
Einfluss von Betriebsbedingungen und
Rezyklierkonzept auf Energieeffizienz, Selektivität
und Stabilität in der kontinuierlichen
elektrochemischen Synthese



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Einfluss von Betriebsbedingungen und Rezyklierkonzept auf Energieeffizienz, Selektivität und Stabilität in der kontinuierlichen elektrochemischen Synthese

Vom Fachbereich Chemie der
Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

Nils Baumgarten

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J.M. Etzold

Zweitgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung:

02. März 2023

Tag der mündlichen Prüfung:

24. April 2023

Nils Baumgarten: Einfluss von Betriebsbedingungen und Rezyklierkonzept auf Energieeffizienz, Selektivität und Stabilität in der kontinuierlichen elektrochemischen Synthese

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-231825

URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/23182>

Veröffentlicht unter: CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

(Name und Unterschrift)

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgender Form veröffentlicht:

N. Baumgarten, B.J.M. Etzold, J. Magomajew, A. Ziogas, „Scalable Microreactor Concept for the Continuous Kolbe Electrolysis of Carboxylic Acids Using Aqueous Electrolyte“, *ChemistryOpen* **2022**, *11*, e202200171.

N. Baumgarten, B.J.M. Etzold, P. Löb, A. Ziogas, „Microreactor Based Flow Electrochemistry: Synthesis of Hydrocarbons from Fatty Acids via Kolbe-Electrolysis Using a Flexible and Scalable Reactor Concept“, *Achema Kongress, Frankfurt 2022* (Vortrag).

N. Baumgarten, B.J.M. Etzold, P. Löb, A. Ziogas, „Flexible and Scalable Microreactor Concept for the Kolbe-Electrolysis of (Biomass-Recovered) Carboxylic Acids“, *International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle 2022* (Vortrag).

N. Baumgarten, B.J.M. Etzold, P. Löb, A. Ziogas, „Characterization of Scalable Electrochemical Microreactor by Kolbe-Electrolysis“, *13th European Congress of Chemical Engineering, Berlin 2021* (Vortrag).

Kurzfassung

Elektroorganische Chemie ermöglicht die Entwicklung neuer und umweltfreundlicher Syntheserouten. Zur Durchführung der Elektrosynthesen sind geeignete Flussreaktoren nötig, welche die Entwicklung und das Screening der Synthesen im Labormaßstab ermöglichen und gleichzeitig die Überführung in den Pilotmaßstab erlauben. Dazu wurde ein modulares und flexibles Reaktorkonzept entwickelt. Ziel dieser Arbeit war die Evaluierung des elektrochemischen Mikroreaktors in einer Testreaktion sowie Aufbau und Integration in eine Pilotanlage zur Entwicklung eines kontinuierlichen Elektrolyseprozesses.

Als Modellreaktionen wurde zum einen die aromatische C-C-Kopplung von 2-Naphthol im sauren organischen Elektrolyten durchgeführt. Durch die Reduktion der Verweilzeit konnte die Überoxidation des Substrates und die daraus folgende Bedeckung der Bor-dotierten Diamantanode mit einer organischen Schicht deutlich reduziert werden. Innerhalb von Rezyklierungsversuchen konnten Ausbeuten von bis zu 50 % bei fast vollständigem Umsatz erreicht werden, wobei sich die Gesamtselektivität und -produktivität aufgrund zunehmender Elektrodenbedeckung und abnehmender Substratkonzentration reduzierten. Es konnte eine Korrelation der Stromdichte- und Umsatzkurven in Abhängigkeit der Reaktionszeit gefunden werden. Aufgrund der zunehmenden Elektrodenbedeckung und einer generell aufwendigeren Prozessführung zur Trennung und Elektrolyt-Aufarbeitung des einphasigen Systems, wurde die Elektrolyse nicht in den kontinuierlichen Betrieb überführt.

Weiterhin wurde die Kolbe-Elektrolyse von n-Octansäure im wässrigen Elektrolyten unter basischen Bedingungen durchgeführt. Für Stromdichten von 0,3-0,5 A cm⁻² wurde durch die Reduktion der Verweilzeit hohe Selektivität der Fettsäure zu Kolbe-Produkten erhalten (bis 96 %). Die Modularität und Flexibilität des Reaktorkonzepts wurde durch die Synthese in einer geteilten Zelle, das Anlegen eines Gegendrucks (bis 25 bar) und den parallelen Betrieb von bis zu 4 Zellen aufgezeigt. Durch die Weiterentwicklung des Anodenmaterials (platinisiertes Titan) konnte eine bessere Langzeitstabilität der Elektroden erreicht werden. Aufgrund der spontanen Phasentrennung der Reaktionsmischung konnte die wässrige Phase isoliert, mit Fettsäure und KOH versetzt und wieder als Startelektrolyt verwendet werden. Um diesen Prozess zu realisieren und durchzuführen, wurde eine Pilotanlage aufgebaut. Im kontinuierlich betriebenen Prozess reduzierte sich der Umsatzgrad an Fettsäure von 62 % auf 26 % und die Kolbe-Selektivität von 92 % auf 84 % innerhalb einer Reaktionszeit von 4 Stunden. Die Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Akkumulation von Carbonaten im Elektrolyten durch die Reaktion von KOH und CO₂ hierfür verantwortlich ist. Durch halkontinuierliche Elektrolyseversuche mit CO₂-Stripping vor der KOH- und Fettsäurezugabe zeigte sich, dass hauptsächlich die steigende KHCO₃ Konzentration die Kolbe-Elektrolyse negativ beeinflusst.

Abstract

Electroorganic chemistry enables the development of new and sustainable synthesis routes. To carry out electrosyntheses, suitable flow reactors are needed which allow the development and screening of the syntheses on a laboratory scale and at the same time allow the transfer to pilot scale. For this purpose, Fraunhofer IMM developed a modular and flexible reactor concept. The aim of this work was to evaluate the electrochemical microreactor and integrate it into a pilot plant for the development of a continuous electrolysis process.

As first model reaction to evaluate the reactor the aromatic C-C coupling of 2-Naphthol in acidic organic electrolyte was carried out. By reducing the residence time, the overoxidation of the electroactive substrate and the resulting coverage of the Boron-doped diamond anode with an organic layer could be significantly reduced. Within recycle experiments, yields of up to 50% could be achieved with almost complete conversion, although overall selectivity and productivity were reduced due to increasing electrode coverage and ongoing consumption of the electroactive substrate. Moreover, a correlation between current density- and conversion-curves as a function of reaction time was detected. Due to the increasing electrode coverage and a generally more complex process for separation and electrolyte work-up of the single-phase system, the electrolysis was not transferred into continuous operation.

Furthermore, Kolbe electrolysis of n-octanoic acid was carried out in aqueous electrolyte under basic conditions. For current densities of 0.3-0.5 A cm⁻² and reduced residence times high selectivity for Kolbe products was obtained (up to 96%). The modularity and flexibility of the reactor concept was demonstrated by a synthesis in a divided cell setup, application of back pressure (up to 25 bar) and parallel operation of up to 4 cells. By further developing the anode material to platinized titanium, better long-term stability of the electrodes could be achieved. Due to the spontaneous phase separation of the reaction mixture, the aqueous phase could be isolated and reconcentrated with fatty acid and KOH. The made up electrolyte was used again as educt feed. A pilot plant was set up to realize and carry out this process. In the continuously operated process, the degree of conversion of fatty acid reduced from 62% to 26% and the Kolbe selectivity from 92% to 84% within a reaction time of 4 hours. The studies indicate that the accumulation of carbonates in the electrolyte due to the reaction of KOH and CO₂ is responsible for the observed effect. By semi-continuous operation with CO₂-stripping before KOH and fatty acid addition it was shown that mainly the increasing KHCO₃ concentration deteriorates the electrolysis performance.

Danksagung

Zunächst möchte ich Prof. Dr.-Ing. Bastian J.M. Etzold für die universitäre Betreuung meiner Doktorarbeit danken. Trotz der räumlichen Trennung und einer Pandemie, die ein Treffen *in persona* zeitweise unmöglich machte, hast Du immer Zeit für mich gefunden. Vielen Dank für die fruchtbaren Diskussionen und Deine fachliche Unterstützung.

Prof. Dr. Marcus Rose möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Ein besonderer Dank gilt meinen IMM internen Betreuer Dr. Athanassios Ziogas für sein fachliches und persönliches Zutun. Vielen Dank, dass ich mich in jeder Situation an Dich wenden konnte und Du mir jederzeit mit voller Hingabe weitergeholfen und zur Seite gestanden hast.

Meinem Gruppenleiter Dr. Patrick Löb möchte ich danken, dass ich sehr selbstständig, eigenverantwortlich und fokussiert an meinem Promotionsthema arbeiten konnte. Weiterhin möchte ich unserem Institutsleiter Prof. Dr. Micheal Maskos für die hilfreichen Denkanstöße in den Quartalsgesprächen danken.

Weiterhin danke ich allen Kollegen und Kolleginnen am IMM für das gute Miteinander und die dadurch sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Juri Magomajew für die galvanische Bearbeitung und Beschichtung der Elektroden und den fachlichen Austausch. Birgit Eckhardt für die Durchführung der EDX Messungen. Julian Höth und Ivette Krollmann danke ich für die Unterstützung bei der elektronischen Steuerung der Pilotanlage. Dr. Raphael Thiermann für die Hilfe bei der Implementierung des Raman-Spektrometers und Dorothea Reinhard für die Unterstützung bei allen kleinen und großen Anliegen im Labor. Weiterhin bedanke ich mich bei Christian Hofmann für die Konstruktion des ECMR sowie den Mitarbeitern der institutseigenen Werkstatt für die mechanische Bearbeitung der Elektroden.

Ich möchte mich außerdem bei meinen Mit-Doktoranden am IMM für die vielen hilfreichen Diskussionen und die sehr gute Atmosphäre bedanken. Auch wenn wir thematisch auf unterschiedlichen Pfaden unterwegs waren, hat uns das gemeinsame Ziel der Promotion vereint. Danke insbesondere an Dr. Christoph Deckers, Eva Deitmann, Malin Lüdicke und Lars Gössel für die vielen, hilfreichen Gespräche.

Einen generellen Dank an alle, die mich in meiner Zeit durch Studium und Promotion begleitet haben. Insbesondere möchte ich mich bei meiner Familie und meiner Freundin bedanken, die mir neben der finanziellen Unterstützung jederzeit auch mental einen großen Rückhalt geboten haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	3
2.1.	Elektroorganische Synthese	3
2.1.1.	Theoretischer Hintergrund und experimentelle Voraussetzung	3
2.1.2.	Ausgewählte elektroorganische Synthesen	6
2.2.	Elektroorganische Synthese in Durchflussreaktoren	11
2.2.1.	Vorteile von Durchflussreaktoren für elektrochemische Reaktionen	11
2.2.2.	Elektrochemische Durchflussreaktoren	14
2.2.3.	Skalierung elektroorganischer Synthese in Durchflussreaktoren	24
2.3.	Elektrochemischer Mikroreaktor ELIM II und ELMIFLEX	29
3	Ziel und Umfang	33
4	Experimentelle Beschreibung und Methoden	35
4.1.	Elektrochemische Mikroreaktoren	35
4.1.1.	Elektrochemischer Mikroreaktor ELMI II	35
4.1.2.	Elektrochemischer Mikroreaktor ELIMFLEX	36
4.1.3.	Beschichtung der Elektroden	37
4.2.	Experimenteller Aufbau	38
4.2.1.	Elektrochemische C-C-Kopplungsreaktion	38
4.2.2.	Kolbe-Elektrolyse	38
4.3.	Durchführung der Elektrosynthesen	41
4.3.1.	Elektrochemische C-C-Kopplungsreaktion von 2-Naphthol	41
4.3.2.	Kolbe-Elektrolyse von n-Octansäure	42
4.4.	Analytische Methoden	44
4.4.1.	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	44
4.4.2.	Gaschromatographie	44
4.4.3.	Mikro Gaschromatographie	45
4.4.4.	Volumenstrommessung der Gasphase	46
4.4.5.	Kernresonanzspektroskopie	46
4.4.6.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	46
4.4.7.	Raman-Spektroskopie	46
4.5.	Berechnungen	47
4.5.1.	Allgemeine Berechnungen	47

4.5.2.	Ladungsberechnungen	48
4.5.3.	Berechnungen zu ECMR	49
5	Ergebnisse und Diskussion	51
5.1.	Elektrochemische C-C-Kopplung von Phenolen	51
5.1.1.	Elektrochemische C-C-Kopplung von 2-Naphthol	51
5.1.2.	Variation der Verweilzeit	53
5.1.3.	Rezyklierung der Elektrolytlösung	56
5.1.4.	Elektrodenbedeckung und Einfluss des Lösemittels innerhalb der Rezyklierung	60
5.2.	Kolbe-Elektrolyse	65
5.2.1.	Experimentelles Setup und Modellsubstanz	65
5.2.2.	Variation der Stromdichte	69
5.2.3.	Variation der Verweilzeit	72
5.2.4.	Abhängigkeit des Systemdrucks auf die Kolbe-Elektrolyse	74
5.2.5.	Modularität und Skalierbarkeit des Reaktorkonzepts	77
5.2.6.	Stabilitätsbetrachtungen des Anodenmaterials	80
5.2.7.	Konzeptnachweis für die kontinuierliche Kolbe-Elektrolyse	85
5.3.	Kontinuierliche Kolbe-Elektrolyse	87
5.3.1.	Pilotanlage zur kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse	87
5.3.2.	Durchführung der kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse	89
5.3.3.	Kolbe-Elektrolyse mit Carbonat-Puffer	95
5.3.4.	Halbkontinuierliche Kolbe-Elektrolyse	98
6	Zusammenfassung	105
7	Literaturverzeichnis	109
8	Anhang	I
8.1.	Übersicht aller Elektrolyseansätze	I
8.1.1.	Elektrochemische C-C-Kopplung	I
8.1.2.	Kolbe-Elektrolyse	III

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
ACN	Acetonitril
AE	Arbeitselektrode
AEM	Anionenaustauschermembran
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid
BDD	Bor-dotierter Diamant
BuNBF	Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat
CV	Cyclovoltammogramm
DoE	Design of Experiment
ECMR	Elektrochemischer Mikroreaktor
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ES	Edelstahl
EtNBF	Tetraethylammonium-tetrafluoroborat
FEP	Perfluor(ethylen-propylen)
FFKM	Perfluorkautschuk
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
GC	Gaschromatographie
GE	Gegenelektrode
GDE	Gas-Diffusions-Elektrode
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>hydrogen evolution reaction</i>)
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol
Hg/HgO	Quecksilber/Quecksilberoxid
HPLC	High performance liquid chromatography
ISTD	Interner Standard
MeOH	Methanol
MSD	Massenselektiver Detektor
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>oxygen evolution reaction</i>)
OS	n-Octansäure
PEEK	Polyetheretherketon
PLS	Partial Least Squares Regression
PTFE	Polytetrafluorethylen

Abkürzung	Bezeichnung
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
RM	Reaktionsmischung
SET	Single Electron Transfer
WAM	Wärmeaustauschermedium
μ -GC	mikro Gaschromatograph
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A_E	Aktive Elektrodenoberfläche (geometrisch)	m^2
c	Konzentration	$mol\ m^3$
D	Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
d	Abstand	m
Da	Damköhler Zahl	-
F	Faraday-Konstante	$As\ mol^{-1}$
f	Korrekturfaktor zur Korrektur der detektierten FID Signalfläche	-
$F\ddot{A}q$	Faraday-Äquivalente	-
FE_P	Faraday-Effizienz des Produktes	-
I	Strom	A
j	Stromdichte	$A\ m^{-2}$
k_M	Massentransferkoeffizient	$m\ s^{-1}$
L	charakteristische Länge	m
m	Masse	kg
M	Molekulargewicht	$kg\ mol^{-1}$
n	Stoffmenge	mol
P	Produktivität	$mol\ s^{-1}$
R_{Drop}	Ohmscher Elektrolytwiderstand	Ω
Re	Reynold Zahl	-
t	Zeit	s
U	Spannung	V
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenflussrate	$m^3\ s^{-1}$
V_R	Reaktorvolumen bzw. Zellvolumen der elektrochemischen Zelle	m^3
\bar{v}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	$m\ s^{-1}$
Wa	Wagner Zahl	-
X	fraktioneller Umsatz	-
z	Anzahl an übertragenen Elektronen	-
γ_P	Mittlere Raum-Zeit-Ausbeute	$kg\ s^{-1}\ m^{-3}$
δ_N	Nernst'schen Diffusionsschicht	m
η	(Durchtritts)-Überspannung	V

Symbol	Bezeichnung	Einheit
θ	Umsatz des Eduktes	-
κ	Leitfähigkeit	S m^{-1}
ν	kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	Dichte	kg m^3
σ_{P}	Selektivität	-
τ	Verweilzeit des Elektrolyten im Reaktor bzw. der elektrochemischen Zelle	s
φ_{P}	Ausbeute	-
ω_{P}	Energieverbrauch pro Mol Produktbildung	W s mol^{-1}

1 Einleitung

Die chemische Industrie ist für 7 % der weltweit emittierten Treibhausgase verantwortlich. Durch die Entwicklung neuer Synthesemethoden und der Nutzung von erneuerbaren Energiequellen, kann die Chemieindustrie einen entscheidenden Beitrag zur Reduzierung der Emissionen leisten.^[1] Die Prinzipien der grünen Chemie bilden eine Grundlage für die Entwicklung neuer, grüner Syntheserouten hin zu einer Defossilisierung der chemischen Industrie.^[2] Ausgehend davon erfährt die Elektrochemie in den letzten Jahren wieder eine steigende Aufmerksamkeit in Industrie und Forschung. Durch das Nutzen von nachhaltig produziertem Strom, können unter anderem äquimolar eingesetzte, oft umweltschädliche Oxidationsmittel ersetzt werden. Auch Power-to-X Konzepte gewinnen immer mehr an Bedeutung, um (überschüssige) elektrische Energie in chemische Energie umzuwandeln und zu speichern.^[3]

Trotz der erneut aufstrebenden Forschungsaktivitäten im Sinne einer Renaissance elektroorganischer Chemie, werden allerdings nur ca. 7 % der bekannten elektroorganischen Prozesse im industriellen Maßstab betrieben und nur 15 % wurden bereits in den Pilotmaßstab überführt.^[4] Ein Beispiel ist die elektrochemische Synthese von Adiponitril, ein Ausgangsstoff in der Nylon Synthese, die im Maßstab von 300 000 Tonnen pro Jahr durchgeführt wird.^[5] Ein Grund für die geringe Zahl an industriell betriebenen elektrochemischen Prozessen ist, dass viele elektroorganische Synthesen bisher nur in einer Becherglaszelle (*batch*-Prozess) im Labormaßstab durchgeführt wurden. Teilweise werden die Elektrolysen dabei in potentiostatischer Betriebsweise mit einer Referenzelektrode betrieben, um funktionelle Gruppen in komplexen Molekülen selektiv zu oxidieren oder zu reduzieren.^[6] Diese Methode eignet sich sehr gut, um neue Syntheserouten und Moleküle elektrochemisch zugänglich zu machen, allerdings ist ein Transfer in den Pilotierungsmaßstab auf Basis dieser Elektrolysen schwer umzusetzen. Die Skalierung vom Becherglas auf technisch reale Reaktoren bedeutet extreme Dimensionsveränderungen, die deutlich unterschiedliche Wärme- und Stofftransporteigenschaften und Stromdichteverteilung zur Folge haben, aufgrund dessen technische elektrochemische Reaktoren hierfür optimiert werden müssen.

Eine gute Skalierung kann geschehen, sobald Untersuchungen in kontinuierlich durchströmten elektrochemischen Einzelzellen durchgeführt werden. Die Zahl der parallel betriebenen Zellen kann einfach gesteigert werden, wobei keine komplette Neuoptimierung der Reaktionsparameter nötig wird. Ein elektrochemischer Durchflussreaktor besteht meist aus parallel angeordneten Elektroden, wobei die Elektrolytlösung durch den dünnen Spalt zwischen

den Elektroden gepumpt wird. Gegenüber der *batch*-Elektrolyse werden ein verbesserter Massentransfer und Wärmetransport sowie eine homogenere Stromdichteverteilung erzielt.^[7] Weiterhin ist neben der vereinfachten Skalierung die Möglichkeit zur Integration von online und inline Analytik zur besseren Prozessüberwachung gegeben.^[8] Bewegen sich die Dimensionen der Elektrolytkanäle des Reaktors im Bereich von wenigen mm bis einigen μm , werden diese Durchflusszellen oft als elektrochemische Mikroreaktoren (ECMR) bezeichnet. Durch den geringen Elektrodenabstand und den damit reduzierten Spannungsabfall verringert sich der Energieverbrauch der elektrochemischen Zelle.

Es existieren bereits einige kommerzielle und von Forschungsgruppen eigens entwickelte elektrochemische Mikro- und Durchflussreaktoren. Diese ermöglichen den Transfer vom *batch*- in den Fluss-Prozess, können jedoch meist aufgrund der geringen Flussraten und Stromdichten nur Produktivitäten im Labormaßstab ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) erreichen. Teilweise gibt es auch skalierte Varianten der Laborreaktoren,^[9,10] wobei jedoch die Dimensionen der einzelnen Durchflusszellen verändert wurden, wodurch sich wieder veränderte Massentransfereigenschaften und Stromdichteverteilungen ergeben. Der elektrochemische Prozess muss daher für die Durchführung im skalierten Reaktorsystem erneut optimiert werden. Statt eine Anpassung der Dimensionen vorzunehmen, ist es sinnvoller, eine Skalierung über den parallelen Betrieb von mehreren Zellen zu realisieren, sodass die im Labormaßstab optimierten Bedingungen ohne weitere Anpassungen auf einen größeren Zellstapel baugleicher Zellen übertragen werden können.

Vor diesem Hintergrund wurde am Fraunhofer IMM in der Vergangenheit ein flexibles Reaktorkonzept entwickelt und gefertigt.^[11] Der elektrochemische Mikroreaktor besteht aus 3-D gedruckten, mikrostrukturierten und planaren Elektrodenplatten, die modular in einem Stahl-Gehäuse assembliert werden können. Im Labormaßstab sind so schnell unterschiedliche Elektrodenmaterialien einsetzbar und die Zelle kann in verschiedenen Modi (geteilt/ungeteilt, monopolar/bipolar) betrieben werden. Die Skalierung erfolgt dabei über den parallelen Betrieb von mehreren Zellen. Dabei bleiben die Dimensionen der einzelnen elektrochemischen Zellen unverändert und die Parameter der Laborsynthese können auf den vergrößerten Ansatz möglichst ohne Anpassung übertragen werden. Der Reaktor ermöglicht somit die Optimierung der Reaktion im Labormaßstab und den Transfer in eine erste Pilotierung, um die Realisierbarkeit der elektrochemischen Synthese im industriellen Maßstab zu bewerten. Der elektrochemische Mikroreaktor wird dazu in dieser Arbeit mit zwei elektroorganischen Reaktionen evaluiert und das Skalierungspotential aufgezeigt. Weiterhin wird das System für eine der Synthesen in einen kontinuierlichen Prozess integriert und hinsichtlich des Transfers in den Pilotmaßstab untersucht.

2 Stand der Technik

2.1. Elektroorganische Synthese

Im Folgenden werden die Grundlagen und die experimentellen Voraussetzungen sowie zwei ausgewählte elektroorganische Synthesen näher erläutert.

2.1.1. Theoretischer Hintergrund und experimentelle Voraussetzung

Zum experimentellen Grundaufbau für die Durchführung einer elektroorganischen Synthese gehören zwei Elektroden (Anode und Kathode), ein Reaktionsgefäß, Lösemittel mit Leitsalz als Elektrolytssystem, eine Stromversorgung und das elektroaktive Substrat sowie mögliche weitere Reaktanden. Die elektrochemische Reaktion findet an der Oberfläche der Elektroden durch einen einfachen Elektronentransfer (*single electron transfer*, SET) zwischen dem im Elektrolyten gelösten elektroaktiven Substrat und der Elektrode statt. Im Fall der Oxidation wird ein Elektron vom Substrat an die Elektrode (Anode) übertragen und an der Kathode erfolgt der Übergang eines Elektrons hin zum Substrat (Reduktion). In Folge der Elektronenübertragung entstehen oft Radikale als Intermediate, die Folgereaktionen mit dem Substrat oder einem weiteren Intermediat eingehen oder zum Zielprodukt weiter oxidiert bzw. reduziert werden. Eine Folgereaktion zum Elektronentransfer ist die Abspaltung von Protonen z.B. bei der Oxidation von Wasser oder Alkoholen. Dabei laufen die beiden Teilschritte – Elektronentransfer und Protonentransfer – nacheinander ab. Weiterhin können diese jedoch auch in einem konzertierten Mechanismus ablaufen (*proton coupled electron transfer*, PCET). Thermodynamisch kann sich daraus ein Vorteil ergeben, da keine hoch-energetischen Intermediate entstehen.^[12] Die Elektrode, an der die gewünschte Umsetzung stattfindet, wird als Arbeitselektrode (AE) bezeichnet. Für den Erhalt der Ladungsbilanz tritt die entgegengesetzte Reaktion an der Gegenelektrode (GE) auf, wobei in protischen Lösemitteln und dem Einsatz von Kathodenmaterialien mit geringer Wasserstoffüberspannung (z.B. Ni, Pt) oft die Reduktion zu Wasserstoff (H₂) stattfindet.^[13] Neben einer direkten elektrochemischen Reaktion, bei der das Substrat durch den Elektronentransfer direkt zu einem Intermediat oder dem Produkt reagiert, existieren auch indirekte Elektrolysen. Hier findet die Oxidation oder Reduktion eines Mediators statt, der dann das Substrat oxidiert bzw. reduziert. Der heterogene Prozess wird somit in eine homogene Elektronenübertragung von Mediator zu Substrat überführt und die Reaktion ist damit von dem Redoxpotential des Substrats entkoppelt.^[14]

Aufgrund des heterogenen Elektronentransfers an der Oberfläche der Elektrode, kommt dieser eine wichtige Bedeutung zu. Es wird zwischen inerten Elektroden und aktiven Elektroden, auf

denen eine elektroaktive Spezies als Redox-Katalysator immobilisiert ist, unterschieden. Inerte Elektroden stellen dabei nur die Oberfläche für einen Elektronentransfer dar und sind nicht aktiv an der Reaktion beteiligt. Für die selektive Oxidation oder Reduktion des elektroaktiven Substrats, muss ein entsprechendes Elektrodenpotential eingestellt werden, das u.a. vom Elektrodenmaterial, dem Elektrolyten und möglichen Überspannungen abhängt. Folglich gehen auch inerte Elektroden z.B. über die Adsorption des elektroaktiven Substrats geringe Wechselwirkungen ein und können die ablaufende Reaktion katalysieren. Die Elektrode ist damit folglich nicht absolut „inert“, jedoch werden diese Art Elektroden in der Literatur von den aktiven Elektroden abgegrenzt, die eine starke Wechselwirkung mit dem elektroaktiven Substrat z.B. über immobilisierte Elektrokatalysatoren zeigen. Dabei muss ebenfalls ein bestimmtes Elektrodenpotential erreicht werden, jedoch wirkt die elektroaktive, immobilisierte Spezies auf der Elektrodenoberfläche als selektiver Katalysator für die Oxidation oder Reduktion einer bestimmten funktionellen Gruppe innerhalb des elektroaktiven Substrats. Zusätzlich können auch hochporöse Elektroden (Gas-Diffusions-Elektroden, GDE) eingesetzt werden, die zum einen die aktive Elektrodenfläche deutlich vergrößern und zum anderen auch das Einlösen gasförmiger Substrate in den flüssigen Elektrolyten mit hoher Rate ermöglichen.^[15]

Elektrolysen können in zwei verschiedenen Betriebsmodi durchgeführt werden. Im galvanostatischen Betriebsmodus wird ein konstanter Stromfluss während der gesamten Elektrolyse realisiert. Folglich kann eine definierte Ladungsmenge in einer bestimmten Zeit übertragen werden und der Zellaufbau ist relativ einfach gehalten, da nur Anode und Kathode nötig sind. Die Zellspannung ergibt sich dabei aus dem thermodynamisch nötigen Potential für den Redoxvorgang, der kinetischen Überspannung für den Prozess und dem internen Zellwiderstand. Durch eine Verringerung des Stroms reduziert sich nach dem ohmschen Gesetz auch die Zellspannung, was die Selektivität und Langzeitstabilität der Elektroden maximieren kann. Damit verringert sich jedoch die Reaktionsrate aufgrund der geringeren Ladungsmenge, die in gleicher Zeit übertragen wird.^[16] Neben einem konstanten Strom, können Elektrolysen auch mit Strompulsen bestimmter Frequenz und Amplitude durchgeführt werden. Die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht auf der Elektrodenoberfläche kann dadurch gehindert werden, was den kapazitiven Widerstand reduziert. Zudem kann ein schnelleres Ablösen der in der elektrochemischen Reaktion gebildeten Gasblasen von der Oberfläche der Elektrode beobachtet werden. Durch die daraus resultierende Zellspannungsreduktion ist es möglich, die Energieeffizienz der Elektrolyse zu verbessern. Allerdings muss diese Optimierung den Verlust der Off-Perioden (kein Stromfluss) kompensieren.^[17] Ein etwas aufwendigeres experimentelles Setup ergibt sich bei einer potentiostatisch betriebenen Elektrolyse. Hier ist zusätzlich eine dritte Elektrode nötig, die in der Nähe der Arbeitselektrode platziert wird. Durch diese sogenannte Referenzelektrode, kann ein definiertes Potential an der Arbeitselektrode eingestellt werden. Je nach Potentialbereich und eingesetztem Elektrolyt werden unterschiedliche Referenzelektroden eingesetzt (zB. Silber/Silberchlorid, Kalomelektrode, Quecksilber/Quecksilberoxid)^[18]. Die Methode eignet sich aufgrund des anspruchsvolleren

Aufbau für kleinere Elektrolyseansätze und für die selektive Oxidation oder Reduktion von bestimmten funktionellen Gruppen innerhalb komplexer Moleküle. Weiterhin ist dieser Drei-Elektroden-Aufbau besonders wichtig für qualitative und quantitative Elektroanalytik, wobei Reaktionskinetik, Redoxpotentiale oder Diffusionskoeffizienten ermittelt werden können. Die Betriebsweise kann weiterhin zu einem Zwei-Elektroden-Aufbau vereinfacht werden, in dem statt einem festen Arbeitselektrodenpotential eine feste Zellspannung eingestellt wird, wodurch die Notwendigkeit einer zusätzlichen Referenzelektrode entfällt. Von technischer Relevanz ist jedoch fast nur der galvanostatische Betriebsmodus.

Auch der Zellaufbau kann in zwei Kategorien unterteilt werden: eine ungeteilte Elektrolysezelle und eine geteilte Elektrolysezelle, in der Anoden- und Kathodenraum durch eine Membran oder ein Diaphragma getrennt sind. Dieser Aufbau kommt zum Einsatz, wenn das Intermediat oder Produkt, welches an der Arbeitselektrode gebildet wird, anfällig für Oxidation oder Reduktion an der Gegenelektrode ist. In diesem Fall müssen die Elektroden räumlich voneinander getrennt sein und die Membran ist, je nach Elektrolyse, nur durchlässig für bestimmte Ionen, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten. Kationen- oder Anionenaustauschermembranen bestehen dabei oft aus einem Polymer-Netzwerk, das mit geladenen, funktionellen Gruppen substituiert ist. Abhängig von diesen funktionellen Gruppen und den daran gebundenen Gegenionen, kann der Transfer von bestimmten Ionen, meist Hydroxidionen oder Protonen, durch die Membran zum Ladungsausgleich erreicht werden. Auch hier ist der Aufbau etwas anspruchsvoller und es sind höhere Zellspannungen aufgrund der eingebrachten Membran zu beobachten.^[19]

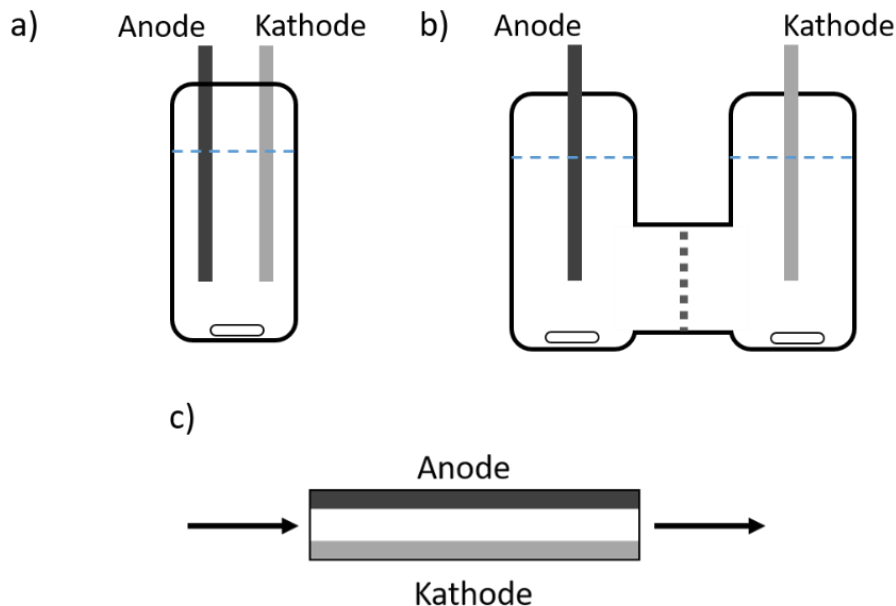


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von elektrochemischen Zellaufbauten: a) einfache, ungeteilte *batch*-Elektrolysezelle (Beaker-Typ), b) geteilte H-Elektrolysezelle, c) ungeteilte elektrochemische Durchflusszelle.

Das Schema einer klassischen Elektrolysezelle im Becherglas oder Rührkessel (engl.: *batch*) ist in Abbildung 2.1 dargestellt, wobei die Elektroden parallel in einem Reaktionsgefäß angeordnet sind (Beaker-Typ Cell). Der Elektrolyt wird mittels (Magnet)-Rührer homogenisiert. Um die

Elektrolysen reproduzierbar zu machen, ist es wichtig, dass der Abstand der Elektroden in jedem Aufbau konstant ist. Dazu haben viele Forschungsgruppen ihre eigenen Zellen und Halterungen selbst entwickelt und gefertigt.^[20] Durch spezielle Glasgefäße mit äußerem Kühlmantel, können die Zellen temperiert werden. Auch kommerzielle Lösungen existieren hierzu auf dem Markt.^[9,21]

Für die Realisierung von geteilten *batch*-Zellen werden sogenannte H-Typ Zellen verwendet. Diese bestehen aus zwei länglichen Rohren, die in der Mitte oder am Ende verbunden sind. Zwischen diesen können, je nach Synthese, unterschiedliche Membranen oder ein Diaphragma eingebaut werden. Ein Nachteil dieser Konstruktion ist der große Abstand zwischen den beiden Elektroden durch die räumliche Trennung, welche die Zellspannung zusätzlich zum Effekt durch die Membran erhöht. *batch*-Elektrolysezellen eignen sich vor allem für schnelle Screening-Versuche, um beispielsweise Reaktionsbedingungen, den Einsatz unterschiedlicher Leitsalze oder verschiedene Elektrodenmaterialien schnell und effektiv zu testen. Dennoch ist ein Trend hin zu elektrochemischen Durchflusszellen erkennbar, da die klassische *batch*-Elektrolyse entscheidende Nachteile aufweist.^[7,16] Ein verringerter Massentransport, eine inhomogene Stromdichteverteilung außerhalb der sich gegenüberliegenden Elektrodenbereiche und eine unzureichende lokale Temperaturkontrolle können die Selektivität der Reaktion negativ beeinflussen. Zudem ist ein vollständiger Umsatz oftmals nur durch sehr lange Elektrolysezeiten zu erreichen, da der begrenzten Elektrodenoberfläche, an welcher der heterogene Elektronentransfer stattfindet, ein relativ großes Volumen gegenübersteht. Aus diesen Gründen ist eine Skalierung der Beaker-Typ Zelle auf einen großen Reaktionskessel nur schwer umzusetzen. In 2.2.1 werden die Vorteile der Nutzung von Durchflussreaktoren zur elektroorganischen Synthese näher beleuchtet.

Im Folgenden wird auf den theoretischen Hintergrund und die aktuelle Forschung von zwei ausgewählten elektroorganischen Reaktionen eingegangen.

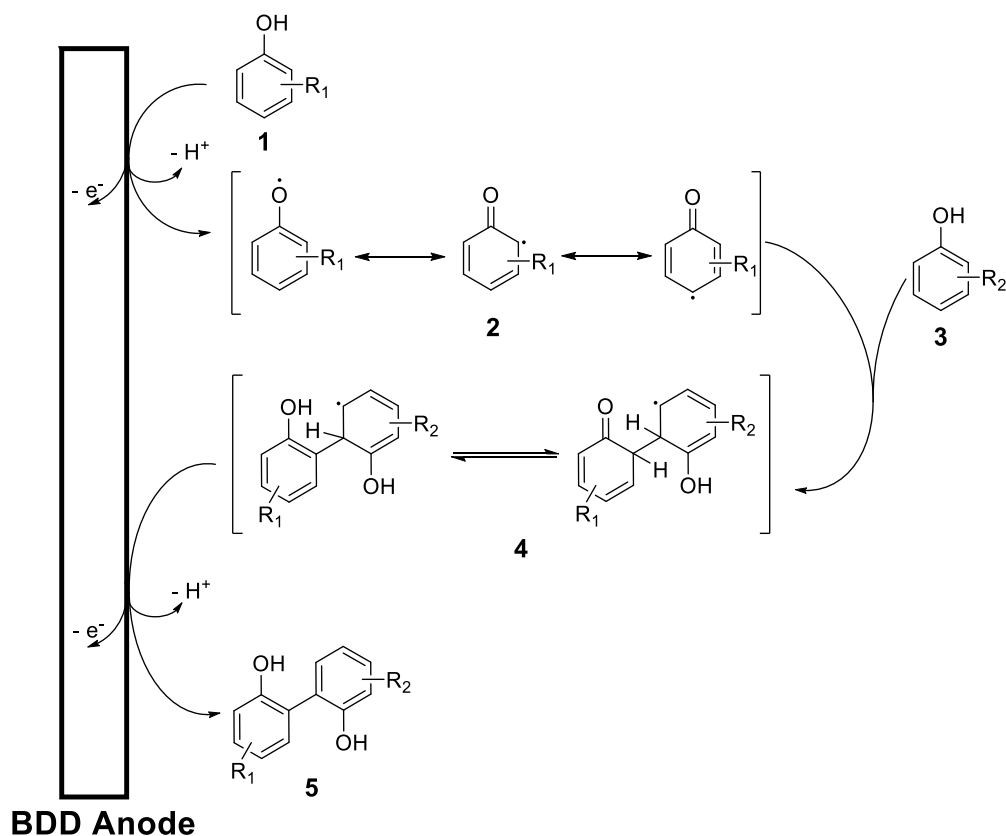
2.1.2. Ausgewählte elektroorganische Synthesen

Die elektrochemische C-C-Kopplung von Phenolen und Aromaten sowie die Kolbe-Elektrolyse stellen relevante Reaktionen dar. Durch Erstere gelingt die Kopplung von aromatischen Verbindungen ohne den Einsatz von Katalysatoren oder Oxidationsmitteln. Zudem stellt diese einen wichtigen Zwischenschritt in der Synthese von Pharmazeutika, Naturstoffen oder Katalysatoren dar.^[22] Die Kolbe-Elektrolyse ist die älteste elektroorganische Synthese und ermöglicht die aliphatische C-C-Bindungsbildung durch selektive oxidative Decarboxylierung.^[23]

Elektrochemische C-C-Kopplung von Aromaten

Generell können Phenole und Aromaten Übergangsmetallkatalysiert gekuppelt werden.^[24] Hierzu sind allerdings teure und oft giftige Katalysatoren nötig und an den Substraten müssen Abgangsfunktionalitäten substituiert sein. Weiterhin ist die Kupplung auch oxidativ über eine

C-H-Aktivierung realisierbar. Zum einen können dazu Oxidationsmittel wie z.B. MoCl₅ oder FeCl₃ eingesetzt werden. Diese werden jedoch in äquimolaren Mengen benötigt und müssen später aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Eine „grüne“ Alternative stellt die anodische C-C-Kopplung von Aromaten und Phenolen dar, bei der die oxidative Aktivierung elektrochemisch abläuft. Der nach Waldvogel et. al. postulierte Reaktionsmechanismus ist in Schema 2.1 dargestellt.^[25] Demnach wird das elektroaktive Substrat (Phenol) **1** an der Anode oxidiert und es entsteht zunächst ein Phenolradikalkation als Intermediat, das sofort unter Protonabspaltung zu einem mesomeriestabilisierten Phenoxy-Radikal **2** weiterreagiert.^[26] Dieses wird von einem weiteren Phenol **3** abhängig von den Substituenten der beiden Aromaten in ortho- oder para-Stellung nukleophil angegriffen. Das entstandene Biaryl-Radikal tautomerisiert **4** und wird durch einen weiteren Oxidationsschritt und Protonabspaltung rearomatisiert wobei sich das gekoppelte Produkt **5** bildet.



Schema 2.1: Postuliertes Reaktionsschema der C-C-Kopplung von Phenolen. Angepasst mit nach ^[25], Copyright 2016 Georg Thieme.

Als gut geeignetes Anodenmaterial hat sich Bor-dotierter Diamant (BDD) erwiesen. BDD kann auf unterschiedlichen Trägermaterialien aufgebracht werden und weist hohe Überspannungen für die Wasserstoff- und Sauerstofffreisetzung in wässrigen Elektrolyten auf.^[27] In Kombination mit perfluorierten Lösemitteln wie 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol (HFIP) ergibt sich ein großes Potentialfenster (ca. 5 V), das die selektive Oxidation von Phenolen ermöglicht.^[28] Zudem postulieren Waldvogel et. al. eine stabilisierende Wirkung der radikalischen Intermediate durch HFIP aufgrund sich ausbildender Wasserstoffbrückenbindungen.^[29] Je nach

Substrat und Reaktionsbedingungen ist die Bildung von Kreuz- und Homokopplungsprodukten möglich. Durch die Einstellung des Oxidationspotentials oder die Konzentration der Substrate können bestimmte Produkte bevorzugt gebildet werden. Zudem kann durch die Zugabe von protischen Lösemitteln (z.B. Methanol) die Solvatation der phenolischen Verbindungen beeinflusst werden, wodurch sich das Oxidationspotential verändert. Grund dafür ist die Wechselwirkung zwischen Methanol und Phenol-Substrat über Wasserstoffbrückenbindungen.^[30,31] Das Oxidationspotential verringert sich durch diesen Zusatz folglich, da Methanol in diesem Fall wie eine Base wirkt.^[32] Als Leitsalze werden bevorzugt quartäre Alkylammoniumsalze verwendet, da diese eine hohe Löslichkeit in organischen Lösemitteln aufweisen.^[33]

Die Gruppe um Prof. Waldvogel betreibt intensive Forschungsaktivitäten im Bereich der anodischen Oxidation von Phenolen zur Bildung von Biarylen. Bei der Untersuchung der Homokopplung von Phenolen wurden unterschiedliche Lösemittel und Leitsalze untersucht. Dabei wurden die besten Ergebnisse mit HFIP und *N*-methyl-*N,N,N*-tributylammonium-methylsulfat als Leitsalz erhalten, wobei Stromdichten von 2,8-9,5 mA cm⁻² in einer einfachen *batch*-Elektrolysezelle mit BDD als Anodenmaterial angewendet wurden.^[33] Auch Kreuzkupplungen von Phenolen und elektronenreichen Arenen wurden durchgeführt. Zur Kupplung von 4-Methylgauriacol mit unterschiedlich substituierten Aromaten war jedoch ein hoher Aromatüberschuss (10 Äquivalente) nötig, um die Selektivität für die Homo-Kupplung von 4-Methylgauriacol zu verringern.^[34] Es wird berichtet, dass durch den Zusatz von Methanol oder Wasser die Selektivität für die Kreuz-Kupplung deutlich erhöht werden konnte. Basierend auf Cyclovoltammetrie (CV) Analysen wurde geschlussfolgert, dass Methanol dabei als Base wirkt und durch Wechselwirkung mit dem Substrat das Oxidationspotential herabsetzen und Oxidationspotential und Nukleophilie der Substrate entkoppeln kann. Bei gleicher Stromdichte (2,8-4,7 mA cm⁻²) war nur ein dreifacher Überschuss an Aren-Komponente nötig, um nahezu vollständige Selektivität für das Kreuz-Kupplungsprodukt zu erhalten.^[30,31] Weiterhin wurden auch Kreuz-Kupplungen von Phenolen untersucht. Hierbei wurden mit 2,6-Dimethoxyphenol oft bessere Ausbeute ohne den Zusatz von Methanol erhalten, da hier keine Verschiebung und Beeinflussung des Oxidationspotentials nötig war.^[25]

Neben Screening-Versuchen in *batch*-Zellen zur Erforschung der Reaktionsbedingungen, erfährt auch die Überführung der Elektrolyse in Durchflusszellen immer mehr an Bedeutung. Entsprechende Beispiele von Durchflussreaktoren, mit denen u.a. auch die elektrochemische C-C-Kopplung durchgeführt wurde, werden in 2.2.2 betrachtet.

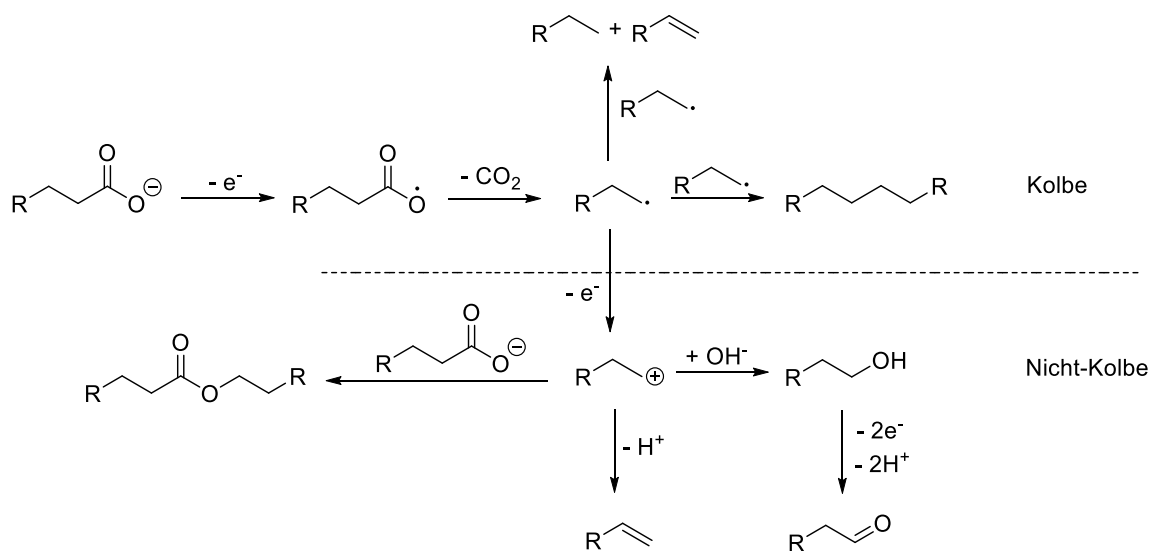
Kolbe-Elektrolyse

Die Kolbe-Elektrolyse stellt die älteste elektroorganische Reaktion dar. Erstmals entdeckt von Michael Faraday im Jahre 1834, wurde der Prozess von Hermann Kolbe 1949 mit der Elektrolyse von Essigsäure und Valeriansäure im Details untersucht.^[23] Der Mechanismus der Reaktion ist in Schema 2.2 abgebildet. Die Carbonsäure liegt dabei durch Dissoziation oder durch den Zusatz einer Base als Carboxylat vor. Dieses adsorbiert an der Elektrodenoberfläche

und wird anodisch (2,1-2,4 V vs. NHE) zum Radikal oxidiert.^[35] Durch Decarboxylierung spaltet sich Kohlenstoffdioxid ab und ein Alkylradikal entsteht als Intermediat. Dieses kann mit einem weiteren Alkylradikal eine Rekombination zum Alkan eingehen oder in einer Disproportionierung zu einem Alkan und Alken reagieren (Kolbe-Produkte). Weiterhin ist es möglich, dass es zu einer Oxidation des Alkylradikals weiter zu einem Alkylkation kommt, das dann mit Nucleophilen zu Ethern, Estern oder Alkoholen (Hofer-Most), die weiter zu Aldehyden und Carbonsäuren oxidiert werden können, reagieren kann.^[36] Über eine β -H-Eliminierung können zudem Olefine erhalten werden.^[37,38] Durch die Einstellung von Parametern wie Elektrodenmaterial, Lösemittel, pH-Wert, Temperatur, Stromdichte, Substratkonzentration und, in der Fluss-Elektrolyse, auch die Verweilzeit, kann der Reaktionsmechanismus sehr selektiv in Richtung Kolbe oder Nicht-Kolbe dirigiert werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass mit hoher Säurekonzentration ($> 0,5$ M) und hoher Stromdichte ($> 0,25$ mA cm⁻²) bevorzugt Kolbe-Produkte erhalten werden können.^[39] Weiterhin zeigen Platinelektroden hohe Selektivitäten für Kolbe-Produkte, wohingegen beim Einsatz von Graphit oder Glaskohlenstoff die Entstehung von Nicht-Kolbe-Produkten beobachtet werden kann. Auch die chemische Struktur des Edukts kann die Selektivität der Elektrolyse beeinflussen. Funktionelle Gruppen, die geneigt sind, sich abzuspalten (SiMe₃, COOH, Wasserstoff) können die Selektivität in Richtung Nicht-Kolbe-Produkte über den Eliminierungsschritt verschieben.^[35] Auch sterisch abschirmende und Elektronen schiebende Substituenten in α -Position zur Carbonsäuregruppe können den Nicht-Kolbe-Mechanismus fördern. Die sterisch anspruchsvollen Substituenten erschweren die Rekombination zweier Alkylradikale und können gleichzeitig die Radikale (und Kationen) stabilisieren.^[40]

Bis vor kurzem wurde die Kolbe-Elektrolyse allgemein in Methanol bei neutralem bis leicht saurem pH-Wert durchgeführt und bei einer Erhöhung des pH-Wertes wurde von reduzierter Kolbe-Selektivität berichtet.^[41] Neuere Untersuchungen zeigten allerdings, dass der pH-Wert die Selektivität der Produkte nicht signifikant beeinflusst.^[42] Zusätzlich wirkt sich ein gesteigerter pH-Wert positiv auf den Umsatz der Carbonsäure aus, wenn die Elektrolyse im wässrigen durchgeführt wird. Im Alkalischen erhöht sich die Löslichkeit der organischen Säuren im wässrigen Medium und diese liegen bevorzugt dissoziiert vor. Weiterhin wird dadurch die Bildung von Agglomeraten und immobilen Doppelschicht-Strukturen verhindert. Harnisch et. al. postulieren solche Strukturen auf der Grundlage von Elektrolyse-Ergebnissen sowie Lichtstreuungs- und Lichtmikroskopieexperimenten.^[43] Diese können die Elektrode blockieren und hindern den Elektronentransfer. Ferner ist die Synthese im wässrigen Medium nicht nur aus einer umwelttechnischen Perspektive bevorzugt („Principles of Green Chemistry“), sondern gegenüber den meisten organischen Elektrolyten ist die Leitfähigkeit in wässrigen Elektrolyten erhöht, was den Energieverbrauch der Reaktion reduziert oder die nötige Konzentration an Leitsalz mindert.^[44] Zudem ist die Isolierung der organischen Produkte in wässrigem Elektrolyten viel leichter, kostengünstiger und umweltfreundlicher, da sich diese aufgrund der unterschiedlichen Polarität und Dichte spontan von der wässrigen Phase trennen und keine energieintensive Destillation zur Isolation nötig ist.

