

Tekniikan kandidaatintyö

Karboksylihappojen sähkökemiallinen jatkojalostus

Lauri Saukkonen

Lappeenranta 2021

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tekniikan kandidaatintyö

Karboksylihappojen sähkökemiallinen jatkojalostus

Lauri Saukkonen

Lappeenranta 2021

Ohjaaja: Jari Heinonen

Tiivistelmä

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Lauri Saukkonen

Karboksyylihappojen sähkökemiallinen jatkojalostus

Kandidaatintyö

2021

40 sivua, 21 kuvaa, 2 taulukkoa

Työn ohjaaja: Jari Heinonen

Hakusanat: orgaaninen sähkökemiallinen, Kolben elektrolyysi, karboksyylihapot, sähkökemialliset synteesit, elektrodi, tukevat elektrolyytit, biopolttoaineet, uusiutuvat raaka-aineet

Elektro-orgaanisilla synteeseillä tarkoitetaan orgaanisten molekyylien rakenteen muokkaamista elektrolyytisesti. Huolimatta näiden synteisien monista eduista, on niiden tutkimus ja kehitys jäänyt melko vähäiseksi. Viime vuosina niihin on kuitenkin alettu kiinnittämään enemmän huomiota. Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli selvittää, miten karboksyylihappoja voidaan jalostaa sähkökemiallisesti. Aiemman tieteellisen tutkimuksen ja kirjallisuuden perusteella selvitettiin mahdollisuudet karboksyylihappojen sähkökemialliseen prosessoimiseen. Työssä selvitettiin, miten eri prosessimuuttujat ja karboksyylihapon rakenne vaikuttavat sen jalostamiseen ja minkälaisia tuotteita voidaan saada aikaiseksi. Lisäksi tarkasteltiin karboksyylihappojen jalostamisen sovelluskohteita ja teollisen mittakaavan toteutusta. Pääasiallinen ja merkittävin menetelmä karboksyylihappojen jalostamiseen on Kolben elektrolyysi. Tällä menetelmällä karboksyylihapoista voidaan jalostaa radikaalien dimerisaatiossa Kolbe-tuotteina alkaaneja ja radikaalin hapettumisen kautta ei-Kolbe-tuotteina alkeeneja, estereitä ja eettereitä. Eri prosessimuuttujat vaikuttavat tuotejakaumaan ja Kolbe-tuotteiden muodostumista edistävät suuri virrantiheys ja lähtöainekonsentraatio. Elektrodimateriaalilla on hyvin merkittävä vaikutus ja platina ensisijainen valinta onnistuneeseen synteisiin. Suoraketjuiset substituotumattomat karboksyylihapot muodostavat Kolbe-tuotteita hyvin, mutta α -aseman elektroneita luovuttavat ryhmät (esim. halogeeni ja hydroksidi) estävät yleensä dimerisaation, johtaen ei-Kolbe-tuotteisiin. Kolben elektrolyysin tärkeimmät käyttökohteet liittyvät uusiutuvien raaka-aineiden hyödyntämiseen ja biopolttoaineiden tuotantoon. Teollisen toteutuksen hidasteena ovat vielä arvokkaat elektrodimateriaalit ja energiankulutus. Synteessin merkittävä etu on, että se voidaan usein toteuttaa NTP-olosuhteissa.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

1. Johdanto	6
2. Elektrolyysin periaatteet	7
2.1 Elektrolyysikennon rakenne	9
2.1.1 Työelektrodi	10
2.1.2 Referenssielektrodi	11
2.1.3 Vastaelektrodi	11
2.1.4 Liuotin	11
2.1.5 Tukevat elektrolyytit	12
2.2 Elektrolyysin molekyylitason ilmiöt	12
2.2.1 Orgaanisen elektrodireaktion mekanismi	13
2.2.2 Sähköinen kaksoiskerros	14
2.3 Sähkökemiallinen tasapaino	15
3. Kolben elektrolyysi	16
3.1 Kolben elektrolyysin mekanismi	16
3.1.1 Adsorptio elektrodin pinnalle	18
3.1.2 Radikaalien luonne	19
3.1.3 Reaktion rajoittava vaihe	19
3.2 Prosessimuuttujien vaikutus selektiivisyyteen	20
3.2.1 Virrantiheyden ja lähtöainekonsentraation vaikutus selektiivisyyteen	20
3.2.2 Tukevien elektrolyyttien vaikutus selektiivisyyteen	22
3.2.3 Liuottimen vaikutus selektiivisyyteen	22
3.2.4 Lämpötilan ja pH:n vaikutus selektiivisyyteen	23
3.2.5 Elektrodin vaikutus selektiivisyyteen	24
3.3 Karboksyylihapon rakenteen vaikutus synteisiin	25
3.3.1 Radikaalin ionisoitumisenergia	26
3.3.2 Karboksyylihapon α -aseman ryhmien vaikutus	27
3.3.3 Sivuryhmien steriset vaikutukset	28
3.3.4 Kaksoissidoksen vaikutus	28
4. Kolben elektrolyysin sovellukset	29
4.1 Kolben elektrolyysin variaatiot	30

4.1.1 Mixed-Kolbe	30
4.1.2 Radikaalin yhdistäminen kaksoissidoksiin.....	31
4.1.3 Sykliset rakenteet	32
4.2 Biopolttoaineiden valmistus	33
4.2.1 Rasvahappojen ja triglyseridien jalostaminen.....	34
4.2.2 Levuliinihapon jalostaminen	36
4.2.3 Biogeenisten happojen jalostus	37
4.3 Kemikaalien valmistus.....	38
4.3.1 Adiponitriilin valmistus.....	38
4.3.2 Voiteluaineiden valmistus	39
4.3.3 Epoksihartsien valmistus.....	40
5. Taloudelliset näkökulmat ja teollisen mittakaavan toteutus	40
5.1 Ongelmat ja haasteet	41
5.1.1 Energiankulutus.....	41
5.1.2 Liuotin ja tuotteen erotus.....	41
5.1.3 Tukevat elektrolyytit	42
5.1.4 Elektrodimateriaalit	42
5.2 Hyödyt ja mahdollisuudet.....	43
5.2.1 Raaka-aineet uusiutuvista lähteistä	43
5.2.2 Synteetit ilman myrkyllisiä lähtöaineita tai sivutuotteita	43
5.2.3 Miedot reaktio-olosuhteet	44
5.2.4 Hiilidioksidi ja vety	44
6. Johtopäätökset.....	45
7. Lähdeviitteet	47

1. Johdanto

Vuonna 2016 rikottiin lämpöennätys, kun maapallon keskilämpötila ylsi mittaushistorian korkeimpiin lukemiin mitattujen maan- ja merenpinnan lämpötilojen suhteen. Vuosi 2019 taas oli mittaushistorian toiseksi lämpimin ja vuosittaiset kasvihuonepäästöt jatkoivat 2010-luvulle tyydyttävää 1,1 %:n kasvuaan (Olivier ja Peters 2020). Samalla kun ilmastonmuutos kohdistaa ihmiskuntaan ennennäkemättömän uhan, jatkaa maapallon väkiluku kasvuaan. Alati hidastuvan väestönkasvun odotetaan asettuvan seuraavan 100 vuoden aikana 11 miljardin ihmisen tasolle (United Nations 2019). Väestönkasvun myötä myös kulutus kasvaa, mutta monet raaka-aineet, kuten raakaöljy, uhkaavat loppua maapallolta. Vaikka öljyn riittävyydestä on vaikea tehdä tarkkoja ennustuksia, asiantuntijat ovat yhtä mieltä siitä, että resurssit ovat rajalliset. Tulevaisuudessa raakaöljyn tarvetta on vähennettävä ja sen rinnalle on kehitettävä vaihtoehtoisia raaka-aineita (Miller ja Sorrell 2013.) Ihmiskunnalla on edessään haasteelliset ja mielenkiintoiset vuodet, kun sen on löydettävä tasapaino ilmaston lämpenemisen, luonnonvarojen ehtymisen ja väestönkasvun välillä. Fossiilipohjaisista tuotteista on päästävä nopeammin eroon ja uusiutuvien raaka-aineiden käyttöä lisättävä ilmaston lämpenemisen estämiseksi ja luonnonvarojen säästämiseksi. Perinteisten orgaanisen kemian synteettien varjoon jääneet elektro-orgaaniset synteetit voivat tällöin tarjota tärkeitä apukeinoja näiden haasteiden edessä.

Orgaanisen sähkökemian eli elektro-orgaanisen kemian kehitys sai alkunsa lähes 200 vuotta sitten, kun Faraday elektrolysoi etikkahappoa vuonna 1834 (Yan et al. 2017, Vijn ja Conway 1967). Samalla Faraday löysi ensimmäistä kertaa etaanin, kun elektrolyysin aikana etikkahappo reagoi etaanikaasuksi. Orgaanisen sähkökemian perusta on siis luotu jo kauan sitten ja Faradayn saavutukset esimerkki sen hienoista mahdollisuuksista. Kuitenkin usein sähkökemialliset synteetit assosioidaan epäorgaanisiin suuren mittakaavan teollisiin prosesseihin, kuten alumiinin elektrolyyttiseen tuotantoon, vaikka orgaanisella elektrolyysillä olisi merkittävää potentiaalia (Yan et al. 2018). Vielä nykyisinkin tutkijat saattavat suhtautua tällaisiin synteeseihin varauksella, johtuen mm. näennäisesti monimutkaisista ja kalliista laitteistoista (Horn et al. 2016, Little 2020). Toisaalta tutkimusta sähköisistä orgaanisista synteeseistä on toteutettu tasaisesti ja systemaattisesti koko viime vuosisadan ja vielä laajempi tutkimus näyttää tulevaisuudessa todennäköisemmältä. Viime aikoina elektro-orgaanisten synteettien vihreät ja kestävä kehityksen mukaiset ominaispiirteet ovat saaneet huomiota ja monet kuvailevat niiden olevan renessanssin kynnyksellä tai sen olevan jo kiihtyvää vauhtia käynnissä (Yan et al. 2017, Wiebe et al.

2018). On hyvinkin mahdollista, että monet orgaanisen kemian synteesit tehdään tulevaisuudessa sähkövirran avulla elektrolyytisesti. Vuonna 1849 Hermann Kolbe jatkoi Faradayn tutkimusta etikkahapon elektrolyysistä ja loi tarkemman teorian kemiallisesta reaktiosta, joka elektrolyysin aikana tapahtui (Schäfer 1990, Yan et al. 2017). Nykyään Kolben elektrolyysi eli Kolben reaktio on tunnetuin elektro-orgaaninen synteesi ja sillä tarkoitetaan karboksyylihapojen sähkökemiallista hapettamista anodilla.

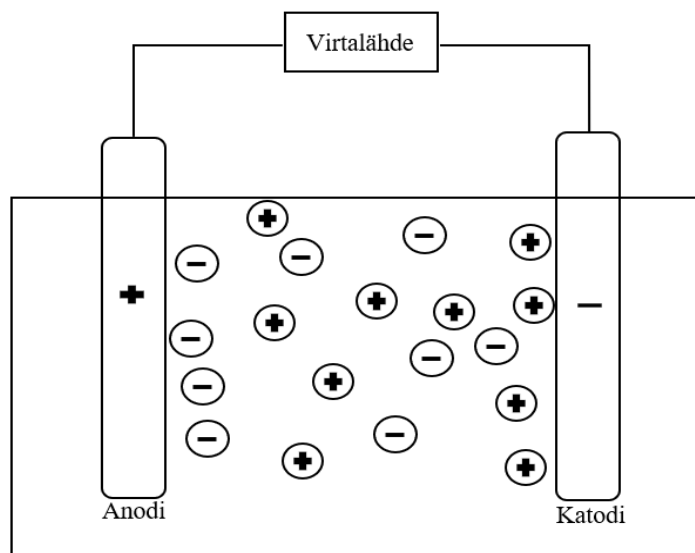
Tämän kandidaatintyön aiheena on karboksyylihapojen sähkökemiallinen jatkojalostus. Työ on kirjallisuustyö ja tutkimusmateriaalina käytetään aiheeseen liittyviä tieteellisiä tutkimuksia ja julkaisuja. Työn tarkoitus on selvittää, minkälaisia sähkökemiallisia synteesimenetelmiä ja prosesseja voidaan käyttää karboksyylihapojen muokkaamiseen uusiksi yhdisteiksi. Pääasiassa keskitytään Kolben elektrolyysiin ja sen variaatioihin. Lisäksi selvitetään, miten eri prosessimuuttajat, kuten lämpötila ja lähtöainekonsentraatio, vaikuttavat karboksyylihapojen prosessoimiseen. Myös karboksyylihapon rakenne vaikuttaa oleellisesti sen sähkökemialliseen jalostukseen, minkä vuoksi rakenteen vaikutusta tarkastellaan yksityiskohtaisesti. Tutkijoita erityisesti kiinnostavien hydroksikarboksyylihapojen jalostusmahdollisuuksiin kiinnitetään erityishuomiota. Työssä keskitytään myös Kolben elektrolyysin sovelluskohteisiin, joista keskeisimpänä nousee esiin biopolttoaineiden ja syklisten yhdisteiden valmistaminen erilaisista karboksyylihapoista. Lopuksi tarkastellaan karboksyylihapojen jalostamista Kolben elektrolyysillä teollisessa mittakaavassa, minkälaisia haasteita tällaisten prosessien käyttöönotto kohtaa, ja toisaalta, minkälaisia mahdollisuuksia ne tarjoavat perinteisiin synteesihin verrattuna. Aluksi keskitytään kuitenkin muutamiin perinteisen sähkökemian ja orgaanisen sähkökemian perustavanlaatuisiin ydinseikkoihin, kuten elektrolyysikennoon ja taustalla vaikuttaviin molekyyli- ja ionitasojen ilmiöihin. Nämä ovat tärkeässä roolissa elektro-orgaanisessa synteesissä, kun tarkastellaan eri reaktioreittejä ja reaktion toteutumista.

2. Elektrolyysin periaatteet

Tässä osiossa käsitellään perinteisessä elektrolyysissä vaikuttavia tekijöitä. Orgaanisen sähkökemian synteesissä reaktioon vaikutetaan muuttamalla näitä tekijöitä eli prosessiparametreja, joita ovat mm. käytetty potentiaali, elektrodimateriaali, elektrolyyttiliuoksen koostumus, pH, lämpötila ja virrantiheys. Näitä käsitellään jäljempänä tarkemmin, mutta ensin on tärkeää luoda

hyvä kuva itse elektrolyysikennosta, joka on sähkökemian fundamentaalisin prosessikonfiguraatio. Lisäksi ionien ja molekyylien liike elektrolyysin aikana ja orientaatio elektrodin pinnalla vaikuttavat synteeseissä oleellisesti. Näin ollen on tärkeää tutkia atomi- ja molekyylytason ilmiöitä, kuten migraatiota, diffuusiota ja adsorptiota, jotka johtavat sähköisen kaksoiskerroksen muodostumiseen elektrodin pinnan ja vapaan bulkkifaasin välillä

Elektrolyysikennossa saadaan ulkoisen energian, eli sähkövirran (tasavirta) avulla toteutettua ei-spontaani kemiallinen reaktio. Elektrolyysissä saadaan siis aikaan kemiallisia muutoksia ja samalla sähköinen energia muuttuu kemialliseksi energiaksi (Ebbing ja Gammon 2017, Fuchigami et al. 2015.) Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaisin mahdollinen elektrolyysikkenno. Se on avoin yhden kammion kenno, jossa elektrodit ovat upotettu samaan elektrolyyttiliuokseen. Kun virtalähde kytketään päälle, muodostuu elektrodien välille varausero. Näin ollen toinen elektrodista saa positiivisen varauksen ja toinen negatiivisen, jolloin niiden välillä vallitsee potentiaaliero.



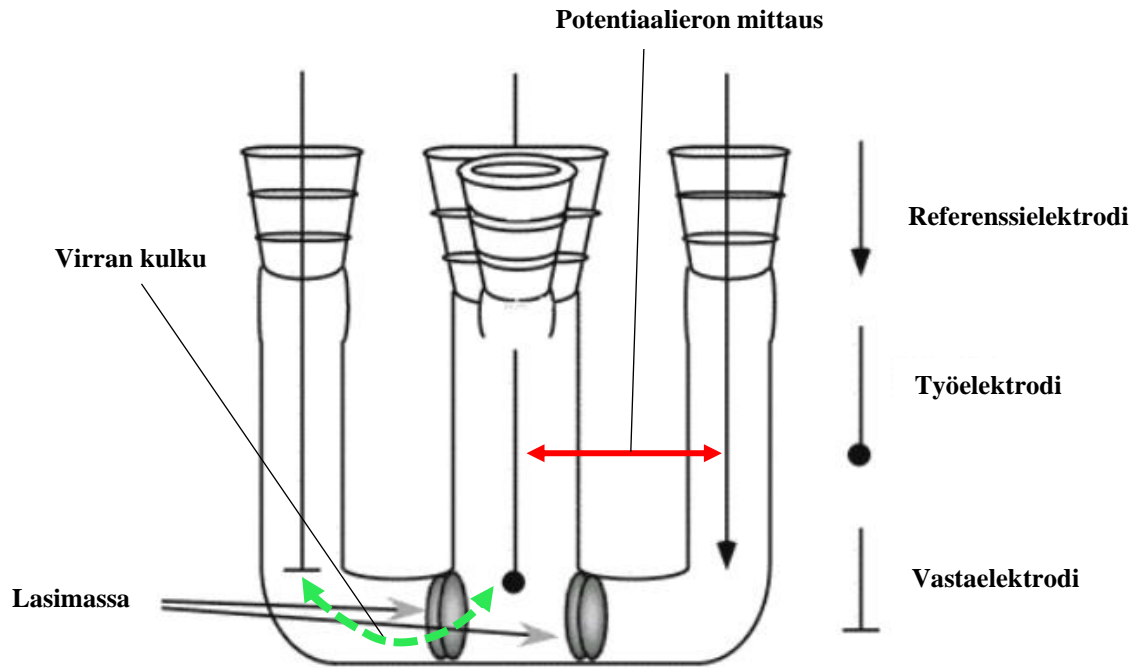
Kuva 1 Yksinkertainen elektrolyysikkenno.

Potentiaaliero voidaan käsittää sähkökentän voimakkuutena, jolloin sähkökenttä kohdistaa varauksellisiin hiukkasiin eli ioneihin voiman. Ionit liikkuvat sähkökentässä migraation vaikutuksesta kohti vastakkaisen varauksen omaavaa elektrodia, jossa ne joko hapettuvat tai pelkistyvät elektronien siirtyessä elektrodin pinnan ja ionien välillä (Zoski 2007). Kuvan 1 mukaisesti negatiiviset ionit siirtyvät kohti positiivisesti varattua elektrodia eli anodia, jossa ne luovuttavat elektroneja ja hapettuvat. Positiivisesti varatut ionit taas kulkevat negatiiviselle katodille, jossa ne ottavat vastaan elektroneja ja pelkistyvät. Orgaanisten yhdisteiden tapauksessa elektrolyysi noudattaa samoja periaatteita. Orgaaninen molekyyli voi esimerkiksi protolysoitua (esim. heikkojen happojen dissosioituminen) ja saada negatiivisen varauksen, jolloin se liikkuu migraation

vaikutuksesta sähkökentässä. Toisaalta molekyyli voi päätyä elektrodille myös konvektion tai diffuusion vaikutuksesta (Tobias et al. 1952)

2.1 Elektrolyysikennon rakenne

Yleisin laboratoriossa käytetty elektrolyysikkenno on tyypiltään kolmen elektrodin avoin kenno, joka koostuu työelektrodista (eng. Working Electrode), referenssielektrodista (eng. Reference Electrode) ja vastaelektrodista eli ulkoisesta elektrodista (eng. Counter/auxiliary Electrode) (Zoski 2007, Fuchigami et al. 2015). Minimissään kennossa tarvitaan työelektrodi ja referenssielektrodi, joiden välistä potentiaalia säädetään ja mitataan. Kuvan 1 tapainen yksinkertainen elektrolyysikkenno vastaisi tällaista järjestelyä, joka voidaan laboratoriossa toteuttaa esimerkiksi dekantterilasissa. Kuvassa 2 on esitetty tyypillinen kolmen elektrodin jaettu kenno, jossa anodi- ja katoditila, eli työelektrodi ja vastaelektrodi ovat erotettu toisistaan puoliläpäisevällä lasimasalla tai kalvolla. Lisäksi referenssielektrodi on erotettu työelektrodista vastaavanlaisella väliseinällä. Kalvoa tai lasimassaa käytetään, jotta kemiallisten reaktioiden tuotteet eivät häiritsisi toimintaa muilla elektrodeilla, mutta johtokyky saadaan säilytettyä (Zoski 2007.) Kun esimerkiksi katodilla pelkistynyt komponentti hapettuisi päätyessään anodille, voidaan kalvolla estää anodi- ja katoditilojen liuoksien sekoittuminen (Fuchigami et al. 2015). Väliseinän käyttäminen kuitenkin nostaa kennon vastusta, minkä vuoksi avointa kennoa usein suositaan. Elektrolyysikennossa elektrodit ovat upotettu elektrolyyttiliuokseen, joka koostuu liuottimesta, tukevista elektrolyyteistä ja lähtöaineista (Fuchigami et al. 2015). Liuotin on yleensä vesi tai jokin orgaaninen liuotin. Tukevat elektrolyytit taas ovat suoloja, jotka varmistavat liuoksen hyvän sähkönjohtokyvyn. Seuraavaksi käsitellään näitä elektrolyysikennon komponentteja hieman tarkemmin.



