



Doctoral Thesis

## Ueber die indirekte elektrochemische Oxidation von Alkylaromaten mit Cer IV

**Author(s):**

Kramer, Kurt

**Publication Date:**

1976

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095055> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH 5868

**ÜBER DIE INDIREKTE ELEKTROCHEMISCHE  
OXIDATION VON ALKYLAROMATEN MIT CER IV**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN

HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

KURT KRAMER

Dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 15. August 1945

von Zürich (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. N. Ibl, Referent

Prof. Dr. P. Pino, Korreferent

aku-Fotodruck

Zürich

1976

## 9) ZUSAMMENFASSUNG

In der chemischen Industrie werden oft starke Oxidationsmittel (bezw. Reduktionsmittel) verwendet, die nach Gebrauch als Abfallstoff anfallen und dadurch die Umwelt belasten und den Prozess verteuern. Mit elektrochemischen Methoden lässt sich oft leicht das gewünschte Oxidationsmittel (bezw. Reduktionsmittel) herstellen und das abreagierte Redoxsystem wieder regenerieren. Dadurch kann eine relativ kleine Menge dieses Redoxsystems kontinuierlich im Kreislauf geführt werden, die Abfallstoffe werden auf ein Minimum reduziert.

In dieser Arbeit wird am konkreten Beispiel des Cer III/Cer IV-Systems eine solche indirekte elektrochemische Oxidation untersucht. Cer IV ist ein geeigneter Oxidator, um aliphatische Seitenketten von Aromaten mit hoher Selektivität zur Carbonylverbindung zu oxidieren. Diese Selektivität verringert sich mit zunehmender Temperatur entsprechend der gestiegenen Reaktionsgeschwindigkeit. Sie kann aber wieder erhöht werden, indem die Produkte aus dem Elektrolyten, d.h. vom Reaktionsort extrahiert werden durch Eduktüberschuss, Einsatz von inerten Lösungsmitteln oder kontinuierliche Extraktion der in einem Kreislauf geführten, wässrigen Phase.

Als Reaktionsmedium erwies sich Perchlorsäure wegen ihrer geringen Bereitschaft, Komplexe einzugehen, und wegen ihrer anodischen Beständigkeit als geeignet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr stark von der Konzentration der Perchlorsäure abhängig.

Kernchlorierte Edukte sind nicht beständig. Während der Reaktion wird das Kernchlor zum Teil abgespalten. In der Folge

reagiert es weiter zu Chlorgas. Es kann ausserdem sowohl den Kern als auch die Seitenkette anderer Moleküle chlorieren.

Die Aufarbeitung des verbrauchten Elektrolyten umschliesst eine sorgfältige Extraktion und die anschliessende Regenerierung des reduzierten Cers in einer Elektrolysezelle. Dabei kommen wegen der auftretenden Korrosionsprobleme praktisch nur Platin, platiniertes Titan oder Platinoxid auf Titan als Anodenmaterial in Frage. Mit diesen Materialien können ohne erkennbare Korrosion gute Stromausbeuten bei hohen Stromdichten erreicht werden, sofern die Perchlorsäure unter einer Konzentration von 6 Mol/l bleibt. Diese Bedingung ist auch notwendig, um an einer mit zehnmal grösserer Stromdichte betriebenen Kupferkathode Chlorentwicklung zu vermeiden.

Die Analyse der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zeigt, dass mit hohen spezifischen Investitionen gerechnet werden muss. Diese beziehen sich aber, trotz sehr kostspieligen Elektroden, vor allem auf den chemischen Teil der Anlage: Reaktion, Extraktion mit Aufarbeitung des Extraktionsmittels.

Der Prozess eignet sich dort, wo teure Edukte mit grosser Selektivität oxidiert werden müssen, und die deshalb meist einen grossen Veredelungsgewinn beinhalten. Aber auch dort, wo eine gute Selektivität nicht in erster Linie erforderlich ist, kann durch entsprechende Konzipierung des Reaktor/Extraktor-Teiles (vollständiger Umsatz des Elektrolyten) das Verfahren rentabel gestaltet werden.