Meist werden Carbonsäuren durch die Oxidation von Alkoholen synthetisch hergestellt.^[45] Eine weitere Alternative ist die Gewinnung der Carbonsäure aus Biomasse durch Fermentation und Hydrolyse über die sogenannte Carboxylat-Plattform. Diese stellt neben der Syngas- (CO, H₂, CO₂) und der Zucker-Plattform (C₅- und C₆-Zucker) die dritte große Bioraffinerie-Plattform zum Recycling von organischem Abfall und Biomasse im Sinne einer Kreislaufwirtschaft dar.^[46] Die über diese Route gewonnenen mittelkettigen Carbonsäuren stellen Ausgangsmaterial für die Synthese von biobasierten Kraftstoffen, Feinchemikalien, Lösemitteln oder Monomeren dar und werden innerhalb des Prozesses durch basische Extraktion isoliert.^[47] Die Möglichkeit, diese alkalisch-wässrige Lösung direkt als Ausgangslösung für die Kolbe-Elektrolyse zu gewinnen, stellt eine gute Kombination zwischen der Nutzung biobasierter Ausgangsmaterialien und der Anwendung nachhaltiger Synthesemethoden dar. Urban et. al. haben in einer Konzeptstudie die Gewinnung von Carbonsäure aus Biomasse, die alkalische Extraktion und die direkte Elektrolyse der Extraktionslösung gezeigt.^[48]



Schema 2.2: Reaktionsschema der Kolbe-Elektrolyse.^[38]

Entsprechend dem oben aufgeführten Konzept der Bioraffinerie haben Urban et. al. die basische Extraktionslösung direkt als Startlösung für die Kolbe-Elektrolyse verwendet. Dabei wurde eine Mischung aus C4-C8 Carbonsäuren mit einer Gesamtkonzentration von 0,96 M (hauptsächlich C6 mit 0,32 M und C8 mit 0,58 M) aus der Extraktion der Fermentationslösung erhalten (pH=8,9). Die Elektrolyse wurde in einer *batch*-Zelle mit einer Platin Arbeitselektrode (2 cm²) potentiostatisch bei 3 V vs. Ag/AgCl durchgeführt. Bei einer Stromdichte von 72 mA cm⁻² wurden 85,5 % Alkane, 9,6 % Alkene und geringe Mengen Ester (2,3 %) sowie Alkohole (0,5 %) und Säuren (0,3 %) erhalten.^[49]

Weiterhin untersuchten Harnisch et. al. den Einfluss des pH-Wertes auf den Umsatz der Säure in wässriger alkalischer Lösung. Die *batch*-Elektrolysen wurden mit dem gleichen experimentellen Setup wie oben beschrieben bei unterschiedlichen pH-Werten und mit n-Octansäure als Modellschubstanz durchgeführt. Bei höherem pH-Wert (12,3 vs. 7,2) wurde aufgrund der gesteigerten Leitfähigkeit auch eine höhere Stromdichte in der Elektrolyse-

Erreicht (53 mA cm^{-2} bzw. 9 mA cm^{-2}), jedoch wirkte sich dies nicht positiv auf die Faraday-Effizienz für den Umsatz der Säure aus, die mit $(90 \pm 33) \%$ bei pH 7,2 höher als für den basischeren Elektrolyten ($(74 \pm 7) \%$) war. Dennoch konnte in gleicher Zeit im Fall der alkalischen Ausgangslösung deutlich mehr Ladung übertragen werden ($(45 \pm 5) \text{ C h}^{-1}$ und $(346 \pm 15) \text{ C h}^{-1}$), was mit einem erhöhten Umsatz bei höherem pH-Wert einhergeht. Durch den Einsatz eines Phosphatpuffers bei pH 7,2 konnten vergleichbare Werte zu der pufferfreien Lösung bei pH=12,3 erhalten werden.^[43] Es kann angenommen werden, dass das Puffersystem den pH-Wert Anstieg in der direkten lokalen Elektrodenumgebung gegenüber dem pH-Wert im Elektrolyten kompensieren kann.^[50] Stang et. al. untersuchten den Einfluss von zusätzlichem Leitsalz (KNO_3 , Na_2SO_4) mit der Kolbe-Elektrolyse von n-Pentansäure in Wasser mit NaOH als Base (pH=11). Während mit KNO_3 als Zusatz schlechtere Ergebnisse erzielt wurden, resultierte der Zusatz von Na_2SO_4 durch die gesteigerte Stromdichte in einer gesteigerten Umsatzrate bei gleichbleibender Faraday-Effizienz (93 %). Die Zugabe eines zusätzlichen Leitsalz kann somit sinnvoll sein, um die Produktivität einer Elektrolyse zu steigern. Jedoch müssen dabei auch die Kosten des Leitsalzes und aufwendige Trennungsschritte berücksichtigt werden.^[42] Alternativ kann zur Elektrolyse von Carbonsäure mit erhöhter Kettenlänge auch ein zweiphasiges System verwendet werden. Zhang et. al. führte die Kolbe-Elektrolyse von Palmitrinsäure (0,425 M) in einer Mischung aus Wasser, Methanol und Petroleher (3:3:4) mit KOH als Base durch. Trotz des mit 5 mm geringen Abstands der Elektroden in einem *batch*-Aufbau wurden 20 V Zellspannung und 15 Stunden Reaktionszeit nötig um 69,5 % des Kolbe-Produktes n-Triacontan zu erhalten.^[51] Neben vielen *batch*-Elektrosynthesen werden auch einige Elektrolysen in Flusszellen durchgeführt. Nilges und dos Santos führten unter anderem die Kolbe-Elektrolyse von n-Pentansäure durch. Gegenüber den Ergebnissen aus den *batch*-Versuchen^[52] konnte die Kolbe-Selektivität für die Bildung von n-Octan von 51 % auf 81 % durch den Einsatz einer Durchflusszelle und der sich daraus ergebenden Verweilzeitkontrolle erhöht werden.^[53] Die Vorteile von elektrochemischen Durchflussreaktoren werden im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

2.2. Elektroorganische Synthese in Durchflussreaktoren

2.2.1. Vorteile von Durchflussreaktoren für elektrochemische Reaktionen

Während in einer *batch*-Elektrolysezelle die Elektroden parallel in ein Reaktionsgefäß eingebracht werden, bilden diese in einer Flusszelle die beiden gegenüberstehenden Seiten des Durchflusskanals für den Elektrolyten (siehe Abbildung 2.1 c). Anode und Kathode befinden sich demnach in einer parallelen Anordnung und der schmale Spalt zwischen den beiden Elektroden ist der Reaktionskanal, in dem die elektrochemische Reaktion stattfindet.^[54] Dabei wird zwischen einem einfachen Reaktordurchlauf, wobei ein möglichst vollständiger Umsatz innerhalb des Umlaufs erzielt werden soll, und einem Rezyklierungsbetrieb unterschieden. Bei Letzterem wird die Elektrolytlösung aus einem Reservoir mehrmals durch die elektrochemische Flusszelle gepumpt, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen.^[55,56]

Der entscheidende Vorteil von Durchflussreaktoren liegt in dem geringen Spaltenabstand zwischen Anode und Kathode. Dadurch reduziert sich die Länge für die ionische Kontaktierung durch den Elektrolyten, innerhalb dem die Leitfähigkeit, im Vergleich zu den Elektroden, deutlich reduziert ist. Die entstehenden ohmschen Verluste resultieren in einem Spannungsabfall ΔU zwischen den Elektroden, der sich aus dem angelegten Strom und dem ohmschen Elektrolytwiderstand R_{Drop} ergibt.

$$\Delta U = I \cdot R_{\text{Drop}} = I \cdot \frac{1}{A_E} \frac{d}{\kappa} = j \frac{d}{\kappa} \quad (2.1)$$

Zur Berechnung des Elektrolytwiderstands kann wie in Gleichung 2.1 ersichtlich die aktive Elektrodenoberfläche, der Abstand der Elektroden sowie die Leitfähigkeit des Elektrolyten κ verwendet werden. Zur Reduktion des Spannungsabfalls kann zum einen durch den Zusatz von Leitsalz die Leitfähigkeit des Elektrolyten gesteigert werden. Allerdings ergeben sich daraus auch Nachteile: neben den Kosten für den Elektrolyten und einem zusätzlich erforderlichen Trennungsschritt zur Entfernung des Leitsalzes, kann das zugegebene Leitsalz auch die elektrochemische Reaktion beeinflussen und dadurch die Menge an Elektrolytzusatz zur Steigerung der Leitfähigkeit begrenzen. Demgegenüber werden in elektrochemischen Mikro- und Durchflussreaktoren die ohmschen Verluste durch den geringen Abstand zwischen den Elektroden reduziert und damit die Energieeffizienz des Reaktors gesteigert.^[57-59] Weiterhin wird durch die Reduktion des Spannungsabfalls die Joule'sche Reaktionswärme verringert, da sich die Wärmeleistung in einer elektrochemischen Zelle allgemein nach Joule's erstem Gesetz aus dem Produkt aus Stromstärke und Spannung berechnet.^[60] Energieverluste durch Wärmeerzeugung werden so reduziert. Dennoch entstandene Strom- oder Reaktionswärme kann in elektrochemischen Mikro- und Durchflussreaktoren besser abgeführt werden. Die hohe Elektrodenoberfläche und die minimale Distanz zwischen den Elektroden, welche nur ein geringes Reaktorvolumen ergeben, gewährleisten einen sehr guten Wärmetransport und stabile Temperaturkontrolle während der Elektrolyse. Diese sind besonders in Reaktionen, in denen temperatursensible, instabile Intermediate als Zwischenstufen entstehen, wesentlich. Die elektrochemische Erzeugung von Carbokationen als Intermediate, die in Folgereaktionen mit Nukleophilen umgesetzt werden, hängt im *batch*-Ansatz stark von der Stabilität der Intermediate ab. In der „Cation-Pool“ Methode werden die Carbokationen bei -72 °C erzeugt, angereichert und erst im nächsten Schritt mit Nukleophilen zur Weiterreaktion gebracht. Auf diese Weise waren nur bestimmte Carbokationen zugänglich, die aufgrund der elektronischen Struktur zeitweise stabil sind. In der „Cation-Flow“ Methode hingegen, konnten viele im *batch*-Versuch instabile Carbokationen erzeugt werden, die nach der elektrochemischen Zelle sofort mit Nukleophilen zur Weiterreaktion gebracht wurden. Durch den guten Wärmetransport und die schnelle Folgereaktion im Fluss konnte eine deutliche Verbesserung des Prozesses erreicht werden.^[61]

Die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion kann entweder vom Elektronentransfer an der Oberfläche der Elektrode oder dem Massentransport des elektroaktiven Substrats hin zur Elektrodenoberfläche kontrolliert werden. Da der erstere Prozess in vielen

elektrochemischen Reaktionen schneller abläuft als der Massentransport, sind diese oft massentransportkontrolliert. Folglich kann die Geschwindigkeit des Massentransfers, der über den Massentransferkoeffizienten k_M beschrieben werden kann, erhöht werden, um die elektrochemische Reaktion zu beschleunigen. Sichtbar wird dies anhand von Gleichung 2.2, da der Zellstrom in massentransferkontrollierten Reaktionen proportional mit k_m korreliert, wobei z die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante, A_E die aktive Elektrodenfläche und c die Konzentration des elektroaktiven Substrats darstellen. Die Höhe des maximalen Zellstroms ist somit direkt abhängig vom Massentransferkoeffizienten.^[62]

$$I_{\text{Zelle}} = zFA_E k_M c \quad (2.2)$$

Weiterhin kann durch die Steigerung von k_M auch der Umsatz erhöht werden. Gleichung 2.3 beschreibt den fraktionellen Umsatz X als eine Funktion der Zeit t , wobei V das Reaktorvolumen darstellt. Gut sichtbar ist, dass dieser mit der Steigerung von k_M vergrößert werden kann.^[63]

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{k_M A_E t}{V}\right) \quad (2.3)$$

Der Massentransferkoeffizient definiert sich aus dem Quotienten aus Diffusionskonstante des elektroaktiven Substrats D und der Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht δ_N an der Elektrodenoberfläche. Mit der Steigerung der Konvektion durch die Erhöhung des Elektrolytflusses kann die Diffusionsschichtdicke reduziert und k_M vergrößert werden. Prinzipiell ist diese Optimierungsoption auch in einem Rührkessel- oder Tankreaktor gegeben. Allerdings können sich dort Herausforderungen in der Konstruktion ergeben: Der Rührer sollte vorzugsweise zwischen den Elektroden angeordnet sein, welche jedoch aufgrund des Spannungsabfalls keinen zu großen Abstand zueinander haben sollten. Außerdem ist k_M im Rührkessel mathematisch schwer zu beschreiben und experimentell schlecht reproduzierbar.^[64] Durch die Geometrie und eine definierte Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten im Reaktionskanal kann k_M im Durchflussreaktor bestimmt und eingestellt werden. Nach Gleichung 2.4 kann mithilfe des Diffusionskoeffizienten die Zeit berechnet werden, die ein Molekül für das Zurücklegen einer bestimmte Distanz d nur über Diffusion benötigt. Bei sehr geringem Elektrodenabstand reduzieren sich demnach die Diffusionswege für das elektroaktive Substrat und die Reaktion kann schneller ablaufen.^[64,65] Da in Mikroreaktoren meist eine laminare Strömung vorherrscht und der Transport der Moleküle hin zur Elektrode fast ausschließlich über Diffusion stattfindet, sind kurze Diffusionswege und eine geringe Diffusionsschichtdicke wichtig für eine schnell ablaufende Reaktion.

$$t = \frac{d^2}{2D} \quad (2.4)$$

Aus der meist laminaren Strömung, die sich hauptsächlich aus den Dimensionen des Elektrolytkanals ergibt, resultiert weiterhin eine definierte Verweilzeit der Substrate innerhalb der elektrochemischen Zelle. Durch den definierten Massentransport können daher sehr selektive Elektrolysen realisiert werden, da die Wahrscheinlichkeit der Weiteroxidation oder -reduktion des Produktes verringert wird und instabile Intermediate selektiv generiert werden

können.^[66] Zudem ist es möglich, durch gezielte Strömungsprofile, einen selektiven Kontakt zwischen dem Substrat und einer Elektrode zu erzeugen. Die elektrochemische Synthese von *N*-(methoxycarbonyl)-(2-allyl)pyrrolidin konnte in einer ungeteilten Flusszelle mit zwei Elektrolytanschlüssen von 6% Ausbeute im *batch*-Versuch auf 91% Ausbeute im Fluss optimiert werden. Aufgrund der zwei Elektrolytanschlüsse konnte ein Strömungsprofil erzeugt werden, sodass *N*-(methoxycarbonyl)pyrrolidin selektiv an der Anode oxidiert wurde, während das Nukleophil Allyltrimethylsilan entlang der Kathodenseite strömte und dessen Oxidation verhindert wurde. Im *batch*-Versuch war aufgrund des geringen Oxidationspotentials von Allyltrimethylsilan gegenüber dem Substrat eine zunehmende Oxidation des Nukleophils zu beobachten.^[67]

Schließlich ist die Skalierung mit einem elektrochemischen Mikroreaktor deutlich vereinfacht, da hier meist die Anzahl an parallel betriebenen Zellen vergrößert wird (*numbering-up*) und die Dimension der einzelnen elektrochemischen Zelle konstant bleibt. Der Optimierungsaufwand der Reaktionsparameter vom kleinen Laboraufbau hin zur Pilotanlage ist demzufolge deutlich reduziert. Als prominente Beispiele im Bereich elektroorganischer Synthese sind hier der Monsanto-Prozess zur elektrochemischen Synthese von Hexamethyldiamin aus Adiponitril^[5] sowie die Anisaldehyd-Synthese aus 4-Methylanisol zu nennen, die in Abschnitt 2.2.2 noch genauer erläutert werden.^[68]

2.2.2. Elektrochemische Durchflussreaktoren

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde, ist Elektrochemie im kontinuierlichen Betrieb mit Durchflussreaktoren der klassischen *batch*-Elektrolyse in vielen Punkten überlegen. Pionierarbeit auf dem Gebiet wurde von Guthke und Beck bereits 1969 durchgeführt^[69] und durch die Renaissance der organischen Elektrochemie forschen viele Gruppen an neuen Verfahren im Fluss oder an dem Transfer von *batch*-Prozessen in den kontinuierlichen Prozess. Folglich sind bestimmte elektrochemische Durchflusszellen nötig, die oftmals nach den individuellen Anforderungen selbst konzipiert und gefertigt werden. Auch kommerzielle Lösungen von verschiedenen Anbietern existieren auf dem Markt. Alle Reaktortypen gehen dabei von einem ähnlichen Design aus, bei dem sich die Elektroden parallel und nur durch einen schmalen Spalt getrennt gegenüberliegen. Durch den gleichen Abstand ergibt sich eine möglichst homogene Stromdichteverteilung über die gesamte Elektrodenoberfläche. Weiterhin wird auch durch die Integration eines geeigneten Verteilungs- und Sammelkanals an Beginn und Ende der Durchflusszelle ein definiertes Strömungsverhalten im Elektrolytkanal erzeugt.^[55,70] Im Folgenden soll eine Zusammenstellung von unterschiedlichen elektrochemischen Durchfluss- und Mikroreaktoren mit den jeweiligen Anwendungsbeispielen gegeben werden. Die Begriffe „Durchflussreaktor und Mikroreaktor“ werden hier gleichbedeutend verwendet. Im Allgemeinen ist ein Mikroreaktor ein Reaktor, bei dem die Dimensionen der Reaktionskanäle und Elektrodenabstände im sub-Millimeter Bereich liegen.^[71] Da die Abstände in den meisten elektrochemischen Durchflussreaktoren ähnliche Größenordnungen aufweisen (meist < 1-2 mm) wird keine Unterscheidung durchgeführt.

Durchflussreaktoren mit klassischem parallelen Platten-Design

Der prinzipielle Aufbau eines elektrochemischen Durchflussreaktors besteht aus einem Gehäuse, in dem die parallel ausgerichteten Elektroden gegenüberliegend eingebracht werden können. Als Abstandshalter dienen dabei nichtleitende Polymerfolien oder -platten, welche in bestimmten Bereichen freigelegt werden, um den Reaktionskanal oder -kanäle zu realisieren. Das Polymer wird dabei basierend auf den mechanischen Eigenschaften und der chemischen Stabilität gegenüber dem Elektrolyten ausgewählt. Zusätzlich können noch Separatoren oder Netze als Turbulenzpromotoren in den Elektrolytkanal eingebracht werden. Die Durchflussreaktoren werden zum Betrieb zusammengedrückt und verschraubt, um Leckagen zu verhindern, weshalb diese oft als Filterpressreaktoren bezeichnet werden.

Der kommerziell erhältliche Elektrolyseur FM 01-LC ist ein Beispiel für einen Filterpressreaktor mit klassischem parallelen Platten Design.^[72] Die Dimensionen des Elektrolytkanals (16 cm Länge, 4 cm Breite) ergeben bei einem Zwischenelektrodenabstand von 0,55-0,6 mm ein Reaktionsvolumen von ca. 35 mL. In den Reaktionskanal können Membranen zur Zellteilung oder Polymernetze als Turbulenzpromotoren eingebracht werden. Eine weitere Optimierung kann durch das Verwenden von dreidimensionalen oder porösen Elektroden erzielt werden. Die aktive Elektrodenoberfläche wird dadurch vergrößert und die poröse Struktur kann gleichzeitig wie ein Turbulenzpromotor wirken. Es wird berichtet, dass durch den Einbau eines Turbulenzpromotors sowie der Verwendung einer porösen Elektrode der Massentransferkoeffizient signifikant gesteigert werden konnte. Hierdurch konnten höhere Grenzströme und damit gesteigerte Umsätze pro Zelldurchlauf erreicht werden.^[73] Allerdings ist der Einsatz eines Turbulenzpromotors eher bei irreversiblen Reaktionen und einem nicht weiter elektroaktiven Produkt geeignet. Entlang und senkrecht zur Reaktionsachse findet eine starke Durchmischung des Elektrolyten statt, sodass auch gebildetes Produkt mit der Gegenelektrode oder erneut mit der Arbeitselektrode in Kontakt kommt. Bei oxidations- oder reduktionsempfindlichen Produkten kann es so leicht zu unerwünschten Folgereaktionen kommen. Weiterhin können auch dreidimensionale Elektroden Nachteile zeigen, wenn die Elektrolyse bei hohen Stromdichten durchgeführt wird. Hier kann der durch die Elektrodenstruktur verbesserte Massentransfer den gesteigerten Spannungsabfall durch den IR_{Drop} Term nicht überwiegen und die Produktivität der Zelle skaliert nicht mehr mit der Vergrößerung der Elektrodenoberfläche. Ein ähnlicher Reaktor für den Einsatz im Labor wurde von Brown et. al. konstruiert und gefertigt. Die Zelle kann sowohl ungeteilt als auch durch das Einbringen einer Membran als geteilte Zelle betrieben werden. Mit einer Glaskohlenstoffelektrode als Anode und einer Edelstahlkathode wurden anodische Methoxylierungsreaktionen durchgeführt. Eine hohe Flussrate (36 mL min^{-1} , $\approx 18 \text{ cm min}^{-1}$) sowie das Einbringen eines feinen Polymernetzes in den Reaktionskanal als Turbulenzpromoter verbesserten den Massentransfer innerhalb der Zelle und damit den fraktionellen Umsatz. Die Gruppe konnte mit der Entwicklung der Flusszelle zeigen, dass eine elektrochemische Durchflusszelle für Laborzwecke relativ einfach im eigenen Labor konzipiert und umgesetzt werden kann.^[74]

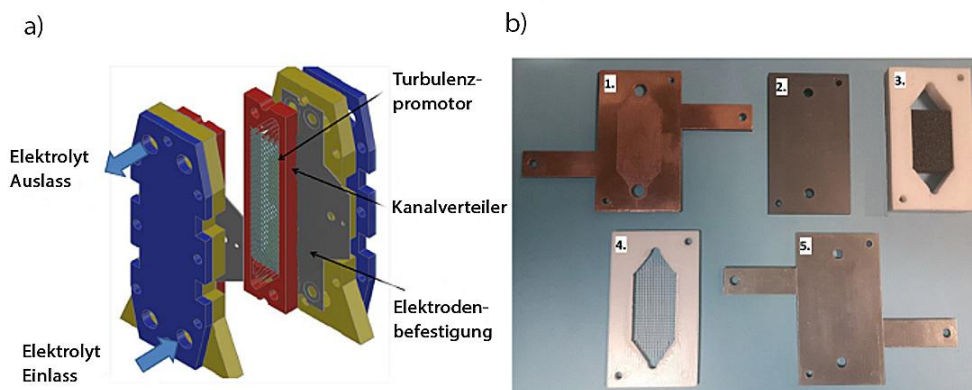


Abbildung 2.2: a) Zeichnung des FM 01-LC Reaktor mit Turbulenzpromotor im Reaktionskanal, angepasst mit Genehmigung von [72], Copyright 2015 Elsevier Ltd. b) Foto der Komponenten des elektrochemischen Durchflussreaktors von Brown et. al. mit 1. Kupfer Platte als Stromabnehmern, 2. Kohlenstoff/PVDF-Kompositplatte, 3. PTFE-Gehäuse mit Arbeitselektrode (Glaskohlenstoff), 4. PTFE-Gehäuse für die Gegenelektrode mit integriertem, feinem Polymernetz, 5. Edelstahlplatte als Kathode/Stromabnehmer, nachgedruckt mit Genehmigung von [74], Copyright 2020 Royal Society of Chemistry.

Kürzlich wurde am Fraunhofer IMM ein Mikroreaktor im parallelen Plattendesign für die elektrochemische Synthese von Peroxodicarbonat konzipiert und realisiert.^[75] Der Reaktor besteht aus zwei mit Nickel beschichteten äußeren Elektroden mit rückseitig integriertem Wärmetauscher. Durch das Einbringen einer BDD-Anode und FFKM-Dichtungen, die gleichzeitig als Abstandhalter dienen, werden so zwei parallele Zellen realisiert, die sowohl seriell als auch parallel betrieben werden können. Bei einem Elektrodenabstand von 0,9 mm und einer elektroaktiven Elektrodenfläche von 24,8 cm² ergibt sich ein Reaktorvolumen von 2,23 mL pro Zelle. Um einen hohen Massentransferkoeffizienten zu erzielen, wurde der Elektrolyt mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit von 37-57 cm s⁻¹ durch den ECMR gefördert. Bei einer Stromdichte von 806 mA cm⁻² konnte eine PeroxodiCarbonatkonzentration von 0,38 M bei 76 % Faraday-Effizienz erhalten werden. Ein weiterer Durchflussreaktor in klassischer paralleler Plattenanordnung ohne Reaktionskanäle wurde in der Gruppe von Palkovits entwickelt und mit der Kolbe und Nicht-Kolbe-Elektrolyse evaluiert. Levulinsäure (1,0 M) in 0,1 M methanolischer KOH wurde zu 2,7-Octandion umgesetzt.^[76] Im Rezyklierungsbetrieb wurden 75 % Ausbeute nach 250 min Reaktionszeit bei einer Verweilzeit von 10 min erhalten. Für den einfachen Reaktordurchlauf wurde eine Produktselektivität von 52 % bei ca. 50 % Umsatz und 25 min Verweilzeit erhalten. Für längere Verweilzeiten konnte der Umsatz gesteigert werden, Selektivität und Faraday-Effizienz hingegen nahmen ab. Der Reaktor mit 12,6 mL Volumen und 12,6 cm² aktiver Elektrodenoberfläche wurde mit klassischen mechanischen Bearbeitungsmethoden hergestellt.

Bei den vorgestellten Reaktoren kann der Umsatz durch die Rezyklierung des Elektrolyten gesteigert werden. Allerdings sind dennoch oft lange Elektrolysezeiten nötig, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Zusätzlich sinkt die Stromdichte mit der Zeit oder es kommt zur Steigerung der Zellspannung bei galvanostatisch betriebenen Elektrolysen, da über den Verlauf der Reaktion die Konzentration des Edukts abnimmt. Um jedoch einen vollständigen Umsatz innerhalb eines Reaktordurchlaufs zu erreichen, muss die Länge des aktiven

Reaktionskanäle auf begrenztem Raum vergrößert werden. Für hohe Raum-Zeit-Ausbeuten ist es dabei wichtig, die aktive Elektrodenoberfläche signifikant zu steigern, ohne das Reaktorvolumen extrem zu vergrößern.

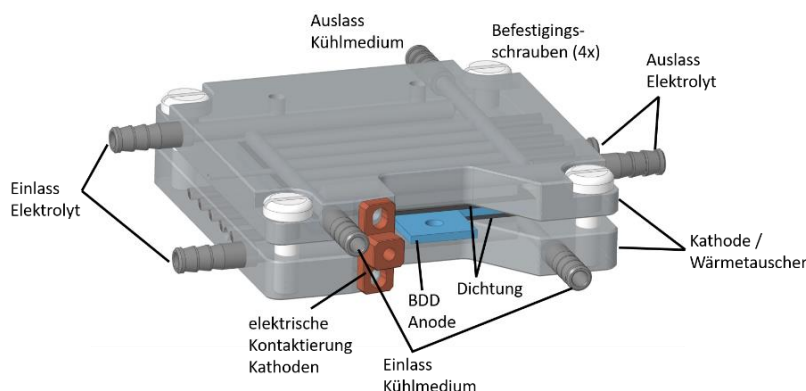


Abbildung 2.3: Am Fraunhofer IMM gefertigter elektrochemischer Mikroreaktor mit integriertem Wärmetauscher zur elektrochemischen Synthese von Peroxodicarbonat, angepasst mit Genehmigung von ^[75], Copyright 2022 Elsevier B. V.

Reaktoren mit verlängertem Elektrolytkanal zur Umsatzsteigerung

Vom damaligen Institut für Mikrotechnik GmbH (IMM) wurde schon früh ein elektrochemischer Mikroreaktor mit verlängertem Elektrolytkanal für vollständigen Umsatz entwickelt.^[77] Der Reaktor bestand aus einem Gehäuse, in das die Elektroden eingebracht werden konnten. In einer ersten Variante war kein Wärmetauscher integriert, dieser wurde jedoch im Zuge einer Optimierung in das Gehäuse eingebaut. Als Abstandshalter dienten 25 μm und 100 μm Laserstrukturierte Polyimid-Folien (Kapton[®]), die zusammen mit den Elektroden aus Glaskohlenstoff und Edelstahl die Mikrokanäle bildeten. Durch den in die Gegenelektrode eingebrachten Elektrolytverteilungskanal (siehe Abbildung 2.3) wurde ein gleichförmiger Elektrolytfluss in den Kanälen und ein gleichmäßiger Massentransport realisiert. Bei 25 μm Elektrodenabstand ergibt sich bei 13,8 cm^2 aktiver Elektrodenoberfläche ein Reaktorvolumen von nur 35 μL . Bei 0,1 mL min^{-1} und einer Stromdichte von 79 mA cm^{-2} wurde die elektrochemische Synthese von 4-Methoxy-benzaldehy-dimethylacetal aus 4-Methoxytoluol durchgeführt, wobei nahezu vollständiger Umsatz (96 %) bei exzellenter Selektivität 98 % erreicht wurde. Durch die hohe aktive Elektrodenoberfläche und das geringe Reaktorvolumen, das sich aufgrund des minimalen Elektrodenabstands ergibt, waren demnach hohe Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen. Eine Herausforderung stellte jedoch die chemische und mechanische Stabilität des Polymer-Abstandshalters gegen den Elektrolyten dar. Da das Polymer nicht immobilisiert ist, können die Kanäle instabil werden, was zu Vermischung durch Querdiffusion oder Über- bzw. Unterlaufen der Kanäle führen kann. Unterschiedliche Verweilzeiten können die Folge sein. Zudem können die Folien bei Unbeständigkeit nicht mehrmals verwendet werden, da diese quellen oder sich stark verformen können.^[57] In einer Weiterentwicklung wurde am IMM ein mikrostrukturierter elektrochemischer Durchflussreaktor mit integriertem Wärmetauscher (ELMI[®]) gefertigt, bei dem die Mikrokanäle auf der Kathode immobilisiert wurden. Der Reaktor besteht aus zwei äußeren mikrostrukturierten Kathoden (mit Nickel beschichteter Edelstahl) und einer

dazwischenliegenden Glaskohlenstoff Anode, sodass sich zwei parallele Zellen ergeben. FFKM dient als Dichtungsmaterial und mithilfe einer Kupfer-Folie kann die Anode kontaktiert werden (siehe Abbildung 2.4). Die Anordnung wird in einem Stahlgehäuse assembliert und verschraubt. Mit 27 Kanälen pro Elektrodenseite ergibt sich eine Elektrodenoberfläche von $13,8 \text{ cm}^2$ bei $0,034 \text{ mL}$ Reaktorvolumen (Elektrodenabstand ca. $100 \mu\text{m}$). Mit dem Reaktor wurde die Synthese von Anisaldehyd aus 4-Methylanisol durchgeführt. Bei einer gegenüber dem BASF-Industrieprozess um den Faktor 10 verringerten Leitsalzkonzentration wurde eine Selektivität von 92 % bei 90 % Umsatz und 85 % Faraday-Effizienz erreicht.^[58,78] Durch den geringen Abstand stellte sich bei 510 A cm^{-2} eine Zellspannung von 7 V. Weiterhin wurden mit dem Reaktorkonzept Versuche zur Kolbe-Elektrolyse durchgeführt. Neben Elektrolysen mit einfachen Modellsubstanzen wurden auch Mischungen von Carbonsäuren elektrolysiert. Die Zusammensetzung der Fettsäuremischung wurde dabei so gewählt, dass durch die Elektrolyse Kerosin und Diesel äquivalente Produktmischungen von Kohlenwasserstoffen erhalten wurden. Die Elektrolyse wurde in alkalischer, wässriger Lösung mit Verweilzeiten von $< 2 \text{ s}$ und Stromdichten von $0,15\text{-}2,0 \text{ A cm}^{-2}$ durchgeführt (Selektivität 87-98 % bei 92-100 % Umsatz).^[79]

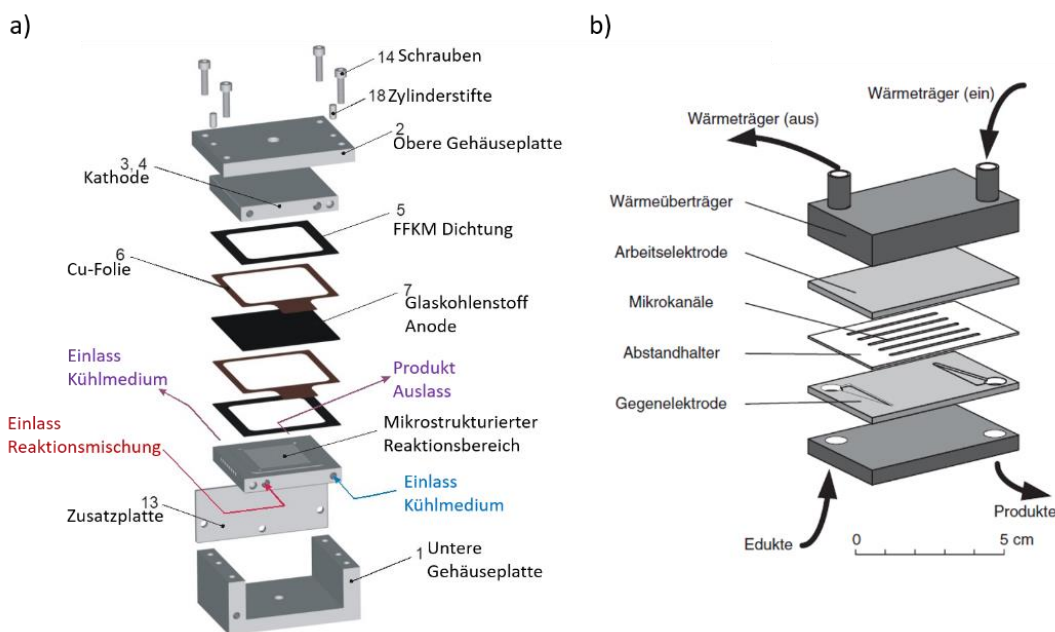


Abbildung 2.4: a) Elektrochemischer Mikroreaktor mit integriertem Wärmetauscher und mikrostrukturierten Elektroden, angepasst mit Genehmigung von ^[58], Copyright 2009 Springer Nature. b) Elektrochemischer Mikroreaktor mit Mikrokanälen im Polymer-Abstandshalter, nachgedruckt mit Genehmigung von ^[64], Copyright 2003 Wiley-VCH.

Ein Beispiel für einen einfachen, selbst entwickelten Labor-Mikroreaktor zur Durchführung von elektrochemischen Reaktionen im Fluss liefern Wirth et al.^[80] Der Reaktor besteht aus zwei kreisrunden Platinelektroden zwischen denen eine Folie aus Perfluor(ethylen-propylen) (FEP) als Abstandshalter eingebracht ist. In der Mitte der Folie befindet sich ein schmaler Spalt, der als Reaktionskanal dient. Die Platinelektroden selbst befinden sich auf einer isolierenden PTFE-Folie und werden zur Abdichtung in ein Gehäuse eingespannt und fixiert, sodass sich ein

Reaktorvolumen von 2 μL bei einem Elektrodenabstand von 250 μm ergibt. Die Funktion des Reaktors wurde unter anderem mit der Kolbe-Elektrolyse oder der elektrochemischen Synthese von Diaryliodoniumsalzen evaluiert. Die Flexibilität des Reaktorsystems ist jedoch limitiert, da ein Austausch des Elektrodenmaterials nicht möglich ist. Eine Weiterentwicklung der Zelle erfolgte in der gleichen Gruppe.^[81] Auch hier wurde der Elektrolytkanal durch eine FEP-Folie mit unterschiedlichen Dicken und Strukturen gebildet (25 cm^2 aktive Elektrodenfläche, 100-500 μm Elektrodenabstand). Hier wurde das Gehäuse jedoch so gefertigt, dass unterschiedliche Elektrodenmaterialien eingebracht werden können, was dem Reaktorsystem deutlich mehr Flexibilität verschafft. Zudem erfolgte die Fertigung des Gehäuses aus Aluminium oder einem festen Polymer über schnellen und günstigen 3-D-Druck. Der Flow-Reaktor wurde mit der Synthese von N-Heterozyklen über elektrochemisch erzeugte Stickstoff-Radikale mit unterschiedlichen Derivaten evaluiert. Auf Basis dieser Reaktoren wurde zusammen mit der Firma Vapourtec eine elektrochemischer Fluss-Reaktor entwickelt, der kommerziell erhältlich ist (siehe Abbildung 2.5).^[82] Der Reaktor zeichnet sich durch Flexibilität im Einsatz des Elektrodenmaterials und unterschiedlichen Abstandshalter-Dicken (0,13-1,0 mm; 0,15-1,2 mL) aus und kann integriert in ein Kühlungsgehäuse von -10 °C bis 100 °C temperiert werden. Die elektrochemische Alkoxylierung von Pyrrolidin-1-carbaldehyd wurde zur Evaluierung durchgeführt und durch den Betrieb von zwei Reaktoren in serieller Anordnung wurden auch die dialkoxylierten Verbindungen zugänglich.^[83]

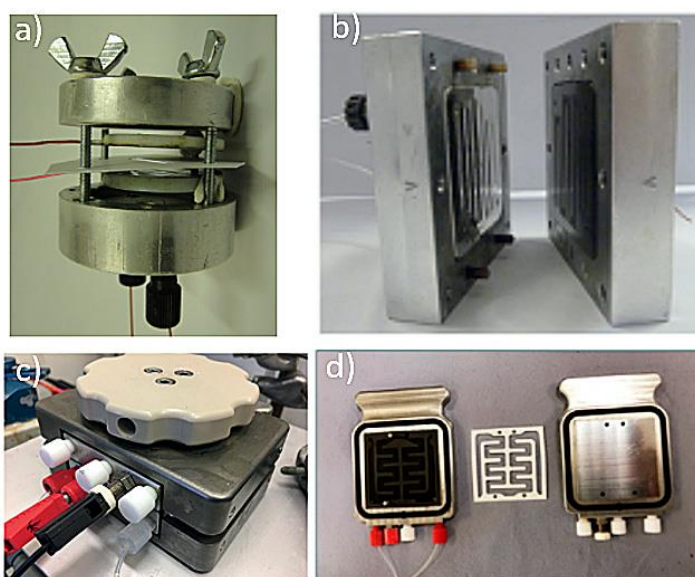


Abbildung 2.5: a) Elektrochemischer Labormikroreaktor von With et. al., nachgedruckt mit Genehmigung von ^[80], Copyright 2011 Beilstein-Institut. b) 3D-gedrucktes Gehäuse und eingebrachter Abstandshalter mit Reaktionskanal als Weiterentwicklung des Laborreaktors, nachgedruckt mit Genehmigung von ^[81], Copyright 2017 Wiley-VCH. c,d) Elektrochemischer Durchflussreaktor von VapourTec, nachgedruckt mit Genehmigung von ^[84], Copyright 2019, American Chemical Society.

Ein weiterer kommerzieller Reaktor ist von Syrris Ltd. erhältlich. Die elektrochemische Durchflusszelle wird zusammen mit präparativen Pumpen als komplettes System angeboten.^[85] Verschiedene Elektrodenmaterialien können schnell im vorgefertigten Gehäuse montiert werden. Unterschiedlich dicke Perfluorkautschuk (FFKM) Abstandshalter mit schlangenartig

angeordneten Reaktionskanälen trennen die Elektroden (ca. 250 μm), sodass sich ein Reaktorvolumen von ca. 210 μL bei 10,5 cm^2 aktiver Elektrodenoberfläche ergibt.^[86] Durch die einfache Montage und Bedienung des Reaktors eignet sich das System gut als Screening-Plattform im Labormaßstab zur Durchführung von routinemäßigen Elektrosynthesen im Fluss. Die anodische Methoxylierung von *N*-Formylpyrrolidin wurde zur Charakterisierung des Systems mit Stromdichten zwischen 2,9-3,8 mA cm^{-2} und variabler Flussrate (0,1-3 mL min^{-1}) durchgeführt. Dabei wurden, je nach Kombination der Reaktionsparameter, bei fast vollständigem Umsatz von Faraday-Effizienzen zwischen 85-100 % und einer Ausbeute von > 95 % berichtet (Produktivität ca. 14 mmol h^{-1} (1,8 g h^{-1})).^[87] Auch die Oxidation von Thioethern und Thiolen konnte mit unterschiedlichen Derivaten selektiv durchgeführt werden, was die Vielseitigkeit des Reaktorsystems aufzeigt.^[88] Allerdings sind die Stromdichten sehr gering, weshalb sich das System nur für den Einsatz im Labor eignet.

Eine elektrochemischer Durchflussreaktor zur Synthese von N-heterozyklischen Carbenkomplexen wurden von Willens et. al. entwickelt.^[89] Der Reaktor besteht aus Kupferelektroden, die durch eine PTFE-Schicht mit einfachem Reaktionskanal getrennt sind. Mit der Dicke des Abstandshalters (2,5 mm) ergibt sich eine aktive Elektrodenoberfläche von 7,6 cm^2 bei einem Reaktorvolumen von 1,9 mL. Für einen einfachen Umlauf bei 0,36 mA cm^{-2} und einer Zellspannung von 2,5 V wurden nur 36 % des Carbenkomplexes in einem einfachen Durchlauf erhalten. Die Autoren berichten weiterhin, dass durch die Rezyklierung der Elektrolytlösung die Ausbeute auf 92 % gesteigert werden konnte, während vergleichbare *batch*-Versuche 59 % Produkt ergaben. Für einen vollständigen Umsatz im einfachen Durchlauf, wurde der Reaktor jedoch weiterentwickelt. Hierzu wurde die Geometrie des Reaktionskanals durch eine schlangenförmige Ausrichtung innerhalb des PTFE-Abstandshalters vergrößert. Zudem wurde ein Zellstapel aus fünf seriell geschalteten Zellen aufgebaut, sodass die aktive Elektrodenoberfläche auf 40 cm^2 erhöht wurde. Gleichzeitig kamen dünnere Abstandshalter (1 mm Dicke) zum Einsatz. Durch die optimierten Dimensionen des Elektrolytkanals konnte eine verbesserte Fluidik und eine reduzierte Diffusionsschichtdicke mit verringertem Zellwiderstand erzielt werden. Im einfachen Reaktordurchlauf wurde in ca. 30 Minuten eine Ausbeute von 97 % bei 1,94 V Zellspannung und 0,25 mA cm^{-2} erhalten. Atobe et. al. nutzten einen selbst entwickelten einfachen Durchflussreaktor zur chemoselektiven elektrochemischen Kreuzkupplung von Aromaten. Der Reaktor besteht aus zwei Glasplatten und zwei Platinelektroden, die hintereinander einen Reaktionskanal bilden. Der Abstand der Platten bzw. Elektroden betrug dabei 20 μm . Durch zwei verschiedene Einlässe für das elektroaktive Substrat und das Nukleophil wurde ein paralleler laminarer Fluss innerhalb des Reaktionskanals mit einer flüssig-flüssig Phasengrenze erzeugt, wobei der Massentransfer zwischen den Fluiden nur über Diffusion stattfindet. Die Autoren berichten, dass folglich eine selektive Oxidation des Substrats erfolgen kann und die Wahrscheinlichkeit der Oxidation des Nukleophils deutlich reduziert wird. Weiterhin konnte mit der Durchführung der aromatischen C-C-Kopplung in der Durchflusszelle die Überoxidation des Kupplungsproduktes aufgrund der Verweilzeitkontrolle verhindert werden, sodass die Stromausbeute gegenüber *batch*-Versuchen deutlich verbessert

wurde. Die elektrochemische Durchflusszelle wurde bei einer Stromdichte von 25 mA cm^{-2} und mit Flussraten von $0,5\text{-}1 \text{ mL min}^{-1}$ betrieben.^[90]

Von Cambridge Reactor Design ist die Ammonite Familie als kommerzielle elektrochemische Flusszelle erhältlich.^[10] Das System besteht aus Disk-Elektroden mit einer Kohlenstoff-Polyvinylidenfluorid (PVDF) Komposit-Anode und einer Edelstahl-Kathode. Um einen möglichst langen Reaktionskanal auf begrenztem Raum zu realisieren, ist in den Polymer-Abstandshalter eine spiralförmige Struktur eingebracht. Der Reaktor existiert in zwei verschiedenen Ausführungen, die sich im Wesentlichen in der Dimension unterscheiden. In der kleineren Variante ergibt sich ein Reaktorvolumen von 1 mL bei 20 cm^2 aktiver Elektrodenoberfläche, sodass Flussraten von bis zu 3 mL min^{-1} realisierbar sind.^[91] Durch die Verdopplung der Länge und Breite des Reaktionskanals bei gleichbleibendem Elektrodenabstand ($0,5 \text{ mm}$) erreicht die größere Ausführung ein Volumen von 5 mL bei 100 cm^2 Elektrodenfläche (Flussrate: $2\text{-}16 \text{ mL min}^{-1}$).^[92] In der elektrochemischen Synthese von 2-Methoxy-*N*-Formylpyrrolidin wird damit von Produktivitäten von bis zu 3 g h^{-1} bzw. über 20 g h^{-1} berichtet. Das Reaktorsystem eignet sich somit zum Screening von Reaktionsbedingungen als auch zur Skalierung bis in den Multigramm-Bereich. Waldvogel et. al. entwickelten zusammen mit IKA auch eine elektrochemische Flusszelle, die kommerziell erhältlich ist.^[93] Der Reaktor besteht aus einem Teflon-Gehäuse, in welches unterschiedliche Elektrodenmaterialien eingebracht werden können. Unterschiedliche Abstandshalter ($0,12\text{-}2 \text{ mm}$) sowie eine Membran zur Realisierung einer geteilten Zelle können zwischen den Elektroden angeordnet werden. Mit dem Reaktor wurde die Oxidation vom Oxim zum Nitril-*N*-Oxid und die direkte Reduktion zum Nitril durchgeführt. Bei einer Stromdichte von 5 mA cm^{-2} und einer Flussrate von $8,5 \text{ mL min}^{-1}$ wurde 2,6-Dichlorobenzonitril mit 80% Ausbeute erhalten.^[94]

Eine Weiterentwicklung des Reaktorkonzepts mit vergrößerter Elektrodenoberfläche (48 cm^2 statt 12 cm^2) wurde in der gleichen Gruppe mitkonzipiert und durch die elektrochemische C-C-Kopplung von Phenolen getestet. Zusätzlich ermöglicht der vergrößerte Reaktor die Temperierung der Elektroden über einen Wärmeaustauscherkanal an der Rückseite der Elektrode.^[95] Um das Skalierungspotential aufzuzeigen wurde die Synthese vom *batch*-Ansatz über den kleinen Flussreaktor bis hin zum größeren Reaktorsystem übertragen, wobei die Produktivität der Synthese von 2,4-Dimethylphenol von $0,12 \text{ g h}^{-1}$ auf $2,53 \text{ g h}^{-1}$ gesteigert wurde. Die elektrochemische Synthese von 3,3',5,5'-Tetramethyl-2,2'-biphenol im Rezyklierungsbetrieb wurde ebenfalls mit beiden Flusszellen durchgeführt. Anstatt des Leitsalz wurden Amine im Elektrolyten verwendet, die als Base fungieren und die Phenolsubstrate teilweise deprotonieren. Bei einer Stromdichte von 60 mA cm^{-2} wurde die Produktivität von $2,37 \text{ g h}^{-1}$ ($3,6 \text{ mL min}^{-1}$) auf $9,6 \text{ g h}^{-1}$ ($14,33 \text{ mL min}^{-1}$) gesteigert. Aufgrund der höheren Stromstärke musste in der 48 cm^2 Flusszelle die Kühlung von 20 °C auf 0 °C intensiviert werden. Der Transfer vom *batch*-Prozess in den Durchfluss und die Skalierung auf eine größere Durchflusszelle konnte demnach demonstriert werden, allerdings waren aufgrund der veränderten Dimensionen zwischen kleiner und großer Flusszelle Anpassungen der Reaktionsparameter nötig.^[96]

Den Vorteil von einfachen und flexiblen Reaktorkonzepten zur Evaluierung von elektroorganischen Synthesen im Labormaßstab zeigen auch Noël et. al. mit ihrem elektrochemischen Durchflussreaktor. Die Elektroden werden vom PTFE-Gehäuse gehalten und ein PTFE-Abstandshalter mit offenem Reaktionskanal oder mit 8 parallelen Reaktionskanälen wird zwischen die Elektroden eingebacht (siehe Abbildung 2.6).^[97] Für einen Elektrodenabstand von 0,25 mm ergibt sich pro Kanal ein Volumen von 88 μL (704 μL gesamt) bei 25,44 cm^2 aktiver Elektrodenoberfläche (8 Kanäle). Der Reaktor wurde im Betriebsmodus konstanter Zellspannung für die Oxidation von Thioanisolen zu Sulfoxiden und weiter zu Sulfonen verwendet. Auch wenn basierend auf den angewendeten Flussraten von 0,1-1,0 mL min^{-1} eine geringe Produktivität resultiert, konnte die Gruppe mit diesem Reaktorkonzept die Vorteile einer elektrochemischen Flusszelle sehr gut (im Labormaßstab) zeigen. Es ist möglich, die Zelle als Screening-Reaktor zu nutzen, wobei in den 8 Mikrokanälen unterschiedliche Lösungen parallel elektrolysiert werden können. Gleichzeitig ist durch den parallelen Betrieb eine erste Skalierung („numbering-up“) einer elektrochemischen Reaktion möglich. Zusätzlich können die Kanäle seriell im einfachen Durchlauf genutzt werden, um den Reaktionskanal und damit den Umsatz pro Umlauf zu steigern.