Kuva 2 Kolmen elektrodin kenno, jossa elektrodit ovat erotettu toisistaan lasimassalla (mukaiillen Zoski 2007).

2.1.1 Työelektrodi

Työelektrodiksi kutsutaan sitä elektrolyysikennon elektrodia, jolla tutkittu kemiallinen reaktio tapahtuu ja jonka virran kulkua mitataan muutettavan potentiaalin suhteen elektroanalyttisissä mittauksissa (Elgrishi et al. 2018, Fuchigami et al. 2015). Se toimii siis joko anodina tai katodina riippuen siitä, minkälaista reaktiota tutkitaan. Työelektrodin tärkein ominaisuus on, ettei se osallistu kemiallisiin reaktioihin tietyllä potentiaalivälillä eli se on valmistettu hapetus- ja pelkistysreaktioiden kannalta inertistä materiaalista (Elgrishi et al. 2018). Tästä potentiaalivälistä, jolla jokin komponentti ei osallistu redox- eli hapetus-pelkistysreaktioihin, käytetään myös termiä potentiaali-ikkuna (Fuchigami et al. 2015). Vettä sisältävien elektrolyyttiliuosten yhteydessä halutaan usein käyttää elektrodeja, joilla veden hapettuminen hapeksi anodilla ja pelkistyminen vedyksi katodilla saadaan minimoitua. Tässä tapauksessa hyväksi valinnoiksi jäävät kulta ja platina anodimateriaalina ja sinkki ja lyijy katodimateriaalina. Yleisesti lähes kaikkia jalometalleja voidaan käyttää sekä anodi- että katodimateriaaleina. Epäjaloja metalleja ei voida käyttää anodilla, koska ne liukenisivat hapetusreaktioissa, mutta sopivat usein katodimateriaaleiksi (Fuchigami et al. 2015). Epäjaloista metalleista katodimateriaaliksi sopii mm. lyijy (Nilges et al. 2012).

2.1.2 Referenssielektrodi

Yhden elektrodin potentiaalia ei voi mitata, vaan potentiaali mitataan suhteessa johonkin toiseen pisteeseen. Referenssielektrodiä käytetään nimensä mukaisesti referenssipisteenä elektrolyysikennossa ja muiden elektrodien potentiaalia mitataan suhteessa siihen (Elgrishi et al. 2018). Se säilyttää tasaisen, muuttumattoman potentiaalin, vaikka kennon läpi kulkee virta (Bard et al. 2012, Zoski 2007). Tyypillisiä referenssielektrodeja ovat standardivetyelektrodi, Ag/AgCl-elektrodi ja kalomelielektrodi. Näistä standardivetyelektrodi on ensisijaisesti suosittu ja sen potentiaali on määritelmän mukaan 0 V kaikissa lämpötiloissa (Fuchigami et al. 2015, Bard et al. 2012). Yleensä tieteellisissä julkaisuissa mitatut potentiaalit ilmoitetaan jonkin referenssielektrodin suhteen, joten on tärkeää tietää mitä elektrodia on käytetty (Elgrishi et al. 2018).

2.1.3 Vastaelektrodi

Vastaelektrodin tehtävä on sulkea virtapiiri, jolloin virta pääsee kulkemaan elektrolyysikennon läpi (Elgrishi et al. 2018). Kun työelektrodilla tapahtuu hapettuminen, tapahtuu vastaelektrodilla pelkistyminen tai päinvastoin. Näin ollen vastaelektrodin tulisi olla mahdollisimman inerti epätoivottujen sivureaktioiden minimoimiseksi. Jalometallit, kuten platina, ovat siis hyviä elektrodimateriaaleja. Lisäksi siltä vaaditaan, että sen pinta-ala on suurempi kuin työelektrodilla, jotta se ei rajoittaisi työelektrodilla tapahtuvia reaktioita (Fuchigami et al. 2015). Yksinkertaisissa kahden elektrodin elektrolyysikennoissa vastaelektrodi toimii myös referenssielektrodina. Koska sen läpi kulkee tällöin suuri virta, vaarantuu referenssielektrodin ideaalinen polarisoitumattomuus. Kolmen elektrodin systeemissä vastaelektrodin tehtävä on toimia virran johtimena/nieluna (Kuva 2), ja erillisellä referenssielektrodilla varmistetaan referenssielektrodin polarisoitumattomuus ja tarkka potentiaalin mittaus (Zoski 2007).

2.1.4 Liuotin

Elektrolyyttiliuos koostuu pääosin liuottimesta, johon muut aineet ovat liuenneena. Sen tärkeimpiä ominaisuuksia ovat laaja potentiaali-ikkuna ja kyky liuottaa substraatit ja tukevat elektrolyytit kokonaan (Fuchigami et al. 2015, Elgrishi et al. 2018). Vesi on yleinen liuotin, mutta usein veden redox-reaktiot ovat epätoivottuja sivureaktioita, jotka häiritsevät myös analytiikkaa. Näin ollen elektrolyysissä käytetään usein puhtaita orgaanisia liuottimia. Asetonitriili on yleinen liuotin sen laajan potentiaali-ikkunan vuoksi eli se soveltuu sekä hapetus- että

pelkistysreaktioihin (Fuchigami et al. 2015). Orgaanisia liuottimia voidaan lisätä myös veteen, kun tuote halutaan erottaa orgaaniseen faasiin.

2.1.5 Tukevat elektrolyytit

Tukevat elektrolyytit ovat suoloja, jotka ovat liuenneena elektrolyyttiliuoksessa. Tukevien elektrolyyttien tehtävä on toimia varauksen kuljettajina eli varmistaa elektrolyyttiliuoksen hyvä johtokyky. Samalla ne tasapainottavat varauksen, kun elektrodireaktioissa joko katoaa tai syntyy varauksellisia hiukkasia (Fuchigami et al. 2015, Elgrishi et al. 2018.) Tukevalta elektrolyyttiltä vaaditaan, että se liukenee täysin käytettyyn liuottimeen ja että se ei osallistu hapetus- ja pelkistysreaktioihin elektrodeilla. Lisäksi sen ei tulisi häiritä toivottuja kemiallisia reaktioita. Esimerkiksi tietyn suolan ioni voi stabiloida syntyvän välituotteen, jolloin se ei reagoi enää toivotuksi lopputuotteeksi tai se voi häiritä substraatin adsorboitumista elektrodin pinnalle (Stang ja Harnisch 2016). Yleinen vedessä käytetty tukeva elektrolyytti on KCl ja orgaanisten liuottimien kanssa tetrabutyyliammoniumionisuolat (Dickinson et al. 2009, Fuchigami et al. 2015). Tukevien elektrolyyttien konsentraation tulisi olla noin 0.1–1 M, jotta liuoksen riittävän hyvä johtokyky voidaan varmistaa (Fuchigami et al. 2015, Stang ja Harnich 2016), mutta konsentraation ei kuitenkaan tulisi olla liian lähellä suolan liukoisuusrajaa (Zoski 2007). Konsentraatio voi vaihdella suhteessa lähtöainekonsentraatioon, mutta kirjallisuuden perusteella se on usein melko samaa luokkaa kuin lähtöaineella. Tosin korkeampi johtokyky edistää tuotteiden muodostumista ja sopivan tukevien elektrolyyttien konsentraation löytäminen onkin usein optimointitehtävä, kun mietitään prosessin taloudellisuutta (Stang ja Harnicsh 2016.)

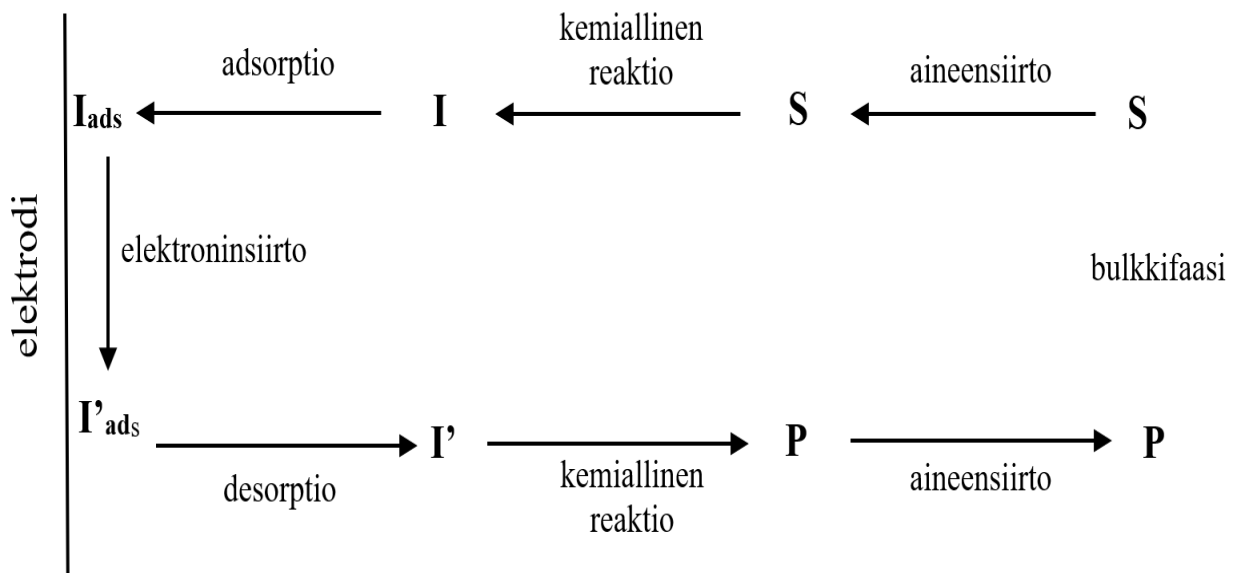
2.2 Elektrolyysin molekyyli-tason ilmiöt

Elektrolyyttiliuoksen komponentit siirtyvät eri aineensiirtomekanismeilla elektrodin läheisyyteen, josta ne adsorboituvat elektrodin pinnalle, jossa redox-aktiiviset osat joko hapettuvat tai pelkistyvät. Seuraavaksi tarkastellaan vielä hieman tarkemmin, mitä elektrodien läheisyydessä ja pinnalla tapahtuu yleensä orgaanisten yhdisteiden elektrolyysissä. Se poikkeaa perinteisestä epäorgaanisen kemian elektrolyysistä, koska elektroninsiirtoa seuraa ja edeltää yleensä kemialliset reaktiot ja fysikaaliset ilmiöt (Fuchigami et al. 2015). Myös Kolben elektrolyysi noudattaa näitä mekanismeja, minkä vuoksi yleisen mallin ymmärtäminen on tärkeää. Kuten epäorgaaniset ionit, myös orgaaniset ionit muodostavat sähköisen kaksoiskerroksen elektrodin pinnalle. Tämä kaksoiskerros on hyvin tärkeässä asemassa, kun pyritään vaikuttamaan

orgaanisiin synteeseihin. Adsorptio elektrodin pinnalle määrittelee usein, minkälaista reaktioreittiä synteesi etenee ja näin ollen kaksoiskerroksen koostumus on hyvin oleellinen osa synteesiä (Little 2020). Kaksoiskerroksessa sähkökenttä on erittäin voimakas, mikä erottaa elektroorgaanisen synteessin perinteisistä reagensseilla tapahtuvista hapetus- ja pelkistysreaktioista (Fuchigami et al. 2015)

2.2.1 Orgaanisen elektrodireaktion mekanismi

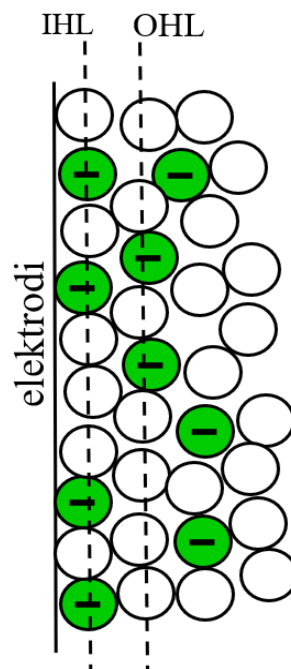
Kuvassa 3 on esitetty orgaanisen elektrodireaktion tyypillinen monivaiheinen mekanismi. Tässä heterogeenisessä reaktiossa substraatti S siirtyy ensin jollain aineensiirtomekanismilla, esimerkiksi diffuusiolla, bulkkifaasista elektrodin läheisyyteen. Tätä voi seurata kemiallinen reaktio, kuten dissosioituminen, jolloin muodostuu välituote I. Tätä seuraa adsorptio elektrodin pinnalle, missä tapahtuu elektroninsiirtoreaktio välituotteen I ja elektrodin välillä. Näin syntynyt I' desorboituu pois elektrodin pinnalta, jota voi seurata kemiallinen reaktio. Reaktiotuote P siirtyy aineensierrolla bulkkifaasiin. Kemiallisia reaktioita ei aina tapahdu, vaan substraatti voi adsorboitua suoraan elektrodin pinnalle. Samoin elektroninsiirtoreaktiosta ja desorptiosta voi seurata suoraan tuote P (Fuchigami et al. 2015).



Kuva 3 Yleinen orgaanisen elektrodireaktion mekanismi (mukaillen Fuchigami et al 2015).

2.2.2 Sähköinen kaksoiskerros

Kun elektrolyysissä elektrodit varautuvat ulkoisen virtalähteen ansiosta, elektrolyyttiliuoksen vastakkaismerkkiset ionit siirtyvät elektrodin pinnalle tasapainottamaan varauksen (Bard et al. 2012). Siirtyvät ionit muodostavat tällöin noin 1–10 nm paksuisen kaksoiskerroksen elektrodin pinnalle. Kaksoiskerroksen yli vaikuttaa erittäin suuri potentiaaligradientti, jonka ansiosta elektroninsiirtoreaktiot ovat mahdollisia. Potentiaaligradientti ei kuitenkaan vaikuta merkittävästi enää bulkkifaasissa (Fuchigami et al. 2015.) Kaksoiskerroksen merkitys ja koostumus on yleensä hyvin oleellinen synteeseissä, ja mm. tukevien elektrolyyttien valinta on tehtävä huolella. Hydrofobisen tukevan elektrolyytin ansiosta voidaan esimerkiksi estää substraatin epätoivottu reaktio veden kanssa, jolloin radikaalit yhtyvät todennäköisemmin (Little 2020). Kuvassa 4 on esitetty kaksoiskerroksen rakenne. Anionit ovat adsorboituneet elektrodin pinnalle, jolloin ne muodostavat liuotinmolekyylien kanssa sisäisen Helmholtzin tason (eng. Inner Helmholtz plane, IHL) ja yhä solvatoituneet adsorboitumattomat anionit ulkoisen Helmholtzin tason (eng. Outer Helmholtz plane, OHL) (Bard et al. 2012).



Kuva 4 Sähköisen kaksoiskerroksen rakenne. Vihreä = anioni, valkoinen = liuotin.

2.3 Sähkökemiallinen tasapaino

Kuten termodynamiikasta tiedetään, reaktio ei ole spontaani, jos sen standardi Gibbsin energian muutos on positiivinen. Sähkökemiassa tämä tarkoittaa, että reaktio ei ole spontaani, jos kennon standardi potentiaali on negatiivinen (Zoski 2007). Ei-standarditilassa oleville reversiibeille systeemeille, kuten tilanteille, joissa redox-aktiivisten komponenttien konsentraatiot eivät ole 1 mol/l, kennon potentiaali saadaan Nernstin yhtälöstä (yhtälö 1).

$$E = E^{\circ'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c(Ox)}{c(Red)} \right) \quad (1)$$

Jossa

E	kennopotentiaali, V
$E^{\circ'}$	formaalipotentiaali, V
R	moolinen kaasuvakio, 8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
T	lämpötila, K
F	Faradayn vakio, C·mol ⁻¹
n	redox-reaktiossa siirtyvien elektronien määrä
$c(Ox)$	hapettuneen komponentin konsentraatio, mol/l
$c(Red)$	pelkistyneen komponentin konsentraatio, mol/l

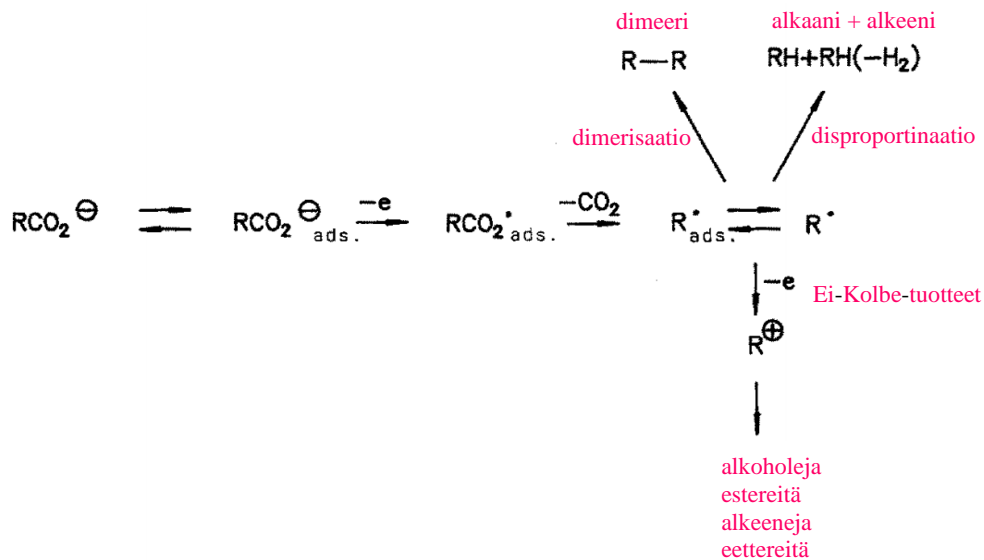
Tämä tunnetaan myös nimellä tasapainopotentiaali eli avoimen piirin potentiaali, joka muodostuu, kun virta ei kulje kennon läpi (Elgrishi et al. 2018). Vaihtoehtoisesti Nernstin yhtälössä konsentraatioiden tilalla esitetään aineiden aktiivisuudet, jolloin formaalipotentialin tilalla käytetään standardipotentialia E° . Formaalipotentiaali käsittää siis korjatun potentialin, joka aiheutuu, kun aktiivisuuksien sijasta käytetään aineiden konsentraatioita (Fuchigami et al. 2015, Elgrishi et al. 2018). Nernstin yhtälön avulla voidaan ennustaa, miten systeemi käyttäytyy, kun potentiaalia tai aineiden konsentraatioita muutetaan, jolloin reaktiota voidaan ohjata ja ymmärtää. Kun jännitettä nostetaan tarpeeksi, saadaan reaktio tapahtumaan ja tätä energiarajaa kutsutaan aktivoimisenergiaksi (Fuchigami et al. 2015). Ylipotentiaaliksi kutsutaan potentiaaliero Nernstin yhtälön ilmoittaman tasapainopotentialin ja säädetyn potentialin välillä. Joskus yli-potentiaaliksi kutsutaan myös potentiaaliero, jossa redox-reaktio alkaa, mutta usein se tunnetaan on-set-potentiaalina (Bard et al. 2012).

