procesului urmărit:



va avea o pondere mică, datorită suprapotențialului mare cu care se desfășoară. Pe contraelectrod ponderea cea mai mare o va avea un alt proces catodic ($X - e^- \rightarrow Y$), căruia îi corespunde picul catodic B. Un astfel de exemplu este reprezentat de reacția de electrohidrodimerizare a formaldehidei [120-122].

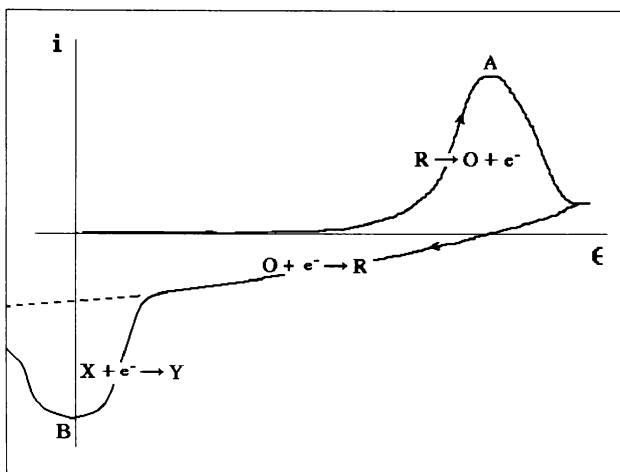
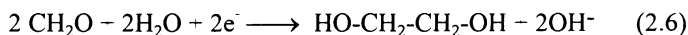


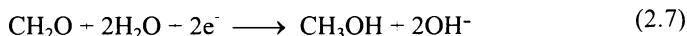
Fig.2.5. Voltamograma ciclică pentru un proces pseudo-ireversibil.

Reacția de electrohidrodimerizare a formaldehidei:



este dificil de realizat practic din cauza reacțiilor concurente care au loc pe catod:

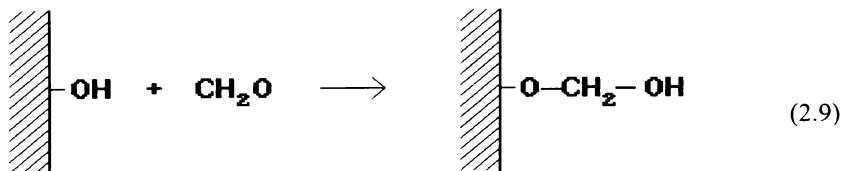
- reducerea formaldehidei la metanol:



- degajarea hidrogenului:

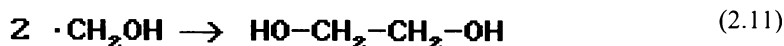
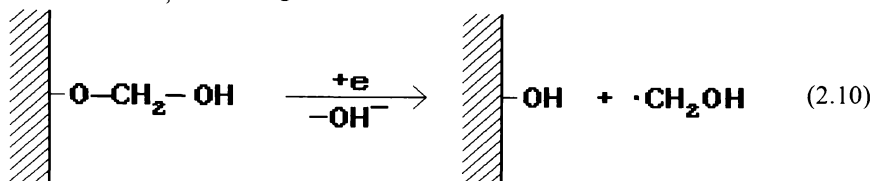


Doar pe catozi din grafit este favorizat procesul de electrohidrodimerizare a formaldehidei la etilenglicol datorită modificărilor pe care le suferă substratul organic prin adsorbție. Pe suprafața grafitului, încă din faza de fabricație, există grupe oxigenate de tip hidroxilic, carbonilic sau carboxilic [123]. Molecula de formaldehidă liberă sau hidratată reacționează cu hidroxilul fenolic și în acest fel, prin formarea semiacetalului, molecula de formaldehidă devine adsorbită chimic pe suprafața grafitului:



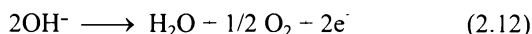
În această nouă stare activată, transferul de sarcină se produce mult mai ușor decât în cazul formaldehidei neadsorbite chimic.

În urma transferului de sarcină se formează radicalii hidroximetil, care dimerizează dând naștere etilenglicolului:

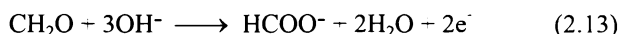


În procesul de electrohidrodimerizare a formaldehidei la etilenglicol, ca electrolit se folosește o soluție de formaldehidă 37% stabilizată cu metanol, în care se dizolvă hidroxid de sodiu ca electrolit suport. Pe anod sunt posibile reacțiile:

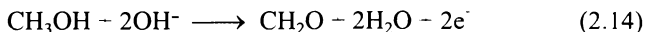
- degajarea oxigenului:



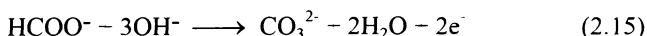
- oxidarea formaldehidei:



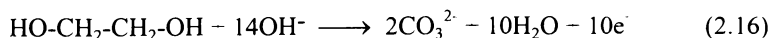
- oxidarea metanolului:



- oxidarea ionilor formiat:



- oxidarea etilenglicolului:



Întrucât experimental s-a constatat că ponderea reacției de oxidare a etilenglicolului este mică, se pot utiliza reactoare electrochimice necompartimentate pentru sinteza etilenglicolului prin electrohidrodimerizarea formaldehidei. Pentru realizarea procesului s-au folosit celule de electroliză necompartimentate echipate cu electrozi paralelipipedici din grafit. În condițiile folosirii unei soluții de formaldehidă 37% cu $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH drept electrolit suport, la temperatura de $60\text{--}65^\circ\text{C}$ și la o densitate de curent, atât la anod cât și la catod de $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, randamentul de curent pentru formarea etilenglicolului a depășit 70%, concentrația etilenglicolului în soluția de electrolit după electroliză ajungând la circa 10% [124].

Utilizarea hidroxidului de sodiu ca electrolit suport are însă multe dezavantaje. Astfel, faptul că o parte din formaldehidă este consumată în reacția Cannizzaro, care

are loc în masa soluției, face ca randamentul global de transformare a formaldehidei în etilenglicol să nu depășească 55% [124]. La fel, folosirea hidroxidului de sodiu ca electrolit suport are drept consecință faptul că soluțiile de etilenglicol obținute prin electrohidrodimerizarea formaldehidei nu pot fi supuse direct operațiilor de distilare sau rectificare, deoarece prin încălzirea soluției și prin concentrarea în hidroxid se obțin produși de condensare ai formaldehidei și etilenglicolului.

Pentru eliminarea acestor dezavantaje care duc la scăderea randamentului de curent față de etilenglicol, Barber a semnalat posibilitatea folosirii drept electrolit suport a clorurii de sodiu [125].

Procesele care au loc pe electrozi din grafit în timpul procesului de electrohidrodimerizare a formaldehidei, folosind ca electrolit suport clorura de sodiu au fost evidențiate cu ajutorul voltamogramelor ciclice. În figura 2.6 este redată voltamograma ciclică obținută în cazul folosirii ca electrolit a soluției apoase de clorură de sodiu $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [126]. Polarizând anodic electrozul de lucru se ajunge la procesul de degajare a clorului (ramura 1 a curbei), întrucât suprapotențialul de degajare a oxigenului pe grafit este mai mare decât cel al clorului, de exemplu la o densitate de curent de $10^2 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ depășește 2V [18].

La parcurgerea domeniului de potențial de la valori pozitive spre cele negative se obține un pic catodic 2 corespunzător reducerii clorului format. La valori mult mai negative decât cele corespunzătoare reducerii clorului, are loc procesul de degajare a hidrogenului (ramura 3 a curbei), dar concomitent cu acest proces au loc și reacțiile catodice de reducere a grupelor oxigenate de pe suprafața grafitului.

La introducerea unor cantități mici de formaldehidă în soluția de clorură de sodiu (concentrația formaldehidei în soluția de electrolit este $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) se produce o depolarizare, atât în domeniul anodic (curba 4), cât și în cel catodic (curba 5), ceea ce înseamnă că la polarizare anodică se va produce și un alt proces decât degajarea clorului, probabil oxidarea formaldehidei. Reacția de oxidare pe anod a formaldehidei poate fi doar aparentă, în realitate oxidarea este posibilă și cu clorul generat anodic (mai exact cu ClO^-) și care, consumându-se într-o reacție chimică rapidă, nu mai dă un curent catodic semnificativ.

Pe catod se va produce și reacția de reducere a formaldehidei, concomitent cu degajarea hidrogenului. La creșterea concentrației formaldehidei în soluția de electrolit (concentrația formaldehidei 37 %), curba de polarizare se deplasează spre valori mai negative, datorită procesului de adsorbție chimică a moleculelor de formaldehidă, care blochează suprafața electrozului. Potențialul catodic ajunge astfel la valori la care poate avea loc reacția de electrohidrodimerizare (curba 6). Cu creșterea concentrației formaldehidei în soluția de electrolit se observă și deplasarea potențialului anodic spre valori mai pozitive (ramura 7), proces datorat tot unor fenomene de adsorbție a moleculelor substratului organic pe suprafața electrozului. În același timp scade înălțimea picului de reducere a clorului, ca o consecință a scăderii ponderii reacției de degajare a clorului în procesul anodic global. La concentrații mari ale formaldehidei în soluția de electrolit (de exemplu 37% CH_2O) și la o densitate de curent potrivită, procesul de degajare a clorului este complet inhibat.

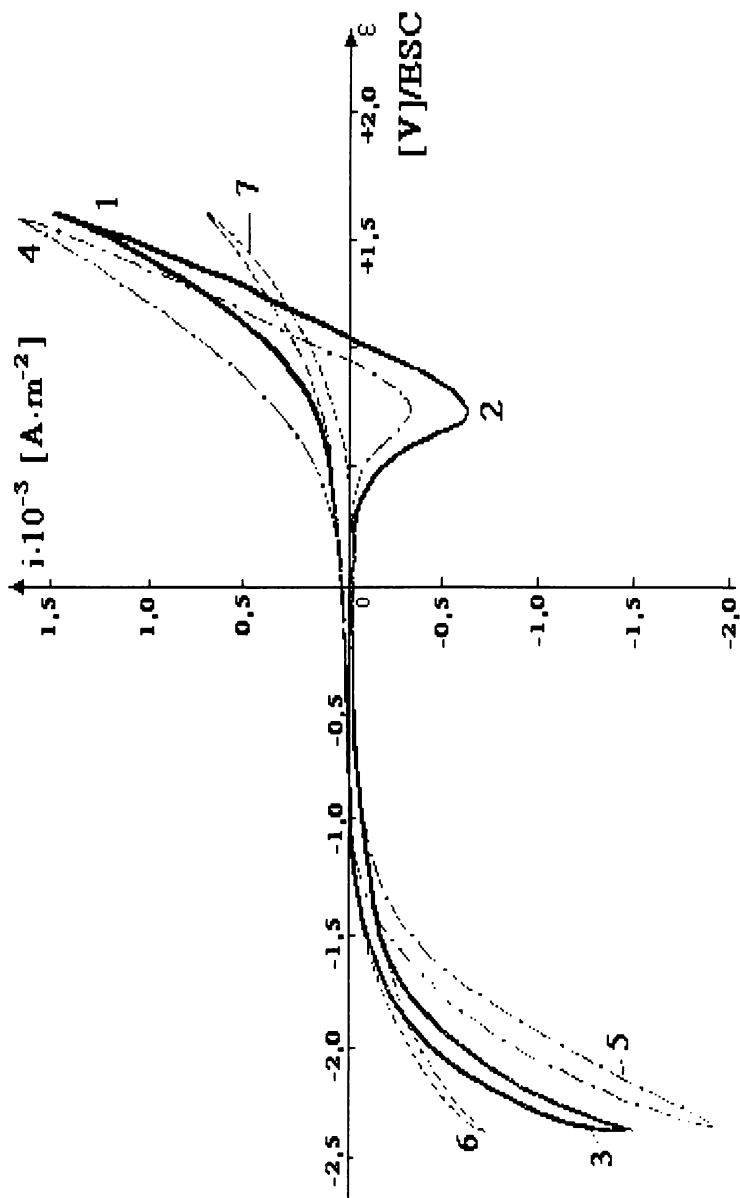
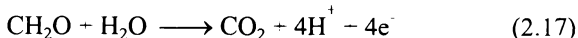


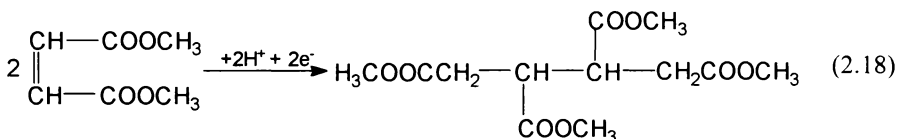
Fig.2.6. Voltamograme ciclice pe grafit: — soluție NaCl 1 mol·L⁻¹ ;
 - - - soluție NaCl 1 mol·L⁻¹ cu CH₂O 0,01 1 mol·L⁻¹; ····· soluție CH₂O 37 % cu NaCl 1 mol·L⁻¹

În aceste condiții la efectuarea reacției de electrohidrodimerizare a formaldehidei la etilenglicol în reactoare electrochimice necompartimentate, pe contraelectrod va avea loc procesul de oxidare a formaldehidei, concomitent cu oxidarea metanolului și a produsului de reacție util. Din analiza rezultatelor experimentale a rezultat că ponderea cea mai mare în procesul anodic global o are reacția de oxidare a formaldehidei la CO₂:



Întrucât în reacția de oxidare a formaldehidei la CO₂ intervin 4e⁻/moleculă, iar în reacția de electrohidrodimerizare doar 1e⁻/moleculă, rezultă că în procesul de electroliză cantitatea de substrat organic degradat pe contraelectrod este de cel puțin patru ori mai mică decât cantitatea de substrat organic care participă în reacția utilă de pe electrodul de lucru. Chiar și în această situație se preferă să se lucreze în reactoare electrochimice necompartimentate, "sacrificând" o parte din substratul organic în favoarea eliminării dezavantajelor reactoarelor compartimentate.

Un alt proces de electrohidrodimerizare care poate avea loc în reactoare electrochimice necompartimentate este reducerea catodică a dimetil-maleatului la tetrametil-butan-tetracarboxilat [127,128]:

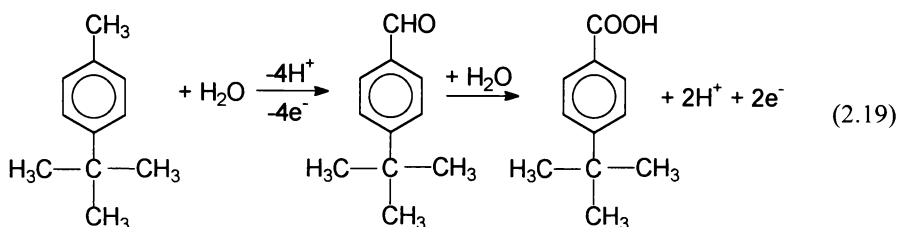


Procesul este efectuat într-un reactor electrochimic cu electrozi bipolari din grafit, utilizând ca sistem solvent-electrolit suport o soluție metanolică de acetat de potasiu. S-a obținut o selectivitate de 70 % față de produsul util, lucrând la o densitate de curent de 25 A·m⁻² și la temperatura de 25°C. Ca produs secundar, pe electrodul de lucru se obține dimetil-succinat. Catozii din grafit își mențin selectivitatea timp de circa 400 ore. S-a constatat că inversarea polarității duce la îmbunătățirea performanțelor.

Evitarea pe contraelectrod a reacțiilor electrochimice pe care le suferă produsul util obținut pe electrodul de lucru se poate face și printr-o alegere potrivită a materialului contraelectrodului. Se preferă de obicei materiale pe care suprapotențialul procesului de descompunere a electrolitului suport este mic, astfel că acesta să se desfășoare în locul reacției de degradare a produsului util, dacă situația potențialelor o permite.

Un exemplu în acest sens este oxidarea electrochimică a 4-t-butil-toluenului la 4-t-butil-benzaldehidă și acid 4-t-butil-benzoic [129]. Procesul are loc într-un reactor electrochimic cilindric necompartimentat termostatat, prevăzut cu agitator și

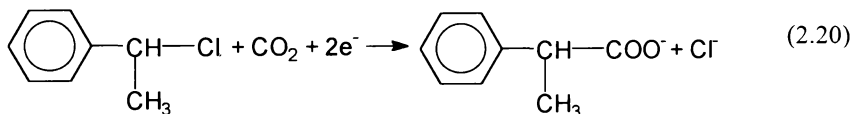
condensator de reflux. Ca electrolit se folosește o soluție apoasă de acidul sulfuric 1M, în care se suspendă 4-t-butil-toluenul. Procesul de oxidare:



are loc cu randamentele de curent cele mai mari pe anodi confecționați din aliaj Pb-Sb (5% sau 20% Sb), care are o bună rezistență în soluția de acid sulfuric și pe care suprapotențialul de degajare a oxigenului este suficient de mare pentru a se ajunge la potențialul de oxidare a 4-t-butil-toluenului. Dacă drept catod se utilizează plumb, pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mare, atunci procesul care are loc este reducerea 4-t-butil-benzaldehidei, ceea ce duce la scăderea randamentului de curent față de acest produs. Pe platină însă, datorită suprapotențialului mic de degajare a hidrogenului, potențialul catodului nu ajunge la valorile la care este posibilă reducerea aldehidei, astfel că randamentul de curent obținut experimental este de trei ori mai mare decât în cazul folosirii plumbului drept catod.

În sinteza organică fină pot fi utilizate reactoare electrochimice necompartimentate și în situația în care randamentele de curent care se obțin sunt mai mici decât în reactoare cu compartimentele electrodice separate, cu condiția ca avantajele folosirii reactoarelor necompartimentate să compenseze consumul suplimentar de energie electrică. De semnalat în acest sens este sinteza electrochimică a acidului 2-fenil-propionic prin electroliza 1-cloro-1-fenil-etanului în soluție de tetrahidrofuran și hexametil-fosfor-triamidă, în prezența dioxidului de carbon, folosind ca electrolit suport tetrafluorboratul de tetrabutil-amoniu [134].

La catod, confecționat din grafit sau nichel, are loc reacția:



În timp ce într-un reactor electrochimic cu spațiile electrodice separate randamentul de curent depășește 90 %, într-un reactor necompartimentat randamentul de curent scade sub 70 %. Cu toate acestea se preferă utilizarea reactoarelor necompartimentate, datorită avantajelor pe care le oferă. S-a constatat de asemenea că randamentul de substanță este aproximativ același în cele două tipuri de reactoare,

cea ce sugerează că atât substratul organic, cât și produsul util nu reacționează la contraelectrod.

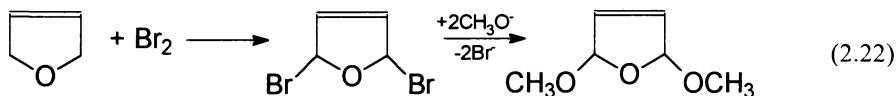
Această metodă de sinteză electrochimică a fost extinsă la obținerea unor derivați ai acidului 2-fenil-propionic, utilizați ca agenți inflamatori.

Utilizarea reactoarelor electrochimice necompartimentate în cazul electrolizei mediate este condiționată în plus de împiedecarea accesului pe contraelectrod a intermediarului generat electrochimic sau de stabilitatea acestuia pe contraelectrod. O asemenea situație este întâlnită la metoxilarea anodică a furanului la 2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofuran [130,131].

Procesul de metoxilare electrochimică are loc prin electroliza unei soluții de furan în metanol absolut, folosind ca electrolit suport bromura de sodiu. Intermediarul de reacție este bromul generat anodic:



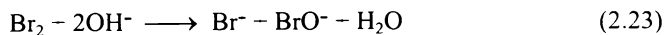
În soluție, bromul reacționează cu furanul rezultând 2,5-dibrom-2,5-dihidrofuran, care reacționează apoi cu metanolul, rezultând 2,5-dimetoxi-2,5-dihidrofuran:



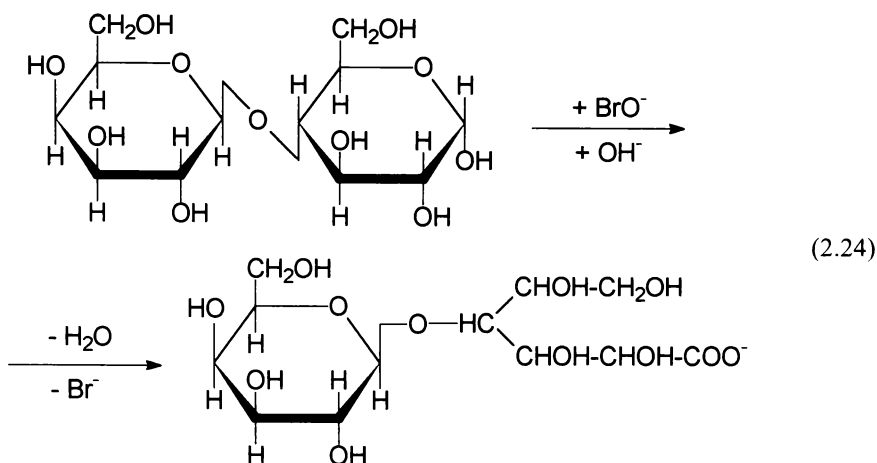
Intrucât reacția dintre furan și brom în soluție este rapidă, bromul este în mare parte împiedicat să ajungă la catod (pe care s-ar reduce la ioni de bromură), astfel încât nu este necesară compartimentarea celulei de electroliză. Cele mai bune rezultate s-au obținut pe electrozi din grafit, la o densitate de curent de $1,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. În aceste condiții randamentul de substanță ajunge la 83,5% iar randamentul de curent la 54%.

Similar are loc procesul de sinteză pe cale electrochimică a lactobionatului de calciu [132,133] prin electroliza soluției apoase de α -lactoza, în celule necompartimentate, echipate cu electrozi din grafit. Soluția de electrolit conține, în afara substratului organic, bromură de sodiu sau potasiu și carbonat de calciu pentru alcalinizare.

La anod are loc reacția de formare a bromului molecular, intermediarul generat electrochimic, iar la catod - degajarea hidrogenului. În masa soluției, în mediul alcalinizat, prin disproporționarea bromului se formează hipobromit:



Ionii de hipobromit oxidează în continuare α -lactoza în masa soluției, rezultând lactobionat:

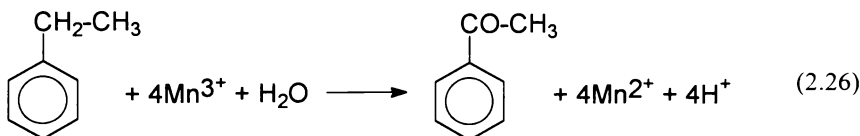


Ionii de bromură rezultați sunt reoxidați la anod. Lactobionatul de calciu (produsul util obținut) și α -lactoza (substratul organic) sunt inactivi pe contraelectrod la potențialele la care are loc degajarea hidrogenului. Aceasta permite utilizarea celulelor necompartimentate.

În electroliza mediată, evitarea compartimentării se poate face și dacă substratul organic sau produșii obținuți sunt electroactivi pe contraelectrod. Soluția care se adoptă în acest caz este desfășurarea etapei chimice a procesului global în afara celulei de electroliză, urmată de recircularea în reactorul electrochimic necompartimentat a soluției de electrolit pentru regenerarea intermediarului obținut electrochimic. De exemplu, oxidarea etilbenzenului la acetofenonă are loc cu Mn^{3+} generat anodic [135]. Etapa electrochimică a procesului de oxidare are loc într-un reactor electrochimic necompartimentat echipat cu electrozi din plumb. Pentru obținerea ionilor de Mn^{3+} se supune electrolizei o soluție de acid sulfuric 55% în care se dizolvă sulfat de mangan (II) în concentrație de circa 4%. Pe anodul din plumb (practic PbO_2) are loc reacția de oxidare:



Reacția chimică de oxidare a etilbenzenului la benzofenonă are loc în afara celulei de electroliză:



După separarea stratului de etilbenzen nereacționat în care se găsește dizolvată acetofenona, soluția de electrolit este recirculată în reactorul electrochimic pentru reoxidarea ionilor Mn^{2+} .

Obținerea produșilor utili în reactoare electrochimice necompartimentate se poate face și în cazul în care aceștia sunt electroactivi pe contraelectrod, cu condiția să fie separați din mediul de reacție prin precipitare, dacă produsul obținut este greu solubil sau prin degajare din soluția de electrolit, dacă produsul rezultă în stare gazoasă.

Obținerea unor produși în stare gazoasă, care să se degajeze din mediul de reacție, are o mare importanță în fluorurarea electrochimică a unor compuși organici. Sunt cunoscute metodele de fluorurare a metanului, etanului și a unor derivați, care duc la obținerea unor compuși în stare gazoasă [136,137].

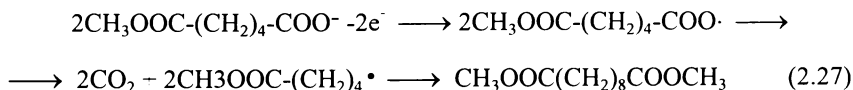
Frecvente sunt și cazurile în care produsul de reacție poate fi izolat prin precipitare, fie datorită solubilității limitate în mediul de reacție, fie datorită adaosului unui agent de precipitare. Electrosinteza mediată a gluconatului de calciu este un exemplu în acest sens. Procesul are loc prin oxidarea glucozei cu brom generat electrochimic într-o soluție apoasă de bromură de sodiu și carbonat de calciu pentru neutralizare. Gluconatul de calciu fiind greu solubil precipită din mediul de reacție.

Una din aplicațiile industriale cele mai importante este procesul de sinteză a acidului sebacic [138-143].

În reactorul electrochimic, echipat cu anodi din platină și cu catodi din oțel inoxidabil, se supune electrolizei o soluție de electrolit cu compoziția:

- - monometiladipat $330 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- - monometiladipat de sodiu $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- - metanol $610 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- - apă $13,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Pe anodul din platină are loc procesul de sinteză a dimetil-sebacatului:



Similar se obțin și alți acizi dicarboxilici, cum este de exemplu acidul capric [144].

Datorită prezenței apei în soluția de electrolit, pe catodul din oțel inoxidabil se desfășoară, cu suprapotențial nu prea mare, reacția de degajare a hidrogenului, astfel încât potențialul catodului se menține la valori moderate, la care produsul util al electrosintezei, dimetil-sebacatul, nu este electroactiv. Aceasta face ca randamentul de curent față de produsul util obținut în reactoare electrochimice necompartimentate să fie foarte mare (densitatea de curent: $40-60 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, randament de curent : 75%). Faptul că randamentul de curent scade cu creșterea densității curentului catodic, este elocvent pentru susținerea celor de mai sus.

Din punct de vedere constructiv, reactorul electrochimic folosit în sinteza acidului sebacic este constituit din tuburi din oțel inoxidabil, care reprezintă catodii. Anozii din titan platinat, confecționați din tuburi cu diametrul mult mai mic decât al catodilor, sunt introduși în țevile catodice la distanța de 5 mm unul față de celălalt. Spațiul dintre tuburile de oțel (catodii) este folosit pentru răcire.

Conductanța soluției de electrolit folosită este redusă și din această cauză tensiunea de lucru este mare, ceea ce duce la un consum specific de energie electrică ridicat. Incercările de a mări conductanța soluției prin dizolvarea diverșilor electroliti nu au dat rezultate, datorită dificultăților de purificare a produsului util. De asemenea, în reactorul tubular folosit nu s-a putut reduce prea mult distanța dintre electrozi datorită pericolului de scurt-circuitare.

Problema reducerii tensiunii de lucru, la sinteza acidului sebacic sau a altor acizi α,ω -dicarboxilici, a fost rezolvată de F.Beck și H. Guthke prin construirea unei celule cu electrozi capilari (figura 2.7) [145].

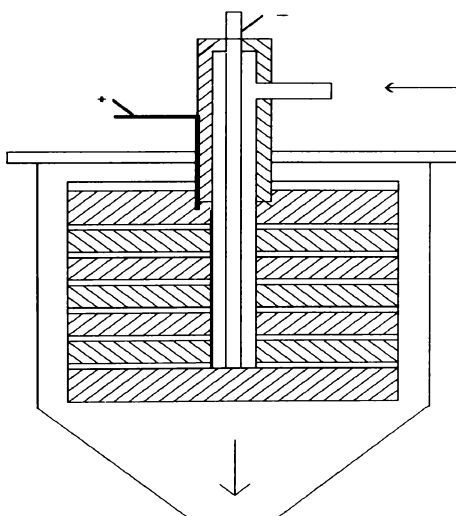


Fig.2.7. Celulă cu electrozi capilari.

Distanța dintre electrozii celulei se reduce până la zecimi de milimetru. Pentru a evita blocarea spațiului dintre electrozi cu gazele rezultate în timpul electrolizei este necesară recircularea forțată a soluției de electrolit.

O altă aplicație industrială a utilizării reactoarelor electrochimice necompartimentate este întâlnită la fluorarea pe cale electrochimică a hidrocarburilor, folosind ca electrolit un amestec HF-KF [141]. Distanța dintre anozii de nichel sau aliaje de nichel și catodii din Ni, Fe sau Cu este de câțiva mm (figura 2.8).

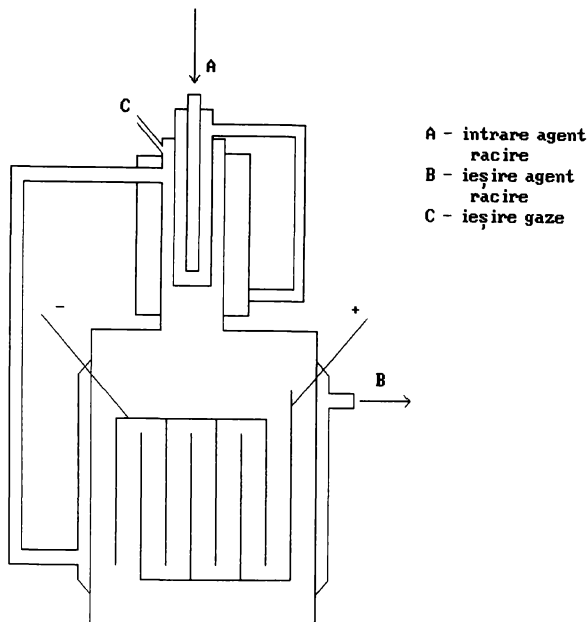
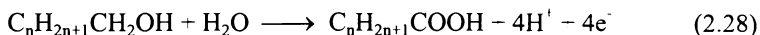


Fig.2.8. Reactor electrochimic pentru fluorurare.

Oxidarea anodică a alcoolilor la acizii carboxilici corespunzători se poate realiza în reactoare electrochimice necompartimentate, datorită faptului că atât alcoolii cât și acizii sunt greu reductibili la catod [147-149]. Reacția de oxidare anodică are loc conform ecuației:



Procesul are loc în soluție diluată de acid sulfuric, pe anod din dioxid de plumb depus pe cale electrochimică pe un suport din nichel, în timp ce pe catodul din cupru are loc degajarea hidrogenului.

Se folosește o celulă necompartimentată în care anozii din PbO_2/Ni sunt așezați vertical între țevile verticale din cupru folosite în calitate de catozi, care mai și au rolul de a răci soluția de electrolit (fig.2.9).

Oxidarea alcoolilor alifatici a fost efectuată și pe anodi din oxizi de nichel în mediu bazic, tot în celule necompartimentate, randamentele de curent fiind superioare celor obținute pe anodi din dioxid de plumb în mediu acid, întrucât în mediu bazic este evitată reacția de esterificare dintre substratul organic și produsul de reacție. De asemenea în mediu bazic, procesul electrochimic este mediat de compuși oxigenați ai nichelului la stare de oxidare superioară [150-152].

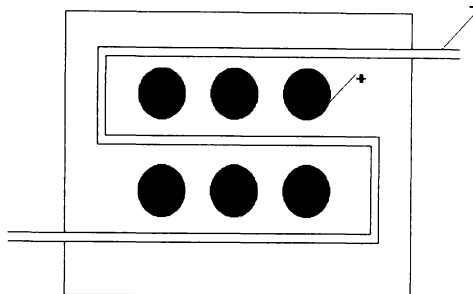


Fig.2.9. Reactor electrochimic pentru sinteza acizilor carboxilici.

Dehidrogenarea dietilmalonatului la 1,1,2,2-etan-tetracarboxilat este un proces electrochimic organic care poate fi de asemenea efectuat într-un reactor electrochimic necompartimentat, utilizând ca solvent acrilonitrilul, iar ca electrolit suport iodura de potasiu. Mecanismul procesului global este următorul [153]:

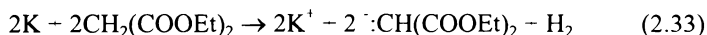
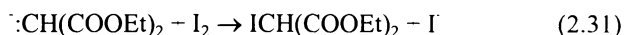
La catod:



La anod:



În masa soluției de electrolit:



Procesul de dehidrodimerizare a fost studiat în diferite celule necompartimentate: celulă pompă (CP) (figura 2.10), celulă cu electrozi capilari (EC), celulă turn cu stropire (CT) (figura 2.11a), celulă cu electrozi plan-paraleli cu sau fără promotori statici de turbulență (EP, respectiv EPP) (figura 2.11.b) și celulă reactor cu amestecare (RA) (figura 2.11c) [154].

Celula pompă (CP) se deosebește de celula cu electrozi capilari (EC) prin faptul că al dilea tip de celulă folosește o pompă exterioară pentru recircularea soluției de electrolit. De asemenea, celulele EP și EPP se deosebesc prin faptul că tipul EPP folosește promotori statici de turbulență plasați între cei doi electrozi plan paraleli.

În tabelul 2.1 sunt redată randamentele de curent pentru obținerea tetracarboxilatului în cele șase tipuri de celule necompartimentate utilizate, la trecerea unei cantități de electricitate de 5 000 C.

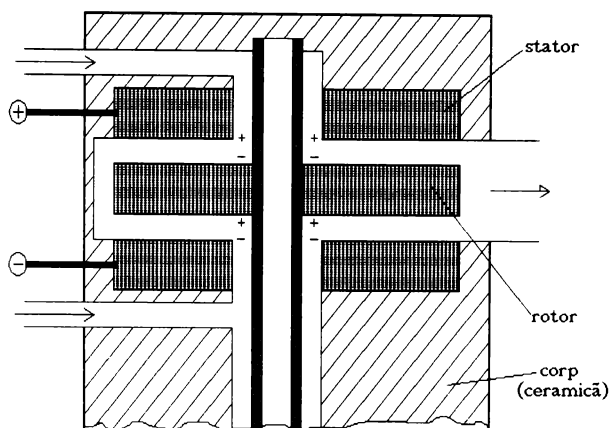


Fig. 2.10. Celulă pompă cu electrozi capilari.

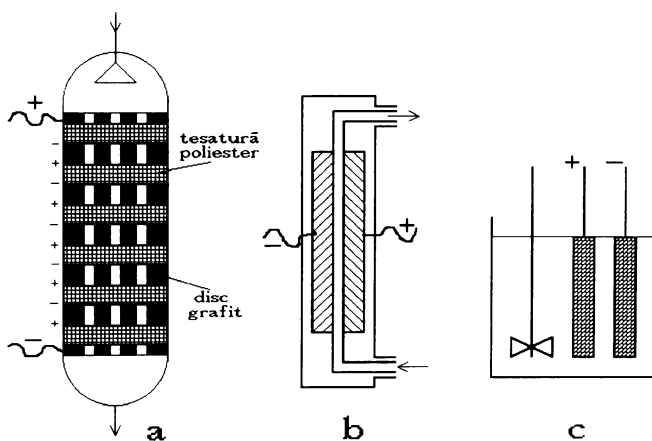


Fig. 2.11. Celule tip turn cu stropire (a), cu electrozi plan-paraleli (b), reactor cu amestecare (c).

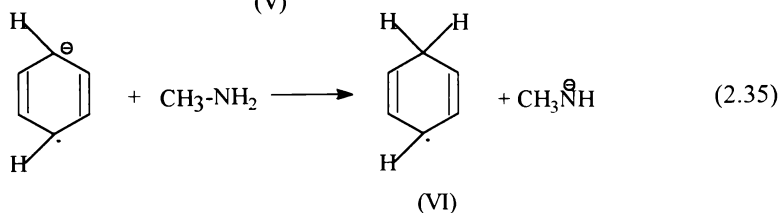
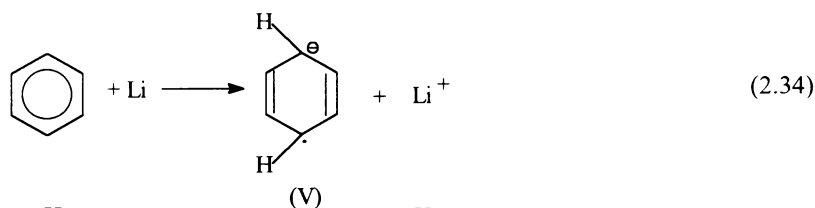
Tabelul 2.1. Randamente de curent la obținerea tetracarboxilatului.

Tipul celulei	CP	EC	CT	EP	EPP	RA
Randament de curent [%]	87,8	83,4	62,5	95,9	96	94,6

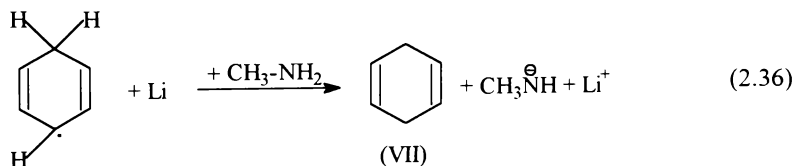
Așa cum rezultă din tabelul 2.1, designul celulelor de electroliză are o mare influență asupra randamentului de curent, la trecerea aceleiași cantități de electricitate. Aparent cele mai bune randamente de curent se obțin în celulele cu electrozi plan-paraleli, dar conversia utilă a reactantului la tetracarboxilat, în aceste cazuri, a fost mult mai mică decât la primele trei tipuri de celule. S-a constatat că, la același grad de conversie, randamentele de curent cele mai bune se obțin în celulele în care regimul de curgere al soluției de electrolit este caracterizat de un criteriu Reynolds cât mai mare (celula pompă și cu electrozi capilari).

Modificarea construcției reactoarelor electrochimice poate influența natura produșilor care se obțin. Semnificativă în acest sens este reducerea electrochimică Birch a benzenului [155,156]. Procesul are loc pe catod din platină într-o soluție de metilamină, cu clorură de litiu ca electrolit suport.

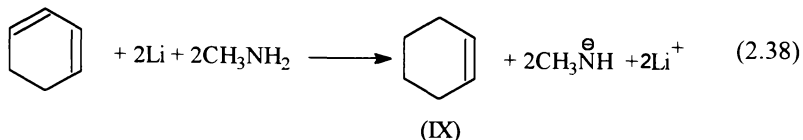
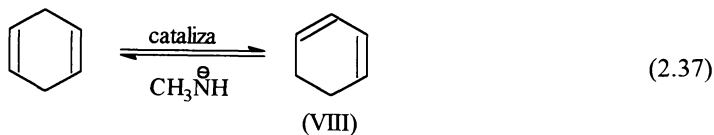
Reducerea este mediată de litiul metallic care se formează la catod prin descărcarea ionilor de litiu. Litiul metallic reduce benzenul la radicalul-anion (V), care extrage un proton de la o moleculă de metilamină, rezultând radicalul dien (VI) și anionul amidură:



Prin reducerea radicalului dien cu litiu metallic se obține 1,4-ciclohexadiena (VII), care nu poate fi redusă în continuare de litiul metallic, dublele legături nefiind conjugate:



Amidura de litiu formată în soluția de electrolit catalizează reacția de izomerizare a 1,4-ciclohexadienei la 1,3-ciclohexadienă (VIII), care este redusă în continuare la ciclohexenă:



Aceste procese au loc într-o celulă de electroliză cu compartimentele electrolice separate. Dacă procesul se realizează într-o celulă necompartimentată, la anod se formează clorura de metilamoniu, care neutralizează anionii de amidură, astfel încât reacția de izomerizare a 1,4-ciclohexadienei nu mai este posibilă. În consecință, în celula necompartimentată se formează ca produs de reacție preponderent 1,4-ciclohexadiena, spre deosebire de celula cu spațiile electrolice separate, în care produsul de reacție principal este ciclohexena.