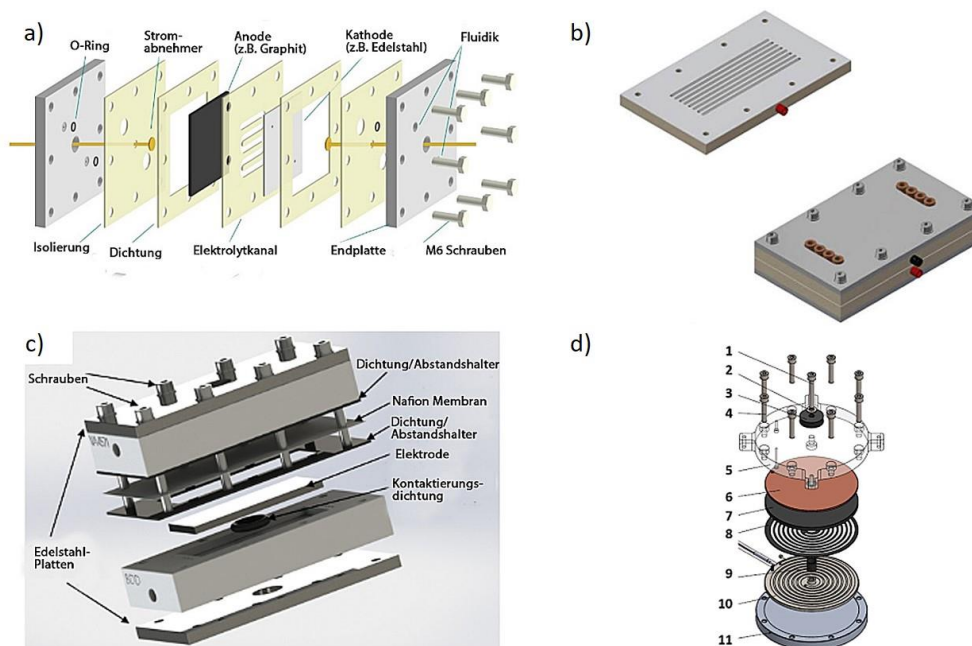


Abbildung 2.6: a) Explosionszeichnung des elektrochemischen Durchflussreaktors von Kappe et. al., angepasst mit Genehmigung von ^[98], Copyright 2020 Wiley-VCH. b) Elektrochemischer Flussreaktor mit 8 parallelen Mikrokanälen aus der Gruppe von Noël, nachgedruckt mit Genehmigung von ^[97], Copyright 2018 Springer Nature. c) Zeichnung des Flussreaktors von Waldvogel und IKA, angepasst mit Genehmigung von ^[94], Copyright 2017 American Chemical Society. d) Darstellung der Mikroflow Elektrolysezelle der Ammonite Familie mit 1) zentraler Schraube, 2) Unterlegscheibe, 3) Isolierschlauch, 4) äußere Schrauben, 5) Plexiglasplatte, 6) Cu-Trägerplatte, 7) Carbon/Polymer Anode, 8) Perfluoroelastomer-Dichtung, 9) Isolationsrohr um zentrale Schraube, 10) Edelstahl-Kathodenplatte mit spiralförmigem Reaktionskanal, 11) Aluminium Basisplatte, nachgedruckt mit Genehmigung von ^[92], Copyright 2015 American Chemical Society.

Kappe et. al. entwickelten eine ähnliche Fluss-Elektrolysezelle mit Reaktionskanal innerhalb des PTFE-Abstandshalter zwischen den Elektroden (Abstand ca. 0,3 mm).^[98] Das flexible und

variable Design erlaubt den Einsatz unterschiedlicher Elektroden, die in die vorgesehenen Halter einbracht werden können. Auch der Aufbau einer geteilten Zelle mit Membran zwischen den Elektroden ist realisierbar. Die Elektrosynthese von Bis-(diphenylmethyl)ether aus Diphenylelessigsäure in Methanol über eine Hofer-Most Reaktion wurde mit unterschiedlichen Flussraten durchgeführt. Mit einer Stromdichte von 15 mA cm^{-2} und einer Flussrate von $200 \mu\text{L min}^{-1}$ wurden 95% Produkt erhalten. Die meisten der hier vorgestellten Durchfluss- und Mikroreaktoren haben jedoch, wie eingangs erläutert, ein gemeinsames Problem bezüglich der Stabilität der Elektrolytkanäle. Je nach Elektrolysebedingungen und eingesetzten Chemikalien kann Verformung der Kanäle stattfinden. Immobilisierte Reaktionskanäle wie im ELMI® eignen sich gut, um diese Problematik zu adressieren.

Reaktoren mit besonderer Plattenanordnung

Neben der klassischen Elektrode-zu-Elektrode Anordnung, existieren auch Reaktorkonzepte mit einer pseudo-parallelen Plattenanordnung, die in bestimmten Anwendungsfällen Vorteile mit sich bringen. Eine Flusszelle mit segmentierten Elektroden entlang des Elektrolytkanals gibt die Möglichkeit, die Elektrodenabschnitte definiert anzusteuern und Stromdichten bzw. Spannungen einzustellen, die sich basierend auf der verringerten Konzentration des Substrats im Verlauf durch die Zelle ändern. Weiterhin kann mit diesem Aufbau die Länge des aktiven Elektrolytkanals flexibel variiert werden, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen oder Überoxidation zu vermeiden. Attour et. al. nutzten eine segmentierte Durchflusszelle mit ca. $100 \mu\text{m}$ Elektrodenabstand u.A. zur elektrochemischen Methoxylierung und erreichten 82 % Produktselektivität bei 90 % Umsatz.^[99] Die Fertigung des Reaktors erfolgte am IMM.

Ein weiteres, bereits seit langer Zeit industriell angewendetes Konzept ist die bipolare Kapillarspaltzelle. Dabei sind die Elektroden in einem großen Reaktionsbehälter parallel mit einem geringen Abstand zueinander (meist $<1 \text{ mm}$) stapelförmig angebracht. Der Elektrolyt wird durch den Reaktionsbehälter gepumpt und läuft in den Zwischenräumen der Elektroden vorbei. Der Reaktor wird in einem bipolaren Modus betrieben, wobei nur die Endelektroden kontaktiert sind. Die Polarität der innenliegenden Elektroden stellt sich dann entsprechend Wechselseitig ein, was den apparativen Aufwand zur Stromversorgung des Reaktors deutlich vereinfacht.^[100] Die Zellspannung addiert sich somit aus den Zellspannungen der einzelnen elektrochemischen Zellen. Das Reaktorsystem ist robust und kann in größerem Maßstab betrieben werden, weshalb das System u.A. bei der BASF zur elektrochemischen Synthese von Anisaldehyd im industriellen Maßstab zum Einsatz kommt (siehe Abbildung 2.7, bis zu 100 Disk-Elektroden, $0,4 \text{ m}$ Durchmesser).^[101] Es existieren aber auch kleinere Zellen dieses Typs im Labormaßstab mit 5 Elektroden pro Reaktor (Abstand 1 mm) bei $31,6 \text{ cm}^2$ aktiver Elektrodenoberfläche pro Elektrode.^[102] In einem bipolaren Modus wird auch die Durchflusszelle zur elektrochemischen Synthese von Adiponitril betrieben (Monsanto-Prozess). Die Flusszellen bestehen aus kohlenstoffhaltigem Stahl als Anoden mit einer dünnen Cadmium-Schicht auf der Kathodenseite. Bei einem Elektrodenabstand von ca. $0,2 \text{ cm}$ kann ein Stapel aus 100 bipolaren Zellen in dem nur 30 cm breiten Gehäuse angeordnet werden.^[4,5] Ein ähnliches

Konzept ist ein elektrochemischer Flussreaktor im „Rohr-Design“, bei dem eine innere Stabelektrode konzentrisch von einer äußeren Elektrode umgeben ist. Der Elektrolyt wird dabei durch den dünnen Spalt zwischen den Elektroden gepumpt. Gegenüber einer Kapillarspaltzelle müssen nur zwei Elektroden und kein Stack aus mehrere Disk-Elektroden zusammengestellt werden. Außerdem können auch geteilte Zellen realisiert werden. Das Reaktorsystem eignet sich auch zur Synthese in größerem Maßstab, bei dem der Elektrolyt schnell rezykliert wird. Eine konzentrische Kapillarspalt oder Rohr-Zelle wurde von Eberson et. al. konstruiert und in größerem Maßstab für die anodische Methoxylierung von *N,N*-Dialkylamiden oder Toluolderivaten verwendet.^[103] Der Reaktor hat eine aktive Elektrodenoberfläche von 800 cm² und wurde bei 20 L min⁻¹ (Verweilzeit 0,25 s) betrieben. Dieser Zelltyp existiert auch in kleineren Ausführungen im Labormaßstab. Kappe et. al. nutzen eine temperierbare Rohr-Design Zelle, die auch mit erhöhtem Rück-Druck (bis 70 bar) betrieben werden kann.^[104] Auch hier wurden bei der anodischen Methoxylierung von *N*-Formylpiperidin bessere Ergebnisse bei der Rezyklierung des Elektrolyten mit 18 mL min⁻¹ erhalten.

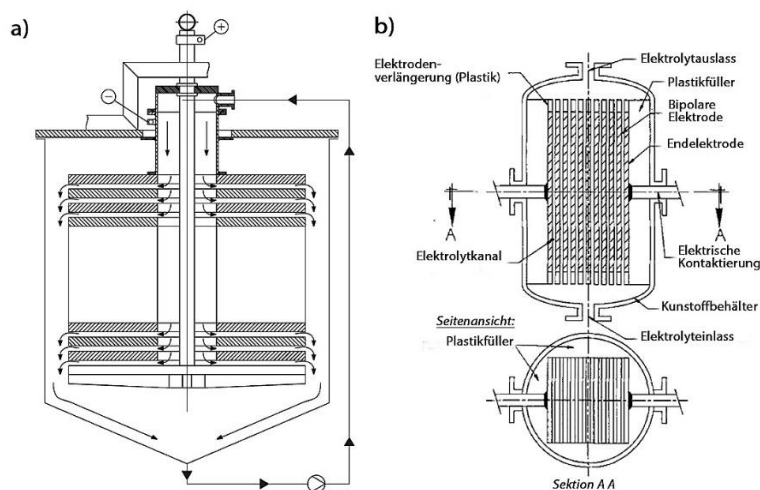


Abbildung 2.7: a) Kapillarspaltzelle wie sie bei der BASF zur elektrochemischen Synthese von Anisaldehyd zum Einsatz kommt, nachgedruckt mit Genehmigung von ^[64], Copyright 2003 Wiley-VHC. b) Flusszelle zur elektrochemischen Synthese von Adiponitril über den Monsanto-Prozess, angepasst mit Genehmigung von ^[5], Copyright 1984 Electrochemical Society.

Es existieren somit viele unterschiedliche Ausführungen von elektrochemischen Flussreaktoren, die alle nach einem ähnlichen Prinzip, der parallelen Elektroden-Anordnung mit geringem Elektrodenabstand, aufgebaut sind. Die meisten Reaktoren eignen sich jedoch für Elektrolysen im Labormaßstab (mg h⁻¹ - g h⁻¹) und können nicht direkt skaliert werden, um Produktivität im Bereich kg h⁻¹ zu erreichen. Im nächsten Abschnitt soll daher auf die nötigen Voraussetzungen eines Reaktorsystems eingegangen werden, das den Transfer zwischen Labor- und erstem Pilotierungsmaßstab ermöglicht.

2.2.3. Skalierung elektroorganischer Synthese in Durchflussreaktoren

Um einen elektrochemischen Prozess vom Labormaßstab in einen technisch relevanten Prozess zu überführen, existieren abhängig vom verwendeten Reaktorsystem verschiedene

Skalierungsmöglichkeiten. Im Folgenden sollen die Aspekte diskutiert werden, die für einen Transfer einer elektroorganischen Synthese vom Labor in den Pilotmaßstab wichtig sind und welche Reaktorsysteme sich für diesen Transfer gut eignen, um sowohl Labor- als auch Skalierungsmaßstab abdecken zu können.

Bedingungen zur Skalierung elektrochemischer Mikro- und Durchflussreaktoren

Soll ein Prozess vom Labormaßstab in den Pilotmaßstab oder technischen Maßstab überführt werden, so muss zum einen das eigentliche Reaktorsystem skaliert und zum anderen die Peripherie der Anlage entsprechend adaptiert werden. Bei der Skalierung des Reaktorsystems ist es hilfreich, dass die Bedingungen innerhalb des Reaktors zwischen Labor- und Pilotreaktor ähnlich sind. Geometrische, fluidische, thermische, chemische und im elektrochemischen Prozess auch elektrische Bedingungen und Verhältnisse sollten sich dabei nur wenig unterscheiden, um einen einfachen Transfer zu ermöglichen.^[105] Durch das Beibehalten von Größenverhältnissen können ähnliche Dimensionen für den Reaktionskanal erreicht werden. Folglich sollte bei einer Volumenvergrößerung auch die aktive Elektrodenoberfläche entsprechend angepasst werden. Dennoch können sich durch die allgemein vergrößerten Dimensionen direkte Auswirkungen auf die Elektrolyse-Ergebnisse ergeben. Zum einen ergibt sich durch den vergrößerten Elektrodenabstand nach Gleichung 2.1 ein steigender Spannungsabfall zwischen Anode und Kathode. Weiterhin sind kinematische Aspekte und die Fluid-Dynamik des Elektrolyten im Reaktor wichtig. Zur Beschreibung der Strömung kann die Reynolds-Zahl Re genutzt werden. Diese berechnet sich aus der kinematischen Viskosität ν sowie der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} des Elektrolyten und einer charakteristischen Länge L . Abhängig von der Geometrie des Strömungskanals ist die charakteristische Länge unterschiedlich definiert. Für einen Reaktionskanal zwischen zwei Elektroden beschreibt L die Länge der angeströmten Elektrode. Bestimmte Grenzwerte für Re geben demnach an, ob eine Strömung laminar oder turbulent ist. Für einen Spalt zeigt eine Reynolds-Zahl von $> 2200-3600$ eine turbulente Strömung an.^[64,106]

$$Re = \frac{\bar{v} \cdot L}{\nu} \quad (2.4)$$

Ein Kriterium für ein ähnliches Strömungsverhalten des Elektrolyten ist daher über ähnliche Reynolds-Zahlen für Labor- sowie skalierten Reaktor gegeben. Jedoch ist nicht nur die Dimension des Reaktionskanals entscheidend, auch der Unterschied in den Dimensionen zwischen Zuleitung und Reaktionskanal hat einen großen Einfluss auf den Massentransfer. Durch die Expansion der rohrförmigen Zuleitung auf den rechtwinkligen Reaktionskanal entstehen im Randbereich kreisförmige Strömungen mit abweichenden Massentransferkoeffizienten. In der Länge des Reaktionskanals gleichen sich die Strömungseigenschaften wieder an und ein einheitlicher Massentransfer wird erreicht.^[107] Diese Angleichung muss bei der Wahl der Zuleitung und bei der Länge des Reaktionskanals beachtet werden. Eine weitere dimensionslose Kennzahl ist die Damköhler-Zahl, die allgemein das Verhältnis von Stoffumsatz der chemischen Reaktion und dem Stofftransport beschreibt.^[108]

Sie stellt damit ein Maß für den Einfluss des Stofftransports dar. Da die sich ändernden Dimensionen des Reaktionskanals eine Auswirkung auf den Massentransferkoeffizienten haben, kann eine entsprechende Kompensation über die Anpassung der Flussrate erfolgen. Weiterhin ist die Temperaturkontrolle des skalierten Reaktors zu optimieren, da mit der Skalierung des Reaktors nicht automatisch die Fläche für den Wärmeaustausch skaliert. Uneinheitliche Temperaturverteilung, die durch unzureichende Kühlung entstehen kann, beeinflusst meist durch die Bildung von Temperaturgradienten die Selektivität einer Reaktion. Zuletzt ist die homogene Stromdichteverteilung innerhalb des Reaktors eines der wichtigsten Kriterien bei der Skalierung eines elektrochemischen Reaktors. Dabei kann zwischen primärer, sekundärer und tertiärer Verteilung unterschieden werden. Erstere beschreibt die Verteilung bei Vernachlässigung von Konzentrationsgradienten und einer nicht-polarisierten Elektrode und ist hauptsächlich abhängig von der Geometrie des aktiven Reaktorraums. Dabei sollen die elektrischen Feldlinien senkrecht zu der Elektrodenoberfläche stehen und homogen verteilt sein. Dieser Zustand kann nur erreicht werden, wenn sich alle Punkte der Elektrode gleichmäßig gegenüberstehen. Trotzdem kann es am Einlass und Auslass des Reaktors zu Randeffekten und parasitären Strömen kommen. Um diesen Effekt zu minimieren, ist es wichtig, dass einer großen Elektrodenoberfläche weiterhin ein geringer Elektrodenabstand gegenübersteht. Die sekundäre Stromdichteverteilung kann über die Wagner-Zahl, eine weitere dimensionslose Kennzahl, beschrieben werden. Hierbei wird die Durchtrittsüberspannung in Abhängigkeit der Stromdichte $\frac{d\eta}{dj}$ und die Leitfähigkeit des Elektrolyten κ betrachtet. Die charakteristische Länge L ist hier der Elektrodenabstand. Mit einem geringen Elektrodenabstand und einer hohen Elektrolytleitfähigkeit werden große Wagner-Zahlen erreicht, die eine gleichmäßige Stromdichteverteilung anzeigen.^[63,64] Eine Vergrößerung des Elektrodenabstands in der Skalierung erfordert demnach auch eine Steigerung der Leitfähigkeit des Elektrolyten z.B. durch die Konzentrationssteigerung des Leitsalzes. Jedoch ist zu beachten, dass die erhöhte Leitsalzkonzentration den elektrochemischen Prozess während der Reaktion wiederum beeinflussen kann.

$$Wa = \frac{\kappa}{L} \cdot \frac{d\eta}{dj} \quad (2.5)$$

Für die tertiäre Stromdichteverteilung werden zusätzlich auch Konzentrationsüberspannungen betrachtet. In Folge einer vergrößerten Diffusionsschichtdicke kann die Stromdichteverteilung vor allem auf rauen Elektrodenoberflächen inhomogener werden. Durch die Anpassung des Elektrolytflusses in vergrößerten Reaktordimensionen ist es möglich, die Schichtdicke zu verkleinern, was eine homogenere tertiäre Stromdichteverteilung zur Folge hat. Die diskutierten Effekte und besonders die dimensionslosen Kennzahlen dienen als Orientierung und können vor allem in der Konzeption und Simulation von skalierten Reaktorsystemen einbezogen werden.

In kontinuierlichen Prozessen sind auch die Langzeitstabilität sowie die Kosten der Elektroden ein wichtiges Kriterium, wobei besonders die Anode in elektrochemischen Prozessen anfällig

für Korrosion ist. Auch Elektrodenpassivierung, durch die Bildung einer Schicht aus adsorbierten Polymeren oder Oligomeren, kann auftreten und die Aktivität der Elektrode herabsetzen. Folglich sollte der Austausch der Elektroden nach entsprechend ausreichender Laufzeit (> 400 h für Industrierelevanz^[109]) schnell und unkompliziert durchführbar sein. Für einen kontinuierlichen Betrieb mit Elektrolyt-Rezyklierung müssen zusätzlich Aspekte wie die Isolierung des Produkts und die fortdauernde Addition von Reaktand(en) zur Elektrolytlösung in der Konzeption der Anlage bedacht werden.^[64,110]

Basierend auf den diskutierten Bedingungen werden im Folgenden Möglichkeiten zur Skalierung elektrochemischer, mikrostrukturierten Durchflussreaktoren diskutiert.

Skalierung von elektrochemischen Mikro- und Durchflussreaktoren

Prinzipiell gibt es zwei Methoden, um (elektrochemische) Mikroreaktoren zu skalieren. Zum einen der parallele Betrieb von mehreren Zellen (*numbering-up*), und zum anderen die Vergrößerung der Reaktordimension (*sizing-up*).^[111] Der Vorteil der ersten Skalierungsmethode sind die gleichbleibenden Dimensionen, da Massentransport und Stromdichteverteilung unverändert bleiben. Die Herausforderung bei dieser Skalierungsmethode ist die anzupassende Peripherie. Der Elektrolytfluss muss mit Verteilersystemen definiert auf die Zellen verteilt werden, um gleiche Flussraten und Bedingungen in den parallelen Zellen zu erreichen. Unter Umständen müssen zusätzliche Pumpen oder Durchflussregler eingebaut werden, um den Elektrolytfluss zu regeln. Zudem sind bei einem monopolaren Betrieb mehrere Netzgeräte oder eine intelligente Steuerung für die Stromversorgung der Zellen nötig. Beim *sizing-up* Ansatz werden die Dimensionen des Elektrolytkanal verändert. Für eine bessere Diskussion können diese zunächst definiert werden (siehe Abbildung 2.8).

Dabei gibt es den Elektrodenabstand d , der in elektrochemischen Synthesen sehr gering sein soll. Weiterhin definiert sich die Fläche der Elektrode über die Länge des Reaktionskanals L sowie die Höhe der Elektrode h . Weiterhin kann der hydrodynamische Radius nach Gleichung 2.6 definiert werden.

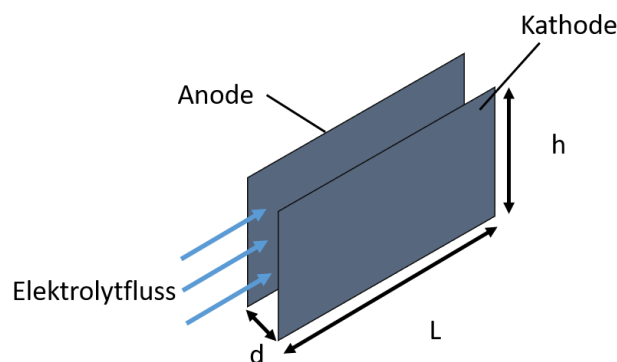


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Geometrie in einer elektrochemischen Durchflusszelle mit dem Elektrodenabstand d , der Länge der Elektroden L und der Elektrodenhöhe h . Abbildung nach ^[64], Copyright 2003 Wiley-VCH.

$$d_H = \frac{2 \cdot d \cdot h}{d+h} \quad (2.6)$$

Generell kann beim *sizing-up* Ansatz noch einmal zwischen drei verschiedenen Methoden unterschieden werden. Zum einen kann die Länge des Reaktionskanals vergrößert oder es können mehrere Reaktoren seriell hintereinander betrieben werden. Bei gleichbleibendem hydrodynamischen Radius des Reaktionskanals verändert sich unter der Voraussetzung gleichbleibender Verweilzeit in kleinem und skalierten Reaktor die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten \bar{v} und damit auch die Reynolds-Zahl (siehe Gleichung 2.4). Dies kann den Massentransfer und eine Vermischung des Elektrolyten vergrößern, führt jedoch zu einem gesteigerten Druckabfall über die Länge des Reaktionskanals.^[112] Dabei muss beachtet werden, wie sich die veränderten Strömungseigenschaften auf den elektrochemischen Prozess auswirken. Außerdem können bestimmte Pumpen oder das Anlegen eines Gegendrucks nötig sein, um den Druckabfall zu kompensieren. Als weitere *sizing-up* Strategie gilt das Beibehalten der Geometrieverhältnisse im Reaktionskanal, sodass immer das gleiche Verhältnis zwischen Kanallänge und hydrodynamischem Radius erreicht wird. Auch hier ist ein Druckabfall über die Länge des Reaktionskanals als Nachteil zu nennen, obwohl dieser hier geringer ausfällt und bei laminarer Strömung gar nicht auftritt. Ein zu beachtendes Problem stellt hingegen der zunehmende hydrodynamische Radius und damit der steigende Elektrodenabstand dar. Dieser limitiert die Wärmeaustauschkapazität des elektrochemischen Reaktors. Bei der letzten Skalierungsmethode liegt der Fokus auf dem Druckabfall, wobei die Dimensionen des Kanals entsprechend skaliert werden, sodass kein Druckabfall zu beobachten ist. Der dabei steigende hydrodynamische Radius bleibt jedoch weiterhin als Nachteil bestehen. Zudem steigt in beiden Skalierungsvarianten der Spannungsabfall zwischen Anode und Kathode durch den größeren Elektrodenabstand, was eine höhere Leitsalzkonzentration nötig macht oder einen gesteigerten Energieverbrauch des Prozesses zur Folge hat.

Basierend auf den oben genannten Voraussetzungen und Möglichkeiten zur Skalierung eines elektrochemischen Durchflussreaktors ergeben sich bestimmte Kriterien an ein Reaktorsystem. Ein elektrochemischer Mikroreaktor, der den Transfer einer elektrochemischen Synthese vom Labor- in den Pilotmaßstab ermöglicht, sollte sowohl für kleinere Synthesen im Labor als auch für größere Ansätze geeignet sein. Ein modulares und flexibles Design gibt die Möglichkeit, unterschiedliche Elektrodenmaterialien zu verwenden und sowohl geteilte als auch ungeteilte Elektrolysezellen zu realisieren. Der Wechsel zwischen verschiedenen Aufbauten und Elektrodenmaterialien sollte dabei schnell und einfach durchführbar sein. Ein *numbering-up* Ansatz stellt daher, trotz der nötigen Anpassung an die Peripherie (Netzgeräte, Elektrolytverteilung etc.), die bevorzugte Skalierungsmethode dar. Durch einen modularen Aufbau sollte die Skalierung flexibel und schnell durchzuführen sein, ohne, dass die Dimensionen der eigentlichen Zelle angepasst werden müssen.

2.3. Elektrochemischer Mikroreaktor ELIM II und ELMIFLEX

Auf der Grundlage der genannten Anforderungen wurde ein Reaktorkonzept am Fraunhofer IMM entwickelt. Das Konzept besteht aus 3D-gedruckten, mikrostrukturierten und planaren Elektroden, die in einem Stahlgehäuse zusammengepresst werden können, um elektrochemische Zellen zu realisieren.^[11] Die 3D-gedruckten Elektroden wurden aus Edelstahl in einem selektiven Laserschmelzverfahren hergestellt und haben einen innenliegenden Kanal für ein Wärmeaustauschermedium. Kleine Öffnungen in den Elektrodenplatten zum Einbringen von Thermoelementen erlauben eine Temperaturüberwachung während der Elektrolyse. Durch die Fertigung mittels 3D-Druck können kostengünstig auch komplexere Strukturen mit unterschiedlichen Materialien (z.B. Edelstahl, Nickel-Legierungen, Titan, Kunststoffe, Keramiken etc.) produziert werden.^[113] Nach der Herstellung wurden die Platten in der IMM internen Werkstatt mechanisch nachbearbeitet, um Elektrolytverteilungs Kanäle sowie eine Dichtungsnut einzubringen. Die Elektroden wurden mit einer ca. 100 μm dicken PTFE-Isolierung beschichtet, die Mikrokanäle anschließend mit einer Scheibenfräse gefertigt und galvanostatisch mit Platin beschichtet. Die isolierten Stege begrenzen somit die Kanäle und stellen gleichzeitig den Abstandhalter zu Gegenelektrode oder Membran dar. Es wurden zwei unterschiedliche Elektrodentypen (ELMI II und ELMIFLEX) gefertigt, die sich nur leicht in den Dimensionen (siehe Tabelle 4.1) und im Kühlkreislauf unterscheiden. Ein Foto der Elektroden mit Kennzeichnung der Anschlüsse für Elektrolyt und Wärmeaustauschermedium ist in Abbildung 2.9 zu sehen.

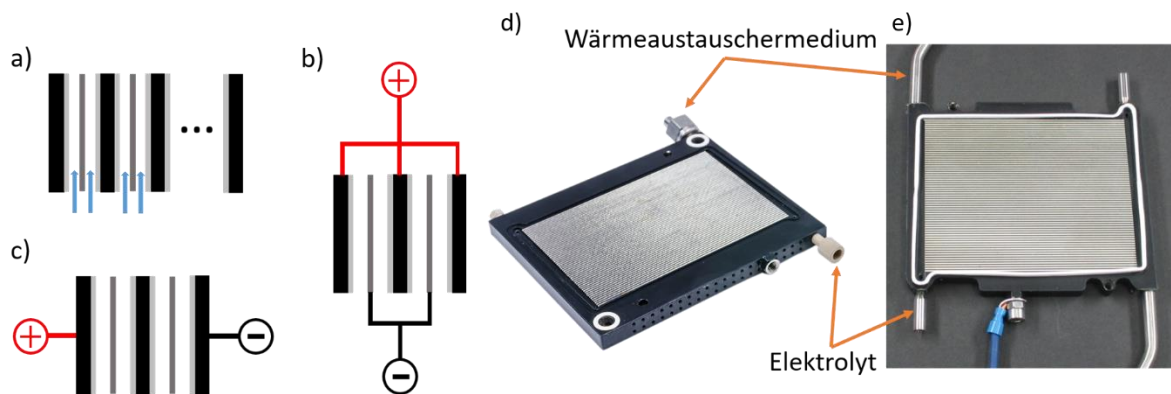


Abbildung 2.9: a) Schamtische Zeichnung der elektrochemischen Flusszellen durch einen Zellstapel aus planaren und 3-D gedruckten, mikrostrukturierten Elektroden. b) Monopolarer und c) bipolarer Betriebsmodus eines Stacks mit 4 Zellen im parallelen Betrieb. d) Foto der mikrostrukturierten Elektrode des Reaktorkonzepts ELMI II und e) ELMIFLEX mit Kennzeichnung der Anschlüsse für Wärmetauscher und Elektrolyt, Fotos: Tobias Hang, Fraunhofer IMM.

Zum Aufbau der elektrochemischen Zelle können eine mikrostrukturierte Elektrode und eine planare Elektrode zusammengepresst werden, wobei PTFE-Dichtungen einen leakagefreien Betrieb ermöglichen. Der Reaktor zeichnet sich durch hohe Flexibilität aus, da unterschiedliche planare Elektroden wie z.B. Bor-dotierter Diamant, Edelstahl oder Glaskohlenstoff einfach und schnell ausgetauscht werden können. Weiterhin ist durch den Einbau einer Membran zwischen zwei mikrostrukturierte Zellen eine geteilte Zelle realisierbar. Zudem ist die Skalierung durch das Einbringen von weiteren beidseitig strukturierten und planaren Elektroden (siehe

Abbildung 2.9) modular möglich, sodass maximal 20 Zellen parallel betrieben werden können. Die Stromversorgung ist sowohl im monopolen als auch bipolaren Modus möglich. Durch den integrierten Wärmetauscher können die Elektroden während der Elektrosynthese gekühlt oder geheizt werden. Die Reaktorkonstruktion wurde durch Simulationsrechnungen mit dem Programm COMSOL gestützt. In Abbildung 2.10 und Abbildung 2.11 sind ausgewählte Simulationsergebnisse dargestellt. Dabei wurde die Temperaturverteilung über die Mikrokanäle sowie die Temperatur auf der Wärmetauscherseite simuliert. Zusätzlich wurde der Druckabfall im Wärmetauscher und die Geschwindigkeitsverteilung über alle Mikrokanäle einer Elektrode simuliert.

Der ECMR wurde bereits mit drei elektroorganischen Synthesen evaluiert. Die Kolbe Synthese wurde mit zwei Platinelektroden und einem einfachen Reaktordurchlauf durchgeführt. Basierend auf vorherigen Untersuchungen zur Kolbe-Elektrolyse mit dem Reaktorsystem ELMI®^[79] wurde eine Mischung aus verzweigten Carbonsäuren (C₅-C₁₀) mit Kaliumhydroxid in Wasser angesetzt. Kaliumhydroxid diente dabei sowohl als Base, welche die Säuren in die Carboxylate überführte, und gleichzeitig als Leitsalz. Die Elektrolyse wurde bei einer Säurekonzentration von ca. 1,5 mol L⁻¹ und einem pH-Wert von 9-10 durchgeführt. Mit 10 mL min⁻¹ (6,4 s Verweilzeit) und 1,6 kA m⁻² wurde eine Selektivität von > 95 % für n-Alkane und ca. 90 % Faraday-Effizienz erhalten. Nach der allgemeinen Theorie ist die Kolbe-Elektrolyse bei saurem bis neutralem pH durchzuführen, um hohe Selektivitäten zu erreichen. Unter basischen Bedingungen und einer hohen Konzentration an Hydroxidionen, kann die Kolbe-Selektivität reduziert werden und es können vermehrt Nebenprodukte wie Alkohole, Olefine, Ester oder Ether gebildet werden (siehe 2.1.2). Es ist beobachtet worden, dass niedrige Verweilzeiten, hohe Stromdichten und vor allem die Platin-Elektrodenoberflächen die Kolbe Reaktion auch in basischem Milieu begünstigen.

Auch die *cation-flow* Methode wurde mit dem ECMR in Anlehnung an die nach Yoshida et. al. vorgeschriebene Syntheseroute durchgeführt.^[61] Mit einem PTFE-Diaphragma (60 mm Dicke) wurde ein geteilter Zellaufbau realisiert. Eine 0,05 M Lösung *N*-(methoxy-carbonyl)-pyrrolidin in Dichlormethan und 0,3 M Tetraethylammonium-tetrafluoroborat (EtNBF) als Leitsalz wurde durch den Anodenraum der Zelle gepumpt. Trifluoromethansulfonsäure und EtNBF in Dichlormethan wurden dabei als Katholyt verwendet. Eine Lösung des Nukleophils (Allyl-trimethylsilan) wurde nach der elektrochemischen Zelle über ein T-Stück mit dem Flüssigkeitsstrom des Anolyten vermischt, sodass die Reaktion zwischen dem Nukleophil und dem anodisch erzeugten *N*-Acyliminiumion stattfinden kann. Für den einfachen Reaktordurchlauf wurden 81 % des Edukts umgesetzt und das Produkt *N*-(methoxycarbonyl)-(2-allyl)-pyrrolidin wurde mit exzellenter Selektivität (100 %) erhalten. Die Elektrosynthese wurde bei einer Stromdichte von 23 mA cm⁻² (7,1 V Zellspannung) und 7 °C Thermostat-Temperatur durchgeführt. Durch die kurze Verweilzeit (~ 12 s) und den geringen Abstand der Elektroden, der einen sehr effizienten Wärmetransport ermöglicht, konnte die Elektrolyse gegenüber der ursprünglichen Temperatur von -72 °C bei deutlich gesteigerter Temperatur durchgeführt werden.

Die elektrochemische Synthese von Peroxodicarbonat stellt ebenfalls eine sehr temperatursensible Elektrolyse dar, die zugleich aber auch hohe Stromdichten erfordert und daher einer effizienten Kühlung bedarf. Zum Zellaufbau wurde eine BDD-Elektrode zwischen zwei mikrostrukturierte Platinelektroden angeordnet und damit zwei parallele Zellen realisiert. Für die Elektrolyse wurden 1 L einer 1,5 M Natriumcarbonat-Lösung rezykliert ($37,5 \text{ mL min}^{-1}$ pro Zelle, Verweilzeit: 0,86 s), wobei das Vorlagengefäß und der Reaktor mit einem Thermostat auf $7-10 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurden. Mit einer Stromdichte von $5,8 \text{ kA m}^{-2}$ stellte sich eine Zellspannung von $4,9-5,8 \text{ V}$ und aufgrund der Flussrate und hohen Gasentwicklung ein Reaktordruck von 12-13 bar ein. Nach 40 Minuten Rezyklierung wurden 95-100 % des Produktes mit 90 % Selektivität umgesetzt. Basierend auf den Ergebnissen wäre mit einem Stapel aus 20 parallelen Zellen eine Peroxodicarbonat-Produktion von bis zu 400 kg pro Tag möglich.

Anhand der durchgeführten Versuche konnten die bei der Planung angestrebten Eigenschaften des elektrochemischen Mikroreaktors gut demonstriert werden. Durch die Flexibilität waren unterschiedliche Aufbauten mit verschiedenen Elektrodenmaterialien zu realisieren. Der Reaktor kann mit hohen Stromdichten betrieben werden und durch den geringen Elektrodenabstand und die kurzen Verweilzeiten, die mit dem Reaktorsystem realisierbar sind, ist eine sehr gute Temperaturkontrolle möglich. In ersten Hochrechnungen konnte gezeigt werden, dass der Reaktor Produktivitäten im Bereich mehrere hundert Kilogramm pro Tag erreichen kann. Im Unterschied zu den meisten der hier vorgestellten elektrochemischen Mikro- und Durchflussreaktoren kann das Reaktorsystem ELMI II / ELMIFLEX sowohl als Labor-Reaktor genutzt werden und gleichzeitig durch die flexible und modulare Skalierungsmöglichkeit über einen *numbering-up* Ansatz auch für den Transfer eines Prozesses in den Pilotmaßstab verwendet werden. Der Reaktor stellt damit eine Schnittstelle zwischen Forschung und industrieller Anwendung elektrochemischer Synthesen dar.

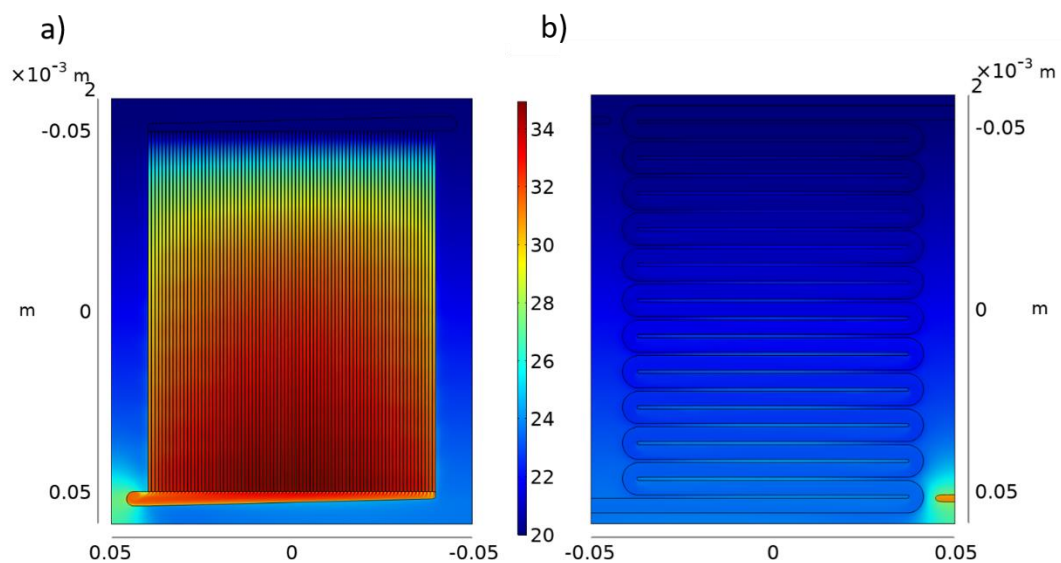


Abbildung 2.10: a) Simulation der Temperaturverteilung im Reaktionskanal, Skala in $^\circ\text{C}$ dargestellt. b) Simulation der Temperaturverteilung auf der Wärmetauscherseite. Fluss von Elektrolyt und Wärmetauscher von oben nach unten. Es wurden 125 W freiwerdende Reaktionswärme und eine Flussrate des Kühlmediums von 50 L h^{-1} angenommen. Angepasst nach Quelle ^[11], Copyright 2020 Wiley-VCH.

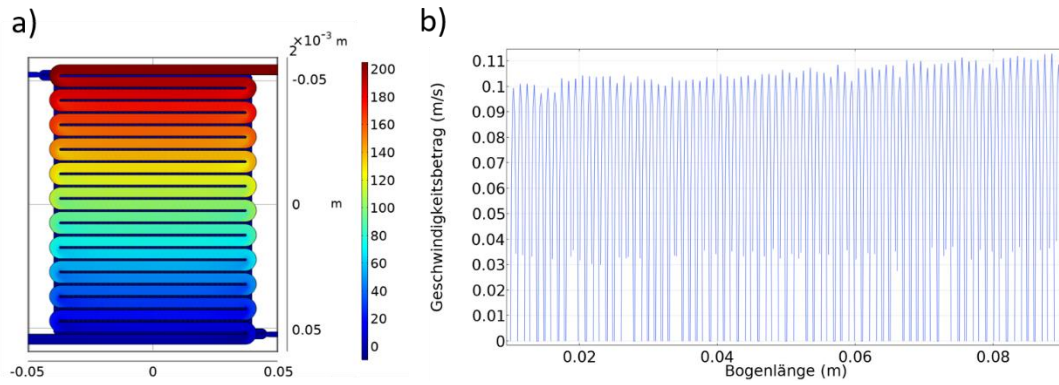


Abbildung 2.11: a) Simulation des Druckabfalls des Kühlmediums (hier: Wasser) im Wärmeaustauscherkanal, Skala in mbar. b) Simulation der Geschwindigkeitsverteilung des Elektrolyten über alle Kanäle (Bogenlänge). Angepasst nach Quelle ^[11], Copyright 2020 Wiley-VCH.

3 Ziel und Umfang

Zur Umsetzung elektrochemischer Prozesse und deren Transfer in den Pilotierungsmaßstab sind flexible und skalierbare Durchflussreaktoren nötig. Der vom IMM entwickelte elektrochemische Mikroreaktor wurde entsprechend den zuvor diskutierten Anforderungen konzipiert und gefertigt. Bisher wurden mit dem Reaktor erst einzelne elektrochemische Reaktionen durchgeführt. Eine systematische Evaluierung des Reaktorkonzepts sowie der Einfluss von Betriebsbedingungen und -modi wurde noch nicht durchgeführt. Auch der parallele Betrieb von mehreren Zellen im Sinne einer Skalierung (*numbering-up*) sowie die Durchführung einer kontinuierlichen Elektrolyse wurden noch nicht untersucht.

In der vorliegenden Arbeit soll der elektrochemische Mikroreaktor hinsichtlich des Einsatzes zur Entwicklung, Optimierung und Skalierung elektroorganischer Synthesen im kontinuierlichen Betrieb erforscht und bewertet werden. Ziel der Arbeit ist damit die Durchführung von zwei elektroorganischen Reaktionen und die Untersuchung des Einflusses von Betriebsbedingungen auf die Elektrolyse-Ergebnisse. Weiterhin ist die Entwicklung einer Elektrolyse im kontinuierlichen Betrieb durch die Integration des Reaktors in eine Pilotanlage Bestandteil dieser Arbeit.

Als erste Reaktion dient die aromatische C-C-Kopplung von Phenolen im organischen Elektrolyten unter sauren Bedingungen. 2-Naphthol wird dabei als Modellsubstrat verwendet, das in der elektrochemischen Synthese zu 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol umgesetzt wird. Zunächst soll dabei die Einstellung eines stationären Zustands anhand des zeitlichen Verlaufs der Stromdichte sowie der Elektrolyse-Ergebnisse für einen einfachen Reaktordurchlauf bei konstanter Zellspannung untersucht werden. Nach der Variation der Verweilzeit innerhalb der elektrochemischen Zelle bei einfachem Reaktordurchlauf, wird die Elektrolytlösung bei unterschiedlichen Zellspannungen rezykliert. Dadurch sollen Umsatz und Ausbeute gesteigert werden und die Elektrolyse hinsichtlich einer möglichen Realisierung in einen technischen Prozess untersucht werden.

Weiterhin wird die Kolbe-Elektrolyse als zweite Modellreaktion im wässrigen, alkalischen Elektrolyten durchgeführt, wobei durch einige Vorversuche die Festlegung der allgemeinen Versuchsbedingungen wie pH-Wert, Versuchsaufbau und Fettsäure als Modellsubstanz erfolgen soll. Zur Optimierung der Betriebsparameter, werden diese in Versuchen, bei denen die Elektrolytlösung einfach durch den Reaktor gefördert wird, systematisch variiert. In weiteren Versuchsreihen soll untersucht werden, ob sich die Synthese sowie das Reaktorkonzept für die

Elektrolyse im kontinuierlichen Betrieb eignet, wobei neben dem Skalierungspotential auch die Stabilität der Elektrodenmaterialien erforscht wird.

Mit festgelegten Parametern soll der Reaktor im kontinuierlichen Betrieb in einer Pilotanlage betrieben werden. Dazu wird eine entsprechende Anlage konzipiert und aufgebaut. Zur Realisierung eines kontinuierlichen Betriebs wird die wässrige Phase während der Elektrolyse isoliert, fortdauernd mit frischer Fettsäure (und KOH) aufkonzentriert und dem Prozess wieder zugeführt. In diesem Schritt sollen die Machbarkeit und mögliche Grenzen der kontinuierlichen Elektrolyse untersucht werden, die in zusätzlichen halbkontinuierlichen Elektrolysen genauer analysiert werden. Schließlich soll der ECMR hinsichtlich des Transferpotentials einer elektroorganischen Synthese vom Labormaßstab hin zu einem kontinuierlichen Betrieb in einer Pilotanlage bewertet werden. Außerdem soll gezeigt werden, welche Hürden und Hindernisse innerhalb eines solchen Prozesses überwunden werden müssen, die in der Forschung im Labor oft wenig Berücksichtigung finden.

4 Experimentelle Beschreibung und Methoden

4.1. Elektrochemische Mikroreaktoren

Für die elektrochemischen Synthesen wurden zwei ähnliche Reaktorsysteme verwendet. Diese bestanden aus 3-D-gedruckten, mikrostrukturierten Elektroden mit integriertem Wärmetauscher und planaren Elektroden aus unterschiedlichen Materialien. Die Elektroden wurden in einem dafür konzipierten Gehäuse angeordnet und mittels Pressblock und Schraubvorrichtung zusammengepresst.

4.1.1. Elektrochemischer Mikroreaktor ELMI II

Die mikrostrukturierte Elektrode des elektrochemischen Mikroreaktors (ECMR) ELMI II ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Diese wurde in einem selektiven Laser-Schmelz-Verfahren hergestellt. Die Einbringung der Nut für die Dichtung und die Anschlüsse für das Wärmeaustauschmedium (WAM) und den Elektrolyten wurden durch mechanische Nachbearbeitung realisiert. Die Elektrode wurde anschließend mit Polytetrafluorethylen (PTFE) ($\sim 100 \mu\text{m}$ Schichtdicke) beschichtet, die Mikrokanäle mit einer Scheibenfräse freigelegt und galvanostatisch mit Platin beschichtet (siehe 0). Die Dimensionen der Kanäle sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Zur Realisierung einer elektrochemischen Flusszelle wurde die mikrostrukturierte Elektrode mit einer planaren Elektrode zusammengebracht, wobei die mit PTFE beschichteten Stege als Abstandhalter zwischen den beiden Elektroden fungieren. Die Elektroden wurden mithilfe der Pressvorrichtung zusammengehalten und eine PTFE-Schaum Dichtung verhinderte das Austreten von Elektrolyt. Die Anschlüsse für die Elektrolyt Zuführung und das WAM waren an jeder mikrostrukturierten Elektrode einzeln vorhanden und wurden mittels *high performance liquid chromatography* (HPLC) Fittings (Elektrolyt) und $\frac{1}{4}$ “ Swagelock® Anschlüssen (WAM) realisiert. Als WAM wurde R452A, das auf einer Hydrofluorolefin-Technologie basiert, verwendet.

Der Reaktor wurde für die elektrochemische C-C-Kopplung von 2-Naphthol verwendet. Die mit Platin beschichtete, mikrostrukturierte Elektrode diente als Kathode und eine planare Bor-dotierte Diamantelektrode (BDD) wurde als Anode verwendet. Die BDD-Elektrode wurde von Diacon GmbH auf einem Niob-Trägermaterial gefertigt (100 mm x 118 mm 3 mm). Die

beidseitige BDD-Schicht hatte eine Dicke von ca. $12\ \mu\text{m}$ bei einem Bor Dotierungsgrad von 3000-6000 ppm.

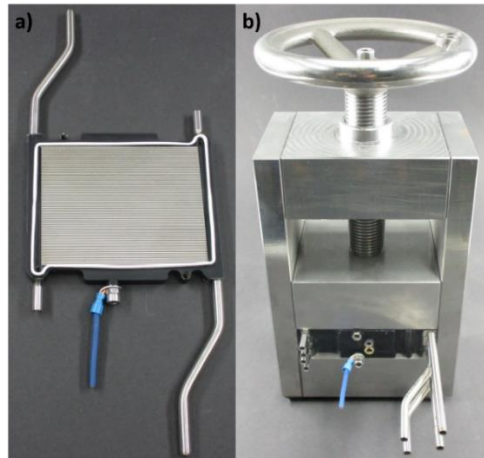


Abbildung 4.1: a) Foto der mikrostrukturierten Elektrode mit Platinbeschichtung des ELMI II Reaktors. b) Pressvorrichtung zum Einbauen und Zusammenpressen der elektrochemischen Zellen (Fotos: Tobias Hang, Fraunhofer IMM).

4.1.2. Elektrochemischer Mikroreaktor ELIMFLEX

Die Herstellung und Nachbearbeitung der elektrochemischen Mikroelektrode erfolgte analog zu 4.1.1. Die Dimensionen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt und ein Foto der Elektrode ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Aufgrund des Konzepts für den Fluss des Wärmeaustauschmediums, wurde eine planare Elektrode zwischen zwei mikrostrukturierten Elektroden angeordnet, sodass zwei parallele elektrochemische Zellen realisiert wurden. Eine schematische Zeichnung der Volumenströme für Elektrolyt und WAM sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Als WAM wurde Isopropanol verwendet. Die planaren Elektroden (Titan Grade 5, Edelstahl V4A) wurden mittels Funkenerodieren gefertigt und anschließend galvanostatisch mit Platin oder Nickel beschichtet (siehe 0). Für die Dichtungen der elektrochemischen Zelle (Elektrolyt und Wärmeaustauschmedium) wurden Chemraz®-Dichtungen verwendet.

