



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
13.01.2021 Patentblatt 2021/02

(51) Int Cl.:
C25B 3/04 (2006.01) C25B 11/02 (2021.01)

(21) Anmeldenummer: **19185462.9**

(22) Anmeldetag: **10.07.2019**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Technische Universität Berlin
10623 Berlin (DE)**

(72) Erfinder:
• **NEUMANN, Maximilian
12161 Berlin (DE)**
• **Prof. Dr. SCHOMÄCKER, Reinhard
13589 Berlin (DE)**
• **Prof. Dr. STRASSER, Peter
10629 Berlin (DE)**

(74) Vertreter: **Maikowski & Ninnemann
Patentanwälte Partnerschaft mbB
Postfach 15 09 20
10671 Berlin (DE)**

(54) **VERFAHREN ZUR ELEKTRODICARBOXYLIERUNG VON MINDESTENS EINEM ALKEN MIT KOHLENDIOXID CO₂ IN GEGENWART VON WASSERSTOFF H₂**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektrodicarboxylierung von mindestens einem Dien mit Kohlendioxid CO₂ in Gegenwart von Wasserstoff H₂ unter Ausbildung von mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure, wobei die Reaktion in einem Reaktor umfassend mindestens eine Kathode als Arbeitselektrode zur kathodischen Aktivierung von CO₂, mindestens eine Anode als Gegenelektrode zur anodischen Oxidation von H₂ durchgeführt wird, mit einem volumetrischen Ver-

hältnis von Wasserstoff H₂ zu Kohlendioxid CO₂ zwischen 2 : 1 und 1 : 10, bevorzugt 1 : 1 und 1 : 5, besonders bevorzugt 1 : 1 und 1 : 3; einem Gesamtdruck p_g im Reaktor zwischen 1 und 5 MPa, bevorzugt 2 und 4 MPa, insbesondere bevorzugt zwischen 3 und 4 MPa; und einer mittleren Stromdichte j zwischen 2 und 20 mA/cm², bevorzugt zwischen 5 und 15 mA/cm², insbesondere bevorzugt zwischen 10 und 12,5 mA/cm².

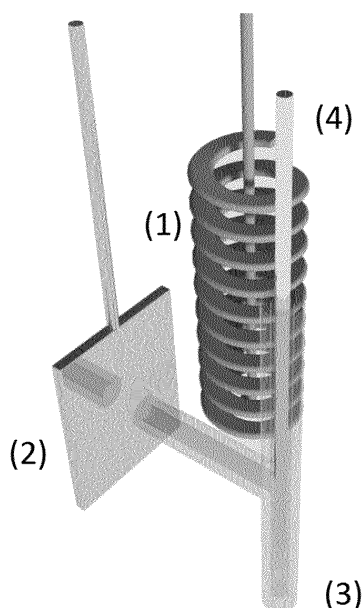


FIG 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektrodicarboxylierung von mindestens einem Alken, insbesondere mindestens einem Dien mit Kohlendioxid CO_2 in Gegenwart von Wasserstoff H_2 und einen Reaktor zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

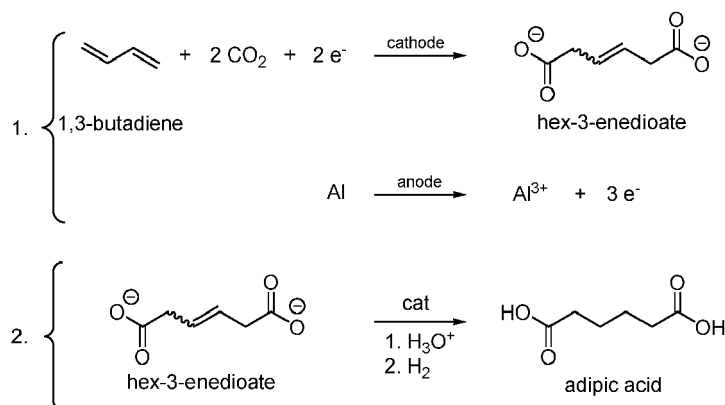
Beschreibung

[0002] Adipinsäure ist unter anderem ein Ausgangsstoff zur großtechnischen Produktion von Polyamid 6.6 (Nylon) und wird industriell über die partielle Oxidation von "KA-Oil" in einer Größenordnung von 2,5 Millionen Tonnen im Jahr hergestellt. Das bei der Produktion inhärente Nebenprodukt Lachgas ist ein Treibhausgas mit dem 298-fachen Treibhauspotential von CO_2 . Zusätzlich ist der stöchiometrische Einsatz von Salpetersäure notwendig, deren Produktion z.B. dem energieintensiven Ostwald-Verfahren unterliegt. Das KA-Oil seinerseits wird durch die partielle Oxidation von Cyclohexanon und Cyclohexanol fossiler Herkunft dargestellt. Eine Schwierigkeit liegt hierbei in dem geringen Umsatz (4-11 %) beim einfachen Durchgang durch den Reaktor. Recycling- und der Adipinsäureproduktion nachgeschaltete Schritte sind damit notwendig.

[0003] Alternative Ansätze gibt es insbesondere in der biotechnologischen und photokatalytischen Produktion von Adipinsäure (US7,799,545; Hwang, K. C., und Sagadevan, A. 2014, One-pot room-temperature conversion of cyclohexane to adipic acid by ozone and UV light. Science, 346, 1495-1498). Des Weiteren existieren Patente zur Adipinsäureproduktion durch doppelte Hydroesterifizierung und Dicarboxylierung (US3778466, US4552976, US3876695).