2.2. PROCESE ÎN CARE REACȚIILE DE ELECTROD SUNT STIMULATE SELECTIV

Avantajele reactoarelor electrochimice necompartimentate au stimulat extinderea utilizării acestora chiar și în situațiile în care nu sunt îndeplinite condițiile necesare în mod obișnuit. Această extindere a domeniului de utilizare a reactoarelor necompartimentate are la bază influența potențialului de electrod asupra selectivității proceselor de electrod și posibilitățile de modificare a acestuia independent la cei doi electrozi, la trecerea aceluiași curent. Electroful de lucru și contraelectroful vor fi astfel polarizați încât pe primul să fie stimulată reacția de obținere a produsului util, iar pe al doilea să fie stimulată o altă reacție decât cea de degradare a produsului util sau cel puțin ponderea reacției de degradare să fie redusă. Polarizarea diferită a electrozilor, pentru stimularea selectivă a reacțiilor de electrod, se poate face, de exemplu, prin asigurarea unor regimuri hidrodinamice diferite, optime pentru fiecare electrod, prin impunerea unui raport între suprafața anodului (S_A) și cea a catodului (S_C) diferit de unu sau prin combinarea celor două modalități. Există diverse mijloace pentru a impune într-o celulă de electroliză un raport S_A/S_C diferit de 1, cum ar fi: echiparea celulei cu electrozi cu suprafața geometrică diferită, ecranarea electrozilor cu materiale poroase sau permeabile sau stimularea pe electrozi a unei reacții de degajare a unui gaz, prin care o parte a suprafeței este blocată cu bule de gaz, care formează așa numita "membrană de gaz".

Influența raportului S_A/S_C asupra selectivității reacțiilor de electrod a fost studiată la oxidarea ferocianurii de potasiu la ferocianură de potasiu, ceea ce a permis elaborarea unui procedeu de obținere pe cale electrochimică a ferocianurii de potasiu în reactoare necompartimentate [157,158].

Pentru a lămuri influența raportului S_A/S_C asupra selectivității reacțiilor de electrod, se consideră un proces electrochimic reversibil:



în care produsul util P se obține prin oxidarea anodică a substratului organic R (reactant), folosind o soluție apoasă de electrolit.

Procesul anodic fiind reversibil, pe contraelectrod va avea loc reacția inversă, fapt care ar duce la scăderea randamentului de curent pentru produsul util P chiar până la zero.

Conform curbei de polarizare prezentată în figura 2.12, pe anod, după depășirea curentului limită i_{la} pentru procesul anodic util, se ajunge la degajarea oxigenului, iar la depășirea curentului limită catodic i_{lc} pentru procesul invers celui util, se ajunge la degajarea hidrogenului.

Se admite că procesul de oxidare a substratului organic are loc la potențiale mai puțin pozitive decât potențialul la care are loc degajarea oxigenului, iar procesul catodic - la potențiale mai puțin negative decât potențialul la care are loc degajarea hidrogenului. Pe curbele de polarizare teoretice (figura 2.12) apar în general doi curenți limită, unul în domeniul anodic i_{la} , celălalt în domeniul catodic i_{lc} , datorită controlului cinetic al etapei de difuziune a compușilor organici din soluția de electrolit la electrozi. Se consideră că electroliza decurge la densitățile de curent i_a (la anod) și i_c (la catod). În acest caz curentul care duce la formarea produsului util la anod este $i_{la} \cdot S_A$, iar curentul total este $i_a \cdot S_A = i_c \cdot S_C$. Pentru simplificarea notațiilor se admite că densitățile de curent sunt în valoare absolută.

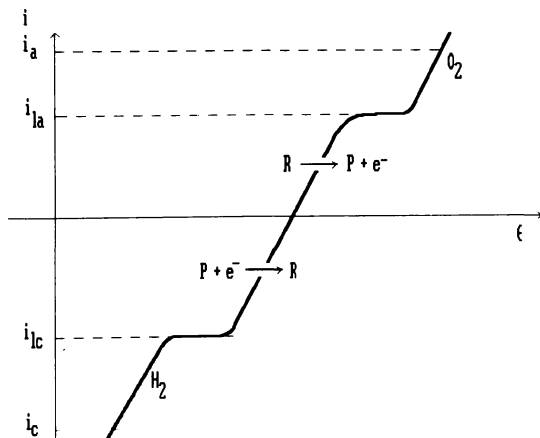


Fig.2.12. Curbe de polarizare tipice.

Randamentul de curent pentru produsul util P se obține ca raportul dintre cantitatea practic obținută de produs P și cantitatea care s-ar forma teoretic la trecerea curentului total.

Rezultă următoarele expresii ale randamentului de curent:

$$\eta_P = 1 - \frac{i_{O_2}}{i_a} - \frac{i_{lc}}{i_c} \quad (2.40)$$

$$\eta_P = 1 - \frac{i_{O_2}}{i_a} - \frac{i_{lc}}{i_a} \cdot \frac{S_c}{S_a} \quad (2.41)$$

Din relația (2.40) rezultă că pentru obținerea unor randamente de curent cât mai mari pentru produsul util P, este necesar ca la anod să se lucreze la densități de curent care să nu depășească curenții limită anodici i_{la} , situație în care termenul al doilea (i_{O_2} / i_a) devine nul, iar la catod - la densități de curent cât mai mari, astfel încât ponderea reacției nedorite de reducere a produsului util să fie cât mai mică. De asemenea, din relația (2.41) se poate observa că mărirea raportului S_a/S_c duce la mărirea randamentului de curent prin micșorarea celui de-al treilea termen al relației.

Trebuie specificat că cei doi curenți limită variază în timpul electrolizei, datorită modificărilor de concentrație, relațiile (2.40) și (2.41) fiind valabile pentru randamente de curent instantanee.

Utilizarea unui reactor electrochimic necompartimentat cu suprafața anodului mult mai mare decât suprafața catodului a fost raportată în literatura de specialitate pentru oxidarea mediată a toluenului și clortoluenuului la aldehidele corespunzătoare, folosind ca intermediar generat anodic Ce^{4+} [159]. Pe anodul de titan platinat are loc procesul de oxidare a ionilor Ce^{3+} la Ce^{4+} la densități de curent rezonabile (randamentul de curent este mare întrucât suprapotențialul de degajare a oxigenului este mare pe platină, ponderea reacției de degajare a oxigenului fiind neînsemnată). Pe catod, la densități de curent ridicate (mult mai mari decât curenții limită de reducere a Ce^{4+} la Ce^{3+}) are loc degajarea hidrogenului, ponderea reacției de reducere a ionului Ce^{4+} fiind mică.

Se folosește o celulă de electroliză necompartimentată cu electrozi cilindrici concenrici, cilindrul exterior fiind anodul, iar cel interior - catodul (fig.2.13).

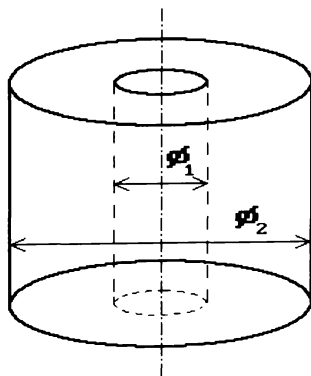


Fig.2.13. Electrozi cilindrici concenrici.

Raportul S_A/S_C se modifică prin alegerea corespunzătoare a raportului diametrelor celor doi cilindri:

$$\frac{S_A}{S_C} = \frac{\Phi_2}{\Phi_1} \quad (2.42)$$

Avantajul acestei construcții a electrolizorului este o distribuție primară uniformă a curentului în spațiul interelectroodic.

Randamente de curent de peste 90 % și o selectivitate ridicată, au fost obținute în electrosinteza indirectă a 4-metoxibenzaldehidei, folosind ca mediatori ionii Ce^{4+} și Mn^{3+} [160]. Intermediarii au fost generați în soluție de H_2SO_4 1 M cu 0,2 M Ce^{3+} , respectiv H_2SO_4 4,5 M cu 0,1 M Mn^{2+} . În acest scop s-a utilizat o celulă de electroliză necompartimentată, cu un raport foarte mare între suprafața anodului și cea a catodului [159]. Catodul a fost confecționat din fir de platină, iar în calitate de anodi au fost testate: platina, dioxid de plumb depus pe titan și diferite tipuri de anodi cu dimensiuni stabile. De asemenea, a fost studiată influența celor mai importanți parametri asupra oxidării Ce^{3+} la Ce^{4+} într-un reactor electrochimic necompartimentat, în prezența unui solvent organic pentru extracția ionilor Ce^{4+} [161].

Impunerea pe electrozi a unor polarizări diferite se poate face și prin ecranarea unuia dintre electrozi cu materiale poroase sau permeabile. Acoperirea electrozilor cu astfel de materiale este echivalentă cu reducerea suprafeței active, care duce la creșterea densității de curent. Aceasta reprezintă un alt mod de realizare a unui raport S_A/S_C diferit de 1.

De asemenea, materialele poroase contribuie, în cazul în care pe electrod se degajă un gaz, la menținerea stabilității "membranei de gaz", chiar în condiții de agitare intensă. În acest fel ecranarea electrozilor devine o metodă de stimulare a proceselor de electrod și în cazul în care suprafețele geometrice ale electrozilor au mărimi comparabile, situație preferabilă de multe ori din punct de vedere constructiv celei în care raportul suprafețelor electrozilor este foarte mare sau foarte mic.

Utilizarea ecranării contraelectrodului a fost propusă pentru a controla viteza etapei de transfer a particulelor electroactive din soluție la electrod, în scopul prevenirii reacțiilor nedorite de degradare a produșilor utili [162,163].

În determinările experimentale prezentate, ca materiale pentru ecranarea electrozilor au fost utilizați produși macromoleculari cu structură poroasă: PVC, poli-etilenă și polipropilenă. Aplicațiile practice s-au referit la electrosinteza unor produși anorganici: permanganat de potasiu, sulfat de ceriu(IV) și hipoclorit de sodiu. O metodă similară a fost utilizată la realizarea unei celule de electroliză pentru obținerea apei oxigenate, folosind ca materiale de ecranare nylon sau polipropilenă [164].

Asemenea procedee de inhibare a unor reacții nedorite pe contraelectrod au fost aplicate și în electrochimia organică. Astfel, C.Oloman a aplicat metoda ecranării contraelectrodului, pentru impunerea unei polarizări diferite a electrozilor, la oxidarea anodică a benzenului la chinonă [34]. În acest scop a fost folosit un reactor electrochimic (fig.2.14) cu anodul 1 în strat fix, constituit din granule de plumb cu diametrul de 1mm.

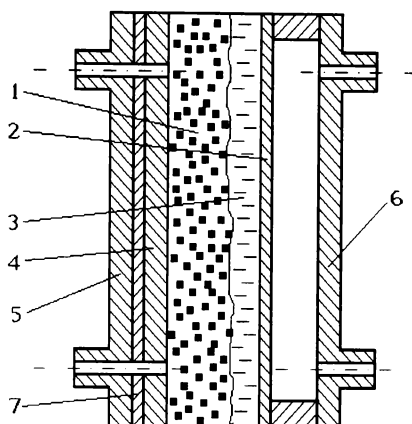


Fig.2.14. Reactor electrochimic cu anod în strat fix.

Catodul 2 a fost confecționat dintr-o placă din oțel inoxidabil, pe care s-a lipit strâns o diafragmă din azbest 3. Stratul fix din granule din plumb s-a menținut strâns între un colector din plumb 4 și diafragma de azbest cu ajutorul a două plăci de compresie 5 și 6. Placa de colectare anodică 4 a fost izolată de masa electrolizorului printr-o garnitură de teflon.

Pentru preluarea căldurii rezultate în timpul electrolizei s-a folosit camera de răcire dintre catod și placa de compresie. Alimentarea reactorului electrochimic se face continuu prin recircularea electrolitului. Dispersia benzenului în soluția apoasă de acid sulfuric diluat s-a obținut prin amestecarea soluției de acid sulfuric cu debitul de $0,5 \div 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, cu un curent de benzen cu debitul de $0,05 \div 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Aceste debite sunt suficiente pentru menținerea în suspensie a benzenului datorită amestecării intense a celor două faze în stratul fix.

Randamentele de curent obținute pentru chinonă s-au menținut la valori de peste 40%, în condițiile optime de operare, până la densități de curent (raportate la secțiunea geometrică a electrozilor) de $2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (figura 2.15).

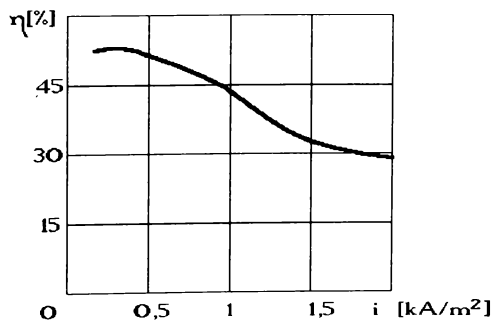


Fig.2.15. Dependenta randamentului de curent pentru formarea chinonei de densitatea de curent.

Ecranarea catodului este aplicată și în electroliza mediată pentru a inhiba reacția de reducere pe catod a intermediarului generat anodic în favoarea reacției de degajare a hidrogenului. Este cunoscută regenerarea electrochimică a acidului cromic în celule de electroliză echipate cu anozii și catozii din plumb, catozii fiind acoperiți cu azbest. Metoda este folosită și la oxidarea indirectă a 4-nitrotoluenului la acid 4-nitrobenzoic [165-167].

Procesul de regenerare a acidului cromic în reactoare electrochimice necompartimentate a fost optimizat cu ajutorul metodei Plackett-Burman [168]. S-a ajuns la concluzia că, la un raport $S_A/S_C > 6$, se poate renunța la separarea spațiilor electrodice.

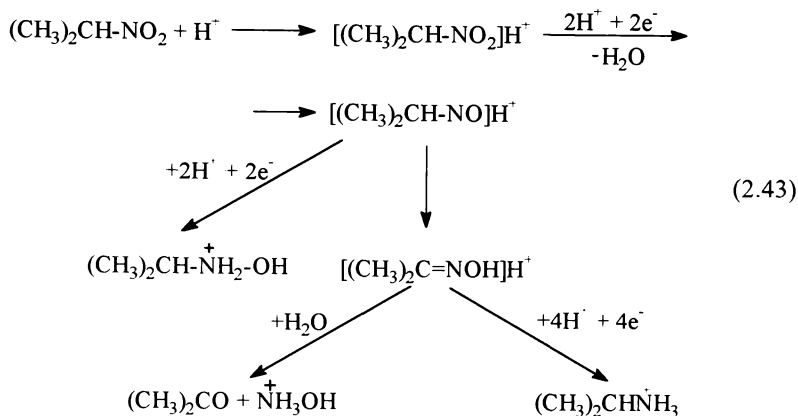
În exemplele de stimulare selectivă a reacțiilor de electrod, efectul impunerii unui raport S_A/S_C diferit de 1 se poate suprapune peste efectul regimului hidrodinamic de curgere a soluției de electrolit. Raportul S_A/S_C , indiferent de modalitatea de realizare, influențează ponderea reacțiilor de electrod, fără însă a influența curenții limită, spre deosebire de regimul hidrodinamic, care are o influență puternică asupra acestora. Prin urmare, prin influența pe care o are asupra curenților limită, regimul hidrodinamic poate modifica polarizarea de transport.

În sinteza electrochimică a compușilor organici, procedeul de stimulare a reacțiilor de electrod prin deplasarea relativă electrod-electrolit este aplicat frecvent. Se preferă de regulă mijloacele clasice de agitare sau recirculare a soluției de electrolit. Folosirea electrozilor mobili nu și-a găsit aplicații în instalații industriale de mare capacitate. La scară mai mică este cunoscută utilizarea electrozilor roțiți, la reducerea electrochimică a acidului 4-nitrobenzoic la acid 4-aminobenzoic, prin folosirea unui catod rotitor, confecționat din cupru acoperit cu staniu [169]. În condiții statice curentul limită pentru reducerea acidului 4-nitrobenzoic la acid 4-aminobenzoic este mic datorită accesului dificil al substratului organic pe electrod, acesta fiind transportat numai prin difuziune. Rotirea electrodului duce la scăderea până la o anumită limită a stratului de difuziune, ceea ce are ca efect mărirea curentului limită pentru procesul util. Se poate mări astfel densitatea curentului catodic la care se lucrează fără a se micșora ponderea reacției utile în procesul global de electrod.

Stimularea selectivă a reacțiilor de electrod prin impunerea unui regim hidrodinamic în reactorul electrochimic, care să permită renunțarea la separarea spațiilor electrodice, implică cunoașterea în profunzime a mecanismului procesului de electrod. Semnificativă în acest sens este reducerea catodică a 2-nitropropanului [170]. Mecanismul propus este dat de reacțiile (2.43).

Procesul de reducere se desfășoară în soluție de etanol-apă în raport 1:1 cu 5% acid sulfuric, pe electrozi din grafit. Dacă se urmărește obținerea 1-propilhidroxilaminei, este necesar să se lucreze la viteze reduse de curgere a soluției de electrolit peste catod, astfel încât nitrozo derivatul obținut intermediar să nu aibă timp pentru reacția chimică de rearanjare, care are loc cu viteză limitată în masa soluției. De asemenea, este necesar să se lucreze la densități de curent scăzute pentru a evita reducerea în continuare la amină.

Celula de electroliză utilizată are forma unei coloane din sticlă cu 20 discuri din grafit cu diametrul de 48 mm și grosimea de 5 mm, fiecare având 30 orificii plasate la întâmplare pentru a permite circulația soluției de electrolit.



Ca distanțor pentru evitarea scurt-circuitării electrozilor s-a folosit o plasă de nylon (fig.2.16a) sau un inel din material izolant (fig.2.16b).

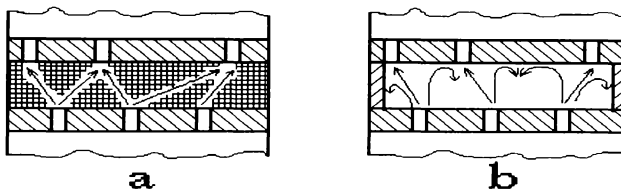


Fig.2.16. Celule de electroliză cu electrozi din grafit.

Discul superior și cel inferior se utilizează ca electrozi de alimentare, conectarea bipolară a electrozilor putând fi realizată în două variante, una în care partea inferioară a electrozilor funcționează în calitate de anod (modul I) și alta în care partea superioară a electrozilor este anod (modul II).

La o tensiune de lucru de 2,15 V între doi electrozi consecutivi, deși densitatea de curent este redusă, randamentul de curent față de i-propil-hidroxilamină este de circa 35%, deoarece o parte din produsul obținut este degradat la anod. Mărirea tensiunii de lucru la 2,65 V face ca randamentul de curent să ajungă la 85%, cantitatea de i-propilamină obținută ca produs secundar fiind redusă. La această tensiune densitatea de curent este suficient de mare astfel încât pe anod se depășește substanțial curentul limită corespunzător degradării produsului util, ponderea reacției de degajare a oxigenului fiind mult mai mare. Pe de altă parte, degajarea oxigenului duce la formarea membranei de gaz pe suprafața anodului, care contribuie de asemenea la mărirea ponderii reacției de degajare a oxigenului. În aceste determinări experimentale

s-a folosit ca distanțor între electrozi plasă de nylon și varianta I de conectare a electrozilor.

S-a constatat că dacă între electrozi se folosesc inele distanțoare, randamentul de curent pentru i-propil-hidroxi-amină scade de câteva ori, deoarece turbulențele care apar în acest caz pe suprafața anodului îndepărtează "membrana de gaz", favorizând accesul produsului util, care este degradat. La folosirea modului II de conectare a electrozilor, randamentul de curent față de produsul util, la aceeași tensiune de lucru (2,65 V), scade de peste 5 ori, produsul majoritar care se obține pe electrodul de lucru fiind i-propilamina. Scăderea randamentului de curent se datorește faptului că în cazul modului I de conectare a electrozilor, pe suprafața catozilor se formează zone stagnante (fig.2.18), în care nitrozoderivatul intermediar nu este îndepărtat din vecinătatea electrozilor și nu este permisă cinetic reacția de rearanjare chimică în masa soluției, care duce la obținerea produsului secundar, în timp ce modul II de conectare determină peste catodi un regim de curgere turbulent, nitrozoderivatul fiind antrenat în masa soluției de electrolit.

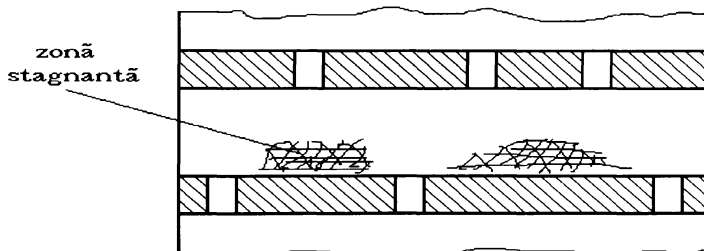


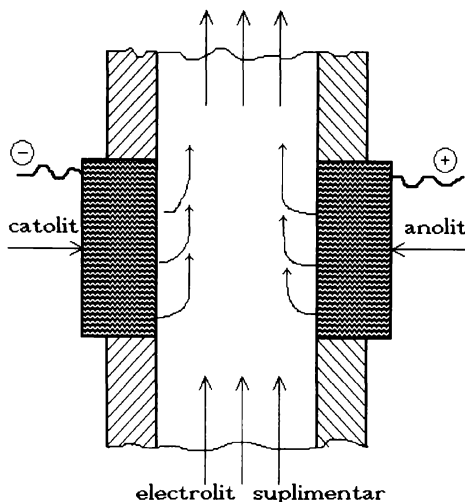
Fig.2.18. Formarea zonelor stagnante pe suprafața electrozilor.

Utilizarea unui regim hidrodinamic adecvat poate evita amestecarea anolitului cu catolitul, fără utilizarea membranelor sau diaframelor separatoare. Este cazul electrolizorului cu flux suplimentar de electrolit, care curge laminar între electrozii poroși, prin care se introduce anolitul, respectiv catolitul, astfel încât să fie evitat contactul anolitului cu catodul și al catolitului cu anodul (fig.2.19) [171].

Un asemenea electrolizor este potrivit pentru cuplarea a două procese electrochimice utile, din care unul are loc pe anod, iar celălalt pe catod. De exemplu, pe catod poate fi realizată sinteza Brown-Walcker a dimetil-sebacatului, iar la catod reacția de electrohidrodimerizare a acrilonitrilului la adiponitril. În acest scop se utilizează o celulă necompartimentată prevăzută cu electrozi poroși din grafit, pe care s-a depus platină pentru anod și plumb pentru catod. Ca electrolit suplimentar se folosește o soluție apoasă de acetonitril cu o sare de tetrametil-amoniu ca electrolit suport.

Anolitul conține monometil-adipatul dizolvat în soluția apoasă de acetonitril, iar catolitul conține acrilonitril dizolvat în același solvent cu o sare de tetrametil-amoniu ca electrolit suport.

După efectuarea electrolizei, produșii de reacție au fost separați, obținându-se un randament de curent de 32 % pentru dimetil-sebacat și de 69 % pentru adiponitril.



2.19. Reactor electrochimic cu flux suplimentar de electrolit și electrozi poroși.

Pentru a evita amestecarea produșilor obținuți la anod cu cei de la catod se poate folosi un distribuitor plasat paralel cu fluxul electrolitului, după trecerea peste electrozi. De asemenea, în acest tip de reactor electrochimic se pot folosi și electrozi bidimensionali: în acest caz soluția este injectată în electrolitul suplimentar la partea inferioară a electrodului (fig.2.20).

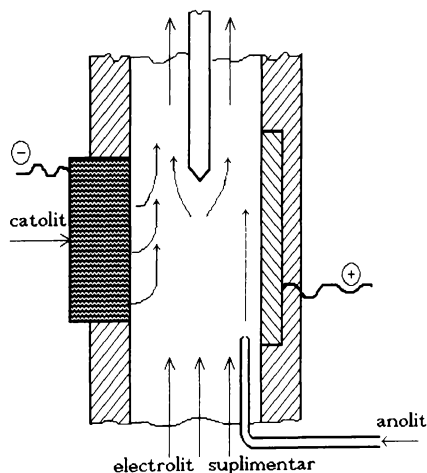


Fig.2.20. Reactor electrochimic cu electrolit suplimentar și distribuitor.

Din examinarea datelor disponibile în literatura de specialitate referitoare la procesele de electrod în chimia organică, rezultă că electrolizoarele necompartimentate sunt folosite în general în cazul în care produsul organic util și substratul organic sunt inactivi pe contraelectrod și nu reacționează cu produșii formați pe contraelectrod. De asemenea, reactoarele electrochimice necompartimentate pot fi utilizate dacă produsul util este eliminat din sistemul solvent-electrolit suport prin precipitare sau degajare.

Sunt frecvente situațiile în care pot fi utilizate reactoare electrochimice necompartimentate, deși produsul util este electroactiv pe electrod. Condiția care trebuie îndeplinită în acest caz este ca reacția produsului util pe contraelectrod să se desfășoare cu suprapotențial mare, indiferent de natura acestuia, iar prin polarizare, potențialul contraelectrodului să se deplaseze la valori la care devine posibil un alt proces decât reacția de degradare a produsului util.

De cele mai multe ori însă, în electrochimia organică, se folosesc reactoare electrochimice cu spațiile electrodice separate cu ajutorul membranelor sau a diaframelor, care simplifică chimismul procesului de electroliză, dar aduc o serie de dezavantaje constructive și funcționale. În acest fel procedeele electrochimice de sinteză organică devin necompetitive.

Așa cum s-a demonstrat, pe baza curbilor de polarizare, domeniul utilizării reactoarelor electrochimice necompartimentate poate fi lărgit prin stimularea selectivă a proceselor de electrod.

Principial există două mijloace de stimulare selectivă a proceselor de electrod. Primul se referă la asigurarea unor condiții hidrodinamice de curgere a soluției de electrolit prin reactorul electrochimic, astfel încât să fie împiedicat accesul produsului util pe contraelectrod, iar al doilea - se referă la polarizarea diferențiată a electrozilor prin care, pe electrodul de lucru se urmărește stimularea reacției de obținere a produsului util, iar pe contraelectrod - un alt proces decât reacția produsului util. Polarizarea diferențiată se poate asigura prin adoptarea unei soluții constructive a reactorului electrochimic, care permite alegerea unui raport S_A/S_C diferit de 1.

Este de așteptat ca prin combinarea celor două mijloace de stimulare selectivă a proceselor de electrod să se obțină rezultate spectaculoase.

În vederea lărgirii domeniului de utilizare a reactoarelor electrochimice necompartimentate, au fost alese două procese test, realizate până în prezent, exclusiv în reactoare cu spațiile electrodice separate: oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă și reducerea catodică a nitrobenzenului la anilină.

CAPITOLUL 3

STUDII EXPERIMENTALE ASUPRA PROCESELOR DE ELECTROD LA OXIDAREA ANODICĂ A BENZENULUI. REALIZAREA REACTOARELOR NECOMPARTIMENTATE PENTRU OXIDAREA ANODICĂ A BENZENULUI

Pentru realizarea procesului de conversie a benzenului la p-benzochinonă într-un reactor electrochimic necompartimentat este necesară cunoașterea, ca bază de comparație, a performanțelor obținute în reactoare electrochimice cu spații electrodice separate, în aceleași condiții de lucru, urmând ca în continuare să fie identificate căile de optimizare a reactoarelor electrochimice necompartimentate, din punct de vedere constructiv și funcțional.

Cercetarea literaturii de specialitate referitoare la oxidarea anodică a benzenului scoate în evidență neconcordanța rezultatelor publicate de diverși autori, atât în ceea ce privește condițiile de lucru, cât și performanțele obținute. Din acest motiv am considerat necesar ca studiile experimentale asupra proceselor de electrod la oxidarea benzenului să înceapă cu determinarea condițiilor de lucru în reactoare electrochimice cu compartimente electrodice separate.

3.1. Curbe de polarizare.

Informații asupra termodinamicii și cineticii proceselor de electrod pot fi obținute prin trasarea curbelor de polarizare pentru reacțiile electrochimice studiate.

Trasarea curbelor de polarizare s-a efectuat cu ajutorul unui potențostat "TACUSSEL" tip PRT-20-2X, echipat cu un generator de semnale GSTP și un înregistrator EPL 2.

Având în vedere datele din literatura de specialitate, precum și determinările preliminare proprii, am considerat că primul material care trebuie testat pentru confecționarea anozilor este dioxidul de plumb, iar ca electrolit suport s-a utilizat acidul sulfuric.

Pentru studiul comportării anodice a dioxidului de plumb în soluție apoasă de acid sulfuric s-a trasat o voltamogramă ciclică în domeniul de potențial situat de la $-1,4$ la $+2,3$ V/ESH, care include și potențialele la care are loc oxidarea benzenului (fig.3.1). S-a folosit un electrod de lucru din dioxid de plumb depus pe suport din grafit și având suprafața de 1 cm^2 .

Depunerea dioxidului de plumb s-a făcut anodic, dintr-o soluție apoasă care conține $350 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ azotat de plumb (II), $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ azotat de cupru (II), $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ acid azotic și $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ gelatină [172]. Anodul din grafit a fost vibrat în timpul depunerii dioxidului de plumb cu o frecvență de 50 Hz și cu o amplitudine de 3 mm. Densitatea de curent la care s-a efectuat depunerea a fost de $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Grosimea stratului depus a fost de circa 0,5 mm [173].

Drept contraelectrod s-a folosit o spirală confecționată din platină, plasată într-un tub de sticlă, prevăzut la partea inferioară cu o frită, iar în calitate de electrod de referință s-a utilizat electrodul saturat de calomel. Soluția de electrolit din compartimentul anodic și din cel catodic a fost aceeași - acid sulfuric 20%. Viteza de polarizare a electrodului de lucru a fost $200 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$.

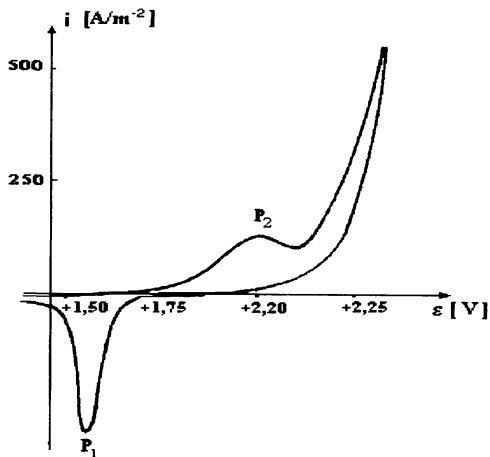
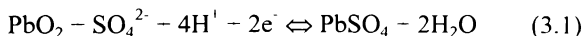


Fig.3.1. Curba de polarizare anodică trasată pe PbO_2 în soluție de acid sulfuric 20%.

Curba de polarizare prezentată în figura 3.1 s-a obținut după mai multe cicluri de baleiere a domeniului de potențial ales. Se remarcă apariția unui pic catodic P_1 datorat reacției de reducere a dioxidului de plumb la sulfatul de plumb (II):



Picul anodic P_2 , care apare după câteva cicluri de baleiere, este datorat procesului de oxidare a sulfatului de plumb (II) la dioxid de plumb (inversa reacției 3.1). Alura celor două picuri P_1 și P_2 , arată că reacția (3.1) este reversibilă, potențialul redox standard pentru cuplul $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4(\text{s})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ fiind $-1,682 \text{ V}$, iar coeficientul de temperatură al potențialului normal este $-0,326 \cdot 10^{-3} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$ [174].

Se poate remarca de asemenea că, pe anod din dioxid de plumb, degajarea oxigenului, în soluție de acid sulfuric 20 %, are loc la potențiale ridicate (peste -2 V).

Pentru a evita suprapunerea reacției de oxidare a sulfatului de plumb (II) la dioxid de plumb peste reacția de oxidare anodică a benzenului, curbele de polarizare pentru emulsia de benzen în soluție de acid sulfuric 20%, au fost trasate începând de la un potențial anodic de $-1,75 \text{ V}$. În figura 3.2 sunt redată curbele de polarizare anodice pe electrod din dioxid de plumb cu suprafață de 1 cm^2 , la o viteză de polarizare de $200 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$, pentru soluție de acid sulfuric 20% fără benzen (curba 1) și cu cantități crescânde de benzen (curbele 2-5). Emulsionarea benzenului în soluție acidă s-a realizat prin agitare magnetică.

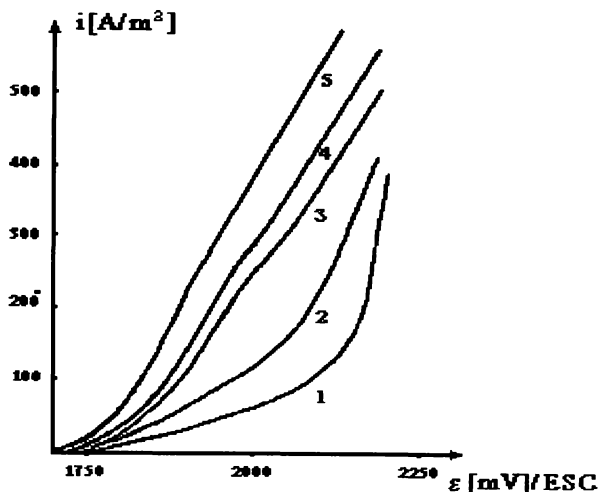


Fig.3.2. Curbe de polarizare anodice pe dioxid de plumb pentru soluția de acid sulfuric 20% fără benzen (curba 1) și cu benzen emulsionat, la diferite rapoarte fază acidă/benzen: 2 - 1000; 3 - 200; 4 - 100; 5 - 20.

Introducerea benzenului în soluția de electrolit produce o depolarizare, ceea ce înseamnă că oxidarea benzenului are loc la potențiale mai puțin pozitive decât cele la care are loc degajarea oxigenului. Depolarizarea crește odată cu creșterea cantității de benzen emulsionat în soluția de electrolit, datorită accesului mai bun al benzenului pe suprafața electrodului. La densități de curent reduse depolarizarea este suficient de mare, astfel încât să poată fi obținute randamente de curent semnificative. La densități de curent mai mari, randamentul de curent pentru oxidarea benzenului ar trebui să scadă datorită desfășurării reacției concurente de degajare a oxigenului, ca urmare a depășirii curentului limită pentru oxidarea benzenului.

Procesul global de oxidare anodică a benzenului este controlat în special de etapa de transport a moleculelor de benzen. Întrucât solubilitatea benzenului în electrolitul suport este redusă, apare o limitare a accesului benzenului la electrod și datorită desfășurării cu viteză finită a transferului moleculelor de benzen din faza organică, știut fiind faptul că procesul de oxidare a benzenului la p-benzochinonă are loc în faza apoasă [34]. Emulsionarea eficientă a benzenului în soluția de acid sulfuric accelerează transferul benzenului între cele două faze. De aici rezultă influența hotărâtoare a condițiilor hidrodinamice ale electrolitului asupra eficienței procesului anodic.

Pe baza curbelor de polarizare se pot face doar aprecieri calitative referitoare la randamentul de curent pentru oxidarea benzenului, mai ales datorită nereproductibilității acestora pe electrozi solizi, care își modifică permanent structura suprafeței. De asemenea, curbele de polarizare sunt greu reproductibile datorită imposibilității controlului riguros al condițiilor hidrodinamice ale emulsiei de benzen în soluție de acid sulfuric.

3.2. Oxidarea anodică a benzenului în celule cu spații electrodice separate

La oxidarea anodică a benzenului în celule cu spațiile electrodice separate s-a studiat influența diverșilor parametri de lucru asupra randamentului de curent în p-benzochinonă. S-au urmărit în primul rând densitatea de curent la anod, tensiunea de lucru, cantitatea de electricitate și concentrația chinonei în faza organică.

Pentru determinarea randamentului de curent la conversia benzenului la p-benzochinonă s-a folosit o celulă de electroliză echipată cu un anod din dioxid de plumb depus electrochimic pe o bară cilindrică din grafit prin metoda descrisă mai înainte, suprafața activă a anodului fiind de 5 cm² și un catod din platină. Compartimentul anodic a fost separat de compartimentul catodic printr-o frită din sticlă. S-a utilizat montajului galvanostatic redat în fig. 3.3.

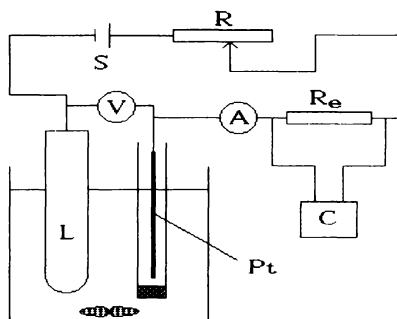
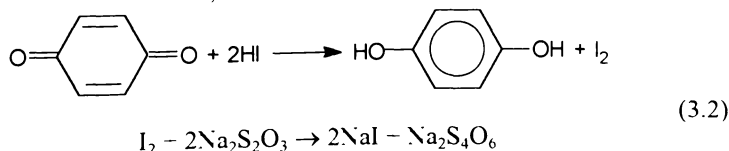


Fig. 3.3. Montajul electric utilizat la oxidarea benzenului în celulă compartimentată: S - sursă de tensiune continuă, R - reostat, R_e - rezistență etalon, L - electrod de lucru, Pt - contraelectrod (catod), C - coulometru, V - voltmetru, A - ampermetru.

Măsurarea cantității de electricitate care traversează celula de electroliză s-a efectuat cu un coulometru C, mărimea de intrare în coulometru fiind căderea de tensiune pe rezistența etalon R_e.

Cantitatea de benzen luată în lucru a fost de 30 mL, raportul volumetric benzen-soluție de acid sulfuric 10% fiind 1:1. În timpul electrolizei s-au asigurat condiții relativ bune de acces a substratului organic la anod, prin emulsionare cu un agitator magnetic. După trecerea cantității de electricitate stabilite se întrerupe curentul de alimentare, emulsia se lasă să sedimenteze, după care se separă faza organică de faza acidă.

Dozarea chinonei în fază organică s-a făcut prin reducere cu acid iodhidric și retitrarea iodului eliberat cu tiosulfat de sodiu, în prezența amidonului ca indicator [175]. Deoarece chinona este greu solubilă în apă, determinările au fost efectuate în mediu de alcool etilic. Reacțiile care au loc la dozarea chinonei sunt următoarele:



Determinările experimentale au fost efectuate la densități de curent anodice cuprinse între 200 și 1400 A·m⁻², trecând prin celula de electroliză diferite cantități de electricitate: de la 500 la 6000 C.

Rezultatele obținute sunt redată în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Rezultate experimentale obținute la oxidarea anodică a benzenului în celulă compartimentată.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Cantitatea de electricitate [C]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	200	3,4	500	1,68	53,9
2	200	3,6	1000	3,11	50,1
3	200	3,4	1500	4,50	48,2
4	200	3,5	2000	5,65	45,4
5	200	3,5	3000	8,09	43,4
6	200	3,4	4000	10,62	42,7
7	400	3,7	500	1,54	49,5
8	400	4,0	1000	3,02	48,6
9	400	3,9	1500	4,25	45,6
10	400	3,9	2000	5,57	44,8
11	400	4,0	3000	7,93	42,5
12	400	3,8	4000	10,15	40,8
13	600	5,2	500	1,54	49,5
14	600	5,0	1000	3,11	50,1
15	600	5,3	1500	4,50	48,3
16	600	5,1	2000	5,42	43,6
17	600	5,2	3000	7,48	40,1
18	600	5,2	4000	9,50	38,2
19	1000	9,7	500	1,46	46,9
20	1000	9,6	1000	2,64	42,5
21	1000	9,6	1500	3,94	42,3
22	1000	9,5	2000	5,24	42,1
23	1000	9,6	3000	7,48	40,1
24	1000	9,7	4000	9,75	39,2
25	1000	9,7	5000	11,83	38,1
26	1000	9,8	6000	13,20	35,3
27	1200	11,5	1000	1,87	30,1
28	1400	12,9	1000	1,78	28,7

Așadar, în cursul electrolizei, pe măsura creșterii concentrației chinonei în fază organică, randamentul de curent pentru formarea chinonei scade, datorită creșterii

ponderii reacției anodice de oxidare în continuare a chinonei până la dioxid de carbon.

Randamentul de curent se menține la valori relativ ridicate, chiar la concentrații ale chinonei de peste $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, cu condiția ca densitatea de curent să nu fie prea mare.

În fig. 3.4. este redată variația randamentului de curent funcție de densitatea de curent anodic, după trecerea prin celula de electroliză a unei cantități de electricitate de 1000 C , în condițiile de lucru din tabelul 3.1 [176].