Tabelle 4.1: Dimensionen der mikrostrukturierten Elektroden der Reaktorkonzepte ELMI II und ELMIFLEX.

Parameter	ELMI II	ELMIFLEX
Dimension Mikrokanal [$\mu\text{m} \times \mu\text{m}$]	800 x 100	800 x 200
Länge Mikrokanal [mm]	100	100
Volumen Mikrokanal [mL]	$8 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$
Aktive Fläche Mikrokanal [cm^2]	0,8	0,8
Anzahl Mikrokanäle pro Elektrode	67	56
Volumen Elektrode [mL]	0,54	0,64
Aktive Fläche Elektrode [cm^2]	53,6	42,6

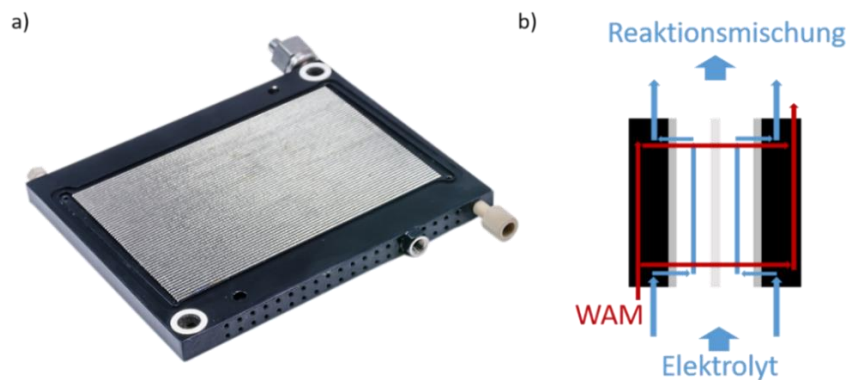


Abbildung 4.2: a) Foto der mikrostrukturierten Elektrode mit Platinbeschichtung des ELMIFLEX Reaktors (Foto: Tobias Hang, Fraunhofer IMM) und b) schematische Zeichnung für den Elektrolytvolumenstrom (blaue Pfeile) und den Volumenstrom des Wärmeaustauschermediums (WAM) (rote Pfeile) für den parallelen Betrieb von zwei elektrochemischen Zellen.

4.1.3. Beschichtung der Elektroden

Beschichtung der mikrostrukturierten Elektroden mit Platin

Zur Beschichtung der mikrostrukturierten Edelstahl Elektroden mit Platin wurden diese zunächst in NaOH sowie in einer Beizlösung (30% HNO₃, 1% HF) vorbehandelt. Danach wurde eine dünne Nickelschicht (1-3 μm) als Haftschiicht galvanostatisch aus einer sauren Nickelchlorid-Lösung (1,5 A dm⁻²) abgeschieden. Bei 0,5 A cm⁻² wurde eine ca. 5 μm dicke Platinschicht aus einem Platin-DNP-Bad von Metakem abgeschieden, um eine homogene Schicht von ca. 5 μm erhalten

Beschichtung der Edelstahl-Elektroden mit Nickel

Für die Nickel Beschichtung wurde zunächst eine dünne Nickelschicht in einer hochsauren Nickelchlorid-Lösung abgeschieden (1,5 A dm⁻²). Anschließend wurde die Beschichtung in einer Nickelsulfamat-Lösung weitergeführt (3,5 A dm⁻²), um eine homogene Schicht von 5 μm zu erhalten (t ~ 5 min). Die Edelstahlelektroden wurden zuvor in einer Beizlösung (30% HNO₃ 1-2% HF) vorbehandelt.

Beschichtung der Titan-Elektroden mit Platin

Für die Platin Beschichtung wurden die Titan-Elektroden (Titan Grade 5) nach dem Beizen zunächst mit einer dünnen Haftschiicht aus Titan und Platin besputtert (100 nm/200 nm). Die anschließende Abscheidung von Platin erfolgte galvanostatisch mit einer Stromdichte von 0,5 A dm⁻² für ca. 130 Minuten, sodass eine homogene Schicht von ca. 5 μm erhalten wurde (Platin-DNP-Bad von Metakem).

4.2. Experimenteller Aufbau

4.2.1. Elektrochemische C-C-Kopplungsreaktion

Die elektrochemische C-C-Kopplung von 2-Naphthol wurde mit dem Reaktorsystem ELMI II durchgeführt. Als Anode wurde eine planare BDD-Elektrode (Diaccon GmbH) und als Kathode eine mit Platin beschichtete, mikrostrukturierte Elektrode verwendet. Die Elektrolyse wurde in zwei Modi durchgeführt, wobei die Elektrolytlösung entweder in einem einfachen Durchlauf oder mehrfach (Rezyklierung, *semi-batch*) durch die elektrochemische Zelle gefördert wurde (Abbildung 4.3). Für den einfachen Durchlauf wurde die Elektrolytlösung durch den Reaktor gepumpt und anschließend gesammelt. Im Rezyklierungsmodus wurde die Elektrolytlösung nach dem Verlassen des Reaktors wieder in den Vorlagebehälter überführt, aus dem kontinuierlich wieder Elektrolyt durch den Reaktor gepumpt wurde. Die Probenentnahmen erfolgte in beiden Modi direkt nach dem ECMR über ein eingebautes T-Stück und einen Swagelock® Kugelhahn.

Der Elektrolyt wurde mit einer präparativen HPLC Pumpe (Knauer WellChrom K-1800) gepumpt und die Temperierung erfolgte durch ein Thermostat der Firma Huber (C505). Für die Elektrolysen im einfachen Reaktordurchlauf wurde ein Labornetzteil HCS-3600 der Firma Manson und für die Rezyklierungsversuche ein Netzteil RND-320 der Firma RND Lab verwendet.

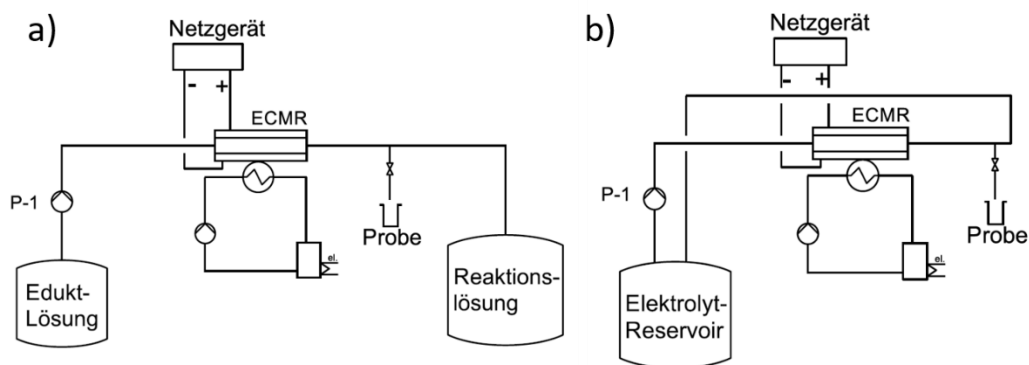


Abbildung 4.3: a) Flussdiagramm für die C-C-Kopplung mit einfachem Durchlauf und b) für die Rezyklierung des Elektrolyten.

4.2.2. Kolbe-Elektrolyse

Die Kolbe-Elektrolyse wurde mit dem Reaktorsystem ELMIFLEX mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien und Zellaufbauten durchgeführt. Als Thermostat diente ein CC3 (Firma Huber) mit Isopropanol als Kühlmedium. Das Thermostat wurde auf eine Soll-Temperatur von 20 °C gestellt, sodass je nach Reaktionsbedingungen Temperaturen von 22-27 °C durch die Thermoelementöffnungen in der mikrostrukturierten Elektrode gemessen wurden. Die Elektrolyse wurde sowohl im einfachen Durchlauf durch den ECMR als auch in einem kontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Dabei wurde das Produkt nach dem einfachen

Reaktordurchlauf abgetrennt, der restliche Elektrolyt mit neuem Edukt versetzt und wieder durch den ECMR gefördert. Die Abtrennung und Aufkonzentrierung erfolgte in einer Variante erst nachdem der Elektrolyt vollständig einfach durch den Reaktor gefördert wurde, wobei es zur Unterbrechung der Elektrolyse kam (halbkontinuierliche Elektrolyse). Innerhalb der kontinuierlichen Elektrolyse-Erfolgten Produkt-Abtrennung und Aufkonzentrierung während die Elektrolyse immer weitergeführt wurde. Die genaue Vorgehensweise und Zellaufbauten werden im Folgenden genauer erläutert.

Zellaufbau ECMR

Für den Betrieb von zwei parallelen Elektrolysezellen wurden zwei unterschiedliche Aufbauten verwendet. Zum einen dienten die mikrostrukturierten Elektroden als Anoden, während eine mit Nickel beschichtete Edelstahl-Elektrode beidseitig die Kathode darstellte (ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES). Für einen weiteren Aufbau wurde eine mit Platin beschichtete, planare Titan-Elektrode als Anode verwendet und die mikrostrukturierten Elektroden fungierten als Kathoden (ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES). Ersterer Zellaufbau wurde für die Elektrolyse im einfachen Durchlauf sowie im halbkontinuierlichen Betriebsmodus verwendet, während letzterer sowohl im einfachen Durchlauf betrieben als auch für die halb- und kontinuierlichen Elektrolysen verwendet wurde.

Für die geteilte Zelle wurde eine Anionenaustauschermembran (AEM) der Firma Fumatech GmbH mit Bromid als Gegenion verwendet (FUMASEP® FAA-3-50, Dicke: 50 μ m). Diese wurde zwischen zwei mit Platin beschichteten, mikrostrukturierten Elektroden angeordnet. Zur Vorbereitung der Membran wurde diese zunächst im eingebauten Zustand mit entionisiertem Wasser gespült, um Polyethylenglykol Rückstände zu entfernen. Der Anoden- und Kathodenraum wurde anschließend für 48 h mit 0,5 M KOH-Lösung mit einer Flussrate von 5 mL min⁻¹ pro Halbzelle gespült, um die Bromidionen gegen Hydroxidionen auszutauschen.

Aufbau der Elektrolyse für einen einfachen Zelldurchlauf

Für die Elektrolyse in zwei parallelen Zellen im einfachen Zelldurchlauf wurde der Elektrolyt mit einer präparativen HPLC Pumpe (Knauer WellChrom K-1800) aus dem Vorlagenbehälter zu einem 1/16“ Verteiler aus Polyetheretherketon (PEEK) gefördert und von dort jeweils mit einer 1/16“ PEEK-Kapillare in die elektrochemische Zelle gepumpt. Nach der Zelle floss die Reaktionsmischung jeder Zelle wieder über einen PEEK-Verteiler zusammen und wurde in den Settler gepumpt, in dem die Phasentrennung von organischer Produktphase, wässriger Phase und der gasförmigen Phase erreicht wurde. Am Einlauf der Reaktionsmischung in den Settler war ein Trichter mit einer Polyimid-Folie angebracht, welche die Trennung der flüssigen polaren (wässrig, Eduktmischung) und unpolaren (organisch, Produkte) Phase begünstigte. Der Volumenfluss der Gasphase wurde über einen thermischen Massendurchflussmesser Smart-Track 100 (Sierra Instruments) gemessen und die Zusammensetzung über ein vier-Kanal micro Gaschromatographen (μ -GC) analysiert (siehe Abschnitt 4.4.3). Für einen ausreichenden Volumenaustausch der Demister-Zone im Settler wurde diese während der Elektrolyse mit

Stickstoff ($0,5 \text{ NL min}^{-1}$) gespült. Die wässrige Phase wurde nach ca. 15 Minuten Elektrolysezeit kontinuierlich mittels Spritzenpumpe (Postnova PN1610) aus dem Settler in einen Vorlagenbehälter gefördert. Die Probenentnahme erfolgte über ein T-Stück und einen Swagelock® Kugelhahn direkt nach dem ECMR. Das Fluss-Diagramm ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Zur Stromversorgung wurde ein Labornetzteil HCS-3600 der Firma Manson sowie ein Genesys GEN10-500 von TDK-Lambda verwendet, wobei der Strom in jeder Zelle durch ein Netzgerät im Konstant-Strom-Modus (galvanostatisch) gesteuert wurde.

Für die Elektrolyse in einer geteilten Zelle wurde nur ein Netzgerät (HCS-3600) verwendet. Der Anolyt (KOH, n-Octansäure in Wasser) wurde mittels Knauer WellChrom K-1800 durch den Anodenraum gepumpt und als Katholyt wurde eine $0,5 \text{ M KOH}$ -Lösung verwendet, die mit einer Postnova (PN 1610) durch den Kathodenraum gefördert wurde. Der Katholyt wurde in einem zusätzlichen Settler gesammelt, die Detektion des Gasflusses und der Gaszusammensetzung erfolgte jedoch zusammen.

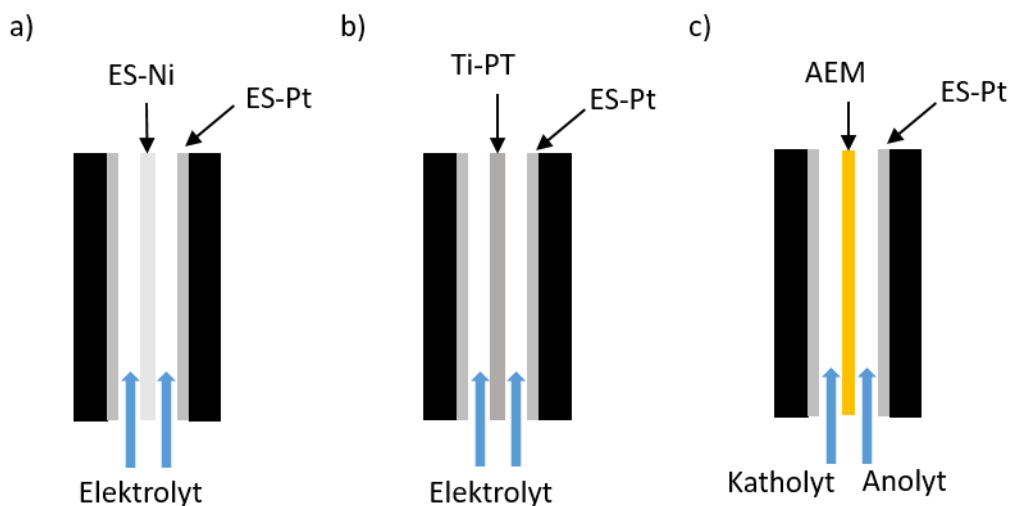


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des parallelen Zellaufbaus mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien: a) ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES und b) ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES. c) Darstellung einer geteilten Zellen mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum ES-Pt || AEM || Pt-ES.

Halbkontinuierliche und kontinuierliche Elektrolyse

Für die Elektrolyse im halbkontinuierlichen Betrieb wurde der identische Aufbau wie für einen einfachen Zelldurchlauf verwendet. Für die kontinuierliche Elektrolyse wurde der Aufbau um zusätzliche Komponenten ergänzt. Zur Stromversorgung wurden PeakTech® P1570 Labornetzgeräte verwendet. Weiterhin wurde eine Flusszelle für optische Messungen mit Raman-Sonde eingebracht, mit der die Konzentration an nicht umgesetzter n-Octansäure in der aus dem Settler geförderten wässrigen Phase bestimmt wurde. Die optische Messzelle bestand aus einem Swagelock® T-Stück mit Ultra-Torr-Verschraubungen, das in der institutseigenen Werkstatt entsprechend der Größe der Raman-Sonde nachbearbeitet wurde (siehe Abbildung 4.6). Basierend auf Konzentration und Flussrate der wässrigen Phase wurde frische

n-Octansäure über ein T-Stück zugegeben (Knauer Azura 4.1s). und die erhaltene Mischung (Rezyklierungslösung) in einen Vorlagebehälter überführt. Zu Beginn der Elektrolyse wurde die Startlösung einfach durch den Reaktor gefördert und die Rezyklierungslösung gleichzeitig hergestellt. Nach einer Startphase von 15-30 min (je nach Reaktionsbedingungen) wurde die Rezyklierungslösung durch den Reaktor gefördert, wobei weiterhin zeitgleich neue Rezyklierungslösung hergestellt wurde, sodass sich ein kontinuierlicher Prozess einstellte. Die Steuerung der Pumpen und Netzgeräte und die Datenaufzeichnung erfolgte mit einem selbst geschriebenen LabVIEW-Programm (siehe Abbildung 4.5).

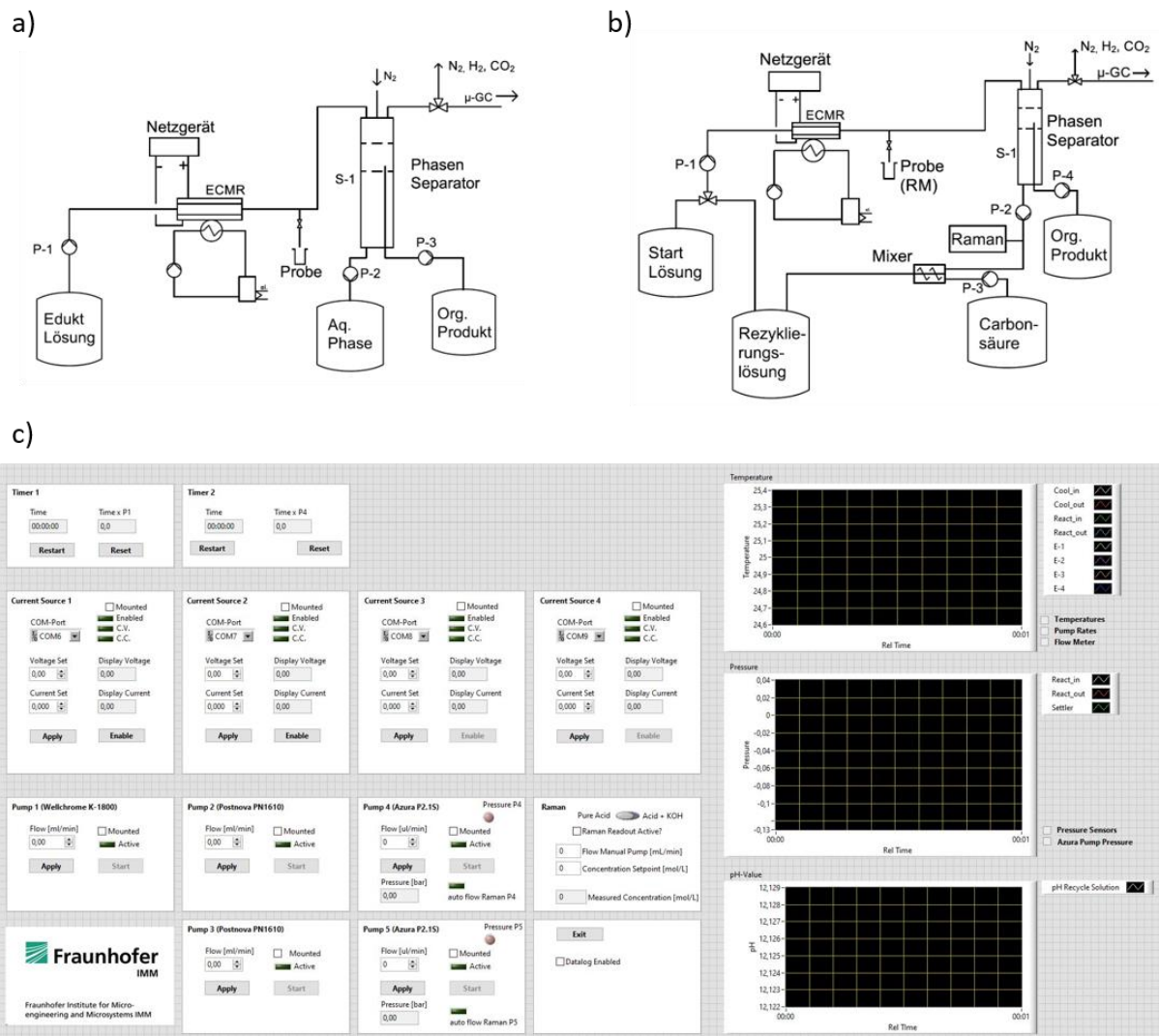


Abbildung 4.5: a) Fluss-Diagramm für die Kolbe-Elektrolyse im einfachen Durchlauf und b) im kontinuierlichen Betriebsmodus. c) Bedienoberfläche des geschriebenen LabVIEW Programms zur Steuerung der Pilotanlage.

4.3. Durchführung der Elektrosynthesen

4.3.1. Elektrochemische C-C-Kopplungsreaktion von 2-Naphthol

2-Naphthol (7,5 mmol, 1,078 g, 1 Äq.), Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat (BuNBF) (2,5 mmol, 0,8234 g) wurden bei Raumtemperatur unter Rühren in 50 mL 1,1,1,3,3,3-

Hexafluoro-propan-2-ol (HFIP) gelöst, sodass eine 0,15 molare Lösung von 2-Naphthol in HFIP erhalten wurde. Die Edukt-Lösung wurde mittels präparativer HPLC Pumpe durch den ECMR gefördert. Die Elektrolyse wurde im Modus konstanter Zellspannung mit unterschiedlichen Flussraten und einer Thermostat-Temperatur von 50°C durchgeführt. Diese Temperatur konnte auch mittels Thermoelementen an den Messstellen der mikrostrukturierten Elektrode gemessen werden. Die Probenentnahme erfolgte über ein T-Stück mit Swagelock® Kugelhahn nach dem ECMR und die Analyse wurde mittels HPLC durchgeführt (Probenpräparation siehe 4.4.1.). Für einen einfachen Zelldurchlauf wurde die Reaktionslösung nach dem ECMR gesammelt. Im Rezyklierungsbetrieb wurde die Reaktionslösung aus einem Reservoir mehrfach durch den Reaktor gefördert. Eine Übersicht der Ansätze und Versuchsbezeichnungen mit den eingestellten Versuchsparametern ist im Anhang zu finden.

4.3.2. Kolbe-Elektrolyse von n-Octansäure

Kolbe-Elektrolyse bei einfachem Zelldurchlauf

Kaliumhydroxid wurde in entionisiertem Wasser gelöst und mit n-Octansäure versetzt, sodass eine 1 M Lösung von n-Octansäure erhalten wurde. Je nach Versuchsansatz wurden unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse von KOH und n-Octansäure als Elektrolytlösungen eingesetzt. Eine Übersicht ist im Anhang zu finden.

Für den Ansatz von Elektrolytlösungen mit Puffer, wurde jeweils eine Lösung doppelter Konzentration angesetzt. Die Stammlösungen von n-Octansäure und KOH sowie die Pufferlösung wurden dann zu gleichen Volumenanteilen zum Erhalt der Startlösung gemischt. Die Entnahme der Proben erfolgte nach dem ECMR. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mittels Gaschromatographie (GC) und Flammen-Ionisations-Detektor (FID) analysiert. Die Analytik der wässrigen Phase erfolgte mit der Raman Sonde. Zusätzlich wurde auch der pH-Wert der wässrigen Phase gemessen.

Halbkontinuierliche Kolbe-Elektrolyse mit Fettsäure- und KOH-Addition

Bei der halbkontinuierlichen Elektrolyse wurde die Startlösung des ersten Elektrolysezyklus wie oben beschrieben angesetzt und die ganze Lösung (ca. 2 L) einfach durch den Reaktor gefördert. Nach ausreichender Phasentrennung wurden 1,5 L der wässrigen Phase mit frischer n-Octansäure und KOH (Verhältnis 1:1,5) versetzt und entionisiertes Wasser bis auf 2 L Gesamtvolumen addiert, sodass eine n-Octansäurekonzentration von 1 mol L⁻¹ erhalten wurde. Diese wurde wieder in einem einfachen Durchlauf vollständig durch den Reaktor gefördert und die Reaktionsmischung im Settler gesammelt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase wieder wie beschrieben aufbereitet und der Zyklus ein drittes Mal wiederholt. Folgende Formel wurde zur Berechnung der zu addierenden Masse an Säure $m_{\text{Säure.add}}$ verwendet, wobei $n_{\text{Säure,soll}(2L)}$ die Stoffmenge an Säure in 2 L Elektrolytlösung (bei 1 mol L⁻¹ Säure) entsprechen. $M_{\text{Säure}}$ bezeichnet die molare Masse von n-Octansäure, $c_{\text{Säure,aq}}$ die Konzentration an n-

Octansäure in der abgetrennten wässrigen Phase (V_{aq}) nach der Elektrolyse. Die Berechnung wurde unter der Annahme ausgeführt, dass sich alle Volumina additiv verhalten.

$$m_{\text{Säure,add}} = \left(n_{\text{Säure,soll}(2L)} - (c_{\text{Säure,aq}} \cdot V_{aq}) \right) \cdot M_{\text{Säure}} \quad (4.1)$$

Halbkontinuierliche Kolbe-Elektrolyse mit Fettsäure-Addition

Der Ansatz der Startlösung erfolgte analog zu oben beschriebenem Vorgehen. Zum Einstellen des pH-Wertes wurden KOH-Pellets verwendet. Die Reaktionsmischung wurde nach dem Reaktordurchlauf gesammelt und die wässrige Phase abgetrennt. Es wurde jeweils der pH-Wert sowie die Konzentration an n-Octansäure, Kaliumcarbonat (K_2CO_3) und Kaliumhydrogencarbonat ($KHCO_3$) mittels Raman Sonde gemessen. Basierend auf der gemessenen n-Octansäurekonzentration $c_{\text{Säure,aq}}$ und dem Volumen an abgetrennter wässriger Phase V_{aq} wurde neue n-Octansäure nach Gleichung 4.2 addiert, sodass eine 1 M Lösung ($c_{\text{Säure,soll}}$) erhalten wurde. Die theoretische Konzentration der reinen n-Octansäure $c_{\text{Säure,pur}}$ wurde basierend auf der ermittelten Dichte $\rho_{\text{Säure,pur}}$ ($0,91 \text{ g mL}^{-1}$; $6,31 \text{ mol L}^{-1}$) berechnet.

$$m_{\text{Säure,add}} = V_{\text{Säure,add}} \cdot \rho_{\text{Säure,pur}} = \frac{(V_{aq} - V_{aq} \cdot c_{\text{Säure,aq}})}{(c_{\text{Säure,pur}} - c_{\text{Säure,soll}})} \cdot \rho_{\text{Säure,pur}} \quad (4.2)$$

Halbkontinuierliche Kolbe-Elektrolyse mit CO_2 -Stripping (Fettsäure- und KOH-Addition)

Der Ansatz der Startlösung erfolgte analog wie zuvor beschrieben. Nach einem Reaktordurchlauf wurde die wässrige Phase isoliert und zu gleichen Volumenanteilen aufgeteilt. Der eine Anteil der wässrigen Phase wurde für 12 h mit einem Stickstoff-Strom gespült und bei ca. 60°C unter Rückfluss erhitzt, der restliche Anteil der wässrigen Phase wurde nicht weiter behandelt. Zum Ansatz der Rezyklierungslösung wurden die wässrigen Phasen jeweils mit frischer n-Octansäure und KOH-Lösung ($6,31 \text{ M}$) versetzt, um eine n-Octansäurekonzentration von 1 mol L^{-1} zu erhalten. Aufgrund gleicher Konzentration von KOH-Lösung und reiner Säure wurden gleiche Volumina addiert (Gleichung 4.4). Es wurden drei Zyklen in gleicher Vorgehensweise durchgeführt.

$$m_{\text{Säure,add}} = V_{\text{Säure,add}} \cdot \rho_{\text{Säure,pur}} = \frac{V_{aq}}{\left(\frac{2 \cdot c_{\text{Säure,soll}} - c_{\text{Säure,pur}}}{c_{\text{Säure,aq}} - c_{\text{Säure,soll}}} \right)} \cdot \rho_{\text{Säure,pur}} \quad (4.3)$$

$$V_{\text{Säure,add}} = V_{\text{KOH,add}} \quad (4.4)$$

Kontinuierliche Kolbe-Elektrolyse

Der Ansatz der Startlösung erfolgte analog. Diese wurde einfach durch den Reaktor gefördert und im Settler gesammelt. Nach einer Startphase wurde die wässrige Phase aus dem Settler gepumpt und mittels Raman Sonde analysiert. Basierend auf der Konzentration an n-Octansäure in der wässrigen Phase $c_{\text{Säure,aq}}$ und der Flussrate mit der die wässrige Phase aus dem Settler gefördert wurde (\dot{V}_{aq}), konnte die Flussrate von reiner n-Octansäure $\dot{V}_{\text{Säure,add}}$ und KOH-Lösung $\dot{V}_{\text{KOH,add}}$ nach Gleichung 4.5 (nur Fettsäure) bzw. Gleichung 4.6 (Fettsäure und

wässrige KOH-Lösung) berechnet und eingestellt werden. Die Raman Messung erfolgte alle 15 Sekunden und die Flussraten der Pumpen mit frischer n-Octansäure und KOH-Lösung wurden automatisiert angepasst. Basierend auf dem angestrebten Konzentrationsverhältnis von Säure und KOH wurde die Konzentration der KOH-Lösung entsprechend so eingestellt, dass die Flussraten beider Pumpen gleich Werte annehmen konnten.

$$\dot{V}_{\text{Säure,add}} = \frac{(\dot{V}_{\text{aq}} - \dot{V}_{\text{aq}} \cdot c_{\text{Säure,aq}})}{(c_{\text{Säure,pur}} - c_{\text{Säure,soll}})} \quad (4.5)$$

$$\dot{V}_{\text{KOH,add}} = \dot{V}_{\text{Säure,add}} = \frac{\dot{V}_{\text{aq}}}{\left(\frac{2 \cdot c_{\text{Säure,soll}} - c_{\text{Säure,pur}}}{c_{\text{Säure,aq}} - c_{\text{Säure,soll}}} \right)} \quad (4.6)$$

Die Rezyklierungslösung wurde in ein Vorlagegefäß gepumpt. Nach einer Anlaufzeit der Elektrolyse wurde statt der Startlösung die Rezyklierungslösung aus dem Vorlagegefäß durch den Reaktor gefördert. Die Probenentnahme erfolgte direkt hinter dem ECMR. Zusätzlich wurde kurz vor der Probenentnahme auch eine Probe der Rezyklierungslösung genommen, um den Umsatz genau zu bestimmen. Die Analyse der wässrigen Phase erfolgte nach vollständiger Phasentrennung mittels Raman-Spektroskopie, die organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert.

4.4. Analytische Methoden

4.4.1. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die Analyse mittels HPLC erfolgte mit einer HPLC-Anlage 10A-VP mit UV-Detektor (254 nm). Als stationäre Phase wurde eine Nucleosil C18-Säule (5 μm) und als mobile Phase ein Gemisch aus Acetonitril (ACN) und Wasser (65:35, vol%) verwendet.

Zur Probenvorbereitung wurde 0,1 mL der entnommenen Proben mit einem Stickstoffstrom vom Lösemittel befreit, mit 0,5 mL 5 mM 4-Methoxybenzophenon-Lösung in ACN/H₂O als interner Standard (ISTD) versetzt und auf 5 mL Gesamtvolumen aufgefüllt.

Die Injektion von 5 μL erfolgte manuell und bei einer Flussrate von 1 mL min⁻¹ wurde ein Gegendruck von 112-114 bar angezeigt. Die Laufdauer betrug 15 min. Als Messergebnis wurde der Mittelwert aus drei Messungen ermittelt und die Standardabweichung als Fehler festgelegt. Neben der Messung mit ISTD wurde auch eine externe Kalibrierung von 2-Naphthol und 1,1'-Bi-2-naphthol durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte analog, jedoch ohne die Addition der 4-Methoxybenzophenonlösung.

4.4.2. Gaschromatographie

Zur Analyse der organischen Phase wurden 5 μL isolierte organische Produktphase in 10 mL n-Pentan gelöst und mit einem Gaschromatographen (GC) der Firma Agilent Technologies (Modell: 798B, gekoppelt mit einem 5977A massenselektiven Detektor (MSD)) gemessen. Das

GC war mit einer Polysiloxan Säule (Agilent Technologies, CP9092, 0,1 μm Film, VF-5ht UltiMEtal), einem Auto-Sampler (Modell: 7693) und einem MMI-Injektor ausgestattet. Das Injektionsvolumen betrug 1 μL mit einem Split-Verhältnis von 5:1 und 320 $^{\circ}\text{C}$ Injektor-Temperatur. Die Starttemperatur des Ofens betrug 35 $^{\circ}\text{C}$ für 6 Minuten und wurde auf 275 $^{\circ}\text{C}$ mit einer Heizrampe von 15 K min^{-1} erhöht (Haltezeit: 1 min).

Die massenspektrometrischen Daten wurden vom GC-MS Datensystem MassHunter aufgenommen und verarbeitet. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch den Vergleich mit der NIST-mass spectra Datenbank. Die Quantifizierung wurde anhand der Signale des Flammenionisationsdetektors (FID) vorgenommen. Dazu wurden alle Signale integriert und die erhaltenen Flächen mit vorher bestimmten molaren Detektorempfindlichkeiten (bezogen auf n-Decan) korrigiert.^[14] Die Produkt-Selektivität wurde aus den Verhältnissen der korrigierten Flächenintegrale erhalten. Der Messfehler ergab sich aus der Standardabweichung von vier Messungen und dem bestimmten Fehler der Detektorempfindlichkeit.

4.4.3. Mikro Gaschromatographie

Zur qualitativen Analyse der Gasphase wurde ein vier-Kanal mikro-Gaschromatograph ($\mu\text{-GC}$) von Agilent Technologies (Modell 4900) verwendet, welches die Detektion von H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , C_1 - C_5 , MeOH , H_2O ermöglicht. Dabei ist jeder Säulenkanal ein vollständiges, miniaturisiertes GC mit eigenem Injektor, Trennsäulen und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Es wurden folgende Säulen verwendet:

- 1) Molsieve 5Å, MolSieve (Zeolith) Phase: O_2 , N_2 , CO , CH_4 , He-Trägergas
- 2) CP-Sil 5 CB, 100% Dimethylpolysiloxan Phase: H_2O , C_3 - C_{10} , He-Trägergas
- 3) Poraplot Q, Divinylbenzol Phase: CO_2 , Ethan/Ethen, Propan/Propen, MeOH , H_2O , He-Trägergas
- 4) Molsieve 5Å, MolSieve (Zeolith) Phase: H_2 , N_2 -Trägergas

Um die Analysezeit zu reduzieren und den Kontakt von später eluierenden Verbindungen mit der Säule und dem Detektor zu vermeiden, sind die Säulen 1, 3 und 4 mit einer Rückspüloption ausgestattet. Aus der Abgasstromleitung, die zum Massendurchflussmesser führte, wurde alle 2 Minuten vom Gerät eine Probe angesaugt (Probenentnahmezeit: 40 s). Innerhalb einer Injektionszeit von 40 ms wurde die Gasprobe zusammen mit den Trägergasen (N_2 und He) jeweils auf alle vier Säulen verteilt. Die Injektortemperatur betrug 110 $^{\circ}\text{C}$ und die Säulentemperatur 110 $^{\circ}\text{C}$ für die Säulen 1 und 4, 50 $^{\circ}\text{C}$ für Säule 2 und 70 $^{\circ}\text{C}$ für Säule 3. Die Laufzeit einer Messung betrug 80 s. Der Säulendruck betrug dabei ca. 1,5 bar. Zur quantitativen Analyse erfolgte eine Kalibrierung des $\mu\text{-GC}$ mit Kalibriergasen. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit der Software Easy Chrom.

4.4.4. Volumenstrommessung der Gasphase

Der Volumenfluss der Gasphase wurde mit einem thermischen Massendurchflussmesser SmartTrack 100 der Firma Sierra Instruments detektiert. Der Sensor wurde mit Luft kalibriert (NL min^{-1}) und der gemessene Wert wurde anhand der Zusammensetzung der Gasphase ($\mu\text{-GC}$) mit vom Hersteller gegebenen Korrekturfaktoren umgerechnet, wobei nur N_2 , CO_2 , H_2 und O_2 für die Korrektur betrachtet wurden. Zur Umrechnung des Massenflusses in L min^{-1} wurden Temperatur und Druck detektiert.

4.4.5. Kernresonanzspektroskopie

Die Messung der Kernresonanzspektren (NMR, engl.: *nuclear magnetic resonance*) erfolgte mit einem NMReady-60PRO Benchtop Spektrometer (Nanalysis Corp.) mit einer Lamor Frequenz von 60,56 MHz für ^1H -NMR. Die Proben wurden hierzu in CDCl_3 gelöst. Vor der Messung wurde das Magnetfeld durch die interne „Shimming“-Funktion des Spektrometers homogenisiert.

4.4.6. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Messung der energiedispersiven Röntgenspektren (EDX) wurde an einem Oxford Instrument INCA II mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV durchgeführt.

4.4.7. Raman-Spektroskopie

Die wässrige Phase wurde mit einem Raman-Spektrometer HyperFlux Pro Plus 785 (Tornado Spectral Systems) mit 785 nm Laserwellenlänge (Spektralbereich: 200 cm^{-1} - 3300 cm^{-1}) analysiert. Mit einer Belichtungszeit von 1 s bei einem Laseroutput von 495 mW wurden 10 Spektren aufgenommen und gemittelt. Der Laser wurde mit der Software Tornado Spectral Soft gesteuert und die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software panorama 4.0 (LabCognition, Analytical Software GmbH & Co. KG.). Das Spektrometer wurde auf $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und Laserlicht sowie das Raman Signal wurden jeweils über ein separates Glasfaserkabel geleitet. Für jede Probe wurden mindestens drei Spektren aufgenommen. Zur qualitativen Analyse von K_2CO_3 , KHCO_3 und n-Octansäure wurde jeweils eine multivariate Kalibrierung durchgeführt (partial least squares regression (PLS), siehe Anhang). Die offline Raman Spektren wurden direkt in den Probengefäßen aufgenommen. Für die online Messungen wurde die Raman Sonde in eine Swagelock® T-Zelle mit Ultra-Torr-Verschraubung eingebaut. Dazu wurde die T-Zelle in der institutseigenen Werkstatt nachbearbeitet, sodass die Raman Sonde eingebracht werden konnte. Der Laserstrahl und das Raman Signal wurde über ein kleines Glasfenster (Saphir) am Ende der Sonde emittiert bzw. detektiert. Der Fokuspunkt des Lasers befand sich direkt hinter dem SONDENGLAS. Mithilfe von FFKM-Ringen an allen Verschraubungen wurde die T-Zelle abgedichtet. Die wässrige Phase wurde dabei seitlich in die Zelle gepumpt und nach oben ausgespült, sodass mögliche Gasblasen im System einfach aus der Zelle gespült werden konnten (siehe Abbildung 4.6).

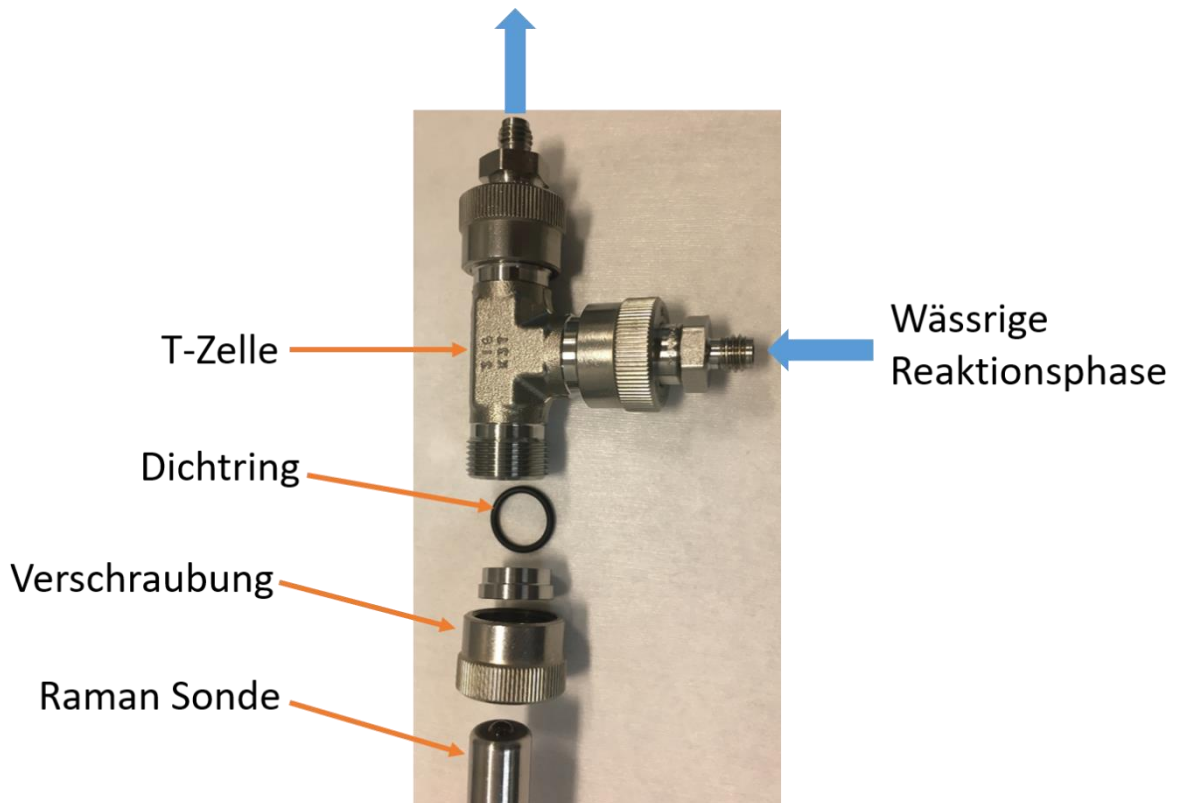


Abbildung 4.6: Foto der optischen Messzelle zur Raman Messung mit eingezeichneter Flussrichtung der wässrigen Reaktionsphase.

4.5. Berechnungen

4.5.1. Allgemeine Berechnungen

Der Umsatz θ berechnet sich nach Gleichung 4.6 mit der Startkonzentration c_0 des Edukts und der verbleibenden Eduktkonzentration der entnommenen Probe $c_x(t)$.

$$\theta = \frac{c_0 - c_x(t)}{c_0} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Die Ausbeute φ_P für die elektrochemische Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol berechnet sich aus der Konzentration des Produktes c_P , der Startkonzentration des Eduktes c_0 und einem stöchiometrischen Faktor n . Dabei kann die Selektivität σ_P aus dem Quotienten von Ausbeute und Umsatz erhalten werden.

$$\varphi_P = \frac{c_P}{c_0 \cdot n} \cdot 100 \quad (4.7)$$

$$\sigma_P = \frac{\varphi_P}{\theta} \cdot 100 \quad (4.8)$$

Die Selektivität innerhalb der Kolbe-Elektrolyse σ_P berechnet sich aus der korrigierten FID-Fläche des Produkts $\frac{A_P}{f_P}$ und der Summe aller detektierter Flächen $\frac{A_i}{f_i}$ im FID Chromatogramm:

$$\sigma_P = \frac{\frac{1}{f_P} \cdot A_P}{\sum_i \frac{1}{f_i} \cdot A_i} \cdot 100 \quad (4.9)$$

Die Berechnung der Konzentration an Produkt c_P erfolgt nach Gleichung 4.8 mit dem Umsatz θ , der Selektivität des Produkts σ_P , der Startkonzentration des Edukts c_0 und einem stöchiometrischen Faktor n .

$$c_P = n \cdot \theta \cdot \sigma_P \cdot c_0 \quad (4.10)$$

Die Produktivität P in mol h⁻¹ berechnet sich aus dem Volumenstrom der Elektrolytlösung durch den Reaktor \dot{V} und der Konzentration des Produkts c_P .

$$P = \dot{V} \cdot c_P \quad (4.11)$$

Der Energieverbrauch in kWh pro mol Produkt ω_P ergibt sich aus der Zellspannung U_{Zell} , der Anzahl an übertragenen Elektronen z , der Faraday-Konstanten F (0,0268 kWh mol⁻¹) und der Faraday-Effizienz FE_P (siehe Gleichung 4.14).

$$\omega_P = \frac{z \cdot F \cdot U_{\text{Zell}}}{FE_P} \quad (4.12)$$

Die mittlere Raum-Zeit-Ausbeute γ_P für das Produkt kann mit dem Molekulargewicht des Produkts M_P , dem Strom I , der Faraday-Effizienz FE_P , der Anzahl an übertragenen Elektroden z , der Faraday-Konstanten F und dem Probenvolumen V (gegeben aus dem Produkt aus Elektrolytflussrate und betrachtetem Elektrolysezeitraum t) berechnet werden.

$$\gamma_P = \frac{M_P \cdot I \cdot FE_P}{z \cdot F \cdot V} \quad (4.13)$$

4.5.2. Ladungsberechnungen

Faraday-Effizienz

Die Berechnung der Faraday-Effizienz für ein Produkt (FE_P) ergibt sich durch den Quotienten aus theoretisch benötigter Ladung und tatsächlich eingebrachter Ladung über das Produkt aus Strom I im betrachteten Elektrolysezeitraum t . Der Zähler des Quotienten berechnet sich dabei aus der Anzahl übertragener Elektronen z , der Konzentration des Produkts c_P , dem Probenvolumen V (gegeben aus dem Produkt aus Elektrolytflussrate und betrachtetem Elektrolysezeitraum t) und der Faraday-Konstanten F (96485 As mol⁻¹).^[60]

$$FE_P = \frac{z \cdot c_P \cdot V \cdot F}{I \cdot t} \cdot 100 \quad (4.14)$$

Faraday-Äquivalente

Um die Faraday-Äquivalent ($F\ddot{A}q$), die eingesetzte Ladung pro Verweilzeit, zu berechnen, kann Gleichung 4.14 invertiert und die Produktkonzentration c_P durch die Startkonzentration des Edukts c_0 ersetzt werden. Die Anzahl an übertragenen Elektronen wird auf $z = 1$ festgelegt, um die $F\ddot{A}q$ bezogen auf den ersten Oxidationsschritt anzugeben.

$$F\ddot{A}q = \frac{I \cdot t}{z \cdot c_0 \cdot V \cdot F} \quad (4.15)$$

4.5.3. Berechnungen zu ECMR

Verweilzeit

Die Verweilzeit im Reaktor τ ergibt sich anhand des gesamten Reaktorvolumens V_R , das sich über die Dimensionen der Mikrokanäle und die Anzahl der elektrochemischen Zellen berechnet und der Volumenflussrate des Elektrolyten \dot{V} .

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (4.16)$$

Stromdichte

Zur Berechnung der Stromdichte j wurde der Quotient aus dem Strom I pro Zelle und der aktiven Anodenoberfläche A_{Anode} , gebildet. Die aktive Anodenoberfläche berechnet sich aus der Oberfläche aller Mikrokanäle einer mikrostrukturierten Elektrode.

$$j = \frac{I}{A_{\text{Anode}}} \quad (4.17)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1. Elektrochemische C-C-Kopplung von Phenolen

5.1.1. Elektrochemische C-C-Kopplung von 2-Naphthol

Als Modellreaktion für die elektrochemische C-C-Kopplung von Phenolen zur Evaluierung des ECMR wurde die Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol aus der Dimerisierung von 2-Naphthol ausgewählt. Um eine Aussage über die Einstellung eines stationären Zustands treffen zu können, wurde die Elektrolyselösung mit 20 mL min^{-1} ($1,61 \text{ s}$ Verweilzeit) aus einem Vorlagebehälter einfach durch den ECMR gefördert. Dabei wurde eine konstante Zellspannung von $2,7 \text{ V}$, die aus Vorversuchen abgeleitet wurde, vorgegeben. Der Verlauf der Stromdichte gegen die Reaktionszeit ist in Abbildung 5.1 dargestellt, wobei die Datenpunkte den Werten für die Stromdichte zur Zeit der Probenentnahme entsprechen. Für alle zwei Versuchsansätze ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen. Nach einem schnellen Anstieg der Stromdichte auf $20\text{-}22 \text{ mA cm}^{-2}$ flacht die Kurve im Verlauf etwas ab und erreicht nach ca. 2 Minuten konstante Werte zwischen $18\text{-}19 \text{ mA cm}^{-2}$. Auch für den Verlauf der Konzentrationen von Edukt und Produkt gegen die Zeit ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen. Auch hier konnten nach ca. 1-2 Minuten konstante Werte erhalten werden.

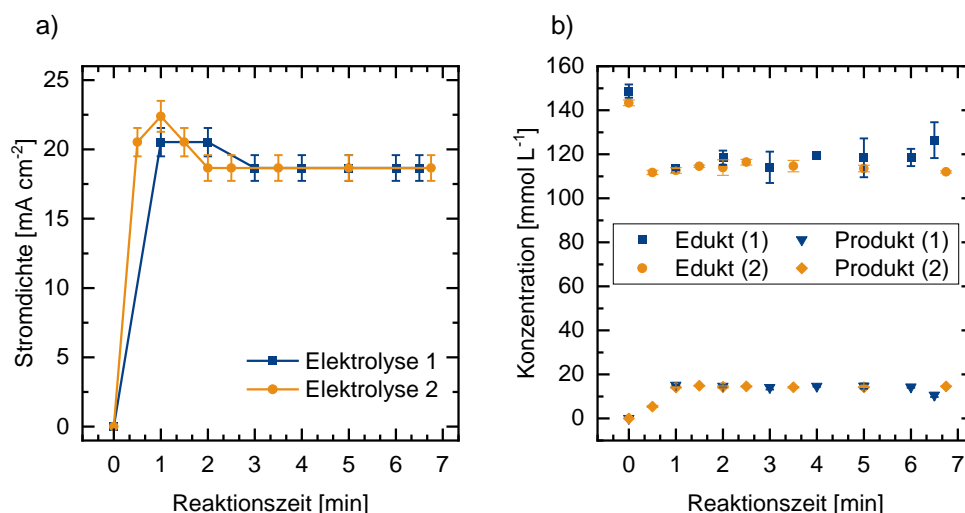


Abbildung 5.1: a) Datenpunkte der Stromdichte zum Zeitpunkt der Probenentnahme. Fehlerbalken resultieren aus festgelegtem Ablesefehler. b) Gemessene Konzentrationen von Edukt (2-Naphthol) und Produkt (1,1'-Bi-2-naphthol) in Abhängigkeit der Reaktionszeit. In beiden Elektrolysen wurde der Elektrolyt aus einem Vorlagebehälter bei gleichbleibenden Bedingungen einfach durch den ECMR gefördert ($2,7 \text{ V}$ Zellspannung, $1,61 \text{ s}$ Verweilzeit s (Flussrate 20 mL min^{-1})).