[0004] Eine Route zur Produktion von Adipinsäure über eine elektrochemische Kupplung von 1,3-Butadien mit CO_2 (Elektrodicarboxylierung) wurde bereits von Loveland et al. (Electrolytic production of acyclic carboxylic acids from hydrocarbons, US 3,032,489) und Tyssee et al. (Electrolytic carboxylation of substituted olefins, US 3,864,225) präsentiert. Vielfältige exemplarische Parameterstudien als auch erste Untersuchungen zur Makrokinetik der Reaktion wurden anschließend von Tilborg et al. durchgeführt (Electrochemical conversion of conjugated dienes into alkadienedioic acids, US 4,377,451). Darauf aufbauende Arbeiten von Grinberg et al. (Electrochemical reduction of CO_2 in the presence of 1,3-butadiene using a hydrogen anode in a non-aqueous medium; Russian Chemical Bulletin, 1999, 48(2), 294-299) zeigten eine begrenzte, aber vorhandene Machbarkeit der der Elektrodicarboxylierung mit Wasserstoff. Neuere Arbeiten von Li et al. (Electrochim. Acta 2011, 56, 1529-1534) ergänzten diese Untersuchungen um eine vollständige Produktionsroute zur Adipinsäure ohne die Verwendung von Wasserstoff.

[0005] Der elektrochemische Ansatz ist im folgenden Schema 1 dargestellt:



Schema 1

[0006] Neben der Kathode, an welcher die CO_2 -Reduktion abläuft, wird eine Gegenreaktion benötigt, welche die benötigten Elektronen freisetzt. Dies kann z.B. durch eine Opferkomponente erfolgen, welche hierzu stöchiometrisch oxidiert werden muss. Als Opferkomponenten bzw. Opfermaterialien werden z.B. von Aluminium, Zink oder ein Redoxsystem verwendet, welche entweder in einem Tandemprozess zu reduzieren oder anschließend abzutrennen und rückzugewinnen sind. Folglich enthält die Produktphase nach der Reaktion die Zielsubstanz Hex-3-endisäure (Dihydromuconsäure) in Gestalt eines Opferanoden-Salzes (Produkt 1. in Schema). Es ist äußerst aufwändig und schwierig, die Produktfraktion aufzutrennen bzw. hierfür eine Methode zur technischen Umsetzung zu entwickeln, was einer technischen Umsetzung entgegensteht und insbesondere auf das Opferanoden-Salz zurückzuführen ist.

[0007] Es ist daher wünschenswert, die Bildung dieser Salze in der Produktphase zu vermeiden, und eine damit verbundene, aufwändige Abtrennung weitestgehend zu vermeiden. Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Dicarboxylierung von Alkenen, insbesondere Dienen bereitzustellen, das die benannten Nachteile vermeidet.

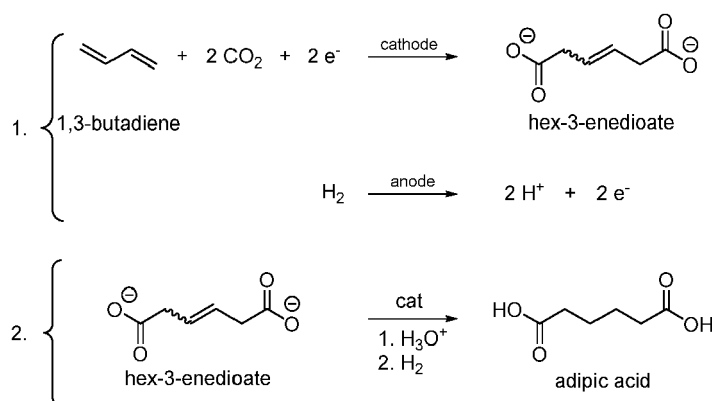
[0008] Diese Aufgabe wird vorliegend mit einem Verfahren nach Anspruch 1 und einem Reaktor nach Anspruch 13 oder 14 gelöst.

[0009] Entsprechend wird ein Verfahren zur Elektrodicarboxylierung von mindestens einem Dien mit Kohlendioxid CO_2 in Gegenwart von Wasserstoff H_2 unter Ausbildung von mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure bereitgestellt, wobei die Reaktion in einem Reaktor umfassend mindestens eine Kathode als Arbeitselektrode zur kathodischen Aktivierung von CO_2 , mindestens eine Anode als Gegenelektrode zur anodischen Oxidation von H_2 und ggfs. mindestens eine Referenzelektrode durchgeführt wird.

[0010] Das vorliegende Verfahren wird mit

- einem volumetrischen Verhältnis von Wasserstoff H_2 zu Kohlendioxid CO_2 von 2:1 bis 1: 10, bevorzugt 1 :1 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 1: 1 bis 1 : 3;
- einem Gesamtdruck p_g im Reaktor zwischen 1 und 5 MPa, bevorzugt 2 und 4 MPa, insbesondere bevorzugt zwischen 3 und 4 MPa, z.B. 3,4 MPa, 3,5 MPa, 3,7 MPa und
- einer mittleren Stromdichte j zwischen 2 und 20 mA/cm^2 , bevorzugt zwischen 5 und 15 mA/cm^2 , insbesondere bevorzugt zwischen 10 und 12,5 mA/cm^2 durchgeführt.

[0011] Mit dem vorliegenden Verfahren erfolgt eine Optimierung auf Seiten der Anode, wobei als Anodenreaktion (Gegenreaktion) Wasserstoff H_2 verwendet wird, wodurch sich die gesamte Reaktion stark vereinfachen lässt. Das folgende Schema 2 fasst die Reaktion am Beispiel der Dicarboxylierung von 1,3-Butadien zusammen:



Schema 2

[0012] Im ersten Schritt (mit 1. gekennzeichnet) erfolgt die elektrochemische kathodische Aktivierung von CO_2 . Simultan dazu verläuft die anodische Oxidation von H_2 . Der Stromkreis wird dann durch die gebildeten Protonen geschlossen, wodurch eine direkte Produktion einer ungesättigten Dicarbonsäure, wie z.B. des Adipinsäurevorläufers Hex-3-endisäure, erreicht wird. Es werden somit unter Verwendung von elektrochemisch aktivierten CO_2 zwei Carboxylgruppen ($-\text{COO}-$) in ein ungesättigtes Alkensystem eingeführt.