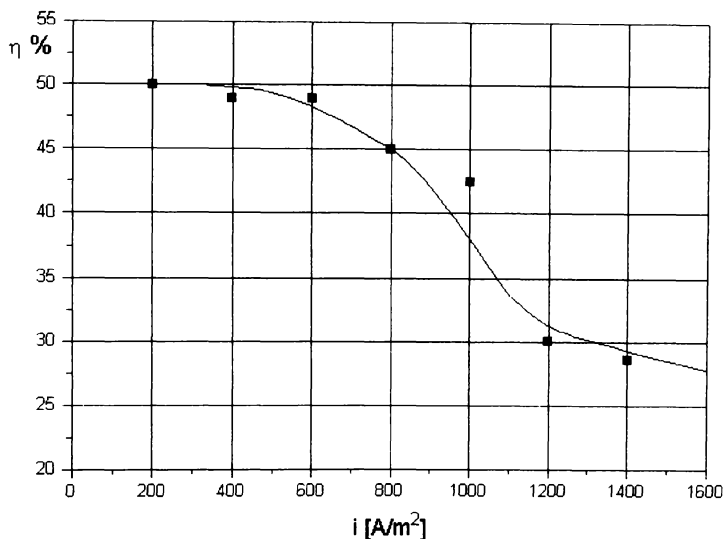


Fig.3.4. Dependența randamentului de curent pentru formarea p-benzochinonei de densitatea de curent.

Scăderea accentuată a randamentului de curent la densități de curent de peste $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ se datorește în special intensificării procesului de degajare a oxigenului în detrimentul conversiei benzenului la p-benzochinonă. În plus, la densități anodice mari, polarizarea electrodului duce la creșterea vitezei de oxidare a p-benzochinonei. Se poate remarca și faptul că tensiunea de lucru este mare, chiar la densități de curent mici, datorită rezistenței electrice relativ mari a emulsiei de benzen în soluția de acid sulfuric. Desigur, o pondere însemnată în valoarea tensiunii de lucru o are și căderea de tensiune prin frita de sticlă care separă spațiile electrodoice.

Electrolizorul de tip "vas cu agitare", utilizat în determinările de mai sus, este rar întâlnit în practica electrochimică datorită performanțelor reduse. Dată fiind influența hotărâtoare a construcției electrolizorului și a electrozilor asupra accesului benzenului pe suprafața anodului, este importantă verificarea parametrilor de lucru într-un electrolizor de tip industrial cu recircularea electrolitului.

S-a utilizat un electrolizor de tip "sandwich" (fig.3.5.), având compartimentele separate printr-o membrană schimbătoare de ioni (NAFION) sau, într-o altă serie de determinări, printr-o diafragmă din azbest [176].

Pentru a rezista la coroziunea mediului de lucru, corpul celulei a fost construit din sticlostratitex. Electrozii au fost confecționati din site suprapuse din plumb, asigurându-se astfel o suprafață activă mărită. Secțiunea geometrică a electrozilor a fost de 50 cm^2 ($10 \times 5 \text{ cm}$). Celula a fost prevăzută cu un compartiment de răcire pentru preluarea căldurii degajate în timpul electrolizei, datorită în principal efectului Joule.

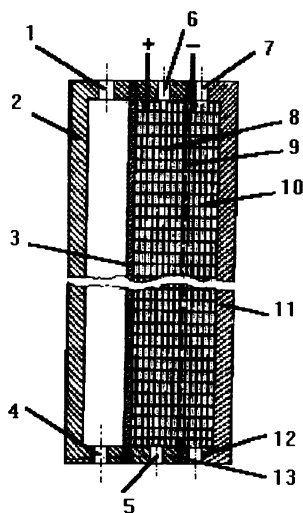


Fig.3.5. Celula de electroliză "sandwich":

1 - ieșire apă răcire, 2 - compartiment de răcire, 3 - placă din plumb, 4 - intrare apă de răcire, 5 - intrare anolit, 6 - ieșire anolit, 7 - ieșire catolit, 8 - anod din plumb, 9 - membrană (diafragmă), 10 - catod din plumb, 11 - compartiment catodic, 12 - intrare catolit, 13 - compartiment anodic.

Recircularea continuă a anolitului (emulsie benzen - acid sulfuric 10 %, raport volumetric 1:1) și a catolitului prin celula de electroliză s-a făcut cu ajutorul unor pompe, prin intermediul a două vase de degazare. După oprirea electrolizei, faza organică s-a separat de faza acidă și s-a determinat conținutul de chinonă.

Rezultatele obținute la oxidarea anodică a benzenului în celula "sandwich" cu compartimentele separate printr-o membrană "NAFION" sunt redată în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Rezultate experimentale la oxidarea benzenului în celula "sandwich" echipată cu membrană "NAFION".

Nr. crt.	Densitate de curent [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$]	Tensiune pe celulă [V]	Cantitate de electricitate [C]	Concentrația p-benzochinonei [$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]	Randament de curent [%]
0	1	2	3	4	5
1	200	2,8	10000	6,54	35,1
2	200	3,0	20000	12,05	32,3
3	400	3,3	20000	11,49	30,8

0	1	2	3	4	5
4	400	3,5	30000	15,222	27,2
5	500	3,9	20000	10,10	27,1
6	800	5,4	20000	9,40	25,2
7	1000	5,1	20000	8,80	23,6
8	1500	5,4	20000	8,65	23,2
9	2000	5,8	20000	8,17	21,9
10	2000	6,0	30000	11,02	19,7
11	2500	6,5	20000	8,06	21,6
12	3000	6,8	20000	7,01	18,8

Comparând rezultatele obținute în celula "sandwich" (tabelul 3.2) cu cele obținute în celula prevăzută cu agitarea magnetică (tabelul 3.1), se constată că randamentele obținute în celula "sandwich" sunt mai mici. Am presupus că motivul scăderii randamentelor de curent este în primul rând emulsionarea insuficientă a benzenului în soluție apoasă. Pentru eliminarea acestui impediment s-a încercat folosirea unui emulgator. S-a folosit emulgatorul NF10 (nonil-fenol etoxilat cu 10 molecule etilenoxid). Rezultatele obținute în aceeași celulă de electroliză, echipată cu membrană schimbătoare de ioni NAFION (tabelul 3.3), arată o creștere sensibilă a randamentului de curent. Totuși, utilizarea emulgatorilor în vederea îmbunătățirii randamentului de curent pentru formarea p-benzochinonei este o soluție discutabilă, datorită dificultăților de separare a fazei acide de faza organică și a impurificării produșilor obținuți.

Trebuie remarcat și faptul că o astfel de construcție compactă a reactorului electrochimic "sandwich", a dus la scăderea apreciabilă a tensiunii de lucru, de exemplu, la o densitate de curent de $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, tensiunea de lucru a scăzut de la 9,6 - 9,8 V la 5,1 V, datorită micșorării distanței dintre electrozi.

Tabelul 3.3. Rezultate experimentale la oxidarea benzenului în prezența emulgatorului NF 10.

Nr. crt.	Densitate de curent [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]	Tensiunea pe celulă [V]	Cantitatea de electricitate [C]	Concentrația p-benzochinonei [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Randament de curent [%]
1	200	2,9	20000	15,41	41,3
2	400	3,4	20000	13,77	36,9
3	500	4,0	20000	13,54	36,3
4	800	4,9	20000	11,23	30,1
5	1000	5,1	20000	11,19	30,0
6	1500	5,4	20000	9,85	26,4
7	2000	5,8	20000	8,92	23,9
8	2500	6,5	20000	8,02	21,5
9	3000	7,0	20000	7,76	20,8

Pentru scăderea tensiunii de lucru, separarea compartimentelor electrodice a fost făcută într-o serie de determinări cu diafragmă din azbest. Rezultatele obținute în celula echipată cu diafragmă din azbest sunt redată în tabelul 3.4. Se constată că randamentul de curent pentru formarea chinonei este mai mic decât în cazul folosirii membranei schimbătoare de ioni, întrucât diafragma din azbest funcționează parțial ca o diafragmă filtrantă și nu împiedică în întregime accesul chinonei în compartimentul catodic. Scăderea tensiunii de lucru nu justifică utilizarea diaframelor din azbest întrucât nu compensează efectul negativ al scăderii randamentului de curent [176].

Tabelul 3.4. Rezultatele experimentale la oxidarea benzenului în celula echipată cu diafragmă din azbest.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Cantitatea de electricitate [C]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	1000	3,8	10000	5,74	26,1
2	1000	3,9	20000	10,10	23,0
3	1000	3,9	20000	9,80	21,1
4	2000	4,9	20000	8,71	19,8
5	2000	4,9	20000	8,65	18,5
6	2000	5,0	10000	4,82	20,8
7	3000	6,4	20000	8,03	18,0
8	3000	6,2	20000	7,60	16,5
9	3000	6,5	20000	7,36	15,9

În reactorul de tip "sandwich", pentru realizarea procesului util, se folosește doar unul dintre spațiile electrodice - compartimentul anodic, în care are loc oxidarea benzenului, în timp ce în compartimentul catodic are loc degajarea hidrogenului, proces care este practic inutil, având în vedere circumstanțele în care are loc electroliza. Mărirea eficienței reactorului electrochimic se poate face prin cuplarea procesului anodic de oxidare a benzenului la p-benzochinonă cu un proces catodic util.

În acest scop s-a proiectat un electrolizor cu recirculare continuă în care, pentru separarea compartimentelor electrodice, s-au folosit membrane din NAFION. În acest reactor electrochimic procesul anodic de oxidare a benzenului la p-benzochinonă a fost cuplat cu procesul catodic de reducere a p-benzochinonei, în vederea obținerii hidrochinonei [177].

Proiectarea instalației s-a făcut pentru o capacitate de 10 g hidrochinonă/oră, pornind de la următorii parametri:

- densitate de curent : 1500 A·m⁻²;
- randament de curent pentru formarea p-benzochinonei: 25 %;
- randament de curent pentru formarea hidrochinonei: 40 %;

Cantitatea de electricitate necesară la anod timp de 1 oră este:

$$Q = \frac{zF}{M_Q \cdot \eta_Q} \cdot m_Q \quad (3.5)$$

în care:

M_Q - masa moleculară a p-benzochinonei,

m_Q - masa de p-benzochinonă obținută într-o oră, g

Se obține:

$$Q = \frac{6 \cdot 96500}{108 \cdot 0,25} \cdot 10 = 215000 \text{ C}$$

Intensitatea curentului este:

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{215000}{3600} \approx 60 \text{ A}$$

Suprafața anodică necesară, pentru obținerea densității de curent impuse:

$$S = \frac{I}{i} = \frac{60}{1500} = 0,04 \text{ m}^2$$

Din motive constructive, suprafața catodilor s-a ales egală cu cea a anozilor.

Cantitatea de electricitate necesară la catod pentru reducerea p-benzochinonei este mai mică (randament de curent mai mare, număr de electroni implicați în reacția de electrod - mai mic).

Corpul electrolizorului, de formă paralelipipedică, a fost confecționat din sticlostratitex, iar anodul și catodul, cu suprafața de 1 dm^2 fiecare, au fost confecționați din tablă de plumb cu grosimea de 2 mm și montați strâns lipit de corpul electrolizorului. Membrana din NAFION a fost montată într-o ramă din sticlostratitex, divizând celula în două compartimente, distanța dintre membrană și electrozi fiind de 5 mm, astfel încât căderea de tensiune prin emulsia fază organică-fază acidă să fie diminuată cât mai mult. Patru astfel de celule au fost montate pe un suport comun, fiind legate în serie din punct de vedere electric și în paralel - din punctul de vedere al fluxului de electrolit. Distribuirea electrolitului în cele 4 compartimente s-a efectuat cu ajutorul unor racorduri din sticlă; colectoarele fiind confecționate de asemenea din sticlă. Conductele de legătură au fost executate din tuburi de polietilenă.

Schema instalației folosite este redată în figura 3.6 [177].

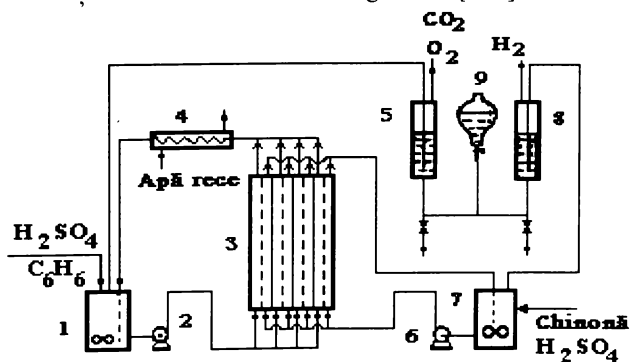


Fig.3.6. Schema instalației de sinteză pe cale electrochimică a hidrochinonei.

Emulsia, formată din 1000 mL benzen și 1000 mL soluție de acid sulfuric diluat, preparată în vasul de amestecare 1, este preluată de pompa centrifugă 2 și recirculată prin compartimentele anodice 3, în care are loc oxidarea benzenului. Debitul de recirculare a emulsiei a fost menținut între 25 și 50 L·h⁻¹.

Preluarea căldurii de reacție și a celei datorate efectului Joule se face în refrigerentul 4. În vasul 1, concomitent cu emulsionarea fazei organice, are loc și degazarea amestecului de reacție. Gazele sunt trecute prin vasul de absorbție 5, în care se reține benzenul antrenat. Recircularea emulsiei prin compartimentele anodice continuă până când concentrația chinonei în benzen ajunge la aproximativ 15 g·L⁻¹.

Faza organică, separată din emulsia anodică, este din nou emulsionată cu 1000 mL soluție de acid sulfuric în vasul de amestecare 7 și este trecută, cu ajutorul pompei centrifuge 6, prin compartimentele catodice, în care p-benzochinona este redusă la hidrochinonă și trece în faza acidă. Concomitent cu reducerea p-benzochinonei are loc degajarea hidrogenului, care se elimină prin intermediul vasului 8.

Lucrând la diferite densități de curent s-au obținut rezultatele din tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Rezultatele experimentale obținute la oxidarea anodică a benzenului în blocul de 4 celule compartimentate.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Cantitatea de electricitate [C]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	500	3,2	250.000	19,6	38,6
2	1000	3,9	250.000	12,9	25,8
3	1500	4,5	250.000	9,83	19,7
4	2000	5,1	250.000	7,71	15,3
5	2500	5,6	250.000	6,07	12,1

La densități de curent mici, randamentele de curent pentru obținerea p-benzochinonei sunt relativ mari, dar scad pe măsura creșterii densității de curent, menținându-se totuși la valori semnificative în domeniul 1000-1500 A·m⁻².

Tensiunea de lucru este mai mică decât în electrolizoarele echipate cu membrana din NAFION, utilizate mai înainte, datorită reducerii distanței dintre electrozi.

Pentru a putea aprecia evoluția concentrației p-benzochinonei în timpul electrolizei, au fost trecute diferite cantități de electricitate, lucrând la aceeași densitate de curent (1500 A·m⁻²). Rezultatele obținute sunt redată în tabelul 3.6.

Așa cum reiese din datele obținute, pentru ca randamentele de curent să se mențină în limite acceptabile, este necesar ca în faza organică să nu se depășească concentrația de 20 g·L⁻¹.

În cursul determinărilor efectuate la densitatea de curent anodic de 1500 A·m⁻², tensiunea de lucru s-a menținut în intervalul 4,4 - 4,6 V.

Tabelul 3.6. Variația randamentului de curent funcție de cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză.

Nr. crt.	Cantitate de electricitate [C]	Concentrația p-benzochinonei [g·dm ⁻³]	Randament de curent [%]
1	50.000	3,47	35,7
2	100.000	6,46	32,9
3	150.000	8,66	29,1
4	200.000	10,8	27,3
5	250.000	12,9	25,8
6	300.000	13,7	22,8
7	400.000	15,0	18,5
8	500.000	16,1	15,7

Din datele experimentale obținute la oxidarea anodică a benzenului a rezultat faptul că, în condițiile în care nu se iau măsuri de stimulare selectivă a proceselor de electrod, pentru obținerea unor randamente de curent convenabile, este necesară separarea compartimentelor electrolice, cu scopul de a evita procesul ciclic de reducere a p-benzochinonei la catod și de reoxidare a hidrochinonei formate. Curbele de polarizare pentru procesul anodic indică posibilitatea oxidării electrochimice a benzenului, concomitent cu degajarea oxigenului. Se pot obține însă randamente de curent apreciabile doar dacă se lucrează la densități reduse ale curentului anodic, fapt constatat și în determinările preparative.

3.3. Oxidarea anodică a benzenului în reactoare electrochimice necompartimentate

La transpunerea în practică a conversiei anodice a benzenului la p-benzochinonă în reactoare cu compartimentele electrolice separate cu membrane sau diafragme, apar o serie de impedimente care au determinat ca procedeul să nu poată fi aplicat la nivel industrial. Utilizarea membranelor schimbătoare de ioni a dus la obținerea unor randamente de curent suficient de mari, dar prețul ridicat al acestora reprezintă un obstacol serios în calea aplicării la scară industrială. Pe de altă parte, rezistența mecanică a unor astfel de membrane nu este satisfăcătoare în condițiile unei circulații forțate a electrolitelor, necesară pentru menținerea în emulsie a fazei organice în faza acidă. De asemenea, trebuie ținut cont și de faptul că astfel de membrane, oricât ar fi de performante, introduc o cădere de tensiune pe rezistența proprie, care mărește tensiunea de lucru.

În cazul utilizării diaframelor din azbest pentru compartimentarea reactoarelor electrochimice, randamentele de curent sunt reduse, datorită separării parțiale a spațiilor electrolice. De asemenea, există pericolul colmatării diafragmei cu rășinile formate la anod ca produși secundari, ceea ce duce la creșterea tensiunii de lucru și implicit la creșterea consumului specific de energie electrică pentru electroliză.

Acestea au fost cauzele care au determinat orientarea cercetărilor în direcția utilizării reactoarelor electrochimice necompartimentate în sinteza p-benzochinonei.

3.3.1. Randamentul de curent funcție de caracteristicile curbelor de polarizare

Principalele reacții care au loc la electroliza emulsiei de benzen în acid sulfuric diluat sunt:

- la anod: - conversia benzenului la p-benzochinonă,
 - degajarea oxigenului,
 - oxidarea hidrochinonei formate la catod la p-benzochinonă.
- la catod: - degajarea hidrogenului,
 - reducerea p-benzochinonei la hidrochinonă.

Prin urmare, randamentele de curent pentru formarea p-benzochinonei, care se obțin în mod obișnuit în reactoare electrochimice necompartimentate vor fi relativ mici datorită reacției de reducere a p-benzochinonei la hidrochinonă.

Am văzut mai înainte că separarea spațiilor electrodice îmbunătățește randamentele de curent în p-benzochinonă, dar nu reușește să compenseze dezavantajele reactoarelor electrochimice necompartimentate.

Pentru mărirea randamentului de curent la catod ar trebui stimulat procesul de degajare a hidrogenului, în timp ce la anod ar trebui stimulat procesul de conversie a benzenului la p-benzochinonă.

Aprecieri calitative asupra posibilităților de desfășurare a proceselor electrochimice și de identificare a metodelor de stimulare selectivă a reacțiilor se pot face pe baza curbelor de polarizare.

Pentru a avea o imagine cât mai fidelă asupra proceselor care au loc într-o celulă necompartimentată la electroliza emulsiei de benzen în soluție de acid sulfuric, au fost trasate curbele de polarizare anodice și catodice, folosind aparatura descrisă la punctul 3.1. Curbele de polarizare anodice au fost trasate pe electrod din dioxid de plumb cu suprafața geometrică de 1 cm^2 , iar cele catodice - pe electrod din platină cu suprafața de $0,25 \text{ cm}^2$. Viteza de polarizare a fost de $300 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$ [178,179].

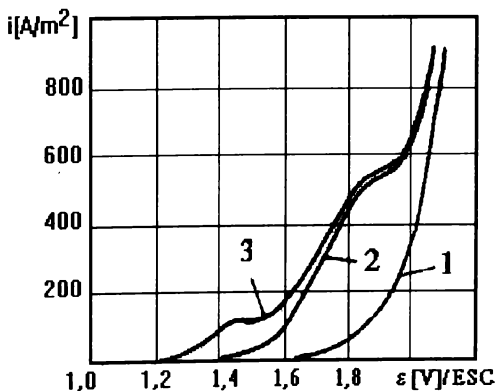


Fig.3.7. Curbe de polarizare anodice.

Curbele de polarizare anodice (fig.3.7) au fost trasate folosind soluție de acid sulfuric 20%(curba 1), emulsie de benzen în acid sulfuric 20%, la un raport volumetric egal cu 1:1 (curba 2) și aceeași emulsie cu 5 g·L⁻¹ hidrochinonă (curba 3).

Concluzia care se trage din curbele de polarizare anodice este că hidrochinona prezentă în soluția acidă va fi oxidată anodic la potențialul cel mai scăzut, înaintea procesului de oxidare a benzenului și a degajării oxigenului. Întrucât hidrochinona acționează ca depolarizant anodic, creșterea concentrației acesteia va provoca scăderea potențialului anodului la valori la care nu mai este posibilă oxidarea benzenului. Aceasta va duce la scăderea randamentului de curent instantaneu pentru formarea p-benzochinonei prin oxidarea benzenului.

Curbele de polarizare catodice (fig.3.8) au fost trasate pentru o soluție de acid sulfuric 20 % (curba 1), emulsie de benzen în acid sulfuric 20 % la un raport volumetric 1:2 (curba 2) și aceeași emulsie cu 20 g·L⁻¹ p-benzochinonă (curba 3).

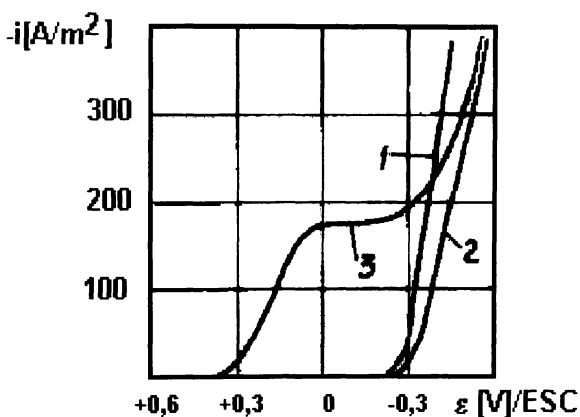


Fig.3.8. Curbe de polarizare catodice.

La polarizarea catodică a electrodului de lucru în soluție de acid sulfuric 20 %, procesul care are loc este degajarea hidrogenului (curba 1). Același proces are loc și în prezența benzenului emulsionat, deoarece potențialul de reducere a benzenului este mult mai negativ decât potențialul la care are loc degajarea hidrogenului și în soluții apoase nu poate fi atins [180]. Polarizarea mai mare care se observă în prezența benzenului emulsionat se datorește necompensării căderii ohmice în soluția de electrolit, fie și unor fenomene de adsorbție a benzenului pe catod (curba 2). Curba 3 arată că reducerea p-benzochinonei are loc înaintea degajării hidrogenului. Faptul că la densități catodice mici va fi favorizat procesul de reducere a produsului util, va duce la scăderea randamentului de curent în p-benzochinonă.

Pentru a obține o imagine sugestivă asupra proceselor care au loc la electroliza emulsiei de benzen în soluția de acid sulfuric diluat, am reunit curbele de polarizare anodice și catodice într-o singură curbă globală, pe întregul domeniu de potențial explorat (fig.3.9) [181].

Considerăm că procesul de electroliză decurge la o densitate de curent anodic i_a și la o densitate de curent catodic i_c . Pe baza curbei de polarizare (fig.3.9) se poate deduce expresia randamentului de curent instantaneu pentru formarea p-benzochinonei, ca raportul dintre masa de p-benzochinonă practic obținută și cea care s-ar obține teoretic la trecerea aceleiași cantități de electricitate.

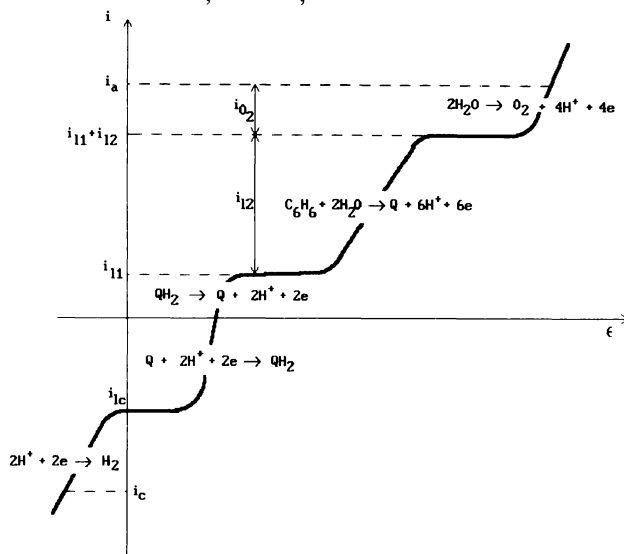


Fig.3.9. Curba de polarizare anodică și catodică pentru emulsia benzen-soluție de acid sulfuric.

Masa de p-benzochinonă care se obține teoretic G_t , în unitatea de timp, este:

$$G_t = \frac{M_Q}{6F} \cdot i_a \cdot S_A = \frac{M_Q}{6F} \cdot i_c \cdot S_C \quad (3.6)$$

în care:

S_A - suprafața anodului,

S_C - suprafața catodului.

Masa de p-benzochinonă practic obținută G_p , așa cum rezultă din curba de polarizare, este dată de masa de p-benzochinonă formată în procesul anodic de conversie a benzenului la produsul util (curentul corespunzător este $i_{12} \cdot S_A$, iar numărul de electroni implicați în reacție este 6), la care se adaugă masa de p-benzochinonă formată prin oxidarea anodică a hidrochinonei (curent $i_{11} \cdot S_A$, număr de electroni 2) și din care se scade masa de p-benzochinonă redusă la catod (curent $i_c \cdot S_C$, număr de electroni 2):

$$G_p = \frac{M_Q}{6F} \cdot i_{12} \cdot S_A + \frac{M_Q}{2F} \cdot i_{11} \cdot S_A - \frac{M_Q}{2F} \cdot i_c \cdot S_C \quad (3.7)$$

în care:

i_{11} - curentul limită pentru procesul de oxidare anodică a hidrochinonei la p-benzochinonă,

i_{l2} - curentul limită pentru oxidarea benzenului la p-benzochinonă,
 i_{lc} - curentul limită pentru reducerea catodică a p-benzochinonei la hidrochinonă.
 Prin împărțirea relației (3.7) la (3.6) se obține expresia randamentului de curent:

$$\eta = \frac{i_{l2}}{i_a} + \frac{3i_{l1}}{i_a} - \frac{i_{lc}}{i_c} \quad (3.8)$$

Dar curentul limită pentru oxidarea benzenului la p-benzochinonă se poate exprima sub forma:

$$i_{l2} = i_a - i_{O_2} - i_{l1} \quad (3.9)$$

în care:

i_{O_2} - curentul care corespunde degajării oxigenului.

Se înlocuiește i_{l2} în relația (3.8) și se obține:

$$\eta = 1 + \frac{2i_{l1}}{i_a} - \frac{i_{O_2}}{i_a} - \frac{3i_{lc}}{i_c} \quad (3.10)$$

Relația(3.10) se poate exprima funcție de raportul suprafețelor electrozilor S_C/S_A :

$$\eta = 1 + \frac{2i_{l1}}{i_a} - \frac{i_{O_2}}{i_a} - \frac{3i_{lc}}{i_a} \cdot \frac{S_C}{S_A} \quad (3.11)$$

Termenul al treilea din relația (3.10) i_{O_2} / i_a reprezintă contribuția procesului anodic de degajare a oxigenului la scăderea randamentului de curent, iar ultimul termen $3i_{lc}/i_c$ reprezintă contribuția procesului catodic de reducere a p-benzochinonei la scăderea randamentului de curent. Termenul al doilea $2i_{l1}/i_a$ este strâns legat de ultimul termen, întrucât hidrochinona care se oxidează la anod provine din reacția de reducere catodică a p-benzochinonei.

Prin urmare, măsurile practice care se vor lua pentru optimizarea funcționării reactoarelor electrochimice necompartimentate trebuie să conducă la micșorarea ultimului termen, ceea ce va duce și la diminuarea termenului $2i_{l1}/i_a$. Pentru ca randamentul de curent pentru obținerea produsului util să fie cât mai mare este necesar ca termenii i_{O_2} / i_a și $3i_{lc}/i_c$ să fie cât mai mici. Raportul i_{O_2} / i_a poate fi redus dacă nu se depășește prea mult curentul limită pentru conversia anodică a benzenului, ceea ce înseamnă conducerea procesului de electroliză la densități anodice de curent cât mai mici. În același timp raportul $3i_{lc}/i_c$ poate fi redus, dacă se lucrează la densități de curent catodic cât mai mari, astfel încât ponderea reacției de reducere a p-benzochinonei, în procesul global de electrod, să fie cât mai mică.

Pentru a îndeplini dezideratele obținerii unui randament de curent cât mai mare am adoptat o soluție constructivă a reactorului electrochimic necompartimentat, în care raportul dintre suprafețele electrozilor S_A/S_C să fie cât mai mare. Din relația (3.11) se poate observa că, dacă se lucrează sub curentul limită de oxidare a benzenului la chinonă, la limită, când raportul $S_A/S_C \rightarrow \infty$, randamentul de curent $\eta \rightarrow 1$, dacă nu ar interveni perturbările accesului substanțelor la electrozi, ca urmare a degajării gazelor.

3.3.2. Oxidarea anodică a benzenului în reactoare electrochimice necompartimentate de tip vas cu agitare

Una din cele mai simple construcții ale reactoarelor electrochimice necompartimentate este de tip vas cu agitare [182,183]. Un astfel de electrolizor a fost realizat în laborator sub forma unui vas cilindric din sticlă, în care s-au introdus cei doi electrozi. S-a folosit un anod din dioxid de plumb depus pe o bară cilindrică din grafit, diametrul anodului fiind de 15 mm cu suprafața de 10 cm². Drept catod s-a folosit sârmă din oțel de diferite diametre, astfel alese, încât raportul S_A/S_C , la care s-a lucrat, să fie cuprins între 1 și 25. Intrucât oțelul nu este rezistent la coroziunea mediului de reacție, imersarea catodului în electrolit s-a făcut sub tensiune. S-a preferat folosirea oțelului ca material pentru confecționarea catodului datorită rezistenței mecanice superioare plumbului, dar și datorită faptului că suprapotențialul de degajare a hidrogenului pe fier este cu mult mai mic decât pe plumb [184].

Condițiile de lucru au fost următoarele:

- electrolit-suport: soluție apoasă de H₂SO₄ 20 %,
- volum de soluție H₂SO₄ 20 % luat în lucru: 75 mL,
- raport volumetric soluție apoasă/benzen: 3:1.

În cursul determinărilor temperatura s-a menținut în intervalul 20-30°C. S-a urmărit influența diversilor factori asupra randamentului de curent pentru obținerea p-benzochinonei, cum sunt: densitatea de curent, raportul S_A/S_C , cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză, concentrația chinonei. În figura 3.10 este redată variația randamentului de curent funcție de densitatea curentului anodic, la diferite rapoarte S_A/S_C .

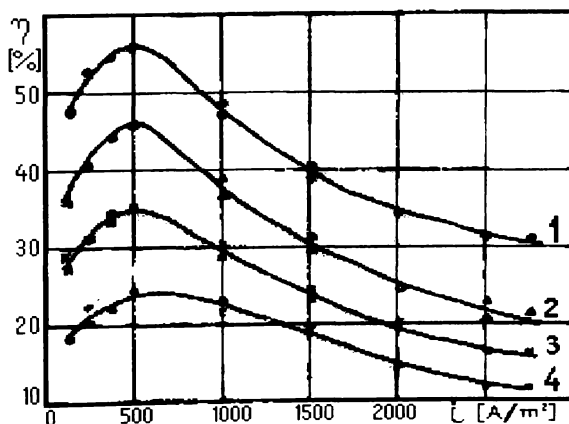


Fig.3.10. Dependența randamentului de curent de densitatea curentului anodic la diferite rapoarte S_A/S_C :

1. $S_A/S_C = 25$; 2. $S_A/S_C = 10$; 3. $S_A/S_C = 5$; 4. $S_A/S_C = 1$.

Urmărind evoluția randamentului de curent funcție de densitatea curentului anodic, se constată că, la o densitate de curent de circa $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, randamentele de curent prezintă un maxim. Contrar așteptărilor, la densități de curent mai mici, randamentele scad. O explicație plauzibilă a acestor rezultate obținute în reactoare electrochimice necompartimentate, deosebite de cele obținute în reactoare cu compartimentele electrodice separate, ar fi faptul că, la densități ale curentului anodic mai mici, la catod densitatea de curent nu este suficient de mare pentru ca reacția de reducere a p-benzochinonei să aibă o pondere neglijabilă. Hidrochinona care rezultă la catod acționează ca depolarizant anodic, potențialul anodului scăzând la valori la care nu mai este posibilă conversia benzenului la p-benzochinonă.

La densități de curent anodic care depășesc $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, randamentul de curent începe să scadă, întrucât începe să crească ponderea reacției de degajare a oxigenului în defavoarea formării p-benzochinonei.

S-a lucrat la diferite rapoarte S_A/S_C . Dacă la un raport $S_A/S_C=1$ (curba 4), randamentele de curent sunt foarte mici, nedepășind 15 %, pe măsura măririi raportului S_A/S_C , crește randamentul de curent, care ajunge până la 45 %, la un raport $S_A/S_C=25$ (curba 1). Aceste valori ale randamentelor de curent sunt comparabile cu cele care se obțin în celule compartimentate, dar apar avantajele reactoarelor necompartimentate, care se referă la reducerea tensiunii de lucru și la simplitatea constructivă.

Conform relației (3.11) ar trebui ca mărirea în continuare a raportului S_A/S_C să ducă la creșterea randamentului de curent. Dar, experimental s-a observat că, la depășirea unui anumit raport S_A/S_C , randamentul de curent începe să scadă. În figura 3.11 este prezentată variația randamentului de curent funcție de raportul S_A/S_C , la diferite densități de curent.

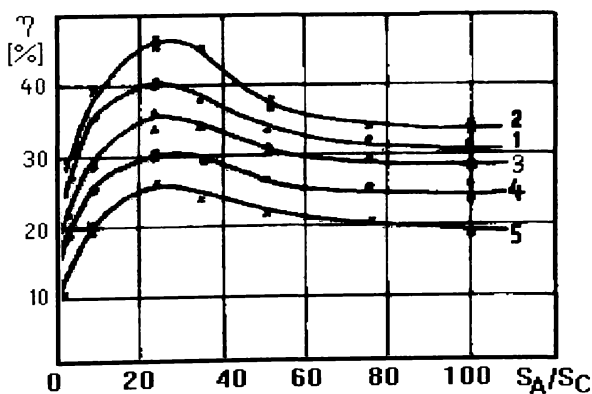


Fig.3.11. Dependența randamentului de curent de raportul S_A/S_C la diferite densități de curent anodic:
 1. $250 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; 2. $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; 3. $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; 4. $1500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$; 5. $2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Scăderea randamentului de curent la rapoarte S_A/S_C mai mari decât 25 se datorește faptului că la aceste rapoarte, densitatea curentului catodic crește foarte mult, având loc o degajare abundentă de hidrogen care, prin agitarea intensă a soluției din vecinătatea catodului, stimulează accesul p-benzochinonei, favorizând astfel reacția nedorită de reducere a p-benzochinonei la hidrochinonă.

Determinările experimentale prezentate au fost efectuate trecând prin celula de electroliză aceeași cantitate de electricitate (3000 C), concentrația p-benzochinonei în faza organică ajungând la circa $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, în condițiile celor mai bune randamente de curent.

Urmărind variația randamentului de curent în timpul electrolizei s-a constatat că, la începutul electrolizei randamentul de curent este mare, scăzând apoi pe măsura creșterii cantității de electricitate (fig.3.12), respectiv a cantității de p-benzochinonă în faza organică (fig.3.13).

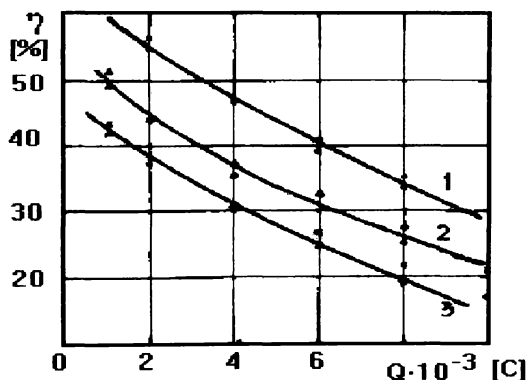


Fig.3.12. Dependenta randamentului de curent de cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză, la diferite rapoarte S_A/S_C : 1. 25; 2. 10; 3. 5.

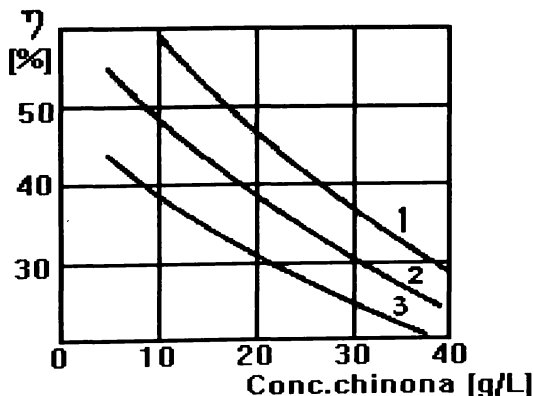


Fig.3.13. Dependenta randamentului de curent de concentrația p-benzochinonei din faza organică, la diferite rapoarte S_A/S_C : 1. 25; 2. 10; 3. 5.

Rezultatele experimentale prezentate în figurile 3.12 și 3.13 au fost obținute la o densitate a curentului anodic de $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Concentrațiile în p-benzochinonă ale soluțiilor benzenice obținute au ajuns în cursul determinărilor experimentale până la $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, randamentele de curent au scăzut însă sub 20 %, chiar la rapoartele S_A/S_C cele mai favorabile. Prin urmare, este recomandabil ca electroliza emulsiei benzen-soluție de acid sulfuric diluat să fie întreruptă la atingerea unei anumite concentrații, pe care o apreciem de circa $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ p-benzochinonă, iar după operațiile de separare a chinonei, benzenul să fie recirculat la electroliză.

Din cele expuse anterior rezultă că și natura materialului din care este confecționat catodul ar trebui să influențeze randamentul de curent în anilină. Natura materialului catodului influențează ponderea reacțiilor catodice datorită suprapotențialului diferit de degajare a hidrogenului. Întrucât la catod se urmărește stimularea procesului de degajare a hidrogenului pentru a micșora ponderea reacției de reducere a p-benzochinonei, la confecționarea catozilor ar trebui să se folosească materiale pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este redus. Experimental s-au testat: platină, fier, nichel, cupru și plumb. Rezultatele obținute, exprimate sub forma dependenței randamentului de curent pentru obținerea chinonei funcție de densitatea de curent sunt redată în figura 3.14. Cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză a fost de 3000 C, raportul $S_A/S_C = 10$.

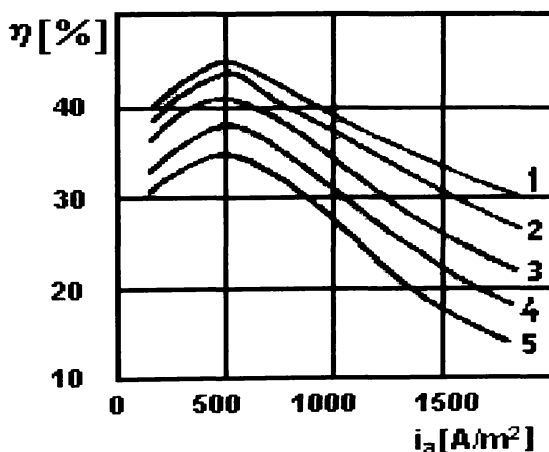


Fig.3.14. Dependența randamentului de curent de densitatea de curent anodic, utilizând catodi din:
1. Pt; 2. Ni; 3. Fe; 4. Cu; 5. Pb.

Desigur, cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul folosirii unui catod din platină, pentru că suprapotențialul de degajare a hidrogenului pe platină este foarte mic, randamentul de curent în p-benzochinonă ajungând în acest caz până la 50 % (curba 1). La alegerea materialului catodului trebuie însă să se țină seama de accesibi-

litatea acestuia, de posibilitățile de prelucrare, precum și de rezistența la coroziune în mediul de reacție. Chiar dacă la utilizarea catozilor din platină se obțin cele mai bune randamente de curent, la scară industrială nu este justificată folosirea platinei din punct de vedere economic.