Ausgehend von den gemessenen Konzentrationswerten kann die Selektivität für das Produkt 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol und mit dem sich einstellenden Strom die Faraday-Effizienz (FE) berechnet werden. Der Verlauf der beiden Werte gegen die Reaktionszeit ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Folglich sind auch hier nach einer Zeit von 1-2 Minuten relativ konstante Werte zu erhalten. Für die FE stellte sich im stationären Zustand ein Wert zwischen 90-94 % ein, während eine Selektivität von 95-100 % erreicht wurde. Zu Beginn der Reaktion wurden erst niedrige Selektivität erhalten, was mit einem verlangsamten Anstieg der Produktkonzentration erklärt werden kann. Der Umsatz erreichte schon bei der ersten Probenentnahme den Wert, der sich auch im stationären Zustand einstellte, wohingegen die Konzentration des Produkts langsamer auf den konstanten Wert anstieg. Grund hierfür kann eine mögliche Überoxidation des Substrats zu Beginn der Reaktion sein. Die Diffusionsschicht bildet sich am Anfang der Elektrolyse an der Elektrodenoberfläche aus und wächst mit der Wurzel der Reaktionszeit in das Innere des Elektrolyten, bis im stationären Zustand eine konstante Dicke erreicht ist. Bei konstanter Zellspannung reduziert diese durch das Anwachsen die Stromdichte. Ganz zu Beginn der Elektrolyse sind jedoch kurzzeitig höhere Stromdichten erreichbar, wobei die Oxidationsrate den Massentransport übersteigt. Folglich kann es zur Überoxidation des elektroaktiven Substrats kommen. Mit der Einstellung von Diffusionsschichtdicke und Stromdichte kann die Oxidation zum gewünschten Produkt im stationären Zustand selektiv ablaufen.^[64,115] Im weiteren Verlauf wurden mit Ausnahme von leichten Schwankungen in der Selektivität konstante Werte erhalten. Diese Schwankungen lassen sich auf Messungenauigkeiten zurückführen, was vor allem an den großen Fehlerbalken für die Messwerte bei 5 sowie 6,5 Minuten Reaktionszeit zu erkennen ist.

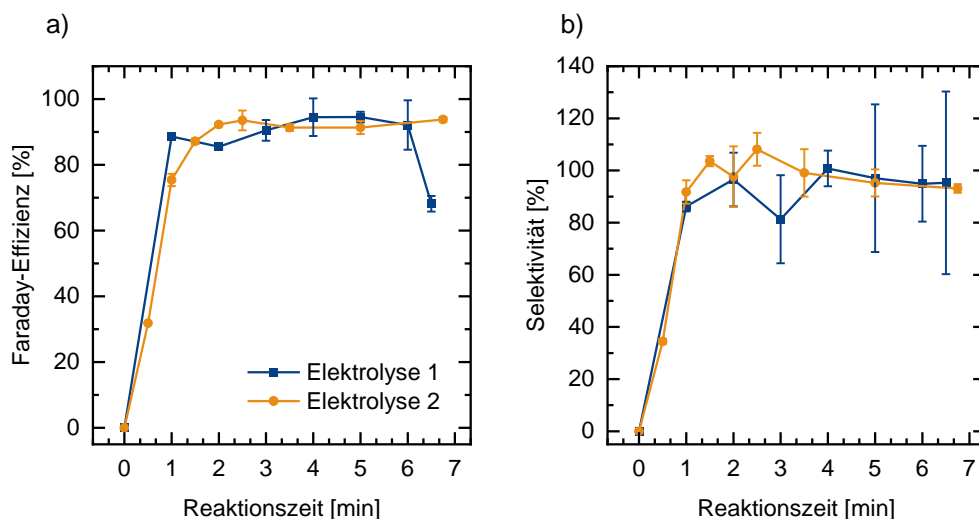


Abbildung 5.2: a) Faraday-Effizienz und b) Selektivität für die Bildung des Produkts 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol. In beiden Elektrolysen wurde der Elektrolyt aus einem Vorlagebehälter bei gleichbleibenden Bedingungen einfach durch den ECMR gefördert (2,7 V Zellspannung, 1,61 s Verweilzeit (Flussrate 20 mL min⁻¹)).

Aus den Versuchen geht gut hervor, dass sich nach ca. 2 Minuten ein stationärer Zustand eingestellt hat. Diese Erkenntnis ist wichtig für die Interpretation der Ergebnisse für

darauffolgende Versuche, da somit abgeschätzt werden kann, ab welcher Reaktionszeit aussagekräftige Ergebnisse in Screening-Versuchen erhalten werden können.

5.1.2. Variation der Verweilzeit

Um den Einfluss unterschiedlicher Verweilzeiten zu untersuchen, wurde die Elektrolyse mit verschiedenen Flussraten (10 mL min^{-1} , 20 mL min^{-1} , 30 mL min^{-1}) durchgeführt. Dabei wurde der Elektrolyt aus einem Vorlagebehälter einfach für mehrere Minuten durch den ECMR gefördert. In Abbildung 5.3 ist der Verlauf der Stromdichte gegen die Reaktionszeit für die Elektrolysen mit unterschiedlichen Verweilzeiten aufgetragen. Wie im vorangegangenen Versuch zur Analyse der Einstellung des stationären Zustands ist zu Beginn ein Anstieg der Stromdichte zu erkennen. Diese reduzierte sich wieder geringfügig, bis nach 1-2 Minuten ein konstanter Wert für die Stromdichte erhalten wurde. Für eine Verweilzeit von $1,07 \text{ s}$ (30 mL min^{-1}) stellte sich ein konstanter Wert von $20,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ein, während eine Stromdichte von $18,7 \text{ mA cm}^{-2}$ bei einer Verweilzeit von $1,61 \text{ s}$ (20 mL min^{-1}) erreicht wurde. Bei einer verringerten Verweilzeit (höhere Flussrate) reduziert sich die Diffusionsschichtdicke durch die gesteigerte Konvektion, was einen höheren Zellstrom bzw. Stromdichte zur Folge hat (siehe auch Gleichung 2.2). Die Differenz ist relativ gering, was auf den geringen Unterschied der Verweilzeiten zurückgeführt werden könnte. Wird die Verweilzeit auf $3,22 \text{ s}$ (10 mL min^{-1}) verdoppelt, kann ein deutlicher Unterschied sowie ein anderer Verlauf der Stromdichte gegen die Zeit beobachtet werden.

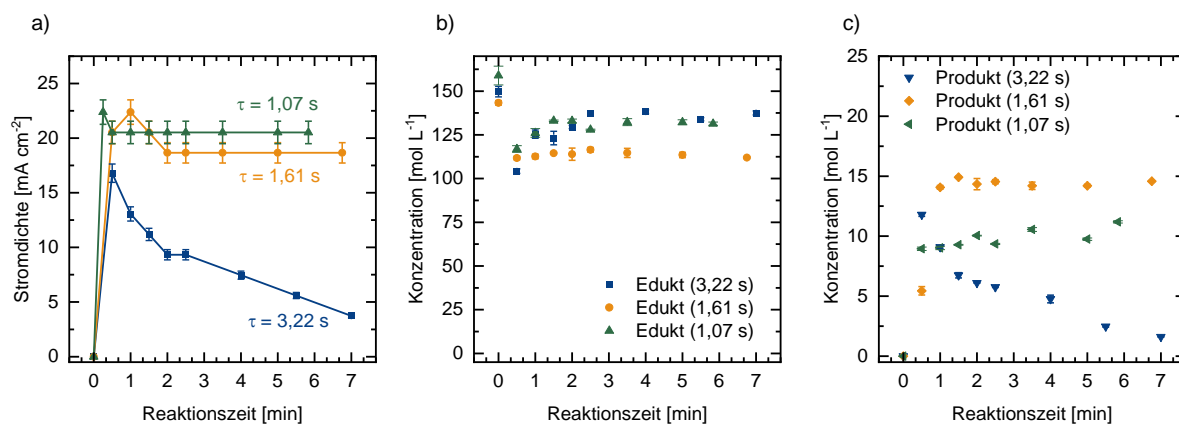


Abbildung 5.3: a) Verlauf der Stromdichte gegen die Zeit bei unterschiedlichen Verweilzeiten. Fehlerbalken basieren auf einem festgelegten Ablesefehler. b) Konzentrationsverlauf von Edukt 2-Naphthol und c) Produkt 1,1'-Bi-2-naphthol gegen die Reaktionszeit. Bei den jeweiligen Elektrolysen mit unterschiedlichen Verweilzeiten wurde der Elektrolyt aus einem Vorlagebehälter bei gleichbleibenden Bedingungen einfach durch den ECMR gefördert ($2,7 \text{ V}$ Zellspannung).

Zum Zeitpunkt der ersten Probenentnahme nach einer halben Minute Reaktionszeit konnte nur eine Stromdichte von $16,8 \text{ mA cm}^{-2}$ erreicht werden. Im weiteren Reaktionsverlauf sank die Stromdichte stark ab und erreichte nach 7 Minuten Reaktionszeit einen Wert von $3,73 \text{ mA cm}^{-2}$. Dieser Trend im Stromdichteverlauf korreliert mit den gemessenen Konzentrationen von 2-Naphthol und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol in den entnommenen Proben. Für den ersten Messwert nach einer halben Minute Reaktionszeit konnte die höchste Produktkonzentration

(11,8 mmol L⁻¹) für alle drei Verweilzeiten bestimmt werden; ebenso die niedrigste Eduktkonzentration (104 mmol L⁻¹). Im weiteren Reaktionsverlauf sank die Konzentration des Produkts jedoch stark ab, während die Konzentration des Edukts wieder zunahm. Für die Elektrolysen mit geringen Verweilzeiten hingegen konnte nach 1-2 Minuten ein konstanter Wert für 2-Naphthol und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol erhalten werden.

In Abbildung 5.4 sind ausgewählte Elektrolyse-Ergebnisse nach 2 und 5 Minuten Reaktionszeit dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sich die berechneten Werte, welche für die Verweilzeitversuche mit 1,61 s und 1,07 s erhalten wurden, in Abhängigkeit der Reaktionszeit nur geringfügig unterscheiden. Dies bestätigt die Beobachtung aus der vorangegangenen Versuchsreihe in Bezug auf die Einstellung eines stationären Zustands nach 1-2 Minuten. Aus dem Vergleich der Ergebnisse zwischen den unterschiedlichen Verweilzeiten geht hervor, dass für die höchste Flussrate (1,07 s Verweilzeit) auch die größte Produktivität erhalten wurde. Für die FE und den Energieverbrauch pro kg an Produkt, zeigte sich eine Verbesserung bei 1,61 s Verweilzeit unter ansonsten gleichbleibenden Elektrolysebedingungen. Generell unterscheiden sich die erhaltenen Ergebnisse allerdings nur geringfügig zwischen den Verweilzeiten.

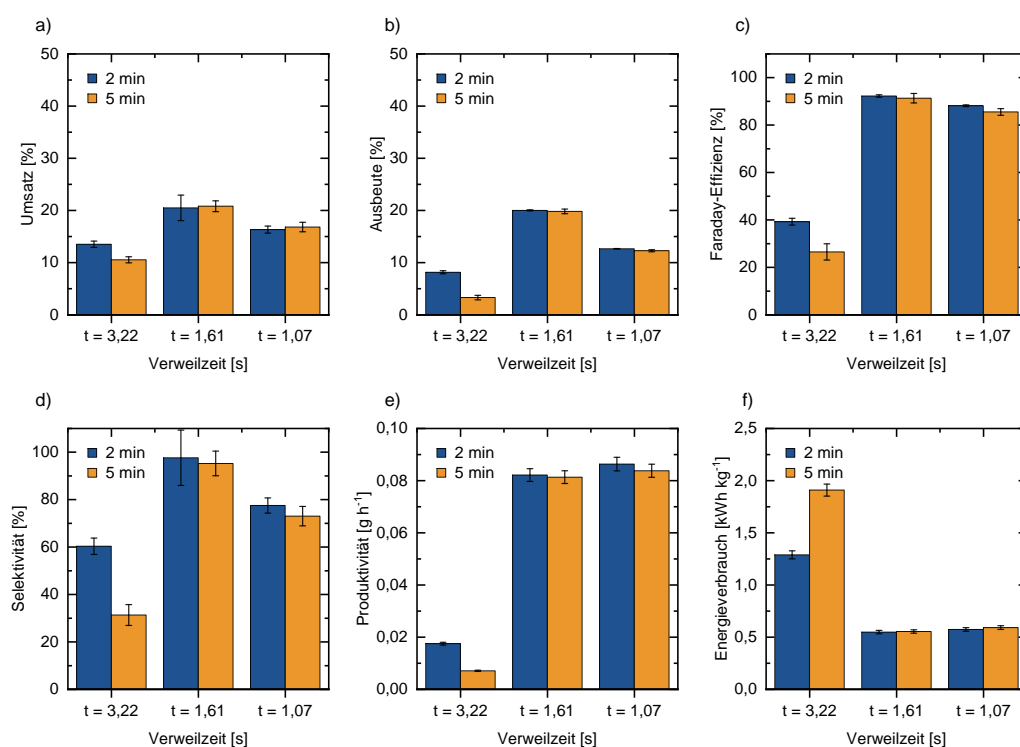


Abbildung 5.4: Erhaltene Ergebnisse für a) Umsatz, b) Ausbeute, c) Faraday-Effizienz, d) Selektivität, e) Produktivität und f) Energieverbrauch für die elektrochemische Synthese von 1,1'-Bi-2-naphthol bei 2,7 V Zellspannung und unterschiedlichen Verweilzeiten. Es sind jeweils die berechneten Werte der Proben, die nach 2 Minuten und 5 Minuten Reaktionszeit entnommen wurden, dargestellt. Der Elektrolyt wurde einfach durch den ECMR gefördert.

Ein etwas größerer Unterschied ist lediglich in der Selektivität zu erkennen, bei der bessere Werte für eine Verweilzeit von 1,61 s erhalten wurden. Im Allgemeinen ist eine höhere Selektivität bei reduzierter Verweilzeit zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit einer Überoxidation verringert ist. Basierend auf dem postulierten Mechanismus in Schema 2.1

könnte es jedoch möglich sein, dass der zweite Oxidationsschritt aufgrund der geringen Verweilzeit teilweise nicht ablaufen kann. Das entstandene Phenoxyradikal kann stattdessen zu einem chinoiden System oder anderen schwer isolierbaren Verbindungen weiterreagieren und damit die Ausbeute minimieren. Aus dem Vergleich von Umsatz und Ausbeute geht weiterhin hervor, dass sich die Ausbeute mit 19,8 % (1,61 s) und 12,3 % (1,07 s) nach 5 Minuten Reaktionszeit deutlicher unterscheidet, als es für den Umsatz zu beobachten ist (20,8 % bei 1,61 s sowie 16,8 % bei 1,07 s).

Im Gegensatz dazu wurden bei einer Verweilzeit von 3,22 s deutlich abweichende Ergebnisse erhalten, die sich zudem auch mit steigender Reaktionszeit signifikant verschlechterten. Sowohl Umsatz als auch Ausbeute nahmen beide im Verlauf der Reaktion ab. Da sich die Ausbeute sogar um über 70 % reduzierte, wohingegen der Umsatz nur um ca. 40 % abnahm, sank auch die Selektivität der Reaktion. FE und Produktivität fielen um 30 % bzw. 60 % ab und der Energieverbrauch für die Produktion von 1 g Produkt stieg um fast 50 % an. Als Grund für die sich mit steigender Reaktionszeit deutlich reduzierenden Elektrolyse-Ergebnisse bei einer Verweilzeit von 3,22 s, kann folgender Effekt diskutiert werden.

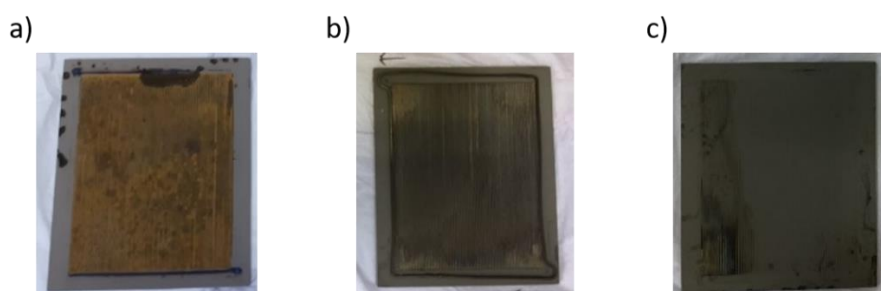


Abbildung 5.5: Bilder der BDD-Elektrode nach den Elektrolyseversuchen bei einer Verweilzeit von a) 3,22 s, b) 1,61 s und c) 1,07 s.

Durch den verlangsamten Massentransfer innerhalb des ECMR bei erhöhten Verweilzeiten, ist es möglich, dass es zur Überoxidation des elektroaktiven Substrats kommt, bevor das im ersten Oxidationsschritt gebildete Radikal von der Elektrode diffundiert und von einem weiteren Substratmolekül nukleophil angegriffen wird. Panizza et al. beschreiben die Bildung von Naphthyloxy-Radikalen oder -Kationen auf Basis von Cyclovoltammetrie Experimenten mit 2-Naphthol an einer BDD Arbeitselektrode.^[116] Diese Kationen (und Radikale) können in einer zweistufigen Reaktion mit Wasser zu 1,2-Naphthochinon reagieren oder mit weiteren Naphthyloxy-Radikalen Oligomere oder Polymere bilden. Diese scheiden sich auf der BDD-Elektrode ab und reduzieren dadurch die aktive Fläche der Elektrode, wodurch sich der Zellstrom reduziert. Bei kürzeren Verweilzeiten hat dies nur eine geringfügige Auswirkung auf den Strom und die Ergebnisse der Elektrolyse, da sich nur ein dünner, kaum sichtbarer Film auf der Elektrode absetzt. Im Gegensatz dazu kann bei hohen Verweilzeiten (3,22 s) von einer deutlich sichtbaren Polymerschicht auf der Elektrodenoberfläche ausgegangen werden.

Neben dem verlangsamten Massentransfer kann auch ein weiterer Effekt zu Überoxidation des elektroaktiven Substrats führen. Ganz zu Beginn der Elektrolyse (noch vor der ersten

Probenentnahme) wird aufgrund der hohen Verweilzeit ein großer Umsatz erzielt. Folglich werden an der Gegenelektrode große Mengen an Gas gebildet. Diese können bei geringen Flussraten leichter koaleszieren und die Elektrode blockieren. Da die Gasblasen wie eine isolierende Schicht wirken und die Oberfläche der Elektrode damit reduzieren, kann es zu lokalen Stromdichtespitzen kommen, an denen Überoxidation von 2-Naphthol stattfindet. Die Ausbildung der organischen Schicht auf der BDD-Elektrode zeigt sich gut in Abbildung 5.5, in der Bilder der Elektroden nach der Elektrolyse bei unterschiedlichen Verweilzeiten zu sehen sind. Während die BDD-Elektrode nach einem Versuch mit Verweilzeit 1,07 s kaum und bei 1,61 s nur gering sichtbare Effekte auf der Oberfläche aufwies, war auf der Oberfläche der Elektrode nach dem Versuch mit 3,22 s Verweilzeit eine deutliche Ablagerung zu erkennen. Dies bekräftigt die Annahme, dass die Bildung einer organischen Schicht auf der Elektrodenoberfläche der Grund für die sinkende Stromdichte und damit auch abnehmenden Elektrolyse-Ergebnisse bei 3,22 s Verweilzeit ist.

5.1.3. Rezyklierung der Elektrolytlösung

Um die Ausbeute der Reaktion weiter zu steigern, wurde die Reaktionslösung mehrfach durch den ECMR gefördert (Rezyklierung, *semi-batch*). Basierend auf den vorherigen Versuchen wurde eine kurze Verweilzeit gewählt, um die Ausbildung einer Schicht auf der BDD-Elektrode zu minimieren. Aus diesem Grund wurden die Rezyklierungselektrolysen, trotz der etwas besseren Ergebnisse für eine Verweilzeit von 1,61 s (einfacher Reaktordurchlauf), bei einer Verweilzeit von 1,07 s (30 mL min^{-1}) durchgeführt.

In Abbildung 5.6 ist der Verlauf der Stromdichte sowie Umsatz und Ausbeute gegen die Reaktionszeit aufgetragen. In allen drei Stromdichtekurven ist zu Beginn eine maximale Stromdichte zwischen $25\text{-}27 \text{ mA cm}^2$ zu erkennen. Im weiteren Verlauf sinkt die Stromdichte stärker ab und ändert sich nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten nur noch geringfügig. Der steile Anstieg und rasche Abfall zu Beginn kann wieder mit der Ausbildung der Diffusionsschicht beginnend mit der Elektrolyse begründet werden. Jedoch wurde im Gegensatz zu den Versuchen, bei denen der Elektrolyt nur einfach durch den Reaktor gefördert wurde, innerhalb der Rezyklierung kein konstanter Stromdichtewert nach 1-2 Minuten erreicht. Dies könnte zum einen durch die sich ändernde Konzentration im Elektrolyten erklärt werden. Der Strom steht nach Gleichung 2.2 in proportionaler Abhängigkeit zur Konzentration des elektroaktiven Substrats. Da diese im Verlauf der Reaktion stetig abnimmt, sinkt auch die Stromdichte im Verlauf der Elektrolyse weiter ab. Weiterhin bildete sich im Rezyklierungsbetrieb eine deutlich sichtbare Polymerschicht auf der Elektrode. Diese war bei allen Zellspannungen nach ca. 60 Minuten Reaktionszeit gleich zu beobachten. Ein Grund für die Bedeckung der Elektrode trotz der geringen Verweilzeit von 1,07 s ist die Tatsache, dass die Elektrolytlösung mehrfach durch die elektrochemische Zelle gefördert wurde. Entstandene Nebenprodukte, welche bei einfachem Reaktordurchlauf und hoher Flussrate schnell aus der Zelle gefördert werden, können sich innerhalb der Rezyklierung akkumulieren. Diese können zu möglichen Oligomeren

oder Polymeren weiteroxidiert werden, Teile der Elektrodenoberfläche bedecken und damit blockieren.

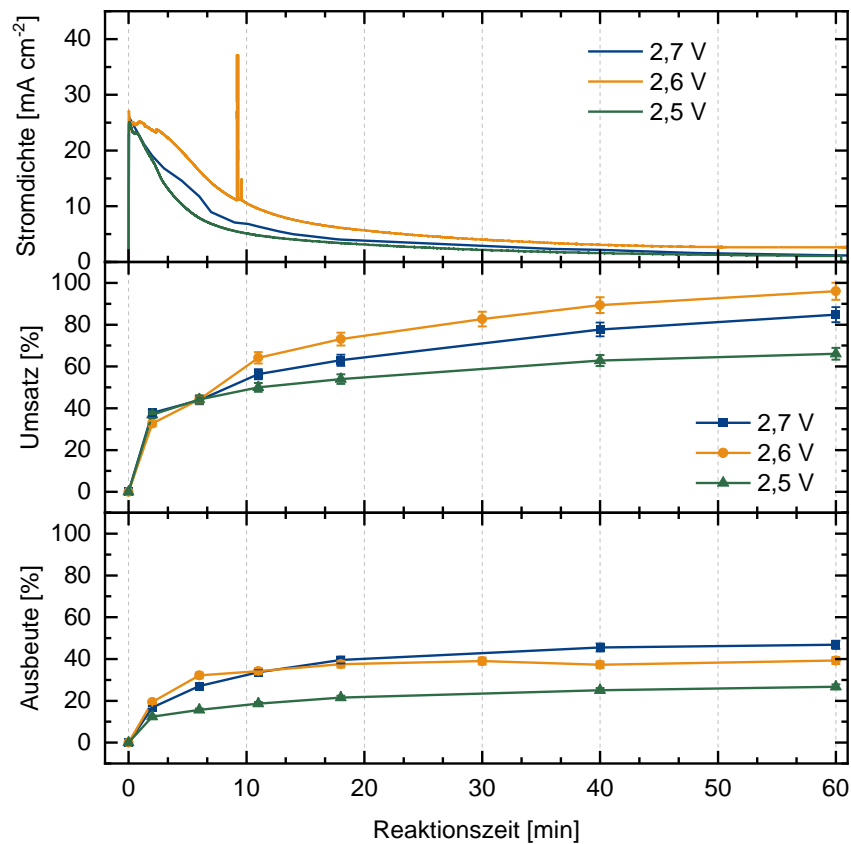


Abbildung 5.6: Auftragung von Stromdichte (oben), Umsatz (mitte) und Ausbeute (unten) gegen die Reaktionszeit für die Elektrolyse von 2-Naphthol im Rezyklierungsbetrieb mit unterschiedlichen Zellspannungen bei einer Verweilzeit von 1,07 s.

Der Verlauf der Stromdichte gegen die Zeit ist für alle Zellspannungen ähnlich, jedoch unterscheidet sich der absolute Wert der Stromdichte besonders in den ersten 20-30 Minuten. Unterhalb des Grenzstrombereichs sollte eine Steigerung der Zellspannung eine Erhöhung des Zellstroms zur Folge haben. Für 2,5 V wurde dementsprechend die geringste Stromdichte erhalten, wobei die Stromdichte bei 2,6 V Zellspannung jedoch größer war, als bei 2,7 V. Als mögliche Begründung könnte die schnellere Bedeckung der Elektrode mit einer organischen Schicht bei 2,7 V Zellspannung genannt werden. Durch die höhere Zellspannung und das damit höhere Elektrodenpotential ist die Wahrscheinlichkeit einer Überoxidation des Substrats zu einem Naphthyloxy-Kation erhöht, was die Ausbildung der organischen Schicht auf der BDD-Elektrode begünstigt. Diese ist, wie aus den vorangegangenen Versuchen hervorging, verantwortlich für eine schnellere Stromdichteabnahme. Diese Hypothese kann dadurch gestützt werden, dass bei der ersten Probenentnahme nach 2 Minuten Reaktionszeit eine höhere Selektivität für die Elektrolyse bei 2,6 V Zellspannung erhalten wurde (siehe Abbildung 5.7), da die Ausbeute bei fast gleichem Umsatz für 2,7 V niedriger war.

Aus dem Vergleich von Umsatz und Stromdichte gegen die Zeit kann eine Korrelation hergestellt werden. Demnach konnte für den höchsten Stromdichteverlauf auch der größte

Umsatz erzielt werden. Für die Ausbeute kann diese Wechselbeziehung allerdings nicht beobachtet werden. Zunächst ist ersichtlich, dass bei einer Zellspannung von 2,5 V die geringste Ausbeute erzielt wurde. Es ist anzunehmen, dass das Elektrodenpotential zu gering ist, um die selektive Oxidation von 2-Naphthol zu 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol in guten Ausbeuten zu ermöglichen. Die Kurve der Ausbeute bei 2,6 V und 2,7 V hingegen steigt steiler an und zeigt bis zu einer Reaktionszeit von ca. 20 Minuten einen relativ ähnlichen Verlauf mit geringfügig besserer Tendenz bei 2,6 V. Im weiteren Verlauf steigt die Ausbeute für eine Zellspannung von 2,7 V noch weiter an auf maximal 46,8 %. Bei 2,6 V wurde bereits nach 20 Minuten 37 % Ausbeute erreicht, die im weiteren Verlauf der Reaktion nur noch geringfügig auf 39 % anstieg. Generell ist dadurch eine abnehmende Selektivität zu erkennen, da die Umsatzkurve im Gegensatz dazu steiler und weiter ansteigt. Ein möglicher Grund hierfür ist die schneller abnehmende Konzentration des Substrats 2-Naphthol, sodass die Wahrscheinlichkeit der Reaktion des gebildeten 2-Naphthyloxy-Radikals mit 2-Naphthol reduziert wird und schwer isolierbare Nebenprodukte entstehen können. Neben der Selektivität konnten auch für die Produktivität und den theoretischen Energieverbrauch aufgrund der größeren Ausbeute bessere Werte bei 2,6 V nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten erhalten werden, wohingegen sich die FE nur leicht unterschied. Im weiteren Verlauf der Reaktion ist aus Abbildung 5.7 eine Abnahme der Werte für alle Zellspannungen mit Ausnahme der Selektivität zu erkennen. Hier wurden nach der Gesamtbetrachtung von Umsatz und Ausbeute nach 60 Minuten bessere Selektivitätswerte erreicht als nach 2 Minuten Reaktionszeit (für 2,5 V und 2,7 V), da die Umsatzkurve etwas flacher verläuft. Weiterhin wurden ab 11 Minuten Reaktionszeit die besten Ergebnisse bei einer Zellspannung von 2,7 V erhalten.

Als Fazit für die Versuche lässt sich festhalten, dass Umsatz und Ausbeute mit der Rezyklierung des Elektrolyten durch den ECMR gesteigert werden konnten. Damit wurden vergleichbare bzw. sogar höhere Ausbeuten im Gegensatz zu Elektrolysen im Becherglas erzielt (41 %).^[33] Faraday-Effizienz, Produktivität und Energieverbrauch reduzieren sich hingegen im Laufe der Rezyklierungsversuche. Zur jeweiligen Berechnung wurde dabei immer die gesamte Reaktionszeit bis zum Zeitpunkt der Probenentnahme sowie die in der jeweiligen Probe gemessenen Konzentrationen von Edukt und Produkt verwendet. Für den Energieverbrauch und die Faraday-Effizienz wurde die Ladung durch zeitliche Integration der Stromkurve erhalten. In einer *semi-batch* Elektrolyse, bei der die Reaktionslösung mehrfach aus einem Vorlagebehälter durch den ECMR gefördert wird, ohne das Produkt zu isolieren und neues Edukt zu addieren, ist diese Beobachtung ein zu erwartendes Ergebnis. Da vor allem kein neues Edukt hinzugefügt wird, reduziert sich die Stromdichte und es wird immer mehr Energie und Zeit benötigt, um Umsatz und Ausbeute weiter zu steigern. Für eine Rezyklierung ist mit Einbeziehung von Rohstoff-, Betriebs- und Investitionskosten abzuwägen, bis zu welchem Zeitpunkt eine Rezyklierung des Elektrolyten sinnvoll ist. Dabei ist gesteigerte Ausbeute und Umsatz einem zunehmenden Energieverbrauch und abnehmender Raum-Zeit-Ausbeute gegenüberzustellen. Ab einem bestimmten Zeitpunkt muss der Elektrolyt ausgetauscht bzw. Produkt isoliert und Edukt hinzugegeben werden. Diese Bewertung kann auf Basis der

durchgeführten Versuche nicht direkt getroffen werden. Dennoch können Aspekte wie Trennung von Edukt und Produkt, Elektrolytaufarbeitung und Elektrodenstabilität hinsichtlich eines kontinuierlichen Rezyklierungsprozesses diskutiert werden.

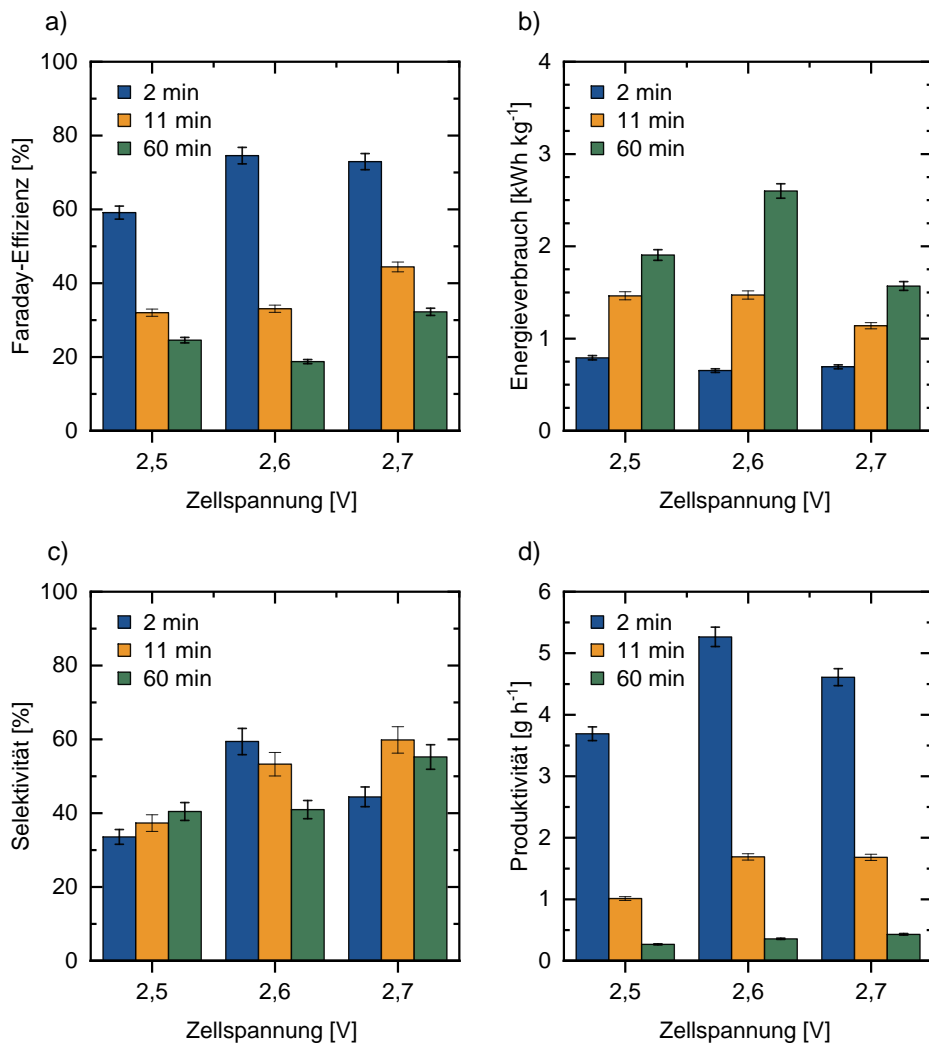


Abbildung 5.7: Erhaltene Ergebnisse für a) Faraday-Effizienz, b) Selektivität, c) Produktivität und d) Energieverbrauch für die elektrochemische Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol im Rezyklierungsbetrieb bei unterschiedlichen Zellspannungen und einer Verweilzeit von 1,07s. Es sind jeweils die Werte der Proben, die nach 2, 11 und 60 Minuten Rezyklierungszeit entnommen wurden, dargestellt.

Da die Reaktionsmischung ein einphasiges System darstellt und Substrat sowie Produkt (und Nebenprodukte) ähnliche Löslichkeit aufweisen, muss die Trennung mit aufwendigeren Methoden (z.B. Chromatographie) durchgeführt werden. Weiterhin ist es möglich, dass zusätzliche Aufbereitungsschritte für das Lösemittel nötig sind. Verunreinigungen oder Nebenprodukte, die sich im Elektrolyten akkumulieren, müssen abgetrennt werden. Durch die Beeinflussung der Diffusion, das Herabsetzen der Leitfähigkeit oder das Blockieren der Elektrode für das elektroaktive Substrat, können diese zum einen den elektrochemischen Prozess stören. Weiterhin kann es auch zu Ladungsverlust durch die Oxidation der Nebenprodukte und Verunreinigungen kommen. Zuletzt stellt auch die zunehmende Bedeckung der BDD-Elektrode ein Hindernis für einen kontinuierlichen Prozess dar. Die

Reduktion der aktiven Elektrodenoberfläche kann lokale Stromdichtespitzen zur Folge haben, an denen Überoxidation des elektroaktiven Substrats oder der Verunreinigungen im Elektrolyt stattfinden kann. Im Folgenden werden daher zwei Aspekte genauer beleuchtet: zum einen wird untersucht, welchen direkten Effekt die Bedeckung und die damit reduzierte Aktivität der Elektrode bei der Rezyklierung hat. Weiterhin wird das Lösemittel HFIP genauer analysiert, um auch diesen Einfluss in der Rezyklierung besser zu verstehen.

5.1.4. Elektrodenbedeckung und Einfluss des Lösemittels innerhalb der Rezyklierung

Elektrodenbedeckung

Um zu untersuchen, ob die Bedeckung der Elektrode bei der Rezyklierung des Elektrolyten der Hauptgrund für die abnehmenden Werte für Energieverbrauch und FE mit der Reaktionszeit ist, wurden zwei Elektrolysen im Rezyklierungsbetrieb durchgeführt. Der erste Ansatz wurde mit einer gereinigten BDD-Anode durchgeführt, wohingegen der gleiche, vorher benutzte und nicht gereinigte Aufbau für den zweiten Rezyklierungsversuch mit frischer Elektrolytlösung verwendet wurde. Die bedeckende Polymerschicht verblieb demnach auf der BDD-Elektrode nach der ersten Rezyklierung. In Abbildung 5.8 ist der Verlauf der Stromdichte gegen die Reaktionszeit dargestellt. In beiden Verläufen ist eine kurzzeitige Spitzenstromdichte zu erkennen, die zunächst abfällt und sich dann langsamer auf einen Wert von 2,8-3,0 mA cm⁻² nach 40 Minuten Reaktionszeit reduziert. Der Verlauf der beiden Kurven ist ähnlich, jedoch unterscheiden sich diese bezüglich der absoluten Stromdichtewerte deutlich voneinander. In der ersten Elektrolyse stieg die Stromdichte schnell auf 24,6 mA cm⁻² an, während in der zweiten Rezyklierung nur ein Maximum von 9,2 mA cm⁻² erreicht wurde. Gleichzeitig ist hier ein deutlich flacherer Abfall der Stromdichtekurve auf den Endwert von 2,8-3,0 mA cm⁻² nach ca. 40 Minuten Reaktionszeit zu beobachten. Basierend auf der Stromdichtekurve der Rezyklierungen können folgende Erkenntnisse diskutiert werden: In beiden Elektrolysen kann der unmittelbare Abfall der Stromdichte nach dem maximalen Wert mit der Bildung der Diffusionsschicht zu Beginn der Elektrolyse-Erklärt werden, wie es auch bei den Versuchen zur Einstellung des stationären Zustands zu beobachten war. Weiterhin lässt der extreme Unterschied der maximalen Stromdichte darauf schließen, dass die Bedeckung der BDD-Elektrode mit einer organischen Schicht einen starken Einfluss auf die Einstellung der Stromdichte bzw. des Zellstroms hat. Die Schicht auf der Elektrode ist im zweiten Ansatz schon zu Beginn vorhanden und reduziert damit die sich maximal einstellende Stromdichte. Basierend auf den Beobachtungen kann angenommen werden, dass die sich im Verlauf der Reaktion ausbildende organische Schicht einen Hauptgrund für die abnehmende Stromdichte bzw. den Zellstrom innerhalb der Rezyklierungsversuche darstellt. Durch den steigenden Widerstand aufgrund der Elektrodenbedeckung stellt sich nach dem ohmschen Gesetz bei gleichbleibender Zellspannung allgemein ein niedrigerer Zellstrom ein. Zusätzlich verringert sich nach Gleichung 2.2 der Strom durch die reduzierte aktive Elektrodenoberfläche. Als weiterer Effekt ist die Verarmung der Substratkonzentration mit steigender Reaktionszeit zu nennen, da auch in der

zweiten Rezyklierung eine flache Stromdichteabnahme beobachtet werden konnte, obwohl sich die organische Schicht auf der Elektrode bereits durch den ersten Rezyklierungsversuch ausgebildet hat.

Aus dem Vergleich der Stromdichte- und Umsatzkurve ist wieder eine Korrelation zu erkennen, wobei eine hohe Stromdichte einen großen Umsatz zur Folge hat, da mehr Ladung in gleicher Verweilzeit übertragen werden kann. Nach zwei Minuten wurde in der ersten Rezyklierung schon ein Umsatz von 24 % erreicht, wohingegen 16,5 % im zweiten Versuch umgesetzt wurden. Weiterhin ist in Abbildung 5.8 eine steilere Umsatzkurve zu sehen und nach 40 Minuten Reaktionszeit lag der Gesamtumsatz bei 86 % respektive 67 %. Ein ähnlicher Verlauf ist für die Ausbeute zu erkennen. Mit steilerem Anstieg aber dann flacherem Verlauf in der ersten Elektrolyse, treffen sich die Kurven nach 30 Minuten Reaktionszeit und es konnten Ausbeuten von 46 % (erster Versuch) und sogar 54 % erzeugt werden. Demnach wurde in beiden Versuchen eine höhere Ausbeute erhalten, als in der vorangegangenen Versuchsreihe bei 2,6 V. Ein möglicher Grund könnte in der steileren Umsatzkurve liegen, sodass aufgrund der schnell verringerten Konzentration des elektroaktiven Substrats die Wahrscheinlichkeit der Reaktion des Naphthyloxy-Radikals mit 2-Naphthol reduziert ist.

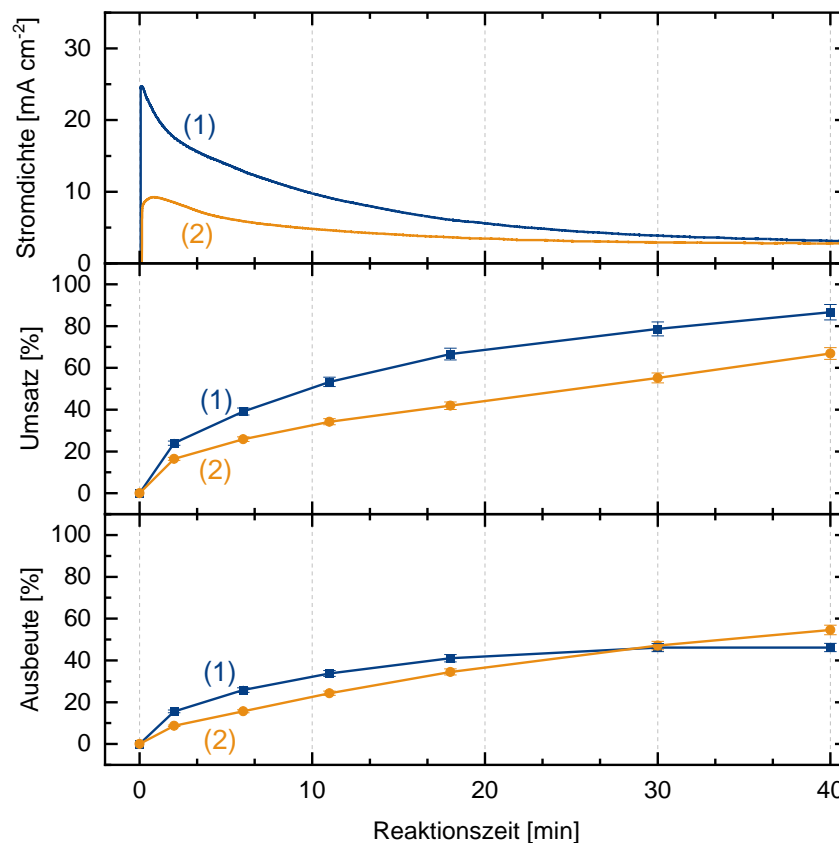


Abbildung 5.8: Auftragung von Stromdichte (oben), Umsatz (mitte) und Ausbeute (unten) gegen die Reaktionszeit für die Elektrolyse von 2-Naphthol im Rezyklierungsbetrieb mit einer Zellspannungen von 2,6 V und Verweilzeit von 1,07 s. Die blauen Kurven (1) zeigen die Ergebnisse für die erste Elektrolyse und die gelben Kurven (2) stellen die Ergebnisse der zweiten Elektrolyse im Rezyklierungsbetrieb dar.

Tabelle 5.1: Übersicht der berechneten Ergebnisse der ersten und zweiten Elektrolyse nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Parameter	Elektrolyse 1			Elektrolyse 2		
	2 min	11 min	40 min	2 min	11 min	40 min
FE [%]	76 ± 2	43 ± 1	30 ± 1	103 ± 3	67 ± 2	64 ± 2
Selektivität [%]	65 ± 4	63 ± 4	53 ± 3	53 ± 3	71 ± 4	82 ± 5
Energieverbrauch [kWh kg ⁻¹]	0,63 ± 0,02	1,14 ± 0,03	1,61 ± 0,05	0,47 ± 0,01	0,72 ± 0,02	0,76 ± 0,02
Produktivität [g h ⁻¹]	4,4 ± 0,1	1,72 ± 0,05	0,65 ± 0,02	2,43 ± 0,07	1,23 ± 0,04	0,76 ± 0,02

Es kann festgehalten werden, dass es zu Beginn eines Rezyklierungsversuchs mit einer sauberen BDD-Elektrode relativ schnell zu einer Bedeckung der Elektrode mit einer organischen Schicht kommt. Diese scheint der Hauptgrund für die schnelle Reduktion der Stromdichte in den ersten 10-15 Minuten der Elektrolyse zu sein. Weiterhin sinkt die Stromdichte im Verlauf der Reaktion durch die Verarmung des elektroaktiven Substrats im Elektrolyten. Generell konnte in allen Rezyklierungsversuchen eine gute Korrelation zwischen Stromdichteverlauf und Umsatzkurve beobachtet werden. Für die erhaltene Ausbeute konnte diese Korrelation nicht erkannt werden, jedoch wurde durch die zwei aufeinanderfolgenden Elektrolysen gezeigt, dass sich die Bedeckung der Elektrode wenig auf die Produktbildung bzw. Selektivität auswirkt. Nach 40 Minuten Reaktionszeit wurde für die zweite Elektrolyse eine Gesamtselektivität von 82 % gegenüber 53 % im ersten Durchlauf erhalten. Weiterhin konnten bessere FE und ein niedrigerer Energieverbrauch nach 40 Minuten Reaktionszeit erhalten werden. Die Produktivität unterschied sich aufgrund der ähnlichen Ausbeute nur gering. Folglich zeigte sich, dass die Bedeckung der Elektrode mit einer organischen Schicht für die schnellere Abnahme und ein geringeres Maximum der Stromdichte bzw. des Zellstroms verantwortlich ist. Dennoch konnten dabei hohe Ausbeuten und Umsätze erzielt werden. Warum sich auf der BDD-Elektrode im Rezyklierungsbetrieb innerhalb der ersten Minuten eine organische Schicht abscheidet, ist bisher nicht ganz klar. Dazu wird der Einfluss des Lösemittels im Folgenden genauer untersucht.

Einfluss des Lösemittels

Neben der Elektrodenbedeckung wurde auch das Lösemittel genauer analysiert. Dazu wurde die Elektrolyse mit zwei verschiedenen Ansätzen durchgeführt, wobei der Elektrolyt einfach aus einem Vorlagenbehälter durch den ECMR gefördert wurde. Zum einen wurde dabei frisches HFIP als Lösemittel verwendet und zum anderen HFIP, aus einer vorherigen Elektrolyse, welches über einen Rotationsverdampfer wiedergewonnen wurde. Deutlich zu sehen ist der unterschiedliche Stromdichteverlauf der beiden Ansätze in Abbildung 5.9. Während ein starker Abfall der Stromdichte für den Versuch mit redestilliertem HFIP zu erkennen ist, reduziert sich die Stromdichte mit frischem HFIP nur geringfügig und flacht dann ab. Folglich wurden auch ein höherer Umsatz und höhere Ausbeute mit frischem HFIP erhalten. Es konnte somit gezeigt

werden, dass die einfache Destillation von genutztem HFIP über einen Rotationsverdampfer nicht ausreicht, um dieses in einer Elektrolyse wiederverwenden zu können.

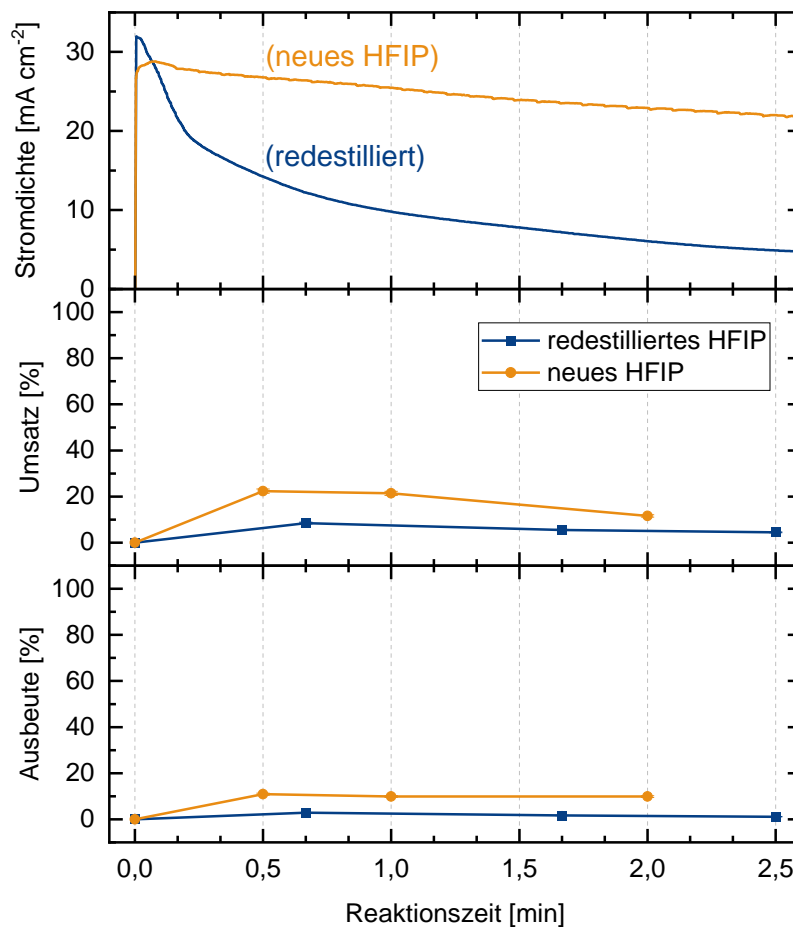


Abbildung 5.9: Auftragung von Stromdichte (oben), Umsatz (mitte) und Ausbeute (unten) gegen die Reaktionszeit für die Elektrolyse von 2-Naphthol mit einer Zellspannungen von 2,7 V und Verweilzeit von 1,07 s. Die blauen Kurven zeigen die Ergebnisse der Elektrolyse mit redestilliertem HFIP, die gelben Kurven die Ergebnisse mit frischem HFIP. Die jeweiligen Lösungen wurden aus dem Vorlagebehälter einfach durch den ECMR gefördert.