3. Kolben elektrolyysi

Tässä luvussa perehdytään Kolben elektrolyysiin, joka on yksi orgaanisen sähkökemian vanhimmista ja tutkituimmista synteeseistä (Stang ja Harnisch 2016). Karboksyylihapojen jalostaminen sähkökemiallisesti pohjautuu hyvin pitkälti Kolben elektrolyysiin ja sen johdannaismenetelmiin. Kolben elektrolyysillä tarkoitetaan karboksyylihapojen hapettamista anodilla radikaaleiksi, jotka voivat reagoida useilla eri tavoilla. Dimerisaatiossa radikaalit yhtyvät toisiinsa ja muodostuvan tuotteen hiiliketju on lähtöainetta pitempi. Jos radikaali hapettuu edelleen karbokationiksi, kutsutaan synteesiä ei-Kolbe-elektrolyysiksi tai Hofer-Moest-reaktioksi (Yan et al. 2017, Wiebe et al. 2018, Schäfer 1990.) Tässä luvussa esitellään Kolben elektrolyysin mekanismi ja synteisiin vaikuttavat prosessimuuttujat, joita ovat virrantiheys, lämpötila, pH, tukevat elektrolyytit, liuotin ja elektrodimateriaali (Schäfer 1990, Stang ja Harnisch 2016). Näillä prosessimuuttujilla on tärkeä merkitys siihen, mihin suuntaan prosessi etenee ja minkälainen tuotejakauma saadaan. Laaja joukko karboksyylihappoja voidaan prosessoida Kolben elektrolyysillä ja karboksyylihapon rakenteella on tärkeä rooli synteessin selektiivisyyden määrittämiseen (Schäfer 1990). Lähtöaineena toimivan karboksyylihapon rakenne vaikuttaa siihen, miten reaktio etenee ja mitä tuotteita saadaan. Hydroksihapot sisältävät karboksyyliyhdyntäjäryhmän lisäksi hydroksyyliyhdyntäjäryhmän, minkä vuoksi tutkijoita on erityisesti kiinnostanut tällaisten happojen hyödyntäminen. Hydroksihappoja voidaan erottaa mustalipeästä (metsäteollisuuden sivuvirrat) jolloin ne voidaan käyttää hyödyksi (Heinonen ja Sainio 2019.) Niiden sähkökemiallista jalostusta tarkastellaan rakenteen vaikutuksen yhteydessä myöhemmissä kappaleissa.

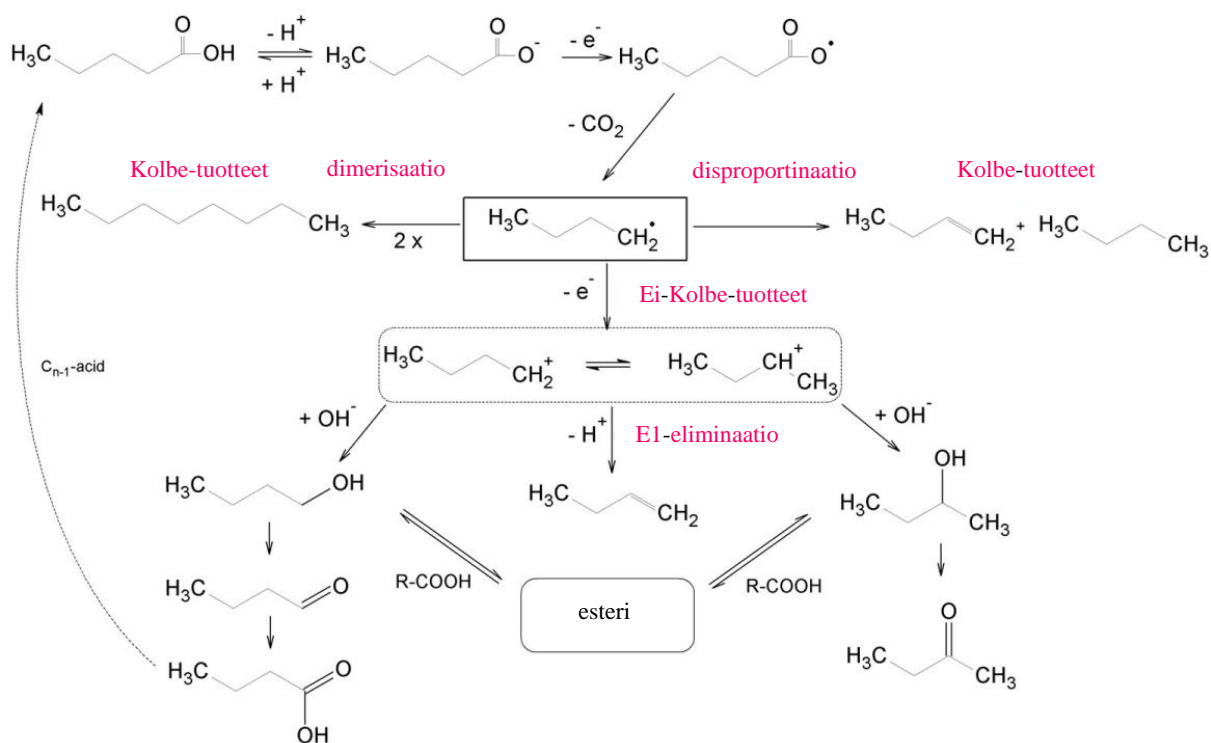
3.1 Kolben elektrolyysin mekanismi

Kolben elektrolyysin mekanismille on esitetty useita vaihtoehtoja ja väittely kunkin oikeellisuudesta kävi viime vuosisadan aikana kiivaana (Schäfer 1990, Vijn ja Conway 1967). Nykyisin hyväksytyn teorian mukaan karboksyylihapo hapettuu suoraan radikaaliksi anodilla, eikä esimerkiksi reaktiossa peroksidin kanssa (Crum-Brown ja Walker 1891 lähteessä Vijn ja Conway 1967). Tämä vapaa radikaali malli kuitenkin jättää vastaamatta vielä kysymykseen, ovatko radikaalit todella vapaita vai sitoutuneena elektrodin pintaan. Ilmeisesti vielä nykyisinkään mekanismin jokaisesta vaiheesta ei olla vielä aivan varmoja ja lisää tutkimusta hapon C–C-sidoksen katkeamisesta tarivitaan (Andrieux et al. 2001)



Kuva 5 Kolben elektrolyysin mekanismi (mukaillen Schäfer 1990).

Kuvassa 5 on esitetty Kolben elektrolyysin nykytietämyksen mukainen mekanismi. Siinä karboksylaatti-ioni adsorboituu elektrodin pinnalle, jossa se hapettuu elektronin siirtyessä karboksyyliyhdyntien ja elektrodin välillä. Tämän seurauksena karboksylaatti-ioni muuttuu radikaaliksi, koska sillä on pariton määrä ulkoelektroneja. Radikaali menettää seuraavaksi karboksyyliyhdyntiensä, kun siitä irtoaa hiilidioksidi. Tätä hiilidioksidin irtoamista kutsutaan myös dekarboksylaatioksi, jonka tuloksena syntyy uusi radikaali. Tämä alkyyliradikaali voi reagoida eri tavoilla riippuen karboksyyliyhdyntien rakenteesta ja reaktio-olosuhteista. Radikaali voi yhtyä toiseen radikaaliin, mitä kutsutaan dimerisaatioksi. Disproportinaatiossa radikaalit reagoivat siten, että toinen radikaali muodostaa sidoksen toisen radikaalin vetyatomien kanssa. Vety siirtyy kokonaan toiselle radikaalille, jolloin siitä muodostuu alkaani ja toinen radikaali muodostaa kaksoissidoksen eli siitä muodostuu alkeeni. Jos radikaali hapettuu edelleen, tuloksena on karbokationi, joka voi reagoida elektrolyysiliuoksen nukleofiilien kanssa muodostaen estereitä, alkoholeja ja eettereitä. Vedessä ei-Kolbe-tuotteet ovat pääasiassa alkoholeja ja estereitä ja alkoholiliuotissa eettereitä. Myös eliminaatioreaktiot ovat mahdollisia, jolloin syntyy alkeeneja (Stang ja Harnisch 2016.) Siinä missä anodilla karboksyyliyhdyntien hapettuvat, yleensä Kolben elektrolyysissä protonit pelkistyvät katodilla vedyksi (Naber 1980). Kuvassa 6 on käytetty Kolben elektrolyysin malliyhdyntienä pentaanihappoa, ja siinä näkyy mahdolliset reaktiotuotteet. Hydroksidi-ionit syntyvät joko veden hapettuessa anodilla tai emäksisestä elektrolyyttiliuoksesta.



Kuva 6 Pentaanihapon Kolben elektrolyysi (mukaihen Stang ja Harnisch 2016).

3.1.1 Adsorptio elektrodin pinnalle

Karboksyylaatti-ionien adsorboituminen elektrodin pinnalle on tärkeässä asemassa Kolben elektrolyysissä. Potentiaalilla on merkittävä vaikutus ionien adsorboitumiseen ja karboksylaatti-ionien adsorptio ei tietyllä potentiaalivälillä juuri poikkea epäorgaanisten anionien adsorptiosta (Vassiliev ja Grinberg 1990). Alhaisilla potentiaaleilla karboksylaatti-ionit muodostavat kovalenttisia sidoksia kemisorptiolla elektrodin pinnan kanssa, jolloin molekyylien alkuperäinen rakenne hajoo. Tätä kutsutaan destruktiiviseksi kemisorptioksi, jolloin happo ei pysty muodostamaan Kolben dimeeriä. Destruktiivisen kemisorption alue voi siirtyä korkeammille potentiaaleille tiettyjen sivuryhmien, kuten halogeenien vuoksi, jolloin jotkut (α -substituoidut) hapot eivät dimerisoidu. Korkeammilla potentiaaleilla (1,6–2,7 V) elektrodin pinnalle muodostuu oksidikerros, kun liuottimena käytetään vettä. Karboksylaatti-ionit (esim. asetaatti) adsorboituvat tämän oksidikerroksen päälle. Maksimiadsorptio saavutetaan noin 2,3 V kohdalla, ja tätä seuraava, laskeva pinnan peittosuhte selittyy alkavalla Kolben elektrolyysillä, koska tuotteet siirtyvät pinnalta bulkkifaasiin (Vassiliev ja Grinberg 1990). Potentiaaliväli, jolla Kolben elektrolyysi alkaa on siis noin 2,1–2,4 V suhteessa standardivetyelektrodiin. Tätä alhaisemmilla potentiaaleilla myös vesi hapettuu anodilla muodostaen happea, mutta kasvavan karboksylaatti-ionikerroksen myötä veden hapettuminen estyy käytännössä kokonaan (Schäfer 1990.)

3.1.2 Radikaalien luonne

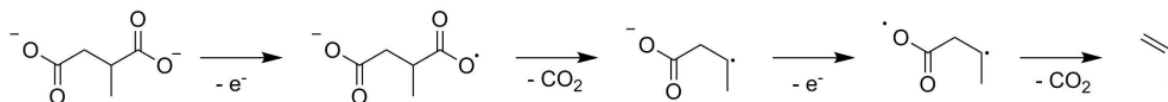
Tutkijoita on puhuttanut radikaalien käyttäytyminen elektrolyysin aikana. Niiden käyttäytymiselle on esitetty kahta mallia; vapaat radikaalit ja adsorboituneet radikaalit (Vijh ja Conway 1967, Schäfer 1990). Ensimmäisessä mallissa radikaalit ovat siis vapaana liuosfaasissa, kun taas toisessa ne ovat adsorboituneena elektrodin pintaan. Adsorboituneiden radikaalien puolustajat ovat esittäneet, että hapettumisen jälkeen olisi kineettisesti ja termodynaamisesti epäedullista, että muodostunut radikaali olisi vapaana liuosfaasissa (Parson 1951 lähteessä Vijh ja Conway 1967). Kuitenkin tutkimustulosten mukaan $\text{RCO}_2\cdot$ -radikaali voi olla osittain heikosti adsorboituneena elektrodin pintaan, mutta dekarboksylaation tuloksena saatu alkyyliradikaali on aidosti vapaa radikaali (Vassiliev ja Grinberg 1991.) Kuvassa 5 tämä tarkoittaa, että reaktion ensimmäinen radikaali voi olla adsorboitunut, mutta jälkimmäinen vapaana liuosfaasissa.

3.1.3 Reaktion rajoittava vaihe

Reaktion rajoittavana vaiheena pidetään karboksylaatti-ionin hapetusta eli elektronin siirtymistä karboksyyliiryhmältä elektrodille (Andrieux et al. 2001). Andrieux et al. mukaan elektroninsiirto ja dekarboksylaation tapahtuvat kahdessa eri askeleessa, eikä samanaikaisesti, kuten aiemmin on usein oletettu. Tutkimukset osoittavat, että elektronin siirtyminen tässä kaksivaiheisessa mekanismissa on reaktion rajoittava vaihe. Tietyissä tapauksissa $\text{RCO}_2\cdot$ -radikaalin hajoaminen voi myös tulla rajoittavaksi vaiheeksi, kun elektronin siirtyminen molekyylin sisäisesti hidastaa dekarboksylaation alkamista (Andrieux et al. 2001.) $\text{RCO}_2\cdot$ -radikaali on yleensä hyvin epästabiili välituote, joten se hajoaa hyvin nopeasti dekarboksylaatioissa (Andrieux et al. 2001, Schäfer 1990).

3.1.4 Biradikaalimekanismi

Kolben elektrolyysille on ehdotettu hiljattain myös uudenlaisia mekanismeja dikarboksyylihapoihin liittyen. Meyers et al. (2020) raportoivat aiemmin vähän tutkitusta biradikaalimekanismista, jossa dikarboksyylihapoista syntyy lyhytketjuisia alkeeneja. Dikarboksyylihapo dekarboksyloituu kahdesti, muodostaen alkeenin (Kuva 7). Metyylisukkiinihapon elektrolyysi tuotti propeenaa parhaimmillaan yli 80 %:n saannolla. Reaktioseoksesta löytyneet ei-tyydyttyneet monokarboksyylihapot, sekä kokeet deuteroiduilla liuottimilla osoittavat reaktion noudattavan biradikaalimekanismia.



Kuva 7 Dikarboksyylihappojen biradikaalimekanismi (Meyers et al. 2020).

3.2 Prosessimuuttujien vaikutus selektiivisyyteen

Tärkeimmät prosessimuuttujat, jotka vaikuttava Kolben elektrolyysin lopputulokseen ovat virrantiheys, tukevat elektrolyytit, liuotin ja elektrodimateriaali (Stang ja Harnisch 2016). Stang ja Harnisch kuitenkin huomauttavat myös yhdestä orgaanisen sähkökemian tutkimuksia koskeavasta ongelmasta, sillä kovinkaan usein elektrolyyttiliuoksen johtokykyä ei ole mitattu tai ilmoitettu tutkimuksissa. Johtokyky muuttuu mm. kasvavan lähtöainekonsentraation ja lämpötilan myötä, jolloin kunkin parametrin vaikutus selektiivisyyteen jää epäselväksi, etenkin jos johtokykyä ei seurata. Selektiivisyydellä tarkoitetaan eroa dimerisaation tuloksena saatavien Kolbe-tuotteiden ja karbokationin reaktioista saatavien ei-Kolbe-tuotteiden välillä. Hyvin usein eri prosessimuuttujat vaikuttavat siten, että niiden vaikutus on näiden tuotteiden välillä päinvastainen. Prosessiparametreja muuttamalla voidaan siis vaikuttaa reaktioseoksen koostumukseen ja ohjata synteesiä haluttuun suuntaan. Siinä missä Kolben dimerisaatio on melko uniikki ja merkittävä synteesi, voivat myös ei-Kolbe-elektrolyysin tulokset olla mielenkiintoisia ja käyttökelpoisia.

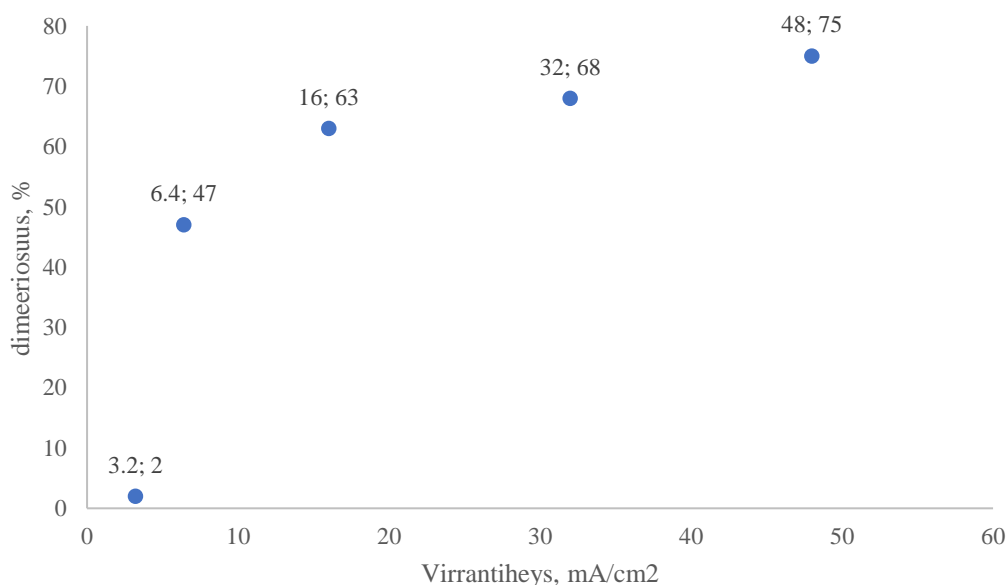
3.2.1 Virrantiheyden ja lähtöainekonsentraation vaikutus selektiivisyyteen

Dimerisaation edistämiseksi virrantiheyden tulisi olla mahdollisimman suuri ($\geq 250 \text{ mA/cm}^2$). Korkeilla virrantiheyksillä Kolben elektrolyysin kriittinen potentiaali saavutetaan noin 2,4 V kohdalla, jolloin dimerisaatio tapahtuu tehokkaasti (Schäfer 1990.) Korkeat virrantiheydet edistävät karboksyylaatti-ionikerroksen kasvua elektrodilla, mikä on tärkeässä asemassa dimerisaation varmistamiseksi (Wiebe et al. 2018). Korkeat virrantiheydet tarkoittavat korkeita potentiaaleja, jolloin karboksyylaatti-ionikonsentraatio elektrodilla kasvaa. Näin ollen järkevä selitys dimerisoitumisen voimistumiselle voi olla hapettumista seuraava suurempi radikaalikonsentraatio, jolloin radikaalien yhtyminen on todennäköisin seuraus. Lisäksi suuret karboksyylihappo- ja karboksyylaatti-ionikonsentraatiot edistävät dimerisoitumista, koska karboksyylaatti-ionit parantavat itsessään liuoksen johtokykyä ja virrantiheyttä. Johtokykyä kannattaisikin ehkä

kasvattaa lisäämällä lähtöainekonsentraatiota sen sijaan, että liuokseen lisätään esimerkiksi suoloja (Stang ja Harnisch 2016, Ziogas et al. 2020).