Pe nichel și fier, suprapotențialul de degajare a hidrogenului este redus, ceea ce face ca randamentele de curent să se mențină la valori ridicate (curba 2 și 3). Creșterea suprapotențialului hidrogenului pe cupru și mai ales pe plumb determină o scădere sensibilă a randamentului de curent (curba 4 și 5). Cu toate acestea, fierul și nichelul nu se pot folosi la confecționarea catozilor deoarece prezintă dezavantajul de a se coroda în timp în mediul de reacție, produșii de coroziune, ionii Fe^{2+} și Ni^{2+} , provocând o scădere accentuată a randamentului de curent, în calitate de depolarizanți anodici. De asemenea și cuprul este corodat în mediul de reacție datorită prezenței oxigenului dizolvat.

Chiar dacă randamentele de curent pentru formarea chinonei sunt mai mici în cazul utilizării plumbului, totuși la confecționarea catozilor pentru sinteza preparativă a p-benzochinonei în reactoare electrochimice necompartimentate se recomandă plumbul, atât datorită accesibilității, cât și datorită rezistenței la coroziunea mediului de lucru.

În ceea ce privește materialul pentru confecționarea anozilor, dioxidul de plumb depus pe diferite suporturi pare materialul cel mai potrivit. Există însă tipuri de reactoare electrochimice în care, din motive constructive nu este posibilă utilizarea anozilor din dioxid de plumb. În aceste situații se preferă folosirea plumbului, pe care dioxidul de plumb se formează în timpul electrolizei.

La construcția reactoarelor electrochimice echipate cu electrozi din plumb au fost însă întâmpinate dificultăți datorită rezistenței mecanice nesatisfăcătoare a plumbului pur. Aceasta a impus necesitatea studierii posibilităților de utilizare ca material pentru anozii a unor aliaje ale plumbului, care să corespundă atât din punctul de vedere al performanțelor electrochimice, cât și din punct de vedere mecanic și al rezistenței la coroziune în mediul de lucru.

Au fost încercate aliaje de plumb cu stibiu folosite la confecționarea electrozilor din acumulatele cu acid sulfuric, care prezintă o bună rezistență mecanică și la coroziunea în soluții apoase de acid sulfuric. De asemenea, în laborator au fost testați și anozii cu dimensiuni stabile (ADS) pe bază de dioxid de ruteniu. Rezultatele au fost comparate cu cele obținute pe anozii din dioxid de plumb depus pe grafit [185].

S-a lucrat la un raport $S_A/S_C = 20$, utilizând ca electrolit suport o soluție de acid sulfuric 20 %. Raportul fază acidă/benzen a fost egal cu 3:1, iar temperatura s-a menținut în intervalul 20-30°C. Determinările au fost efectuate la diferite densități de curent și s-a urmărit variația densității de curent funcție concentrația la care ajunge chinona în faza organică, aceasta fiind proporțională cu cantitatea de electricitate care traversează reactorul electrochimic.

În figurile 3.15-3.17 este redată dependența randamentului de curent de concentrația p-benzochinonei din faza organică, la densități ale curentului anodic de 500, 1000, respectiv 1500 $A \cdot m^{-2}$.

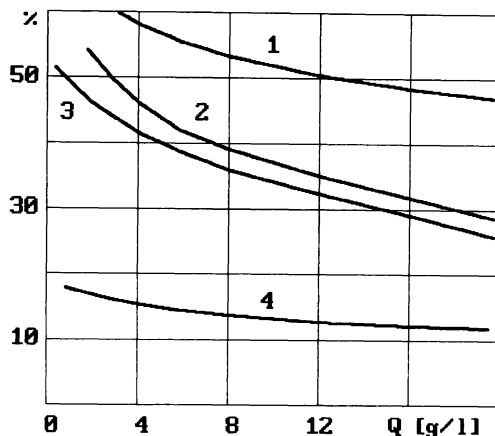


Fig.3.15. Dependenta randamentului de curent de concentrația p-benzochinonei în faza organică, la o densitate de curent anodic de $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, materialul anozilor: 1 - dioxid de plumb/grafit, 2 - Pb, 3 - aliaj Pb-Sb, 4 - ADS.

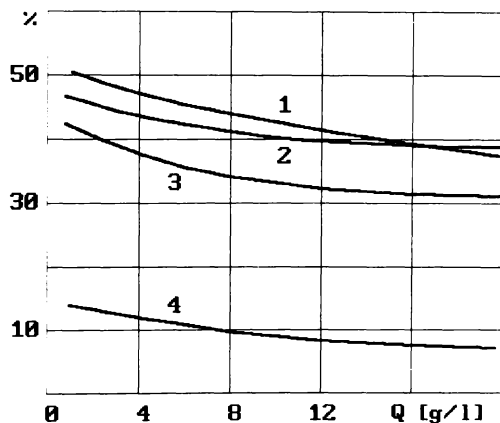


Fig.3.16. Dependenta randamentului de curent de concentrația p-benzochinonei în faza organică, la o densitate de curent anodic de $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, materialul anozilor: 1 - dioxid de plumb/grafit, 2 - Pb, 3 - aliaj Pb-Sb, 4 - ADS.

Se poate observa că, la densități de curent de 500 și $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, cele mai bune rezultate se obțin pe anodi din dioxid de plumb depus pe grafit. În acest caz randamentele de curent se mențin la valori semnificative chiar și la concentrații ale p-benzochinonei în faza organică de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La densități de curent mai mari ($1500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) randamentul de curent pe dioxid de plumb scade mai rapid decât pe plumb sau plumb aliat cu staniu, deoarece stratul de dioxid de plumb format în timpul electrolizei pe anodul din plumb sau plumb aliat este mai afânat, deci o suprafață specifică mult

mai mare decât a dioxidului de plumb depus pe grafit, ceea ce înseamnă că densitatea de curent reală pe plumb sau plumb aliat este mai mică decât cea raportată la suprafața geometrică.

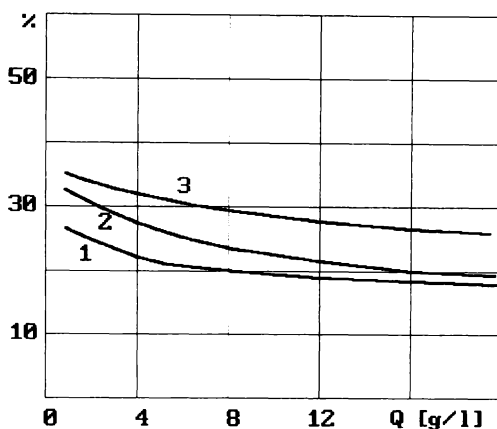


Fig.3.17. Dependenta randamentului de curent de concentrația p-benzochinonei în faza organică, la o densitate de curent anodic de $1500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, materialul anozilor: 1 - dioxid de plumb/grafit, 2 - Pb, 3 - aliaj Pb-Sb.

Pe anozii cu dimensiuni stabile randamentele de curent sunt reduse la orice densitate de curent, deoarece suprapotențialul de degajare a oxigenului nu este suficient de mare pentru a ajunge la potențialul de oxidare al benzenului la p-benzochinonă, prin urmare anozii cu dimensiuni stabile pe bază de dioxid de ruteniu nu sunt recomandabili pentru confecționarea anozilor utilizați la oxidarea benzenului.

O caracteristică de care trebuie să se țină cont la alegerea materialului pentru confecționarea electrozilor este comportarea în timp a proprietăților electrochimice. Pentru a evidenția această caracteristică s-a urmărit în timp evoluția randamentului de curent pe anozii din dioxid de plumb, plumb și plumb aliat cu stibiu (figura 3.18). S-au efectuat șarje succesive, în condițiile descrise mai înainte, la o densitate de curent anodic de $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, fiecare șarjă fiind întreruptă în momentul în care concentrația p-benzochinonei în faza organică ajungea la circa $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, în reprezentarea grafică timpul fiind cumulat pentru mai multe șarje.

Din figura 3.18 se poate observa că pe anodul din dioxid de plumb depus pe grafit randamentele de curent se mențin aproximativ constante o perioadă îndelungată, în timp ce pe anozii din plumb sau plumb aliat cu stibiu randamentul de curent este mai mic la început, datorită formării stratului de dioxid de plumb, crescând apoi la valori care se apropie de 50 %. După 120 de ore de funcționare s-a înregistrat o ușoară scădere a randamentului de curent, probabil datorită colmatării porilor din stratul superficial cu produși de degradare de natură macromoleculară.

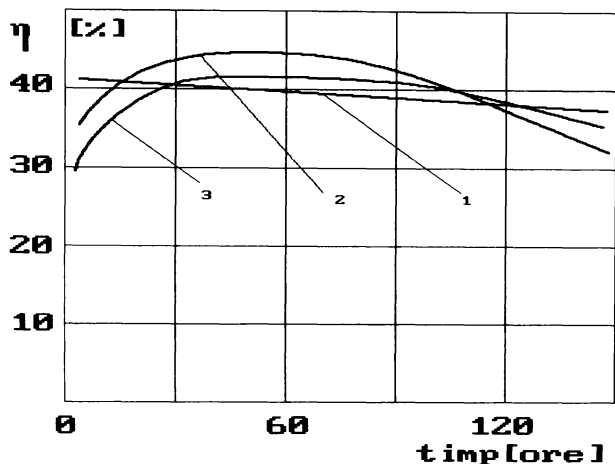


Fig.3.18. Dependența randamentului de curent de durata electrolizei:
1 - dioxid de plumb/grafit, 2 - Pb, 3 - aliaj Pb-Sb.

Pe baza rezultatelor obținute, se poate concluziona că, la oxidarea benzenului, în situațiile în care este posibil, se recomandă utilizarea anozilor din dioxid de plumb, mai ales datorită conservării în timp a proprietăților. Dacă din motive constructive nu este posibilă utilizarea dioxidului de plumb, se vor folosi anozii din aliaj plumb-stibiu, ținând cont de proprietățile mecanice superioare ale acestui aliaj, comparativ cu cele ale plumbului pur.

Există însă o serie de inconveniente ale reactoarelor electrochimice de tip vas cu agitare, care se referă la distribuția neuniformă a densității de curent pe suprafața electrodului de lucru, precum și la neuniformitatea regimului de curgere a soluției peste electrozi.

Având în vedere faptul că secțiunea anodului este mult mai mare decât cea a catodului, distribuția primară a curentului poate fi asimilată cu cea redată în fig.3.19.

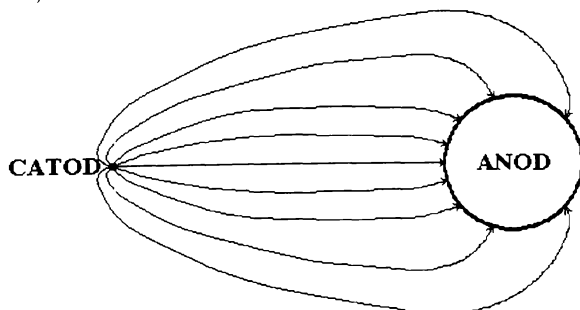


Fig.3.19. Distribuția primară a curentului (secțiune perpendiculară pe axa electrozilor).

Se poate observa că în dreptul catodului densitatea de curent este cea mai mare și poate depăși cu mult curentul limită pentru oxidarea benzenului la p-benzochinonă, în timp ce pe partea opusă densitatea de curent este foarte mică.

În realitate distribuția densității de curent pe suprafața anodului este mult mai complicată, atât ca urmare a fenomenelor de polarizare (distribuție secundară), cât și a influenței regimului hidrodinamic al soluției de electrolit.

A fost demonstrat faptul că, în cazul mișcării relative electrod cilindric-electrolit, perpendicular pe axa electrodului cilindric, densitatea curentului limită depinde de unghiul măsurat față de direcția de curgere a soluției de electrolit și de valoarea criteriului Reynolds [186]. În figura 3.20 este redată repartiția densității curentului limită pe suprafața electrodului funcție de unghiul dintre direcția de curgere a fluidului și vectorul de direcție al electrodului. Determinările au fost efectuate pentru procesul de oxidare a hexacianoferatului (II) de potasiu la hexacianoferat (III) în mediu de clorură de potasiu, sistem utilizat deseori pentru studiul unor asemenea procese.

În regim turbulent de curgere a electrolitului, de exemplu la valori ale criteriului Reynolds egale cu 110 și 400, curentul limită maxim este situat la 50-60° față de direcția de mișcare a soluției. La valori ale unghiului de 100-120°, curentul limită prezintă un pronunțat maxim relativ. Cu creșterea cifrei Reynolds, minimul se deplasează spre 80-100°. În cazul regimului laminar de curgere, de exemplu la $Re = 15$, distribuția curentului limită este mult mai uniformă.

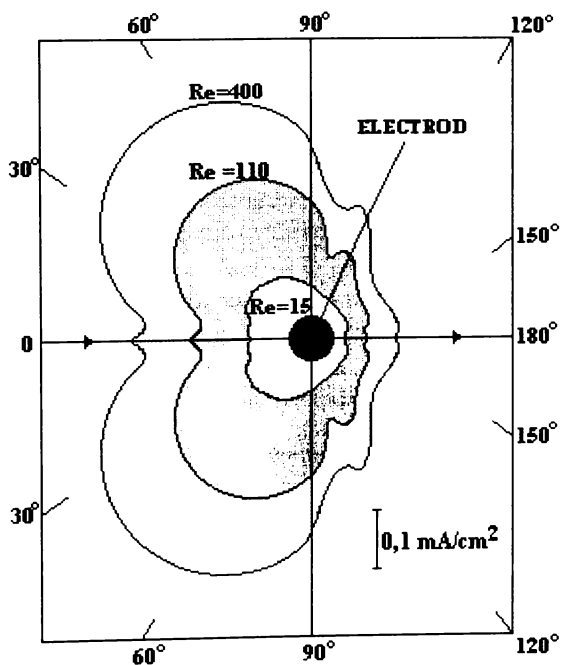


Fig.3.20. Distribuția curentului limită pe suprafața electrodului cilindric la curgerea soluției perpendiculare pe axa cilindrului [186].

Intrucât menținerea benzenului în emulsie necesită un regim turbulent de curgere a emulsiei și pe suprafața anodului folosit la oxidarea benzenului, valorile curenților limită de oxidare a benzenului vor fi distribuite neuniform, probabil similar cu distribuția redată în figura 3.20. Comparând figura 3.19, care redă distribuția primară a curentului cu figura 3.20, care redă distribuția curentului limită, se poate observa că, dacă electrolitul se deplasează turbulent în sensul catod-anod, densitatea de curent maximă la anod va fi înregistrată pe porțiunea pe care curentul limită prezintă o depresiune pronunțată. Deci, pe această porțiune este foarte probabil să fie depășit curentul limită, ceea ce înseamnă creșterea ponderii reacției de degajare a oxigenului și în consecință - scăderea randamentului de curent.

Prin urmare, în această situație este desigur greu de controlat desfășurarea unei reacții de electrod și ar fi de dorit adoptarea unor soluții constructive la care distribuția curentului să fie cât mai uniformă pe suprafața electrozilor.

3.3.3. Oxidarea benzenului în reactoare electrochimice necompartimentate cu recircularea electrolitului

Reactoarele electrochimice tip vas cu agitare se caracterizează prin simplitate constructivă, dacă nu este necesară separarea compartimentelor electrodice. Ele prezintă însă dezavantajul unui volum specific mult prea mare pentru a putea fi folosite în instalații de mare capacitate.

Practica proceselor electrochimice a demonstrat că performanțele unui reactor electrochimic sunt puternic influențate de regimul hidrodinamic al electrolitului peste electrozi; în proiectarea reactoarelor electrochimice urmărindu-se asigurarea unui regim hidrodinamic optim și cât mai uniform pe suprafața electrozilor. Or, în cazul reactorului electrochimic tip vas cu agitare, se pot obține cu mare dificultate condiții hidrodinamice identice pe întreaga suprafață a electrozilor.

Performanțele unui reactor electrochimic sunt, de asemenea, influențate de distribuția densității de curent pe suprafața electrozilor. O distribuție neuniformă face ca pe suprafața electrozilor să apară zone în care reacția utilă poate fi inhibată datorită polarizării locale neadecvate. O distribuție uniformă a densității de curent nu poate fi realizată cu ușurință într-un reactor tip vas cu agitare, deoarece modul de plasare a electrozilor nu permite, în general, acest lucru.

Aceste motive au determinat testarea unor reactoare electrochimice cu recirculare continuă, cu toate că performanțele obținute la nivel de laborator în reactoare tip vas cu agitare sunt satisfăcătoare.

3.3.3.1. Reactoare electrochimice paralelipipedice cu electrozi plan-paraleli

Reactoarele electrochimice cu electrozii plan-paraleli prezintă avantajul unei distribuții relativ uniforme a densității de curent pe suprafața electrozilor (figura 3.21). Neuniformități apar doar la extremitățile electrozilor, unde densitatea de curent este

mai mare, deoarece liniile de câmp se închid și pe porțiunea soluției de electrolit din afara spațiului interelectrodic.

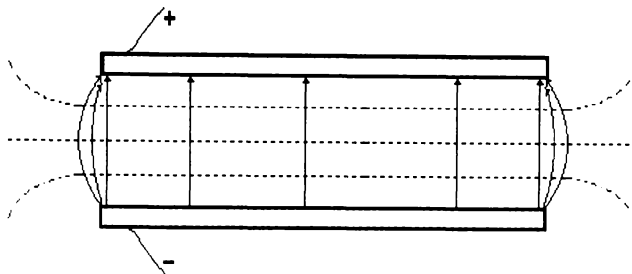


Fig.3.21. Distribuția curbilor echipotențiale (linii întrerupte și a curentului (linii continue) în cazul electrozilor plan-paraleli.

De asemenea, un alt avantaj al electrozilor plan-paraleli este faptul că regimul hidrodinamic este controlabil, viteza de curgere a soluției de electrolit peste electrozi putând fi considerată uniformă, atâta timp cât debitul de recirculare se menține constant. Cu excepția unei porțiuni scurte de la intrarea fluxului de electrolit, grosimea stratului de difuziune este uniformă și prin urmare este uniform și curentul limită de oxidare a benzenului la p-benzochinonă.

Intr-un asemenea electrolizor, de obicei, suprafețele electrozilor sunt egale. Cel mai simplu mijloc de a realiza suprafețe diferite este ecranarea unuia dintre electrozi.

Din multitudinea de posibilități constructive ale acestui tip de reactor electrochimic au fost alese câteva variante pe care le-am considerat relativ simple și potrivite pentru realizarea conversiei benzenului la chinonă. Prima soluție constructivă adoptată este notată cu A (varianta A).

Caracteristicile reactorului electrochimic paralelipipedic cu electrozi plan-paraleli (varianta A) (figura 3.22) sunt următoarele:

- materialul electrozilor: plumb,
- suprafața anodică: $S_A = 1 \text{ dm}^2$,
- suprafața catodică efectivă: $S_C = 0,1 \text{ dm}^2$,
- raportul $S_A/S_C = 10$.

Corpul reactorului electrochimic 1 a fost confecționat din două plăci din sticlostratitex cu dimensiunile 120x200x15 mm, în care s-au practicat două canale longitudinale pentru introducerea electrozilor din plumb. Raportul $S_A/S_C = 10$ s-a realizat prin ecranarea parțială a suprafeței catodului cu o placă de polietilenă 4 cu grosimea de 1 mm, din care s-au decupat 10 ferestre dreptunghiulare cu secțiunea totală de $0,1 \text{ dm}^2$. Placa distanțoare 7, confecționată din sticlostratitex asigură un spațiu cu grosimea de 3 mm între anodul 2 și placa de ecranare 4. Asamblarea componentelor reactorului electrochimic s-a efectuat cu ajutorul șuruburilor de strângere. Pentru etanșare s-au folosit garnituri de azbest.

Reactorul electrochimic a fost inclus în instalația prezentată în figura 3.23 [187].

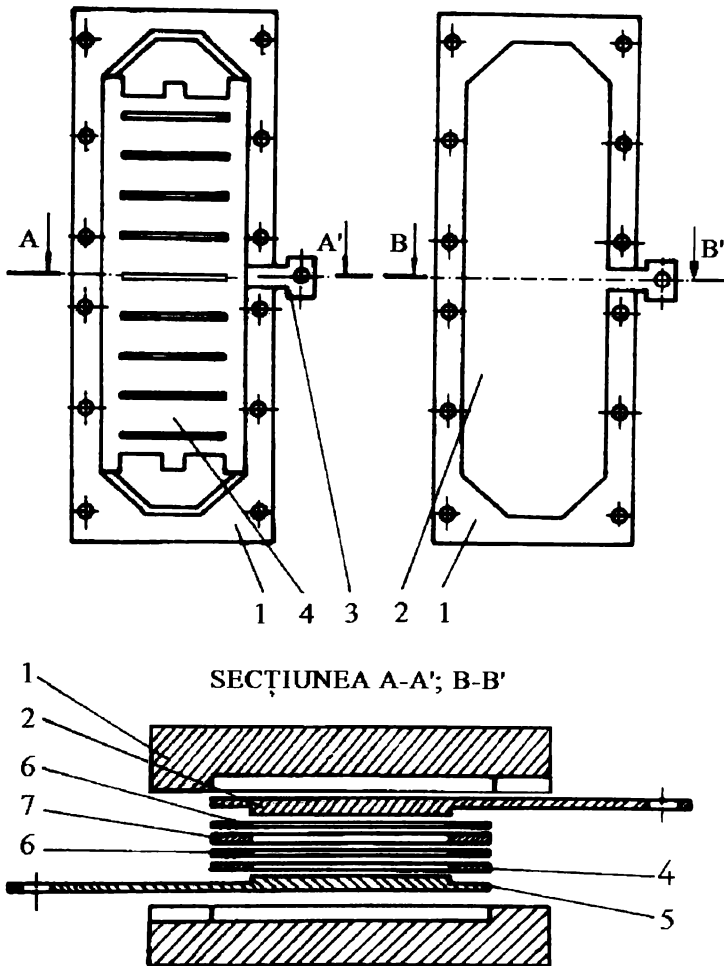


Fig.3.22. Reactor electrochimic paralelipedic A:

1. corpul reactorului electrochimic; 2. anod; 3. contact electric; 4. placă izolatoare pentru ecranarea catodului; 5. catod; 6. garnitură; 7. placă distanțoare.

În vasul amestecător 1, în care are loc emulsionarea fazelor, se introduc 500 mL H_2SO_4 20 % și 200 mL benzen. Pompa centrifugă 2 preia emulsia din vasul 1 și o recirculă prin reactorul electrochimic 4. Pentru reținerea produșilor secundari de natură macromoleculară se folosește filtrul 3. Preluarea căldurii datorate efectului Joule se face în refrigerentul din sticlă 5. Degazarea emulsiei se face în vasul de amestecare 1, iar în refrigerentul 6 sunt condensate componentele volatile antrenate de gazele care rezultă în urma electrolizei.

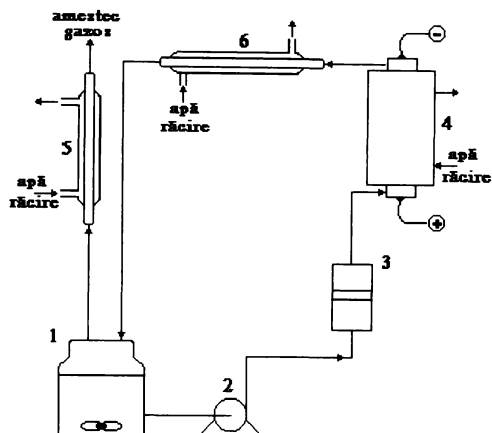


Fig.3.23. Schema instalației de laborator pentru oxidarea anodică a benzenului:

1. vas amestecător; 2. pompă de recirculare; 3. filtru;
4. reactor electrochimic; 5,6. refrigerente.

În determinările efectuate, prin reactorul electrochimic a fost trecută aceeași cantitate de electricitate, rezultatele obținute fiind redată în tabelul 3.7.

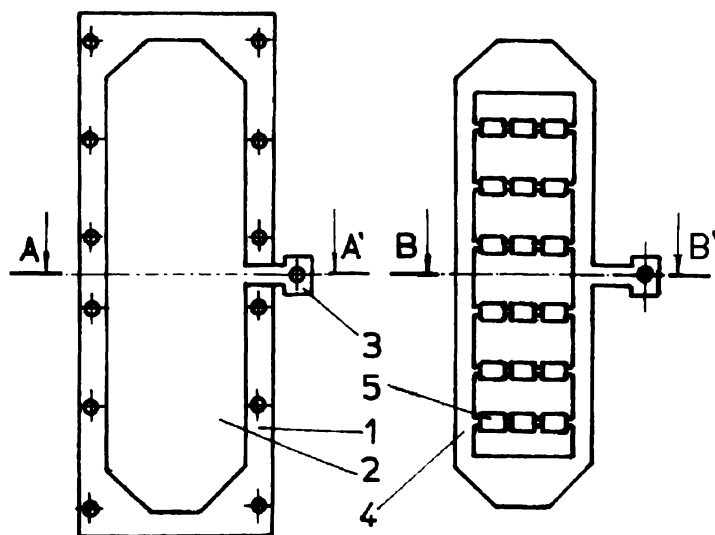
Randamentele de curent obținute cu acest tip constructiv de reactor electrochimic sunt reduse, iar concentrația p-benzochinonei în faza organică este mică. Una din cauzele performanțelor scăzute rezultă din condițiile hidrodinamice necorespunzătoare, care permit spargerea emulsiei înainte de ieșirea din electrolizor. Alte cauze care concură la scăderea randamentului de curent sunt distribuția neuniformă a densității de curent pe suprafața anodului și ecranarea inefficientă a catodului, ceea ce face ca raportul S_A/S_C să fie mai mic decât cel calculat.

Tabelul 3.7. Rezultate experimentale obținute în reactorul electrochimic A.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	200	2,7	5,6	9
2	500	2,9	7,0	10
3	700	3,1	7,5	12
4	1000	3,3	7,2	11
5	1500	3,7	7,2	11
6	2000	4,1	5,0	8

În vederea măririi suprafeței active a anodului, reactorului electrochimic prezentat în figura 3.22 i s-au adus câteva modificări (figura 3.24). Astfel, plăcile de

plumb din cele două corpuri confecționate din sticlostratitex au devenit anozii, deci suprafața anodică s-a mărit de două ori. În calitate de catod s-a folosit o placă decupată 3, din plumb cu grosimea de 1mm, pentru ca suprafața catodică să fie mult mai mică decât cea anodică. Suprafața activă a catodului se micșorează și mai mult prin izolarea parțială a acestuia cu inele din polietilenă 5. Catodul astfel pregătit a fost plasat între cei doi anozii 2 ai reactorului electrochimic.



SECȚIUNEA A-A', B-B'

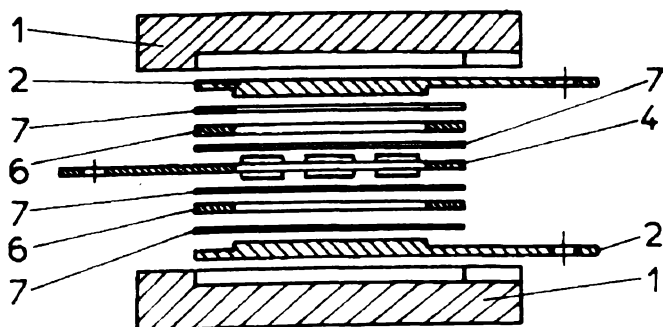


Fig.3.24. Reactor electrochimic paralelipedic (varianta B):
 1. corpul reactorului; 2. anozii; 3. contact electric; 4. catod;
 5. inel de ecranare; 6. placă distanțoare; 7. garnitură.

În aceleași condiții de lucru s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 3.8.

Tabelul 3.8. Rezultatele experimentale obținute în reactorul electrochimic paralelipipedic B.

Nr. crt.	Densitate de curent [$A \cdot m^{-2}$]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [$g \cdot L^{-1}$]	Randament de curent [%]
1	200	2,9	6,8	11
2	500	3,1	9,6	15,5
3	700	3,3	10,1	16
4	1000	3,4	12,9	14
5	1300	3,5	7,5	12
6	1500	3,6	8,1	13
7	2000	3,9	6,2	10
8	2500	4,1	5,0	8

Din punct de vedere constructiv, varianta B a reactorului electrochimic, prezintă avantajul unei suprafețe anodice de două ori mai mare decât în cazul variantei A, deci și o productivitate mai mare. Totuși, reactorul electrochimic B păstrează dezavantajele referitoare la condițiile hidrodinamice ale emulsiei și la distribuția neuniformă a densității de curent pe suprafața anodului. Aceasta a determinat ca randamentele de curent obținute să se mențină la cote nesatisfăcătoare.

Pentru îmbunătățirea regimului hidrodinamic al electrolitului, în reactorul B au fost fixate două plăci din polietilenă cu grosimea de 3 mm, în care au fost practicate o serie de fante cu aripioare (fig.3.25), rezultând astfel varianta C a reactorului electrochimic.

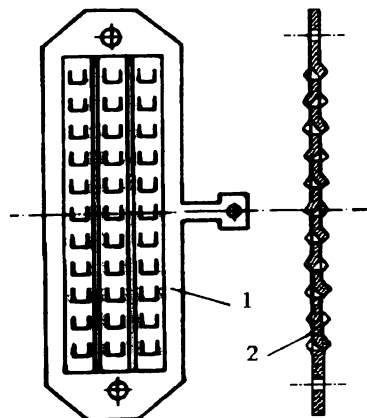


Fig.3.25. Placa de ecranare a reactorului electrochimic C:
1. Anodul de plumb ; 2. secțiune prin placa izolatoare.

Cele două plăci izolatoare îndeplinesc rolul de promotori statici de turbulență [188,189].

Există două moduri distincte de curgere a electrolitului peste plăcile de polietilenă, unul în care aripioarele laterale sunt atacate frontal (sensul I) și altul în care curgerea peste aripioare este tangențială (sensul II)(figura 3.26).

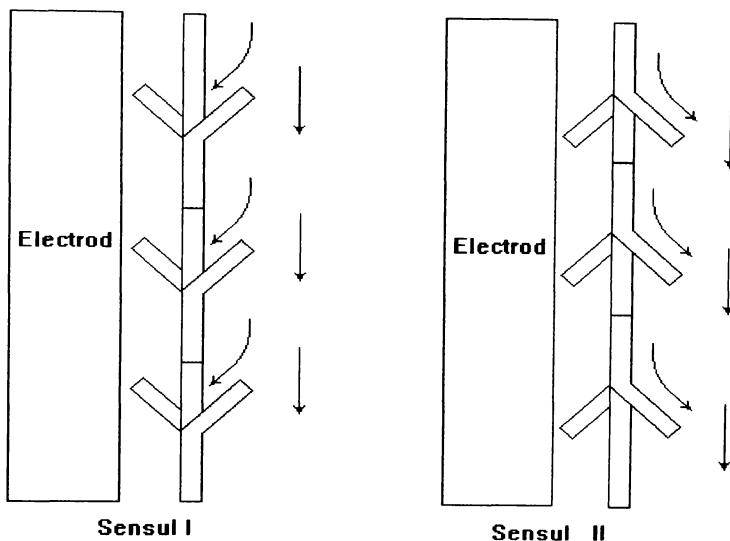


Fig.3.26. Modul de curgere a electrolitului peste anodi.

În cazul sensului I, emulsia este forțată să treacă prin fante, dând naștere astfel unor turbulențe suplimentare pe suprafața anodului, ceea ce favorizează procesul de oxidarea a benzenului la p-benzochinonă, în timp ce la catod regimul de curgere este mai puțin turbulent, fapt care limitează procesul nedorit de reducere a p-benzochinonei. În cazul sensului II de curgere, regimul este mai puțin turbulent la anod, deci este defavorizată oxidarea benzenului, iar la catod, datorită regimului turbulent crește ponderea reacției de reducere a p-benzochinonei. Aceste considerații duc la concluzia că în cazul sensului I de curgere a emulsiei peste electrozi, randamentul de curent în p-benzochinonă ar trebui să fie mai mare decât în cazul sensului II. Totodată, se poate constata influența complexă pe care o are regimul hidrodinamic al emulsiei asupra selectivității proceselor care au loc la cei doi electrozi.

Rezultatele obținute în reactorul electrochimic C sunt redată în tabelul 3.9, pentru sensul I și în tabelul 3.10 - pentru sensul II.

Tabelul 3.9. Rezultatele experimentale obținute în reactorul electrochimic C (sensul I).

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	200	3,1	12,7	25,5
2	500	3,4	15,5	31
3	700	3,5	15,1	30
4	1000	3,6	13,9	28
5	1300	3,7	13,1	26,5
6	1500	3,8	12,3	24,5
7	2000	4,1	10,5	21
8	2500	4,3	9,5	19

Tabelul 3.10. Rezultatele experimentale obținute în reactorul electrochimic C (sensul II).

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	200	3,1	14,1	28
2	500	3,3	16,9	34
3	700	3,5	17,4	35
4	1000	3,6	16,4	33
5	1300	3,7	15,3	31
6	1500	3,8	14,7	29,5
7	2000	4,1	13,0	26
8	2500	4,3	10,7	21,5

Din datele prezentate în tabelele 3.9 și 3.10 se poate observa că în ambele moduri de curgere a emulsiei benzen-acid sulfuric, randamentele de curent sunt mai bune decât în cazul variantelor A și B. De asemenea, se constată obținerea unor randamente de curent sensibil mai mari în cazul sensului I, întrucât acest sens permite realizarea unor viteze de curgere mai mari a electrolitului pe suprafața anodului.

Prin urmare, în vederea îmbunătățirii performanțelor reactoarelor electrochimice, este necesară asigurarea nu numai a unui raport S_A/S_C suficient de mare, dar și a unui acces bun al benzenului pe electrodul de lucru. Ecranarea contraelectrodului, precum și degajarea abundentă a hidrogenului limitează accesul la catod a p-benzochinonei, evitându-se astfel reacția secundară nedorită de degradare a produsului util.

3.3.3.2. Reactoare electrochimice paralelipipedice cu electrozi cilindrici

În încercările de a satisface necesitatea unui raport S_A/S_C cât mai mare, concomitent cu asigurarea unor condiții hidrodinamice diferențiate la cei doi electrozi, în cursul determinărilor experimentale au fost testate și reactoare electrochimice prevăzute cu electrozi cilindrici, dat fiind faptul că acest tip de electrozi asigură o suprafață activă mai mare, raportată la volumul reactorului, decât în cazul electrozilor plani.

În determinările experimentale s-a folosit reactorul electrochimic prezentat în figura 3.27 (reactor D), cu următoarele caracteristici:

- suprafața anodică: 1 dm^2 ,
- suprafața catodică: $0,33 \text{ dm}^2$,
- raport S_A/S_C : 3.

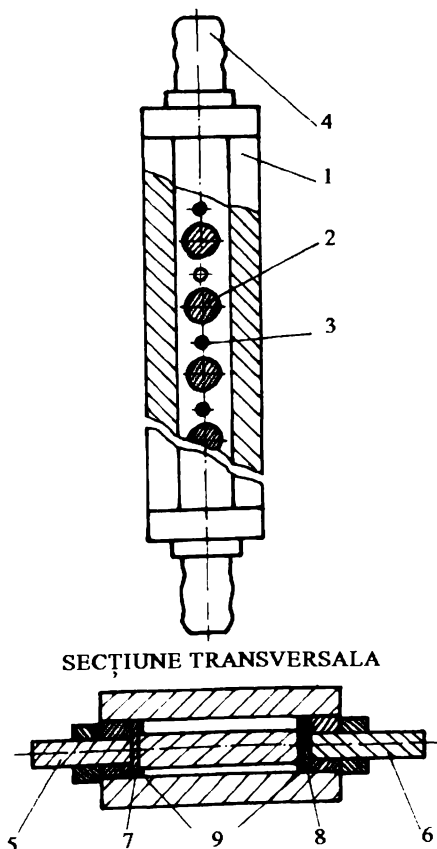


Fig.3.27. Reactorul electrochimic paralelipedic cu electrozi cilindrici (reactor D):

- 1.corpul celulei, 2.anod, 3.catod, 4.ștuț, 5.contact anod, 6.contact catod,
7.placă anodică, 8.placă catodică, 9.plăci izolatoare.

Anozii au fost confecționați din bare de plumb cu diametrul de 10 mm și lungimea de 40 mm, iar catozii - tot din plumb, cu diametrul de 3 mm și lungimea de 40 mm. S-au utilizat 8 anozii și 9 catozi. Corpul reactorului de formă dreptunghiulară a fost confecționat din sticlostratitex. Dimensiunile interioare ale reactorului electrochimic au fost 20x40x200 mm. De o parte și alta a reactorului s-au montat plăcile de contactare a anozilor, respectiv a catozilor.

Determinările experimentale au fost efectuate în condițiile prezentate la punctul 3.3.3.1, rezultatele obținute fiind redate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11. Rezultatele experimentale obținute în reactorul electrochimic cu electrozi cilindrici (reactor D).

Nr. crt.	Densitate de curent [$A \cdot m^{-2}$]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [$g \cdot L^{-1}$]	Randament de curent [%]
1	200	2,9	9,1	15
2	500	3,2	10,8	18
3	700	3,3	10,2	17
4	1000	3,4	9,5	16
5	1500	3,6	7,8	13
6	2000	3,9	6,0	10
7	2500	4,1	4,8	8

În ceea ce privește randamentele de curent, rezultatele obținute sunt relativ modeste în comparație cu cele obținute anterior, chiar dacă productivitatea unui astfel de reactor electrochimic este mult mai mare. Se confirmă și de data aceasta că, pe lângă influența condițiilor hidrodinamice asupra randamentelor de curent, trebuie luată în considerare și distribuția densității de curent pe suprafața electrozilor. Modul în care au fost plasați electrozii în reactorul electrochimic D, nu permite realizarea unei distribuții uniforme a densității de curent. De asemenea, plasarea catozilor în zonele de curgere turbulentă a emulsiei din spatele anozilor duce la intensificarea transportului produsului util la catod și reducerea nedorită a acestuia.

Spre deosebire de reactoarele electrochimice de tip vas cu agitare (secțiunea 3.3.2) se obține totuși o îmbunătățire a distribuției curentului, în sensul uniformizării pe suprafața anodului, întrucât în reactorul electrochimic D fiecare anod se învecinează cu doi catozi (figura 3.28).

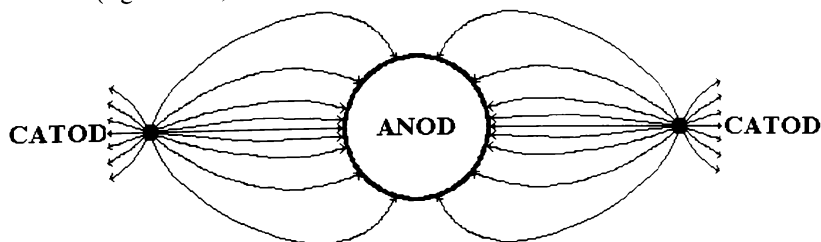


Fig.3.28. Distribuția primară a curentului pe electrozii reactorului electrochimic D.

În felul acesta doar pe porțiunile laterale ale anozilor densitatea de curent este redusă.

Caracteristicile hidrodinamice ale electrolitului în reactorul electrochimic D pun probleme complicate. Așa cum s-a arătat mai înainte, în spatele anozilor, pe direcția de curgere, apar turbulențe care se transmit până în vecinătatea catozilor, unde pot deranja membrana de gaz formată pe suprafața acestora prin degajarea hidrogenului. Dar deranjarea membranei de gaz duce la intensificarea transportului moleculelor de p-benzochinonă la catod și implicit la scăderea randamentului de curent în produsul util.

Faptul că secțiunea liberă prin reactorul electrochimic D este relativ mare, face ca în cursul electrolizei să apară posibilitatea spargerii emulsiei, cu efecte nedorite asupra procesului de transfer a moleculelor de benzen din faza organică în faza acidă.

De asemenea, varianta D a reactorului electrochimic prezintă un raport S_A/S_C relativ redus.

Pentru realizarea unei distribuții mai uniforme a densității de curent și a unui raport S_A/S_C mai mare, s-a construit varianta E a reactorului, în care, față de varianta D, s-a modificat dispunerea electrozilor (figura 3.29). Ameliorarea distribuției curentului se datorește faptului că, în acest caz, fiecare anod este înconjurat de trei catozi.