[0013] Im Anschluss an die Dicarboxylierung kann sich in einer Ausführungsform die Umsetzung der ungesättigten Dicarbonsäure zur gesättigten Dicarbonsäure, wie z.B. der Hex-3-endisäure zur Zielsubstanz Adipinsäure, mittels einer entweder homogenen oder heterogen katalysierten Hydrierung anschließen. Hierzu können entweder Standardkatalysatoren wie ein Platinmetall auf Aktivkohle, Silika oder Titandioxid aber auch der sehr bekannte Wilkinson-Katalysator unter geeigneten Reaktionsbedingungen verwendet werden. Es hat sich gezeigt, dass hierfür zunächst eine Abtrennung des Elektrolyten aus der Elektrodicarboxylierung (1.) erforderlich ist. Eine Abtrennung des Hydrierkatalysators, des Hydriermediums, sowie der eventuell noch enthaltenen Nebenprodukte aus der Dicarboxylierung ist anschließend bis zur Adipinsäure erforderlich.

[0014] Das vorliegende Verfahren weist verschiedene Vorteile gegenüber den bisher bekannten Ansätzen auf. So kann auf die Verwendung von anodischen Opfermaterialien bzw. Opferelektroden verzichtet werden. Dies führt wiederum zur Vermeidung der Verwendung von Aluminium und der Herstellung von schwer aufzureinigenden Produkt-Alumini-

umsalzen, was zu vielfältigen Kosteneinsparungen in einem entsprechenden Prozess führt. Die Einsparungen betreffen dabei den Verzicht auf Aluminium als Komponente mit hohen spezifischen Kosten, die Vermeidung der Prozessschritte der beschriebenen Auftrennung des Aluminium-Produktsalzes, sowie der Vermeidung einer ständigen Wartung des Reaktors, welche durch den Austausch verbrauchter Opferelektroden begründet wäre. Die Aufreinigungsschritte für einen zu entwickelnden Industrieprozess werden stark vereinfacht. Zudem ergibt sich eine höhere Umsetzung des Diens zur korrespondierenden Dicarbonsäure, während gleichzeitig die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von Monocarbonsäuren reduziert wird.

[0015] In einer Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens liegt der Wasserstoff H_2 mit einem Partialdruck p_{0,H_2} zwischen 0,5 und 3 MPa, bevorzugt zwischen 0,75 und 2 MPa, insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 1,5 MPa, z.B. 1,25 MPa im Reaktor vor.

[0016] In einer weiteren Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens liegt das Kohlendioxid CO_2 mit einem Partialdruck p_{0,CO_2} zwischen 1 und 5 MPa, bevorzugt zwischen 2 und 4 MPa, insbesondere bevorzugt zwischen 3 und 4 MPa, z.B. 3,75 MPa im Reaktor vor.

[0017] In einer noch weiteren Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird das mindestens eine Dien in flüssiger Form in den Reaktor zu dosiert. Auf diese Weise werden hohe Dien-Konzentrationen in der Reaktionsmischung erhalten. So kann die Konzentration des zudosierten Diens bei 1 - 5 mol/l, bevorzugt bei 1,5 - 3 mol/l, insbesondere bevorzugt bei 1,5 - 2 mol/l liegen. Z.B. kann flüssiges Butadien in einer Konzentration von 1,62 mol/l in den Reaktor eingeführt werden.

[0018] Vorliegend ist unter einem Dien ein Sammelbegriff für eine Stoffgruppe zu verstehen, in welcher mindestens zwei Doppelbindungen konjugiert oder auch isoliert auftreten. So kann das mindestens eine Dien ein lineares konjugiertes Dien sein, wobei lineare konjugierte Diene z.B. 1, 3-Butadien, Pentadien, Hexadien, 1,3,5-Hexatrien, Cyclohexadien umfassen.

[0019] Es ist auch möglich, mehrfach ungesättigte, nicht-konjugierte Diene zu verwenden. Diese Diene können z.B. lineare Diene mit nicht-konjugierten Doppelbindungen umfassen. Solche Diene können z.B. mindestens eine endständige (terminale) Doppelbindung aufweisen, z.B. α , ω -Diene wie 1,7-Octadien (OD), 1,9-Decadiene, 1,11-Dodecadiene, 1,13-Tetradecadiene.

[0020] Die angeführten Verfahrensparameter für die vorliegende Elektrodicarboxylierung ermöglichen eine Steigerung der Faraday-Effizienz. Die Faraday-Effizienz bildet ab, welcher Anteil des Gesamtstroms stöchiometrisch auf die erwünschten Produkte oder Nebenprodukte entfällt, z.B. "Faraday Effizienz bzgl. der Komponente X".

[0021] Mit dem vorliegenden Verfahren kann eine Faradayeffizienz FE_{EC} für die Summe aller Dicarboxylierungsprodukte erreicht werden, die zwischen 10-55 %, bevorzugt 15-30%, insbesondere bevorzugt zwischen 20-25% beträgt. Die Faradayeffizienz ist abhängig davon, welche Elektrodengeometrie, Partialdrücke, Butadienkonzentrationen gewählt wurden und ob ein Mediator zum Einsatz kommt, wie weiter unten noch erläutert wird.

[0022] Dabei beträgt die Faradayeffizienz FE_{EC} für die Summe aller Dicarboxylierungsprodukte, die zur Herstellung von linearen, unverzweigten Dicarbonsäuren einsetzbar sind zwischen 5-30%, bevorzugt zwischen 10-25%, insbesondere bevorzugt zwischen 15 - 20%, z.B. 13,3% oder 26,2%.