Alhaisten virrantiheyksien ($< 3,2 \text{ mA/cm}^2$) tiedetään suosivan ei-Kolbe-elektrolyysiä, jolloin tuotteena on yleensä alkoholeja, eettereitä ja aldehydejä (Schäfer 1990, Coleman et al. 1974). Alhaiset virrantiheydet tarkoittavat myös alhaisempia potentiaaleja, jotka myös vaikuttavat edistään ei-Kolbe-reaktiosuuntaa (Coleman et al. 1974). Kuten aiemmin todettiin, kriittisellä, noin 2,4 V potentiaalilla karboksylaatti-ionikonsentraatio elektrodilla kasvaa niin merkittäväksi, että veden hapettuminen hapeksi ehtyy kokonaan (Schäfer 1990, Stang ja Harnisch 2016). Tätä alhaisemmilla potentiaaleilla elektrodin läheisyydessä on myös vettä, jolloin radikaalien reaktiot veden ja sen hapetustuotteiden kanssa ovat mahdollisia, mikä johtaa ei-Kolbe-tuotteisiin. Luonnollinen selitys voisi myös olla alhaisemmat radikaalikonsentraatiot, jolloin dimerisaatio ei ole niin todennäköistä. Alhaisiin potentiaaleihin liittyy myös karboksylaatti-ionien destruktiivinen kemisorptio, jolloin karboksyylihapot eivät pysty muodostamaan dimeerejä (Vassiliev ja Grinberg 1992).

Sopivat ja oikeanlaiset virrantiheysalueet perustuvat kokeellisiin havaintoihin. Keskisuurilla virrantiheyksillä syntyy sekä Kolbe- että ei-Kolbe-tuotteita. Virrantiheyden (ja samalla johtokyvyn) kasvattaminen parantaa Kolbe-tuotesaantoa ja nopeuttaa reaktiota tai vähentää energiankulutusta. Alhaisilla virrantiheyksillä dimerisoituminen tehostuu voimakkaasti, vaikka virrantiheys kasvaisi vain vähän (Kuva 8). Dimeeriosuuden kasvu kuitenkin hidastuu nopeasti, kuten kuvasta 8 nähdään.



Kuva 8 Virrantiheyden ja dimeerisaannon välinen riippuvuus fenyylitikkahapon Kolben elektrolyysissä (Coleman et al. 1974).

3.2.2 Tukevien elektrolyyttien vaikutus selektiivisyyteen

Faradayn lain mukaisesti sähkökemiallisissa reaktioissa virrantiheys on suoraan verrannollinen lähtöaineen konversioon (Nilges et al. 2012). Myös Kolben elektrolyysissä halutaan yleensä saada aikaiseksi suuret virrantiheydet, jotka saadaan aikaan tukevien elektrolyyttien avulla. Kuitenkin myös tukeva elektrolyytti itsessään voi ohjata reaktiota tiettyyn suuntaan Kolben elektrolyysissä, vaikka virrantiheydet kasvaisivatkin (Stang ja Harnisch 2016). Elektro-orgaanisissa reaktioissa tukevien elektrolyyttien konsentraation tulisi olla ainakin 0,1 M (Fuchigami et al. 2015).

Usein Kolben elektrolyysissä tulisi välttää tukevien elektrolyyttien käyttöä, sillä vieraat ionit voivat häiritä radikaalien dimerisaatiota. Tämän uskotaan johtuvan siitä, että vieraat ionit häiritsevät karboksylaatti-ionikerroksen muodostumista anodille (Schäfer 1990.) Esimerkiksi vain sadasosa perkloraatti-ionia hapon mooliosuuteen nähden riittää estämään Kolben dimerisoinnin kokonaan fenyylietikkahapolla. Vieraiden ionien läsnäolo edistää ei-Kolbe-tuotteiden syntyä, jolloin fenyylietikkahaposta saadaan metanolissa bentsyyylimetyylieetteriä ja bentsaldehydiä. Kolbe-tuotteita ei synny, koska reaktio etenee todennäköisesti erilaisen mekanismin kautta (Coleman et al. 1974).

Stang ja Harnisch (2016) toteuttivat Kolben elektrolyysin kahdella eri tukevalla elektrolyytillä, KNO_3 ja Na_2SO_4 , ja näistä toinen häiritsevi dimerisynteesiä. KNO_3 ei toimi, koska ilmeisesti syntyvät nitraatti-ionisivutuotteet auttavat stabiloimaan karbokationia, joka edistää ei-Kolbe-suuntaa. On myös mahdollista, että avoimessa kennossa nitraatti-ioni pelkistyy katodilla ja hapettuu jälleen anodilla, häiriten toivottua anodireaktiota (Stang ja Harnisch 2016.) Na_2SO_4 :n käyttö nostaa virrantiheyttä menestyksekkäästi ja dimerisointuminen tapahtuu paremmin.

3.2.3 Liuottimen vaikutus selektiivisyyteen

Kolben elektrolyysissä voidaan käyttää useita eri liuottimia, joilla on vaikutusta synteesin selektiivisyyteen. Paras liuotin dimeerin muodostumiselle on metanoli, joka on siksi kaikista yleisimmin käytetty liuotin Kolben elektrolyysissä. Metanolin hapettuminen anodilla estyy tehokkaasti karboksylaatti-ionikerroksen muodostuessa jo alhaisilla potentiaaleilla, mikä johtaa parempiin Kolbe-tuotteiden saantoihin (Vassiliev ja Grinberg 1992, Schäfer 1990.) Liuottimen ei tarvitse aina olla puhdasta ainetta. Esimerkiksi paras saanto kapriinihapon elektrolyysissä saavutetaan liuottimella, jossa veteen on lisätty 30 vol-% 2-metoksietanolia (Gurjar 1978). Myös

asetonitriilipitoisuuden vedessä ei tarvitse olla kuin 1–4 M, mikä riittää estämään veden hapettumisen tehokkaasti (Vassiliev ja Grinberg 1992). Puhtaassa vedessä veden hapettumisen ja oksidikerroksen muodostumisen uskotaan heikentävän dimerisoitumista ja edistävän ei-Kolbe-suuntaa. Tätä havaintoa vahvistaa se, että yleensä vedessä saadaan huonommat dimeerisaannot kuin orgaanisilla liuottimilla (Schäfer 1990.) Dimerisoitumista tapahtuu kuitenkin myös vedessä ja prosessia voidaan ohjata muilla tavoin, kuten tukevilla elektrolyyteillä. Virtauskenossa rasvahapoilla dimerisaatio saadaan tapahtumaan menestyksekkäästi myös vedessä (Ziogas et al. 2020). Toisaalta, jos ei-Kolbe-tuotteet ovat tavoiteltuja, veden käyttö vaikuttaa luonnolliselta ratkaisulta.

3.2.4 Lämpötilan ja pH:n vaikutus selektiivisyyteen

pH:n arvellaan vaikuttavan Kolben elektrolyysin lopputulokseen. Yleensä dimerisoitumisen kannalta ihanteellisena pH:na on pidetty neutraalia tai lievästi hapanta elektrolyyttiliuosta. Ei-Kolbe-elektrolyysissä taas korkean pH:n uskotaan parantavan tulosta (Schäfer 1990.) pH:n nostaminen toteutetaan yleensä jollain alkalimetallihydroksidilla. Korkean pH:n uskotaan estävän dimerisoitumista, koska esim. hydroksidi- tai karbonaatti-ionit häiritsevät dimerisoitumista anodilla (Stang ja Harnisch 2016). Stang ja Harnich (2016) kuitenkin havaitsivat tutkimuksissaan valeriinihapon elektrolyysin tuotejakauman olevan riippumaton kokeen alku-pH:sta. He esittävät, että pH elektrodin läheisyydessä ei välttämättä ole sama kuin emäksisessä bulkkifaasissa, vaan elektrodin välitön läheisyys voi kuitenkin olla hapanta. Muita selittäjiä voivat olla välituotteita stabiloivat ionit ja aineensiirtoa rajoittavat tekijät, jotka ovat voineet vaikuttaa myös aiemmissa tutkimuksissa. Toisaalta elektrodipinnan morfologia on myös voinut vaikuttaa niin voimakkaasti, että korkean pH:n mukaiset vieraat ionit eivät vaikuta lopputulokseen (Stang ja Harnisch 2016.)

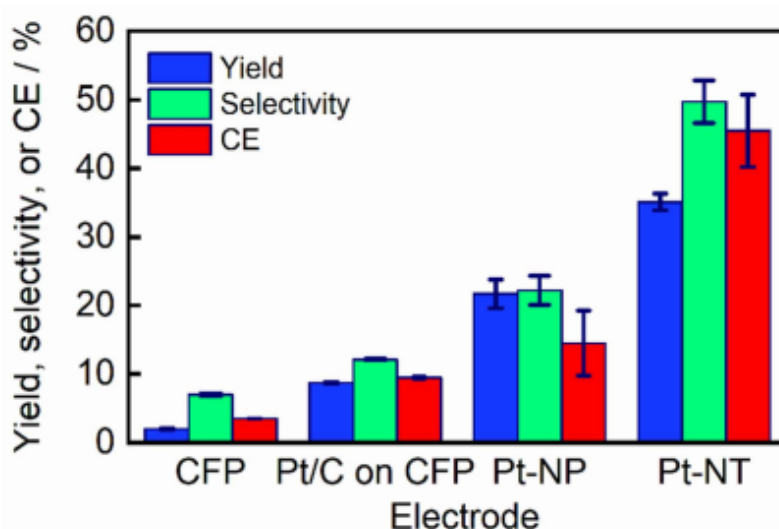
Lämpötila vaikuttaa myös jonkin verran Kolben elektrolyysin lopputulokseen. Korkean lämpötilan tiedetään mm. edistävän disproportinaatio tuotteiden syntyä (Schäfer 1990). Alhaisissa lämpötiloissa radikaalit ovat stabiilimpia, mikä selittää paremman Kolbe-tuotesaannon (Stang ja Harnisch 2016). Fulveenilla pelkistymisen tuloksena saadut radikaalit dimerisoituvat alhaisissa lämpötiloissa, mutta korkeissa lämpötiloissa tuloksena on molekyylin sisäinen syklistaatio. Korkeissa lämpötiloissa radikaalien liike-energia on suurempi, jolloin ne siirtyvät helpommin pois elektrodilta bulkkifaasiin, jossa syklistaatio on todennäköisempää kuin radikaalien yhtyminen (Little 2020.) Vastaavanlaista voidaan havaita myös Kolben elektrolyysiin liittyvissä karboksyylihappojen syklistaatioissa (Schäfer 1990). Tästä voidaan epäillä, että myös muiden

radikaalien liikkuminen pois elektrodin läheisyydestä korkean lämpötilan vaikutuksesta edistää ei-Kolbe-reaktiosuuntaa, koska bulkkifaasissa dimerisaatio ei ole niin todennäköistä.

3.2.5 Elektrodin vaikutus selektiivisyyteen

Elektrodimateriaali on avainasemassa Kolben elektrolyysissä ja sen lopputuloksessa. Dimerisoinnin kannalta paras vaihtoehto ja yleisimmin käytetty elektrodi on platinaelektrodi, joka voi olla esimerkiksi lanka tai verkko (Schäfer 1990). Platinan ohella platinaoksidi, iridium, rhotium ja lasihiili ovat elektrodimateriaaleja, jotka tuottavat tyydyttävän saannon vesiliuoksissa. Lasihiili kuitenkin lopulta passivoituu vesiliuoksissa ja tuhoutuu korkeilla virrantiheyksillä (Vassiliev ja Grinberg 1992.) Orgaanisissa liuottimissa voidaan käyttää myös kultaa, platinoitua titaniumia tai grafiittia. Ei-Kolbe-elektrolyysissä elektrodimateriaalina suositetaan hiiltä (Holzhäuser et al. 2020).

Platinananokristalleissa kiteen muodolla ja kidetahkojen osuuksilla on suuri vaikutus Kolben elektrolyysissä (Yuan et al. 2020). Kuvassa 9 CFP on hiilianodi ja sillä saadut tulokset ovat heikoimmat ja platinan lisääminen CFP-hiilirungon päälle parantaa elektrodin aktiivisuutta merkittävästi. Pt-NP ja Pt-NT ovat platinan erilaisia kidemorfologioita. Näistä Pt-NT sisältää pääosin Pt(100)-tahkoa, kun taas Pt-NP sisältää suurin piirtein saman verran Pt(110)- ja Pt(100)-tahkoja. Saanto, selektiivisyys ja virrantehokkuus olivat siis parhaimpia Pt-NT-anodilla. Kuvassa 9 selektiivisyys viittaa kaikkiin tuotteina saataviin hiilivetyihin, eikä merkitse eroa Kolbe- ja ei-Kolbe-tuotteiden välillä. Kiteissä Pt(110)-tahkot edistävät dimeerien syntymistä, kun taas Pt(100)-tahkot edistävät ei-Kolbe-tuotteiden syntymä (Yuan et al. 2020.)



Kuva 9 Elektrodimateriaalin vaikutus selektiivisyyteen (Yuan et al. 2020).

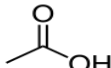
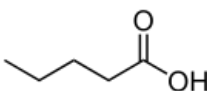
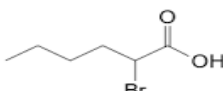
Elektrodin pinnan sileys tai karheus vaikuttaa synteisiin ja selektiivisyyteen. Karhean pinnan uskotaan estävän suurien CO₂-kuplien muodostumista, jolloin ne eivät tuki elektrodin pintaa ja häiritse toivottuja reaktioita. Lisäksi tuotemolekyylit voivat deaktivoida sileän elektrodipinnan helpommin kuin karhean (Holzhäuser et al. 2020.) Toisaalta sileän elektrodipinnan uskotaan edistävän dimerisoitumista ja huokoisen ei-Kolbe-tuotteiden syntymistä (Schäfer 1990).

3.3 Karboksyylihapon rakenteen vaikutus synteisiin

Karboksyylihapon rakenne vaikuttaa niiden jalostukseen Kolben elektrolyysillä ja riippuen mm. substituenttien paikasta ja muodosta reaktio etenee tiettyyn suuntaan todennäköisemmin, välillä hyvinkin spesifisesti. Alifaattiset ja substituotumattomat karboksyylihapot muodostavat dimeerejä hyvällä saannolla ja reaktiota voidaan ohjata aiemmissa kappaleissa mainituilla keinoilla (Schäfer 1990). Erityinen huomio kiinnittyy karboksyylihapon α -aseman substituentteihin. α -hiili on karboksyyliyhän hiilen ensimmäinen viereinen hiiliatomi, ja siihen kiinnittyneet sivuryhmät näin ollen α -asemassa. Tähän asemaan liittyneen sivuryhmän tyyppi vaikuttaa yleensä siten, että elektroneja luovuttavat ryhmät estävät dimerisaatiota tapahtumasta ja elektroneja puoleensavetävät ryhmät edistävät sitä. Lisäksi steerisesti suuret sivuryhmät voivat vaikuttaa estämällä dimeerien syntymistä. Jako radikaalin hapettumisen ja dimerisoitumisen välillä määritetään myös sen perusteella, miten helppo radikaali on hapettaa eli miten suuri sen ionisoitumispotentiaali on, ja miten nopeasti dekarboksylaatio tapahtuu (Andrieux et al. 2001, Coleman et al. 1974.) Myös karboksyylihapon kaksoissidokset vaikuttavat synteisin lopputulokseen.

Taulukossa I on esitetty muutamien karboksyylihapojen dimeerisaantoja platinaelektrodilla. Lyhytketjuisella etikkahapolla Kolben elektrolyysissä voidaan siis saada dimerisoitumisen seurauksena tuotteeksi etaania todella hyvällä saannolla. Hiiliketjun kasvaessa saanto heikkenee, mutta dimeerejä muodostuu kuitenkin vielä hyvin. Kun α -asemassa on bromi, dimerisoitumista ei esiinny, mikä yleistyy myös muille halogeeneille ja on havaittavissa myös monien muiden ryhmien tapauksessa.

Taulukko I Esimerkkejä Kolben dimeerisaannoista eri karboksyylihapoilla.

Karboksyylihapo	Rakenne	Dimeerisaanto	Lähde
Etaanihapo		93 %	Schäfer (1990)
Pentaanihapo		40–60 %	Stang & Harnisch (2016)
α -bromipentaanihapo		0 %	Woolford et al (1967)

3.3.1 Radikaalin ionisoitumisenergia

Kolben elektrolyysissä muodostuvan alkyyliradikaalin kaasufaasin ionisoitumisenergiaa pidetään helppona ja suuntaa antavana tekijänä, joka erottaa usein Kolbe- ja ei-Kolbe-suunnan toisistaan. Jos radikaalin ionisoitumisenergia on alle 8 eV, havaitaan sen yleensä hapettuvan karbokationiksi eli reaktio etenee todennäköisesti ei-Kolbe-suuntaan (Eberon 1963, Coleman et al. 1974, Schäfer 1990). Taulukossa II on esitetty muutamien radikaalien ionisoitumisenergiaa.

Taulukko II Radikaalien ionisoitumisenergiaa (Reed 1962 lähteessä Eberon 1963).

Radikaali	Rakenne	Ionisoitumisenergia, eV
Metyyli	$C\cdot H_3$	9,95
Etyyli	$CH_3C\cdot H_2$	8,78
Metyylisyanidi	$C\cdot H_2CN$	10,87
tert-butyyli	$(CH_3)_3C\cdot$	7,42
Bentsyyli	$C_6H_5C\cdot H_2$	7,76

Metyyli- ja etyyliradikaalien ionisoitumisenergiat ovat yli 8 eV ja niillä dimerisaatio tapahtuu helposti. Metyylisyanidin syanidiryhmän elektroneja puoleensa vetävä vaikutus nostaa ionisoitumisenergiaa. Bentsyyli- ja tert-butyyliradikaalien ionisoitumisenergiat ovat alle 8 eV ja niillä dimerisaatio tapahtuu heikommin (Eberon 1963). Ionisoitumisenergia ei kuitenkaan aina ole hyvä mittari ja substituenttien karbokationia stabiloivat ominaisuudet nousevat tärkeämpään asemaan. Joillakin substituoiduilla bentsyyli- ja tert-butyyliradikaaleilla ei ole havaittu vastaavaa ionisoitumisenergian laskemista, vaikka substituentit ovatkin mesomeerisesti elektroneja luovuttavia. Esimerkiksi p-klooribentsyyli- ja tert-butyyliradikaalin ionisoitumisenergia on 7,95 eV, joka on enemmän kuin substituotumattomalla bentsyyli- ja tert-butyyliradikaalilla, mutta edellinen ei silti muodosta käytännössä ollenkaan dimeeriä, koska kloori stabiloi muodostuvaa karbokationia. Substituentin elektronegatiivisuuden aiheuttama induktiivinen, epästabiloiva vaikutus ei siis

ole yhtä merkittävää kuin sen elektroneja luovuttavat, karbokationia mesomeerisesti stabiloivat ominaisuudet (Coleman et al. 1974)

Dekarboksyylaatioissa C–C-sidoksen katkeaminen tapahtuu hyvin nopeasti karboksyylaatti-ionin hapettumisen jälkeen. Radikaali on näin ollen anodin välittömässä läheisyydessä altis peräkkäiselle hapettumiselle ja ei-Kolbe-suunta dominoi, jos radikaalin hapettuminen tapahtuu helposti (Andrieux et al. 2001.)