Caracteristicile reactorului electrochimic sunt următoarele:

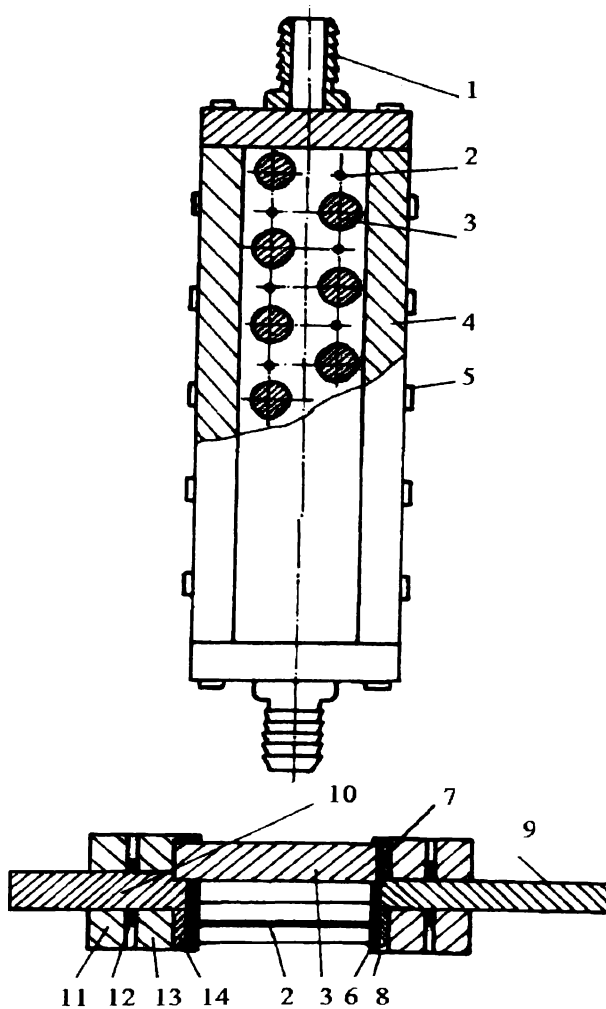
- suprafața anodică: 3 dm^2 ,
- suprafața catodică: $0,3 \text{ dm}^2$,
- raport S_A/S_C : 10.

Anozii au fost confecționați din bare de plumb cu diametrul de 10 mm și lungimea de 40 mm. Pentru a asigura o rezistență mecanică corespunzătoare, catozii au fost confecționați din sârmă de nichel cu diametrul de 1 mm și lungimea de 40 mm. S-au utilizat 24 anozii și 24 catozi dispuși pe două rânduri. Evitarea dizolvării catozilor de nichel în mediul de acid sulfuric diluat se face prin introducerea și evacuarea electrolitului cu electrozii sub tensiune.

Rezultatele experimentale obținute la oxidarea benzenului în reactorul E, în condiții similare variantei D, sunt prezentate în tabelul 3.12.

Tabelul 3.12. Rezultatele experimentale obținute în reactorul electrochimic E.

Nr. crt.	Densitate de curent [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Randament de curent [%]
1	200	2,9	5,6	14
2	500	3,2	7,6	19
3	700	3,3	8,0	20
4	1000	3,4	6,7	17
5	1500	3,6	5,2	13
6	2000	3,9	4,1	10



SECȚIUNE TRANSVERSALA

Fig.3.29. Reactorul electrochimic E:

- 1.ștuț, 2.catod, 3.anod, 4.corp celulă, 5.șurub, 6.placă susținere, 7.placă izolatoare, 8.placă contactoare catodi, 9.contact catodi, 10.contact anozii, 11.placă izolatoare, 12.distanțor, 13.corp celulă, 14.placă contactoare anozii.

Pe baza rezultatelor prezentate în tabelul 3.12 se constată doar o ușoară îmbunătățire a randamentului de curent, datorită faptului că nu sunt complet eliminate inconvenientele primei variante constructive (D), referitoare la regimul hidrodinamic al emulsiei. Ca și în cazul reactorului electrochimic D regimul turbulent de curgere a emulsiei peste catodi favorizează reacția de reducere a p-benzochinonei.

3.3.3.3. Reactoare electrochimice tubulare

În vederea asigurării unei construcții robuste a reactorului electrochimic, care să permită transpunerea acestuia la scară industrială, s-au testat și câteva reactoare electrochimice tubulare [187,190].

Prima variantă utilizată (reactorul electrochimic F), este constituită din doi electrozi concentrici (figura 3.30). Corpul reactorului electrochimic 2, care constituie și anodul, este confecționat din țevă de plumb cu diametrul intern de 30 mm. Pentru preluarea căldurii datorate efectului Joule s-a prevăzut o manta de răcire 3 din plumb, plasată în jurul corpului reactorului. Catodul 1 este confecționat dintr-o bară cilindrică din cupru cu diametrul de 5 mm. Micșorarea suprafeței active a catodului se face cu inele din polietilenă 10.

Suprafața anodului a fost de 1 dm^2 , iar suprafața activă a catodului - $0,1 \text{ dm}^2$, asigurându-se astfel un raport S_A/S_C egal cu 10. Reactorul electrochimic a fost închis la capete cu ajutorul unor dopuri de cauciuc 6, care asigură în același timp și izolarea electrică a anodului de catod.

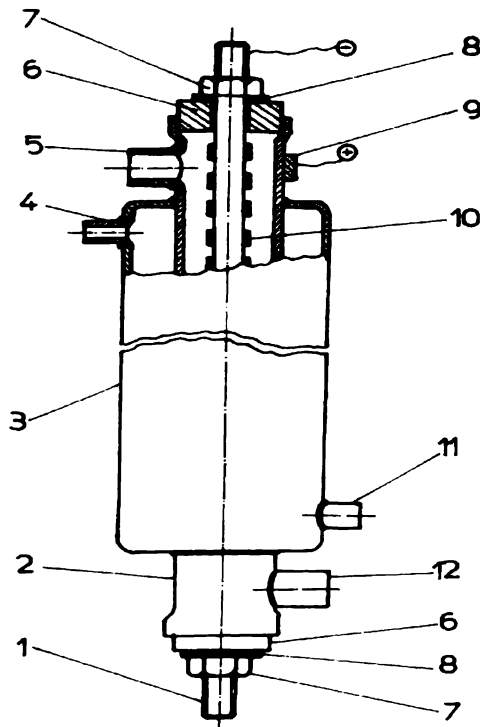


Fig.3.30. Reactorul electrochimic tubular (F):

1. catod; 2. corpul reactorului (anod); 3. manta de răcire; 4. ieșire apă de răcire; 5. ieșire electrolit; 6. dopuri din cauciuc; 7. piulițe de strângere; 8. șaibe; 9. contact anod;
10. inele din polietilenă; 11. intrare apă de răcire; 12. intrare electrolit.

În condițiile similare experimentelor de la punctul 3.3.3.1 s-au obținut rezultatele experimentale prezentate în tabelul 3.13.

Tabelul 3.13. Rezultatele experimentale obținute în reactorul electrochimic tubular F.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	200	2,6	6,4	17
2	500	2,8	8,6	23
3	700	3,0	7,8	21
4	1000	3,2	7,1	19
5	1500	3,4	6,7	18
6	2000	3,5	6,0	16

Întrucât, așa cum s-a văzut mai înainte, randamentul de curent este influențat și de natura materialului catodului, s-a încercat și soluția constructivă cu catod confecționat din sârmă de nichel cu diametrul de 1 mm, fără a utiliza inele de ecranare. Se ajunge astfel la un raport S_A/S_C de aproximativ 25 (varianta G). Rezultatele experimentale obținute cu reactorul electrochimic G sunt redată în tabelul 3.14.

Tabelul 3.14. Rezultate experimentale obținute în reactorul tubular G.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	200	2,9	9	24
2	500	3,1	11,1	30
3	700	3,2	11,4	30,5
4	1000	3,4	10,1	28,5
5	1500	3,6	9,3	25
6	2000	3,7	7,5	20

Se constată o îmbunătățire a randamentului de curent în aceleași condiții, dar și o ușoară creștere a tensiunii de lucru, datorită polarizării catodice mai avansate. Îmbunătățirea randamentului de curent se datorește faptului că la catod sunt evitate turbulențele datorate inelelor de izolare folosite în varianta F.

Pentru a mări raportul S_A/S_C , s-a utilizat un catod din nichel cu suprafața și mai redusă (figura 3.31). Acest tip de catod, cu care a fost echipat reactorul electrochimic tubular H, este confecționat dintr-o bară cilindrică de cupru cu diametrul de 10 mm, introdusă într-un tub de polietilenă. Pe tubul de etilenă s-a înfășurat un fir de nichel cu

diametrul de 0,2 mm, care este în contact cu suportul de cupru din 3 în 3 cm. Se asigură în acest fel un raport S_A/S_C egal cu 45. Utilizarea suportului de cupru permite trecerea unor curenți relativ mari, care prin firul de nichel, la diametrul de respectiv ar duce la căderi mari de tensiune și efect Joule mare.

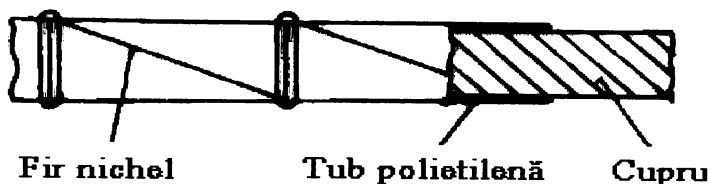


Fig. 3.31. Catodul utilizat în reactorul tubular H.

În tabelul 3.15 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute în reactorul electrochimic H.

Tabelul 3.15. Rezultatele experimentale obținute în reactorul tubular H.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	200	3,2	6	30
2	500	3,9	7,1	36
3	700	4,2	7,0	35
4	1000	4,6	6,2	31
5	1500	5,1	5,1	24
6	2000	6,0	3,9	20

Randamentele de curent sunt sensibil îmbunătățite față de variantele constructive F și G, aproximativ în aceleași condiții de lucru. Această creștere sensibilă a randamentelor de curent pentru formarea p-benzochinonei se datorește influenței raportului S_A/S_C , dar și a naturii materialului catodului. Diferențieri între tipurile de reactoare tubulare apar mai ales în ceea ce privește regimul de curgere a emulsiei peste catodi. Variantele G și H satisfac, cel puțin parțial condițiile asigurării unui regim hidrodinamic optim. De altfel, optimizarea regimului hidrodinamic al emulsiei de benzen în soluție apoasă de acid sulfuric este dificil de efectuat întrucât, pe de o parte, menținerea benzenei în emulsie și procesul anodic solicită un regim de curgere turbulent, pe de altă parte, procesul catodic care trebuie stimulat, degajarea hidrogenului, este favorizat de un regim de curgere mai puțin turbulent.

3.3.3.4. Reactoare electrochimice "sandwich"

Necesitatea reducerii volumului specific al utilajelor din industria chimică a impus utilizarea reactoarelor electrochimice mai compacte de tip "sandwich" (S). Cele mai cunoscute reactoare electrochimice de acest tip sunt cele folosite în industria cloro-sodică la electroliza clorurilor alcaline, echipate cu membrane schimbătoare de ioni pentru separarea compartimentelor electrodice, în care circulația electrolitului se face în paralel pentru fiecare element [191].

Pentru oxidarea electrochimică a benzenului s-a adoptat o construcție simplificată a reactorului, dat fiind faptul că se renunță la separarea spațiilor electrodice. În aceste condiții fluxul de electrolit poate fi aplicat transversal peste electrozi, cu condiția realizării unei construcții adecvate a acestora [192].

Electrozii au fost confecționați din plumb, iar pentru izolarea acestora s-au folosit rame din polietilenă. În figura 3.31 sunt prezentate anodul (a), rama izolatoare (b) și catodul (c). Anodul confecționat din placă de plumb cu grosimea de 3 mm, are practicate 25 orificii cu diametrul de 3 mm, prin care circulă electrolitul.

Catodul, confecționat din același material, are 4 deschideri dreptunghiulare cu dimensiunile 6x30 mm. Pentru micșorarea ariei catodului, o parte din suprafața a fost ecranată cu bandă din teflon.

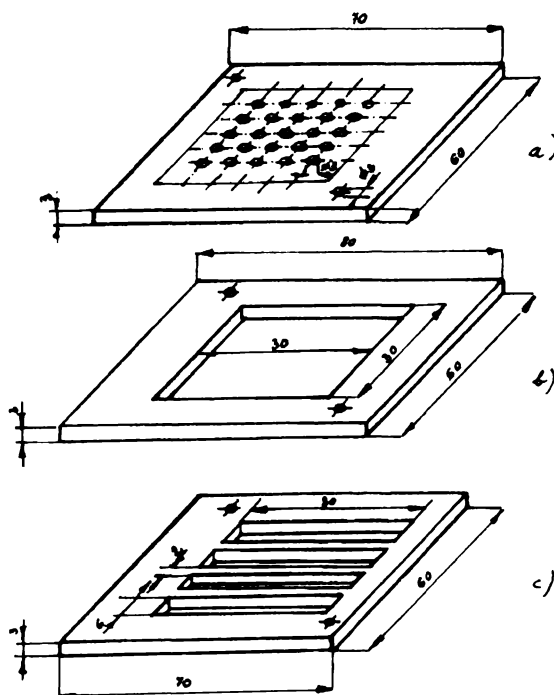


Fig. 3.32. Electrozi și rama izolatoare:
a-anod, b-ramă izolatoare, c-catod.

Reactorul electrochimic S a fost realizat prin asamblarea unui număr de 10 anodi și 9 catodi, cu ajutorul plăcilor și șuruburilor de strângere (figura 3.32). Plăcile de strângere au fost prevăzute cu ștuțuri de alimentare (placa inferioară) și de evacuare (placa superioară). Suprafața totală a anozilor a fost de 5 dm^2 , iar a catozilor de $0,16 \text{ dm}^2$, ceea ce corespunde unui raport $S_A/S_C=30$.

Sintezele preparative în celula S au fost efectuate în condiții similare celor descrise la punctul 3.3.3.1. S-a lucrat la un raport volumetric fază apoasă/fază organică egal cu 1,6. Rezultatele obținute sunt redată în tabelul 3.16.

Randamentele de curent obținute în celula S utilizată la oxidarea anodică a benzenului sunt mai mari decât în alte tipuri de reactoare electrochimice, acestea se mențin la valori ridicate chiar și în situația în care concentrația p-benzochinonei depășește $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Rezultatele experimentale obținute în condiții hidrodinamice similare și la același raport S_A/S_C , demonstrează că unul din factorii importanți care influențează eficacitatea reactoarelor electrochimice este designul electrozilor, respectiv distribuția curentului. Acest fapt a determinat acordarea unei atenții deosebite analizei influenței distribuției curentului asupra randamentului de curent.

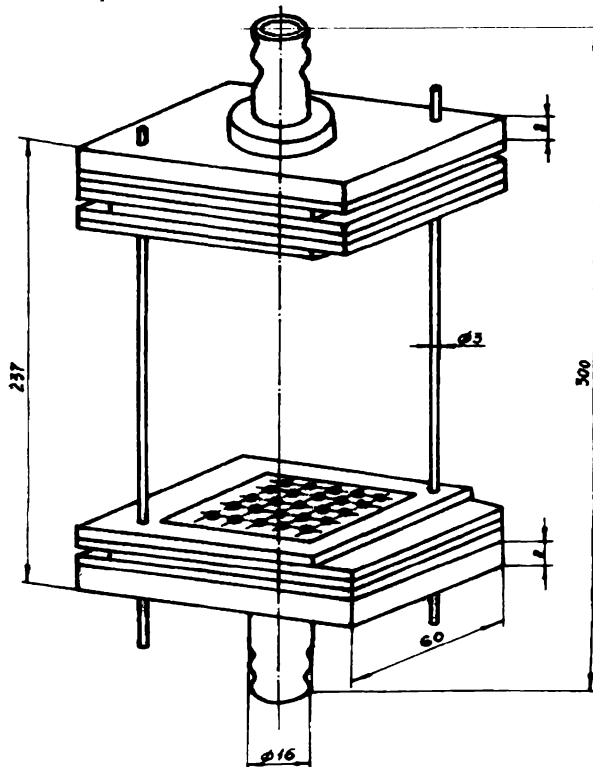


Fig.3.33. Electrolizor "sandwich".

Tabelul 3.16. Rezultatele experimentale obținute în celula "sandwich".

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiunea pe celulă [V]	Concentrația p-benzochinonei [g·L ⁻¹]	Randament de curent [%]
1	200	3,4	9,0	29
2	200	3,4	17,4	28
3	300	3,5	10,1	32
4	300	3,5	19,0	31,5
5	400	3,6	10,5	33,5
6	400	3,6	20,4	32,5
7	500	3,7	11,7	38
8	500	3,7	22,9	36,5
9	600	3,8	11,2	35,5
10	600	3,8	21,4	34
11	700	3,9	10,5	33
12	700	3,9	20,4	32
13	800	4,1	10,2	32
14	800	4,1	19,6	31
15	900	4,2	9,2	30
16	900	4,2	16,9	26,5
17	1000	4,4	8,2	26
18	1000	4,4	15,0	24
19	1200	4,5	7,7	24,5
20	1200	4,5	14,4	23
21	1400	4,7	7,5	24
22	1400	4,7	13,4	21,5

Pentru a obține un randament de curent cât mai mare, așa cum s-a arătat mai înainte, raportul S_A/S_C trebuie să fie cât mai mare. Din punct de vedere constructiv există foarte multe posibilități de realizare a acestui raport la valoarea dorită. Geometria electrozilor influențează foarte mult distribuția curentului.

Pentru realizarea unui raport S_A/S_C foarte mare, configurația cea mai simplă și cea mai sugestivă a electrozilor în acest caz este anodul sub formă plană infinită, iar catodul punctiform, situat la o anumită distanță față de planul anodului. Pentru această configurație, distribuția potențialului Φ în câmpul electric dintre electrozi, este dată de curbele echipotențiale trasate perpendicular pe liniile câmpului electric (figura 3.34) [193].

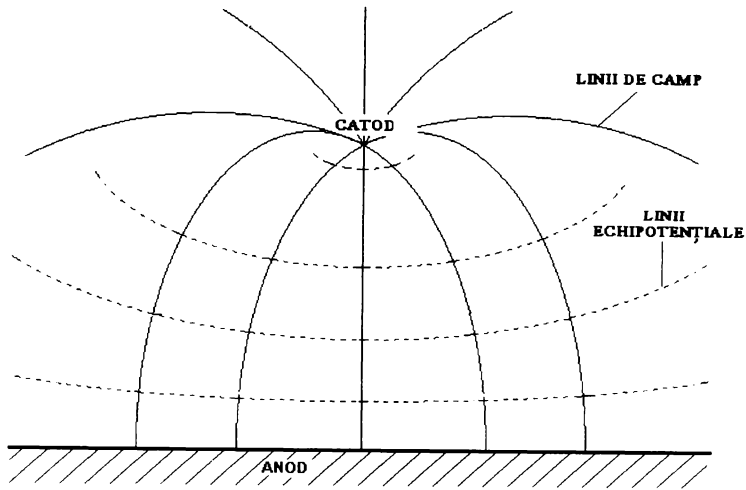


Fig.3.34. Secțiune prin câmpul electric dintre electrozi perpendicular pe planul anodului.

Din distribuția potențialului se deduce distribuția primară a curentului pe suprafața anodului (figura 3.35) [194].

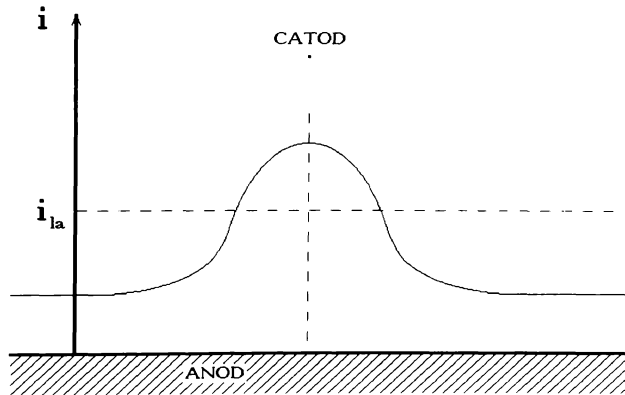


Fig.3.35. Distribuția curentului la anod.

Se poate observa că pe suprafața anodului densitatea de curent nu este uniformă, în zona din dreptul catodului densitatea de curent putând depăși curentul limită de oxidare a benzenului la p-benzochinonă, ceea ce va provoca scăderea randamentului de curent, întrucât o mare parte din cantitatea de electricitate va fi folosită în reacții secundare de degradare a produsului util sau în reacția de degajare a oxigenului.

Dacă se folosesc mai mulți catozi punctiformi, repartizați uniform față de anodul plan infinit, se produce o modificare a distribuției primare a curentului pe anod, în sensul diminuării valorilor extreme. Se poate observa (figura 3.36) că, deși distribuția densității de curent rămâne neuniformă, nu se depășește curentul limită pentru oxidarea benzenului la p-benzochinonă (curba continuă). În această situație, randamentul de curent nu este afectat prea mult de distribuția curentului. Și în acest caz densitatea curentului anodic este limitată, pentru că la densități de curent ridicate, există posibilitatea depășirii curentului limită pentru oxidarea benzenului la chinonă (curba întreruptă) [195].

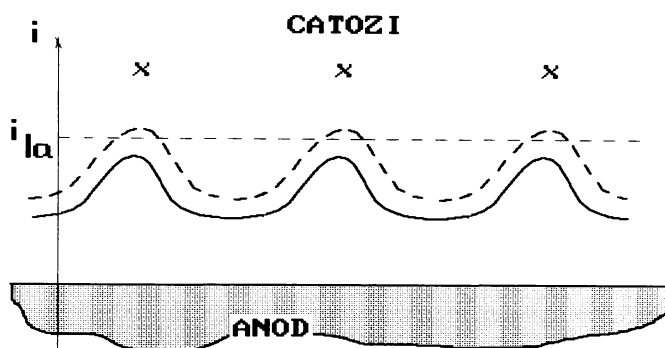


Fig.3.36. Distribuția curentului pe suprafața anodului pentru configurația cu mai mulți catozi punctiformi.

Revenind la reactoarele electrochimice tubulare utilizate în determinările prezentate mai înainte, configurația electrozilor poate fi simplificată la un anod cilindric și un catod filiform plasat în centrul cilindrului. Acesta este cazul electrozilor cilindrici concentrice, care prezintă avantajul unei distribuții uniforme a curentului. Rezultatele obținute arată că, în vederea obținerii unor randamente de curent mari, este necesar să se acționeze simultan cel puțin asupra a trei factori: raportul S_A/S_C , regimul de curgere al emulsiei și distribuția curentului.

Trecerea de la reactoarele tubulare la cele de tip "sandwich" este motivată de faptul că în reactoarele tubulare, nu se poate realiza, în condiții obișnuite, un regim de curgere suficient de turbulent în interiorul anodului pentru menținerea benzenului în emulsie. Dar, în cazul reactoarelor de tip "sandwich" este dificil de uniformizat distribuția curentului. Pentru limitarea valorilor extreme ale curenților s-a ales varianta unui reactor cu o configurație a electrozilor, care la limită poate fi asimilată cu un anod plan și catozi punctiformi. Un astfel de reactor electrochimic, testat în laborator, a fost brevetat pentru procese de oxidare a unor compuși organici [196].

Realizarea unor electrozi punctiformi întâmpină dificultăți deosebite, având în vedere faptul că densitățile de curent sunt relativ mari. Pentru evitarea supraîncălzirii dispozitivelor de conectare a electrozilor la trecerea unor curenți mari prin secțiuni mici, corpul catodului a fost construit dintr-un suport izolator (sticlostratitex) (fig.3.37), în care sunt practicate canale longitudinale cu diametrul relativ mare, în

care se toarnă plumb sau un aliaj de plumb. Aceste canale longitudinale de turnare 1 a metalului sunt prevăzute cu orificii cu diametrul foarte mic 2, prin care plumbul ajunge pe suprafața suportului izolator. Se formează astfel suprafețe active ale catozilor 3, care sunt de dimensiuni reduse și uniform distribuite pe suprafața suportului izolator. Contactul electric se face prin intermediul plumbului din canalele de turnare, la care se atașează șina conductoare 5.

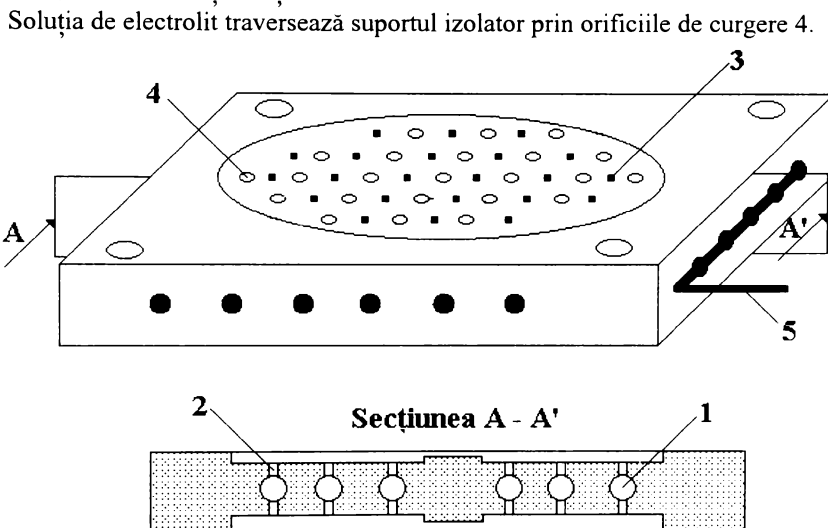


Fig.3.37. Corpul catodului.

Anodul (figura 3.38) este confecționat dintr-o placă de plumb, prevăzută cu orificii de curgere 1 a electrolitului și cu dispozitivul 2 pentru conectare la sursa de tensiune.

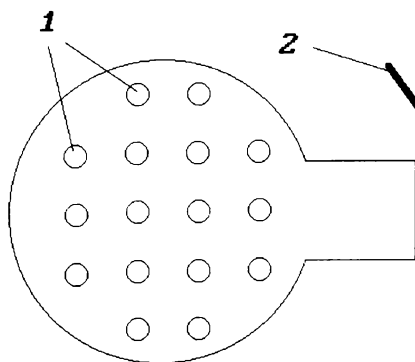


Fig. 3.38. Anodul.

Orificiile de curgere prin placa anodică sunt astfel practicate, încât, după montarea electrozilor, să fie plasate între orificiile de curgere din placa catodică. Aceasta favorizează un regim turbulent de curgere și menținerea benzenului în emulsie.

Pentru mărirea productivității, se montează mai mulți anozii și catozi într-o celulă S, cu ajutorul plăcilor de strângere (figura 3.39) și a unor tije filetate. Circulația electrolitului prin reactorul electrochimic astfel realizat (figura 3.40) se face de jos în sus, prin racorduri de intrare și ieșire montate pe plăcile de strângere, astfel încât să antreneze și gazele degajate.

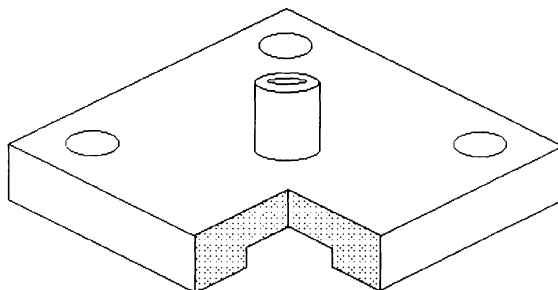


Fig.3.39. Placă de comprimare.

Intrucât plumbul și aliajele sale folosite la confecționarea anozilor sunt suficient de plastice, nu este necesară utilizarea garniturilor de etanșare.

Un asemenea reactor electrochimic cu sarcina de 500 A a fost echipat cu 35 anozii (suprafața activă $0,7 \text{ m}^2$) și 34 catozi (suprafața activă $0,007 \text{ m}^2$), raportul S_A/S_C realizat fiind egal cu 100. Soluția de electrolit a fost recirculată prin celula de electroliză cu un debit de $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

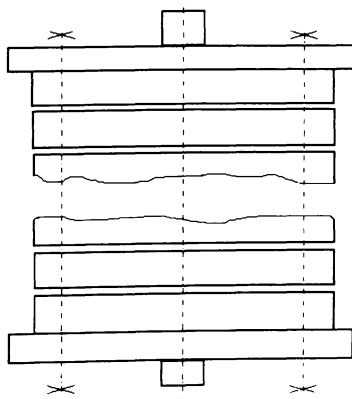


Fig. 3.40. Reactor electrochimic "sandwich".

Schema instalației pilot în care s-a utilizat reactorul electrochimic "sandwich" este redată în figura 3.41.

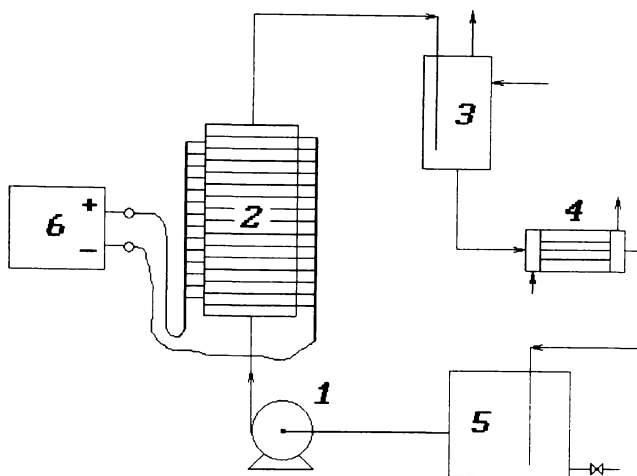


Fig.3.41. Schema instalației de oxidare electrochimică a benzenului la chinonă: 1 - pompă alimentare, 2 - reactor electrochimic; 3 - vas degazor, 4 - schimbător de căldură, 5 - vas alimentare, 6 - redresor.

În cursul determinărilor experimentale s-a urmărit dependența randamentului de curent pentru formarea p-benzochinonei funcție de următorii parametri: raportul volumetric fază organică/fază acidă, densitatea de curent la anod, precum și cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză.

Concentrația soluției de acid sulfuric utilizat ca mediu de dispersie și electrolit suport a fost 10 %. S-au efectuat și determinări cu soluții de acid sulfuric la alte concentrații, fără să se obțină însă o îmbunătățire a randamentului de curent.

S-au efectuat determinări experimentale la diferite densități de curent (de la 100 la peste $700 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$). Rezultatele determinărilor au dus la concluzia că densitatea de curent anodic, la care se obțin cele mai bune randamente de curent, este de circa $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Câteva rezultate din datele experimentale obținute cu electrolizorul, la densitatea de curent de $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, sunt redată în tabelul 3.17.

Se constată că tensiunea de lucru este mai mică decât la alte tipuri de electrolizoare, datorită reducerii distanței dintre electrozi, dar și datorită îndepărtării rapide a gazelor din electrolizor. La mărirea raportului volumic fază organică (neconductoare)/fază acidă (conductoare), tensiunea de lucru crește.

Ca și la celelalte tipuri de electrolizoare testate în laborator, concentrația finală a p-benzochinonei din faza organică, până la care electroliza se desfășoară cu randamente de curent acceptabile, este de aproximativ $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabelul 3.17. Rezultatele experimentale obținute în reactorul "sandwich".

Nr. crt.	Raport vol. fază org./fază acidă	Tensiune de lucru [V]	Cantitate de electricitate [$10^6 \cdot C$]	Concentrația p-benzochinonei [$g \cdot L^{-1}$]	Randament de curent [%]
1	1:20	2,7	0,28	18,9	32,6
2	1:10	2,8	0,56	18,8	34,2
3	1:4	2,9	2,1	20,8	25,5
4	1:4	2,9	1,75	20,4	30,0
5	1:4	2,9	1,40	18,7	34,4
6	1:4	2,9	1,05	15,1	37,6
7	1:4	2,9	0,7	10,7	39,3
8	1:4	2,9	0,35	6,1	44,8
9	1:2	3,1	2,80	18,9	34,7
10	1:2	3,1	2,10	15,2	37,1
11	1:2	3,1	1,40	10,9	40,9
12	1:2	3,1	0,70	6,3	47,3
13	1:1	3,4	6,30	21,2	26,2
14	1:1	3,4	5,25	20,6	30,5
15	1:1	3,4	4,20	19,1	35,4
16	1:1	3,4	3,15	14,9	36,8
17	1:1	3,4	2,10	10,5	39,4
18	1:1	3,4	1,05	6,2	46,5
19	1:1	3,4	0,85	5,1	48,1

Pentru aprecierea modului de funcționare a reactorului electrochimic s-a determinat conținutul de oxigen și dioxid de carbon din amestecul de gaze care rezultă în timpul electrolizei. În tabelul 3.18 sunt redate rezultatele analizei gazelor, funcție de diverși parametri.

Tabelul 3.18. Analiza gazelor rezultate în timpul electrolizei.

Nr. crt.	Densitate de curent [$A \cdot m^{-2}$]	Cantitate de electricitate [$10^6 C$]	Concentrația gazelor [% vol.]	
			CO ₂	O ₂
0	1	2	3	4
1	250	1	3,1	17,7
2	250	2	3,3	18,6
3	250	3	3,4	19,1
4	250	4	3,7	20,5
5	500	1	5,3	15,3
6	500	2	5,4	15,9
7	500	3	5,6	16,4

0	1	2	3	4
8	500	4	5,8	17,1
9	715	1	6,0	16,8
10	715	2	6,3	17,2
11	715	3	6,6	17,7
12	715	4	6,8	18,2

Se poate constata că, pe măsura creșterii densității de curent la anod, concentrația dioxidului de carbon din amestecul de gaze crește datorită deplasării potențialului anodului spre valori mai pozitive, la care devine posibilă oxidarea p-benzochinonei până la dioxid de carbon. De asemenea, se poate observa că, în amestecul gazos, concentrația dioxidului de carbon crește odată cu creșterea cantității de electricitate folosite. Prin urmare, creșterea concentrației p-benzochinonei în faza organică va duce la creșterea concentrației dioxidului de carbon în amestecul gazos.

Concentrația dioxidului de carbon din amestecul gazos reflectă conversia utilă a benzenului la p-benzochinonă. Cu cât concentrația dioxidului de carbon este mai mică, cu atât conversia utilă a benzenului este mai mare. Prin urmare, pentru obținerea unei conversii utile cât mai mari, este de preferat să se lucreze la densități de curent cât mai mici.

Față de celelalte tipuri de reactoare electrochimice necompartimentate testate anterior, celula "sandwich" prezintă avantajul obținerii unor performanțe superioare, drept consecință a unei distribuții uniforme a densităților de curent la anod, a unui regim turbulent de curgere a electrolitului, care nu permite separarea fazelor și a unui raport S_A/S_C suficient de mare. Un factor favorizant al intensificării turbulențelor este dispunerea excentrică a orificiilor din corpul catodului față de cele din anod.

Pentru validarea datelor experimentale s-a utilizat o "rețea neurală artificială" (Backpropagation Artificial Neural Network), cu trei straturi [197] - un strat al variabilelor de intrare, un strat al variabilelor de ieșire și un strat ascuns, dimensionat funcție de cantitatea de informație disponibilă pentru prelucrare.

Rețeaua neurală utilizată a dispus pentru fiecare tipar (set de date experimentale), pe stratul de intrare, de un vector format din trei variabile de intrare:

- densitatea de curent,
- raportul volumetric al fazelor (organic/anorganic),
- concentrația p-benzochinonei în faza organică,

iar pe stratul de ieșire de un vector format dintr-o singură variabilă de ieșire - valoarea experimentală a randamentului de curent corespunzător variabilelor de intrare.

Având în vedere structura algoritmului [198] și capacitatea de a sesiza conexiunile dintre variabilele de intrare și cele de ieșire ale tiparelor, reproducerea cu o marjă mică de eroare a variabilelor de ieșire este echivalată cu o validare a acestora, metoda fiind utilizată cu succes în acest sens la modelarea statică și dinamică a proceselor chimice [199]. În tabelul 3.19 sunt redate variabilele de intrare și ieșire corespunzătoare fiecărui tipar experimental (coloanele 2-5), valoarea estimată a variabilei de ieșire și eroarea procentuală a acesteia. Datorită numărului mare de

determinări experimentale disponibile s-au selectat valorile cele mai reprezentative, obținute la trei densități de curent la anod și la patru nivele ale concentrației p-benzo-chinonei din faza organică.

Tabelul 3.19. Variabilele de intrare și ieșire ale algoritmului de tip “rețea neurală”.

Nr. det.	Raport vol. faze	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Conc. chinonă [g·L ⁻¹]	Rand. experim. [%]	Rand. calculat [%]	Eroare procentuală [%]
0	1	2	3	4	5	6
1.	1:1	250	4.8	45.2	45.4	-0.5
2.	1:1	250	9.6	39.9	40.9	-2.5
3.	1:1	250	14.5	35.7	35.4	0.6
4.	1:1	250	19.2	31.2	31.2	-0.1
5.	1:1	500	5.1	48.1	46.5	3.2
6.	1:1	500	10.2	42.6	42.6	0.0
7.	1:1	500	15.4	37.8	38.1	-1.0
8.	1:1	500	20.9	33.9	34.6	-2.3
9.	1:1	715	4.6	43.3	45.0	-4.0
10.	1:1	715	9.4	38.9	40.5	-4.3
11.	1:1	715	14.3	35.2	36.1	-2.8
12.	1:1	715	19.1	31.1	33.2	-6.8
13.	1:2	250	5	46.5	45.3	2.4
14.	1:2	250	10.1	40.6	40.5	0.0
15.	1:2	250	15.3	36	35.2	2.1
16.	1:2	250	19.6	33.1	31.8	3.8
17.	1:2	500	5.2	49.4	45.6	7.6
18.	1:2	500	10.4	43.1	41.1	4.6
19	1:2	500	15.7	38.6	36.5	5.3
20	1:2	500	21.4	34.7	33.2	4.1
21	1:2	715	4.8	44.9	43.9	2.2
22	1:2	715	9.7	39.6	39.0	1.4
23	1:2	715	14.6	35.9	34.8	3.1
24	1:2	715	19.5	32.1	32.0	0.0
25	1:4	250	4.7	44.7	45.0	-0.7
26	1:4	250	9.4	39.2	40.4	-3.2
27	1:4	250	14.1	34.8	35.5	-2.2
28	1:4	250	19.1	31	31.6	-2.2
29	1:4	500	4.8	45.9	45.1	1.6
30	1:4	500	9.6	40.5	40.7	-0.6
31	1:4	500	14.9	35.8	36.0	-0.6

0	1	2	3	4	5	6
32	1:4	500	19.9	32.5	33.0	-1.6
33	1:4	715	4.4	41.6	43.5	-4.7
34	1:4	715	9.3	38.1	38.5	-1.2
35	1:4	715	14	34.2	34.4	-0.7
36	1:4	715	19.4	31.6	31.5	0.3

Se observă că există o concordanță relativ bună între valorile calculate și cele experimentale, ce presupune o eroare sub 8 %. Reprezentând grafic valorile calculate ale randamentului de curent în funcție de cele experimentale (figura 3.42), se obțin puncte apropiate de dreapta de regresie.

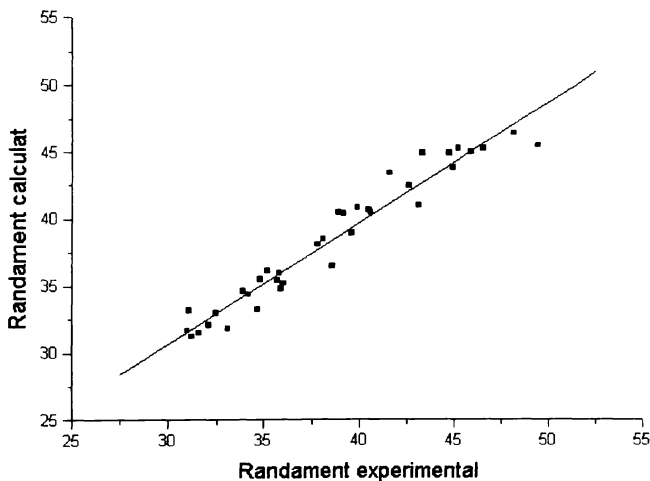


Figura 3.40. Reprezentarea dependenței liniare a randamentului de curent calculat funcție de cel experimental.

Ecuția dreptei de regresie liniară a randamentului de curent calculat funcție de cel experimental este:

$$\eta_{\text{calc}} = 3,243 + 0,914 \cdot \eta_{\text{exp}}$$

având coeficientul de corelare: $r = 0,973$ și abaterea medie standard $\sigma = 1,165$.

Reproducerea cu o eroare mică a rezultatelor experimentale, conduce la prezumția unei reproductibilități experimentale bune și a unor dependențe constante a randamentului de curent de factorii utilizați ca variabile de intrare.

În *concluzie* se poate spune că informațiile calitative furnizate de studiul curbelor de polarizare au evidențiat posibilitatea stimulării selective a proceselor de electrod în reactoare electrochimice necompartimentate, prin polarizarea diferențiată a

electrozilor. Aceasta a dus la soluția constructivă a reactorului electrochimic necompartimentat echipat cu electrozi la care raportul S_A/S_C este sensibil diferit de 1. În cazul particular al electrolizei emulsiei de benzen în soluție apoasă de acid sulfuric, la anod, lucrând la densități de curent reduse, este stimulat procesul de oxidare a benzenului la p-benzochinonă, în defavoarea reacției de degajare a oxigenului, iar la catod, la densități de curent ridicate, este stimulată degajarea hidrogenului, în detrimentul reacției de degradare a produsului util.