[0023] In einer Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird die Reaktion in einem getrockneten, organischen Lösungsmittel enthaltend mindestens ein Leitsalz durchgeführt. Das organische Lösungsmittel ist ausgewählt aus Dimethylformamid (DMF); Dimethylpropylenharnstoff (DMPU), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Acetonitril; bevorzugt wird DMF verwendet. Das mindestens eine Leitsalz ist ein Alkylammoniumbromid, bevorzugt t-n-Butylammoniumbromid (TBAB).

[0024] In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird die Elektrodicarboxylierung in Gegenwart eines Mediators durchgeführt. Der Mediator ist bevorzugt ein Übergangsmetallkomplex, insbesondere ein Rh, Pt, Pd, Ru oder Fe Komplex. Besonders bevorzugte Mediatoren sind Platinmetallkomplexe mit Phosphan-Liganden (z.B. Xanthphos) und Ferrocene. Die Verwendung von Mediatoren führt zu einer Verringerung der Elektropolymerisationstendenz und Erhöhung der Reaktionseffizienz (Faraday-Effizienz). Der etwaig applizierte Mediator zeigt keinerlei Funktion im Sinne eines Katalysators in der Reaktion selbst, kann jedoch die makroskopische Polymerisationstendenz des 1,3-Butadiens und dessen intermediär gebildete Kupplungsprodukte herabsetzen und die Effizienz der Elektrodicarboxylierung erhöhen.

[0025] Wie oben bereits angedeutet, kann sich im Anschluss an die Dicarboxylierung die Umsetzung der ungesättigten Dicarbonsäure zur gesättigten Dicarbonsäure anschließen. Dies kann mittels einer homogenen oder heterogen katalysierten Hydrierung unter Verwendung von bekannten Katalysatoren, wie Platinmetall auf einem geeigneten Träger oder einem homogenen Katalysatorkomplex, etwa ein Platinmetall in Gestalt eines Metall-Phosphin-Komplexes, z.B. dem Wilkinson-Katalysator unter geeigneten Reaktionsbedingungen erfolgen.

[0026] Wie oben erwähnt, wird das Verfahren in einem Reaktor durchgeführt, der mindestens eine Kathode als Arbeitselektrode zur kathodischen Aktivierung von CO_2 , mindestens eine Anode als Gegenelektrode zur anodischen Oxidation von H_2 und mindestens eine Referenzelektrode aufweist.

[0027] In einer Variante des Reaktors sind Anode und Kathode parallel zueinander angeordnet.

[0028] In einer anderen Variante des vorliegenden Reaktors sind Anode und Kathode konzentrisch zueinander angeordnet. In dieser Variante ist die Anode konzentrisch um die Kathode angeordnet; d.h. die Kathode kann z.B. mittig in einer ringförmig ausgebildeten Anode angeordnet sein und z.B. aus einem schmalen, polierten Nickel-Blech bestehen.

[0029] Überraschenderweise führt eine konzentrische Anordnung zu einer erhöhten Elektrocarboxylierungsselektivität von 73 %, während eine parallele Anordnung zu einer Selektivität von 44 % führt. Die genannten Werte für die Elektrocarboxylierungsselektivität beziehen sich hierbei auf die Teilmenge der Dicarbonsäuren bezogen auf die Menge insgesamt erzeugter Elektrocarboxylierungsprodukte.

[0030] Die Anode kann aus einem Platinmetall, einer Legierung aus mindestens einem Platinmetall oder einem platinieren bzw. mit Platinmetall beschichteten Fremdmetallträger bestehen. Es wurde hier bevorzugt Platin eingesetzt und kann in Form einer Wendel, eines Netzes, eines Gewebes, immobilisierter Platinpartikel auf einem geeigneten Träger oder eines Bleches, z.B. eines ebenen, flachen oder konzentrisch geformten Bleches vorliegen. Das Anodenmaterial Platin ist weitestgehend inert, führt nicht zur Kontamination des Systems und führt zu guten Faraday-Effizienzen mit Wasserstoff im dargelegten System.

[0031] Die Kathode besteht aus Graphit, einem Übergangsmetall, bevorzugt einem Platinmetall, bevorzugt aus Nickel und kann in Form eines flachen Bleches vorliegen. Bevorzugt wird das Kathodenmaterial einer Vorbehandlung konservativer Schleif-, Polier-, Wasch- und Trocknungsschritten unterzogen.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform des vorliegenden Reaktors sind der Anodenraum und Kathodenraum voneinander, insbesondere mittels einer Membran z.B. aus Nafion, getrennt.

[0033] Die Erfindung wird im Folgenden an Beispielen unter Bezugnahme auf die Figuren erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Ansicht einer ersten Ausführungsform einer Elektrodenanordnung (parallele Anordnung); und

Figur 2 eine schematische Ansicht einer zweiten Ausführungsform einer Elektrodenanordnung (konzentrische Anordnung).

Apparative Beschreibung

[0034] Die verwendete apparative Anordnung umfasst einen druckstabilen Rührkessel mit den Elektrodeneinbauten, ein 1,3-Butadien-Dosiersystem und ein Gas-Mischsystem. Der verwendete Druckreaktor beinhaltet ein inertes Inley, Einbauten und die Elektrodenanordnung. Eine konvektive Durchmischung erfolgte mittels eines magnetisch gekoppelten Rührers unterhalb der Kathode in einem konstanten Abstand.

[0035] Zur Durchführung von elektrochemischen Reaktionen unter Druck ist es notwendig die Elektrodenanordnung in einen Druckbehälter aus einem mechanisch festen Material, z.B. Edelstahl zu integrieren, welcher jedoch durch seine Eigenleitfähigkeit keinerlei Kontakt zu den Elektroden oder dem Reaktionsmedium haben darf, was durch das genannte Inley realisiert wurde. Besonders empfiehlt sich in diesem Zusammenhang die Verwendung hoch korrosionsbeständiger Edelstähle wie 1.4435 oder 1.4462. Bei Edelstählen wie 1.4301 oder 1.4306 wurde eine hohe Neigung zur chemischen Korrosion durch unvermeidbare Elektrolyttröpfchen verzeichnet. Eine Abschottung der betroffenen Teile mit Einbauten aus PEEK, Teflon oder einem anderen hinreichend mechanisch stabilen und chemisch inerten Werkstoff ist jedoch möglich.