Zudem wurden ¹H-NMR Spektren von beiden HFIP Proben gemessen (siehe Abbildung 5.10). Das NMR Spektrum von frischem HFIP ist vergleichbar mit Daten aus der Literatur, wobei das Dublett bei 3,32 ppm dem Hydroxyl-Proton und das Multiplett bei 4,40 ppm dem Proton am sekundären Kohlenstoff-Atom zugeordnet werden kann.^[117] Das Multiplett ist auch im NMR Spektrum des redestillierten HFIP bei 4,3 ppm zu erkennen. Zusätzlich jedoch ist ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 3,87 ppm sichtbar und das Dublett ist deutlich in das Hochfeld verschoben (1,18 ppm). Das Singulett im Spektrum des redestillierten HFIP kann von Wasser herrühren. Typische chemische Verschiebungen von Wasser in deuteriertem Chloroform liegen bei ca. 1,56 ppm^[118], jedoch kann mit steigendem Anteil an Wasserverunreinigung in organischen Lösemitteln eine Verschiebung in Richtung Tieffeld beobachtet werden.^[119] Unter der Annahme, dass Wasser als Verunreinigung in HFIP vorliegt, könnte dieses auch die Verschiebung des Dubletts erklären. Durch die Wechselwirkung von Wassermolekülen mit der Hydroxylgruppe über Wasserstoffbrückenbindungen, kann die Elektronendichte am Hydroxyl-Proton erhöht werden, weshalb eine Verschiebung ins Hochfeld

zu beobachten ist. Durch die einfache Destillation kann HFIP somit nicht für eine Wiederverwendung zurückgewonnen werden. Die Zugabe eines Trocknungsmittels (z.B. Phosphorpentoxid) wäre denkbar, um das Lösemittel wieder sauber und trocken zu erhalten. Für die Elektrolyse mit redestilliertem HFIP ist es denkbar, dass Hydroxyl-Radikale an der BDD-Elektrode generiert werden, die radikalische Reaktionen mit dem elektroaktiven Substrat eingehen können. Als Folge kann es vermehrt zur Abscheidung der organischen Schicht auf der Elektrodenoberfläche kommen, wodurch sich die Stromdichte schnell reduziert. Der gemessene Umsatz nach der ersten Probenentnahme mit redestilliertem HFIP ist zwar mit 8,4 % gering, jedoch ist dieser auch wenig selektiv (33,6 %) hinsichtlich der Bildung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol. Der Versuch lässt zwar schlussendlich keine eindeutige Aussage zu, gibt jedoch einen Hinweis darauf, dass es während der Rezyklierung zur Akkumulation von Nebenprodukten oder Verunreinigungen im Elektrolyten kommen kann, welche die Elektrolyse negativ beeinflussen. Neben der Herausforderung, das Produkt im kontinuierlichen Betrieb zu isolieren, müsste somit ein zusätzlicher Schritt zur Rückgewinnung und Aufarbeitung des Lösemittels integriert werden, bevor dieses mit frischem Substrat versetzt und wieder durch die elektrochemische Zelle gefördert werden kann. Die Synthese eignet sich somit unter diesen Voraussetzungen nicht, für die einfache und schnelle Überführung in eine kontinuierlich betriebene Pilotanlage.

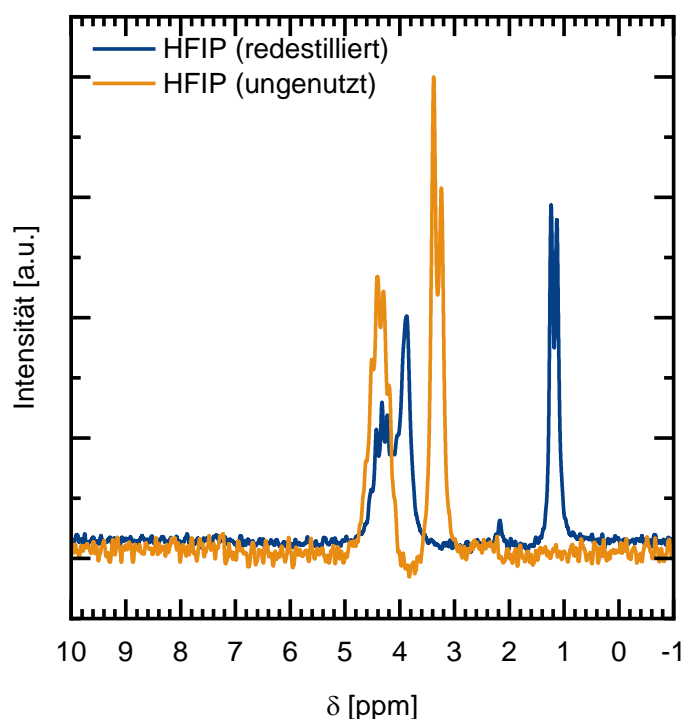


Abbildung 5.10: ¹H-NMR Spektrum von frischem ungenutztem HFIP und redestilliertem HFIP in CDCl₃ (gemessen auf einem Benchtop NMR mit 60 MHz).

5.2. Kolbe-Elektrolyse

Als zweite elektrochemische Reaktion zur Evaluierung des Reaktorkonzepts wurde die Kolbe-Elektrolyse ausgewählt. Diese wurde zunächst für einen einfachen Zelldurchlauf analysiert.

5.2.1. Experimentelles Setup und Modellsubstanz

Elektrolyse mit zwei elektrochemischen Zellen im Parallelbetrieb

Zunächst wurden einige Screening-Versuche mit unterschiedlichen n-Fettsäuren mittlerer Kettenlänge durchgeführt (C8-C12), um die Modellsubstanz für die Kolbe-Elektrolyse auszuwählen. Diese kommen in der Natur vor und können weiterhin über die Carboxylat-Plattform aus Biomasse gewonnen werden und stellen somit nachhaltige Ausgangssubstanzen dar. Dabei war es wichtig, dass die Fettsäure eine genügend hohe Löslichkeit in alkalisch wässriger Lösung aufweist, um ausreichend konzentrierte Start-Lösungen ($\geq 0,5$ M) zu erhalten, die eine gute Kolbe-Selektivität ermöglichen. Weiterhin war eine relativ schnelle und deutlich sichtbare Phasentrennung der Reaktionsmischung nach der Elektrolyse ein Kriterium. Dies ermöglicht die unkomplizierte Isolierung der organischen Produkte und die Wiederverwendung der wässrigen Elektrolytlösung in einer kontinuierlich betriebenen Elektrolyse. Hierzu wurde die Phasentrennung der Reaktionsmischung nach der Elektrolyse beobachtet. Für n-Dodecansäure z.B. war klar ersichtlich, dass sich die Reaktionsmischung durch die Elektrolyse und die starke Gasentwicklung stark entmischt. Dabei fiel das Dodecanoat-Anion aus und setzte sich auf der Reaktionslösung oben ab. Für die Elektrolyse von Fettsäuren verkürzter Kettenlänge (C8, C9) konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Für beide Ansätze konnte eine trübe wässrige Phase und eine sich absetzende organische Phase erhalten werden. Mit n-Octansäure bildete sich diese allerdings nach wenigen Minuten gut sichtbar aus, während sich mit n-Nonansäure als Substrat erst nach etwa einer Stunde eine organische Phase ausbildete. Zusätzlich bildete sich der Schaum, der durch die Tensideigenschaften der Carboxylate und die großen Mengen an Gas (CO_2 , H_2) während der Elektrolyse entsteht, deutlich schneller zurück. Aufgrund der Kriterien wurde daher n-Octansäure als Modellsubstanz für alle weiteren Versuche ausgewählt.

Für eine erste Orientierung und einen Leistungstest des Reaktors wurde die Elektrolyse von n-Octansäure in Wasser (1,0 M Säure; 1,5 M KOH) in zwei parallel betriebenen Elektrolysezellen des ECMR ELMIFLEX durchgeführt. Dabei wurden die mit Platin beschichteten mikrostrukturierten Elektroden als Anoden und eine planare, beidseitig mit Nickel beschichtete Edelstahlelektrode als Kathode verwendet. Stromdichte und Verweilzeit wurden simultan angepasst, sodass immer ein Faraday-Äquivalent (FÄq) an Ladung bezogen auf die einfache Oxidation von n-Octansäure pro Verweilzeit angewandt wurden. In Abbildung 5.11 sind Umsatz sowie Selektivität und FE für Kolbe-Produkte in Abhängigkeit von Verweilzeit und Stromdichte aufgetragen. Es wurde eine sehr hohe Selektivität (92-93 %) für die Bildung der Kolbe-Produkte Tetradecan, Heptan und 1-Hepten über die gesamte Versuchsreihe erhalten. Als Grund kann die Platinoberfläche der Anode und die hohe Carboxylatkonzentration

angenommen werden. Auch Umsatz und FE zeigen mit 79-80 % bzw. 73-74 % gute und konstante Werte innerhalb der ersten fünf Datenpunkte. Ab einer Stromdichte von ca. $1,1 \text{ A cm}^{-2}$ ($1,3 \text{ s}$ Verweilzeit) sinken beide Werte jedoch etwas ab bis auf 75 % Umsatz und 70 % FE für den letzten Datenpunkt. Zum einen könnte diese Beobachtung mit einer Stofftransportlimitierung begründet werden. Durch die steigende Stromdichte vergrößert sich der Diffusionswiderstand. Eine Erhöhung des Stofftransports durch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit kann diesen Effekt zum Teil kompensieren. Der Anstieg des Diffusionswiderstands ist jedoch im Gegensatz zur Strömungsgeschwindigkeit nicht linear, weshalb angenommen werden kann, dass sich eine Diffusionslimitierung einstellt, die den Umsatz innerhalb der Verweilzeit reduziert. Weiterhin kann auch die Kinetik der Oxidation im Vergleich zum erhöhten Stofftransport eine Begründung sein. Dies ist nicht auszuschließen, erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, da der Oxidationsprozess hauptsächlich Stofftransport kontrolliert ist.^[120] Die gesamte Betrachtung ist allerdings sehr vereinfacht, da die Diffusionsschicht in diesem Fall als homogene Schicht auf der Elektrodenoberfläche angenommen wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Gasblasen, die sich während der Reaktion durch die Entstehung von CO_2 und H_2 bilden, den Diffusionsfilm beeinflussen und diesen ständig aufbrechen. Dadurch ergibt sich ein komplexeres System, das die einfache Interpretation nur limitiert ermöglicht.

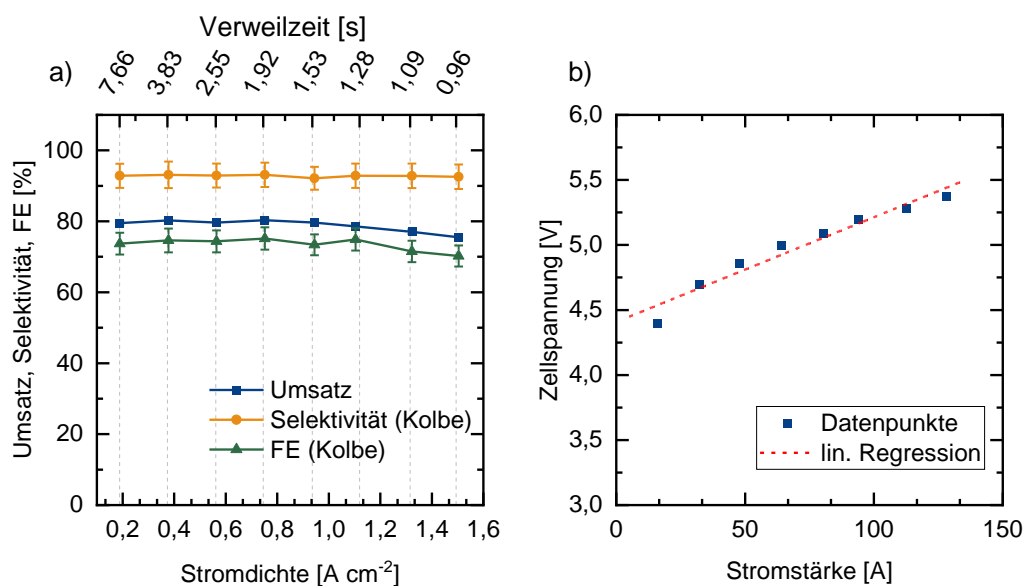


Abbildung 5.11: a) Umsatz (blau), Selektivität (gelb) und FE (grün) für Kolbe-Produkte in Abhängigkeit der Stromdichte (untere Abszisse) und Verweilzeit (obere Abszisse). Verweilzeit und Stromdichte wurden jeweils gleichzeitig angepasst, sodass immer 1 Faraday-Äquivalent an Ladung in der Verweilzeit bezogen auf die Menge an n-Octansäure angewandt wurden. b) Auftragung der Zellspannung gegen den Gesamtstrom mit linearer Regression.

Weiterhin könnten die Gasblasen, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen, einen zusätzlichen Widerstand darstellen und die Elektrodenoberfläche für den Elektrolyten blockieren. Es kann daher vermutet werden, dass hauptsächlich die zunehmende Gasmenge bei hohen Stromdichten den abnehmenden Umsatz verursacht.

Zudem erhöhen Gasblasen den Gesamtwiderstand der Zelle, was in Ausschnitten der Spannungskurven in Abbildung 5.12 dargestellt ist. Dabei sind Spannungsspitzen in regelmäßigen Abständen zueinander zu erkennen, die das Bilden und das Desorbieren der Gasblasen von der Elektrodenoberfläche anzeigen könnten. Die Spannungsspitzen treten mit steigender Stromdichte und Flussrate in immer engeren Abständen auf und durch eine Fourier-Transformation wird auch mathematisch sichtbar, dass die Frequenz der Spannungsmuster mit steigender Flussrate und Stromdichte ansteigt. Neben der Frequenzsteigerung der Gasbildung und Desorption steigt auch die Zellspannung der Elektrolyse mit steigender Stromdichte an. Aus der Auftragung dieser gegen den Gesamtstrom der Zelle kann eine relativ lineare Abhängigkeit erhalten werden. Dies lässt, allgemein betrachtet, eine geringe Sensitivität der zunehmenden Gasmenge im System auf den Gesamtwiderstand der Zelle vermuten. Mittels linearer Regression kann ein ohmscher Widerstand von 4,41 V als Achsenabschnitt erhalten werden. Jedoch werden hier lokale Effekte nicht berücksichtigt, weshalb diese Abhängigkeit nur als Orientierung zu betrachten ist.^[78] Dennoch zeigt sich, dass der ECMR durch die Mikrostruktur und die Bauweise größere Gasmengen, die während der Elektrolyse entstehen, mit entsprechen hoher Flussrate gut kompensieren kann. Daher war auch nur eine geringe Abnahme im Umsatz bei steigender Stromdichte und Flussrate zu beobachten. Da in den Versuchen immer zwei Parameter zur gleichen Zeit verändert wurden, kann keine eindeutige Abhängigkeit von Stromdichte oder Verweilzeit herausgefunden werden. Allerdings wurde mit der Versuchsreihe die Robustheit des ECMR und insbesondere der Elektrodenmaterialien untersucht. Dabei konnte zum einen gezeigt werden, dass mit dem Reaktor sowohl hohe (industriell relevante) Stromdichten als auch sehr geringe Verweilzeiten realisierbar sind. Für eine bessere Bewertung sind hierzu jedoch längere Versuche durchzuführen, um insbesondere die Temperaturkontrolle der Elektroden durch den integrierten Wärmetauscher bei hohen Stromdichten zu beurteilen.

Auch bezüglich der Stromversorgung von parallelen Zellen konnten durch diese ersten Versuche wichtige Erkenntnisse erhalten werden. Nach der Elektrolyse wurde der Reaktor demontiert und auf den Nickel-Kathoden waren dunkle Bereiche zu sehen. Diese traten verstärkt am Ende der Elektroden auf, an der sich aufgrund der größeren Gasmenge am Ende des Reaktionskanals lokale Stromdichteschwankungen ergeben, die zu solchen Effekten führen können. Eine genauere Diskussion dieser Beobachtung erfolgt in Abschnitt 5.2.6. Die dunkleren Bereiche unterschieden sich nicht nur durch die Lage auf der Elektrode, auch traten diese in verschieden starken Ausprägungen auf den jeweiligen Seiten der Elektrode auf. Daher kann angenommen werden, dass sich der Strom nicht gleichmäßig auf die beiden parallelen Zellen aufgeteilt hat. Durch geringe Rauigkeitsunterschiede zwischen den Elektroden oder leicht abweichende Flussraten in den Zellen, können sich andere Zellwiderstände einstellen und der Strom verteilt sich ungleichmäßig entsprechend der Widerstände. Folglich ist es in weiteren Versuchen nötig, den Strom in jeder Zelle mit einem separaten Netzgerät einzustellen, damit sich dieser nicht willkürlich entsprechend der Widerstände einstellt (siehe Abbildung 5.13).

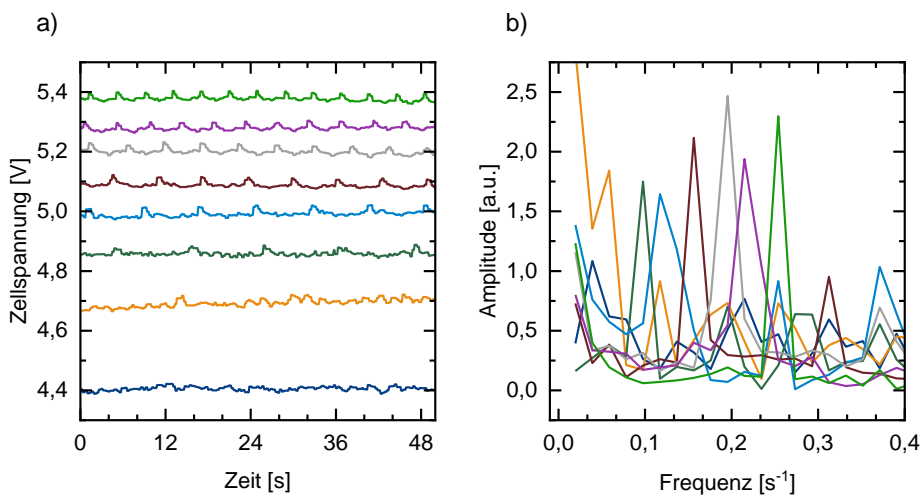
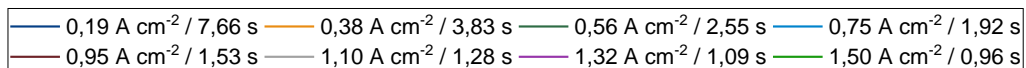


Abbildung 5.12: a) Ausschnitt der Zellspannung gegen die Zeit bei der Elektrolyse mit unterschiedlichen Stromdichten und Verweilzeiten (siehe Legende). b) Auftragung der Amplitude gegen die Frequenz nach Fourier-Transformation der Spannungskurven.

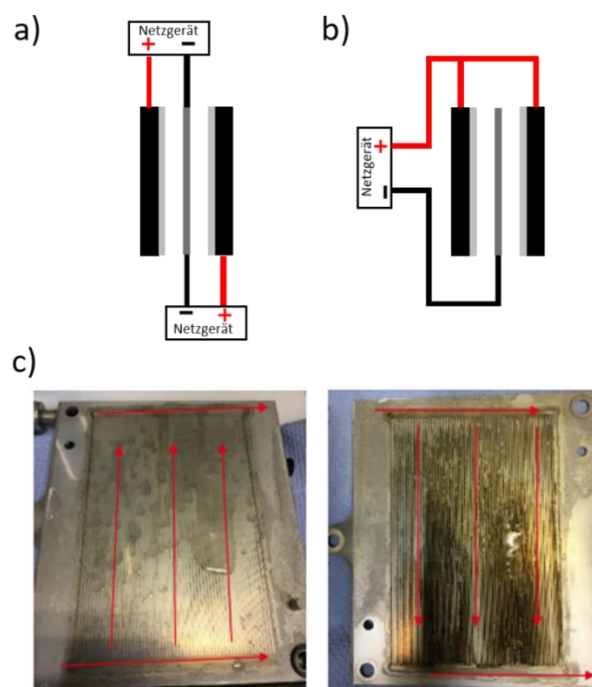


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der Stromversorgung von zwei parallel betriebenen Elektrolysezelle mit a) einem Netzgerät pro Zelle und b) einem Netzgerät für beide Zellen. c) Foto der beiden Seiten der Nickel-Elektrode mit eingezeichneter Flussrichtung des Elektrolyten.

Konzentrationsverhältnis von Fettsäure und Kaliumhydroxid

Nach der Wahl der Modellsubstanz wurden Vorversuche zum pH-Wert der Elektrolytlösung durchgeführt, wobei Startlösungen mit pH-Wert von 12,5 und 13,5 einfach durch den ECMR gefördert wurden. Gemessener Umsatz und Kolbe-Selektivität in Abhängigkeit der Reaktionszeit sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Über einen Reaktionszeitraum von 70 Minuten konnten stabile Ergebnisse erhalten werden. Hohe Kolbe-Selektivität (> 90 %) und

Umsätze im Bereich von 60 % waren in beiden Versuchen zu erreichen. Allerdings ist eine leichte Tendenz hin zu besseren Ergebnissen für den Elektrolyten mit höherem pH-Wert zu erkennen. Ein Grund könnte eine etwas bessere Löslichkeit der Fettsäure im basischeren Elektrolyten sein. Weiterhin ist es möglich, dass sich durch den höheren pH-Wert eine geringere pH-Differenz zwischen Elektrolytlösung und dem lokalen pH-Wert an der Elektrodenoberfläche ergibt, der etwas geringer ist als im *bulk*-Elektrolyten. Dadurch kann sich eine stabilere Carboxylat-Schicht auf der Platin-Anode ausbilden die einen besseren Umsatz ermöglicht. Zudem trägt eine erhöhte Hydroxidionen Konzentration zu einer Verringerung der Esterbildung bei und erhöht die Leitfähigkeit sowie Polarität des Elektrolyten. Letztere wirkt sich auf eine verbesserte Phasentrennung nach der Elektrolyse aus, die aus praktischer Sicht wichtig für einen kontinuierlichen Betrieb ist. Die gesteigerte Leitfähigkeit reduziert die Zellspannung bei gleicher Stromdichte und verringert somit den Energieverbrauch während der Elektrolyse. Der höhere pH-Wert wirkte sich somit positiv auf die Kolbe-Elektrolyse aus, weshalb in weiteren Versuchen für die Startlösung ein pH-Wert von 13,5 bei einer 1,0 M n-Octansäure-Konzentration angestrebt wurde. Zusammen mit den vorherigen Versuchen steht somit das experimentelle Setup für die systematische Variation von Prozessparametern.

Tabelle 5.2: Übersicht der Selektivität für Kolbe-Produkte, Umsätze und Zellspannung in Abhängigkeit der Elektrolysedauer bei unterschiedlichen pH-Werten.

Parameter	pH	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min	70 min
Selektivität [%]	13,5	94 ± 3	94 ± 3	94 ± 3	94 ± 3	93 ± 3	93 ± 3	94 ± 3
	12,5	92 ± 3	92 ± 3	92 ± 3	92 ± 3	92 ± 3	92 ± 3	92 ± 3
Umsatz [%]	13,5	61 ± 3	62 ± 3	61 ± 3	60 ± 3	61 ± 3	60 ± 3	61 ± 3
	12,5	57 ± 3	58 ± 3	57 ± 3	59 ± 3	59 ± 3	59 ± 3	56 ± 3
Spannung [V]	13,5	4,8 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,8 ± 0,2	4,8 ± 0,2
	12,5	5,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2

5.2.2. Variation der Stromdichte

Als erster Teil der systematischen Parametervariation wurde der Einfluss der Stromdichte bei konstanter Verweilzeit (2,55 s) untersucht. In Abbildung 5.14 sind die erhaltenen Ergebnisse gegen die Stromdichte aufgetragen. Daraus wird ersichtlich, dass die maximale Selektivität für Tetradecan (82,2 %) bei einer Stromdichte von 0,48 A cm⁻² erzielt wurde. Heptan und 1-Hepten, die über die Disproportionierung von zwei Alkylradikalen entstehen, wurden mit Ausnahme der geringsten Stromdichte mit einer konstanten Selektivität von 14 % erhalten. Hinsichtlich Kolbe-Selektivität aus Rekombination und Disproportionierung, konnte für die Stromdichten von 0,28 A cm⁻² und 0,48 A cm⁻² maximale Selektivität (92,7 % und 96,4 %) erhalten werden. Gleichzeitig wurden hier die geringsten Mengen an Heptanal detektiert, wobei in der Elektrolyse mit 0,48 A cm⁻² sogar kein Heptanal Anteil nachgewiesen wurde. Allgemein wird bei niedrigen Stromdichten (< 0,25 A cm⁻²) die Bildung eines Carbokations begünstigt. Bei sehr hohen Stromdichten in Kombination mit moderaten Flussraten kann es jedoch auch

zur Weiteroxidation des Alkylradikals kommen. Durch den erhöhten Umsatz entstehen größere Mengen an Gas, da pro umgesetztem Mol Carbonsäure 1,5 Mol Gas in Form von CO_2 und H_2 freierwerden. Die Gasblasen bedecken die Elektrode teilweise und reduzieren so die aktive Oberfläche. Folglich können sich in Bereichen mit Elektrolytkontakt lokale Stromdichtespitzen einstellen, die in einer Überoxidation des Carboxylats hin zum Carbokation resultieren.^[121] Aus diesem Grund muss die Verweilzeit bei sehr hohen Stromdichten entsprechend angepasst werden. Generell wurde bei allen Stromdichten jedoch hohe Kolbe-Selektivität ($> 91\%$) erhalten und es konnte gezeigt werden, dass eine selektive Kolbe Reaktion auch in basischem Elektrolyten stattfindet. Neben Heptanal wurden geringe Mengen an (verzweigtem) Hepten, ausgehend von der β -H-Eliminierung, und Ester als Nebenprodukte erhalten. 1-Heptanol war nur als minimaler Peak im Chromatogramm zu finden und wurde daher vernachlässigt. Während der Elektrolyse gebildetes 1-Heptanol wurde demnach direkt zum Aldehyd weiteroxidiert und als Heptanal detektiert. Über den untersuchten Stromdichtebereich konnte somit eine hohe Kolbe-Selektivität erhalten werden. Diese Beobachtung ist im Einklang mit Literaturdaten und lässt vermuten, dass die Platin-Elektrodenoberfläche sowie die hohe Fettsäurekonzentration im Elektrolyten zu einer entsprechenden Selektivität führen. Durch eine hohe Stromdichte konnte die Selektivität weiter gesteigert werden.

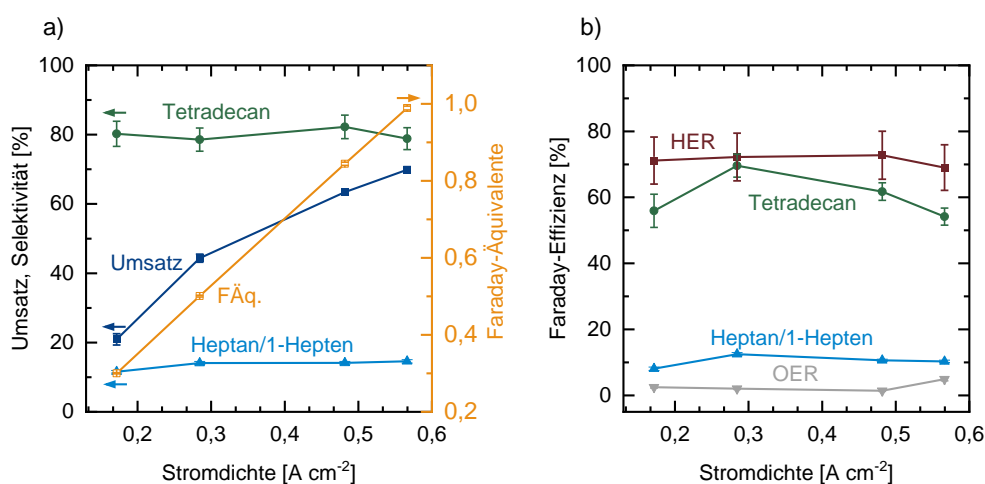


Abbildung 5.14: a) Umsatz, Faraday-Äquivalente und Selektivität von Tetradecan und Heptan/1-Hepten sowie b) Faraday-Effizienz von Tetradecan, Heptan/1-Hepten, Sauerstoffstehungsreaktion (OER) und Wasserstoffstehungsreaktion (HER) in Abhängigkeit der Stromdichte. Die Elektrolyse wurde mit zwei parallelen Zellen durchgeführt (Aufbau: ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES).

Da die Verweilzeit bei der Stromdichteanpassung konstant gehalten wurde, stieg die Menge an übertragener Ladung und damit die Menge an eingesetzten Faraday-Äquivalenten bezogen auf die einfache Oxidation der Fettsäure innerhalb der Verweilzeit an. Dieser Anstieg korrelierte mit dem wachsenden Umsatz bei steigender Stromdichte. Zwischen den ersten beiden Datenpunkten ($0,17 \text{ A cm}^{-2}$ und $0,28 \text{ A cm}^{-2}$) konnte sogar eine fast identische Steigung für die FÄq.- und die Umsatzkurve erhalten werden. Danach flacht letztere allerdings etwas ab und steigt nicht mehr parallel zum FÄq.-Verlauf, sodass am Ende ein maximaler Umsatz von 69,9 % für eine Verweilzeit von 2,55 s erhalten wurde. Mit steigender Zahl an zur Verfügung gestellten Elektronen steigt nach Faraday neben dem Umsatz auch die Menge an gebildetem Gas. Dieses

vergrößert wie oben beschrieben den Widerstand in der Zelle und kann die Elektrodenoberfläche blockieren, weshalb evtl. kein vollständiger Umsatz innerhalb der Verweilzeit erreicht wurde.

Neben der chemischen Selektivität ist auch die Selektivität der Elektronen wichtig zur Bewertung der Elektrolyse. Diese wird durch die Faraday-Effizienz ausgedrückt. Die beste Effizienz zur Bildung der Kolbe-Produkte wurde bei einer Stromdichte von $0,28 \text{ A cm}^{-2}$ erhalten. Aus 69,6 % FE für Tetradecan und 12,5 % FE für die Disproportionierungsprodukte kann eine gesamte FE für Kolbe von 82,1 % erhalten werden. Bei einer Stromdichte von $0,48 \text{ A cm}^{-2}$ reduzierte sich dieser Wert auf ca. 72 % und erreichte für die sehr hohe und niedrige Stromdichte nur ca. 64 %. Als Gründe hierfür können wie oben beschrieben ähnliche Effekte diskutiert werden. Die reduzierte FE bei niedrigen Stromdichten kann mit der generell reduzierten Kolbe-Selektivität bei Stromdichten $< 0,25 \text{ A cm}^{-2}$ erklärt werden. Im Gegensatz dazu kann bei einer hohen Stromdichte und folglich großen Umsätzen innerhalb der Verweilzeit im ECMR die zunehmende Gasmenge eine Rolle spielen. Zum einen durch Selektivitätseinbußen in Folge der Stromdichtespitzen die vermehrt auftreten können, zum anderen ist es denkbar, dass durch den gesteigerten Umsatz und die daraus resultierenden Gasblasen die Ausbildung der Carboxylatschicht auf der Platin-Elektrodenoberfläche negativ beeinflusst wird. Diese verhindert die Oxidation des Lösemittels, was an der geringen FE für die Sauerstoffentstehungsreaktion (OER) ersichtlich wird. Für die höchste Stromdichte innerhalb der Versuchsreihe wurde jedoch eine Verdopplung der FE für OER erhalten, was ein Hinweis auf eine unzureichende Carboxylatschicht auf der Platin-Elektrodenoberfläche darstellt. Zusätzlich ist wahrscheinlich, dass mit zunehmender Zellspannung (5,2V) bei $0,57 \text{ A cm}^{-2}$ auch die Sauerstoffüberspannung an der Pt-Anode erreicht wird, die benötigt wird, damit die OER stattfinden kann.

Tabelle 5.3: Selektivität und Faraday-Effizienz der Nebenprodukte (Nicht-Kolbe) in Abhängigkeit der Stromdichte. Die Elektrolyse wurde mit zwei parallelen Zellen durchgeführt (Aufbau: ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES).

Parameter	Selektivität [%]			Faraday-Effizienz [%]		
	Heptanal	Hepten	Ester	Heptanal	Hepten3	Ester
$j / \text{A cm}^{-2}$						
0,17	$3,6 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	10 ± 1	$3,5 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,2$
0,28	$2,6 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$	$9 \pm 1,3$	$5,2 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,1$
0,48	-	$2,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	-	$3,3 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,1$
0,57	$3,7 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,1$	11 ± 1	$4,3 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,1$

Die gesamte anodische FE, bei der alle Produkte und Nebenprodukte sowie die OER betrachtet werden, zeigte bei allen untersuchten Stromdichten eine gute Übereinstimmung mit der kathodischen FE (Wasserstoffentstehungsreaktion (HER)). Jedoch konnte nicht die gesamte eingesetzte Ladungsmenge einem elektrochemischen Prozess, sowohl auf Kathoden- als auch Anodenseite, direkt zugeordnet werden. Ein möglicher Grund, der hier in Betracht gezogen werden kann, ist die Ausbildung eines Redox-Shuttles. Dabei ist es denkbar, dass an der

Kathode gebildeter Wasserstoff an der Anode wieder zu Protonen oxidiert wird, bevor das Gas aus der elektrochemischen Zelle gespült wird. Durch eine einfache Protonenbilanz basierend auf der Veränderung des pH-Wertes, kann dieser Prozess jedoch nicht verifiziert werden. Denn, neben der Beeinflussung durch die organischen Komponenten im System, führt auch die Reaktion von gebildetem CO₂ mit Hydroxidionen im Elektrolyten zu einer Veränderung des pH-Wertes. Um diese Hypothese genauer zu analysieren, wurde die Elektrolyse auch in einer geteilten Zelle durchgeführt (siehe Abschnitt 5.2.5).

5.2.3. Variation der Verweilzeit

Weiterhin wurde die Verweilzeit bei fester Stromdichte von 0,28 A cm⁻² bzw. 0,48 A cm⁻² durch die Anpassung der Flussrate (5-40 mL min⁻¹) variiert. Für beide Stromdichten wurde mit steigender Verweilzeit ein größerer Umsatz erreicht, der mit der Zunahme der Faraday-Äquivalente korreliert (siehe Abbildung 5.15). In beiden Fällen wurde dabei ein maximaler Umsatz von ca. 75 % innerhalb der Verweilzeit erhalten. Bezüglich der Selektivität ist ein gegenläufiger Trend zu beobachten. Zwar wurde über alle Verweilzeiten sehr hohe Kolbe-Selektivität (> 91 %) erhalten, jedoch konnte eine Selektivitätszunahme in Richtung verkürzter Verweilzeit beobachtet werden mit maximal 96,5 % (0,28 A cm⁻²) und 93,6 % (0,48 A cm⁻²). Als möglicher Grund für die Reduktion der Selektivität bei hoher Verweilzeit und damit niedriger Flussrate kann hier der verringerte Massentransfer diskutiert werden. Dadurch ist es möglich, dass die adsorbierten Alkylradikale in einem zweiten Oxidationsschritt zum Carbokation weiteroxidiert werden, bevor eine Rekombination oder Disproportionierung stattfinden kann. Dieser Effekt zeigt sich gut an der steigenden Selektivität für Heptanal mit sinkender Flussrate (siehe Tabelle 5.4 und Tabelle 5.5). Trotzdem wurde auch hier über den untersuchten Verweilzeitbereich hohe Kolbe-Selektivität erhalten und es ist anzunehmen, dass die Platin-Elektrodenoberfläche sowie eine hohe Konzentration an Fettsäure im Elektrolyten eine gute generelle Kolbe-Selektivität bewirken. Mit der Einstellung einer höheren Stromdichte und einer geringen Verweilzeit kann die Selektivität weiter optimiert werden. Obgleich der ähnlichen Selektivität im untersuchten Bereich ist es dennoch sinnvoll, geringe Verweilzeiten zu bevorzugen. Zwar ist der Umsatz innerhalb der Verweilzeit hier reduziert, aber hinsichtlich eines kontinuierlichen Prozesses kann aufgrund der erhöhten Flussrate eine höhere Produktivität erhalten werden. Mit Ausnahme eines lokalen Maximums bei einer Verweilzeit von 2,55 s und 0,28 A cm⁻² (0,42 mol h⁻¹), das aufgrund eines höheren Umsatzes erreicht wurde, konnte jeweils maximale Produktivität von 0,39 mol h⁻¹ und 0,65 mol h⁻¹ bei der kürzesten Verweilzeit innerhalb der Versuchsreihe erreicht werden. Gleichzeitig war der Energieverbrauch pro mol synthetisiertem Produkt am geringsten.

Neben der hohen Produktivität trägt hierzu die reduzierte Zellspannung bei, die aufgrund der größeren Konvektion mit steigender Flussrate erhalten wurde. In Anlehnung an den erhaltenen Selektivitäts-Trend in Abhängigkeit der Verweilzeit, konnte auch für die FE ein ähnliches Muster erkannt werden. Mit Ausnahme eines lokalen Maximums bei 2,55 s (0,28 A cm⁻²) wurde eine abnehmende FE für Tetradecan und Heptan/1-Hepten mit steigender Verweilzeit sichtbar.

Auch hier vergrößerte sich dabei die FE für Nebenprodukte. Vor allem der Anteil der Ladung, welche für die Bildung von Heptanal verbraucht wird, stieg deutlich an. Grund dafür ist die hohe Anzahl an Elektronen (4), die pro Molekül benötigt werden, da das generierte Carbokation (zweifacher ET) nukleophil mit Hydroxidionen zu 1-Heptanol reagiert, welches in einem weiteren Zweielektronenprozess zu Heptanal oxidiert wird.

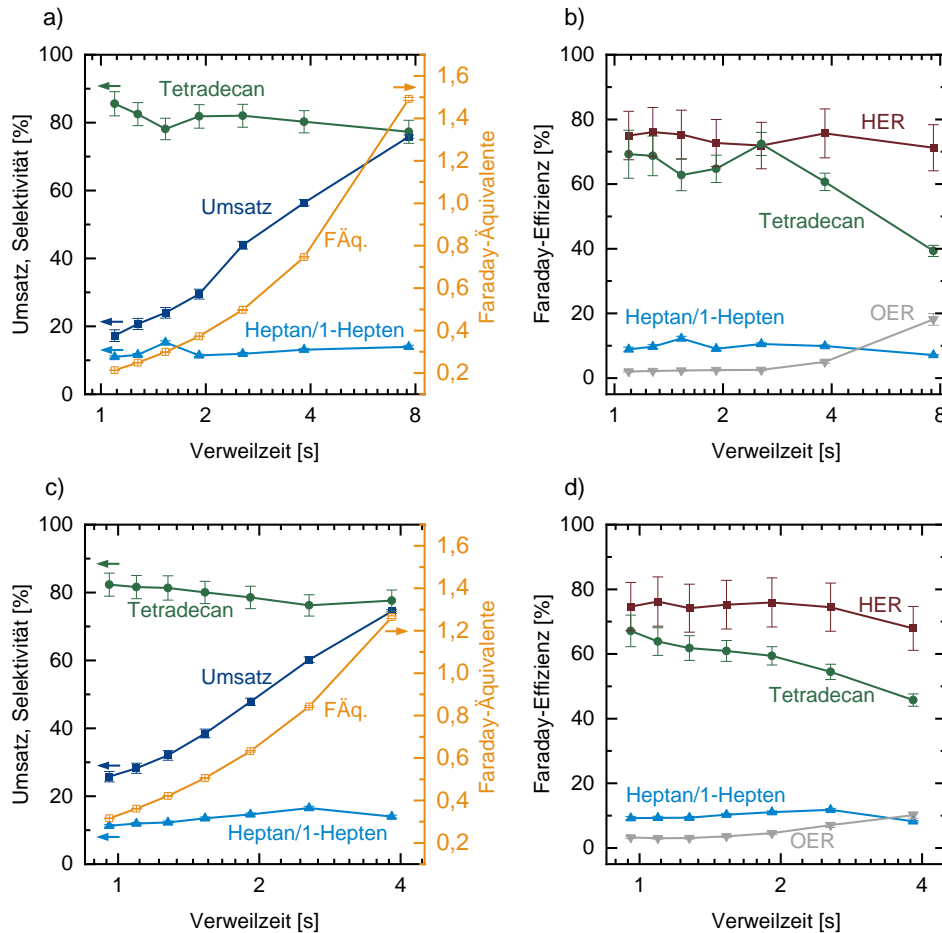


Abbildung 5.15: Umsatz, Selektivität für Kolbe-Produkte (Tetradecan, Heptan/1-Hepten) und Faraday-Äquivalente in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer Stromdichte von a) 0,28 A cm⁻² und c) 0,48 A cm⁻². Faraday-Effizienz für Tetradecan, Heptan/1-Hepten, Sauerstoffstehungsreaktion (OER) und Wasserstoffentstehungsreaktion (HER) in Abhängigkeit der Verweilzeit bei b) 0,28 A cm⁻² und d) 0,48 A cm⁻². Die Elektrolyse wurde mit zwei parallelen Zellen durchgeführt (Aufbau: ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES).

Zusätzlich stieg auch der Anteil an Ladung, der für die OER in Anspruch genommen wird, stark an. Grund hierfür ist der Abbau der Carboxylat-Schicht auf der Platinelektrode durch den hohen Umsatz bei gesteigerten Verweilzeiten. Aufgrund des schlechteren Massentransfers verläuft die Nachbildung der Schicht verlangsamt. In der Folge können Hydroxidionen an freien Elektrodenbereichen adsorbieren und die OER kann stattfinden. Der verringerte Massentransfer in Kombination mit einem erhöhten Umsatz trägt auch dazu bei, dass an der Elektrodenoberfläche gebildete Gasblasen (CO₂, H₂) langsamer desorbieren.^[122] Lokale Stromdichtespitzen und nicht selektive Überoxidation können wie zuvor beschrieben als Folge daraus resultieren. Abschließend kann festgehalten werden, dass mit reduzierter Verweilzeit bessere Ergebnisse hinsichtlich Selektivität und Produktivität erreicht wurden. Zwar reduziert

sich dabei der Umsatz für die einfache Verweilzeit im Reaktor, aber in einem kontinuierlichen Prozess, in dem der Elektrolyt rezykliert und dabei mit neuem Substrat versetzt wird, kann es sinnvoll sein, kurze Verweilzeiten zu realisieren. Ein geeigneter Betriebspunkt würde sich aus einer wirtschaftlichen Optimierung ergeben.

Tabelle 5.4: Selektivität und Faraday-Effizienz der Nebenprodukte (Nicht-Kolbe) in Abhängigkeit der Verweilzeit τ bei einer Stromdichte von $0,28 \text{ A cm}^{-2}$.

Parameter	Selektivität [%]			Faraday-Effizienz [%]		
	Heptanal	Hepten	Ester	Heptanal	Hepten	Ester
τ / s						
1,09	-	$2,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	-	$3,4 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,1$
1,28	$2,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,1$
1,53	$2,0 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,7$	$5,4 \pm 0,7$	$1,0 \pm 0,1$
1,92	$2,3 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,6$	$4,8 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,1$
2,55	$2,2 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,6$	5 ± 1	$1,1 \pm 0,1$
3,83	$2,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$8,4 \pm 0,6$	$4,0 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,1$
7,66	$4,7 \pm 0,9$	$2,7 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	10 ± 2	$2,8 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,1$

Tabelle 5.5: Selektivität und Faraday-Effizienz der Nebenprodukte (Nicht-Kolbe) in Abhängigkeit der Verweilzeit τ bei einer Stromdichte von $0,48 \text{ A cm}^{-2}$.

Parameter	Selektivität [%]			Faraday-Effizienz [%]		
	Heptanal	Hepten	Ester	Heptanal	Hepten	Ester
τ / s						
0,96	$3,1 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,9$	$3,4 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,1$
1,09	$3,1 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	10 ± 1	$3,3 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$
1,28	$3,0 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,8$	$3,4 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,1$
1,53	$3,1 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,7$	$3,4 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,1$
1,92	$3,2 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,7$	$3,8 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,1$
2,55	$3,6 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,8$	$3,7 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$
3,83	$4,4 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,7$	$3,3 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,1$

5.2.4. Abhängigkeit des Systemdrucks auf die Kolbe-Elektrolyse

Da der ECMR auch unter erhöhtem Druck betrieben werden kann, wurde der Einfluss des Systemdrucks auf die Kolbe-Elektrolyse untersucht. In Abbildung 5.16 ist der Verlauf des Umsatzes, der Selektivität und FE für die Kolbe-Produkte aufgetragen. Bei normalen Versuchsbedingungen ($2,55 \text{ s}$ Verweilzeit, $0,28 \text{ A cm}^{-2}$) stellte sich ein Druck von $1,1\text{-}1,2 \text{ bar}$ ein, wobei 43% Umsatz sowie $93,8 \%$ Selektivität und $81,2 \%$ FE für Kolbe-Produkte erhalten wurden. Der Druck wurde dabei kurz hinter dem HPLC-Sammler, über den die beiden Teilströme aus den parallelen Zellen zusammengeführt wurden, gemessen und eingestellt. Mit dem ersten Druckanstieg auf 5 bar war eine Verschlechterung der Ergebnisse zu beobachten. Der Umsatz erreichte nur $39,5 \%$ und auch die Selektivität sowie FE sanken ab auf 91% bzw.

72,2 %. Während der Umsatz mit weiterer Steigerung des Systemdrucks konstant blieb, reduzierten sich die Werte für Selektivität und FE weiter. Folglich konnte ein steigender Anteil an Nebenprodukten, insbesondere Heptanal festgestellt werden.

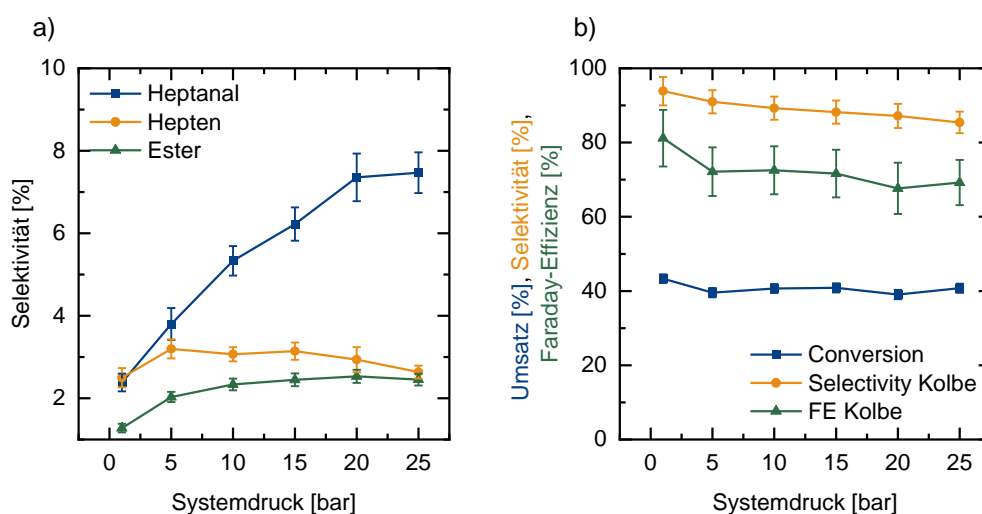


Abbildung 5.16: a) Selektivität der Nicht-Kolbe-Produkte Heptanal, Hepten und Fettsäure-Ester sowie b) Umsatz, Selektivität und FE für Kolbe-Produkte (Tetradecan, Heptan/1-Hepten) in Abhängigkeit des Systemdrucks. Die Elektrolyse wurde mit zwei parallelen Zellen durchgeführt (Aufbau: ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES).

Die Abnahme von Umsatz und Selektivität mit dem ersten Druckanstieg geht mit einem Abfall der Zellspannung von ca. 4,5 V auf 4,3 V einher (siehe Abbildung 5.17). Mit weiterem Druckanstieg blieb die Zellspannung dann jedoch konstant und reduzierte sich nicht weiter. Der Grund für die Reduktion der Spannung könnte dabei auf zwei Effekten beruhen: zum einen werden die Gassegmente durch den Druck stärker komprimiert und zum anderen steigt die Löslichkeit der gasförmigen Komponente im System durch die Druckerhöhung an. Während der Elektrolyse entstehen als gasförmige Produkte CO_2 und H_2 . Aufgrund der basischen Bedingungen löst sich der Großteil an CO_2 auch unter normalen Druckbedingungen im Elektrolyten und reagiert mit den Hydroxidionen zu Carbonat. Mit steigendem Druck kann angenommen werden, dass sich noch mehr CO_2 im Elektrolyten löst. Die Löslichkeit von H_2 in wässriger KOH Lösung ist mit $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol mL}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ hingegen sehr gering.^[123] Unter Annahme einer Flussrate von 15 mL min^{-1} pro Zelle und einem Umsatz an Carbonsäure von 40 % entstehen stöchiometrisch betrachtet $3 \text{ mmol min}^{-1} \text{ H}_2$ in der Zelle, wovon nur etwa 0,2 % bei dem normalen Druck löslich sind. Bei einem größeren Systemdruck von 25 bar ist die Löslichkeit erhöht, jedoch löst sich auch nur etwa 5 % der gebildeten Gasmenge an H_2 . Es kann daher angenommen werden, dass die geringe Steigerung der Löslichkeit des Gases bei erhöhtem Druck nur einen minimalen Effekt auf die Zellspannung hat. Daher kann die Auswirkung des Drucks auf die Kompression der Gassegmente und den Bedeckungsgrad der Elektrode mit Gasblasen diskutiert werden. Jansen et. al. haben den Einfluss des Systemdrucks auf die anteilige Bedeckung der Elektrode, den kritischen Radius der Gasblasen ab dem diese von der Elektrode desorbieren und der Bedeckungsdichte untersucht.^[124] Dabei wurde mit steigendem Druck eine Abnahme des Gasblasenradius und der anteiligen Bedeckung festgestellt, wohingegen die Anzahl an Gasblasen pro Elektrodenoberfläche anstieg. Das heißt,

mit steigendem Druck reduzierte sich der Radius der Gasblasen und damit die Bedeckung der Elektrode. Der Widerstand, induziert durch Gasblasen im Elektrolyten und auf der Oberfläche der Elektrode, nimmt damit ab.^[125] Dieser Effekt und die zunehmende Löslichkeit von CO₂ können somit eine Erklärung für die reduzierte Zellspannung sein. Trotzdem wurden jedoch allgemein schlechtere Elektrolyse-Ergebnisse mit steigendem Druck erhalten. Kappe et al. begründen dies mit der steigenden H₂-Löslichkeit und einer zunehmenden Oxidation des gelösten H₂, bevor dieses die elektrochemische Zelle verlassen kann. Diese Hypothese kann hier nicht ganz ausgeschlossen werden, erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, da keine abnehmende H₂-Gasmenge in der Gasphase über den untersuchten Druckbereich beobachtet werden konnte. Jedoch konnte eine sinkende CO₂-Menge in der Gasphase detektiert werden, die auf eine steigende CO₂-Löslichkeit hinweist. Durch die höhere Löslichkeit und die Bildung der Carbonate können lokale pH-Effekte entstehen, welche die Löslichkeit der Carboxylate und die Ausbildung der Carboxylatschicht und schlussendlich die Kolbe-Elektrolyse negativ beeinflussen können. Ein eindeutiger Hinweis durch den *bulk*-pH der Proben oder der Carbonatkonzentrationen konnte allerdings nicht beobachtet werden. Denkbar ist auch die Oxidation der Carbonate zu Peroxodicarbonat als Konkurrenzreaktion zur Kolbe-Elektrolyse, obwohl diese bevorzugt an BDD-Elektroden abläuft. Für eine Analyse wäre es denkbar, ein Sichtfenster aus leitendem Material in die Elektrode zu integrieren, um so mit optischen Verfahren die Bildung und Desorption sowie die Löslichkeit der Gase genauer zu untersuchen. Analytische Messungen in Messzellen können weiterhin Aufschluss bringen, wobei die Ergebnisse aufgrund der unterschiedlichen Zellgeometrie nur bedingt auf den ECMR zu übertragen sind.