Utilizarea mai multor variante constructive a reactoarelor electrochimice necompartimentate, a scos în evidență faptul că, pe lângă polarizarea diferențiată a electrozilor, un alt factor care influențează decisiv selectivitatea proceselor de electrod este regimul hidrodinamic al emulsiei benzen-soluție de acid sulfuric prin reactorul electrochimic.

În primul rând, regimul hidrodinamic influențează direct transportul particulelor la și de la electrozi, modificând curenții limită pentru procesele care au loc. Mărimea acestor curenți limită depinde nu numai de valoarea criteriului Reynolds, dar și de direcția de curgere a electrolitului față de electrozi.

În al doilea rând, în cazul în care pe electrozi se desfășoară și un proces de degajare a unui gaz, regimul hidrodinamic influențează "stabilitatea" membranei de gaz formată pe suprafața electrodului, care limitează accesul produsului util pe contraelectrod.

La electroliza emulsiei de benzen în soluție de acid sulfuric, regimul hidrodinamic acționează diferit asupra ponderii reacțiilor care au loc la cei doi electrozi. La anod, pentru obținerea unor randamente de curent mărite, este necesar un regim hidrodinamic cât mai turbulent, deoarece în aceste condiții este stimulat etapa de transport a substratului organic din emulsie la electrod. În același timp, la catod este necesar un regim de curgere mai puțin turbulent, pentru a limita accesul produsului util la electrod. Un regim de curgere turbulent ar mări curentul limită catodic de reducere a p-benzochinonei.

Distribuția curentului pe suprafața electrozilor reprezintă, așa cum s-a constatat practic, un alt factor care influențează eficiența procesului de oxidare a benzenului. La anod este necesară o distribuție cât mai uniformă a curentului, pentru a nu depăși curentul limită anodic, care ar duce la scăderea ponderii reacției utile.

Testarea diverselor tipuri de reactoare electrochimice necompartimentate a permis alegerea variantei constructive care, pentru stimularea proceselor de electrod dorite, îndeplinesc următoarele deziderate: raportul S_A/S_C este suficient de mare, condițiile hidrodinamice sunt potrivite scopului urmărit, distribuția curentului este cât mai uniformă. O astfel de variantă constructivă este reactorul "sandwich" echipat cu catozi "punctiformi", pentru care performanțele obținute sunt similare cu performanțele reactoarelor compartimentate.

CAPITOLUL 4

STUDII EXPERIMENTALE ASUPRA PROCESELOR DE ELECTROD LA REDUCEREA CATODICĂ A NITROBENZENULUI ÎN REACTOARE NECOMPARTIMENTATE

Conform datelor din literatura de specialitate prezentate mai înainte (capitolul 1), reducerea electrochimică a nitroderivaților la aminoderivați este practică exclusiv în reactoare electrochimice cu spațiile electrodice separate cu ajutorul diaframelor sau a membranelor, întrucât aminoderivații formați la catod pot fi suferi o serie de reacții secundare la anod. A fost luat în studiu cazul particular al reducerii nitrobenzenului la anilină atât datorită importanței produsului obținut, cât și faptului că procesul este prezentat detaliat în literatura de specialitate.

Scopul cercetărilor efectuate este de a decela căile de stimulare selectivă a proceselor de electrod, astfel încât reducerea nitrobenzenului la anilină să poată fi efectuată în reactoare electrochimice necompartimentate. În acest fel, datorită avantajelor reactoarelor electrochimice necompartimentate, procedeul electrochimic de reducere a nitrobenzenului, ar putea deveni o alternativă viabilă la procedeul catalitic, mai ales în situațiile în care cantitățile de anilină solicitate nu sunt prea mari. De asemenea, se întrevide posibilitatea de a extinde folosirea reactoarelor electrochimice necompartimentate și la reducerea altor nitroderivați.

La reducerea electrochimică a nitrobenzenului la anilină, indiferent de sistemul solvent-electrolit suport utilizat, procesul catodic este controlat de etapa de transport a compusului organic din masa soluției de electrolit la catod. Depășirea curentului limită de reducere a nitrobenzenului va provoca diminuarea randamentului de curent pentru obținerea anilinei, cu atât mai mult cu cât densitatea de curent este mai mare. Ca urmare, la densități mari de curent, în mediu apos, va fi favorizat procesul de degajare a hidrogenului.

Într-un reactor electrochimic necompartimentat, anilina formată la catod poate accede la anod, prin difuziune sau convecție, unde este degradată prin oxidare, fapt care contribuie atât la scăderea randamentului de curent, cât și la scăderea conversiei utile. Și la anod procesul de oxidare a anilinei este controlat de etapa de transport a substratului organic, dar aici depășirea curentului limită este favorabilă, întrucât stimulează procesul de degajare a oxigenului.

Trebuie menționat că în acest caz atât procesul de reducere a nitrobenzenului la anilină, cât și procesul anodic de oxidarea a anilinei sunt ireversibile, iar prin oxidarea anilinei se obțin diverși produși de degradare, fără a se regenera nitrobenzenul.

Având în vedere cele arătate mai sus, curbele de polarizare anodice și catodice care s-ar obține în cazul electrolizei nitrobenzenului, cu conținut de anilină, emulsionat într-o soluție apoasă la un pH potrivit, au forma redată în figura 4.1.

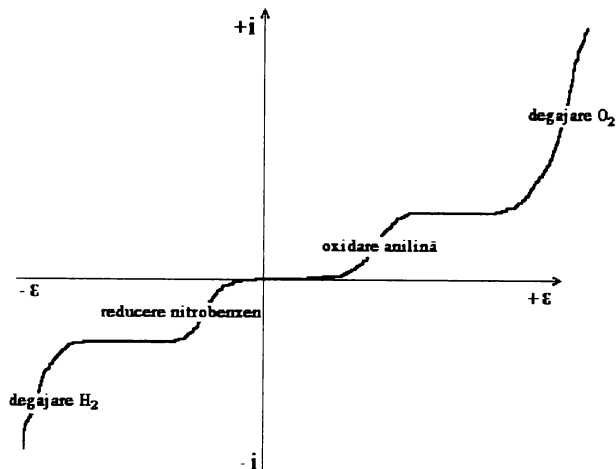


Fig.4.1. Curbe de polarizare la electroliza sistemului soluție apoasă-nitrobenzen cu anilină.

Prin urmare, pentru a obține randamente de curent acceptabile pentru formarea anilinei în reactoare electrochimice necompartimentate, procesul electrochimic trebuie condus la densități de curent reduse la catod și cât mai mari la anod. Aparent, această situație sugerează utilizarea unui reactor electrochimic echipat cu electrozi la care raportul S_C/S_A să fie mare.

Solubilitatea scăzută a nitrobenzenului în sistemele apoase solvent-electrolit suport concură de asemenea la îngreunarea accesului acestuia la catod, limitând și prin aceasta densitatea de curent care se poate utiliza. Pentru intensificarea procesului catodic de reducere a nitrobenzenului la anilină, s-a propus utilizarea unor mediatori, cum sunt sărurile de titan, de obicei sulfatați, dar în reactoare electrochimice cu spațiile electrodoare separate [100]. În acest caz la catod are loc reducerea Ti^{4+} la Ti^{3+} , iar soluția de electrolit ioni Ti^{3+} reduc nitrobenzenul la anilină, reoxidându-se apoi, la anod la Ti^{4+} .

Determinările preliminare legate de reducerea nitrobenzenului la anilină pe catodi din cupru lucios, în reactoare electrochimice necompartimentate, la diferite rapoarte S_A/S_C , mergând până la 40, au dus la obținerea unor randamente de curent în anilină nesemnificative, care nu au depășit 5 %, valori inacceptabile la nivel preparativ. Chiar și la cel mai mare raport S_A/S_C utilizat (40), randamentul de curent s-a menținut la niveluri scăzute.

Valorile necorespunzătoare ale randamentului de curent se datoresc faptului că, la reducerea nitrobenzenului la anilină, curentul limită este foarte mic, iar pentru obținerea unor randamente de curent acceptabile ar fi necesar ca la catod să se lucreze la densități de curent atât de mici, încât procedeul de reducere ar deveni neeconomic. Prin urmare, adoptarea unui raport S_C/S_A mare, pare insuficientă pentru stimularea selectivă a proceselor de electrod la reducerea nitrobenzenului la anilină, pe catodi din cupru lucios, în reactoare electrichimice necompartimentate.

O soluție pentru evitarea acestui impas este folosirea în calitate de catodi a unor materiale cu suprafața specifică foarte mare și care să prezinte eventual activitate catalitică față de reacția utilă. Pe astfel de catodi densitatea de curent reală este mult mai mică decât densitatea de curent aparentă, raportată la secțiunea geometrică a electrodului.

În acest sens, este cunoscută activitatea catalizatorilor schelețai, dintre care cei mai utilizați sunt nichelul și cuprul Raney. [200]. Comportarea și caracterizarea electrochimică, precum și posibilitatea utilizării ca electrozi a catalizatorilor Raney a făcut obiectul a numeroase studii [200-203]. Întrucât catalizatorul nichel Raney nu este specific pentru reducerea nitrobenzenului la anilină, putând conduce la reducerea în continuare a anilinei până la ciclohexan și amoniac, în cercetările noastre ne-am orientat spre folosirea în calitate de catod, într-un reactor electrochimic necompartimentat, a cuprului Raney, testat până în prezent doar în reactoare electrochimice cu spațiile electrodice separate.

4.1. Reducerea nitrobenzenului pe catodi din cupru-Raney în reactor electrochimic necompartimentat

4.1.1. Curbe de polarizare

În vederea obținerii unor date orientative privind cinetica reducerii catodice a nitrobenzenului la anilină au fost trasate curbe de polarizare ciclice și liniare, pe catodi din cupru Raney și cupru lucios, folosind un ansamblu Princeton Applied Research, constând din Potențiostat-Galvanostat Model 173 și un Programator universal 175, cuplat cu un înregistrator X-Y Hewlett-Packard 7035B.

Celula cu capacitatea de 1000 mL, folosită la trasarea curbelor de polarizare, a fost echipată cu un electrod de lucru sub formă de disc, introdus într-o carcasă protectoare din teflon, care oferă o secțiune de contact a catodului cu electrolitul riguros controlabilă de $0,4 \text{ cm}^2$. Drept contraelectrod s-au folosit două bare din grafit, iar drept electrod de referință - un electrod saturat de calomel.

Anterior trasării curbelor de polarizare, suprafața de lucru a electrozilor testați a fost pregătită după cum urmează:

- electrodul de cupru Raney a fost pregătit dintr-o pastilă de aliaj Cu-Al (50 % Cu; 50 % Al - procente masice), prin polizare cu hârtie SiC, urmată de un atac în soluție NaOH 1 mol/L, timp de 2 h, la $\sim 70^\circ\text{C}$;

- electrodul de cupru lucios a fost pregătit dintr-un disc cu diametrul de 15 mm, lustruit mecanic cu spray diamant Struers, cu finețea până la $0,25 \mu\text{m}$.

În vederea analizării eventualei influențe a aluminiului nedizolvat din cuprul Raney, asupra procesului catodic, s-a trasat și curba de polarizare pe aluminiu lucios, pregătit similar cu electrodul de cupru lucios.

La trasarea curbelor de polarizare, ca electrolit suport s-a utilizat o soluție de Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, acidulată cu acid sulfuric până la un $\text{pH} \approx 5$. Specia electroactivă (nitrobenzen) a fost adăugată în cantitate de 2 mL la 500 mL soluție electrolit suport, asigurându-se condiții de saturare a soluției cu nitrobenzen. La temperatură ambiantă s-a dovedit că este necesar un timp de emulsionare de circa 40 minute sub agitare, pentru a se obține curbe de polarizare reproductibile.

Curbele de polarizare ciclice au fost înregistrate după aproximativ 20 cicluri, când forma lor a devenit staționară.

Ținând cont de complexitatea reacției de reducere catodică a nitrobenzenului la anilină, care implică transferul unui număr de $6e^-$ pentru fiecare moleculă de nitrobenzen, precum și de faptul că include etape chimice și de adsorbție-desorbție pe suprafața electrodului, concluziile trase din analiza curbelor de polarizare nu pot fi decât de natură calitativă.

În figurile 4.2 - 4.9 sunt redată voltamogramele caracteristice. Condițiile concrete în care au fost obținute sunt specificate pentru fiecare caz în parte.

În figura 4.2 sunt redată voltamogramele ciclice obținute pe electrod din cupru lucios, pe același domeniu de potențial, cu și fără prepolarizare.

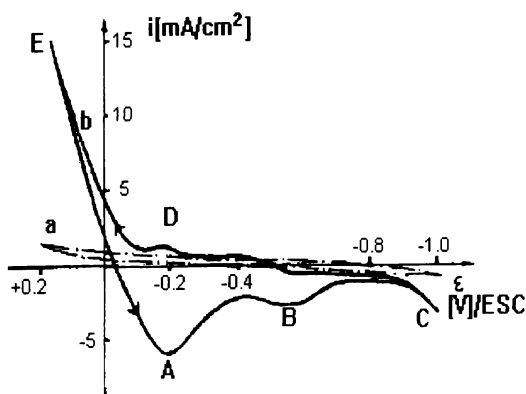
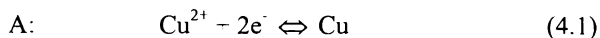
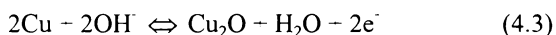


Fig.4.2. Voltamograme ciclice pe cupru lucios în Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; viteză de polarizare: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; a - interval de polarizare $-0,2 \div -1 \text{ V}$; b - același interval de polarizare, dar cu prepolarizarea electrodului de lucru la $-0,4 \text{ V}$ timp de 2 minute.

Voltamogramele ciclice redată caracterizează comportarea electrochimică a cuprului lucios în soluția de electrolit dată. Din compararea celor două voltamograme se observă că, prin prepolarizarea electrodului de cupru lucios la un potențial de $-0,4$ V, chiar și pentru un timp scurt (2 minute), are loc formarea oxidului cupros pe suprafața electrodului, recunoscut prin culoarea caracteristică, dar și procesul de ionizare a cuprului metalic, în cantitate suficient de mare astfel încât, pe ramura catodică a curbei b, să apară picurile A și B, pe care le atribuim reacțiilor:



Pe ramura anodică apare umărul D datorat oxidării Cu_2O la Cu^{2+} , inversa reacției (2), urmat de creșterea accentuată a curentului (ramura E), datorită ionizării cuprului metalic (inversa reacției 1) și a formării oxidului cupros, conform reacției:



Pe acest electrod, devenit “rugos” datorită desfășurării reacțiilor amintite mai sus, curentul care corespunde degajării hidrogenului (ramura C) este mai mare decât cel obținut pe electrodul pregătit identic, dar ciclat strict în limitele $-1 \div -0,2$ V, fără prepolarizare (figura 4.3, curba a).

La adăugarea nitrobenzenului în soluția de bază (2 mL nitrobenzen în 500 mL soluție de bază) s-a observat apariția unui palier (figura 4.3, curba b). Valoarea curentului limită, dată de înălțimea palierului ($9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), precum și potențialul de semiundă ($\epsilon_{1/2} \approx -0,5 \text{ V/ESC}$) nu se modifică la deplasarea limitei catodice spre valori mai negative.

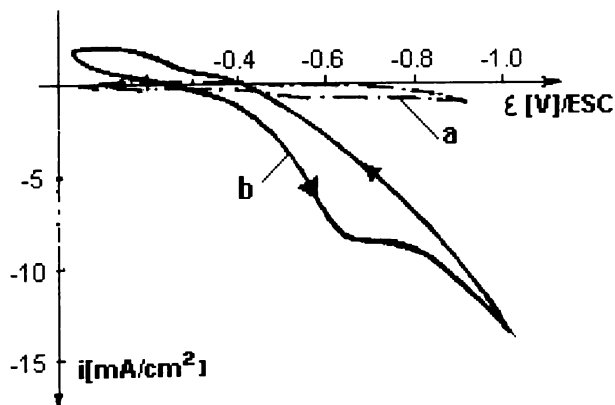


Fig.4.3. Voltamograme ciclice pe cupru lucios; viteză de polarizare: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; interval de polarizare $-0,2 \div -1,1$ V; a - soluție Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b - soluție Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturată în nitrobenzen.

Întrucât în domeniul de potențial baleiat soluția de bază nu prezintă un curent însemnat de degajare a hidrogenului, neputându-se sesiza apariția vreunui pic care să indice formarea hidrogenului adsorbit (figura 4.3, curba a), palierul curbei b poate fi atribuit reducerii nitrobenzenului direct pe electrod. De altfel, la trasarea curbelor de polarizare am constatat că înălțimea picului este proporțională cu cantitatea de nitrobenzen adăugată.

Înclinația mare a voltamogramei simple (figura 4.4, curba b), obținută în condiții cvasi-staționare, la o viteză de polarizare de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, sugerează o constantă de viteză mică ($k < 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) [204].

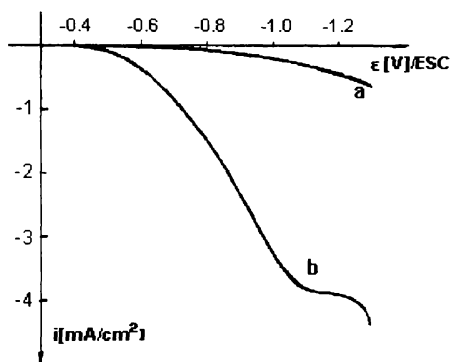


Fig.4.4. Voltamograme liniare pe cupru lucios; viteza de polarizare $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; interval de polarizare $-0,1 \div -1,3 \text{ V}$; a - electrolit suport Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b - Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturat cu nitrobenzen.

Curba de polarizare pe electrod din cupru Raney (fig.4.5) indică o depolarizare accentuată a procesului de reducere a nitrobenzenului, care poate fi explicată prin mărirea sensibilă a suprafeței reale a electrodului de lucru.

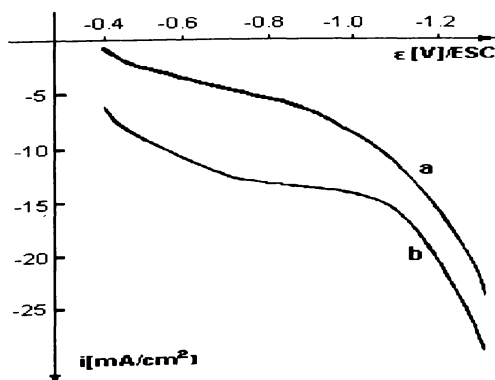


Fig.4.5. Voltamograme liniare pe cupru Raney; viteză de polarizare $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; intervalul de polarizare $-0,4 \div -1,3 \text{ V}$; a - electrolit suport Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b - Na_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturat cu nitrobenzen.

Faptul că, deși reacția de reducere a nitrobenzenului este multi-electronică, pe curba de polarizare nu apar trepte distincte, arată că prima etapă de reducere a nitrobenzenului la nitrozobenzen este etapa lentă, următoarele etape fiind rapide, ceea ce se constată și în cazul reducerii chimice a nitrobenzenului [9].

Creșterea vitezei de baleiere de la $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ la $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ provoacă, conform așteptărilor, o creștere a curentului limită [205], după cum rezultă din comparația curbei de polarizare b din figura 4.5 cu curba b din figura 4.6.

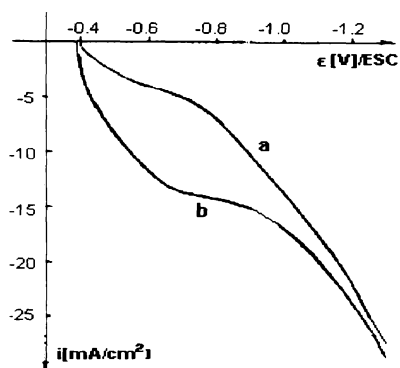


Fig.4.6. Voltamograme liniare pe cupru Raney; viteză de polarizare $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; intervalul de polarizare $-0,4 \div -1,2 \text{ V}$; a - electrolit suport $\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b - $\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturat cu nitrobenzen.

Intrucât diferența dintre curenții limită este de numai 15 - 20 %, se poate presupune că voltamograma obținută la $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ redă cu bună aproximație condiția de stare staționară.

Și voltamograma ciclică din figura 4.7 indică de asemenea o creștere a curentului catodic în prezența nitrobenzenului față de soluția de bază.

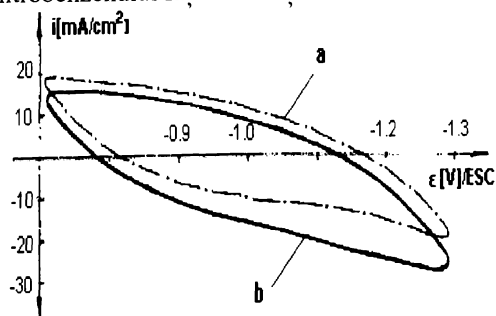


Fig.4.7. Voltamograme ciclice pe cupru Raney; viteză de polarizare $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; intervalul de polarizare $-0,7 \div -1,3 \text{ V}$; a - electrolit suport $\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b - $\text{Na}_2\text{SO}_4 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturat cu nitrobenzen. Timpul de atac inițial al electrodului de lucru în soluția $\text{NaOH} 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 30 minute la 60°C .

Influența timpului de atac alcalin al aliajului cupru-aluminiu asupra formei voltamogramelor ciclice rezultă din compararea curbelor din figura 4.8 cu cele din figura 4.7, curbele fiind trasate în aceleași condiții. Se observă că prin mărirea duratei atacului alcalin în $\text{NaOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, curentul catodic, dar și cel anodic, la limitele domeniului de potențial, practic se dublează, întrucât la timp mai lung se dizolvă o cantitate mai mare de aluminiu din aliaj, ceea ce sete echivalent cu mărirea suprafeței specifice.

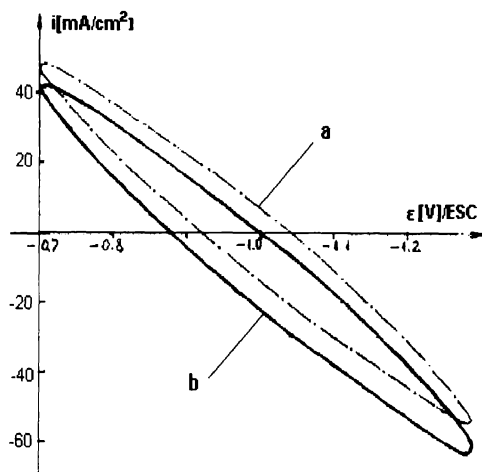


Fig.4.8. Voltamograme ciclice pe cupru Raney; viteză de polarizare $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; intervalul de polarizare $-0,7 \div -1,3 \text{ V}$; a - electrolit suport $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ saturat cu nitrobenzen. Timpul de atacul inițial al electrodului de lucru în soluția $\text{NaOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 3 ore la 60°C .

Forma voltamogramelor ciclice obținute pe electrozi din cupru Raney par să indice predominanța unor procese de adsorbție-desorbție a reactanților, respectiv a produșilor de reacție pe electrod.

Intrucât, chiar și în cazul unui atac prelungit (22 h) asupra aliajului cupru-aluminiu, aluminiul nu s-a dizolvat complet, fapt dovedit de continuarea degajării hidrogenului în soluția $\text{NaOH } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, am analizat și eventuala influență a aluminiului rămas în electrodul cupru-Raney. În acest scop a fost trasată voltamograma ciclică pentru un electrod de aluminiu lucios. După cum se observă din figura 4.9, voltamograma obținută în soluție de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pe un domeniu de potențial suficient de larg ($-1,8 \div -0,4 \text{ V}$), nu indică trecerea unui curent de valoare semnificativă.

Ca urmare, am concluzionat că, în condițiile date, aluminiul nu prezintă nici un fel de activitate catalitică asupra reacției de reducere a nitrobenzenului, respectiv asupra reacției de degajare a hidrogenului.

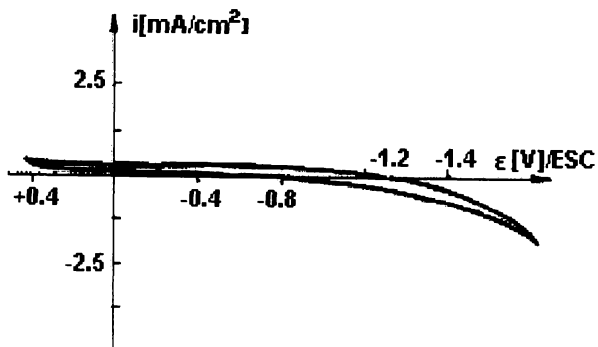


Fig.4.9. Voltamogramă ciclică pe aluminiu lucios; viteză de polarizare $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; domeniu de polarizare $+0,4 \div -1,8 \text{ V}$; soluție de electrolit: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Curbele de polarizare obținute experimental indică faptul că pe catodi din cupru Raney este posibilă reducerea electrochimică a nitrobenzenului la anilină, procesul putând avea loc înainte sau concomitent cu degajarea hidrogenului. Intensificarea procesului catodic în cazul cuprului Raney față de cupru lucios se datorește mării suprafeței reale a electrozilor, dar foarte probabil și datorită unor efecte catalitice pe care le prezintă cuprul Raney față de reacția de reducere a nitrobenzenului la anilină.

4.1.2. Electrosinteze preparative

În vederea confirmării concluziilor desprinse din studiul curbelor de polarizare și a verificării posibilităților de obținere a anilinei prin reducerea nitrobenzenului în reactoare electrochimice necompartimentate, au fost efectuate câteva sinteze preparative.

Folosirea catodilor din cupru Raney permite realizarea unui raport mare al suprafețelor reale S_C/S_A , chiar dacă secțiunile geometrice sunt comparabile. În aceste condiții, electroliza poate fi condusă la o densitate de curent mică la catod, pentru a stimula reducerea nitrobenzenului la anilină în defavoarea degajării hidrogenului, în timp ce la anod, densitățile de curent fiind mult mai mari, va fi stimulată degajarea oxigenului.

În sintezele preparative s-a folosit o celulă de electroliză necompartimentată, confecționată dintr-un vas cilindric din sticlă, cu diametrul intern de 30 mm. În calitate de catod s-a folosit un strat fix de granule din aliaj Cu-Al, cu compoziția masică 50 % Cu și 50 % Al, înălțimea stratului fix fiind de 25 mm, iar secțiunea geometrică de 12 cm^2 , pe axa cilindrului. Diametrul granulelor a fost de 6-8 mm, iar grosimea 2-3 mm.

Granulele au fost introduse într-un suport cilindric confecționat din sită de cupru, la care s-au sudat și conductorii de conectare la sursa de tensiune continuă. Anodul este sub forma unui disc cu diametrul de 35 mm, confecționat din tablă de

plumb cu grosimea de 1 mm, plasat deasupra granulelor din aliaj Cu-Al la o distanță de circa 5 mm.

Pentru emulsionarea nitrobenzenului în soluția de electrolit s-a utilizat un agitator magnetic, plasat în spațiul liber de sub stratul catodic.

Activarea granulelor catodice s-a realizat prin tratare cu soluție NaOH 1 mol·L⁻¹, timp de 30 minute, la temperatura ambiantă, urmată de o preelectroliză în 45 mL soluție de electrolit suport, timp de 30 minute, la densitatea de curent la care s-a executat reducerea nitrobenzenului, după care în soluția de electrolit au fost introduși 10 mL nitrobenzen de puritate analitică.

La terminarea electrolizei, masa de reacție a fost filtrată, iar filtratul a fost decantat și separat în două faze: faza organică, în care s-a acumulat cea mai mare parte din anilina formată și faza apoasă.

Conținutul în anilină al fazei organice s-a determinat gaz-cromatografic, pe o coloană cu lungimea de 1 m și diametrul de 4 mm, umplută cu OV-17 (5 %) pe suport Chromosorb W-AN DMCS 80-100 mesh. Standardul intern folosit a fost n-decanul, iar gazul purtător - azot cu debitul de 10 mL·min⁻¹. Temperatura de intrare și ieșire din coloană a fost 240°C. S-a utilizat un detector FID.

Întrucât solubilitatea anilinei în soluții apoase este scăzută, în calcule nu s-a ținut cont de anilina dizolvată în faza apoasă.

În cursul determinărilor experimentale s-a urmărit variația randamentului de curent funcție de densitatea de curent raportată la secțiunea geometrică a catodului și durata electrolizei.

Întrucât suprafața specifică a catalizatorului cupru-Raney este foarte mare, iar utilizarea unui catod sub formă de strat fix de granule oferă o suprafață de contact electrod - soluție de electrolit mult mai mare decât secțiunea geometrică, în reactorul electrochimic necompartimentat, folosit la reducerea nitrobenzenului la anilină, suprafața reală a catodului este mult mai mare decât suprafața anodului. Prin urmare, la trecerea unui curent de valoare rezonabilă prin reactorul electrochimic, densitatea de curent la catod va fi redusă, ceea ce va favoriza, așa cum rezultă din curbele de polarizare prezentate, procesul de reducere a nitrobenzenului la anilină, atâta timp cât densitatea de curent la care se lucrează nu depășește prea mult curentul limită de reducere a nitrobenzenului. În același timp, la anod, densitatea de curent va fi mult mai mare și este de așteptat ca, în aceste condiții, să fie stimulată degajarea oxigenului.

Pentru a verifica aceste supoziții, au fost efectuate sinteze preparative în reactorul electrochimic necompartimentat prezentat, rezultatele obținute fiind redată în tabelul 4.1. Determinările au fost efectuate la temperatură ambiantă, urmărindu-se randamentul de curent în anilină funcție de densitatea de curent la catod (densitate de curent aparentă).

Așa cum se poate observa din datele prezentate, în anumite condiții, randamentul de curent pentru formarea anilinei ajunge la valori apropiate de cele raportate în literatura de specialitate pentru cazul folosirii reactoarelor electrochimice cu spațiile electrodice separate [79].

Tabelul 4.1. Rezultate experimentale obținute la reducerea nitrobenzenului la anilină în reactor necompartimentat.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Timp de electroliză [min]	Anilină în faza organică [g]	Randament de curent [%]
1	400	30	0,0706	64,3
2	800	30	0,1326	50,4
3	1200	30	0,1640	38,1
4	1600	30	0,1584	27,3
5	400	60	0,1711	59,0
6	800	60	0,1423	38,2
7	1200	60	0,1946	26,4
8	1600	60	0,2964	25,6

Se remarcă o tendință generală de scădere a randamentului de curent odată cu creșterea densității de curent la care se conduce electroliza. De asemenea, randamentul de curent pentru formarea anilinei scade la mărirea duratei electrolizei. De exemplu, la o densitate de curent de 400 A·m⁻² și la un timp de electroliză de 30 minute, randamentul de curent a fost de 64,3 %. La aceeași densitate de curent, dar după 1 oră de electroliză, randamentul de curent a scăzut la 59 %. Densitatea de curent influențează mult mai puternic randamentul de curent decât durata electrolizei. Astfel, la creșterea densității de curent de la 400 la 1600 A·m⁻², la un timp de electroliză de 30 minute, randamentul de curent scade de la 64,3 % la 27,3 %.

În ciuda obținerii unor performanțe satisfăcătoare, în reactoare electrochimice necompartimentate, nu trebuie omise dificultățile întâmpinate la confecționarea catodilor din aliaj cupru-aluminiu. Soluția catodului sub forma granulelor în strat fix prezintă o serie de deficiențe, dintre care cele mai importante sunt determinate de o repartiție neuniformă a curentului și de spargerea emulsiei nitrobenzen-soluție de electrolit în stratul fix de granule catodice.

4.2. Reducerea nitrobenzenului pe catodi scheletați obținuți folosind ca precursori combinații complexe heteropolinucleare generate *in situ*

Deoarece obținerea catodilor plecând de la aliajul Cu-Al prezintă dificultăți din punct de vedere mecanic, am adoptat soluția realizării unei pelicule de cupru scheletat pe un suport metalic (oțel carbon), rezistent din punct de vedere mecanic, dar și din punct de vedere chimic, în mediul de reacție. În acest scop pe suportul metalic se depune un strat de oxid de cupru(II) și oxid de aluminiu(III) (fig.4.11), care este apoi atacat cu o soluție diluată de hidroxid alcalin, pentru dizolvarea oxidului de aluminiu. Pe suprafața suportului metalic se obține astfel un strat poros de oxid de cupru. În continuare, prin reducerea catodică a oxidului de cupru, se obține pelicula de cupru scheletat (fig.4.12).

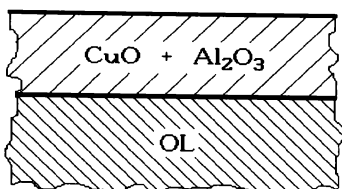


Fig.4.10. Pelicula de oxizi pe oțel.

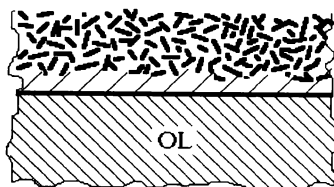


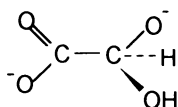
Fig.4.11. Pelicula de cupru scheletat.

Stratul de oxizi s-a obținut prin metoda descompunerii termice a unor combinații complexe heteropolinucleare, generate *in situ* pe suprafața suportului. Această metodă prezintă față de cele clasice, care folosesc descompunerea termică a unor săruri simple, următoarele avantaje [206]:

- realizarea unei distribuții uniforme a oxizilor,
- temperatura de conversie relativ redusă,
- granulație fină,
- suprafață specifică și porozitate mare.

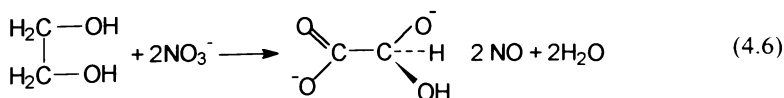
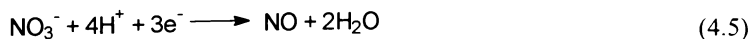
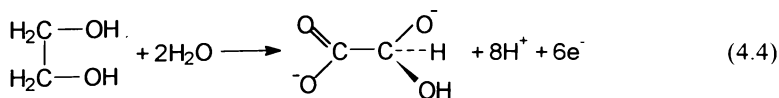
Este foarte important ca temperatura la care se realizează conversia combinațiilor complexe să nu fie prea mare, pentru a evita formarea unor structuri stabile (α - Al_2O_3 , spineli), situație în care oxidul de aluminiu se dizolvă greu în soluții alcaline.

Pentru ca temperatura de conversie termică a combinațiilor complexe să fie scăzută, este necesar ca liganzii și produșii de descompunere să fie ușor volatili. Astfel de liganzi pot fi anioni ai acizilor carboxilici: formiat, acetat, oxalat [207]. În ultimii ani au fost izolate și combinații complexe heteropolinucleare, care conțin anionul glioxilat:



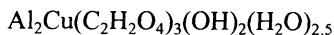
Prin conversia termică se obțin amestecuri de oxizi și oxizi micști, care întrunesc calitățile menționate mai sus [208-209].

Glioxilații heteropolinucleari se obțin în stare solidă, ca produși ai reacțiilor de oxidare în soluție a 1,2-etandiolului cu azotații metalici [206], conform ecuațiilor:



4.2.1. Obținerea și caracterizarea glioxilatului heteropolinuclear de Cu(II) și Al(III)

Pentru a stabili condițiile de realizare a peliculei de oxizi pe suportul metalic, s-a impus obținerea și caracterizarea glioxilatului heteropolinuclear de Cu(II)-Al(III). S-a ales raportul atomic Cu:Al = 1:2, același ca în aliajul Cu-Al folosit la obținerea cuprului Raney, pentru ca prin dizolvarea oxidului de aluminiu, să se obțină un strat cât mai afânat. Combinația complexă, glioxilatul cu formula de compoziție:



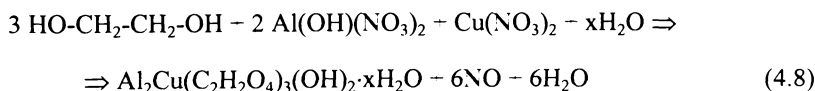
s-a obținut prin evaporarea până la sec, în sistem deschis, a soluției care conține:

- 0,02 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,
- 0,01 mol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$,
- 0,06 mol 1,2-etandiol,
- 20 mL apă distilată.

Pe parcursul încălzirii, în sistemul de reacție se formează acid azotic, rezultat al reacției de hidroliză și se degajă dioxid de azot. Încălzirea produsului obținut se continuă până când nu se mai sesizează degajarea unor vapori cu reacție acidă.

Produsul solid de culoare verde, obținut după evaporarea completă a amestecului reactant, s-a purificat prin refluxare cu un amestec acetonă-apă. După filtrare și spălare cu acetonă, produsul de reacție s-a menținut în atmosferă, la temperatura camerei, până la masă constantă. Randamentul reacției este practic 100 %.

Reacțiile care au loc în condițiile de lucru, redate simplificat, sunt:



Formula de compoziție am stabilit-o prin analiza elementară a produsului de reacție și prin titrarea redoxometrică cu permanganat de potasiu a dianionului glioxilat la dioxid de carbon, în mediu puternic acid (H_2SO_4):



Pentru caracterizarea combinației complexe heteropolinucleare, s-au înregistrat spectrele electronice și IR. Spectrele electronice au fost trasate la un spectrofotometru UV-VIS Carl Zeiss, cu oxidul de magneziu în calitate de standard. Înregistrarea spectrului IR în pastilă de bromură de potasiu s-a efectuat utilizând spectrofotometrul IR-75 Carl Zeiss.

De asemenea, s-a efectuat analiza termică diferențială a combinației complexe. Derivatogramele au fost înregistrate în domeniul 20-1000°C, cu ajutorul unui

derivatograf 1500D MOM Budapesta, în atmosferă de aer. Viteza de încălzire a fost de $12 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, iar ca standard s-a utilizat $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Spectrul electronic (fig.4.12) prezintă o bandă de absorbție largă cu maxim la $\approx 750 \text{ nm}$, datorat tranziției d-d pentru ionul Cu(II) pentacoordinat, în acord cu datele din literatură [210,211].

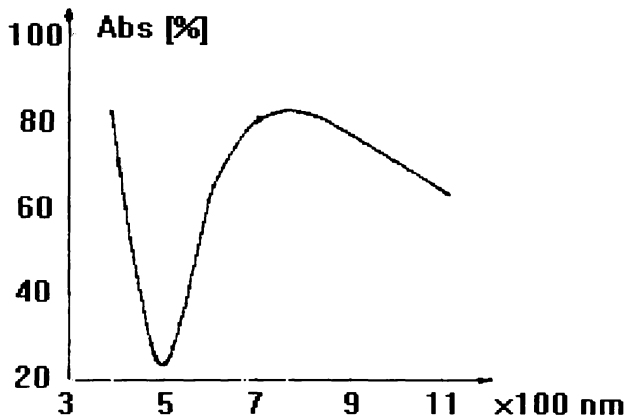


Fig.4.12. Spectrul electronic al combinației complexe.

În consecință, luând în considerare formula de compoziție și faptul că Al(III) este hexacoordinat, se propune formula de structură polinucleară redată în figura 4.13. În această formulare, dianionul glioxilat acționează ca ligand tetradentat în punte dublă.

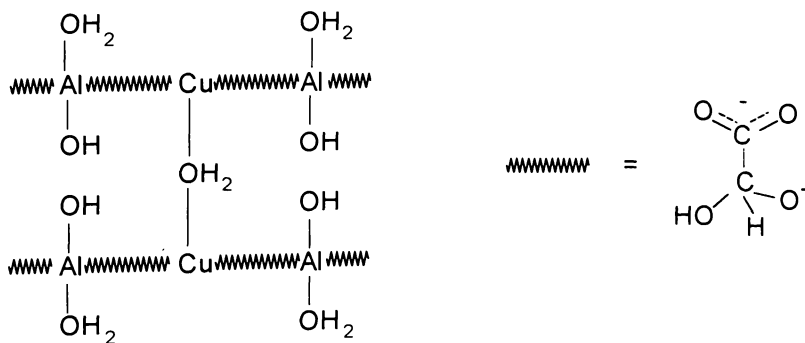


Fig.4.13. Formula de structură a glioxilatului heteropolinuclear.

Formula de structură propusă a fost confirmată prin analiza spectrului IR, datele fiind prezentate în tabelul 1.