[0036] Ein Einsatz aus PTFE (Teflon) und ein Deckel aus PEEK mit entsprechenden Durchbohrungen für die Zuleitungen und Elektroden ermöglicht eine weitestgehend elektrische Isolation der Funktionselemente. Die in Anordnung aus Inley, Einbauten und Elektroden wurde während der Reaktion in den beschriebenen PTFE-Einsatz eingebracht und der Reaktor vollständig verschlossen. Elektrisch isolierte Kontaktierungen ermöglichen dann das Applizieren einer Spannung an den Elektroden durch den druckstabilen Edelstahlmantel hindurch.

Beschreibung der experimentellen Untersuchung

[0037] Vor jedem Experiment wurde eine vorbereitete Ni-Elektrode 1 in die Elektrodenanordnung eingesetzt, die Luggin-Kapillare 3 mit 1 molarer TBAB-DMF-Lösung versehen, der Reaktor sinngemäß zusammengesetzt und mit einem Magnetrührkern bestückt. Mehrere Evakuationszyklen mit wiederholter Belüftung durch Stickstoff ermöglichte die Eliminierung von feuchter Luft, Sauerstoff und etwaiger Lösungsmittelreste aus vorangegangenen Reinigungsschritten.

[0038] Anschließend wurde der Reaktor mit dem entsprechenden Zieldruck aus einem vorbereiteten CO_2/H_2 -Gemisch beaufschlagt. Über ein Dosiersystem, welches eine Hochdruckpumpe, eine Entspannungseinheit und einen Mischer umfasst, wurde das Reaktionsmedium, ein aprotisches, wasserfreies organisches Lösungsmittel mit einem darin löslichen Leitsalz hinzugefügt. Die präzise Eindosierung einer spezifischen Menge an 1,3-Butadien erfolgt währenddessen.

[0039] Nach Abschluss des Dosierungsvorgangs auf das Zielvolumen an Reaktionsmasse im Reaktor folgte eine Äquilibrierungsphase von ca. 30 min, welche zur vollständigen Sättigung der Reaktionsmasse mit CO_2 und H_2 diente.

Eine Durchmischung wurde durch magnetisch gekoppelte Rührung mit dem Magnetrührkern gewährleistet. Der Druck wurde automatisiert auf den Zieldruck nachgeregelt.

[0040] Zur Sicherstellung fortwährend identischer Reaktionsbedingungen wurde eine computergesteuerte Standardprozedur für alle Reaktionen verwendet, welche Aktivierungszyklen der Elektrode, die Reaktion selbst und weitere elektrochemische Charakterisierungsschritte umfasst.

[0041] Nach einem jeden Reaktionslauf wurde der Reaktor nach einer automatisierten Standardprozedur langsam druckentlastet und der Reaktionsraum im geschlossenen Zustand für etwa eine Stunde mit einem leichten Stickstoffüberdruck gespült, um das entweichende 1,3-Butadien sicher zu entfernen. Die entnommene Reaktionsmasse wurde eingeeengt und bis zur Trockne einrotiert.

[0042] Produktanalysen wurden durch Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektroskopie (GC/MS) durchgeführt. Hierzu wurde eine Probe der Produktrohmasse quantitativ silyliert und gegen Standards vermessen. Einige Isomere der Nebenprodukte konnten hierbei lediglich anhand von Indizien identifiziert werden. Das getrocknete Produkt wurde anschließend auf den Gehalt organischen Kohlenstoffs hin untersucht (TOC, total organic carbon). Dies diente dem Zweck, eine Aussage über eine Hemmwirkung der Polymerisation durch die Mediatoren machen zu können. Das Produkt wurde hierzu vollständig gelöst und durch Verbrennung mit anschließender IR-Spektroskopie der Gasphase vermessen.

[0043] Die Produktzusammensetzung wurde dann per GC/MS bestimmt. Eine Konsistenzprüfung erfolgte dabei durch mehrere individuelle Proben eines Reaktionslaufs, Mehrfachbestimmung der Proben, sowie eine separate Analyse der Gesamtmenge an Kupplungsprodukten durch HPLC/DAD/ELSD (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Diodenarray-Detektor und Verdampfungslichtstreu-Detektor engl. High performance liquid chromatography (HPLC), Diode array detector (DAD), Evaporative light scattering detector (ELSD)). Die Feststoffproben aus den Reaktionsläufen wurden für etwaige Folgeuntersuchungen archiviert.

[0044] In Vorbereitung der Reaktionsläufe wurde das zu verwendende organische Lösungsmittel über einem Trocknungsmittel z.B. Phosphorpentoxid oder Natriumhydrid entwässert und vakuumdestilliert. Unter Argonatmosphäre wurde das getrocknete Lösungsmittel auf vorgetrocknetes Leitsalz gegeben und über frisch ausgeheiztem Molsieb (4Å) aufbewahrt.

[0045] Für die bezweckten Reaktionen eignen sich eine Reihe von Lösungsmitteln: Dimethylformamid (DMF), Dimethylpropylenharnstoff (DMPU), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Acetonitril, es wurde jedoch wegen seiner guten Resultate vornehmlich DMF verwendet. Als Leitsalz diente insbesondere Tetra-n-butylammoniumbromid (TBAB).