3.3.2 Karboksyylihapon α -aseman ryhmien vaikutus

Karboksyylihapon α -aseman substituentit voivat estää dimerisoitumisen tapahtumista, kuten bromin tapauksessa. Tämä on yleistettävissä kaikille elektroneja luovuttaville ryhmille; alkyyli-, fenyyl-, vinyyl-, halogeeni-, hydroksidi- ja aminoryhmät α -asemassa ohjaavat Kolben elektrolyysiä ei-Kolbe suuntaan, jolloin tuloksena on usein estereitä (Schäfer 1990). Esimerkiksi 2-bromipentaanin elektrolyysissä tuloksena on bromiestereitä (Woolford et al. 1967). Elektroneita puoleensavetävät ryhmät, kuten syano-, ester-, karbonyyliryhmät puolestaan edistävät dimerisoitumista (Schäfer 1990). Nämä vaikutukset ovat yhteydessä radikaalin ionisoitumispotentiaaliin, kuten edellisessä kappaleessa esitettiin. Kun amino- tai hydroksyyli-ryhmä ei sijaitse α - tai β -asemassa, dimerisaatio saadaan tapahtumaan hyvillä saannoilla, mutta kyseiset funktionaaliset ryhmät on suojattava hapettumiselta (Schäfer 1990).

α -aseman vaikutus voi selittyä destruktiivisella kemisorptiolla, josta mainittiin jo aiemmin karboksyylaatti-ionien adsorptiossa elektrodin pinnalle. Vesiliuoksissa suurilla asetaatti-ionikonentraatioilla ja alhaisilla potentiaaleilla ioni adsorboituu kemisorptiolla elektrodin pinnalle. Käytännössä tämä tarkoittaa α -hiilen C-H sidoksen katkeamista platinan vaikutuksesta, jolloin vety ja hiili muodostavat omat sidoksensa elektrodin pinnan kanssa. Tämä destruktiivisen adsorption alue siirtyy korkeammille potentiaaleille, kun α -asemassa on halogeeni. Tällöin Kolben elektrolyysissä ei havaita dimerisoitumista. Korkeita potentiaaleja kuitenkin tarvitaan Kolben elektrolyysin aloittamiseen (Vassiliev ja Grinberg 1992). Vassiliev ja Grinberg kuitenkin lisäävät, että destruktiivista adsorptiota ei tapahdu metanolissa, mutta eivät kuitenkaan esitä, miksi dimerisoitumista ei esiinny näillä yhdisteillä myöskään metanolissa. Vaikuttaa siis siltä, että adsorptio ei kykene täysin selittämään α -aseman sivuryhmän vaikutusta. Lisäksi viitteitä siitä, että dimerisaatio saadaan tapahtumaan myös tällaisilla yhdisteillä (elektroneita luovuttavia ryhmiä α -asemassa), on olemassa.

Natriumlaktaatti on maitohapon suola, joka on α -hydroksihappo, eikä sen dimerisaatio pitäisi siis olla aiemman tiedon perusteella mahdollista. Mosby et al. (2014) kuitenkin väittävät

patentissaan onnistuvansa tässä hyvällä menestyksellä ja mm. 1,4-butaanidiolin eli Kolben dimeerin saanto oli 80 %. Tekijöiden mukaan olosuhteet ovat sellaiset, että dimerisaatio tapahtuu, ja he nostavat mm. alhaisen potentiaalin yhdeksi syyksi (Mosby et al. 2014.) Tämä on hyvinkin mahdollista, sillä suuret laktaatti-ionikonsentraatiot mahdollistavat suuret virrantiheyden ja johtokyvyn alhaisilla potentiaaleilla, koska suola on täysin dissosioituneena liuoksessa. Suuren karboksylaatti-ionikonsentraation tiedetään edistävän dimerisaatiota, kuten kappaleessa 3.2.1 mainittiin. Potentiaali, liuotin ja elektrodimateriaali voivat olla sellaisia, ettei destruktiivista adsorptiota esiinny. Lisäksi patentissa käytettiin keraamista membraania erottamaan katodi- ja anoditila toisistaan. Käytetty elektrolyysikenno oli malliltaan virtauskenno, joissa on raportoitu yleensäkin korkeita dimeerisaantoja (Ziogas et al. 2020). Kaikki nämä tekijät voivat vaikuttaa, mutta tarkempaa tieteellistä näyttöä ei vaikuttaisi vielä olevan saatavilla. Yleensä maitohapon elektrolyysissä tuloksena on asetaldehydiä, joka on ei-Kolbe-tuote (Xixi et al. 2019, Yuksel et al. 2011). Oikein valituissa olosuhteissa voi kuitenkin olla mahdollista, että laktaatti-ionien dimerisaatio saadaan tapahtumaan, vaikka vanhemman kirjallisuuden perusteella sen ei pitäisi onnistua.

3.3.3 Sivuryhmien steeriset vaikutukset

Radikaalin ionisoitumispotentiaali ei kuitenkaan aina ole selittävä tekijä tai indikaattori reaktiosuunnasta. Sivuryhmien suuri muoto ja koko voivat vaikuttaa Kolben elektrolyysissä mm. heikentämällä adsorptiota elektrodin pinnalle, mikä ohjaa reaktiota ei-Kolbe-suuntaan. Substituoituilla fenyyliasetaatti-ioneilla tämä tulee parhaiten esiin. Riippumatta sivuryhmän tyypistä lähes jokainen orto-aseman substituentti edistää ei-Kolbe-suuntaa, minkä katsotaan johtuvan sivuryhmän steerisistä vaikutuksesta (Coleman et al. 1974.) Lisäksi esimerkiksi para-asemassa t-butyyliryhmä näyttää stabiloivan muodostuvaa karbokationia metyyliiryhmää paremmin, jolloin ei-Kolbe-suunta on edustetumpi t-butyyliryhmän vaikutuksesta. Ionisoitumispotentiaaleissa ei ole juuri merkittävää eroa, joten alhainen dimeerisaanto p-t-butyyliryhmän tapauksessa on selitettävissä sen steerisesti suuren koon avulla.

3.3.4 Kaksoissidoksen vaikutus

Kaksoissidoksen sisältävillä hapoilla elektrolyysin tulokset riippuvat kaksoissidoksen paikasta hiiliketjussa. Usein tuotteena saadaan Kolben dimeerejä, joissa kaksoissidos säilyttää konfiguraationsa, ja ei-Kolbe-tuotteita, mutta myös syklist rakenteet ovat mahdollisia. Z-6- ja Z-7-alkeenihapoilla (Z viittaa isomeeriin, jossa substituentit ovat samalla puolella kaksoissidosta) tuotteena saadaan syklopentaani ja -heksaanijohdannaisia, kun radikaali reagoi molekyylin

sisäisen kaksoissidoksen kanssa. *Z*-4-alkeenihapoilla Kolben elektrolyysissä tapahtuu myös isomeroitumista, sillä tuotteissa esiintyy myös *E*-isomeeria (*E*-isomeerissa vastaavasti eri puolilla kaksoissidosta). Syklopropanimekanismin ansiosta muodostuvan dimeerin kaksoissidoksen konfiguraatio voi siis poiketa lähtöaineen kaksoissidoksen konfiguraatiosta. Isomeroitumista ei esiinny, kun *Z*-*N*-alkeenihapoilla $N \geq 5$ (jossa *N* on kaksoissidoksen paikka hiiliketjussa) (Huhtasaari et al. 1983.) Tarkemmin syklisten yhdisteiden muodostamista tarkastellaan Kolben elektrolyysin sovellusten yhteydessä. Jos karboksyylihappo on saatettu esterimuotoon, voidaan hapon kaksoissidos hapettaa ja tuotteena saada alkoholiliuotuksessa kaksoissidoksellisia estereitä. Käyttämällä esterille redox-katalyyttiä kaksoissidoksen viereinen vety voidaan hapettaa ketoniryhmäksi (Schäfer 2012.)

4. Kolben elektrolyysin sovellukset

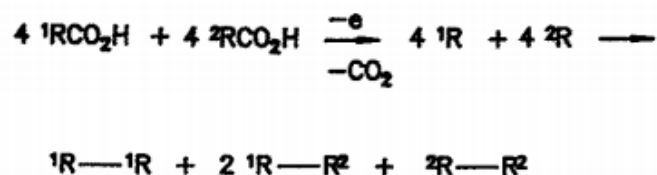
Edellisessä luvussa esiteltiin Kolben elektrolyysin perustavanlaatuisia ominaisuuksia ja tässä luvussa keskitytään sen yleisimpiin ja tärkeimpiin käyttökohteisiin. Kolben elektrolyysin mahdollisuudet ovat suuret, koska hyvin monet erilaiset karboksyylihapot voidaan jalostaa sen avulla, jolloin myös tuotekirjo on laaja. Kaikkia mahdollisia käyttökohteita ei siis tulla käsittelemään ja tulevaisuudessa niiden kirjo tulee varmasti laajenemaan entisestään. Muutamia esimerkkejä annettiin jo edellisessä luvussa, mutta viimeaikojen lupaavimmat ja tutkituimmat käyttökohteet keskittyvät uusiutuvista lähteistä saatavien raaka-aineiden, eli karboksyylihappojen, jalostamiseen. Kolben elektrolyysillä on monia variaatioita, joista saatavat tuotteet ovat hyvin mielenkiintoisia. Käytännöllisimmät sovellukset keskittyvät biopoltoaineiden valmistukseen eloperäisistä hapoista. Monenlaisia kemikaaleja voidaan syntesoida Kolben elektrolyysillä, joka tarjoaa vaihtoehdoisen reitin joidenkin tunnettujen kemikaalien tai niiden korvikkeiden valmistukseen. Hyvin usein Kolben elektrolyysi tarjoaa vaihtoehdoisen ja ympäristöystävällisen valmistustavan jollekin tunnetulle aineelle, jonka nykyinen valmistus pohjautuu fossiiliin tai myrkyllisiin lähtöaineisiin ja reagensseihin.

4.1 Kolben elektrolyysin variaatiot

Kolben elektrolyysin variaatioilla tarkoitetaan tässä työssä reaktioita, jotka noudattavat edellisessä luvussa esitettyä Kolben elektrolyysin mekanismia, mutta pitävät sisällään myös muita vaihteita tai johtavat erilaisiin tuotteisiin. Mixed-Kolbe-reaktiossa yhdistetään toisiinsa keskenään erilaisia karboksyylihappoja. Kolben elektrolyysissä karboksyylihaposta muodostuva radikaali voidaan yhdistää hiiliketjun kaksoissidoksiin, jolloin reaktiotuotteena saadaan useita eri yhdisteitä. Käytännössä tällaiset synteesit toteutetaan lisäämällä elektrolyyttiliuokseen alkeeneja (Schäfer 1990). Syklisiä yhdisteitä syntyy Kolben elektrolyysissä, kun karboksyylihapo reagoi molekyylin sisäisen kaksoissidoksen kanssa.

4.1.1 Mixed-Kolbe

Mixed-Kolbe-synteesillä tarkoitetaan kahden erilaisen karboksyylihapon yhdistämistä toisiinsa, jolloin tuotteena saadaan epäsymmetrisiä molekyyliä. Erilaiset radikaalit siis risteävät keskenään, minkä vuoksi prosessi tunnetaan myös termillä cross-coupling (Schäfer 1990.) Mixed-Kolbella voidaan päästä käsiksi laajaan kirjoon erilaisia tuotteita ja se on erityisen hyödyllinen mm. rasvahappojen sähkökemiallisessa jalostuksessa (Ziogas et al. 2020).

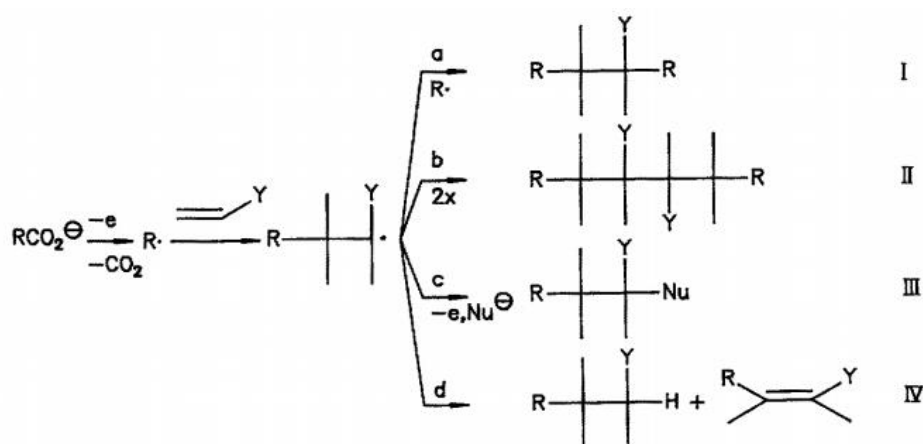


Kuva 10 Mixed-Kolbe-synteesin yleinen reaktioyhtälö (Schäfer 1990).

Kuvassa 10 on esitetty yleisen mixed-Kolbe-synteesin reaktioyhtälö, jossa ei kuitenkaan oteta kantaa mahdollisiin ei-Kolbe-tuotteisiin. Siinä kaksi eri karboksyylihappoa dimerisoituvat tilastollisesti muodostaen kolmea eri tuotetta, joista päätuote on epäsymmetrinen risteämistuote. Lähtöaineet dimerisoituvat myös itsensä kanssa, jolloin sivutuotteena saadaan symmetrisiä Kolbe-tuotteita. Hyvän selektiivisyyden saavuttaminen voi siis olla haaste, ja jos toivottu tuote on juuri risteämistuote, halvempaa happoa kannattaa käyttää ylimäärin juuri tilastollisuuteen vedoten (Schäfer 1990). Risteäminen ei kuitenkaan aina tapahdu aivan tilastollisesti, johtuen mm. steerisistä syistä happojen hiiliketjujen pituuden kasvaessa (Holzhäuser et al. 2019). Mixed-Kolbe-tyylisiä synteesiä käsitellään vielä mm. biopoltoaineiden valmistuksessa seuraavissa kappaleissa.

4.1.2 Radikaalin yhdistäminen kaksoissidokseen

Kuvassa 11 on esitetty yleinen reaktioyhtälö radikaalin liittämistä kaksoissidokseen. Dekarboksylaation tuotteena saatava radikaali muodostaa sidoksen alkeenin kaksoissidoksen kanssa, jolloin elektronien määrä säilyy parittomana ja syntyvä välituote on edelleen radikaali. Tätä uutta radikaalia kutsutaan primääriadduktiksi. Primääriaddukti reagoi vastaavalla tavalla kuin alkyyliradikaali edellisessä luvussa esitetyn Kolben elektrolyysin mekanismin mukaisesti. Kuvassa 11 reitillä a primääriaddukti reagoi uudestaan Kolben radikaalin kanssa ja tuotetta I kutsutaan additiivimonomeeriksi. Reitillä b primääriaddukti reagoi toisen primääriadduktin kanssa ja saatavaa tuotetta II kutsutaan additiividimeeriksi. Muita mahdollisia reaktioita ovat reaktiot nukleofiilien kanssa (reitillä c, tuote III) ja disproportionaatio (reitillä d, tuote IV) (Schäfer 1990.) Kuvassa 11 kaksoissidoksen hiilten sidokset ovat piirretty näkyviin ja ne eivät tarkoita metyyli-ryhmiä.

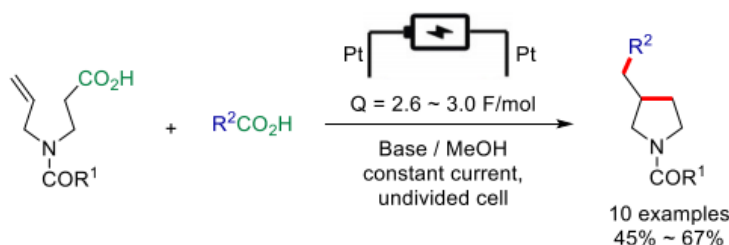


Kuva 11 Radikaalin liittäminen kaksoissidokseen (Schäfer 1990).

Primääriaddukti voi periaatteessa reagoida myös alkeenin kanssa, jolloin alkeeni toimisi polymeroitumisen monomeerina. Polymeroitumista ei kuitenkaan yleensä havaita, koska elektrodin läheisyydessä Kolben radikaalien konsentraatio on niin suuri, että polymeroitumisen terminaatiovaihe dominoi (Schäfer 1990.) Kolben elektrolyysiä voidaan tietyissä tilanteissa käyttää myös polymerisaation aloittamiseen. Esimerkiksi vinyyliasetaatti ja akryylihapo polymeroituvat Kolben radikaalien vaikutuksesta, kun reaktioseos sisältää asetaattisuoloja. Toisaalta butadieeni ei käytännössä polymeroidu ollenkaan (Smith ja Manning 1962.) Butadieeni onkin hyvin reaktiivinen alkeeni Kolben elektrolyysissä ja radikaalit muodostavat sen kanssa tehokkaasti additiivimonomeereja ja -dimeerejä. Esimerkiksi monometyyliadiapaatin elektrolyysi butadieenin kanssa johtaa jopa 96 % diesterisaantoihin (Fioshin et al. 1962 lähteessä Schäfer 1990).

4.1.3 Sykliset rakenteet

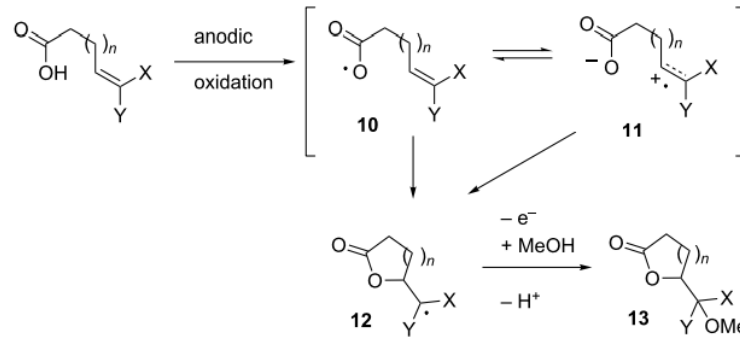
Kolben elektrolyysiä voidaan käyttää hyödyksi myös syklisten rakenteiden syntetisoimiseen. Karboksyylihapot reagoivat molekyylin sisäisesti (Kuva 12) siten, että dekarboksylaation seurauksena radikaali yhtyy molekyylin sisäiseen kaksoissidokseen (Shi et al. 2020, Schäfer 1990). Muodostuvaan sykliseen rakenteeseen jää vielä pariton määrä elektroneja, jolloin se reagoi helposti muiden elektrolyyttiliuoksen radikaalien kanssa. Elektrolyyttiliuoksen muut radikaalit yhtyvät tähän sykliseen radikaalin nopeammin kuin rengasrakenne kerkeää avautumaan, minkä vuoksi syklinen rakenne säilyy (Huhtasaari et al. 1983). Tällaiset intramolekulaariset synteesit ovat hyödyllisiä silloin, kun karboksyylihapon radikaali ei muuten yhtyisi helposti alkeeneihin, toisin kuin edellisessä kappaleessa (Schäfer 1990.)



Kuva 12 Syklisten rakenteiden muodostaminen Kolben elektrolyysillä (Shi et al. 2020).

Kuvan 12 mukaista synteesiä kutsutaan myös konjunktiiiviseksi syklisaatiotandemiksi (Shi et al. 2020). Käytännössä syklisaatio tapahtuu, kun kaksoissidos sijaitsee siinä kohtaa hiiliketjua, että muodostuvat rengasrakenteet ovat viisi- tai kuusiatomisia. Syklisiä rakenteita ei synny, jos kaksoissidos sijaitsee yli viiden hiilen päässä karboksyyliyryhmästä (Huhtasaari et al. 1983.)

Karboksyyliyryhmän sisältävistä alkeeneista saadaan muodostettua hyvällä saannolla laktoneita ei-Kolbe-tyyppisessä reaktiossa (Perkins et al. 2013). Reaktio poikkeaa perinteisestä Kolben elektrolyysistä siten, että dekarboksylaatiota ei tapahdu, jolloin tuotteena saadaan heterosyklisiä rakenteita (Kuva 13) Alkeenin kaksoissidos hapettuu karboksyyliyryhmän sijaan, koska sivuryhmät laskevat kaksoissidoksen hapetuspotentiaalia. Muodostuvaa välituotetta kutustaan alkeeniradikaaliksi (Kuva 13 yhdiste 11). Karboksyyliyryhmä toimii nukleofiilinä ja hyökkää nopeasti elektroniköyhään rakenteeseen. Muodostuva radikaali hapettuu edelleen, minkä vuoksi mekanismi noudattaa ei-Kolbe-suuntaa (Perkins et al. 2013.)