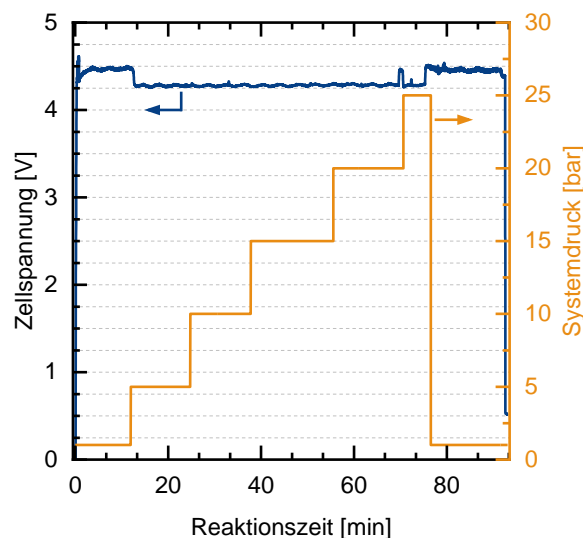


Abbildung 5.17: Auftragung der Zellspannung (blaue Kurve, linke Ordinate) und des Systemdrucks (gelbe Kurve, rechte Ordinate) gegen die Reaktionszeit.

5.2.5. Modularität und Skalierbarkeit des Reaktorkonzepts

Elektrolyse in geteilter und ungeteilter Zelle

Um die Flexibilität des Reaktorkonzepts zu demonstrieren und die Elektrolyse hinsichtlich eines sich einstellenden Redox-Shuttles als eine mögliche Quelle des Ladungsverlustes zu untersuchen, wurde die Elektrolyse in einer geteilten Zelle durchgeführt. Dazu wurde eine Anionenaustauschermembran (AEM) zwischen zwei mikrostrukturierte Elektroden platziert. Der Vergleich der Elektrolyse-Ergebnisse zwischen geteilter und ungeteilter Zelle ist in Tabelle 5.6 aufgeführt. In beiden Betriebsmodi konnte die gleiche hohe Selektivität für Tetradecan, Heptan und 1-Hepten mit 92,7 % erhalten werden. Demgegenüber wurden unterschiedliche FE erzielt, die sich mit dem abweichenden Umsatz erklären lassen, obwohl in beiden Fällen die gleiche Stromdichte angewandt wurde. Der reduzierte Umsatz in der geteilten Zelle (28 %) gegenüber der ungeteilten (44 %) kann von lokalen pH-Wert Schwankungen herrühren. Es werden saure Produkte an der Anode und basische Produkte an der Kathode gebildet. Vermischen sich Anolyt und Katholyt kann eine Kompensation stattfinden, welche den pH-Wert stabilisiert.^[55] Bei der Kolbe-Elektrolyse entsteht CO_2 durch die Decarboxylierung des Radikals an der Anode und Hydroxidionen werden an der Kathode in Folge der HER generiert. Kohlenstoffdioxid reagiert mit im Elektrolyt vorhandenen Hydroxidionen zur Hydrogencarbonat- und Carbonationen und reduziert damit den pH-Wert im Anolyten. Ohne Membran kann dieser pH-Effekt durch Hydroxidionen, die an der Kathode generiert wurden, kompensiert werden. Durch das Einbringen der AEM ist dieser Prozess gehemmt, da der Transport der Ionen durch die Membran langsamer stattfindet (siehe Abbildung 5.18).

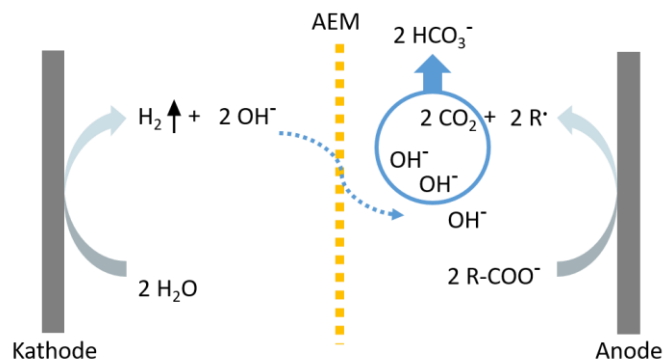


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung der ablaufenden elektrochemischen Prozesse an Kathode und Anode. Durch die Anionenaustauschermembran (AEM) ist der Transport von Hydroxidionen aus dem Kathoden- in den Anodenraum verlangsamt.

Durch die Bestimmung des pH-Wertes der wässrigen Phasen nach der Elektrolyse kann diese Hypothese bekräftigt werden. Dieser lag mit einem Umsatz von ca. 28 % in der geteilten Zelle bei 10,2. Die pH-Werte der wässrigen Phasen mit vergleichbaren Umsätzen bei der Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle lagen bei 13,0 (24 % Umsatz), 11,9 (28 % Umsatz) und 10,6 (36 % Umsatz). Folglich war der pH-Wert des Anolyten bei ähnlichem Umsatz in einem geteilten Aufbau geringer im Vergleich zur Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle. Ein niedrigerer pH-Wert kann die Löslichkeit der Fettsäure im wässrigen Elektrolyten verändern und die Kolbe-

Elektrolyse damit negativ beeinflussen. Zudem war das Verhältnis aus H₂/CO₂, detektiert über Massenflussmesser und μ -GC, in der geteilten Zelle größer, was auf eine geringere gasförmige CO₂ Menge schließen lässt. In einer ungeteilten Zelle besteht die Möglichkeit, dass durch die große H₂ Menge, mehr CO₂ gasförmig aus dem ECMR gespült wird, bevor dieses mit Hydroxidionen zu Carbonaten weiterreagieren kann und der pH-Wert absinkt. Schließlich kann die FE in beiden Zellaufbauten betrachtet werden. Durch den Einsatz der geteilten Zelle konnte die gesamte anodische und insbesondere die kathodische FE, gemessen an der FE für die HER, nicht gesteigert werden. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass es in einer ungeteilten Zelle nicht zur Wiederoxidation von gebildetem H₂ und zur Ausbildung eines Redox-Shuttles kommt.

Tabelle 5.6: Vergleich der erhaltenen Ergebnisse der Kolbe-Elektrolyse in einer ungeteilten und geteilten Zelle. Die Elektrolyse wurde mit 15 mL min⁻¹ pro Zelle (2,55 s Verweilzeit) mit einer Stromdichte von 0,28 A cm⁻² durchgeführt. 0,5 M KOH wurde als Katholyt verwendet.

Parameter	Ungeteilte Zelle	Geteilte Zelle
Umsatz [%]	44 ± 1	28 ± 2
Selektivität Tetradecan [%]	79 ± 3	79 ± 3
Selektivität Heptan/1-Hepten [%]	14,1 ± 0,4	14,0 ± 0,4
FE Kolbe-Produkte [%]	82 ± 7	52 ± 6
FE Tetradecan [%]	70 ± 3	44 ± 2
FE Heptan/1-Hepten	12,5 ± 0,4	7,9 ± 0,3
FE OER [%]	2,1 ± 0,2	5,8 ± 0,6
FE HER [%]	72 ± 7	57 ± 6

Skalierungspotential des elektrochemischen Mikroreaktors (Konzeptnachweis)

Da das Reaktorkonzept modular aufgebaut ist, könnte eine Skalierung durch den parallelen Betrieb der Zellen schnell und einfach realisiert werden. Dazu wurde die Elektrolyse in zwei und in vier parallel betriebenen Zellen durchgeführt, wobei der Elektrolyt einfach durch den ECMR gefördert wurde. In beiden Experimenten wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten (siehe Abbildung 5.19). Bei einem Umsatz von 40 % wurde eine Kolbe-Selektivität von 93 % und eine FE von 73-75 % erhalten, ohne die Versuchsparameter zwischen den Versuchen anzupassen. Es wurde lediglich die Gesamtflussrate verändert, sodass eine Flussrate von 15 mL min⁻¹ pro elektrochemischer Zelle erreicht wurde. Demnach verdoppelte sich die erhaltene Produktivität gemäß der Verdopplung der Anzahl an parallel betriebenen Elektrolysezellen. Dieser Versuch zeigt im Sinne eines Konzeptnachweises, die schnelle und unkomplizierte Skalierung des Reaktorsystems. Da sich die Dimensionen innerhalb der elektrochemischen Zelle nicht verändern sind keine Anpassungen an die Bedingungen notwendig.

Mit dem Versuch konnte die einfache und schnelle Skalierung des Reaktorkonzepts demonstriert werden. Dennoch können Aspekte hinsichtlich der Fluidik-Aufteilung für den parallelen Betrieb von mehreren Zellen diskutiert werden. Diese wird über HPLC-Leitungen

ausgehend von einem Verteiler realisiert. Dabei kann mit der Variation von Leitungslängen und -durchmessern ein unterschiedlicher Druckabfall erzeugt werden, sodass sich der Fluss entsprechend aufteilt. In Abbildung 5.20 ist schematisch die Fluidik für den parallelen Betrieb von vier Zellen dargestellt. Während die beiden Endelektroden nur eine elektrochemische Zelle bilden, stellt die mittlere mikrostrukturierte Elektrode die Anode von zwei Zellen dar. Da nur ein Einlass für den Elektrolyten vorhanden ist, muss die doppelte Menge an Elektrolyt im Vergleich zu den äußeren Elektroden an die mittlere Elektrode gepumpt werden.

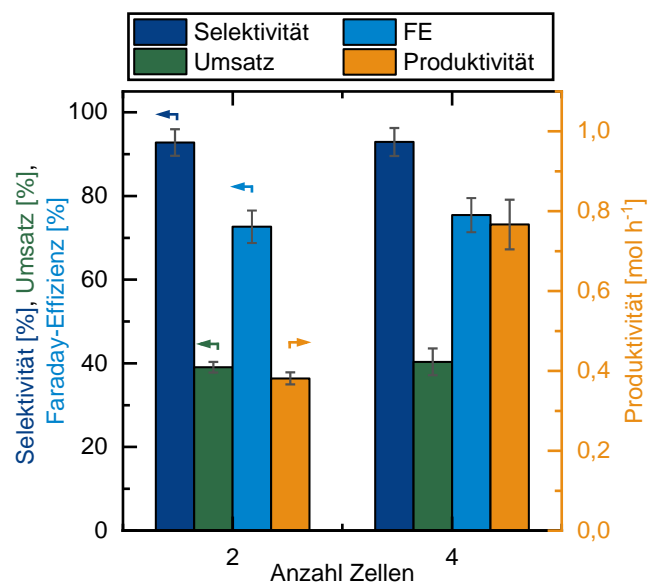


Abbildung 5.19: Übersicht der Ergebnisse für die Kolbe-Elektrolyse in zwei und vier Zellen (Verweilzeit: 2,55 s, Stromdichte: 0,28 A cm⁻²). Es wurden mit Platin beschichtete mikrostrukturierte Elektroden als Anode und mit Nickel beschichteter Edelstahl als Kathode verwendet.

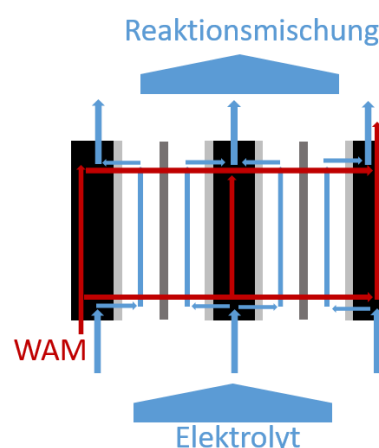


Abbildung 5.20: Schematische Zeichnung der Elektrolytverteilung bei einer Elektrolyse mit vier Zellen im parallelen Betrieb (WAM = Wärmeaustauschermedium). Die Flussrate des Elektrolyten an der mittleren Elektrode muss doppelt so groß sein, wie an den äußeren Elektroden, damit sich in allen Zellen die gleiche Verweilzeit einstellt.

Das kann wie oben beschrieben mit Leitungslänge und -durchmesser gesteuert werden. Es ist jedoch nicht zu beeinflussen, wie sich der Elektrolyt zwischen den beiden mittleren Zellen

aufteilt. Bei einer angestrebten Flussrate von 15 mL min^{-1} pro elektrochemischer Zelle muss für die mittlere Elektrode eine Flussrate von 30 mL min^{-1} eingestellt werden. Ob sich der Elektrolyt in den Zellen aber so aufteilt, dass in beiden eine Flussrate von 15 mL min^{-1} erreicht wird oder ob sich hiervon signifikante Abweichungen ergeben, kann nicht direkt überprüft werden. Durch den Vergleich der Zellspannungen kann eine Abschätzung getroffen werden, jedoch kann eine beobachtete Differenz nicht eindeutig auf einen Unterschied in der Verweilzeit zurückgeführt werden. Die diskutierten Effekte in der Verteilung des Elektrolyten habe sich im einfachen Konzeptnachweis der Skalierung nicht bemerkbar gemacht. Jedoch muss dies bei einer weiteren Skalierung beachtet werden.

5.2.6. Stabilitätsbetrachtungen des Anodenmaterials

Korrosionserscheinungen der mikrostrukturierten ES-Pt Anoden

Um den Reaktor in kontinuierlichen Prozessen zu verwenden, ist die Stabilität der Elektroden über einen längeren Zeitraum ein wichtiger Faktor. Innerhalb der Verweilzeitversuchsreihe war bei einer hohen Stromdichte und hoher Verweilzeit ein rötliches Pulver in der wässrigen Phase zu erkennen. Zudem nahm die wässrige Phase dabei eine leicht gelbliche Farbe an. Das rötliche Pulver setzte sich bei der Phasentrennung ab und konnte isoliert werden. Auch auf den Elektroden konnten rotbraune Ablagerungen nach der Demontage des ECMR isoliert werden. Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) der Pulver sowie von Teilbereichen der Elektrode sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt. Dabei wird ersichtlich, dass der isolierte Feststoff aus der wässrigen Phase und auf den Elektroden hauptsächlich aus Eisen und Sauerstoff besteht. Es bildete sich folglich Eisenoxid während der Elektrolyse, das sich zum Teil auf den Elektroden absetzte bzw. aus dem Reaktor gespült wurde. Es ist anzunehmen, dass Eisenoxid von der Anode herrührt. Diese ist zwar in den aktiven Bereichen mit Platin beschichtet, jedoch kann in den Randbereichen der Mikrostruktur durch mechanische Beanspruchung oder harte Elektrolysebedingungen eine minimale Beschädigung der Platinbeschichtung entstanden sein. In den damit freiliegenden Bereichen, in denen der Elektrolyt mit dem Grundmaterial der 3-D gedruckten Elektrode in Kontakt kommt, kann Korrosion und die Bildung von Eisenoxid auftreten. Zudem ist ein minimaler Bereich zwischen der HPLC-Verbindung und dem Elektrolytkanal der Elektrode weder mit PTFE als Isolation noch mit Platin beschichtet. Auch in diesem kleinen Bereich kann Korrosion auftreten. Die Effekte verstärken sich vor allem bei hohen Stromdichten in Kombination mit hohen Verweilzeiten, gut ersichtlich an der steigenden FE für die OER (siehe Abbildung 5.15). Hier wurden Werte von 18,2 % ($0,28 \text{ A cm}^{-2}$) und 10,2 % ($0,48 \text{ A cm}^{-2}$) bei der höchsten Verweilzeit erhalten, im Gegensatz zu 2,1 % und 3,2 % bei der jeweils geringsten Verweilzeit. Neben der fehlenden Ausbildung der OER unterdrückenden Carboxylatschicht auf Bereichen mit freilegendem Edelstahl ist auch die Überspannung von O_2 an Edelstahl geringer im Vergleich zu Platin.^[126] Folglich reduzierte sich auch die FE für Kolbe-Produkte signifikant auf 46,4 % ($0,28 \text{ A cm}^{-2}$) bzw. 54,0 % ($0,48 \text{ A cm}^{-2}$).

Tabelle 5.7: EDX-Ergebnisse von isoliertem Pulver aus der wässrigen Phase der Reaktionsmischung nach der Elektrolyse sowie Messergebnisse von Teilbereichen der Elektrode. Die Werte und Fehler ergeben sich aus dem Mittelwert und der Standardabweichung von mehreren Messungen um die gleiche Stelle auf der Elektrode.

Element	Inaktive Kathode[a] Atomarer Anteil [%]	Aktive Kathode[a] Atomarer Anteil [%]	Feststoff Anode[b] Atomarer Anteil [%]	Feststoff Kathode[c] Atomarer Anteil [%]	Feststoff aq. Phase[d] Atomarer Anteil [%]
C	8,7 ± 0,4	24 ± 1	46 ± 5	36 ± 3	20 ± 5
O	11,2 ± 0,6	36 ± 2	39 ± 3	43 ± 1	52 ± 5
Fe	2,3 ± 0,1	24 ± 1	6,2 ± 0,8	13,5 ± 0,2	20,1 ± 0,9
Ni	77,0 ± 4	14 ± 3	0,4 ± 0,2	2,7 ± 0,2	3,6 ± 0,7
K	0,75 ± 0,04	1,1 ± 0,2	8 ± 1	2,1 ± 0,1	3,5 ± 0,5
Cr	-	1,5 ± 0,2	-	-	-
Si	-	-	0,33 ± 0,04	0,6 ± 0,1	0,39 ± 0,06

[a] Inaktiver (Abstandshalter, Randbereich) und aktive Bereiche der mit Nickel beschichteten Edelstahl Elektrode nach der Elektrolyse. [b] Rot-braunes Pulver, das von der Anodenoberfläche (platinierter Edelstahl) isoliert wurde, nachdem die Zelle demontiert wurde. [c] Feststoff, der sich auf der Kathode ablagerte. Die Isolation erfolgte über Ultraschall in Isopropanol und anschließender Befreiung vom Lösemittel. [d] Rot-brauner Niederschlag, der sich in der wässrigen Phase absetzte und über Filtration isoliert wurde.

Zu dem isolierten Pulver wurden auch bestimmte Bereiche der Kathode mittels EDX charakterisiert. Im aktiven Elektrodenbereich, auf dem sich sichtbar rötliches Pulver abgeschieden hatte, wurden ebenfalls Eisen und Sauerstoff als Hauptelemente gefunden. Weiterhin konnte auch Kohlenstoff und Sauerstoff nachgewiesen werden. Dies rührt größtenteils von Verunreinigungen und dem Messuntergrund her. Zudem können organische Reste aus dem Elektrolyten (Carbonsäure, organische Produkte) der Ursprung sein. Auf der Elektrode sind zwar auch dunklere Bereiche, die von über-oxidierten Carbonsäuren stammen könnten, sichtbar, jedoch deuten diese Bereich optisch eher auf Sprödigkeit oder eine Anlaufschicht hin. Dieser Effekt ist bekannt aus der basischen Wasserelektrolyse und kann von einer Nickelhydrid-Bildung auf der Elektrodenoberfläche herrühren, welche die katalytische Aktivität für HER verringert.^[127] Diese Beobachtung konnte vor allem bei längeren Reaktionszeiten gemacht werden, wie in Abschnitt 5.2.7 diskutiert wird. Inaktiver Bereich der Kathode am Rand oder an der Position, an der sich die Abstandshalter im aufgebauten Zustand befanden, zeigten hauptsächlich Nickel als Element.

Aufgrund der beobachteten Korrosionserscheinungen wurde zusätzlich platinierter Titan als Anodenmaterial verwendet, wobei die platinieren, mikrostrukturierten 3-D gedruckten Elektroden (Edelstahl als Untergrundmaterial) als Kathoden eingesetzt wurden. Titan hat dabei den Vorteil, dass sich bei Kontakt mit dem Elektrolyten anodisch eine passivierende Oxidschicht bildet. Diese erzeugt lokal ein höheres Elektrodenpotential, verhindert aber die weitere Korrosion des Titanuntergrundmaterials.^[128] Mit dem neuen Anodenmaterial wurde zur Evaluierung auch eine Stromdichte- sowie Verweilzeitvariation durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.

Variation von Stromdichte und Verweilzeit mit Ti-Pt Anoden

Auch innerhalb der Stromdichte- und Verweilzeitvariation mit Ti-Pt als Anodenmaterial konnte eine Korrelation zwischen angewendeten Faraday-Äquivalenten und Umsatz erhalten werden (siehe Abbildung 5.21). Dabei stieg der Umsatz in beiden Fällen mit der Menge an angewendeter Ladung, wobei die Kurven in der Untersuchung der Verweilzeit einen relativ parallelen Verlauf zueinander aufweisen. Innerhalb der Stromdichtevariation können unterschiedliche Steigungen beobachtet werden und der Umsatzanstieg reduziert sich bei hohen Stromdichten, sodass ein maximaler Umsatz von 71 % ($0,57 \text{ A cm}^{-2}$) erreicht wurde. Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 diskutiert, kann die zunehmende Menge an Gasblasen innerhalb der elektrochemischen Zelle bei gleichbleibender Verweilzeit als Grund für den limitierten Umsatz angenommen werden. Demgegenüber stehen 89 % ($0,28 \text{ A cm}^{-2}$) bzw. 80 % ($0,48 \text{ A cm}^{-2}$) Umsatz durch die Steigerung der Verweilzeit.

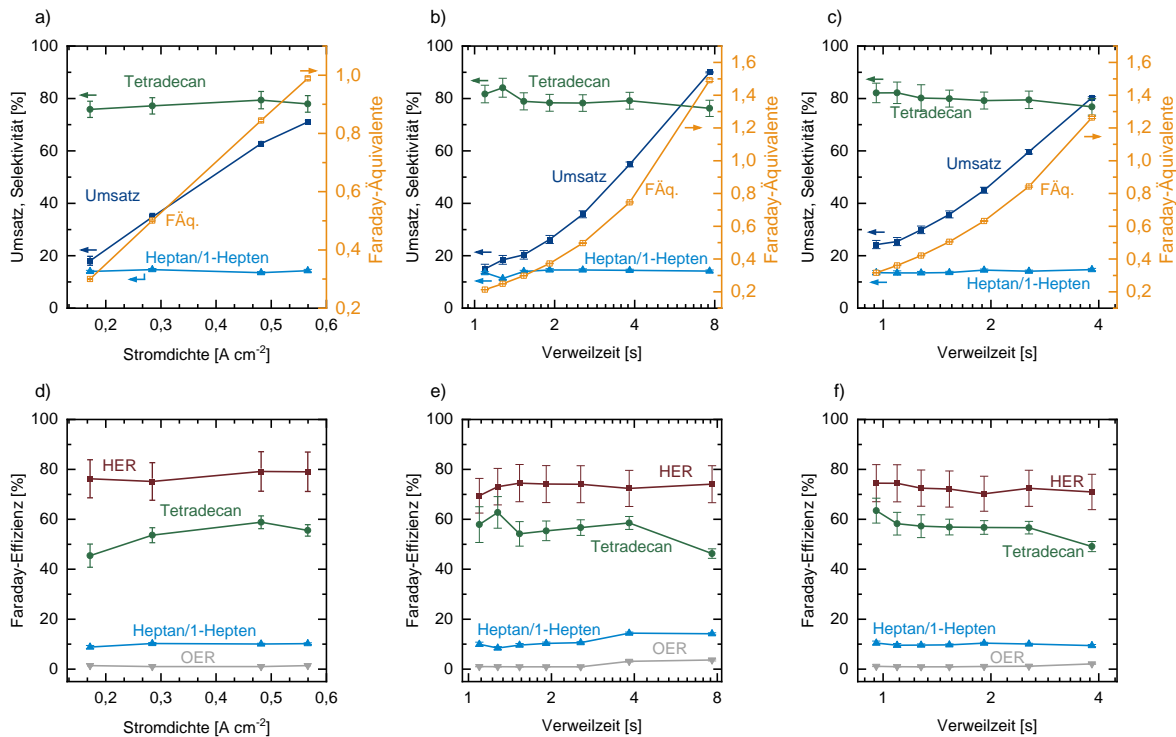


Abbildung 5.21: a) Umsatz, Faraday-Äquivalente und Selektivität von Tetradecan und Heptan/1-Hepten in Abhängigkeit der Stromdichte bei einer Verweilzeit von 2,55 s. Elektrolyse-Ergebnisse in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer angelegten Stromdichte von b) $0,28 \text{ A cm}^{-2}$ und c) $0,48 \text{ A cm}^{-2}$. d) Faraday-Effizienz von Tetradecan, Heptan/1-Hepten, Sauerstoffentstehungsreaktion (OER) und Wasserstoffentstehungsreaktion (HER) in Abhängigkeit der Stromdichte bei einer Verweilzeit von 2,55 s. Elektrolyse-Ergebnisse in Abhängigkeit der Verweilzeit bei einer angelegten Stromdichte von e) $0,28 \text{ A cm}^{-2}$ und f) $0,48 \text{ A cm}^{-2}$. Die Elektrolyse wurde mit zwei parallelen Zellen durchgeführt (Aufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES).

Für die Kolbe-Selektivität konnten ähnliche Trends im Vergleich zu den Versuchen mit ES-Pt als Anodenmaterial erhalten werden, wobei generell hohe Selektivität erzielt wurde ($> 90 \%$). Innerhalb der Stromdichtevariation konnte das Maximum bei $0,48 \text{ A cm}^{-2}$ mit 79,4 % Tetradecan und 13,6 % Heptan/1-Hepten erreicht werden. Für beide Stromdichtewerte innerhalb der Verweilzeitvariation wurde analog dazu ein Trend hin zu sinkender Kolbe-Selektivität bei erhöhter Verweilzeit erhalten. Die maximale Selektivität von Tetradecan

reduzierte sich von 81-82 % auf ca. 76-77 % für die höchsten Verweilzeiten von 7,6 s und 3,8 s. Die Gründe hierfür wurden in Abschnitt 5.2.3 bereits näher diskutiert und liegen hauptsächlich im verringerten Massentransfer und der größeren Diffusionsschichtdicke bei reduzierten Flussraten begründet.

Tabelle 5.8: Selektivität und Faraday-Effizienz der Nicht-Kolbe-Produkte in Abhängigkeit der Stromdichte j mit einer Verweilzeit von 2,55 s. (Aufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES).

Parameter	Selektivität [%]			Faraday-Effizienz [%]		
	Heptanal	Hepten	Ester	Heptanal	Hepten	Ester
$j / \text{A cm}^{-2}$						
0,17	3,5 ± 0,3	4,1 ± 0,2	2,6 ± 0,2	8 ± 1	4,9 ± 0,5	1,5 ± 0,2
0,28	2,8 ± 0,2	3,3 ± 0,2	2,0 ± 0,1	7,8 ± 0,6	4,6 ± 0,3	1,4 ± 0,1
0,48	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2	1,1 ± 0,1	8,5 ± 0,6	4,2 ± 0,3	1,0 ± 0,1
0,57	3,9 ± 0,3	2,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	11,0 ± 0,8	3,7 ± 0,2	0,9 ± 0,1

Tabelle 5.9: Selektivität und Faraday-Effizienz der Nicht-Kolbe-Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit τ bei einer Stromdichte von 0,28 A cm⁻² (Aufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES).

Parameter	Selektivität [%]			Faraday-Effizienz [%]		
	Heptanal	Hepten	Ester	Heptanal	Hepten	Ester
τ / s						
1,09	0 ± 0	3,0 ± 0,2	1,7 ± 0,1	0 ± 0	4,3 ± 0,6	1,2 ± 0,2
1,28	0 ± 0	2,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1	0 ± 0	4,0 ± 0,4	1,5 ± 0,2
1,53	2,1 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	5,7 ± 0,6	4,2 ± 0,4	1,4 ± 0,1
1,92	2,2 ± 0,1	2,9 ± 0,4	2,0 ± 0,1	6,2 ± 0,5	4,1 ± 0,6	1,4 ± 0,1
2,55	2,1 ± 0,1	3,3 ± 0,2	1,8 ± 0,1	6,0 ± 0,5	4,8 ± 0,4	1,3 ± 0,1
3,83	2,2 ± 0,2	2,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1	6,5 ± 0,5	4,1 ± 0,2	1,1 ± 0,1
7,66	5,9 ± 0,4	2,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	14 ± 1	3,2 ± 0,2	0,7 ± 0,1

Tabelle 5.10: Selektivität und Faraday-Effizienz der Nicht-Kolbe-Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit τ bei einer Stromdichte von 0,48 A cm⁻² (Aufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES).

Parameter	Selektivität [%]			Faraday-Effizienz [%]		
	Heptanal	Hepten	Ester	Heptanal	Hepten	Ester
τ / s						
0,96	0 ± 0	2,7 ± 0,4	1,6 ± 0,1	0 ± 0	4,2 ± 0,7	1,2 ± 0,1
1,09	0 ± 0	2,7 ± 0,3	1,7 ± 0,1	0 ± 0	3,8 ± 0,5	1,2 ± 0,1
1,28	2,2 ± 0,2	2,6 ± 0,2	1,6 ± 0,1	6,3 ± 0,6	3,7 ± 0,4	1,1 ± 0,1
1,53	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2	1,5 ± 0,1	6,7 ± 0,5	3,7 ± 0,3	1,1 ± 0,1
1,92	2,2 ± 0,1	2,7 ± 0,1	1,4 ± 0,1	6,3 ± 0,5	3,9 ± 0,3	1,0 ± 0,1
2,55	2,6 ± 0,2	2,6 ± 0,2	1,3 ± 0,1	7,3 ± 0,5	3,6 ± 0,2	0,9 ± 0,1
3,83	4,4 ± 0,9	2,8 ± 0,2	1,3 ± 0,1	11 ± 2	3,6 ± 0,3	0,8 ± 0,1

Aufgrund dieser Ergebnisse und der erhöhten Flussrate war eine höhere Produktivität bei kurzen Verweilzeiten von $0,35 \text{ mol h}^{-1}$ und $0,65 \text{ mol h}^{-1}$ erreichbar, obwohl der absolute Umsatz innerhalb der Verweilzeit im Reaktor geringer war. Im Hinblick auf einen kontinuierlichen Prozess und die Tatsache, dass mit erhöhter Flussrate auch die Zellspannung reduziert werden kann, ist eine Reduktion der Verweilzeit zu bevorzugen.

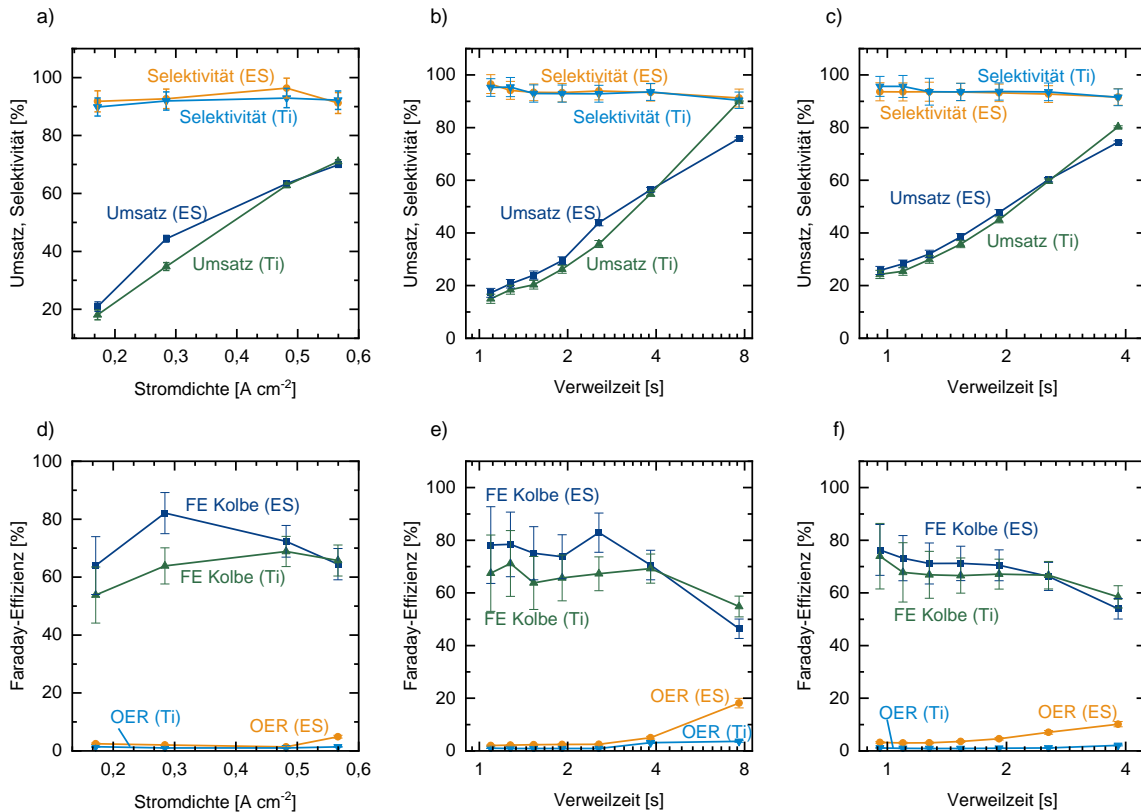


Abbildung 5.22: Vergleich von Elektrolyse-Ergebnissen mit unterschiedlichem Zellaufbau (ES: ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES; Ti: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES). a) Umsatz und Kolbe-Selektivität sowie d) Faraday-Effizienz für Kolbe-Produkte und OER in Abhängigkeit der Stromdichte bei konstanter Verweilzeit von 2,55 s. Ergebnisse in Abhängigkeit der Verweilzeit bei $0,28 \text{ A cm}^{-2}$ (b,e) und $0,48 \text{ A cm}^{-2}$ (c,f).

In Abbildung 5.22 sind ausgewählte Elektrolyse-Ergebnisse, die mit beiden Zellaufbauten in der Verweilzeit- und Stromdichtevariation erhalten wurden, direkt gegenübergestellt. Dabei ist gut ersichtlich, dass für fast alle Datenpunkte sehr vergleichbare Kolbe-Selektivität erhalten wurde ($> 90 \%$). Das zeigt die gute Beschichtung der Elektroden (Titan bzw. Edelstahl) mit Platin, an der die Reaktion selektiv stattfinden kann. Ein Unterschied wird in den Umsatzkurven ersichtlich. Hierbei konnten etwas bessere Umsätze mit ES-Pt als Anodenmaterial, vor allem bei geringerer Stromdichte und Verweilzeit generiert werden. Folglich wurden auch höhere FE für Kolbe-Produkte erhalten. Möglicherweise könnte eine unterschiedliche mikroskopische Oberflächenrauigkeit ein Grund sein, obwohl dafür auch ein größerer Unterschied in der Kolbe-Selektivität zu erwarten wäre. Weiterhin kann auch die Platzierung des Wärmetauschers auf der Anoden- oder Kathodenseite einen Einfluss haben. Eine mögliche Begründung für den etwas höheren Umsatz, konnte anhand der experimentellen Daten allerdings bisher nicht gefunden werden und die diskutierten Gründe erscheinen sehr spekulativ. Bei Bedingungen,

bei denen eine hohe Stromdichte mit einer hohen Verweilzeit kombiniert wurde, zeigte sich jedoch der Vorteil von Titan als Anodenmaterial. Mit diesem konnten höhere Umsätze und eine bessere Kolbe-FE erzielt werden. Zugleich reduzierte die stark ansteigende OER für Edelstahl als Anoden-Untergrundmaterial die Kolbe-FE im Vergleich zu einem relativen konstanten Ladungsverbrauch der OER für Ti-Pt. Der steigende Korrosionseffekt wurde neben dem isolierten Pulver auch in der Färbung der wässrigen Phase sichtbar, wie auf dem Foto in Abbildung 5.23 zu erkennen ist.

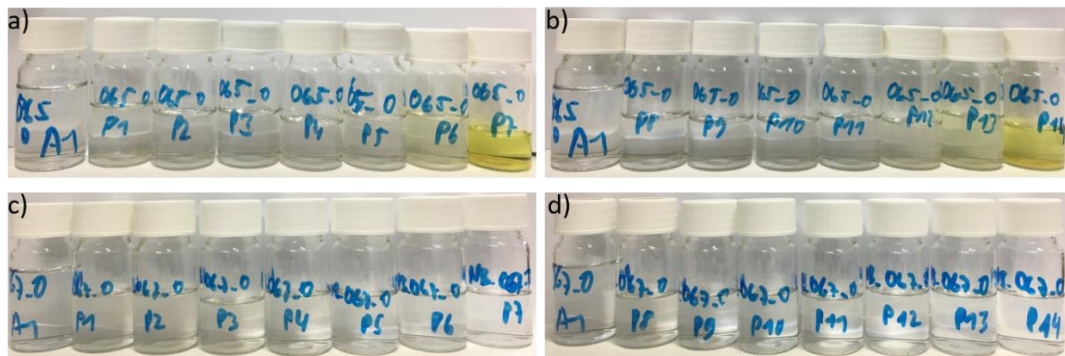


Abbildung 5.23: Bilder von Proben der wässrigen Phasen, die innerhalb der Verweilzeitversuchsreihe erhalten wurden. a) ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES; 0,28 A cm⁻², b) ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES; 0,48 A cm⁻², c) ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES; 0,28 A cm⁻², d) ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES; 0,48 A cm⁻².

5.2.7. Konzeptnachweis für die kontinuierliche Kolbe-Elektrolyse

Für einen ersten Konzeptnachweis einer kontinuierlichen Elektrolyse wurden drei Elektrolysezyklen von einer Stunde Reaktionszeit hintereinander durchgeführt. Dabei wurde die gesamte Lösung durch den ECMR gefördert, die wässrige Phase nach der Phasentrennung mit frischer n-Octansäure und KOH (Verhältnis 1:1,5) versetzt auf 1 M n-Octansäure-Konzentration und ein erneuter Elektrolysezyklus gestartet (halbkontinuierlich). In allen Zyklen konnte dabei nach GC-MS/FID Analysen keine Carbonsäure in der organischen Phase nachgewiesen werden. Die Versuche wurden sowohl mit ES-Pt als auch mit Ti-Pt als Anodenmaterial durchgeführt und die Ergebnisse der drei Zyklen sind in Tabelle 5.11 gegenübergestellt. In beiden Zellaufbauten wurden innerhalb der ersten beiden Zyklen gleichbleibende Ergebnisse nach einer Stunde Reaktionszeit erhalten. Die Selektivität für Kolbe-Produkte (≥ 93 %) und der Umsatz erreichten mit 65-62 % reproduzierbare Werte zu den Ergebnissen aus den Parametervariationen. Auch hier wurde für den Zellaufbau mit platinierterm Edelstahl als Anodenmaterial ein höherer Umsatz im Vergleich zu Ti-Pt erhalten, woraus sich eine etwas bessere FE für Kolbe-Produkte ergibt (72 % vs. 69 %), die im Rahmen des Fehlers jedoch nicht signifikant ist. Während in den ersten beiden Zyklen nahezu identische Ergebnisse erhalten wurden, ist eine Verschlechterung der Elektrolyse-Ergebnisse mit dem dritten Zyklus in beiden Fällen zu beobachten. Der Umsatz reduzierte sich dabei um 13,5 % (ES-Pt) bzw. um 6,5 % (Ti-Pt). Auch die gesamte Kolbe-Selektivität sank auf 78 % ab.

Tabelle 5.11: Umsatz, Selektivität von Tetradecan und Heptan/1-Hepten, sowie FE für Kolbe-Produkte für drei Zyklen mit unterschiedlichen Zellaufbauten (Verweilzeit: 2,55 s, Stromdichte: 0,28 A cm⁻²).

Zyklus ^[a]	ES-Pt Ni-ES-Ni Pt-ES				ES-Pt Pt-Ti-Pt Pt-ES			
	Umsatz [%]	Tetra-decan [%]	Heptan/1-Hepten [%]	FE Kolbe [%]	Umsatz [%]	Tetra-decan [%]	Heptan/1-Hepten [%]	FE Kolbe [%]
1	64,6 ± 0,8	81 ± 3	12,4 ± 0,4	72 ± 6	62,2 ± 0,8	81 ± 3	12,3 ± 0,4	69 ± 5
2	65,4 ± 0,7	82 ± 3	12,3 ± 0,4	72 ± 5	61,8 ± 0,8	82 ± 3	10,6 ± 0,3	69 ± 5
3	56,3 ± 0,9	78 ± 3	13,4 ± 0,4	64 ± 5	57,8 ± 0,9	78 ± 3	13,7 ± 0,5	62 ± 5

[a] Proben zur Analyse wurden nach 1h Reaktionszeit aus dem T-Stück direkt hinter dem ECMR-Auslass entnommen. Für die Herstellung der Startlösung des zweiten und dritten Zyklus wurde 1,5 L der wässrigen Reaktionsmischung mit frischer n-Octansäure und KOH versetzt, um eine Säurekonzentration von 1,0 M zu erhalten (Säure:KOH = 1:1,5). Das Volumen wurde auf 2 L aufgefüllt.

Als mögliche Gründe können eine sich akkumulierende Verunreinigung im Elektrolyten, die Veränderung des pH-Wertes sowie ein Aktivitätsverlust der Elektroden diskutiert werden. Auf letzteren Effekt kann das Aussehen der Nickel-Kathode im ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES Aufbau hindeuten. Auf dieser waren, wie innerhalb der Verweilzeitvariation beschrieben, sowohl dunklere Bereiche als auch ein abgeschiedener rötlicher Feststoff zu erkennen. Dieser rührt von Eisenoxid durch Korrosionsprozesse des Anodenuntergrundmaterials her, wobei die dunkleren Bereiche wieder von der Bildung von Nickelhydrid zeugen können. Beide Effekte können die Aktivität der Elektrode und damit die HER Effektivität reduzieren. Mit den Versuchsdaten kann diese Hypothese jedoch nicht bestätigt werden, da in allen drei Zyklen eine FE für die HER von ca. 70 % erhalten wurde. Mit dem ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES Aufbau war keine sichtbare Elektrodendegradation und zudem eine geringere Abnahme zwischen zweitem und drittem Zyklus zu erkennen. Es kann daher vermutet werden, dass die deutlich sichtbare Veränderung der Nickel-Elektrodenoberfläche eine Auswirkung auf den Umsatz hat. Allerdings konnte dies bisher nicht eindeutig experimentell nachgewiesen werden. Weiterhin kann die Veränderung des pH-Wertes als mögliche Ursache für die schlechteren Ergebnisse im dritten Zyklus diskutiert werden. Dieser reduzierte sich, bezogen auf die Startlösung, von 13,5-13,0 auf 10,5 im dritten Zyklus. Durch den geringeren pH-Wert kann sich die Löslichkeit von n-Octansäure reduzieren und veränderte Carbonsäure-Carboxylat-Agglomerate können in der Nähe der Elektrodenoberfläche entstehen, die als Art Isolationsschicht den Ladungstransfer beeinflussen können.^[43] Zuletzt ist es möglich, dass akkumulierende Verunreinigungen oder der steigende Carbonat- und Hydrogencarbonatanteil im Elektrolyten negative Effekte auf die Elektrolyse haben.

Abschließend kann festgehalten werden, dass ein kontinuierlicher Betrieb mit der Wiederverwendung und dem Aufkonzentrieren der wässrigen Phase prinzipiell möglich ist. In keinem der Zyklen konnte Edukt in der isolierten organischen Phase mittels GC-MS/FID nachgewiesen werden. Platiniertes Titan zeigte, wie schon bei der Verweilzeitvariation festgestellt, eine höhere Stabilität bei bestimmten Bedingungen und längeren Elektrolysezeiten. Dennoch wurden auch dabei abnehmende Elektrolyse-Ergebnisse über drei Stunden

Reaktionszeit festgestellt. Für eine genauere Analyse dieser Prozesse werden weitere halbkontinuierliche und kontinuierliche Elektrolysen in einer kleinen Pilotanlage durchgeführt.

5.3. Kontinuierliche Kolbe-Elektrolyse

5.3.1. Pilotanlage zur kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse

Zur Durchführung von kontinuierlichen Synthesen wurde eine Pilotanlage (siehe Abbildung 4.5) aufgebaut, in die der elektrochemische Mikroreaktor integriert wurde. Dabei wurde die wässrige Phase nach einer kurzen Phasentrennung im Phasenseparator isoliert und mithilfe eines Raman-Spektrometers online analysiert. Basierend auf der gemessenen Konzentration an n-Octansäure und der Flussrate wurde n-Octansäure addiert, um eine 1,0 M Rezyklierungslösung zu erhalten. Zuvor wurde dazu eine univariate Kalibrierung durchgeführt (siehe Anhang). Ein Raman-Spektrum der wässrigen Phase ist in Abbildung 5.24 exemplarisch dargestellt.

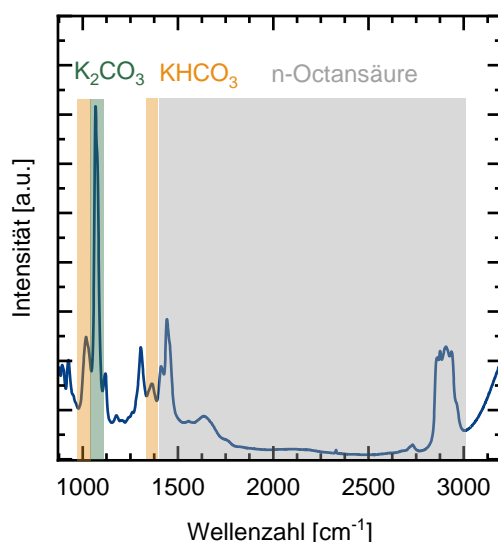


Abbildung 5.24: Raman-Spektrum einer Mischung aus n-Octansäure (gelöst als Carboxylat), Kaliumhydrogencarbonat und Kaliumcarbonat. Der für die Kalibrierung und Analyse genutzte Bereich des Spektrums ist farblich markiert.

In diesem sind die Banden, die zur Kalibrierung und späteren Analyse verwendet wurden, farblich markiert. Für die Detektion der Octansäure wurde der Spektralbereich von 1390-3000 cm⁻¹ betrachtet. Charakteristisch sind die symmetrische Streckschwingung der Carboxylatgruppe bei 1390-1425 cm⁻¹ sowie die Scher- und Deformationsschwingungen der CH₂-Gruppe innerhalb der Alkylkette im Bereich 1430-1470 cm⁻¹. Weitere C-H-Streckschwingungen zeigen sich in den Banden im Wellenzahlbereich zwischen 2800-3000 cm⁻¹. Drehschwingungen der CH₂-Gruppen sind außerdem bei einer Wellenzahl von ca. 1300 cm⁻¹ zu sehen.^[129] Dieses Signal wurde jedoch nicht zur Kalibrierung der Octansäure verwendet. Neben Octansäure konnten auch die Carbonate mithilfe des Raman-Spektrums quantifiziert werden. Zwischen zwei Banden von Octansäure, kann die symmetrische C-O-

Streckschwingung des Hydrogencarbonations bei ca. 1360 cm^{-1} lokalisiert werden. Zudem zeigt sich eine charakteristische Bande bei 1017 cm^{-1} die von C-OH-Streckschwingungen herrührt.^[130] Signifikant für die Detektion von Carbonat ist die intensive Bande bei 1070 cm^{-1} , welche sich aus der symmetrischen Streckschwingung der Carbonatgruppe ergibt.^[131]

Nach der vollständigen Phasentrennung der entnommenen Proben wurde die Analytik der wässrigen Phasen mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt. Durch die großen Mengen an Gas, welches während der Elektrolyse entsteht, und den Fluss der Reaktionsmischung wird diese stark durchmischt. Nach der Probenentnahme war innerhalb einer Minute eine deutliche Phasentrennung zu beobachten. Dennoch verblieb die wässrige Phase trüb und erst nach einem Tag wurde eine komplett klare, wässrige Phase erhalten, die dann mit der Raman-Sonde analysiert wurde. Während der kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse, war die isolierte wässrige Phase aufgrund der kurzen Phasentrennungszeit im Phasenseparator daher noch leicht trüb, wenn diese mittels inline Raman-Sonde analysiert wurde. Um den Einfluss der Trübung auf die Analyse bewerten zu können, wurden während eines kontinuierlichen Versuchs zusätzlich Proben der isolierten wässrigen Phase während der online-Analytik entnommen. Diese wurden nach vollständiger Aufklärung der wässrigen Phase (ca. 1 Tag) offline analysiert. Der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse ist in Abbildung 5.25 dargestellt.