[0046] Zur Vorbereitung der Arbeitselektrode wurden zunächst Nickelbleche zugesägt und in Form geschliffen. Das Blech wurde unter Vermeidung von Fremdmetallkontamination mittels WIG-Schweißung an eine entsprechende Halterung angefügt. Die Elektrode wurde bis zum einsatzfähigen Zustand konsekutiven Schleif- Polier-, Wasch- und Trocknungsschritten unterzogen. Mikroskopische Aufnahmen (AFM) der vollständig präparierten Elektrode zeigen eine initiale Peak-valley-Rauigkeit der Arbeitselektrode von 68 nm.

[0047] Als Gegenelektrode diente entweder ein Platin-Wendel oder ein Platin-Blech, die zunächst gereinigt und anschließend in Form gebracht wurde. Alle Elektroden wurden zudem an den nicht mit dem Elektrolyten zu exponierenden Stellen elektrisch mit Teflonhülsen isoliert.

[0048] Der Reaktoreinsatz aus Teflon wurde vor jedem Experiment mit Königswasser gespült, intensiv gereinigt und anschließend getrocknet.

[0049] Die Arbeits- und Gegenelektrode wurde wie beschrieben vorbehandelt und in den Reaktor eingesetzt. Die Referenzelektrodenbrücke (Luggin-Kapillare) wurde vorbereitet und mit Elektrolyt befüllt, anschließend in den Reaktoreinsatz eingesetzt und der Reaktor dann verschlossen. Nach Überprüfung der Kontaktierungen auf Kurzschlüsse oder zu geringe elektrische Widerstände wurde der Reaktor über das Dosiersystem mit einer spezifischen Menge an Elektrolytlösung und 1,3-Butadien befüllt. Das Gesamtvolumen an Elektrolyt und 1,3-Butadien betrug bei jedem Experiment 28,00 ml.

[0050] Um die Gasversorgung während der Reaktion zu gewährleisten, wurde in einem druckstabilen Vorratsbehälter (500 ml) ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlendioxid in der zu erzielenden Komposition hergestellt.

[0051] Während der hier betrachteten Reaktionen lagen die folgenden Partialdrücke vor: $p_0(\text{H}_2) = 1,0 \text{ MPa}$ und $p_0(\text{CO}_2) = 3,0 \text{ MPa}$. Der Reaktor wurde über einen Druckregler mit einem Druck von $p = 3,4 \text{ MPa}$ beaufschlagt und für eine Sättigungsperiode von 30 min verweilt. Anschließend wurde die Spannung über die Reaktionsdauer derart geregelt, dass ein Strom von $-50 \text{ mA} \pm 0,1 \text{ mA}$ aufrechterhalten wurde. Die Reaktionsdauer betrug konstant 43857 s, mit einer korrespondierenden Ladungsmenge von 2193 As. Gegeben durch die Elektrodenfläche von 5 cm^2 lag bei dem verwendeten Strom von 50 mA eine Stromdichte von $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ vor.

[0052] Im Folgenden werden mehrere Beispiele zur Machbarkeit der Reaktion in einem Druckgefäß mit einer vordefinierten Menge an 1,3-Butadien gegeben.

[0053] Die hierfür verwendeten Elektrodenanordnungen sind in den Figuren 1 und 2 gezeigt. Figur 1 zeigt eine parallele Anordnung mit Pt-Wendel 1 als Anode, poliertes Ni-Blech 2 als Kathode, Luggin-Kapillare mit Fritte 3, und Silber-Silberbromid-Elektrode 4. Figur 2 zeigt eine konzentrische Anordnung mit Pt-Blech 1 als Anode, poliertes Ni-Blech 2

als Kathode, Luggin-Kapillare mit Fritte 3, und Silber-Silberbromid-Elektrode 4.

[0054] Die für die Reaktionsläufe ermittelten Faradayeffizienzen sind in Tabelle 1 enthalten. Der erste Eintrag in Tabelle 1 beschreibt den planparallelen Aufbau, während der zweite Eintrag den konzentrischen Aufbau zeigt. Alle Experimente mit Zusätzen wurden im konzentrischen Aufbau durchgeführt.

[0055] Wie aus Tabelle 1 ebenfalls entnehmbar ist, kann durch die verwendeten Zusätze (Mediatoren) eine erhebliche Erhöhung der Faraday-Effizienzen erreicht werden. Im Falle von Ferrocen bis 51,8 %, bei der Verwendung von PdCl_2 in Verbindung mit Xantphos von 29,5 %. Bei letzterem wird überraschenderweise eine Verringerung der Polymerisations-tendenz von 1,3-Butadien beobachtet. Die Hemmwirkung im Bezug auf Polymerisation von RhCl_3 in Verbindung mit Xantphos und PdCl_2 in Verbindung mit Xantphos sind vergleichbar (TOC), jedoch zeigt zweiteres die insgesamt höhere Faraday-Effizienz. Bei der Verwendung von Ferrocen wird im Verhältnis zur Faraday-Effizienz an zu erzielendem Produkt keine Hemmwirkung erreicht.

Table 1: Resultate

Stellgrößen				Zusatz	Berechnete Werte		
$C_{0,\text{Bu}} / \frac{\text{mol}}{\text{l}}^{[1]}$	$p_g / \text{MPa}^{[2]}$	$Q_n / \text{As}^{[3]}$	$\frac{m\text{A}}{\text{cm}^2}^{[4]}$	Mediator	$FE / \%^{[5]}$	$FE_n / \%^{[6]}$	$FE_m / \%^{[7]}$
1,62 ^[x]	3,4	2193	10	-	14,8	6,3	2,3
1,62 ^[x]	3,4	2193	10	-	20,0	13,3	1,7
1,62 ^[a]	3,4	2193	10	$\text{RhCl}(\text{COD})_2$, XP	22,0	11,1	1,9
1,62 ^[b]	3,4	2193	10	PdCl_2 , XP	29,5	14,4	2,1
1,62 ^[c]	3,4	2193	10	RuCl_3 , XP	24,0	11,8	2,4
1,62 ^[d]	3,4	2193	10	Fc	34,7	17,3	4,7
1,62 ^[e]	3,4	2193	10	Fc	51,8	26,2	5,2