Tabelul 4.2. Analiza spectrului IR al combinației complexe

Număr de undă [cm ⁻¹]	Atribuire	Număr de undă [cm ⁻¹]	Atribuire
3000-3600	$\nu(\text{OH}\dots\text{O})$	1080	$\nu(\text{C-OH})-\delta(\text{OH})$
2930	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$	1040	$\nu_{\text{s}}(\text{Al-OH})$
1627	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	940	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})-\delta(\text{OCO})$
1390	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	820	$\delta(\text{OCO})-\nu(\text{Al-O})$
1360	$\delta(\text{OH}^*)$	770	$\nu(\text{Al-OH})-\rho(\text{H}_2\text{O})$
1314	$\nu(\text{C-O})$	600	$\nu(\text{OH})-\rho(\text{H}_2\text{O})$
1140	$\delta(\text{Al-OH})$	480	deformare ciclu- $\delta(\text{OCO})-\delta(\text{Al}^{\text{VI}}-\text{O})$

Poziția benzilor în spectrul IR al glioxilatului heteropolinuclear de 2Al(III)-Cu(II)- 2Al(III) arată coordinarea la ionii metalici a celor trei liganzi: C₂H₂O₄²⁻, HO⁻ și H₂O.

Banda largă și intensă din domeniul 3000-3600 cm⁻¹ (cu maxim la 3400 cm⁻¹) este atribuită formării legăturilor de hidrogen între liganzi [212].

Spectrul acidului glioxilic prezintă un maxim la 1730 cm⁻¹ atribuit vibrației $\nu(\text{C=O})$. Prin complexare această bandă dispare și apar două benzi caracteristice coordinării grupei carboxilat $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ la 1627, respectiv ν_{s} la 1390 cm⁻¹ [213].

Coordinarea grupării formil hidratate și parțial deprotonate din dianionul glioxilat - (OCHOH) - este confirmată de prezența benzilor $\delta(\text{OH}^*)$, $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-OH})$, în acord cu datele din literatură [213,214].

Coordinarea grupei OH și a moleculelor de apă ca și în cazul altor compuși [215,216] se confirmă prin prezența și poziția benzilor $\delta(\text{Al-OH})$, $\nu_{\text{s}}(\text{Al-OH})$ și $\rho(\text{H}_2\text{O})$.

Trebuie remarcat faptul că din spectrul IR lipsește banda de la ~650 cm⁻¹, caracteristică Al(III) tetracoordinat [217]. În schimb banda de la 480 cm⁻¹ atestă prezența Al(III) hexacoordinat [215].

Se poate concluziona că analiza spectrului IR al glioxilatului de Cu(II)-2Al(III) susține formula de structură propusă (figura 4.13).

Din analiza evoluției curbelor termice (figura 4.14) se constată că pierderea în greutate are loc în mai multe etape. În intervalul de temperatură 50-250°C se pierde apa cu viteze diferite (curba TG), funcție de forma sub care este legată, însoțită pe curba DTA de un slab efect endoterm.

Întrucât temperatura până la care se obțin oxizi cu structură amorfă este limitată, s-a procedat la tratarea termică a complexului heteronuclear la temperaturile de 400; 600 și 800°C, timp de 30 minute. Probele obținute au fost supuse apoi analizei RXD.

Difractogramele au reliefat faptul că, proba tratată la 400°C, prezintă o structură amorfă, punându-se în evidență doar CuO slab cristalizat. Gradul de cristalinitate al CuO crește la proba tratată la 600°C, iar la 800°C sunt prezente liniile corespunzătoare formării spinelului CuAl₂O₄.

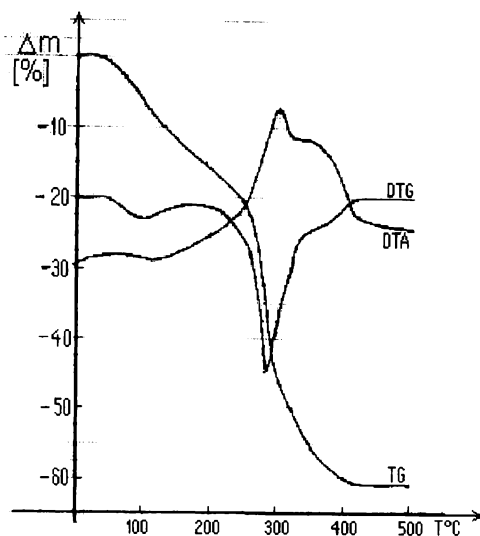


Fig.4.14. Derivatograma complexului Cu(II)-2Al(III)-glioixilat.

Drept urmare, se poate aprecia că, în condițiile obținerii peliculei oxidice, la 350°C, se formează un amestec de oxizi practic în stare amorfă, ceea ce facilitează ulterior atacul alcalin al oxidului de aluminiu.

4.2.2. Obținerea și comportarea electrochimică a catozilor scheletați

Complexul Cu(II)-2Al(III)-glioixilat s-a obținut direct pe un suport din oțel carbon, dintr-o soluție care conține:

- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 mol·L⁻¹,
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol·L⁻¹,
- 1,2-etandiol 0,5 mol·L⁻¹.

Ca solvent s-a utilizat acetona cu 10 % apă, pentru a facilita dizolvarea azotaților.

Electrodul de cupru scheletat, utilizat la trasarea curbelor de polarizare, a fost obținut astfel:

Suportul din oțel sub formă de disc cu diametrul de 15 mm, a fost decapat la cald în soluție de acid clorhidric 10 % timp de 15 minute, după care a fost spălat cu apă și acetonă. Soluția folosită pentru realizarea peliculei de oxizi s-a aplicat prin pensulare, apoi discul a fost ținut în aer pentru uscare. După operația de pensulare-uscarea, discul a fost introdus timp de 3 - 6 minute într-un cuptor la temperatura de 350°C pentru calcinare. Numărul de operații de pensulare-uscarea-calcinare s-a ales astfel încât să se

depună circa 10^{-4} mol $\text{Cu}\cdot\text{m}^{-2}$. În final, discul a fost menținut în cuptor 30 minute, la aceeași temperatură, pentru definitivarea descompunerii complexului la oxizi.

Pentru obținerea cuprului scheletat, discul pe care s-a depus stratul de oxizi a fost imersat timp de 60 minute în soluție de hidroxid de potasiu $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la temperatura de 60°C , după care s-a polarizat catodic timp de 15 minute la -1 V/ESC , în soluție proaspătă de hidroxid de potasiu $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Comportarea electrochimică a cuprului scheletat, obținut prin metoda descrisă mai sus, s-a studiat prin trasarea voltamogramelor catodice, folosind aceeași aparatură ca la punctul 4.1.1.

S-a trasat voltamograma ciclică pe electrodul scheletat, în soluție de hidroxid de potasiu $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, într-un domeniu de potențial cuprins între -1 și $-0,5\text{ V/ESC}$ (fig.4.15).

Voltamograma trasată, cea mai semnificativă la $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a fost asemănătoare celei obținute pe electrod din cupru Raney. Se poate trage astfel concluzia că și structura suprafețelor celor două tipuri de electrozi este asemănătoare. Este de așteptat prin urmare, ca și electrozii din cupru scheletat să prezinte o comportare electrochimică similară cu electrozii din cupru Raney față de reacția de degajare a hidrogenului și față de reacția de reducere a nitrobenzenului la anilină.

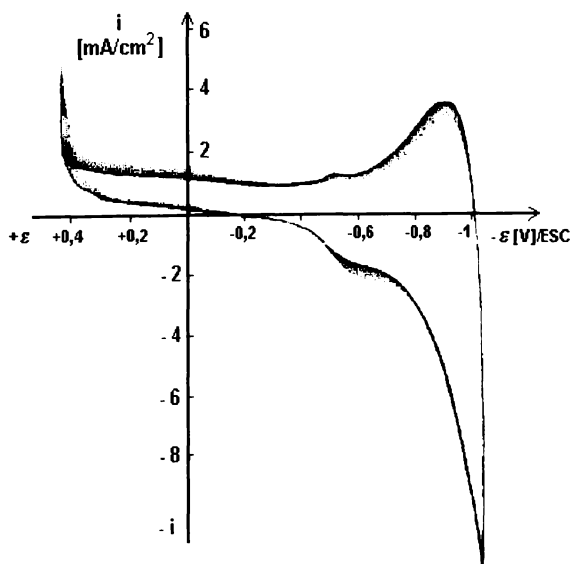


Fig.4.15. Voltamograma ciclică trasată pe electrodul de cupru scheletat, în soluție $\text{KOH } 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; contraelectrod: grafit; viteza de polarizare: $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Testarea proprietăților electrochimice ale catozilor din cupru scheletat față de reacția de degajare a hidrogenului, s-a făcut prin compararea curbelor de polarizare

catodică, înregistrate pe electrodul din cupru scheletat (fig.4.16, curba 1) și pe un electrod din platină lucioasă (curba 2), știut fiind faptul că pe platină, suprapotențialul de degajare a hidrogenului este foarte mic.

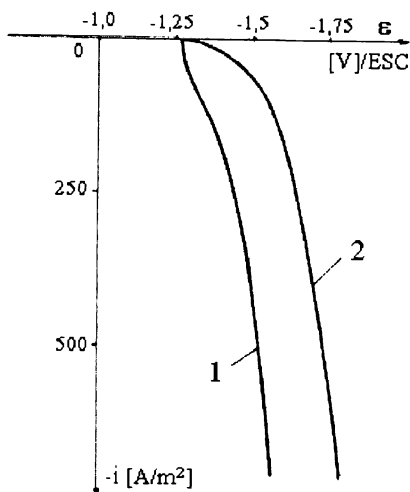


Fig. 4.16. Curbe de polarizare catodică în soluție de KOH 1 mol·L⁻¹;
 - contraelectrod: grafit; viteza de polarizare: 100 mV·s⁻¹;
 - electrod de lucru: 1 - cupru scheletat, 2 - platină lucioasă.

Se poate observa că în cazul electrodului de cupru scheletat, obținut folosind ca precursori combinații complexe heteronucleare, se înregistrează o depolarizare față de electrodul de platină lucioasă. De exemplu, la o densitate de curent de 500 A·m⁻², depolarizarea depășește 200 mV. Această comportare se datorește faptului că electrodul scheletat prezintă o suprafață reală mult mai mare decât suprafața geometrică.

Au fost trasate de asemenea voltamogramele liniare pe catod de cupru scheletat în soluție de Na₂SO₄ 1 mol·L⁻¹, acidulată cu acid sulfuric până la pH ≈ 5, fără adaos de nitrobenzen (figura 5.17, curba a) și cu adaos de nitrobenzen (curba b), comparativ cu voltamograma trasată pe cupru lucios în același electrolit suport fără nitrobenzen (curba c).

La adăugarea nitrobenzenului, pe electrodul de cupru scheletat, apare o depolarizare datorită desfășurării procesului de reducere catodică a nitrobenzenului la potențiale mai puțin negative decât potențialul la care are loc degajarea hidrogenului. Nu se obține un curent limită net pentru că procesul de reducere nu este controlat exclusiv de etapa de transport a moleculelor de nitrobenzen la catod. Pe de altă parte, reducerea nitrobenzenului poate avea loc și pe cale chimică, prin intermediul atomilor de hidrogen adsorbiți pe cuprul scheletat. De altfel, pe cuprul scheletat curba de polarizare corespunzătoare degajării hidrogenului (curba a) este deplasată spre valori mai pozitive decât curba degajării hidrogenului pe cupru lucios (curba c), datorită

măririi suprafeței reale, dar probabil și datorită unor efecte catalitice ale cuprului scheletat.

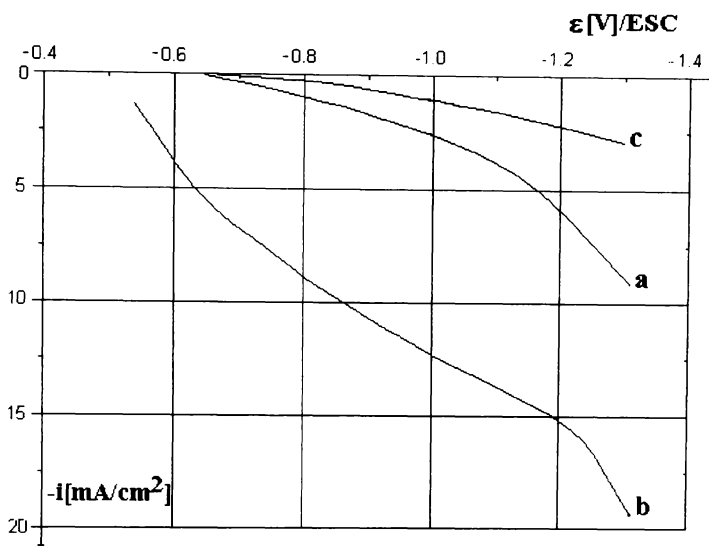


Fig. 4.17. Curbe de polarizare liniare:

- a. catod din cupru scheletat, soluție de sulfat de sodiu $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b. catod din cupru scheletat, soluție de sulfat de sodiu $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cu adaos de nitrobenzen; c. catod din cupru lucios, soluție de sulfat de sodiu $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.2.3. Electrosinteze preparative pe catozi din cupru scheletat

În sintezele preparative s-a folosit o celulă de electroliză necompartimentată confecționată dintr-un vas cilindric de sticlă cu diametrul interior de 40 mm și înălțimea de 80 mm. În calitate de catod s-a folosit un cilindru de oțel cu diametrul de 38 mm și înălțimea de 50 mm, pe care s-a realizat un strat de cupru scheletat, conform metodei descrise mai sus. S-a obținut astfel o suprafață activă de 60 cm^2 . Raportul dintre secțiunile geometrice ale electrozilor S_C/S_A a fost aproximativ 40.

Drept contraelectrod s-a folosit un fir de plumb cu diametrul de 1 mm, plasat în centrul catodului.

Ca electrolit suport s-au utilizat soluții de sulfat de sodiu cu concentrațiile de 5 și 10 %. Emulsionarea nitrobenzenului în soluția de electrolit s-a realizat cu ajutorul unui agitator magnetic.

După un timp de preelectroliză de 15 minute, necesar pentru formarea cuprului scheletat pe suprafața catodului, în soluția de electrolit (90 mL) s-au introdus 20 mL nitrobenzen și s-a electrolizat în diferite condiții. La terminarea electrolizei masa de reacție a fost filtrată, iar filtratul a fost separat în cele două faze: organică și apoasă. Conținutul de anilină al fazei organice s-a determinat gaz cromatografic. Au fost decelate și cantități reduse de 4-aminofenol, care se formează ca produs secundar.

Pentru a sesiza sensul în care diverși parametri influențează randamentul de curent pentru reducerea nitrobenzenului la anilină pe catozi din cupru scheletat, în reactor electrochimic necompartimentat, s-a aplicat metoda Plackett-Burman [218,219]. S-a ales matricea cea mai simplă cu 7 variabile pe două niveluri și 8 experimente (tabelul 4.3).

Tabelul 4.3. Matricea experimentelor.

Număr experiment	Variabile						
	A	B	C	D	E	F	G
1	+	-	+	-	-	-	-
2	-	-	+	+	-	-	-
3	-	-	+	+	+	-	-
4	+	-	-	+	-	-	-
5	-	+	-	-	+	-	+
6	+	-	-	-	-	-	-
7	+	-	-	+	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-

Variabilele alese sunt: densitatea de curent la catod, temperatura, cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză, materialul anodului și concentrația electrolitului, la care se adaugă încă două pseudo-variabile. Nivelurile adoptate pentru variabilele alese sunt redată în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4. Variabilele și nivelurile adoptate.

Nr. crt.	Variabila	Cod	Nivel	
			-	+
1	Densitate de curent [$A \cdot m^{-2}$]	A	100	400
2	Temperatura [$^{\circ}C$]	B	35	55
3	Cantitate de electricitate [C]	C	2000	6000
4	Materialul catodului	D	Pb	Pt
5	Concentrația electrolitului [%]	E	5	10
6	Pseudo-variabila 1	F	-	-
7	Pseudo-variabila 2	G	-	-

Rezultatele experimentelor sunt redată în tabelul 4.5. Acestea reprezintă randamentele de curent pentru formarea anilinei, în condițiile date de matricea experimentelor.

Tabelul 4.5. Randamentele de curent în anilină.

Nr. experiment	1	2	3	4	5	6	7	8
Rand. curent [%]	40,5	41,8	42,3	78,4	77,9	40,3	77,1	79,2

Valorile randamentelor de curent permit calcularea efectului variabilelor cu ajutorul relației (4.11):

$$E_A = \frac{R(+)}{4} - \frac{R(-)}{4} \quad (4.11)$$

în care primul termen $R(+)/4$ reprezintă media rezultatelor obținute pentru variabilele la nivelul superior, iar al doilea termen $R(-)/4$ este media rezultatelor obținute când variabilele sunt la nivelul inferior. Efectul variabilelor este redat în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6. Efectul variabilelor.

Variabila	A	B	C	D	E	F	G
Efectul variabilei	-1,23	-0,73	-36,9	+0,42	+0,3	-0,3	-0,57

Dispersia s^2 a valorilor experimentale ale randamentelor de curent se obțin din efectul pseudo-variabilelor:

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (E_i)^2 \quad (4.12)$$

în care n este numărul de pseudo-variabile, iar E_i este efectul pseudo-variabilelor.

Se obține valoarea $s^2 = 0,207$.

Prin urmare abaterea medie standard este $s = 0,455$.

Aplicarea testului t al lui Student se face prin raportarea efectului fiecărei variabile la abaterea medie standard. Valorile astfel obținute sunt redate în tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Testul t al lui Student.

Variabila	A	B	C	D	E	F	G
t	-2,7	-1,6	-80,5	-0,9	-0,6	-0,6	-1,2

Pentru matricea cu două pseudo-variabile valorile testului t mai mici decât 1,9 sunt ne semnificative, adică variabilele corespunzătoare acestor valori nu influențează prea mult randamentul de curent. Cu cât valorile lui t sunt mai mari cu atât influența variabilei respective este mai mare. Valoarea negativă obținută indică faptul că trecerea variabilei de pe nivelul inferior pe cel superior va duce la scăderea randamentului de curent.

Prin urmare, se poate aprecia că, dintre variabilele luate în considerare, concentrația electrolitului suport și materialul din care este confecționat anodul (plumb sau platină) nu influențează practic randamentul de curent. Temperatura, între nivelurile luate în considerare, are o slabă influență asupra randamentului de curent, tendința fiind ca la creșterea temperaturii, randamentul de curent să scadă.

Cea mai puternică influență asupra randamentului de curent o are cantitatea de electricitate trecută prin reactorul electrochimic. Creșterea cantității de electricitate, echivalentă cu mărirea duratei electrolizei galvanostatice, duce la acumularea anilinei

în electrolit, ceea ce are ca efect mărirea curentului limită de oxidare a acesteia și implicit, scăderea randamentului de curent în anilină.

Densitatea de curent la catod influențează de asemenea randamentul de curent în anilină. Mărirea densității de curent la care se conduce electroliza provoacă scăderea randamentului de curent în anilină, întrucât, la valori mari ale densității de curent, ponderea reacției de degajare a hidrogenului devine mai mare.

Prin urmare, la efectuarea unor experimente sistematice asupra reducerii catodice a nitrobenzenului la anilină este necesar să se urmărească parametrii: densitatea de curent la catod, temperatura și cantitatea de electricitate.

În vederea determinării condițiilor optime de efectuare a reducerii catodice a nitrobenzenului la anilină, au fost efectuate experimente în condițiile descrise anterior, utilizând ca electrolit suport soluția apoasă de sulfat de sodiu 10 % și anod din plumb. Rezultatele obținute sunt redată în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Rezultate experimentale obținute la reducerea nitrobenzenului la anilină.

Nr. crt.	Densitate de curent [A·m ⁻²]	Tensiune de lucru [V]	Cantitate de electricitate [C]	Temperatura [°C]	Randament de curent [%]
0	1	2	3	4	5
1	100	3,6	2000	25	67,1
2	200	4,5	2000	25	66,2
3	300	5,6	2000	25	65,4
4	400	6,4	2000	25	64,5
5	100	3,8	4000	25	63,3
6	200	4,6	4000	25	62,1
7	300	5,7	4000	25	61,0
8	400	6,6	4000	25	59,8
9	100	3,9	6000	25	36,9
10	200	4,8	6000	25	36,3
11	300	5,9	6000	25	35,8
12	400	7,0	6000	25	35,3
13	100	3,3	2000	35	79,2
14	200	4,2	2000	35	79,0
15	300	5,2	2000	35	78,7
16	400	6,1	2000	35	78,4
17	100	3,6	4000	35	70,5
18	200	4,5	4000	35	69,7
19	300	5,6	4000	35	68,9
20	400	6,2	4000	35	68,1
21	100	3,8	6000	35	42,3
22	200	4,7	6000	35	41,6

0	1	2	3	4	5
23	300	5,9	6000	35	41,0
24	400	6,5	6000	35	40,3
25	100	3,1	2000	45	80,5
26	200	3,9	2000	45	80,3
27	300	5,0	2000	45	80,1
28	400	5,9	2000	45	79,9
29	100	3,3	4000	45	69,1
30	200	4,3	4000	45	68,6
31	300	5,4	4000	45	68,0
32	400	6,1	4000	45	67,4
33	100	3,6	6000	45	48,8
34	200	4,5	6000	45	48,1
35	300	5,6	6000	45	47,6
36	400	6,2	6000	45	47,0
37	100	3,0	2000	55	77,9
38	200	3,7	2000	55	77,6
39	300	4,8	2000	55	77,4
40	400	5,6	2000	55	77,1
41	100	3,0	4000	55	65,3
42	200	4,1	4000	55	64,9
43	300	5,1	4000	55	64,5
44	400	5,8	4000	55	64,1
45	100	3,4	6000	55	41,8
46	200	4,3	6000	55	41,3
47	300	5,3	6000	55	40,9
48	400	6,0	6000	55	40,5

Utilizând un catod din cupru lucios, de aceeași formă și aceleași dimensiuni cu catodul din cupru scheletat, în aceleași condiții de lucru, randamentele de curent în anilină au fost foarte mici. Astfel, la o densitate de curent de $400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, la 45°C , la trecerea unei cantități de electricitate de 2000 C, randamentul de curent în anilină pe cupru lucios a fost de circa 5 %, în timp ce pe cupru scheletat a ajuns la 80 %. Acest salt al randamentului se datorește măririi suprafeței reale a catodului, dar probabil și datorită activității catalitice a cuprului scheletat.

Rezultatele experimentale confirmă faptul că mărirea densității de curent determină scăderea randamentului de curent, dar chiar la densitatea de curent cea mai mare la care s-a lucrat ($400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) - densitate aplicabilă și la nivel industrial - randamentele nu scad prea mult. De exemplu, la trecerea aceleiași cantități de electricitate (2000 C) și la aceeași temperatură (45°C), randamentul de curent scade de la 80,5 % la 79,9 %.

Se confirmă de asemenea influența cantității de electricitate asupra randamentului de curent. Aceasta limitează durata electrolizei până la anumite concentrații ale anilinei în faza organică.

Spre deosebire de primii doi parametri, așa cum rezultă din determinările experimentale, influența temperaturii este mult mai complexă, depășind "limitele" metodei Plackett-Burman.

În primul rând, creșterea temperaturii are o influență benefică asupra transferului compusului organic din faza organică în faza apoasă, în care se desfășoară procesul de reducere. De asemenea și solubilitatea nitrobenzenului în faza apoasă crește cu temperatura. Prin aceasta randamentul de curent în anilină ar trebui să crească cu creșterea temperaturii.

În al doilea rând, creșterea temperaturii duce la scăderea suprapotențialului de degajare a hidrogenului și a ponderii reacțiilor secundare ale anilinei și intermediarilor, ceea ce ar trebui să ducă la scăderea randamentului de curent.

La temperaturi apropiate de temperatura ambiantă, datele obținute sugerează faptul că etapa care controlează cinetica procesului catodic global este transferul interfazic al nitrobenzenului, mărirea temperaturii provocând creșterea randamentului de curent. La temperaturi mai ridicate, peste 45°C, randamentul de curent începe să scadă, deoarece începe să se manifeste influența negativă a scăderii suprapotențialului de degajare a hidrogenului și a creșterii ponderii reacțiilor secundare care au loc.

Rezultatele experimentale obținute demonstrează că reducerea catodică a nitrobenzenului la anilină poate fi efectuată în reactoare electrochimice necompartimentate, dar spre deosebire de oxidarea anodică a benzenului, stimularea selectivă a proceselor de electrod nu poate fi realizată doar prin adoptarea unui raport S_C/S_A mare. Din acest motiv se impune utilizarea catozilor schelețai, cu suprafața reală mult mai mare decât secțiunea geometrică, cu proprietăți catalitice față de reacția utilă.

CONCLUZII

1. Ca urmare a izbucnirii crizei energetice și de materii prime din anii 70', au fost impulsionate cercetările din domeniul sintezelor electrochimice organice, cu scopul de a elabora procedee electrochimice de sinteză, care să reprezinte o alternativă viabilă la procedeele chimice existente. Succese deosebite au fost înregistrate mai ales în dezvoltarea unor procedee de sinteză fină, care pe căi clasice se realizează cu mare dificultate.

2. În proiectarea reactoarelor electrochimice pentru sinteza organică s-a remarcat tendința de trecere de la construcții complicate la construcții mai simple. În multe cazuri, după lămurirea modului în care parametrii de lucru influențează procesele de electrod, s-a putut trece de la reactorul electrochimic cu spațiile electrodice separate la unul necompartimentat, beneficiind astfel de avantajele reactoarelor electrochimice necompartimentate.

3. Reactoarele electrochimice necompartimentate prezintă numeroase avantaje față de cele cu spațiile electrodice separate, cum sunt: simplitate constructivă și funcțională, posibilitatea asigurării unui regim hidrodinamic optim și relativ controlabil al soluției de electrolit, tensiune electrică mai mică datorită eliminării căderii de tensiune pe membrane sau diafragme. Consecința acestor avantaje este reducerea costurilor de investiție și a costurilor de exploatare.

4. Principalele condiții care trebuie îndeplinite pentru ca reactoarele electrochimice necompartimentate să poată fi utilizate în sinteza organică sunt următoarele:

- transformările pe care le suferă produșii utili pe contraelectrod să fie limitate,
- substratul organic (reactantul) și intermediarii să fie cât mai inactivi pe contraelectrod,
- produșii obținuți pe contraelectrod să fie inactivi pe electrodul de lucru,
- produșii utili obținuți să poată fi separați relativ ușor de produșii secundari și de mediul de reacție.

5. Date fiind avantajele reactoarelor electrochimice necompartimentate față de cele cu spațiile electrodice separate, am căutat să identificăm posibilitățile de extindere a utilizării reactoarelor electrochimice necompartimentate și în cazurile în care, în prezent, procesele electroorganice necesită separarea compartimentelor electrodice.

Am arătat că acest lucru este posibil principial prin stimularea sau inhibarea selectivă a proceselor care au loc la electrozi: pe electrodul de lucru să fie stimulată reacția de obținere a produsului util, iar pe contraelectrod - o altă reacție decât degradarea produsului util, a reactantului sau a intermediarilor formați în procesul util.

6. Stimularea selectivă a proceselor de electrod poate fi realizată mai ales prin polarizarea diferențiată a electrozilor reactorului electrochimic. Studiul curbelor de polarizare oferă informații asupra sensului în care trebuie polarizați electrodul de lucru și contraelectrodul, încât să fie stimulate selectiv procesele dorite. Practic, pentru stimularea diferențiată a proceselor de electrod într-un reactor electrochimic necompartimentat, se alege un raport potrivit între suprafața reală a electrodului de lucru și a contraelectrodului.

Ca procese test în studiul stimulării selective a proceselor de electrod s-au ales oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă și reducerea catodică a nitrobenzenului la anilină.

7. Oxidarea electrochimică a benzenului este un proces care, conform datelor disponibile în literatura de specialitate, are loc în reactoare electrochimice cu spațiile electrodice separate, întrucât p-benzochinona formată la anod poate fi redusă la catod, ceea ce ar duce la scăderea randamentului de curent în p-benzochinonă.

Principalele procese care pot avea loc la electroliza unei suspensii de benzen în soluție de acid sulfuric diluat, în reactoare electrochimice necompartimentate, sunt:

- la anod: oxidarea benzenului la p-benzochinonă, oxidarea hidrochinonei obținute la catod prin reducerea p-benzochinonei și degajarea oxigenului,
- la catod: reducerea p-benzochinonei la hidrochinonă și degajarea hidrogenului.

Prin urmare, pentru obținerea unor randamente de curent mari în p-benzochinonă, într-un reactor electrochimic necompartimentat, este necesar ca la anod să fie stimulat procesul de oxidare a benzenului la p-benzochinonă, în detrimentul degajării oxigenului, iar la catod să fie favorizată degajarea hidrogenului.

8. Din studiul curbelor de polarizare, trasate anodic pe electrod din dioxid de plumb, iar catodic pe electrod din plumb, în emulsie de benzen-soluție de acid sulfuric diluat, s-a demonstrat că, pentru stimularea la anod a procesului de formare a p-benzochinonei, este necesar să se lucreze la densități de curent reduse, iar la catod, sunt necesare densități de curent mai mari pentru stimularea degajării hidrogenului. Soluția adoptată pentru îndeplinirea acestor deziderate este echiparea reactorului electrochimic necompartimentat cu electrozi la care raportul dintre suprafața anodului și cea a catodului S_A/S_C este mare.

A fost dedusă o expresie a randamentului de curent instantaneu funcție de raportul S_A/S_C și de caracteristicile curbelor de polarizare.

9. Pentru a putea compara performanțele reactoarelor electrochimice necompartimentate folosite la oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă, cu cele obținute în reactoare cu spațiile electrodice separate și având în vedere neconcordanța rezultatelor publicate de diverși autori, au fost efectuate mai întâi sinteze preparative în reactoare necompartimentate. În acest scop au fost utilizate reactoare electrochimice echipate cu diafragme din azbest sau membrane schimbătoare de ioni de tip "Nafion", folosind electrozi confecționați din plumb.

În condițiile de lucru optime, randamentele de curent au fost de circa 40 %, în acord cu unele din datele prezentate în literatura de specialitate. Încercările de îmbunătățire a randamentului de curent prin folosirea emulgatorilor nu au avut efectele scontate, datorită dificultăților de separare a fazelor după efectuarea electrolizei.

10. Pe baza rezultatelor obținute a fost realizat un reactor electrochimic cu sarcina de 60 A, având compartimentele separate cu ajutorul unei membrane de tip "Nafion", în care procesul anodic de oxidare a benzenului la p-benzochinonă a fost cuplat cu procesul catodic de reducere a p-benzochinonei la hidrochinonă. Randamentul de curent pentru formarea p-benzochinonei a ajuns până la 40 %, în cazul în care durata electrolizei era limitată la obținerea unor concentrații de 15-20 g·L⁻¹ p-benzochinonă în faza organică.

11. La transpunerea în practică a conversiei anodice a benzenului la p-benzochinonă în reactoare cu compartimentele electrodice separate cu membrane sau diafragme, apar o serie de impedimente care au determinat ca procedeul să nu poată fi aplicat la nivel industrial. Utilizarea membranelor schimbătoare de ioni a dus la obținerea unor randamente de curent suficient de mari, dar prețul ridicat al acestora reprezintă un obstacol serios în calea aplicării la scară industrială. Pe de altă parte, rezistența mecanică a unor astfel de membrane nu este satisfăcătoare în condițiile unei circulații forțate a electrolizilor, necesară pentru menținerea în emulsie a fazei organice în faza acidă. De asemenea, trebuie ținut cont și de faptul că astfel de membrane, oricât ar fi de performante, introduc o cădere de tensiune pe rezistența proprie, care mărește tensiunea de lucru.

În cazul utilizării diaframelor din azbest, randamentele de curent sunt reduse, datorită separării parțiale a compartimentelor electrodice. De asemenea, există pericolul colmatării diafragmei cu rășinile formate la anod ca produși secundari, ceea ce duce la creșterea tensiunii de lucru și implicit la creșterea consumului specific de energie electrică pentru electroliză.

Acestea au fost cauzele care au determinat orientarea cercetărilor în direcția utilizării reactoarelor electrochimice necompartimentate în sinteza p-benzochinonei.

12. În vederea realizării oxidării anodice a benzenului, în laborator au fost realizate și testate mai multe tipuri de reactoare electrochimice necompartimentate, cum sunt: reactoare de tip vas cu agitare, reactoare paralelipipedice, reactoare tubulare, reactoare "sandwich".

13. Reactoarele electrochimice necompartimentate de tip vas cu agitare reprezintă una dintre cele mai simple soluții constructive. Acest tip de reactor a fost echipat cu anod din dioxid de plumb depus pe grafit și cu un catod din sârmă de oțel cu diverse diametre, astfel încât raportul S_A/S_C să fie cuprins între 1 și 25.

Urmărind evoluția randamentului de curent funcție de densitatea curentului anodic, se constată că la o densitate de curent de circa 500 A·m⁻², randamentele de

curent prezintă un maxim, care ajunge la 45 %. Contrar așteptărilor, la densități de curent mai mici, randamentele de curent scad. O explicație a acestor rezultate obținute ar fi faptul că, la densități reduse ale curentului anodic, la catod densitatea de curent nu este suficient de mare pentru ca reacția de reducere a p-benzochinonei la hidrochinonă să aibă o pondere neglijabilă.

La densități de curent mai mari decât $500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ randamentul de curent începe să scadă, întrucât crește ponderea reacției de degajare a oxigenului în defavoarea formării p-benzochinonei.

S-a observat că randamentul de curent în p-benzochinonă crește cu mărirea raportului S_A/S_C , ajungând la 45 % la un raport $S_A/S_C = 25$. Aceste valori ale randamentelor de curent sunt comparabile cu cele obținute în reactoare cu spații electrodice separate, dar în ceea ce privește concentrația p-benzochinonei din faza organică până la care se conduce electroliza, s-a constatat că randamentele de curent se mențin relativ mari până la concentrația de circa $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

14. În afara dioxidului de plumb, la confecționarea anozilor au fost testate și alte materiale: plumb, plumb aliat cu stibiu, pe care dioxidul de plumb se formează în timpul electrolizei. S-a încercat, de asemenea și utilizarea anozilor cu dimensiuni stabile pe bază de ruteniu. S-a constatat că pe plumb și plumb aliat cu stibiu se obțin randamente de curent în p-benzochinonă apropiate de cele obținute pe dioxid de plumb, în timp ce pe anozii cu dimensiuni stabile randamentele de curent au fost foarte mici. Prin urmare, pentru construcția anozilor utilizați la oxidarea benzenului se pot utiliza, pe lângă dioxid de plumb și plumbul, dar mai ales plumbul aliat cu stibiu, datorită calităților mecanice pe care le posedă.

15. Natura materialului catodului influențează ponderea reacțiilor catodice datorită suprapotențialului diferit de degajare a hidrogenului. Întrucât la catod se urmărește stimularea procesului de degajare a hidrogenului, pentru confecționarea catodilor ar trebui să se folosească materiale pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este redus. Experimental s-au testat platina, fierul, nichelul, cuprul și plumbul.

Desigur, cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul folosirii unui catod din platină, pe care suprapotențialul de degajare a hidrogenului este foarte mic. Dar la alegerea materialului catodului trebuie să se țină seama de accesibilitatea acestuia, de posibilitățile de prelucrare, precum și de rezistența la coroziune în mediul de reacție. La scară industrială nu este justificată folosirea platinei din punct de vedere economic, iar alte materiale, cum sunt fierul, nichelul și cuprul, prezintă dezavantajul de a se coroda în mediul de reacție, producând coroziune putând provoca o scădere accentuată a randamentului de curent.

În sinteza preparativă a p-benzochinonei în reactoare necompartimentate se recomandă utilizarea catodilor din plumb sau plumb aliat cu stibiu, chiar dacă randamentele de curent în p-benzochinonă sunt mai mici decât cele obținute în cazul

altor materiale testate drept catozi, datorită accesibilității plumbului și aliajelor sale, cât mai ales datorită rezistenței la coroziune în mediului de reacție.

16. Reactoarele electrochimice necompartimentate de tip vas cu agitare prezintă o serie de inconveniente, care se referă la neuniformitatea regimului de curgere a emulsiei și la distribuția neuniformă a curentului pe suprafața electrozilor. O distribuție neuniformă a curentului poate determina apariția pe suprafața electrozilor a unor zone în care reacția dorită poate fi inhibată datorită polarizării neadecvate. Aceste motive au determinat testarea unor reactoare electrochimice cu recirculare continuă a emulsiei benzen-soluție apoasă de acid sulfuric.

17. Reactoarele electrochimice paralelipipedice cu electrozi plan-paraleli prezintă avantajul unei distribuții relativ uniforme a densității de curent pe suprafața electrozilor, iar regimul hidrodinamic al emulsiei este controlabil. Dar într-un asemenea electrolizor, în general suprafețele electrozilor sunt egale. În acest caz cel mai simplu mijloc de a realiza suprafețe diferite este ecranarea unuia dintre electrozi.

Din multitudinea de posibilități constructive ale acestui tip de reactor electrochimic am testat câteva variante: reactorul cu electrozi plan-paraleli, la care catodul este ecranat cu o placă perforată din polietilenă și reactorul cu anodi plan-paraleli și catodul confecționat dintr-o placă de plumb decupată și ecranată astfel încât suprafața catodică să fie mult mai mică decât cea anodică. Rezultatele obținute cu aceste două tipuri de reactoare au fost modeste, randamentele de curent nedepășind 15 %. Principala cauză a randamentelor de curent în p-benzochinonă foarte scăzute este regimul hidrodinamic necorespunzător al emulsiei.

Pentru îmbunătățirea regimului hidrodinamic al electrolitului și menținerii benzenului în emulsie, în vecinătatea anozilor, în calitate de promotori statici de turbulență, au fost montați două plăci din polietilenă în care au fost practicate o serie de fante cu aripioare. Determinările experimentale cu reactorul electrochimic astfel modificat, au scos în evidență importanța regimului hidrodinamic al emulsiei atât la anod cât și la catod. Am constatat că cele mai bune rezultate se obțin în situația în care la anod regimul de curgere este cât mai turbulent, ceea ce favorizează etapa de transport a reactantului organic, iar la catod - cât mai puțin turbulent, pentru a limita viteza etapei de transport, prin difuziune sau convecție, a p-benzochinonei din emulsie la catod. Un regim hidrodinamic mai puțin turbulent la catod nu afectează "stabilitatea" membranei de gaz formată pe suprafața catodului, care împiedică accesul p-benzochinonei.

În condițiile unui regim hidrodinamic potrivit la anodi și la catod, randamentele de curent în p-benzochinonă au ajuns la circa 30 %.

18. În încercările de a satisface dezideratul unui raport S_A/S_C suficient de mare, concomitent cu asigurarea unor condiții hidrodinamice diferențiate la anod și la catod, au fost realizate și testate și reactoare electrochimice paralelipipedice prevăzute cu

electrozi cilindrici, dat fiind faptul că acest tip de electrozi asigură o suprafață activă mult mai mare, raportată la volumul reactorului, decât în cazul electrozilor plani.

Rezultatele obținute într-un reactor paralelipipedic echipat cu electrozi cilindrici cu diametre diferite, au fost relativ modeste, nedepășind 20 %. S-a confirmat astfel faptul că, pe lângă influența condițiilor hidrodinamice, trebuie luată în considerare și distribuția curentului pe suprafața electrozilor.

19. Pentru asigurarea unei construcții robuste a reactorului electrochimic, care să permită transpunerea la scara industrială, au fost testate și câteva reactoare tubulare, în care, pentru mărirea raportului S_A/S_C , a fost folosit un catod cu suprafața redusă, dar care permite trecerea unor curenți mari.

În reactoarele tubulare randamentele de curent în p-benzochinonă au fost sensibil îmbunătățite față de reactoarele necompartimentate tratate mai înainte, depășind 35 %, în aceleași condiții de lucru.

Chiar dacă reactoarele tubulare permit realizarea unor rapoarte S_A/S_C mari, este dificilă asigurarea unui regim hidrodinamic optim, întrucât, pe de o parte, menținerea benzenului în emulsie și procesul anodic solicită un regim de curgere turbulent, pe de altă parte, procesul catodic care trebuie stimulat, degajarea hidrogenului, este favorizat de un regim de curgere mai puțin turbulent.

20. Pentru realizarea unui reactor electrochimic eficient pentru oxidarea benzenului la p-benzochinonă, care să poată satisface condițiile optime referitoare la raportul S_A/S_C , regimul hidrodinamic și distribuția curentului, am experimentat câteva variante de reactor tip "sandwich". Reactoarele de acest tip, pe lângă avantajul volumului specific redus, permit realizarea unor rapoarte mari S_A/S_C , dar și a unui regim hidrodinamic potrivit scopului propus.