Kuva 13 Laktonirakenteiden muodostaminen ei-Kolbe-elektrolyysillä (Perkins et al. 2013).

Perkins et al. (2013) havaitsivat, että syklistä tuotetta ei muodostu, jos $n = 3$ (Kuva 13), eli seitsemän atomista rengasrakennetta ei havaita reaktiotuotteena, mikä yhtyy Huhtasaari et al. (1983) havaintoihin. Yli kuusiatomisia rakenteita ei synny, koska syklisaatio tapahtuu liian hitaasti kilpailevien mekanismien rinnalla. Karboksyyli- ja kaksoissidoksen sisältävillä tioasetaaleilla (Kuva 13 $X = Y = S$) viisi- ja kuusiatomisia rengasrakenteisia yhdisteitä muodostui 87 %:n ja 72 %:n saannoilla (Perkins et al. 2013.)

4.2 Biopolttoaineiden valmistus

Uusiutuvista lähteistä voidaan saada lähtöaineita Kolben elektrolyysin tarpeisiin. Yksi Kolben elektrolyysin oleellisimmista käyttökohteista on biopolttoaineiden valmistaminen biomassasta ja orgaanisista jätteistä tuotetuista karboksyylihappoista. Prosessoimalla rasvahappoja ja triglyseridejä, tuotteena saadaan hiilivetyjä, jotka muistuttavat rakenteeltaan ja ominaisuuksiltaan perinteisiä polttoaineita. Näissä sähkökemiallisissa prosesseissa hyödynnetään sekä ei-Kolbe-että mixed-Kolbe-tyyppisiä synteesejä.

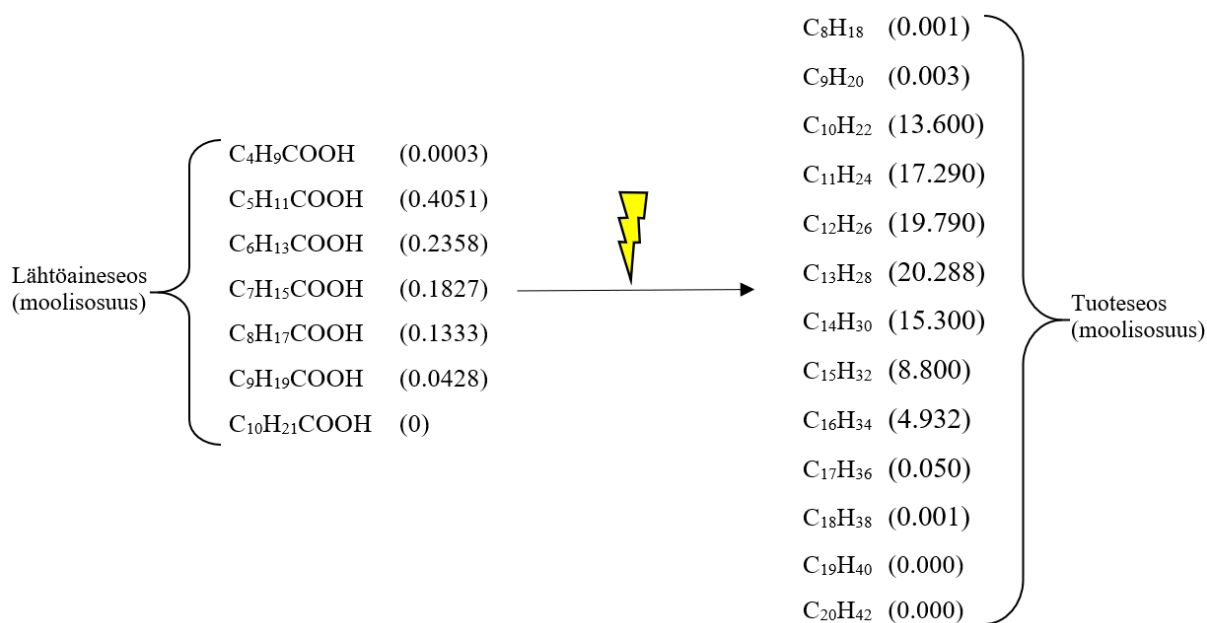
Eloperäisistä lähteistä saatavia happoja eli biogeenisiä happoja voidaan hyödyntää myös biopolttoaineiden tuotantoon. Levuliinihapon sähkökemiallinen jalostaminen pitää sisällään myös katodisen pelkistysreaktion, jossa hapon karbonyyliryhmä pelkistetään vedeksi. Anodiset hapetusreaktiot eivät siis ole täysin ainoita karboksyylihappoja koskettavia sähkökemiallisia menetelmiä. Levuliinihapon pelkistystä seuraa kuitenkin heti Kolben elektrolyysi ja radikaalien yhtyminen.

Esteriryhmän sisältävien sukkiinihappojen ja isovaleriaanahapon mixed-Kolbe-elektrolyysi tuottaa risteytymistuotteena haaroittuneita hiiliketjuja, joiden setaani- ja oktaaniluvut ovat sopivalla alueella polttoainetarkoituksiin (Holzhäuser et al. 2019).

4.2.1 Rasvahappojen ja triglyseridien jalostaminen

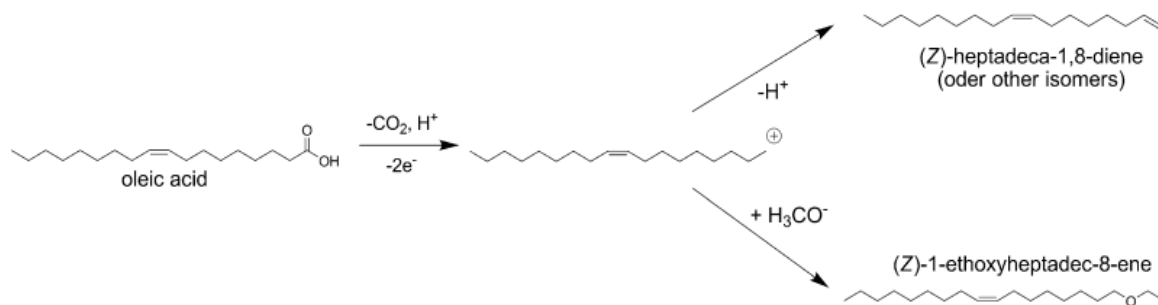
Rasvahapot ovat pitkäketjuisia karboksyylihappoja, joissa hiiliatomien määrä on yleensä parillinen ja voi vaihdella välillä 8–80. Niiden tärkeimpiä lähteitä ovat kasviöljyt ja eläinrasvat, ja vaikka erilaisia rasvahappoja tunnetaan yli 1000, kaupallisesti merkittävimpien rasvahappojen määrä on noin 20–25. Näillä hapoilla hiiliketjun pituus on noin 10–22, ja tärkeimpiä esimerkkejä niistä ovat esimerkiksi palmitiinihappo ja steariinihappo (Ahmad 2017.) Tyydyttyneet rasvahapot eivät sisällä kaksoissidoksia, kun taas tyydyttymättömät voivat sisältää useita, yleensä konjugoituneita kaksoissidoksia (Ahmad 2017). Rasvahapot ovat muiden karboksyylihappojen tapaan sähkökemiallisesti aktiivisia, joten niitä voidaan prosessoida Kolben elektrolyysillä (Schäfer 2012.) Rasvahapot voidaan jalostaa useilla eri tavoilla, jolloin tuotteena saadaan biopolttoaineiden tunnusmerkit täyttäviä yhdisteitä. Usein rasvahapot esiintyvät luonnossa triglyserideinä eli esteröityneinä trioleihin, jolloin ne voidaan saattaa kemiallisesti karboksylaattimuotoon tai triglyseridit voidaan prosessoida suoraan sähkökemiallisesti. Rasvahappojen suosio ja käyttökelpoisuus pohjautuu niiden laajaan saatavuuteen, uusiutuvuuteen ja jätemateriaalien tehokkaaseen hyödyntämiseen.

Ziogas et al. (2020) valmistivat useista rasvahapoista biopolttoaineiden tapaisia yhdisteitä mixed-Kolbe-tyyppisessä synteesissä. Lähtöaineena toimi useiden rasvahappojen seos, jossa rasvahapot muodostivat symmetrisiä ja epäsymmetrisiä Kolben dimeerejä. Muuttamalla lähtöaineiden suhteita tuotteen koostumusta voidaan muokata haluttuun suuntaan siten, että tuotteena saadaan sopivan pituisia hiiliketjuja. Useiden rasvahappojen seos tuottaa elektrolyysissä lento- ja dieselpolttoaineiden tapaisia yhdisteitä. Kuvassa 14 on esitetty useiden rasvahappojen Kolben elektrolyysi tietyllä lähtöainekoostumuksella, jolloin tuotejakauma muistuttaa koostumukseltaan lentopolttoainetta. Sähkökemiallisessa virtausreaktorissa vedessä ja emäksisissä olosuhteissa lähtöaineen konversio oli 92–100 %, saanto 80–96 % ja selektiivisyys 87–98 %.



Kuva 14 Rasvahappojen mixed-Kolbe-synteesi (mukaan Ziogas et al. 2020).

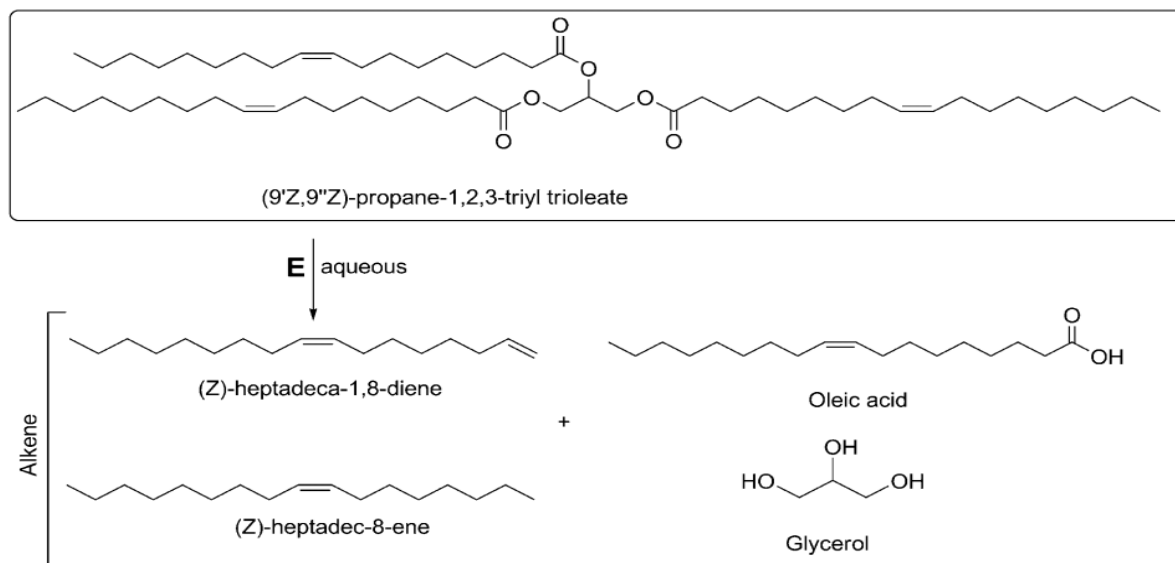
Pitkäketjuisia rasvahappoja ja triglyseridejä voidaan muokata suoraan alkeeneiksi ei-Kolbe-synteesillä. Tällä tavoin tuotteena saadaan myös sopivan pituisia hiiliketjuja polttoainetarkoituksiin (dos Santos et al. 2015). Pitkäketjuiset vapaat rasvahapot ja triglyseridit liukenevat heikosti veteen, joten sähkökemialliset reaktiot on toteutettava orgaanisissa liuottimissa, kuten etanolissa ja metanolissa. Oleiinihapon elektrolyysi (Kuva 15) tuotti yli 80 %:n saannolla erilaisia tavoiteltuja dieeni-isomeerejä ja sivutuotteena liuottimen kanssa reagoidessaan estereitä. Rasvahapoilla lähtöaineen konversio on käytännössä täydellinen (dos Santos et al. 2015).



Kuva 15 Oleiinihapon ei-Kolbe-elektrolyysi (dos Santos et al. 2015).

Vapaiden rasvahappojen elektrolysointi edellyttää kuitenkin rasvahappojen tuottamista triglyserideistä ja korkeita potentiaaleja. Triglyseridit voidaan jalostaa tietyin edellytyksin myös suoraan. Vesielektrolyytillä ultraääniavusteisesti reaktio tapahtuu toivotulla tavalla ja tuotteena saadaan alkeeneja sekä glyserolia (Kuva 16). Ultraääntä hyödyntävää prosessikonfiguraatiota kutsutaan sonoelektrokemialliseksi prosessiksi. Reaktio kuitenkin pysähtyy lähtöaineen

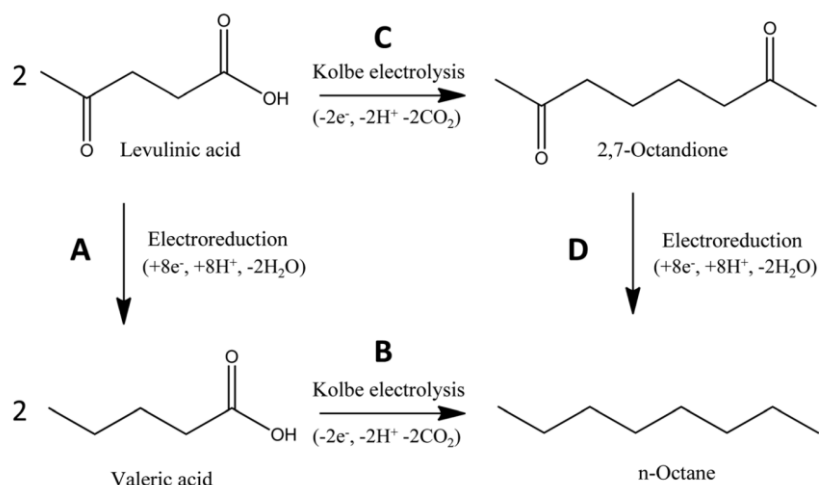
saavuttaessa noin 50 %:n konversion. Todennäköisesti muodostuvan glyserolin hapetustuotteet estävät rasvahappojen hapettumisen.



Kuva 16 Triglyseridin suora elektrolysointi (mukaillen dos Santos et al. 2015).

4.2.2 Levuliinihapon jalostaminen

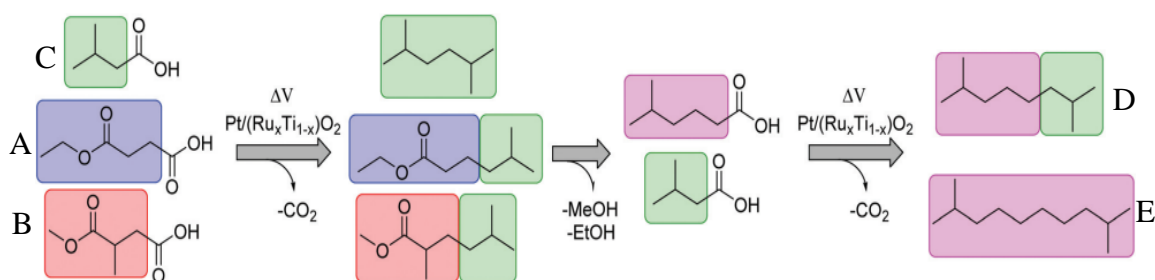
Levuliinihappo on tärkeä raaka-aine uusiutuvien kemikaalien ja biopolttoaineiden valmistuksessa. Lignoselluloosabiomassasta tuotettavaa levuliinihappoa käytetään nykyisinkin hiilivetyjen valmistukseen, mutta se voidaan prosessoida vastaavanlaisiksi tuotteiksi myös sähkökemiallisesti (Nilges et al. 2012.) Levuliinihappo voidaan elektrolysoida oktaaniksi kahdella tapaa (Kuva 17). Reitillä A-B levuliinihappo pelkistetään ensin sähkökemiallisesti valeriinihapoksi (pentaanihappo), joka dimerisoituu Kolben elektrolyysissä oktaaniksi. Vaihtoehtoisesti levuliinihappo voidaan dimerisoida ensin 2,7-oktaanidioniksi, joka pelkistetään oktaaniksi (reitti C-D). Näistä reitti A-B on huomattavasti parempi johtuen levuliinihapon erinomaisesta ja selektiivisestä (97 %) pelkistymisestä valeriinihapoksi. Tätä seuraava Kolben elektrolyysi tapahtuu noin 50 %:n selektiivisyydellä, johtuen sivutuotteena saatavista ei-Kolbe-tuotteista (Nilges et al. 2012.)



Kuva 17 Levuliinihapon sähkökemiallinen jalostus (Nilges et al. 2012).

4.2.3 Biogeenisten happojen jalostus

Levuliinihapon lisäksi biojalostamoiden biomassasta saadaan muita hyviä happoja biopolttoainesten valmistukseen elektrolyttisesti. Tällaisia helposti ja laajasti saatavilla olevia eloperäisistä lähteistä saatavia happoja eli biogeenisiä happoja ovat mm. sukkiinihappo (meripihkahappo) ja itakonihappo (metyylimmeripihkahappo). Lisäksi biomassasta voidaan fermentoimalla tuottaa mm. isovaleriaanahappoa (Holzhäuser et al. 2019.) Sukkiinihappojen, kuten monoetyylisukkiinihapon (A) ja α -metyylimetyylisukkiinihapon (B), ja isovaleriaanahapon (C) prosessointi koostuu kolmesta eri vaiheesta (Kuva 18).



Kuva 18 Biogeenisten happojen elektrolysointi (mukaillen Holzhäuser et al. 2019).

Sukkiinihapot sisältävät karboksyyliiryhmän lisäksi esterisidoksen ja ensimmäisessä vaiheessa sukkiinihapot risteytetään isovaleriaanahapon kanssa mixed-Kolbe-tyyppisessä elektrolyysissä. Tuotteena saadaan tällöin etyyli- ja metyyliestereitä, joiden hydrolyysin tuloksena saatavat karboksyylihapot risteytetään itsensä tai isovaleriaanahapon kanssa vastaavanlaisessa mixed-Kolbe-elektrolyysissä. Tuotteena saadaan tällä tavoin haaroittuneita hiilivetyjä, kuten 2,9-

dimetyylidekaania (E). Sukkiinihapot ja isovaleriaanahappo voivat risteytyä myös keskenään, jolloin sivutuotteena saadaan mm. haaroittuneita estereitä ja lyhyt ketjuisempia hiilivetyjä. Yhdisteet D ja E muistuttavat rakenteeltaan ja kiehumispisteeltään hyvin paljon fossiilipohjaisten dieselpolttoaineiden sisältämiä yhdisteitä. Näitä uusiutuvista lähteistä johdettuja hiilivetyjä voidaan sekoittaa perinteisiin polttoaineisiin merkittäviä määriä (Holzhäuser et al. 2019.)

4.3 Kemikaalien valmistus

Tässä kappaleessa esitellään muutamia kemikaaleja, joiden valmistukseen Kolben elektrolyysiä on hyödynnetty. Adiponitriilin valmistus on esimerkki siitä, miten Kolben elektrolyysi voi olla hyvä keino valmistaa lähtöaineita muihin synteeseihin. Adiponitriili on tärkeä bulkkikemikaali, jota käytetään mm. 1,6-diaminoheksaanin valmistukseen. Jälkimmäisestä taas käytetään Nylon 66:n valmistukseen. Nykyiset menetelmät adiponitriilin valmistukseen pohjautuvat kuitenkin fossiilisiin polttoaineisiin, kun taas sähkökemiallisesti sitä voidaan valmistaa uusiutuvista raaka-aineista (Dai et al. 2012, Blanco et al. 2019). Rasvahapot ovat tärkeässä asemassa myös kemikaalien valmistuksessa. Rasvahapoista voidaan valmistaa monia tärkeitä kemikaaleja, kuten voiteluaineita, vahoja ja epoksihartseja.