^x Ohne Verwendung von Mediatoren

^a Zugabe von $\text{RhCl}(\text{CO})_2$ (50 μmol) und Xantphos (60 μmol)

^b Zugabe von PdCl_2 (50 μmol) und Xantphos (60 μmol)

^c Zugabe von RuCl_3 (50 μmol) und Xantphos (60 μmol)

^d Zugabe von Ferrocen (134 μmol)

^e Zugabe von Ferrocen (670 μmol)

¹ Anfangskonzentration, 1,3-Butadien

² Anliegender Gesamtdruck der Gasmischung

³ Integral übertragene Ladungsmenge während der Reaktion

⁴ Mittlere Stromdichte, Annahme eines homogenen E-Felds

⁵ Faraday-Effizienz der Summe aller Elektrodicarboxylierungsprodukte

⁶ Faraday-Effizienz der Summe aller zur Produktion von Adipinsäure verwertbaren

⁷ Faraday-Effizienz der Monocarbonsäure

[0056] Das Produktspektrum der Reaktionsläufe umfasst eine Reihe unterschiedlicher Dicarboxylierungsprodukte und ist in Tabelle 2 angeführt.

Table 2: Analyse der Produktphase

Substanz	Signifikanz	Bemerkung
(E)-2-Hexendisäure	hoch	Hauptprodukt
(Z)-2-Hexendisäure	gering	Hauptprodukt
(E)-3-Hexendisäure	hoch	Hauptprodukt
(Z)-3-Hexendisäure	gering	Hauptprodukt
(E)-3-Methyl-2-Pentendisäure	hoch	Nebenprodukt
(Z)-3-Methyl-2-Pentendisäure	gering	Nebenprodukt
4-Pentensäure	gering	kritisches Nebenprodukt
Pentensäure	gering	kritisches Nebenprodukt
1,8-Octandisäure	Spuren	Nebenprodukt
Ethandisäure	Spuren	Nebenprodukt

[0057] Die in Tabelle 2 angeführten Ergebnisse zeigen, dass ein höherer CO_2 Partialdruck notwendig ist, um die sehr begrenzte Faraday-Effizienz der Elektrodicarboxylierung von Grinberg et al. erheblich zu steigern (von 3,8 % auf 20 %).

[0058] Es konnte außerdem demonstriert werden, dass die Monocarbonsäure (4-Pentensäure), welche den Polymerisationsprozess von Adipinsäure mit Adiponitril zu Nylon durch Terminierung erheblich stört, bei Anwendung entsprechend hoher CO_2 -Partialdrücke und genügend hoher Stromdichten (10 mA/cm^2) weitestgehend vermieden werden konnte.

[0059] Des Weiteren wurde ein starker Einfluss der Elektrodenanordnung auf die Selektivität ermittelt. Hierzu wurden die Beispiele 1 und 2 gegeben. Es zeigte sich vermehrt die Bildung verzweigter Produkte im Fall der Nutzung einer parallelen Anordnung. Eine konzentrische Elektrodenanordnung verringerte hierbei im hohen Maße eine Bildung des unerwünschten Methyl-Pentendisäure-Derivats.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Elektrodicarboxylierung von mindestens einem Alken, insbesondere mindestens einem Dien, mit Kohlendioxid CO_2 in Gegenwart von Wasserstoff H_2 unter Ausbildung von mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure, wobei die Reaktion in einem Reaktor umfassend mindestens eine Kathode als Arbeitselektrode zur kathodischen Aktivierung von CO_2 , mindestens eine Anode als Gegenelektrode zur anodischen Oxidation von H_2 durchgeführt wird,

gekennzeichnet durch

- ein volumetrisches Verhältnis von Wasserstoff H_2 zu Kohlendioxid CO_2 zwischen 2 : 1 und 1 : 10, bevorzugt 1 : 1 und 1 : 5, besonders bevorzugt 1:1 und 1 : 3;

- einen Gesamtdruck p_g im Reaktor zwischen 1 und 5 MPa, bevorzugt 2 und 4 MPa, insbesondere bevorzugt zwischen 3 und 4 MPa; und

- eine mittlere Stromdichte j zwischen 2 und 20 mA/cm^2 , bevorzugt zwischen 5 und 15 mA/cm^2 , insbesondere bevorzugt zwischen 10 und $12,5 \text{ mA/cm}^2$.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wasserstoff H_2 mit einem Partialdruck p_{0,H_2} zwischen 0,5 und 3 MPa, bevorzugt zwischen 0,75 und 2 MPa, insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 1,5 MPa im Reaktor vorliegt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlendioxid mit einem Partialdruck p_{0,CO_2} zwischen 1 und 5 MPa, bevorzugt zwischen 2 und 4 MPa, insbesondere bevorzugt zwischen 3 und 4 MPa im Reaktor vorliegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Dien in flüssiger Form in den Reaktor zu dosiert wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Dien ein lineares konjugiertes Dien ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Faradayeffizienz FE_{EC} für die Summe aller Dicarboxylierungsprodukte 10-55 %, bevorzugt 15-30%, insbesondere bevorzugt 20-25% beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Faradayeffizienz FE_{EC} für die Summe aller Dicarboxylierungsprodukte, die zur Herstellung von linearen, unverzweigten Dicarbonsäuren einsetzbar sind, 5-30%, bevorzugt 10-25%, insbesondere bevorzugt 15-20% beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktion in einem getrockneten, organischen Lösungsmittel enthaltend mindestens ein Leitsalz durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus Dimethylformamid (DMF); Dimethylpropylenharnstoff (DMPU), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Acetonitril, bevorzugt DMF.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Leitsalz ein Alkylammo-

niumbromid, bevorzugt t-n-Butylammoniumbromid (TBAB) ist.