Trecerea de la reactoarele tubulare la cele de tip "sandwich" este motivată și de faptul că în reactoarele tubulare regimul de curgere nu este suficient de turbulent pentru menținerea benzenului în emulsie. În cazul reactoarelor "sandwich" însă, este dificil de uniformizat distribuția curentului.

După analizarea distribuției curentului pentru diferite geometrii ale electrozilor, am ales varianta unui reactor cu electrozi a căror configurație poate fi asimilată, la limită, cu un anod plan și catozi punctiformi uniform distribuiți. Un astfel de reactor a fost testat în laborator și brevetat pentru procese de oxidare a compușilor organici.

Intrucât la catod, în vederea stimulării degajării hidrogenului, este necesar să se lucreze la densități de curent foarte mari, este dificilă realizarea unor catozi cu secțiune redusă, deoarece căderile de tensiune ar fi foarte mari și ar apărea supraîncălziri locale. Pentru evitarea acestor efecte care se manifestă la trecerea unor curenți mari prin conductori de secțiune mică, am proiectat și realizat un catod la care aducerea curentului până la suprafața de lucru, de secțiune foarte mică, se face prin conductori cu secțiunea suficient de mare, astfel încât să fie evitate fenomenele nedo-rite semnalate mai sus, pentru cazul trecerii unor curenți mari prin secțiuni mici.

Anozii sunt confecționați dintr-o placă de plumb în care sunt practicate orificiile de curgere a electrolitului. Orificiile din placa anodică sunt astfel practicate, încât după montarea electrozilor să fie plasate între orificiile de curgere a electrolitului prin catod. Este favorizat astfel un regim turbulent de curgere, care menține benzenul în emulsie.

Am lucrat cu un asemenea electrolizor cu sarcina de 500 A, echipat cu 35 anozii (suprafața 0,7 m²) și 34 catozi (0,007 m²), raportul S_A/S_C fiind egal cu 100.

În determinările experimentale, s-a urmărit randamentul de curent în p-benzochinonă funcție de următorii parametri: raport volumetric fază organică/fază acidă, densitate de curent la anod, precum și cantitatea de electricitate trecută prin reactorul electrochimic. Rezultatele determinărilor experimentale au dus la concluzia că densitatea de curent optimă la anod este de aproximativ 500 A·m⁻², la care randamentul de curent a ajuns la 50 %. Ca și la alte tipuri de electrolizoare testate în laborator, concentrația finală a p-benzochinonei, până la care electroliza se desfășoară cu asemenea randamente, acceptabile practic, este de aproximativ 20 g·L⁻¹. De asemenea, tensiunea de lucru este redusă, întrucât distanța dintre electrozi este mică.

Față de alte tipuri de electrolizoare testate, reactorul "sandwich" prezintă avantajul unor performanțe superioare, consecința unei distribuții uniforme a densității de curent la anod, a unui raport S_A/S_C suficient de mare și a unui regim turbulent de curgere a electrolitului, care nu permite separarea fazelor.

21. Pentru validarea datelor experimentale s-a utilizat o "rețea neurală artificială", pentru care variabilele de intrare au fost densitatea de curent, raportul volumetric al fazelor și concentrația p-benzochinonei în faza organică, iar variabila de ieșire a fost valoarea experimentală a randamentului de curent. S-a constatat că există o bună concordanță între rezultatele experimentale și cele calculate, eroarea fiind sub 8 %. Reproducerea cu eroare mică a rezultatelor experimentale conduce la prezumția unei reproductibilități experimentale bune.

22. Reducerea catodică a nitrobenzenului la anilină este de asemenea un proces care este realizat, până în prezent, doar în reactoare electrochimice cu spațiile electrodice separate, deoarece anilina formată la catod poate accede la anod, prin convecție sau difuziune, unde participă la diverse reacții secundare, direct pe electrod sau în masa electrolitului.

Curbele de polarizare analizate arată că, pentru a putea folosi reactoare electrochimice necompartimentate este necesar ca la catod să fie stimulat procesul util de reducere a nitrobenzenului la anilină, în detrimentul degajării hidrogenului, iar la anod să fie stimulat degajarea oxigenului.

23. Determinările preliminare au arătat că numai asigurarea unui raport S_C/S_A mare, într-un reactor electrochimic necompartimentat, nu este suficientă pentru obținerea unor randamente de curent în anilină semnificative. Valorile mici ale randamentului de curent în anilină se datoresc faptului că, la reducerea nitrobenzenului la anilină, curentul limită este foarte mic, iar pentru obținerea unor randamente de

curent acceptabile ar fi necesar ca la catod să se lucreze la densități de curent foarte mici, la care procesul de reducere ar deveni neeconomic. Pentru evitarea acestui impas am propus utilizarea în calitate de catodi a unor materiale cu suprafața specifică foarte mare și care să prezinte eventual activitate catalitică față de reacția utilă. Pe astfel de catodi, densitatea de curent reală este mult mai mică decât densitatea de curent aparentă, raportată la secțiunea geometrică a electrozilor.

24. Cunoscută fiind activitatea catalitică a cuprului Raney în reacția de reducere chimică a nitrobenzenului cu hidrogen molecular la anilină, am testat cuprul Raney ca și catod, în reactoare electrochimice necompartimentate. Curbele de polarizare trasate pe cupru lucios și cupru Raney au scos în evidență faptul că pe cupru Raney procesul de reducere a nitrobenzenului la anilină este intensificat. Electrosintezele preparative efectuate au condus la obținerea unor randamente de curent în anilină, care au ajuns până la 64 %, suficient de mari pentru a fi luate în considerare la realizarea unui proces electrochimic de obținere a anilinei.

25. Intrucât obținerea catozilor din cupru Raney, plecând de la aliajul cupru-aluminiu, prezintă dificultăți, mai ales de natură mecanică, am adoptat soluția realizării unei pelicule de cupru scheletat pe un suport metalic (oțel carbon). În acest scop, pe suportul metalic s-a depus un strat de oxid de cupru (II) și oxid de aluminiu (III) prin descompunerea termică a unor combinații complexe heteropolinucleare, generate *in situ* pe suprafața suportului, dintr-o soluție de azotat de cupru (II), azotat de aluminiu (III) și etilenglicol în acetonă cu 10 % apă. Ulterior s-a procedat la dizolvarea oxidului de aluminiu (III) din stratul de oxizi, prin atac alcalin la cald. La polarizarea catodică a electrodului astfel obținut, oxidul de cupru (II) rămas pe suprafața suportului se reduce la cupru scheletat cu suprafața specifică foarte mare.

26. Metoda descompunerii termice a combinațiilor complexe heteropolinucleare prezintă următoarele avantaje: realizarea unei distribuții uniforme a oxizilor, temperatură de conversie relativ redusă, granulație fină, suprafața specifică foarte mare. Este foarte important ca temperatura de conversie să nu fie prea mare, pentru a evita formarea unor structuri stabile, din care oxidul de aluminiu se dizolvă greu. Analiza termică a combinațiilor complexe a arătat că o temperatură de 350°C este suficientă pentru obținerea stratului de oxizi.

26. Curbele de polarizare trasate pe catod din cupru scheletat, obținut prin descompunerea termică a combinațiilor complexe, au arătat că reducerea catodică a nitrobenzenului are loc la potențiale mai puțin negative decât potențialele la care are loc degajarea hidrogenului. Nu s-a obținut un curent limită net pentru că procesul nu este controlat exclusiv de etapa de transport a nitrobenzenului la catod.

27. Pentru a sesiza sensul în care diverși parametri influențează randamentul de curent în anilină, pe catodi din cupru scheletat într-un reactor electrochimic necompar-

timentat, am aplicat metoda Plackett-Burman, alegând matricea cea mai simplă, cu șapte variabile pe două niveluri și opt experimente. Variabilele alese sunt: densitatea de curent la catod, temperatura, cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză, materialul anodului și concentrația electrolitului suport, la care se adaugă și două pseudo-variabile.

Pe baza metodei Plackett-Burman, am apreciat că, dintre variabilele luate în considerare, concentrația electrolitului suport și materialul din care este confecționat anodul nu influențează practic randamentul de curent în anilină. Temperatura, între nivelurile luate în considerare, are o slabă influență asupra randamentului de curent.

Cea mai puternică influență asupra randamentului de curent o are cantitatea de electricitate trecută prin reactorul electrochimic, creșterea cantității de electricitate ducând la scăderea randamentului de curent. Prin urmare, durata electrolizei este limitată de obținerea unor randamente de curent convenabile.

Densitatea de curent la catod influențează de asemenea randamentul de curent în anilină, întrucât la densități de curent mari crește ponderea reacției de degajare a hidrogenului.

28. În vederea determinării condițiilor optime ale reducerii catodice a nitrobenzenului la anilină, au fost efectuate sinteze preparative sistematice, utilizând ca electrolit suport o soluție apoasă de sulfat de sodiu 10 %. Rezultatele obținute confirmă influența densității de curent catodic și a cantității de electricitate asupra eficienței procesului. În condițiile de lucru optime (densitate de curent la catod $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, temperatura de 45°C , cantitatea de electricitate de 2000 C), randamentul de curent a depășit 80 %, dar chiar la densitatea de curent cea mai mare la care s-a lucrat ($400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), densitate aplicabilă industrial, randamentul de curent nu a scăzut prea mult sub 80 %.

29. Determinările experimentale în reactorul electrochimic necompartimentat au scos în evidență faptul că temperatura are o influență complexă, care nu poate fi complet caracterizată prin metoda Plackett-Burman.

Creșterea temperaturii are o influență benefică asupra transferului compusului organic din faza organică în faza apoasă, în care are loc procesul de reducere. De asemenea, solubilitatea nitrobenzenului în faza apoasă crește cu temperatura. Acestea ar trebui să ducă la mărirea randamentului de curent în anilină. Dar creșterea temperaturii duce și la scăderea suprapotențialului de degajare a hidrogenului și la creșterea vitezei reacțiilor secundare ale anilinei și intermediarilor, ceea ce ar trebui să ducă la scăderea randamentului de curent.

Suprapunerea acestor efecte duce la obținerea unor valori maxime ale randamentelor de curent, în intervalul de temperatură de $35 - 45^\circ\text{C}$.

30. Rezultatele experimentale obținute demonstrează posibilitatea efectuării oxidării anodice a benzenului la p-benzochinonă și a reducerii catodice a nitrobenzenului la anilină în reactoare electrochimice necompartimentate, beneficiind astfel de avantajele acestora față de reactoarele cu spațiile electrodice separate.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Chaussard, *L'Act. Chim.*, 11, 29(1982).
2. A.K. Vijn, B.E. Conway, *Chem. Rev.*, 67, 623(1967).
3. F. Haber, *Zeitschr. Elektrochem.*, 22, 506(1898).
4. M.R. Rifi, F.H. Covitz, "Introduction to Organic Electrochemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 1974, p.1.
5. F. Fichter, "Organische Elektrochemie", Steinkopf Verlag, Dresden, Leipzig, 1942.
6. R. Janson, *Chem. Eng. News.*, 62, 43(1984).
7. L. Oniciu, C. Oniciu, *Rev. Chim.*, 33, 968(1982).
8. M.M. Baizer, *Pure Appl. Chem.*, 58, 889(1986).
9. M. Gans, *Hydrocarbon Process*, 55, 145 (1976).
10. R.P. Quелlette, I.A. King, S.R. Cheremisinoff, "Electrotechnology", vol.1, Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 1978, p.218.
11. K. Park, P.N. Pintauro, M.M. Baizer, N. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1850(1985).
12. P.N. Pintauro, J.R. Bontha, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 799(1991).
13. H.W. Haines, *Ind. Eng. Chem.*, 54, 23(1962).
14. M.Y. Fioshin, *Elektrokhimiya*, 13, 3(1977).
15. J. Fisher, T. Lehmann, E. Heitz, *J. Appl. Electrochem.*, 11, 743(1981).
16. P. Gallone, L. Giufre, G. Modico, *Electrochim. Acta*, 28, 1299(1983).
17. T. Berzins, *The Electrochemical Society Fall Meeting*, 10-14 oct 1977, Atlanta-Georgia.
18. J.O'M. Bockris, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", vol.2. Plenum Press", New York, London, 1980, p.27.
19. G. Cauquis, D. Serve, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 302 (1966).
20. K. Sasaki, H. Ohishi, *Electrochim. Acta*, 17, 2391 (1972).
21. L. Ebersson, K. Nyberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1686 (1966).
22. L. Ebersson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 4669 (1967).
23. L. Ebersson, K. Nyberg, *Tetrahedron Lett.*, 2389 (1966).
24. K. Koyama, T. Susuki, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Lett.*, 627(1965).
25. K. Koyama, T. Susuki, S. Tsutsumi, *Tetrahedron*, 23, 2675(1965).
26. S.D. Ross, M. Finkelstein, R.C. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 4139(1964).
27. S.D. Ross, M. Finkelstein, R.C. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 2745(1966).
28. S.D. Ross, M. Finkelstein, R.C. Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 4088(1967).
29. P.H. Reichenbacher, M.D. Morris, P.S. Skell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 3482 (1968).
30. A. Bewick, G.J. Edwards, J.M. Mellor, *Electrochim. Acta*, 21, 1101(1976).
31. A. Bewick, G.J. Edwards, J.M. Mellor, *Tetrahedron Letters*, 4685(1975).
32. L. Ebersson, K. Nyberg, *Acta. Chem. Scand.*, 18, 1567 (1964).
33. K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1609(1970).
34. C. Oloman, *J. Appl. Electrochem.*, 10, 553(1980).
35. F. Bub, K. Wisser, W.J. Lorenz, W. Heimann, *Ber. Buns.*, 77, 823 (1973).
36. M. Gattrell, D.W. Kirk, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2736 (1992).

37. G.A. Kokarev, M.Y. Fioshin, E.V. Gromova, A.T. Sorokovyh, *Elektrokhimiya*, 27, 1380 (1981).
38. G.A. Bhat, *Tetrahedron Lett.*, 3097 (1979).
39. J.W. Loveland, G.R. Dimeles, *Anal. Chem.*, 33, 1196 (1961).
40. R. Ramaswamy, M.S. Venkatachalapathy, H.V.K. Udupa, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 202 (1963).
41. A. Kunai, K. Hatoh, Y. Hirano, J. Haroda, K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 1717 (1985).
42. J.S. Clarke, R.E. Ehigamusoe, A.T. Kuhn, *J. Electroanal. Chem.*, 70, 333 (1976).
43. F. Fichter, R. Stoker, *Chem. Ber.*, 47, 2003 (1914).
44. Brevet Marea Britanie 430.572/1933; *Chem. Zent.*, (I), 180 (1936).
45. K.S. Udupa, G.S. Subramanian, H.V.K. Udupa, *Bull. Acad. Pol.*, IX, 45 (1961).
46. J.L. Fitzjohn, *Chem. Eng. Progr.*, 71(2), 85 (1975).
47. M. Fremery, H. Höver, G. Schwarzlose, *Chem. Ing. Techn.*, 46, 635 (1974).
48. Brevet SUA 3758391, 3758392/1973.
49. Brevet Marea Britanie 1377681/1974.
50. Brevet URSS 316326/1973.
51. Brevet Germania 2221691/1972.
52. F. Goodridge, E.O. Umeh, *Electrochim. Acta*, 20, 991 (1975).
53. J.P. Carr, N.A. Hampson, *Chem. Rev.*, 72, 679 (1972).
54. J.A. Duisman, W.F. Giauque, *J. Phys. Chem.*, 72, 562 (1968).
55. N.E. Bagshaw, R.L. Clarke, B.H. Halliwell, *J. Appl. Chem.*, 16, 180 (1966).
56. V.A. Kirkinsky, *Zh. Neorg. Khim.*, 10, 1966 (1965).
57. W. Mindt, *J. Electrochem.*, 117, 6 (1970).
58. A.T. Kuhn, "The Electrochemistry of Lead", Academic Press, London, New York, 1979, p.3.
59. D. Pavlov, *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 71, 398 (1967).
60. D. Pavlov, *Electrochim. Acta*, 13, 2051 (1968).
61. M. Pourbaix, "Atlas d'échilibre électrochimiques", Gauthier-Villars, Paris, 1963, p.485.
62. M.A. Loshkarev, B.I. Tomilov, *Zh. Fiz. Khim.*, 26, 132 (1962).
63. B.R. Eggins, J.Q. Chambers, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 186 (1970).
64. H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 11, 283 (1957).
65. P.J. Elving, J.T. Leone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1021 (1958).
66. W. Schmickler, *Ber. Bunsen. Ges. Phys. Chem.*, 92, 1203 (1988).
67. A. Vincenz-Chodkowska, Z.R. Grabovsky, *Electrochim. Acta*, 9, 789 (1964).
68. J. Perichon, R. Buvet, *Electrochim. Acta*, 9, 567 (1964).
69. I.M. Kolthoff, T.B. Reddy, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 980 (1961).
70. L.E. Ebersson, N.L. Weinberg, *Chem. Ing. News.*, 49, 40 (1971).
71. E.J. Hart, S. Gordon, E.M. Fielden, *J. Phys. Chem.*, 70, 150 (1966).
72. H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 13, 249 (1959).
73. L. Oniciu, I.A. Silberg, F. Ciomoş, *Rev. Chim.*, 36, 406 (1985).
74. J. Marquez, D.A. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, 10, 567 (1980).

- 75.K.Jayaraman, K.S.Udupa, H.V.K.Udupa, *Trans. SAEST*, 12, 143 (1977).
- 76.K.Swaminathan, P.N.Anantaharaman, G.S.Subramanian, H.V.K.Udupa, *Indian J.Technol.*, 9, 330 (1971).
- 77.A.Pourassamy, P.N.Anantaharaman, G.S.Subramanian, H.V.K.Udupa, *Proc. 14-th Seminar on Electrochemistry*, Karaikudi, India, 1973, vol.2-6.
78. P.N.Anantharaman, H.V.K.Udupa, *Trans.SAEST*, 15, 41 (1980).
- 79.P.N.Anantaharaman, H.V.K.Udupa, *J.Electrochem.Soc.India*, 27, 217 (1978).
- 80.F.Goodridge, K.C.Nath, *Electrochim.Acta*, 20, 685 (1975).
- 81.P.N.Anantaharaman, H.V.K.Udupa, *Indian J. Technol.*, 15, 122 (1977).
- 82.M.J.Allen, "Organic Electrode Processes", Izd.Chim.Literatury, Leningrad, 1961, p.65.
- 83.H.Sayo, T.Tsukitani, M.Masui, *Tetrahedron*, 24, 1717 (1968).
- 84.Y.B.Vassiliev, V.S.Bagotzky, O.A.Kazova, N.N.Krasnova, T.A.Sergheeva, V.Bogdanovich, *Electrochim.Acta*, 26, 545 (1981).
- 85.L.H.Piette, P.Ludwig, R.N.Adams, *J.Amer.Chem.Soc.*, 83, 3909 (1961); 84, 4212 (1962).
- 86.H.Sadek, B.A.Abd-El-Nabey, *Electrochim.Acta*, 17, 511 (1972).
- 87.M.Heyrovsky, S.Varicka, L.Holleck, B.Kastening, *J.Electroanal.Chem.*, 26, 399 (1970).
- 88.Y.B.Vassiliev, V.S.Bagotzky, O.A.Kazova, T.N.Yastrebova, T.A.Sergheeva, *Electrochim.Acta*, 26, 563 (1981).
- 89.G.Horany, G.Vertes, *J.Electroanal.Chem.*, 43, 441 (1973).
- 90.L.N.Nekrasov, B.G.Podlibner, *Elektrokhimiya*, 6, 218 (1970).
- 91.H.Sadek, B.A.Abd-El-Nabey, *Electrochim.Acta*, 17, 2065 (1972).
- 92.V.Kemula, Y.Lipkovsky, M.Kalinovsky, *Elektrokhimiya*, 6, 500 (1970).
- 93.P.Poullen, A.M.Martre, P.Martinet, *Electrochim.Acta*, 27, 853 (1982).
- 94.H.Sadek, B.A.Abd-El-Nabey, *Electrochim.Acta*, 16, 739 (1971).
- 95.S.B.Sayarh, A.M.Martre, G.Mousset, P.Poullen, *Electrochim. Acta*, 28, 1105 (1983).
- 96.S.B.Sayarh, P.Poullen, A.M.Martre, P.Martinet, *Electrochim.Acta*, 28, 627 (1983).
- 97.J.Marquez, D.Pletcher, *Electrochim.Acta*, 26, 1751 (1981).
- 98.M.Olea, L.Oniciu, G.Petran, *Conferința de Chimie și Inginerie Chimică*, București, 1995, p.270.
- 99.F.Goodridge, M.A.Hamilton, *Electrochim.Acta*, 25, 481 (1980).
- 100.K.Swaminathan, P.N.Anantaharaman, G.S.Subramanian, *J.Appl.Electrochem.*, 2, 169 (1972).
- 101.A.Pourassamy, P.N.Anantaharaman, G.S.Subramanian, H.V.K.Udupa, *Proc. 13-th Seminar on Electrochemistry*, Karaikudi, India, 1972, Vol.2-2.
- 102.P.N.Anantharaman, H.V.K.Udupa, *Trans.SAEST*, 13, 129 (1979).
- 103.P.Subbiah, G.S.Subramanian, H.V.K.Udupa, *Electrochim.Acta*, 7, 863 (1966).
- 104.P.Subbiah, G.S.Subramanian, H.V.K.Udupa, *Bull.Pol.Acad.Sci.-Chem.*, 14, 836 (1966).

- 105.P.Thirunavukkarasu, G.S.Subramanian, H.V.K.Udupa, Proc. 13-th Seminar on Electrochemistry, Karaikudi, India, 1972, Vol.2-5.
- 106.S.Chidambaram, M.S.V.Pathy, H.V.K.Udupa, *Bull.Pol.Acad.Sci.-Chem.*, 20, 39 (1972).
- 107.A.Pourassamy, P.N.Anantahraman, G.S.Subramanian, H.V.K.Udupa, Proc. 14-th Seminar on Electrochemistry, Karaikudi, India, 1973, Vol.2-6.
- 108.R.Kanakam, A.P.Shakunthala, S.Chindambaram, M.S.V.Pathy, H.V.K.Udupa, *Electrochim.Acta*, 16, 423 (1971).
- 109.K.Srinivasan, S.Chindambaram, M.S.V.Pathy, H.V.K.Udupa, Proc. 2-nd International Symposium on Industrial and Oriented Basic Electrochemistry, Madras, India, 1980, Vol.2-12.
- 110.C.Ravichandran, C.Chellammal, P.N.Anantharaman, *J.Appl.Electrochem.*, 19, 465 (1989).
- 111.C.Ravichandran, M.Noel, P.N.Anantharaman, , *J.Appl.Electrochem.*, 24, 965 (1994).
- 112.C.Ravichandran, M.Noel, P.N.Anantharaman, , *J.Appl.Electrochem.*, 24, 1256 (1994).
- 113.D.Vasudevan, C.Chellammal, P.N.Anantharaman, *J.Appl.Electrochem.*, 21, 839 (1991).
- 114.A.P.Rudenco, M.Y.Zarubin, N.S.Barsheva, F.Pragst, *Electrochim.Acta*, 28, 317 (1983).
- 115.O.Huynh Thi, M.Lamache, D.Bauer, *Electrochim.Acta*, 22, 33 (1981).
- 116.C.E.Alciauri, C.M.Marschoff, *Electrochim.Acta*, 25, 353 (1980).
- 117.M.V.Yarosh, *Elektrokhimiya*, 26, 1167 (1990).
- 118.G.Bidan, M.Genies, R.Renaud, *Electrochim.Acta*, 26, 275 (1981).
- 119.A.Merz, *Electrochim.Acta*, 22, 1271 (1977).
- 120.A.P.Tomilov, *Zh.Obshch.Khim.*, 43, 2792 (1973).
- 121.Brevet Germania 3.018.844/1980.
- 122.Brevet SUA 4.478.694/1984.
- 123.H.P.Boehm, E.Diehl, W.Heck, R.Sappok, *Angew.Chem.*, 79, 42 (1964).
- 124.I.Rădoi, C.Daminescu, G.Musca, N.Vaszilcsin, Z.Popa, *Rev.Chim.*, 40, 202 (1989).
- 125.Brevet SUA 4.517.062/1985.
- 126.N.Vaszilcsin, C.Daminescu, I.Rădoi, *Rev.Chim.*, 45, 22 (1994).
- 127.E.A.Casanova, M.C.Dutton, D.J.Kalota, J.H.Wagenknecht, *J.Electrochem.Soc.*, 140, 2565 (1993).
- 128.E.A.Casanova, M.C.Dutton, D.J.Kalota, J.H.Wagenknecht, *J.Appl.Electrochem.*, 25, 479 (1995).
- 129.T.Tissot, H.Do Duc, O.John., *J.Appl.Electrochem.*, 11, 473 (1981).
- 130.V.Krishnan, A.Muthukumar, H.V.K.Udupa, *Trans. SAEST*, 14, 39 (1979).
- 131.F.B.Thomas, P.A.Ramachadran, M.P.Dudukovic, R.E.W.Jansson, *J.Appl. Electrochem.*, 19, 856 (1989).
- 132.E.Popovici, S.Ifrim, M.Crueanu, *Rev.Chim.*, 38, 174 (1987).

- 133.S.Ifrim, C.Luchian, M.Cruceanu, *Bul.Inst.Politehn.Iași-Chimie*, 23, 98 (1987).
- 134.J.F.Fauvarque, A.Jutand, M.François, *J.Appl.Electrochem.*, 18, 109 (1988).
- 135.J.Alamelu, K.S.Latitha, M.S.V.Pathy, H.V.K.Udupa, *Proc. 12-th Seminar on Electrochemistry*, Karaikudi, India, 1972, p.13.
- 136.G.A.Tedoradze, *Itogy Nauky Techn.- Elektrokimiya*, 32, 100 (1991).
- 137.B Chang, H.Yanase, K.Nakanishi, N.Watanabe, *Electrochim.Acta*, 16, 1179 (1971).
- 138.Y.B.Vassiliev, V.S.Bagotzky, E.P.Kovsman, V.A.Ginberg, L.S.Kanevsky, V.R.Polischyuk, *Electrochim.Acta*, 27, 919 și 929 (1982).
- 139.Y.B.Vassiliev, E.P.Kovsman, G.N.Freidlin, *Electrochim.Acta*, 27, 937 și 953 (1982).
- 140.L.Eberson, *Electrochim.Acta*, 12, 1473 (1967).
- 141.A.K.Vijh, B.E.Conway, *Chem.Rev.*, 67, 623 (1967).
- 142.A.N.Frumkin, Y.B.Vassiliev, "Uspehy elektrokimiya organicheskyyh soedineniy", Editura Nauka, Moscova, 1966, p.272.
- 143.M.Kellinger, I.Rădoi, N.Vaszilcsin, I.Gross, G.Bocea, C.Coman, *Simpozion de Electrochimie Aplicată, ediția a II-a*, Timișoara, 4-5 Octombrie 1985, vol.II, p.454.
- 144.V.G.Gurjar, *J.Appl.Electrochem.*, 8, 207 (1978).
- 145.F.Beck, *Electrochim.Acta*, 18, 359 (1973).
- 146.N.L.Weinberg, "Technique of Electroorganic Synthesis", Volumul I, Wiley-Interscience Publication, New York, London, 1974, p.135.
- 147.M.Amjad, D.Pletcher, C.Smith, *J.Electrochem.Soc.*, 124, 203 (1977).
- 148.B.S.Remonov, I.A.Arvtzkaya, M.Y.Fioshin, *Elektrokimiya*, 16, 723 (1980); 16, 877 (1980) și 17, 1547 (1981).
- 149.K.I.Kristschenko, *Chim.Prom.*, 45, 496 (1969).
- 150.I.Rădoi, I.Țăranu, *Rev.Chim.*, 44, 1034 (1993).
- 151.I.Țăranu, G.Făgădar, I.Rădoi, N.Vaszilcsin, *Simp.II Apl.Calc.Chim.*, Timișoara, Noiembrie 1993, p.59.
- 152.P.Cox, D.Pletcher, *J.Appl.Electrochem.*, 21, 207 (1991).
- 153.D.A.White, *J.Electrochem.Soc.*, 124, 1177 (1977).
- 154.R.E.W.Jansson, N.R.Tomov, *Electrochim.Acta*, 25, 497 (1980).
- 155.R.A.Benkese, E.Kaiser, *J.Amer.Chem.Soc.*, 85, 2858 (1963).
- 156.R.A.Benkese, E.Kaiser, R.Lambert, *J.Amer.Chem.Soc.*, 85, 2858 (1963).
- 157.I.Rădoi, S.Drașoș, A.Deaky, *Rev.Chim.*, 36, 37 (1985).
- 158.I.Rădoi, *Simpozion de Electrochimie Aplicată, ediția a II-a*, Timișoara, 4-5 Octombrie 1985, vol.II, p.362.
- 159.K.Kramer, P.M.Robertson, N.Ibl, *J.Appl.Electrochem.*, 10, 29 (1980).
- 160.G.Kreysa, H.Medin, *J.Appl.Electrochem.*, 16, 757 (1986).
- 161.D.Horbez, A.Storck, *J.Appl.Electrochem.*, 21, 915 (1991).
- 162.D.Matic, P.M.Robertson, N.Ibl, *Electrochim.Acta*, 25, 487(1980).
- 163.P.M.Robertson, R.Oberline, N.Ibl, *Electrochim.Acta*, 26, 941(1981).
- 164.C.Oloman, A.P.Watkinson, *J.Appl.Electrochem.*, 9, 117(1979).

- 165.M.V.K.Udupa, M.S.V.Rathy, S.Chidambaram, *Proceedings of the International Symposium on Industrial Electrochemistry SAEEST*, Madras (India), 14-17 Dec., 1976, p.7.
- 166.S.Chimbaram, M.S.V.Pathy, H.V.K.Udupa, *Indian J.Appl.Chem.*, 34, 170 (1971).
- 167.S.Chidambaram, S.Balagopalan, R.Kanakam, A.P.Shakunthalo, M.S.V. Pathy, H.V.K.Udupa, *Research and Industry*, 15, 215(1970).
- 168.M.Nemeş, F.Golumbioschi, G.Făgădar, N.Vaszilcsin, *Chem.Bull.PIT(Timişoara)*, 35(49), 37 (1990).
- 169.R.Kanakam, A.P.Shakunthala, S.Chidambaram, M.S.V.Pathy, H.V.K. Udupa, *Electrochim.Acta*, 16, 423(1971).
- 170.M.Fleischmann, J.Ghoroghichian, R.E.W.Jansson, *J.Appl.Electrochem.*, 11, 55 (1981).
- 171.Brevet SUA 4.457.813/1884.
- 172.T.Ramaswamy, N.Subramanyan, S.Srinivasan, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Develop.*, 9, 563 (1970).
173. G.Facsko, F.Golumbioschi, *Proceedings of the Analytical Chemical Conference*, Budapest, 1966, p.346.
- 174.A.M.Suhotin, "Sprabochnik po elektrokhimii", Editura Khimia, Leningrad, p.142.
- 175.R.Pohloudek-Fabini, T.Beyrich, "Organische Analyse", Editura Khimia, Leningrad, 1981, p.107.
- 176.I.Rădoi, N.Vaszilcsin, O.Şerengău, *Rev.Chim.*, 36, 112 (1985).
- 177.I.Rădoi, N.Vaszilcsin, M.Kellinger, *Bul.Şt.IPT Timişoara-Chimie*, 29(43), 53 (1984).
- 178.I.Rădoi, N.Vaszilcsin, I.Țăranu, G.Făgădar, M.Kellinger, *Simpozion de Electrochimie Aplicată, ediția a II-a*, Timişoara, 4-5 Octombrie 1985, vol.II, p.436.
- 179.I.Rădoi, N.Vaszilcsin, G.Făgădar, I.Țăranu, I.Coman, *Bul.Şt.IPT Timişoara-Chimie*, 29(43), 53 (1984).
- 180.E.J.Hart, S.Gordon, E.M.Fielden, *J.Phys.Chem.*, 70, 150 (1966).
- 181.N.Vaszilcsin, *Simp.I Apl.Calc.Chim.*, Timişoara, Octombrie, 1992, p.46.
- 182.T.Z.Fahidy, "Principles of Electrochemical Reactor Analysis", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1985, p.57.
- 183.E.Heitz, G.Kreysa, "Principles of Electrochemical Engineering", VCH Verlag, Weinheim, 1986, p.122.
- 184.D.J.Pickett, "Electrochemical Reactor Design", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1977, p.69.
- 185.N.Vaszilcsin, I.Rădoi, I.Țăranu, G.Făgădar, *Simp.II Apl.Calc.Chim.*, Timişoara, Noiembrie 1993, p.87.
- 186.I.Rădoi, *Rev.Roum.Chim.*, 17, 1367 (1972).
- 187.I.Rădoi, N.Vaszilcsin, I.Țăranu, G.Făgădar, Brevet România 91.775/1966.
- 188.P.M.Robertson, R.Oberlin, N.Ibl, *Electrochim.Acta*, 26, 941 (1981).
- 189.F.Schwager, P.M.Robertson, N.Ibl, *Electrochim.Acta*, 25, 1655 (1980).
- 190.I.Rădoi, N.Vaszilcsin, G.Făgădar, I.Țăranu, I.Coman, *Bul.Şt.IPT Timişoara-Chimie*, 34(48), 59 (1989).

- 191.V.M.Zimin, G.M.Komarian, A.F.Maznko, "Chlornye electrolizery", Editura Chimia, Moscova, 1984, p.240.
- 192.I.Rădoi, I.Țăranu, I.Coman, N.Vaszilcsin, G.Făgădar, Brevet Romania 94.735/1987.
- 193.E.M.Purcell, "Electricitate și magnetism", vol.2, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982, p.111.
- 194.N.Vaszilcsin, *Simp.I Apl.Calc.Chim.*, Timișoara, Octombrie 1992, p.48.
- 195.N.Vaszilcsin, I.Rădoi, I.Țăranu, G.Făgădar, *Rev.Chim.*, 46, 219 (1995).
- 196.I.Rădoi, I.Coman, N.Vaszilcsin, I.Țăranu, G.Făgădar, Brevet Romania 100.120/1989.
- 197.M.Geantă, *Chem.Bull.Politechn.Univ.(Timișoara)*, 41(55), (1996), sub tipar.
- 198.Van der Smagt, B.Kröse, "An Introduction in Neural Networks", Elsevier Co., Amsterdam, 1994, p.
- 199.A.Woinaroschi, *Seminarul Național de Inginerie Chimică*, Timișoara, 10-11 Oct. 1996, p.78.
- 200.M.Vass and V.Lazarescu, *Rev.Chim(Bucarest)*, 43, 622(1992).
- 201.V.Korovin, V.N.Savelieva, Y.Shyshkov and E.I.Mingulina, *Elektrokhimiya*, 8, 552(1972).
- 202.Y.Choquette and L.Brossard, *J.Appl.Electrochem.*, 20, 855(1990).
- 203.K.Lorhberg and P.Kohl, *Electrochim.Acta*, 29, 1557(1984).
- 204.M.M.Baizer, "*Organic Electrochemistry*", Marcel Dekker Inc., New York, 1973, p.42.
- 205.J.Besson and J.Guiton, "*Manipulation d'électrochimie*", Masson, Paris, 1972, p.190.
- 206.I.Rădoi, M.Bîrzescu, F.Golumbioschi, A.Ferencz and M.Stefanescu, *Rev.Chim. (Bucarest)*, 36, 832(1985).
- 207.M.Brezeanu, L.Patron, E.Cristurean, O.Carp, A.Antoniu, M.Andruh, A.Gheorghe and N.Stanica, *Rev.Roum.Chim.*, 38, 1291(1993).
- 208.Brevet Romania 102.501/1990.
- 209.M.Stefanescu, V.Sasca, M.Birzescu, D.Crisan and M.Mracec, *Rev.Chim. (Bucarest)*, 40, 788(1989).
- 210.B.J.Hataway, *J.Chem.Soc.(A)*, 1196(1972).
- 211.M.C.Linn, E.Sinn, and B.Martin, *Inorg.Chem.*, 15, 807(1976).
- 212.M.Brezeanu, L.Patron, O.Carp, M.Andruh and N.Stanica, *Rev.Roum.Chim.*, 36, 545(1991).
- 213.T.Sakaguchi and K.Taguchi, *Yakugaku Zasshi-J.Pharm.Soc.J.*, 86(1), 26(1966).
- 214.B.S.Saraswat and R.G.Mehrotva, *Inorg.Chim.Acta.*, 36, 289(1979).
- 215.I.V.Nicolescu, M.Udrea, A.Nicolescu, I.Udrea and D.Crisan, *Rev.Roum.Chim.*, 33, 993(1988).
- 216.P.S.Basi and M.C.Khajuria, *Termochim.Acta.*, 37, 179(1980).
- 217.I.V.Nicolescu, J.Hurich, A.Nicolescu, D.Crisan and C.Capat, *Rev.Chim. (Bucarest)*, 31, 976(1980).
218. N.Vaszilcsin, M.Nemeș, F.Golumbioschi, *Simpozionul "Utilizarea calculatoarelor în chimie și ingineria chimică"*, Timișoara, 23-25 oct., 1992, p.42.
219. M.Nemeș, N.Vaszilcsin, I.Rădoi, *Rev.Chim. (Bucarest)*, 39, 499(1988).

CUPRINS

INTRODUCERE	1
CAPITOLUL 1: CONSIDERAȚII ASUPRA PROCESELOR DE ELECTROD ÎN CHIMIA ORGANICĂ.....	8
1.1. PROCESE ANODICE	8
1.1.1. Mecanismul proceselor de oxidare anodică	9
1.1.2. Oxidarea anodică a benzenului la p-benzochinonă	13
1.1.2.1. Electrolitul suport și materialul anodului	17
1.1.2.2. Mecanismul procesului de oxidare anodică a benzenului ...	19
1.2. PROCESE CATODICE	21
1.2.1. Mecanismul proceselor electroorganice catodice	21
1.2.2. Reducerea catodică a nitroderivaților aromatici	25
CAPITOLUL 2: CONSIDERAȚII ASUPRA PROCESELOR ELECTRO- CHIMICE ORGANICE ÎN REACTOARE NECOMPARTIMENTATE	33
2.1. Procese în care producția utilă este limitată sau accesul lor pe contraelectrod este limitat	33
2.2. Procese în care reacțiile de electrod sunt stimulate selectiv	51
CAPITOLUL 3: STUDII EXPERIMENTALE ASUPRA PROCESELOR DE ELECTROD LA OXIDAREA ANODICĂ A BENZENULUI. REALIZAREA REACTOARELOR NECOMPARTIMENTATE PENTRU OXIDAREA ANODICĂ A BENZENULUI	61
3.1. Curbe de polarizare	61
3.2. Oxidarea anodică a benzenului în celule cu spații electrochimice separate	64
3.3. Oxidarea anodică a benzenului în reactoare electrochimice necompartimentate	72
3.3.1. Randamentul de curent funcție de caracteristicile curbelor de polarizare	73
3.3.2. Oxidarea anodică a benzenului în reactoare electrochimice necompartimentate de tip vas cu agitare	77
3.3.3. Oxidarea benzenului în reactoare electrochimice necompartimentate cu recircularea electrolitului	86
3.3.3.1. Reactoare electrochimice paralelipipedice cu electrozi plan-paraleli	86
3.3.3.2. Reactoare electrochimice paralelipipedice cu electrozi cilindrici	94
3.3.3.3. Reactoare electrochimice tubulare	98
3.3.3.4. Reactoare electrochimice "sandwich"	101

CAPITOLUL 4: STUDII EXPERIMENTALE ASUPRA PROCESELOR DE ELECTROD LA REDUCEREA CATODICĂ A NITROBENZENULUI IN REACTOARE NECOMPARTIMENTATE	114
4.1. Reducerea nitrobenzenului pe catozi din cupru-Raney în reactor electrochimic necompartimentat	116
4.1.1. Curbe de polarizare	116
4.1.2. Electrosinteze preparative	122
4.2. Reducerea nitrobenzenului pe catozi schelețai obținuți folosind ca precursori combinații complexe heteropolinucleare generate <i>in situ</i>	124
4.2.1. Obținerea și caracterizarea glioxilatului heteropolinuclear de Cu(II) și Al(III)	126
4.2.2. Obținerea și comportarea electrochimică a catozilor schelețai	129
4.2.3. Electrosinteze preparative	132
CONCLUZII	138
BIBLIOGRAFIE	147