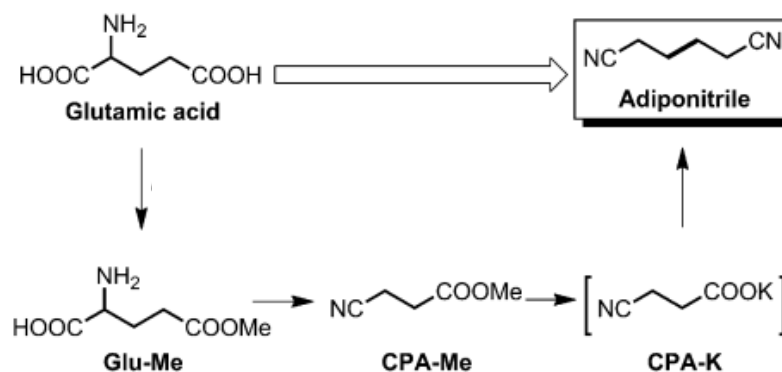
Voiteluaineiden tarve kasvaa ja kiristyvät ympäristönormit -ja vaatimukset ovat kiihdyttäneet biopohjaisten voiteluaineiden eli biovoiteluaineiden käyttöä ja valmistusta. Perinteiset voiteluaineet valmistetaan fossiilisista polttoaineista. Voiteluaineita tarvitaan vähentämään kitkaa ja pintojen kulumista (Ho et al. 2019, Zhang et al. 2018.)

Hartseja käytetään muovien ja polymeerien valmistukseen. Epoksihartsi valmistus on esimerkki siitä, miten Kolben elektrolyysi voi toimia tärkeänä ja innovatiivisena välivaiheena synteeseissä. Mäntyöljystä saatavia rasvahappoja, kuten linoleenihappoa ja oleiinihappoa voidaan käyttää epoksihartsi valmistukseen (de Kruijff et al. 2019).

4.3.1 Adiponitriilin valmistus

Kolben elektrolyysiä voidaan hyödyntää adiponitriilin valmistukseen, kun lähtöaineena käytetään uusiutuvaa glutamiinihappoa, jota saadaan runsaasti kasvipohjaisista biomassoista (Kuva 19). Elektrolyysiä edeltää kuitenkin glutamiinihapon muuttaminen metyyliesteriksi kemiallisesti. Metyyliesterin aminohapon karboksyyli-ryhmä hapetetaan ei-Kolbe-elektrolyysillä, jolloin välituotteena saadaan 3-syanopropeenihapon metyyliesteriä. Alhaisessa

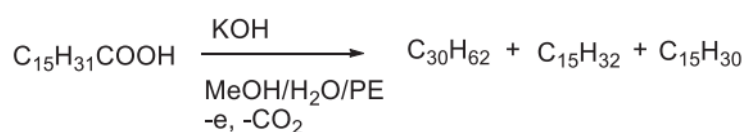
lämpötilassa (0 °C) platina-anodilla ei-Kolbe-elektrolyysi tuotti välituotetta parhaillaan yli 90 %:n saannolla. Esteri muutetaan saippuoitumisreaktiossa suolakseen ja syanopropanaatti-ionit yhdistetään Kolben elektrolyysillä toisiinsa, jolloin tuotteena saadaan adiponitriiliä. 60 °C:n lämpötilassa metanoli-asetoni-liuoksessa Kolben dimeerin eli adiponitriilin saanto oli lähes 80 % (Dai et al. 2012.) Adiponitriilin syntesoiminen on hyvä esimerkki siitä, miten Kolben elektrolyysin eri muotoja voidaan käyttää hyödyksi ja miten reaktio-olosuhteiden optimointi, kuten lämpötila ja virrantiheys, vaikuttaa tuotteen saantoon.



Kuva 19 Adiponitriilin valmistaminen glutamiinihaposta elektrolyttisesti (Dai et al. 2012). CPA = syanopropanihappo.

4.3.2 Voiteluaineiden valmistus

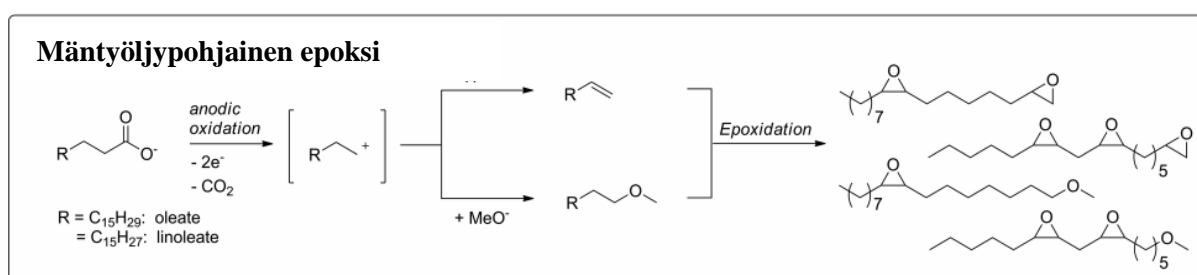
Kolben elektrolyysi on potentiaalinen menetelmä voiteluaineiden valmistukseen. Pitkaketjuisten rasvahappojen Kolben dimeeri voi sisältää yli 30 hiiliatomia ja tällaiset korkean kiehumispisteen ja viskositeetin parafiinit eivät sovellu biopolttoaineiksi (Ziogas et al. 2020). Niitä voidaan kuitenkin hyödyntää biovoiteluaineina. Palmitiinihappo on pitkaketjuinen tyydyttynyt rasvahappo, jonka Kolben elektrolyysi tuottaa Kolbe-tuotteena triakontaania, joka on 30-hiilinen parafiini (Kuva 20) (Zhang et al. 2018). Hyödyntämällä kaksifaasisysteemiä eli veden ja metanolin seosta muodostunut parafiini saadaan liukenemaan orgaaniseen faasiin, jolloin se ei jää tukkimaan elektrodin läheisyyttä. Käyttämällä tukevana elektrolyytinä KOH:a 50 °C:n lämpötilassa triakontaanin saanto palmitiinihaposta oli parhaimmillaan lähes 70 % (Zhang et al. 2018.)



Kuva 20 Palmitiinihapon Kolben elektrolyysi (Zhang et al. 2018)

4.3.3 Epoksihartsi valmistus

Synteesissä rasvahappo hapetetaan ei-Kolbe-elektrolyysillä eli välituotteena saadaan alkeeneja ja metanoliliuoksessa eettereitä (Kuva 21). Perimmäisenä ideana synteesissä on lisätä hiiliketjun tyydyttymättömyysastetta ja ei-Kolbe-mekanismiin mukaisesti hiiliketjun päähän saadaan muodostettua eliminaatiolla uusi kaksoissidos. Kaksoissidokset käsitellään epoksidointireagensseilla, kuten kaliumperoksomonosulfaatilla, jolloin tuotteena saadaan lukuisia epoksiryhmiä sisältäviä epoksihartseja. Hartsit käsitellään edelleen kovetinaineilla, kuten anhydrideilla, jolloin niiden mekaanisia ja termisiä ominaisuuksia voidaan muokata haluttuun suuntaan (de Kruijff et al. 2019.)



Kuva 21 Epoksihartsi valmistus rasvahapoista (mukailten de Kruijff et al. 2019).

5. Taloudelliset näkökulmat ja teollisen mittakaavan toteutus

Edellisissä luvuissa esiteltiin karboksyylihappojen sähkökemialliseen jalostukseen liittyviä mekanismeja ja synteesejä, joissa monissa on selviä etuja perinteisiin synteeseihin nähden. Samalla niillä on omat haasteensa, joiden selvittäminen vaatii laajempaa tutkimusta. Tässä luvussa perehdytään karboksyylihappojen sähkökemialliseen jalostukseen ja Kolben elektrolyysiin liittyviin ongelmiin ja haasteisiin, jotka ovat laajemman ja teollisen mittakaavan toteutuksen hidasteena. Lisäksi tarkastellaan, minkälaisia hyötyjä ja mahdollisuuksia tämän tyyppisillä sähkökemiallisilla synteeseillä on ja miksi niitä kannattaa yrittää hyödyntää ja tutkia. Nykyisin vain hyvin pieni osa kemianteollisuuden prosesseista toteutetaan elektrolyytisesti ja niistä tärkeimpänä pidetään adiponitriilin valmistusta akryylnitriilistä (Blanco et al. 2019, Fuchigami et al. 2015). Kolben elektrolyysin hyödyntäminen teollisessa mittakaavassa on vielä harvinaisempaa. Saksassa, Venäjällä ja Japanissa Kolben elektrolyysiä on hyödynnetty adipiinihapon monoestereiden jalostamiseen. Tuotteena saadaan diestereitä ja edelleen sebaasiinihappoa, joka on

tärkeä polymeerikemian raaka-aine (Schäfer 1990, Frontana-Urbe et al. 2010, Fuchigami et al. 2015, Dai et al. 2012.) Triakontaanin valmistus rasvahapoista on hyvin lupaava teollisen mittakaavan prosessi (Zhang et al. 2018).

5.1 Ongelmat ja haasteet

Karboksyylihappojen sähkökemiallisen jalostuksen laajan skaalan toteutus kohtaa tällä hetkellä vielä useita haasteita, minkä vuoksi tällaisia synteesejä ei ole vielä viety kunnolla teolliseen mittakaavaan. Ongelmia aiheuttavat mm. energiankulutus, erotustekniikka, tukevien elektrolyyttien käyttö ja elektrodimateriaalit. Lisäksi synteeseiden saannoissa ja selektiivisyyksissä olisi vielä parannettavaa. Ongelmille on esitetty myös ratkaisuja, jotka voisivat tehdä synteeseistä taloudellisesti kannattavia. Kasvava patenttien määrä viittaa kasvavaan kiinnostukseen, joten kaupalliset prosessit saattavat yleistyä tulevaisuudessa.

5.1.1 Energiankulutus

Kuten luvussa 2 todettiin, elektrolyysissä reaktio saadaan tapahtumaan sähkövirran avulla eli ne vaativat energianlähteen. Elektro-organisen synteessin energiatehokkuuden määrittää tarvittava potentiaali lähtöaineiden muuttamiseksi tuotteiksi (dos Santos et al. 2015). Aspen Plus -laskelmien mukaan Kolben reaktion sähköntarve ylittää reaktioentalpian yli kahdella magnitudilla, eli sähköä tarvitaan melko paljon. Tärkein tekijä energiankulutuksen vähentämiseksi on siis potentiaalinen pienentäminen, joka voi onnistua mm. katalyyttien ja tukevien elektrolyyttien käytöllä (Klüh et al. 2021.) Lisäksi monista uusiutuvista energianlähteistä saadaan sähköä tietynä aikoina ylimäärin, jolloin se voitaisiin käyttää hyödyksi sitomalla energia kemiallisiin rakenteisiin Kolben elektrolyysillä (Ziogas et al. 2020). Tuulivoimalaan integroituja Kolbe-reaktoreita voidaan siis ehkä nähdä tulevaisuudessa.

5.1.2 Liuotin ja tuotteen erotus

Aiemmin todettiin, että paras liuotinvalinta Kolben elektrolyysiin on metanoli (kappale 3.2.1). Pitkaketjuiset orgaaniset lähtöaineen myös liukenevat metanoliin paremmin kuin veteen. Kolben elektrolyysin kannalta on oleellista miettiä tuotteen erotusta, oli kyseessä sitten panos- tai jatkuvatoiminen reaktori. Vedessä orgaaninen reaktiotuote erottuu omaksi faasikseen, jolloin erotus tapahtuu helposti. Aspen Plus -laskelmien mukaan edullisimmillakaan materiaali- ja investointikustannuksilla biodieseltuotteen erottaminen metanoliliuottimesta ei ole taloudellisesti

kannattavaa (Ziogas et al. 2020). Lämpötilaa säätämällä tuotteen erotus taas voisi tapahtua kaasufaasin kautta jo Kolbe-reaktorissa (Stang ja Harnisch 2016). Prosessien optimoinnissa on joka tapauksessa pyrittävä mahdollisimman pieniin erotuskustannuksiin.

5.1.3 Tukevat elektrolyytit

Tukevien elektrolyyttien käyttö liittyy oleellisesti energiankulutukseen. Tukevien elektrolyyttien lisääminen elektrolyysiliuokseen lisää sen johtokykyä, mikä vähentää tarvittavaa energiamäärää lähtöaineen muuttamiseksi tuotteeksi. Vakio potentiaalilla lähtöaineen konversio nopeutuu ja vakiovirrantiheydellä synteessin energiantarve vähenee, kun tukevien elektrolyyttien konsentraatiota nostetaan. Tukevien elektrolyyttien käyttö on yleensä taloudellisesti kannattavaa (Stang ja Harnisch 2016.) Prosessia suunniteltaessa tulee kuitenkin ottaa huomioon myös tukevien elektrolyyttien hankintakulut ja kierrätysmahdollisuudet, sillä niiden määrä on elektrolyyttiliuoksessa usein suuri. Lisäksi ne on pystyttävä erottamaan tuotevirrasta, mikä voi lisätä kustannuksia. Lisäämällä lähtöainekonsentraatiota voitaisiin johtokykyä kasvattaa karboksylaatti-ionien avulla, jolloin tukevia elektrolyyttejä ei tarvittaisi (Stang ja Harnisch 2016.) Kehitteillä on myös kiinteitä emäksiä, jotka edistävät karboksylaatti-ionien muodostumista, jolloin johtokyky paranee. Emäkset voidaan erottaa liuoksesta yksinkertaisesti suodattamalla (Tajima et al. 2007.) Ioniset nesteet ovat (yleensä orgaanisia) suoloja, jotka ovat huoneenlämmössä nestemäisiä, ja niiden hyvää johtokykyä voitaisiin myös hyödyntää sähkökemiallisissa synteeseissä (Frontana-Urbe et al. 2010)

5.1.4 Elektrodimateriaalit

Aiemmin todettiin platinan olevan paras ja käytetyin elektrodimateriaali Kolben elektrolyysissä (kappale 3.2.5). Jalometallit ovat kuitenkin arvokkaita ja harvinaisia, minkä vuoksi niiden määrä tulisi minimoida kustannusten vähentämiseksi. Ylläpitokustannukset voivat jalometallelektrodeilla nousta korkeiksi (Fuchigami et al. 2015). Suuressa teollisen mittakaavan elektrodissa platinakerroksen paksuus saisi olla vain 1–5 µm, jotta kustannukset olisivat kohtuulliset, mutta virrantiheydet riittäviä (Ziogas et al. 2020). Taloudellisuuden kannalta vähän jalometalleja vaativat elektrodit ovat äärimmäisen tärkeitä (Holzhäuser et al. 2020). Vaihtoehtoisia, halvempia elektrodimateriaaleja kehitetään ja esimerkiksi ruteniumtitaanidioksidipäällysteiset titaanielektrodit ovat osoittautuneet hyviksi Kolben elektrolyysin tarkoituksiin (Holzhäuser et al. 2019). Sonoelektrokemiallisessa synteessissä booridoupatut timanttielektrodit antoivat käytännössä yhtä hyviä ja samanlaisia tuloksia kuin platinaelektrodit (Wadhawan et al. 2001). On tärkeää, että Kolben elektrolyysin mekanismi selvitettäisiin vielä perusteellisemmin, jotta

voidaan kehittää parempia ja halvempia elektrodimateriaaleja, sillä elektrodin merkitys taloudellisuuden kannalta on kaikista suurin (Holzhäuser et al. 2020).

5.2 Hyödyt ja mahdollisuudet

Elektro-orgaanisilla synteeseillä on monia etuja perinteisiin synteeseihin nähden, eikä Kolben elektrolyysi ole siinä poikkeus. Tällaisissa synteeseissä molekyylin poolisuuden muutoksen saadaan aikaan ilman reagensseja, selektiivisyys on usein erilainen kuin tavallisissa orgaanisen kemian reaktioissa, lähtöaineina toimivat elektronit mahdollisten myrkyllisten aineiden sijaan, reaktiot tapahtuvat miedoissa olosuhteissa, kontrollointi on helppoa sähkövirran avulla ja skalaus tapahtuu yleensä helposti (Fuchigami et al. 2015). Monet näistä edellä mainituista ominaisuuksista ovat vihreitä ja kestävän kehityksen mukaisia, mikä antaa parhaimman mahdollisen syyn tutkia niitä. Lisäksi lähtöaineeksi kelpaavat uusiutuvista lähteistä saatavat raaka-aineet. Vaikka Kolben elektrolyysi ei yleistyisikään teollisena prosessina, voi sillä olla tulevaisuudessa hyödyllisiä käyttökohteita laboratoriotason synteeseissä juuri näistä syistä. Kolben elektrolyysillä on saatu valmistettua myös aivan uusia yhdisteitä, mikä kuvastaa hyvin tutkimatonta potentiaalia (Holzhäuser et al. 2020)

5.2.1 Raaka-aineet uusiutuvista lähteistä

Edellisen luvun Kolben elektrolyysin käyttökohteissa huomattiin, että Kolben elektrolyysin tärkeimmät käyttökohteet liittyvät uusiutuvista lähteistä saatavien karboksyylihappojen jalostukseen. Sähkökemiallisten synteisien tarpeisiin rasvahappoja saadaan esimerkiksi orgaanisista jätteistä, kuten käytetyistä ruokaöljyistä ja biomassoista (Ziogas et al. 2020, dos Santos et al. 2015.) Biojalostamoiden biomassoista saadaan monia orgaanisia happoja, kuten levuliinihappoa ja sukkiinihappoja, joita voidaan käyttää biopoltoaineiden valmistukseen (Holzhäuser et al. 2019). Adiponitriilin sähkökemialliseen valmistukseen käytettävää glutamiinihappoa saadaan mm. bioetanolin valmistuksen sivuvirroista ja mikrobiologisella fermentoinnilla (Dai et al. 2012).

5.2.2 Synteetit ilman myrkyllisiä lähtöaineita tai sivutuotteita

Monissa orgaanisen kemian synteeseissä tarvitaan myrkyllisiä lähtöaineita. Kolben elektrolyysillä voidaan monessa tapauksessa valmistaa kemikaaleja ilman myrkyllisiä lähtöaineita tai sivutuotteita, sillä lähtöaineena toimivat elektronit. Esimerkiksi funktionaalisten ryhmien

suojaamiseen kemiallisissa reaktioissa tarvittavia metoksimetyylieettereitä voidaan valmistaa ei-Kolben-elektrolyysillä turvallisesti arylioksisietikkahapoista. Perinteinen synteesi tarvitsee lähtöaineeksi hyvin myrkyllistä metoksimetyylikloridia (de Kruijff ja Waldvogel 2019.) Edellisessä luvussa mainittujen epoksihartsien valmistuksessa käytetään tavallisesti terveydelle haitallista, öljypohjaista bisfenoli-A:ta. Kolben elektrolyysillä epoksihartsien valmistus onnistuu turvallisesti mäntyöljystä (de Kruijff et al. 2019.) Biopolttoaineiden valmistuksessa rasvahaipoista Kolben elektrolyysillä sivutuotteena ei saada haitallisia rikki- ja typpiyhdisteitä, toisin kuin petrokemian prosesseissa (Ziogas et al. 2020).