- 5
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrodicarboxylierung in Gegenwart eines Mediators durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Mediator ist ein Übergangsmetallkomplex, insbesondere ein Rh, Pt, Pd, Ru oder Fe Komplex, ist.
- 10
13. Reaktor zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche **gekennzeichnet durch** eine parallele Anordnung von Anode und Kathode.
14. Reaktor zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 12, **gekennzeichnet durch** eine konzentrische Anordnung von Anode und Kathode, wobei die Anode konzentrisch um die Kathode angeordnet ist.
- 15
15. Reaktor nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anodenraum und der Kathodenraum voneinander, insbesondere mittels einer Membran, getrennt sind.

20

25

30

35

40

45

50

55

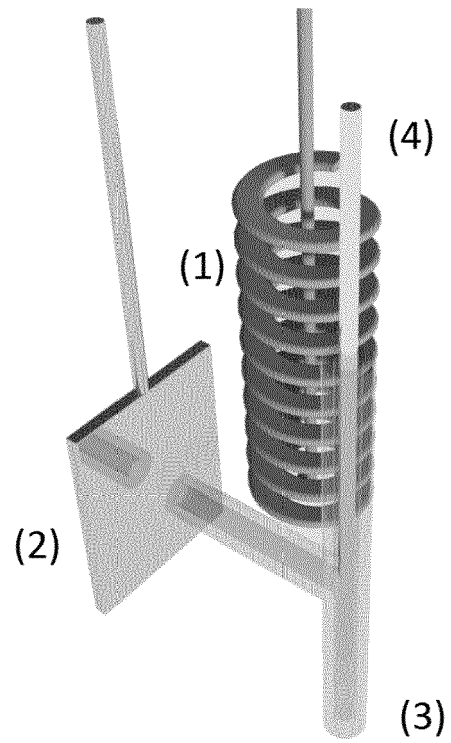


FIG 1

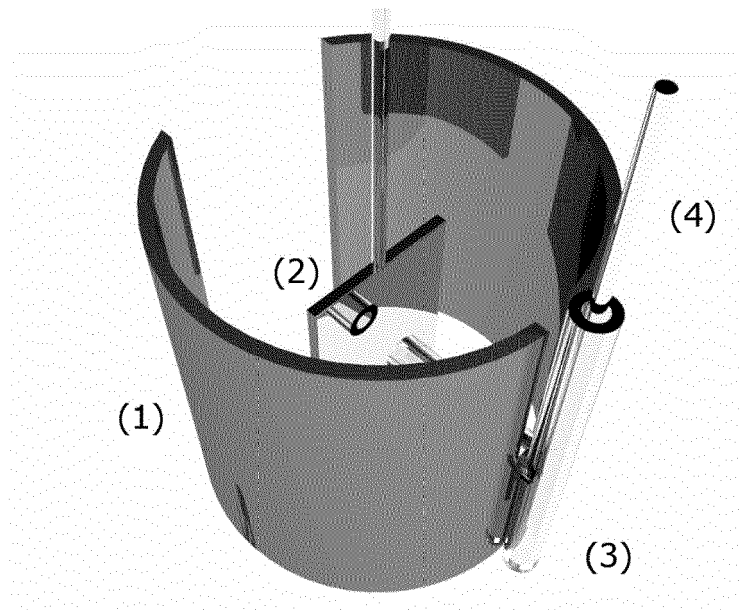


FIG 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 18 5462

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	ROMAN MATTHESEN ET AL: "Electrocarboxylation: towards sustainable and efficient synthesis of valuable carboxylic acids", BEILSTEIN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 10, 27. Oktober 2014 (2014-10-27), Seiten 2484-2500, XP055648781, DOI: 10.3762/bjoc.10.260	13-15	INV. C25B3/04 C25B11/02
Y	* das ganze Dokument *	1-12	
X,D	V. A. GRINBERG ET AL: "Electrochemical reduction of CO ₂ in the presence of 1,3-butadiene using a hydrogen anode in a nonaqueous medium", RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, Bd. 48, Nr. 2, 1. Februar 1999 (1999-02-01), Seiten 294-299, XP055274320, US ISSN: 1066-5285, DOI: 10.1007/BF02494552	13-15	
Y	* das ganze Dokument *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X,D	US 3 032 489 A (LOVELAND JUNIOR W) 1. Mai 1962 (1962-05-01)	13-15	C25B
Y	* das ganze Dokument *	1-12	
X,D	US 3 864 225 A (TYSSEE DONALD ARMON) 4. Februar 1975 (1975-02-04)	13-15	
Y	* das ganze Dokument *	1-12	
X,D	US 4 377 451 A (VAN TILBORG WILHELMUS J M [NL] ET AL) 22. März 1983 (1983-03-22)	13-15	
Y	* das ganze Dokument *	1-12	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 10. Januar 2020	Prüfer Ritter, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 19 18 5462

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-01-2020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3032489 A	01-05-1962	KEINE	
US 3864225 A	04-02-1975	KEINE	
US 4377451 A	22-03-1983	GB 2069533 A US 4377451 A	26-08-1981 22-03-1983

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- US 7799545 B [0003]
- US 3778466 A [0003]
- US 4552976 A [0003]
- US 3876695 A [0003]
- US 3032489 A [0004]
- US 3864225 A [0004]
- US 4377451 A [0004]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **HWANG, K. C. ; SAGADEVAN, A.** One-pot room-temperature conversion of cyclohexane to adipic acid by ozone and UV light. *Science*, 2014, vol. 346, 1495-1498 [0003]
- *Russian Chemical Bulletin*, 1999, vol. 48 (2), 294-299 [0004]
- **NEUERE ARBEITEN VON LI et al.** *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, 1529-1534 [0004]