5.2.3 Miedot reaktio-olosuhteet

Kolben elektrolyysissä reaktio tapahtuu sähkövirran avulla. Korkeita lämpötiloja ja paineita ei siis tarvita, toisin kuin monissa muissa kemiallisissa synteeseissä. Edellisessä luvussa mainittua levuliinihappoa jalostetaan nykyisin biopolttoaineeksi hydrogenoimalla, mutta reaktio vaatii 250–400 °C:n lämpötilan ja 10–35 baarin vetypaineen. Kolben elektrolyysillä reaktio tapahtuu huoneen lämpötilassa, eikä korkeapaineista vetykaasua tarvita (Nilges et al. 2012.) Samoin adiponitriilin valmistus perinteisin menetelmin tarvitsee 1–5 MPa:n paineen tai 200–350 °C:n lämpötilan riippuen menetelmästä (Blanco et al. 2019). Edellisen luvun mukainen Kolbe-synteesi toteutetaan huoneenlämmössä normaalipaineessa (Dai et al. 2012). Synteeseissä energiaa kuluu sähkövirran muodossa, mutta samalla säästyy edellä mainituista syistä. Prosessiturvallisuuden näkökulmasta alhaiset paineet ja lämpötilat näyttävät hyviltä, mutta korkeat jännitteet tuovat omat haasteensa.

5.2.4 Hiilidioksidi ja vety

Kuten Kolben elektrolyysin mekanismin yhteydessä luvussa 3 huomattiin, dekarboksylaation seurauksena reaktiossa muodostuu hiilidioksidia ja katodilla vetyionit pelkistyvät muodostaen vetykaasua. Hukkakaasuna hiilidioksidi olisi tietysti huolestuttava, mutta se voitaisiin käyttää monella tapaa hyödyksi. Hiilidioksidia ja vetyä voitaisiin hyödyntää polttokennoissa, joiden avulla voitaisiin tyydyttää osa Kolben elektrolyysin energiantarpeesta (Holzhäuser et al. 2020). Hiilidioksidia ja vetyä voitaisiin käyttää myös elektrolyyttiseen polttoainesynteesiin, jolloin tuotteena saadaan esimerkiksi metanolia (Varone ja Ferrari 2015). Vedylle käyttökohteita löytyy lukuisia ja sitä voitaisiin käyttää esimerkiksi hydrogenointiin tai vetyautojen polttoaineena.

6. Johtopäätökset

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin karboksyylihapojen sähkökemiallista jatkojalostusta. Aiempaan tieteelliseen tutkimukseen ja kirjallisuuteen nojaten selvitettiin mahdollisuudet karboksyylihapojen sähkökemialliseen prosessoimiseen. Käytännössä karboksyylihapojen sähkökemiallinen jalostus keskittyy nykyisin Kolben elektrolyysin ja sen variaatioiden hyödyntämiseen uusien tuotteiden valmistuksessa.

Kolben elektrolyysissä karboksyylihapot hapetetaan anodilla ja muodostuneet radikaalit yhdistyvät dimerisaatiossa muodostaen uusia, pitempiä hiiliketjuja, joita kutsutaan Kolbe-tuotteiksi. Vaihtoehtoisesti alkyyliradikaali voi hapettua anodilla edelleen, jolloin se muuttuu karbocationiksi, joka voi reagoida eliminaatioreaktiossa alkeeniksi tai liuottimen kanssa muodostaen estereitä, eettereitä ja alkoholeja. Näitä radikaalin hapettumisreitin tuotteita kutsutaan ei-Kolbe-tuotteiksi. Karboksyylihapoja voidaan jalostaa elektrolyytisesti yksinkertaisilla koejärjestelyillä ja prosessimuuttujilla voidaan vaikuttaa synteisien selektiivisyyteen ja suorituskykyyn. Tärkeimmät prosessimuuttajat, jotka määräävät eron Kolbe- ja ei-Kolbe-tuotteiden syntymisen välillä ovat virrantiheys, lähtöainekonsentraatio ja elektrodimateriaali. Dimerisaation edistämiseksi virrantiheyden ja karboksyylihappokonsentraation tulisi olla korkea ja elektrodin pinnan platinaa.

Kolben elektrolyysillä voidaan prosessoida laaja joukko erilaisia karboksyylihapoja. Substituutumattomat alifaattiset karboksyylihapot dimerisoituvat hyvin, mutta elektroneita luovuttavat α -aseman substituentit (esim. hydroksidiryhmä) estävät usein dimerisaation tapahtumisen. Näin ollen myöskään α -hydroksihapot eivät tavallisessa elektrolyysikennossa muodosta dimeerejä vaan aldehydejä. On kuitenkin myös viitteitä siitä, että maitohapon (α -hydroksihappo) dimerisaatio saataisiin tapahtumaan elektrolyytisessä virtauskennossa, kun maitohappo on natriumsuolana. Myös steerisesti suuret sivuryhmät vaikeuttavat dimerisaation tapahtumista. Nykyisin Kolben elektrolyysin tärkeimmät käyttökohteet keskittyvät biopolttoaineiden valmistukseen uusiutuvista lähteistä saatavista karboksyylihapoista. Kolben elektrolyysi tarjoaa usein biopohjaisen vaihtoehdon monille nykyisille valmisteille, kuten epoksihartseille.

Kolben elektrolyysin teollisen mittakaavan toteutus rajoittuu vain muutamaan tapaukseen, eikä sitä ole hyödynnetty täydessä potentiaalissaan. Merkittävin estävä tekijä tällaisten synteisien yleistymisessä ovat arvokkaat elektrodimateriaalit, jotka nostavat investointi- ja ylläpitokustannuksia. Sähkökemiallisilla synteeseillä, Kolben elektrolyysi mukaan lukien, on lukuisia etuja. Reaktio-olosuhteet ovat yleensä miedot ja lähtöaineina ei tarvitse käyttää myrkyllisiä aineita,

koska polaarisuuden muutokset saadaan aikaan sähkövirran avulla. Erityisen houkuttelevia näistä synteeseistä tekee uusiutuvien raaka-aineiden käyttö lähtöaineina. Vaikka Kolben elektrolyysi ei yleistyisikään teollisessa mittakaavassa, voi sillä olla merkittäviä käyttökohteita laboratoriotasolla.

Tärkeimpiä tutkimuskohteita karboksyylihappojen jalostamisessa Kolben elektrolyysillä on mekanismin entistä tarkempi selvitys ja uusien elektrodimateriaalien kehitys. Mekanismin vielä yksityiskohtaisempi selvitys voi ratkaista juuri elektrodimateriaaleihin ja selektiivisyyteen liittyviä ongelmia ja avata tien kohti laajempaa teollista mittakaavaa. Lisäksi virtauskennossa tapahtuvaan synteesiin kannattaa kiinnittää vielä suurempaa huomiota, sillä usein dimeerisaannot ovat niissä parempia. Vedyn ja hiilidioksidin hyödyntäminen voi tehdä synteeseistä taloudellisesti kannattavia. Katodia voitaisiin hyödyntää pelkistysreaktioissa ja tällä tavoin voitaisiin syn-tesoida samanaikaisesti jotain toista tuotetta.

7. Lähdeviitteet

Ahmad, M. U. *Fatty acids: chemistry, synthesis, and applications*, London, England, AOCS Press, 2017, p. 25–26, 39.

Andrieux, C. P., Gonzalez, F. and Savéant, J. -. Homolytic and heterolytic radical cleavage in the Kolbe reaction: Electrochemical oxidation of arylmethyl carboxylate ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry (Lausanne, Switzerland)* **498**, 2001, p. 171–180 DOI 10.1016/S0022-0728(00)00365-X.

Bard, A. J., Inzelt, G. and Scholz, F. *Electrochemical Dictionary*, 2nd Ed., Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2012, p. 740–749, 795, 230–231.

Blanco, D. E., Dookhith, A. Z. and Modestino, M. A. Enhancing selectivity and efficiency in the electrochemical synthesis of adiponitrile. *Reaction Chemistry & Engineering* **4**, 2019, p. 8–16 DOI 10.1039/C8RE00262B.

Coleman, J. P., Lines, R., Utley, J. H. P. and Weedon, B. C. L. Electro-organic reactions. Part II. Mechanism of the kolbe electrolysis of substituted phenylacetate ions. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1974, p. 1064–1069 DOI 10.1039/P29740001064.

Dai, J., Huang, Y., Fang, C., Guo, Q. and Fu, Y. Electrochemical Synthesis of Adiponitrile from the Renewable Raw Material Glutamic Acid. *ChemSusChem* **5**, 2012, p. 617–620 DOI 10.1002/cssc.201100776.

de Kruijff, G. H.,M., Goschler, T., Derwich, L., Beiser, N., Türk, O.,M. and Waldvogel, S. R. Biobased Epoxy Resin by Electrochemical Modification of Tall Oil Fatty Acids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering; ACS Sustainable Chem.Eng* **7**, 2019, p. 10855–10864 DOI 10.1021/acssuschemeng.9b01714.

de Kruijff, G. H.,M.,Waldvogel, S. R. Electrochemical Synthesis of Aryl Methoxymethyl Ethers. *ChemElectroChem* **6**, 2019, p. 4180–4183 DOI 10.1002/celec.201801880.

Dickinson, E. J. F., Limon-Petersen, J., Rees, N. V. and Compton, R. G. How Much Supporting Electrolyte Is Required to Make a Cyclic Voltammetry Experiment Quantitatively “Diffusional”? A Theoretical and Experimental Investigation. *Journal of Physical Chemistry.C; J.Phys.Chem.C* **113**, 2009, p. 11157–11171 DOI 10.1021/jp901628h.

dos Santos, T. R., Harnisch, F., Nilges, P. and Schröder, U. Electrochemistry for Biofuel Generation: Transformation of Fatty Acids and Triglycerides to Diesel-Like Olefin/Ether Mixtures and Olefins. *ChemSusChem* **8**, 2015, p. 886–893 DOI 10.1002/cssc.201403249.

Ebbing, D. D. and Gammon, S. D. *General chemistry*, Australia, Cengage Learning, 2017, p. 642–647.

Eberson, L. Studies on the Kolbe Electrolysis IV*. A Theoretical Investigation of the Mechanism by Standard Potential Calculations . *Acta Chemica Scandinavica* **17**, 1963, p. 2004–2018.

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T. and Dempsey, J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* **95**, 2018, p. 197–206 DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361.

Frontana-Urbe, B., Little, R. D., Ibanez, J. G., Palma, A. and Vasquez-Medrano, R. Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. *Green Chemistry* **12**, 2010, p. 2099–2119 DOI 10.1039/C0GC00382D.

Fuchigami, T., Inagi, S. and Atobe, M. *Fundamentals and applications of organic electrochemistry: synthesis, materials, devices*, Chichester, Wiley, 2015, p. 1–20, 40–42, 46, 200–213.

Gurjar, V. G. Studies in Kolbe electrosynthesis. I. Electrolysis of capric acid. *Journal of Applied Electrochemistry* **8**, 1978, p. 207–211 DOI 10.1007/BF00616423.

Heinonen, J., Sainio, T. Novel chromatographic process for the recovery and purification of hydroxy acids from alkaline spent pulping liquors. *Chemical Engineering Science* **197**, 2019, p. 87–97 DOI 10.1016/j.ces.2018.12.013.

Ho, C. K., McAuley, K. B. and Peppley, B. A. Biolubricants through renewable hydrocarbons: A perspective for new opportunities. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **113**, 2019, p. 109261 DOI 10.1016/j.rser.2019.109261.

Holzhäuser, F. J., Creusen, G., Moos, G., Dahmen, M., König, A., Artz, J., Palkovits, S. and Palkovits, R. Electrochemical cross-coupling of biogenic di-acids for sustainable fuel production. *Green Chemistry : An International Journal and Green Chemistry Resource : GC* **21**, 2019, p. 2334–2344 DOI 10.1039/C8GC03745K.

Holzhäuser, F. J., Mensah, J. B. and Palkovits, R. (Non-)Kolbe electrolysis in biomass valorization – a discussion of potential applications. *Green Chemistry* **22**, 2020, p. 286–301 DOI 10.1039/C9GC03264A.

Horn, E. J., Rosen, B. R. and Baran, P. S. Synthetic Organic Electrochemistry: An Enabling and Innately Sustainable Method. *ACS Central Science* **2**, 2016, p. 302–308 DOI 10.1021/acscentsci.6b00091.

Huhtasaari, M., Schäfer, Hans, J. and Luftman, H. Z/E-Isomeration of Unsaturated Carboxylic Acids during the Kolbe Electrolysis*. *Acta Chemica Scandinavica* **B37**, 1983, p. 537–547 DOI 10.3891/acta.chem.scand.37b-0537.

Klüh, D., Waldmüller, W. and Gaderer, M. Kolbe Electrolysis for the Conversion of Carboxylic Acids to Valuable Products—A Process Design Study. *Clean Technologies* **3**, 2021, p. 1–18 DOI 10.3390/cleantechnol3010001.

Little, R. D. A Perspective on Organic Electrochemistry. *The Journal of Organic Chemistry* **85**, 2020, p. 13375–13390 DOI 10.1021/acs.joc.0c01408.

Meyers, J., Kurig, N., Gohlke, C., Valeske, M., Panitz, S., Holzhäuser, F. J. and Palkovits, R. Intramolecular Biradical Recombination of Dicarboxylic Acids to Unsaturated Compounds: A New Approach to an Old Kolbe Reaction. *ChemElectroChem* **7**, 2020, p. 4873–4878 DOI 10.1002/celec.202001256.

Miller, R. G., Sorrell, S. R. The future of oil supply. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences* **372**, 2013, p. 20130179 DOI 10.1098/rsta.2013.0179.

Mosby, J., Bhavaraju, S. and Karanjikar, M. *DEVICE AND METHOD OF OBTAINING DIOLS AND OTHER CHEMICALS USING DECARBOXYLATION*, WO2014138631A1, Enlighten Innovations Inc, Yhdysvallat, 2014.

Naber, M. R., Analysis of experimental variables for the Kolbe electrolysis of organic acids to hydrocarbons, Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 1980., p. 7–51.

Nilges, P., dos Santos, T. R., Harnisch, F. and Schröder, U. Electrochemistry for biofuel generation: Electrochemical conversion of levulinic acid to octane. *Energy & Environmental Science* **5**, 2012, p. 5231–5235 DOI 10.1039/C1EE02685B.

Olivier, J. and Peters, J. *TRENDS IN GLOBAL CO2 AND TOTAL GREENHOUSE GAS EMISSIONS*. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2020.

Perkins, R. J., Xu, H., Campbell, J. M. and Moeller, K. D. Anodic coupling of carboxylic acids to electron-rich double bonds: A surprising non-Kolbe pathway to lactones. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **9**, 2013, p. 1630–1636 DOI 10.3762/bjoc.9.186.

Schäfer, H. Recent contributions of Kolbe electrolysis to organic synthesis. *Topics in Current Chemistry* **152**, 1990, p. 91–151 DOI 10.1007/BFb0034365.

Shi, S., Liang, Y. and Jiao, N. Electrochemical Oxidation Induced Selective C–C Bond Cleavage. *Chemical Reviews*, 2020, p. 485–489 DOI 10.1021/acs.chemrev.0c00335.

Smith, W. B., Manning, D. T. The Kolbe electrolysis as a source of free radicals in solution. IV. The polymerization of acrylic acid. *Journal of Polymer Science* **59**, 1962, p. S45–S46 DOI 10.1002/pol.1962.1205916834.

Stang, C., Harnisch, F. The Dilemma of Supporting Electrolytes for Electroorganic Synthesis: A Case Study on Kolbe Electrolysis. *ChemSusChem* **9**, 2016, p. 50–60 DOI 10.1002/cssc.201501407.

Tajima, T., Kurihara, H. and Fuchigami, T. Development of an Electrolytic System for Non-Kolbe Electrolysis Based on the Acid–Base Reaction between Carboxylic Acids as a Substrate and Solid-Supported Bases. *Journal of the American Chemical Society; J. Am. Chem. Soc* **129**, 2007, p. 6680–6681 DOI 10.1021/ja070283w.

Tobias, C. W., Eisenberg, M. and Wilke, C. R. Diffusion and convection in electrolysis—a theoretical review. *J. Electrochem. Soc* **99**, 1952, p. 359C–365C.

United Nations. *World Population Prospects 2019*. Department of Economic and Social Affairs, 2019. saatavilla: <https://population.un.org/wpp/>.

Varone, A., Ferrari, M. Power to liquid and power to gas: An option for the German Energiewende. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **45**, 2015, p. 207–218 DOI 10.1016/j.rser.2015.01.049.

Vassiliev, Y. B., Grinberg, V. A. Adsorption kinetics of electrode processes and the mechanism of Kolbe electrosynthesis: Part II: The role of adsorption in processes taking place during electrolysis of carboxylic acid salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **336**, 1992, p. 281–307 DOI 10.1016/0022-0728(92)80276-A.

Vassiliev, Y. B., Grinberg, V. A. Adsorption kinetics of electrode processes and the mechanism of Kolbe electrosynthesis: Part III. Mechanism of the process. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **308**, 1991, p. 1–16 DOI 10.1016/0022-0728(91)85054-S.

Vassiliev, Y. B., Grinberg, V. A. Adsorption kinetics of electrode processes and the mechanism of Kolbe electrosynthesis: Part I. Adsorption of carboxylic acids and the nature of the particles chemisorbed on platinum electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **283**, 1990, p. 359–378 DOI 10.1016/0022-0728(90)87401-5.

Vijh, A. K., Conway, B. E. Electrode Kinetic Aspects of the Kolbe Reaction. *Chemical Reviews; Chem.Rev* **67**, 1967, p. 623–664 DOI 10.1021/cr60250a003.

Wadhawan, J. D., Marken, F., Compton, R. G., Bull, S. D. and Davies, S. G. Sono-emulsion electrosynthesis: electrode-insensitive Kolbe reactions. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2001, p. 87–88 DOI 10.1039/b007037h.

Wiebe, A., Gieshoff, T., Möhle, S., Rodrigo, E., Zirbes, M. and Waldvogel, S. R. Electrifying Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **57**, 2018, p. 5594–5619 DOI 10.1002/anie.201711060.

Woolford, R. G., Soong, J. and Lin, W. S. Electrolysis of α -bromocarboxylic acids. *Canadian Journal of Chemistry* **45**, 1967, p. 1837–1843 DOI 10.1139/v67-296.

Xixi, Z., Qian, P. and Wang, B. Electrolyzing lactic acid in situ in fermentation broth to produce pyruvic acid in electrolysis cell. *Applied Microbiology and Biotechnology; Appl Microbiol Biotechnol* **103**, 2019, p. 4045–4052 DOI 10.1007/s00253-019-09793-0.

Yan, M., Kawamata, Y. and Baran, P. S. Synthetic Organic Electrochemistry: Calling All Engineers. *Angewandte Chemie International Edition* **57**, 2018, p. 4149–4155 DOI 10.1002/anie.201707584.

Yan, M., Kawamata, Y. and Baran, P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: On the Verge of a Renaissance. *Chemical Reviews* **117**, 2017, p. 13230–13319 DOI 10.1021/acs.chemrev.7b00397.

Yuan, G., Wu, C., Zeng, G., Niu, X., Shen, G., Wang, L., Zhang, X., Luque, R. and Wang, Q. Kolbe Electrolysis of Biomass-Derived Fatty Acids Over Pt Nanocrystals in an Electrochemical Cell. *ChemCatChem* **12**, 2020, p. 642–648 DOI 10.1002/cctc.201901443.

Yuksel, A., Sasaki, M. and Goto, M. Electrolysis Reaction Pathway for Lactic Acid in Subcritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**, 2011, p. 728–734 DOI 10.1021/ie101839r.

Zhang, Y., Liu, G. and Wu, J. Electrochemical conversion of palmitic acid via Kolbe electrolysis for synthesis of n-triacontane. *Journal of Electroanalytical Chemistry (Lausanne, Switzerland)* **822**, 2018, p. 73–80 DOI 10.1016/j.jelechem.2018.05.018.

Ziogas, A., Pennemann, H. and Kolb, G. Electrochemical Synthesis of Tailor-Made Hydrocarbons from Organic Solvent Free Aqueous Fatty Acid Mixtures in a Micro Flow Reactor. *Electrocatalysis* **11**, 2020, p. 432–442 DOI 10.1007/s12678-020-00600-3.

Zoski, C. G. *Handbook of electrochemistry*, 1st Ed., Amsterdam, Elsevier, 2007, p. 1–15, 33–35, 60.