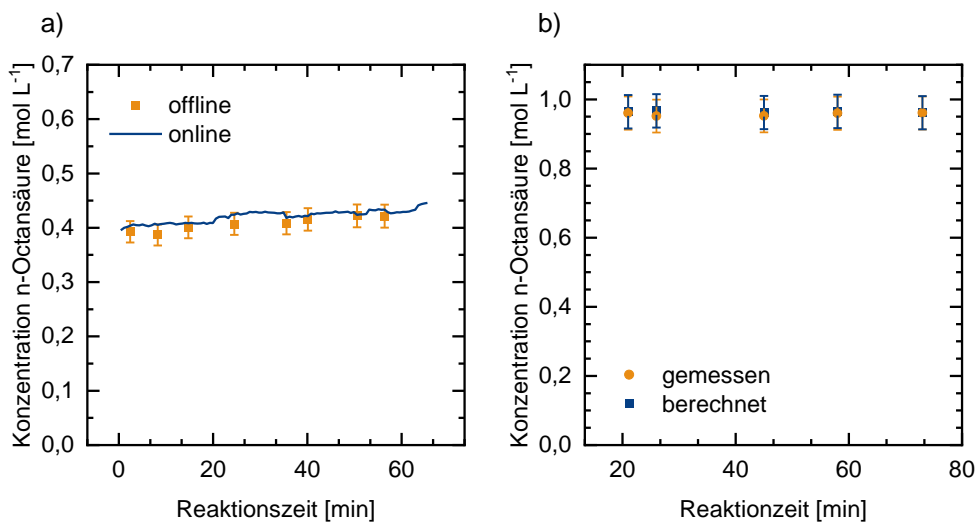


Abbildung 5.25: a) Vergleich der gemessenen Konzentration von n-Octansäure während des Versuches in der Raman-T-Zelle (online) sowie nach dem Versuch und einem Tag Phasentrennung (offline). b) Gemessene und berechnete (nach Gleichung 5.1) Konzentration von n-Octansäure in der Rezyklierungslösung.

Dabei wurden vergleichbare Werte zwischen online- und offline-Proben erhalten. Die Trübung der Phase wirkt sich also nicht signifikant auf das Messergebnis aus. Weiterhin wurde zur Evaluierung der online-Analytik und der Präparation der Rezyklierungslösung ein Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten durchgeführt. Die berechneten Werte basieren dabei auf der gemessenen n-Octansäure-Konzentration in der wässrigen Phase (online) c_{aq} sowie der eingestellten Flussrate für die wässrige Phase \dot{V}_{aq} , für reine n-Octansäure bzw. n-Octansäure und wässriger KOH-Lösung $\dot{V}_{\text{Säure,add}}$, $\dot{V}_{\text{KOH,add}}$ und der theoretischen Konzentration der reinen n-Octansäure $c_{\text{Säure,pur}}$ nach Gleichung 5.1. Auch hier wurden

vergleichbare Werte erhalten. Demnach kann festgestellt werden, dass die online-Analytik mittels Raman-Spektroskopie gut geeignet ist, um die nicht umgesetzte n-Octansäure in der wässrigen Phase zu analysieren.

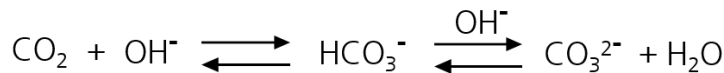
$$c_{\text{Säure}} = \frac{(\dot{V}_{\text{aq}} \cdot c_{\text{aq}} + \dot{V}_{\text{Säure,add}} \cdot c_{\text{Säure,pur}})}{(\dot{V}_{\text{Säure,add}} + \dot{V}_{\text{KOH,add}} + \dot{V}_{\text{aq}})} \quad (5.1)$$

5.3.2. Durchführung der kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse

Kontinuierliche Elektrolyse ohne pH-Wert Regulierung

Mit der Pilotanlage wurde die Kolbe-Elektrolyse im kontinuierlichen Betriebsmodus durchgeführt. Erhaltener Umsatz und Kolbe-Selektivität sind in Abbildung 5.26 für 75 Minuten Reaktionszeit dargestellt. Die Ergebnisse beziehen sich dabei immer auf eine Verweilzeit im Reaktor, wobei jeweils nach bestimmten Reaktionszeiten Proben am T-Stück hinter dem ECMR-Auslass entnommen wurden. Zu Beginn der Elektrolyse wurde die Startlösung verwendet, um ausreichend wässrige Phase im Phasentrenner zu sammeln. Die ersten beiden Datenpunkte wurden somit ausgehend von der Startlösung (n-Octansäure+KOH in Wasser) erhalten. Wie in vorherigen Versuchen wurde hohe Kolbe-Selektivität (93-92 %) bei ca. 63 % Umsatz erhalten. Mit dem Wechsel von der Startlösung zur Rezyklierungslösung nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit, reduzierten sich Umsatz und Selektivität signifikant bis auf 71 % Kolbe-Selektivität bei 26 % n-Octansäure-Umsatz. Dabei korreliert die Abnahme der Elektrolyse-Ergebnisse mit dem Absinken des pH-Wertes der Rezyklierungslösung. Während der pH-Wert der Startlösung bei 13,5 lag, reduzierte sich dieser auf 7,9 für die erste Probe der Rezyklierungslösung. Der pH-Wert verschob sich also während der kontinuierlichen Elektrolyse vom stark basischen Bereich in den leicht alkalischen bis neutralen pH-Wert Bereich. Als mögliche Gründe für das Absinken des pH-Wertes können zwei Aspekte diskutiert werden: zum einen kommt es aufgrund der zu Beginn sehr basischen Bedingungen durch die Reaktion zwischen CO_2 aus der Decarboxylierung und den Hydroxidionen im Elektrolyten zur Bildung von Carbonaten. Mittels Raman-Spektroskopie konnte in der wässrigen Phase der ersten beiden Proben $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ sowie $0,4 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$ nachgewiesen werden. Nach Schema 5.1 kommt es somit zur Bildung von Hydrogencarbonat und aufgrund der hohen Hydroxidionen-Konzentration im Elektrolyten, durch den KOH-Überschuss und die Entstehung innerhalb der HER, zur Weiterreaktion zum Carbonat. Der Verbrauch von Hydroxidionen durch diesen Prozess senkt somit den pH-Wert. Als zweiten Effekt reduziert die Zugabe von frischer n-Octansäure zur Präparation der Rezyklierungslösung den pH-Wert. Zum einen können noch vorhandene Hydroxidionen die Carbonsäure deprotonieren, zum anderen wird die Dissoziation durch das gebildete Carbonat erreicht, wobei aus K_2CO_3 folglich KHCO_3 entsteht. Dieser Mechanismus wird ersichtlich am Verlauf der K_2CO_3 und KHCO_3 Konzentrationen, die in der Rezyklierungslösung detektiert werden konnten. Während im Verlauf der Reaktion kein K_2CO_3 gemessen wurde, stieg die KHCO_3 Konzentration auf ca. $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ an und verblieb dabei nahezu unverändert über die gesamte Reaktionszeit. Nach ca. 60 Minuten (Probe #4) war dabei

kein K_2CO_3 mehr in der wässrigen Reaktionsphase nachzuweisen. Demnach wurde die hinzugegebene Fettsäure durch $KHCO_3$ in das entsprechende Alkanooat überführt, da Hydrogencarbonat aufgrund des höheren pKs-Werts von 10,33^[132] (pKs n-Octansäure: 4,89^[133]) als sehr schwache Base reagierte. Die Löslichkeit der Fettsäure war jedoch aufgrund der nur schwach basischen bis neutralen Bedingungen deutlich reduziert. Zudem konnte Gasentwicklung aus der Rezyklierungslösung (CO_2) beobachtet werden, das von der Zersetzung der gebildeten Kohlensäure zu Wasser und CO_2 herrührte.



Schema 5.1: Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Hydroxidionen und Folgereaktion unter sehr basischen Bedingungen.

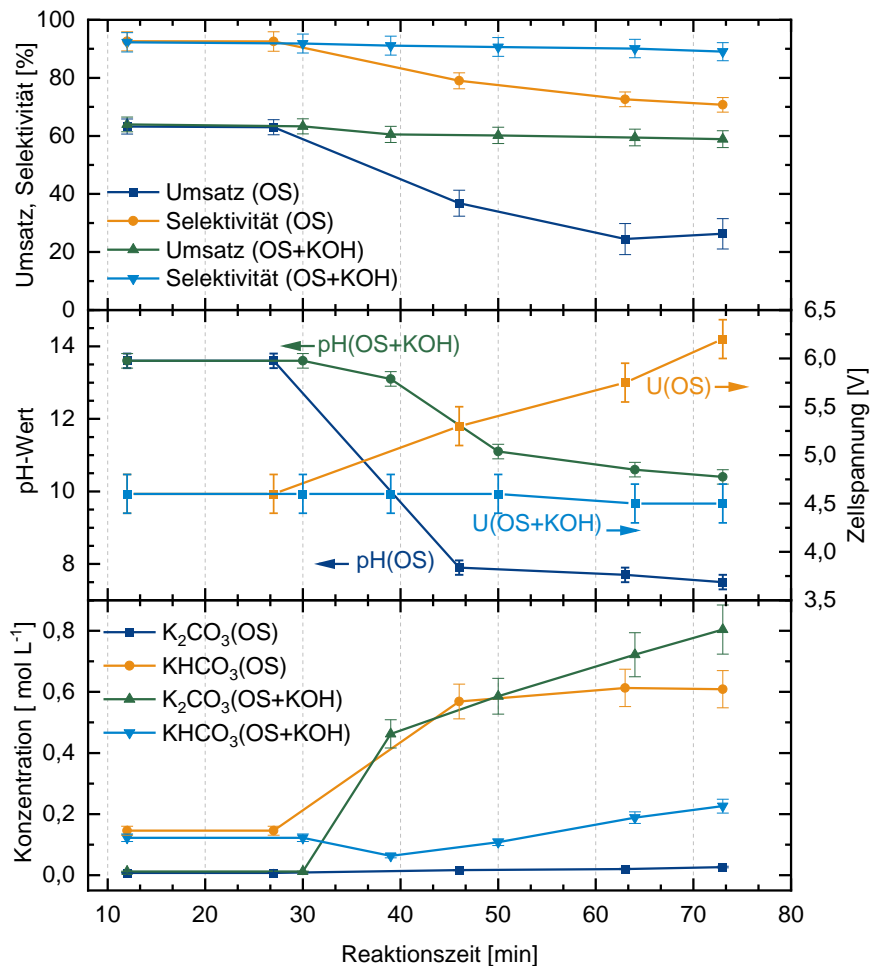


Abbildung 5.26: Umsatz und Kolbe-Selektivität (oben), pH-Wert der Start- bzw. Rezyklierungslösung sowie Zellspannung (mitte) und Konzentration von $KHCO_3$ und K_2CO_3 in Start- bzw. Rezyklierungslösung (unten) in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Die Ergebnisse wurden innerhalb der kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse-Erhalten, bei der die Rezyklierungslösung mit n-Octansäure (OS) bzw. mit n-Octansäure und wässriger KOH (OS+KOH) hergestellt wurde. Zellaufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES, 0,48 A cm⁻², 2,55 s Verweilzeit.

Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen kann somit angenommen werden, dass die Reduktion des pH-Wertes ein Grund für die sich verschlechternden Elektrolyse-Ergebnisse ist. Wie schon bei dem Vergleich zwischen geteilter und ungeteilter Zelle diskutiert, verändert sich

die Struktur der Fettsäure-Alkanoat-Mizellen im wässrigen Elektrolyten. Von Harnisch et. al. wurden größere Agglomerate bzw. Doppelschicht-Strukturen auf Basis von Lichtmikroskopie- und Lichtstreuungsexperimenten vermutet, die als Isolationsschicht vor der Elektrode den Ladungstransfer blockieren und die Leitfähigkeit des Elektrolyten herabsetzen.^[43] Es kann weiter vermutet werden, dass die größeren Agglomerate, welche sich bei niedrigerem pH-Wert bilden^[134] nach der Stokes-Einstein-Beziehung einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten aufwiesen.^[135] Durch den verringerten Diffusionskoeffizienten ergibt sich aufgrund der proportionalen Beziehung (siehe Abschnitt 2.2.1) ein verlangsamter Massentransferkoeffizient, der sich negativ auf Umsatz und Selektivität der Kolbe-Elektrolyse auswirken kann. So stieg die Selektivität für Heptanal als hauptsächliches Nebenprodukt im Verlauf der Elektrolyse signifikant an, da aufgrund des verringerten Massentransfers der zweite Oxidationsschritt zum Carbokation weniger gehemmt wird. Auch ein generell verringerter Umsatz könnte ein Grund für zunehmende Nicht-Kolbe-Produkte sein, da die Wahrscheinlichkeit der Kombination oder Disproportionierung zweier Alkylradikale abnimmt. Weiterhin wird die Ausbildung einer Carboxylatschicht auf der Platin-Elektrodenoberfläche durch die veränderte Löslichkeit gestört, was an der deutlich gestiegenen OER-FE (siehe Tabelle 5.12) zu erkennen ist.

Kontinuierliche Elektrolyse mit pH-Wert Regulierung

Um die vorherigen Hypothesen zu überprüfen und den pH-Wert während der kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse zu stabilisieren, wurde für die Herstellung der Rezyklierungslösung neben n-Octansäure auch eine wässrige KOH Lösung addiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 5.26 gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Für die ersten beiden Proben (Startlösung) nach 12 und 30 Minuten wurden vergleichbare Umsätze (63 %) und Kolbe-Selektivität (92 %) erhalten. Im weiteren Reaktionsverlauf, unter Verwendung der Rezyklierungslösung, konnten weiterhin stabile Ergebnisse erhalten werden. Nach ca. 70 Minuten Reaktionszeit reduzierte sich die Kolbe-Selektivität lediglich auf 90 % wobei ein Umsatz von 58 % erhalten wurde. Im Verlauf des pH-Wertes der Rezyklierungslösung kommt es zwar dennoch zu einem Abfall, dieser ist jedoch viel flacher im Vergleich zum Versuch mit reiner n-Octansäure-Addition und stabilisierte sich bei einem pH-Wert von ca. 10. Weiterhin war nur ein geringer Anstieg für Heptanal als hauptsächliches Nebenprodukt von 4-5 % auf 7-8 % zu verzeichnen und der FE der OER reduzierte sich sogar im Vergleich zu den Ergebnissen der Startlösung. Folglich war durch die Addition von KOH eine Stabilisierung des pH-Wertes zu erreichen, die zu relativ konstanten Elektrolyse-Ergebnissen innerhalb der 70-minütigen Kolbe-Elektrolyse im kontinuierlichen Betrieb führte. Weiterhin konnte durch die kontinuierliche Zugabe von KOH eine konstante Zellspannung von 4,5-4,6 V erhalten werden, wohingegen diese sich auf 6,2 V vergrößerte, wenn nur n-Octansäure zur wässrigen Phase addiert wurde. Allerdings führt die stetige Addition von KOH zur Akkumulation von gelöstem Salz im wässrigen Elektrolyten, was am Verlauf der Carbonatkonzentrationen zu erkennen ist. Dabei stieg die K_2CO_3 Konzentration in der Rezyklierungslösung im Verlauf der Reaktion bis auf $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ an. Durch die Addition von KOH und den basischen pH-Wert stieg die $KHCO_3$ Konzentration hingegen nur langsam an auf ca. $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Beide Konzentrationsverläufe

zeigen aber einen steigenden Trend an, weshalb anzunehmen ist, dass sich die Konzentrationen bei längeren Elektrolysezeiten vergrößern. Dabei ist bisher unklar, wie sich diese auf die Kolbe-Elektrolyse auswirken bzw. wie schnell Löslichkeitsgrenzen der Carbonate im Elektrolyten erreicht werden. Diese Aspekte werden in einem längeren Elektrolyseversuch im folgenden Abschnitt näher betrachtet.

Tabelle 5.12: Faraday-Effizienz der Kolbe-Produkte, des hauptsächlich erhaltenen Nicht-Kolbe-Produkts Heptanal, sowie der Sauerstoffentstehungsreaktion (OER) für die Kolbe-Elektrolyse im kontinuierlichen Betrieb in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

n-Octansäure				n-Octansäure + KOH			
t [min]	FE Kolbe [%]	FE Heptanal [%]	FE OER [%]	t [min]	FE Kolbe [%]	FE Heptanal [%]	FE OER [%]
12	69 ± 5	14 ± 1	0,8 ± 0,1	12	68 ± 5	14 ± 1	2,4 ± 0,2
27	68 ± 5	14 ± 1	0,6 ± 0,1	30	67 ± 4	15 ± 1	1,3 ± 0,1
-	-	-	-	39	62 ± 4	17 ± 2	0,9 ± 0,1
46	33 ± 4	24 ± 2	0,6 ± 0,1	50	59 ± 4	18 ± 2	0,8 ± 0,1
64	21 ± 4	21 ± 2	15 ± 2	64	60 ± 4	20 ± 2	0,8 ± 0,1
73	23 ± 4	26 ± 2	28 ± 3	73	58 ± 4	21 ± 2	0,8 ± 0,1

Um die Auswirkung der stetigen Addition von KOH und die Entwicklung der Elektrolyse-Ergebnisse über einen längeren Zeitraum zu untersuchen, wurde die Kolbe-Elektrolyse für 4 Stunden im kontinuierlichen Betriebsmodus durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse in Abhängigkeit der Reaktionszeit sind in Abbildung 5.27 aufgetragen. Dabei rühren die ersten beiden Datenpunkte wieder von der Startlösung her, bei der vergleichbare Werte für Umsatz (62 %) und Selektivität (92 %) erhalten wurden. Auch nach 60-70 Minuten Reaktionszeit konnten wie im vorherigen Versuch recht stabile Elektrolyse-Ergebnisse erhalten werden, wobei sich Umsatz auf 56-58 % und Kolbe-Selektivität auf 90 % nur geringfügig reduzierten. Im weiteren Reaktionsverlauf war jedoch eine stetige Verschlechterung der Ergebnisse zu beobachten. Nach 4 Stunden Reaktionszeit reduzierte sich der Umsatz um 45 % auf 35 % und die Kolbe-Selektivität um 12 % auf 86 %. Als Nebenprodukt konnte wie zuvor überwiegend Heptanal identifiziert werden, welches mit einer Selektivität von 4 % zu Beginn auf 13 % am Ende der Reaktion anstieg. Der Trend konnte auch für 1-Heptanol beobachtet werden, wobei hier nur sehr geringe Mengen nachgewiesen werden konnten (1,0-1,2 %, Abbildung 5.28). Der schon aus dem vorherigen Versuch zu erkennende Trend bestätigte sich demnach und mit steigender Reaktionszeit waren weiter abnehmende Elektrolyse-Ergebnisse zu beobachten. Im Vergleich dazu, stabilisierte sich der pH-Wert bei 10, wie die pH-Kurve aus der ersten Rezyklisierung bereits vermuten ließ. Für die Zellspannung konnte durch die stetige Zugabe von KOH ein stabiler Wert von 4,4 V erhalten werden und erst nach 2,5-3 h Reaktionszeit stieg die Spannung langsam auf 4,6 V an. Weiterhin war die Akkumulation von Carbonaten zu beobachten. Während die K_2CO_3 -Kurve relativ steil ansteigt, dann abflacht und langsam in eine Sättigungskurve bei 1,0-1,1 mol L⁻¹ übergeht, nahm die detektierte $KHCO_3$ Konzentration

langsamer, jedoch stetig zu. Nach 4 h wurde $0,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ in der Rezyklierungslösung gemessen. Im Gegensatz zu K_2CO_3 geht die KHCO_3 -Kurve auch nach 4 h in keinen sättigenden Verlauf über, sondern scheint weiter anzusteigen.

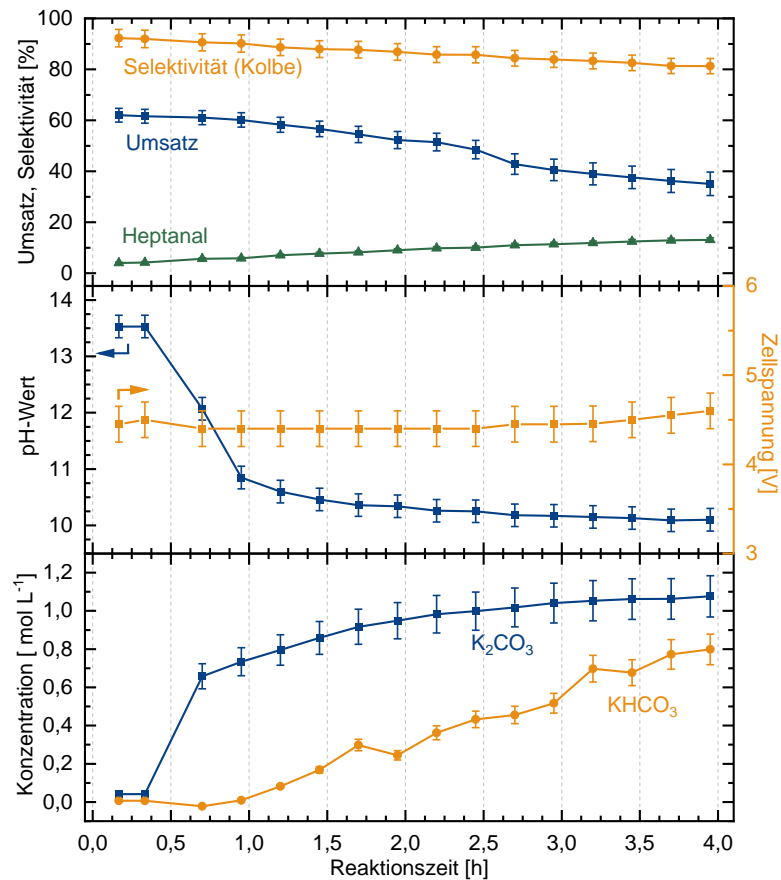


Abbildung 5.27: Umsatz und Selektivität für Kolbe-Produkte sowie Heptanal (oben), pH-Wert der Start- bzw. Rezyklierungslösung sowie Zellspannung (mitte) und Konzentration von KHCO_3 und K_2CO_3 in Start- bzw. Rezyklierungslösung (unten) in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Die Ergebnisse wurden innerhalb der kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse-Erhalten, bei der die Rezyklierungslösung mit n-Octansäure und wässriger KOH hergestellt wurde. Zellaufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES, $0,32 \text{ A cm}^{-2}$, 3,83 s Verweilzeit.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Elektrolyse-Ergebnisse mit zunehmender Elektrolysezeit weiter verschlechterten. Da sich der pH-Wert schon nach ca. 1,5 h bei 10,5-10 stabilisierte, kann angenommen werden, dass die Absenkung des pH-Wertes nicht den alleinigen Grund für die abnehmenden Ergebnisse darstellt. Eine Beeinflussung der Elektrolyse durch den steigenden Carbonatanteil im Elektrolyten kann daher diskutiert werden. Da die Konzentration von K_2CO_3 relativ schnell und steil ansteigt, die Abnahme der Elektrolyse-Ergebnisse zu Beginn aber sehr gering ist, kann vermutet werden, dass der Einfluss von K_2CO_3 auf die Elektrolyse eher zu vernachlässigen ist. Eine Möglichkeit wäre zwar die Oxidation des Carbonations zu Peroxodicarbonat^[75,136], was sich negativ auf die FE der Reaktion auswirken würde. Allerdings ist dieses Produkt sehr instabil und zerfällt bei nicht ausreichender Kühlung schnell in CO_2 und O_2 , wobei der aktive Sauerstoff oft als Oxidationsmittel reagiert und daher schlecht nachzuweisen ist. Außerdem gelingt die Peroxodicarbonatsynthese besser an BDD- als an Pt-Anoden. Tatsächlich war im Verlauf der Reaktion sogar eine Abnahme bzw. nur eine

geringe Zunahme der Gase durch μ -GC Analyse zu detektieren. Demnach wurde eine FE für die OER von nur 4,5 % nach 4 h Elektrolyse-Erhalten. Diese mögliche Nebenreaktion kann daher als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Zudem wurden schon nach kurzer Reaktionszeit hohe K_2CO_3 -Konzentrationen erreicht, als noch hohe Umsätze und Selektivitäten erzielt wurden. Die Tatsache, dass die $KHCO_3$ -Konzentration langsamer aber stetig anstieg und daher besser mit der Verschlechterung der Elektrolyse-Ergebnisse korrelierte, lässt die Vermutung zu, dass hauptsächlich $KHCO_3$ die Elektrolyse negativ beeinflusst.

Weiterhin wird die zunehmende Sättigung des Elektrolyten mit $KHCO_3$ und K_2CO_3 zu einem praktischen Problem. Über den Reaktionsverlauf war ein Druckanstieg vor und nach dem ECMR von 2 bar auf 5 bar bzw. von 1,5 bar auf 2,5 bar absolutem Druck zu beobachten. Es kann angenommen werden, dass durch die zunehmende Carbonatkonzentration die Viskosität des Elektrolyten steigt. Nach 4h musste die Elektrolyse schließlich abgebrochen werden, da der ECMR durch ausgefallene Carbonate oder Alkanoate teilweise verstopfte, was durch deutliche kurzzeitige Spannungsanstiege zu erkennen war. Aufgrund des pH-Wertes (> 10) und der Fettsäurekonzentration von ca. 1 mol L^{-1} ist es eher unwahrscheinlich, dass ausgefallene Alkanoate den Reaktor verstopften. Allerdings war die gemessene Konzentration der Carbonate auch deutlich unterhalb der Löslichkeitsgrenze der jeweiligen Salze von $8,1 \text{ mol L}^{-1}$ für K_2CO_3 und $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ für $KHCO_3$ ^[132]. Trotzdem könnte es durch die Mischung und die gegenseitige Beeinflussung der Salze möglich sein, dass diese zum Teil ausfallen und die dünnen HPLC-Kapillare am Ein- und Auslass des Reaktors verstopfen. Um die Carbonat-Sättigung des Elektrolyten, die aus der stetigen KOH-Zugabe resultiert, zu verhindern, wurden weitere Versuche im halbkontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Dabei wird der Einfluss des pH-Wertes durch unterschiedliche Startlösungen und den Einsatz eines Carbonat-Puffers untersucht, um den pH-Wert auch ohne KOH-Addition innerhalb der kontinuierlichen Elektrolyse zu stabilisieren und die Sättigung des Elektrolyten mit $KHCO_3$ und K_2CO_3 zu verhindern.

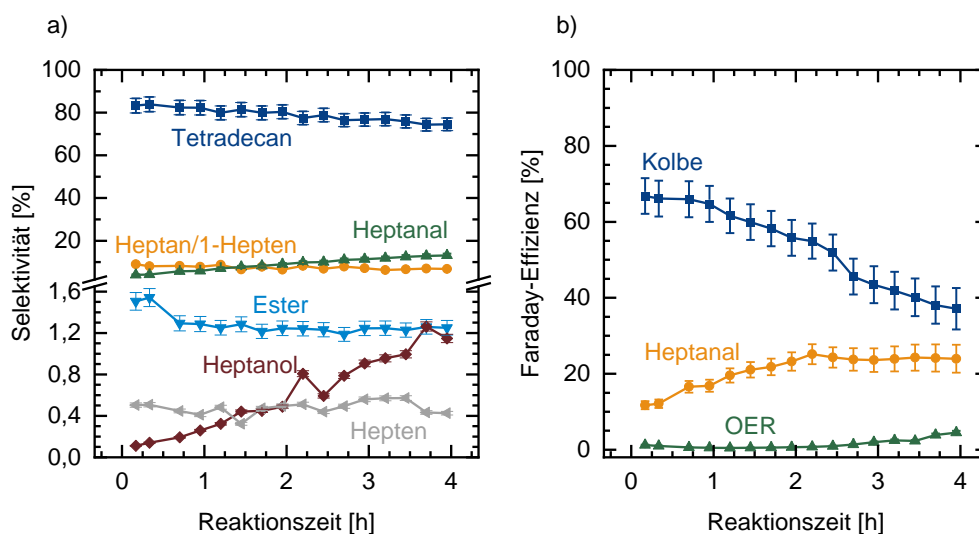


Abbildung 5.28: a) Selektivität der Kolbe- und Nicht-Kolbe-Produkte sowie b) Faraday-Effizienz der Kolbe-Produkte, von Heptanal und der Sauerstoffentstehungsreaktion (OER) in Abhängigkeit der Reaktionszeit innerhalb der kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse. Zellaufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES, $0,32 \text{ A cm}^{-2}$, $3,83 \text{ s}$ Verweilzeit.

5.3.3. Kolbe-Elektrolyse mit Carbonat-Puffer

Die Ergebnisse der Elektrolysen mit und ohne Carbonat-Puffer bei unterschiedlichen pH-Werten sind in Abbildung 5.29 aufgetragen. Dabei wurden in allen Versuchen relativ ähnliche Ergebnisse erhalten, allerdings sind zwei Trends erkennbar. Zum einen zeigten sich bessere Ergebnisse, wenn kein Carbonat-Puffer in der Startlösung verwendet wurde. Folglich kann ein direkter Einfluss von KHCO_3 und K_2CO_3 vermutet werden. Die genaue Wirkungsweise kann durch die experimentellen Daten nicht direkt erklärt werden, wobei eine Wechselwirkung bzw. Konkurrenz mit der sich ausbildenden Carboxylatschicht auf der Platin-Elektrodenoberfläche als mögliche Ursache vermutet werden kann. Weiterhin wurden für höhere pH-Werte bessere Ergebnisse erhalten. Diese Beobachtung wurde bereits in Abschnitt 5.2.1 gemacht und entsprechend diskutiert. Die erhöhte Leitfähigkeit und bessere Löslichkeit der Fettsäure bzw. Alkanoate verbessern Umsatz sowie Selektivität und die erhöhte Polarität der wässrigen Phase führt zu einer schnelleren und besseren Phasentrennung. Neben den diskutierten Trends können basierend auf den Ergebnissen jedoch zwei weitere wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Trotz der Tendenz zu besseren Resultaten bei höheren pH-Werten wurden bei neutralem bis leicht basischem pH (7,8) dennoch gute Ergebnisse mit 60 % Umsatz und 85 % Kolbe-Selektivität erzielt. Es konnte daher nochmal bestätigt werden, dass sich ein ausreichend basischer pH-Wert positiv auf die Elektrolyse auswirkt. Allerdings scheint ein nur leicht basischer bis neutraler pH-Wert jedoch nicht der Hauptgrund für die Verschlechterung der Elektrolyse-Ergebnisse im kontinuierlichen Betrieb zu sein.

Weiterhin können die Ergebnisse der Elektrolysen mit Einsatz eines Carbonat-Puffers mit den Resultaten aus der vierstündigen kontinuierlichen Elektrolyse verglichen werden. Nach ca. 1,5 h kontinuierlicher Kolbe-Elektrolyse wurde eine ähnliche Carbonat-Gesamtkonzentration im Vergleich zu den Ansatzlösungen der Screening-Versuche mit Carbonat-Puffer erreicht (ca. $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3 + \text{KHCO}_3$ in Summe). Dabei wurde 58-56 % Umsatz und 88-87 % Kolbe-Selektivität innerhalb der kontinuierlichen Elektrolyse-Erhalten, während diese in den Screening-Versuchen mit Carbonat-Puffer im Bereich 53-55 % sowie 84-86 % lagen. Ein Grund für die besseren Ergebnisse im Vergleich zu dem kontinuierlichen Betrieb kann zum einen in der pH-Wert Differenz von 10,4-10,6 im kontinuierlichen Versuch und 9,7-10 im Versuch mit einfachem Reaktordurchlauf liegen. Aufgrund der vorherigen Erkenntnis über den pH-Wert Einfluss erscheint dies jedoch als eher unwahrscheinlich, zumal sich die pH-Werte nur geringfügig unterscheiden. Entscheidender ist der Zusammenhang zwischen Elektrolyse-Ergebnisse und Konzentrationsverteilung zwischen K_2CO_3 und KHCO_3 (siehe Abbildung 5.30), wobei ein leichter Trend hin zu schlechteren Ergebnissen mit steigendem KHCO_3 -Gehalt beobachtet werden konnte. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen, kann diese Hypothese jedoch noch nicht eindeutig bestätigt werden.

Neben der Diskussion der Elektrolyse-Ergebnisse kann die Änderung der Carbonatkonzentration sowie des pH-Wertes durch die Elektrolyse und Fettsäurezugabe zur Präparation der Rezyklierungslösung diskutiert werden. Konzentration und pH-Wert von Startlösung, wässriger Reaktionsmischung (RM) und Rezyklierungslösung sind in Abbildung

5.30 abgebildet. Zunächst können die Ansätze mit Puffer diskutiert werden. Diese wurden hergestellt, sodass eine Konzentration von KHCO_3 und K_2CO_3 von jeweils $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ in der Startlösung erhalten wurde. Durch die Einstellung des pH-Wertes mit zusätzlichem KOH haben sich die Konzentrationsverhältnisse entsprechend zu höheren K_2CO_3 -Konzentrationen mit steigendem pH-Wert verschoben. Nach der Elektrolyse blieb die Konzentration von K_2CO_3 nahezu unverändert, wohingegen ein Anstieg für KHCO_3 detektiert werden konnte. Dieser kann zum einen aus der Reaktion von entstandenem CO_2 mit KOH resultieren (siehe Schema 5.1) sowie von der Reaktion des vorhandenen K_2CO_3 mit CO_2 nach Schema 5.2 herrühren. Gleichzeitig reduzierte sich der pH-Wert in allen Ansätzen auf 9,6-9,7. Um die Rezyklierungslösung herzustellen, wurde n-Octansäure hinzugegeben, was zu einer weiteren Reduktion des pH-Wertes auf 7,9-8,2 führte. Dabei wurde die addierte Fettsäure hauptsächlich durch K_2CO_3 deprotoniert, da sich dieser Anteil in der Rezyklierungslösung reduzierte, während im Gegensatz dazu ein weiterer KHCO_3 Anstieg detektiert werden konnte. Folglich ist die Pufferkapazität schon nach dem ersten Zyklus erschöpft, da nur noch KHCO_3 in der Rezyklierungslösung nachzuweisen war.

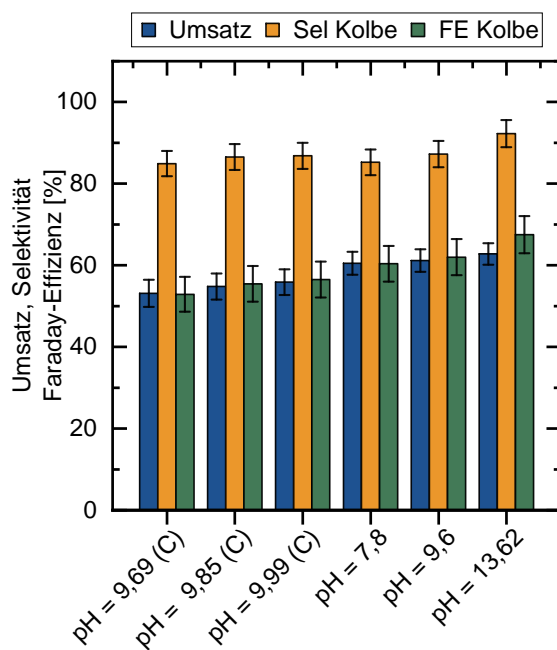


Abbildung 5.29: Umsatz, Selektivität (Sel) und FE für Kolbe-Produkte für die Elektrolyse von Startlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten (C = mit Carbonat-Puffer). Der Elektrolyt wurde dabei einfach durch den ECMR gefördert. Zellaufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES, $0,48 \text{ A cm}^{-2}$, 2,55 s Verweilzeit.

Für die Ansätze ohne Puffer sind deutlich abweichende Verläufe von Konzentrationen und pH-Wert in Abbildung 5.30 zu erkennen, die sich basierend auf dem zu Beginn eingestellten pH-Wert unterscheiden. Bei einem pH-Wert von 7,8 wurde in der wässrigen Reaktionsphase nach der Elektrolyse ein pH-Anstieg auf 9,4 und eine Zunahme der KHCO_3 -Konzentration erhalten. Mit der Fettsäurezugabe reduzierten sich beide Werte wieder nahezu auf die Ausgangswerte. Sowohl in der Reaktions- als auch in der Rezyklierungslösung konnte im Rahmen des Fehlers kein K_2CO_3 nachgewiesen werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Konzentration an Hydroxidionen aufgrund des pH-Wertes zu gering war, um zur Weiterreaktion von gebildetem

KHCO_3 zu K_2CO_3 zu führen. Folglich sorgt KHCO_3 für die Dissoziation der hinzugegebenen n-Octansäure, da KHCO_3 aufgrund des pKs-Wert Unterschieds wie oben beschrieben als schwache Base fungiert. Dadurch wurde nach dem Zusatz von n-Octansäure, wobei Gasentwicklung (CO_2) zu beobachten war, zunächst eine milchige Emulsion erhalten, die nur durch die Behandlung im Ultraschallbad zu einer klaren Lösung wurde. Der pH-Wert der Rezyklierungslösung lag wieder bei ca. 7,8. Für die Ansätze mit höherem pH-Wert war ein steigender K_2CO_3 -Anteil in der wässrigen Reaktionsphase nach der Elektrolyse nachzuweisen, da mit gesteigerter Hydroxidionen-Konzentration die Weiterreaktion von KHCO_3 zu K_2CO_3 ermöglicht wird. Der pH-Wert blieb dabei konstant bei 9,6 für die Lösung mit Start-pH von 9,6 und reduzierte sich auf 10,1 für die Startlösung mit dem höchsten pH-Wert (13,6). Somit stabilisierte sich der pH-Wert bei allen Lösungen, unabhängig von Startwert und Puffer-Einsatz im Bereich 9,5-10. Mit der Zugabe von n-Octansäure zur Herstellung der Rezyklierungslösung reduzierte sich der pH-Wert in beiden Ansätzen deutlich auf 7,4-7,6. Dabei wurde für den Start-pH-Wert von 9,6 eine Abnahme von K_2CO_3 und KHCO_3 detektiert, wohingegen eine K_2CO_3 -Reduktion und eine KHCO_3 -Zunahme für den pH-Startwert von 13,62 gemessen werden konnte. Aus den Konzentrationsverläufen der Carbonate können folgende Mechanismen zur Dissoziation bzw. Deprotonierung der hinzugegebenen n-Octansäure vermutet werden: bei der Lösung mit Start-pH von 9,6 überführten sowohl K_2CO_3 als auch KHCO_3 die hinzugegebene Fettsäure in das entsprechende Alkanoat. Demgegenüber reagierte nur K_2CO_3 als Base zur Deprotonierung der hinzugegebenen Fettsäure in der Ansatzlösung, die zu Beginn am stärksten basisch war.

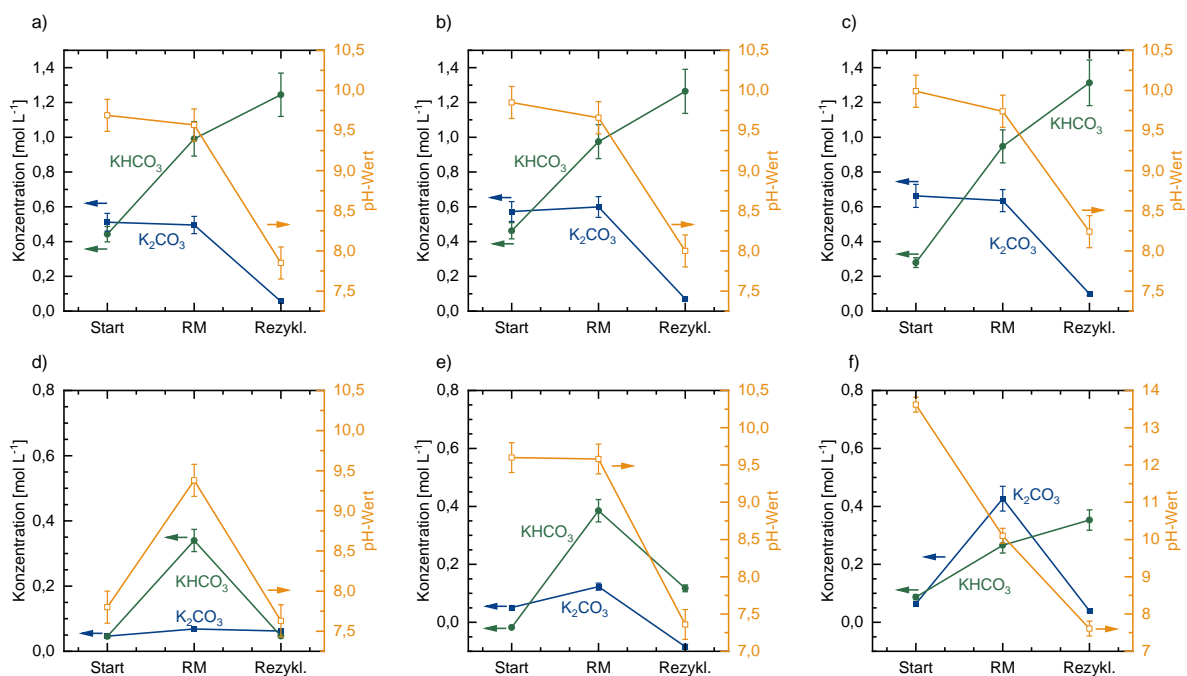


Abbildung 5.30: KHCO_3 - und K_2OC_3 -Konzentration in Startlösung (Start), wässriger Reaktionsmischung (RM) und Rezyklierungslösung (Rezykl.) bei unterschiedlichen pH-Werten, mit und ohne Puffer. Zur besseren Illustration ist auch der pH-Wert der entsprechenden Lösung noch aufgetragen (rechte Y-Achse.) a) Start-pH 9,69 mit Puffer, b) Start-pH 9,85 mit Puffer, c) Start-pH 9,99 mit Puffer, d) Start-pH 7,8 ohne Puffer, e) Start-pH 9,6 ohne Puffer, f) Start-pH 13,62 ohne Puffer.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass auch durch den Einsatz eines Puffersystems keine Stabilisierung des pH-Wertes nach der Fettsäurezugabe zur Präparation der Rezyklierungslösung erreicht werden konnte. Allerdings konnte der absinkende pH-Wert nicht als Hauptgrund für die Verschlechterung der Ergebnisse in der kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse identifiziert werden. Es wird eher vermutet, dass sich der steigende Carbonatanteil im Elektrolyten negativ auf die Elektrolyse auswirkt. Um dies genauer zu überprüfen, werden im Folgenden die Ergebnisse von zwei Elektrolysezyklen in halbkontinuierlicher Betriebsweise mit unterschiedlichen Startlösungen verglichen.



Schema 5.2: Reaktion von Kaliumcarbonat mit Kohlenstoffdioxid in wässriger Lösung.

5.3.4. Halbkontinuierliche Kolbe-Elektrolyse

Untersuchung der pH- und Puffer-Abhängigkeit der Kolbe-Elektrolyse

Um den Effekt von pH-Wert und Pufferzusatz auf die Kolbe-Elektrolyse genauer zu analysieren, wurden halbkontinuierliche Elektrolysen durchgeführt. Dazu wurden drei verschiedene Ausgangslösungen in zwei Zyklen elektrolysiert, wobei die wässrige Phase nach dem ersten ECMR-Durchlauf mit n-Octansäure aufkonzentriert wurde. Zum einen wurde ein Puffer-freies System mit einem pH-Wert von 7,8 verwendet. Dieses zeigte im ersten Screening-Versuch die größte Ähnlichkeit zwischen Startlösung und Rezyklierungslösung hinsichtlich des pH-Wertes sowie der Carbonatkonzentrationen. Weiterhin wurde ein System mit Puffer bei gleichem pH-Wert (7,8) verwendet, das einen niedrigen pH-Wert sowie eine hohe Hydrogencarbonatkonzentration kombiniert aufweist. Die schon von Beginn an erhöhte KHCO_3 -Menge könnte die Dissoziation und Löslichkeit der n-Octansäure zur Herstellung der Rezyklierungslösung verbessern. Zuletzt wurde ein Puffersystem mit der maximalen Pufferkapazität (0,5 M K_2CO_3 , 0,5 M KHCO_3) verwendet.

Für die Puffer-freie Startlösung mit pH-Wert von 7,81 sowie die Startlösung mit Carbonat-Puffer und pH-Wert von 9,6 wurden im ersten Elektrolysezyklus vergleichbare Resultate wie in den im vorherigen Kapitel diskutierten Vorversuchen erzielt. Bei einem Umsatz von 60 % bzw. 55 % wurde in beiden Fällen eine Kolbe-Selektivität von 86 % erreicht. Dagegen zeigte die Lösung mit Puffer und pH-Wert 7,79 eine deutliche Abweichung, wobei ein Umsatz von 19 % und eine Kolbe-Selektivität von nur 67 % im ersten Zyklus erreicht wurden. Die isolierten wässrigen Phasen wurden mit n-Octansäure versetzt und erneut elektrolysiert. Dabei konnte auch nach mehreren Tagen und dem Einsatz von Ultraschall keine homogene Lösung für das Puffer-freie System erhalten werden. Obwohl die Fettsäure unter Rühren langsam über einen Tropftrichter zugegeben wurde, entstand eine milchige Emulsion, bei der sich nach einiger Zeit eine gelartige Masse absetzte. Es konnte daher kein zweiter Zyklus mit dieser Startlösung durchgeführt werden. Für die Startlösung mit Puffer und pH 7,79 wurde im zweiten Elektrolysezyklus

vergleichbare Selektivität mit verbessertem Umsatz (26 %) erhalten. Demgegenüber wurden stark reduzierte Elektrolyse-Ergebnisse für den zweiten Zyklus der Startlösung mit pH 9,6 im Vergleich zum ersten Zyklus erhalten, wobei ein Umsatz von 19 % und eine Kolbe-Selektivität von 68 % erzielt wurden. Neben den Elektrolyse-Ergebnissen kann die Carbonatkonzentration sowie der pH-Wert der isolierten wässrigen Phasen diskutiert werden. Für die Lösung ohne Puffer war dabei in der wässrigen Reaktionsphase ein Anstieg des pH-Wertes und der KHCO_3 -Konzentration zu beobachten. Da keine für die Elektrolyse geeignete Lösung für den zweiten Zyklus erhalten wurde, konnten für die Rezyklierungslösung und die wässrige Phase der zweiten Elektrolyse keine Werte erhalten werden. Aufgrund des bereits diskutierten nur sehr schwach basischen Charakters von KHCO_3 läuft die Dissoziation der hinzugegebenen *n*-Octansäure nur erschwert ab. Für geringe Mengen kann dieser Effekt durch ausreichend Zeit und Behandlung im Ultraschallbad kompensiert werden. Die Herstellung einer Elektrolyselösung in größerer Menge war jedoch auch nach mehreren Tagen nicht möglich.

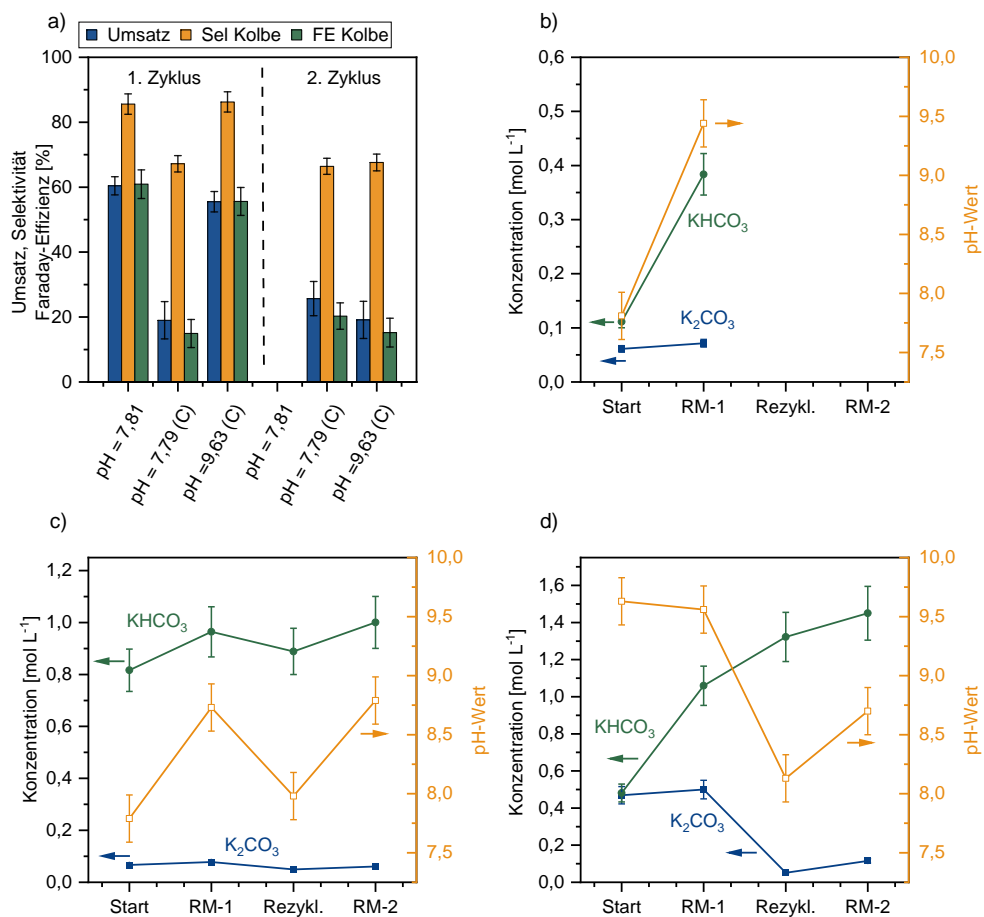


Abbildung 5.31: a) Umsatz, Kolbe-Selektivität und Faraday-Effizienz für zwei Elektrolysezyklen mit unterschiedlichen Startlösungen. Konzentration von KHCO_3 und K_2CO_3 sowie pH-Wert der Startlösung (Start), der wässrigen Reaktionsmischung des ersten Zyklus (RM-1), der Rezyklierungslösung (Rezykl.) und der wässrigen Reaktionsmischung des zweiten Zyklus (RM-2) innerhalb der zwei Elektrolysezyklen mit b) Start-pH = 7,81, c) Start-pH = 7,79, d) Start-pH = 9,63). Zellaufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES, 0,48 A cm⁻², 2,55 s Verweilzeit.

Für das Puffersystem mit pH-Wert 9,6 wurde zu Beginn eine KHCO_3 - und K_2CO_3 -Konzentration von 0,5 mol L⁻¹ eingestellt. Während nur geringe Veränderungen in pH-Wert und K_2CO_3 -

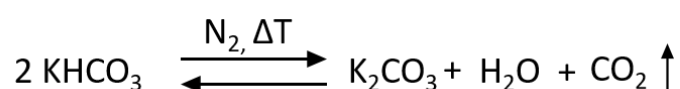
Konzentration detektiert werden konnten, war eine Verdopplung des KHCO_3 -Anteils zu beobachten. Durch die Fettsäurezugabe zur Herstellung der Rezyklierungslösung reduzierte sich der pH-Wert auf 8,1 und es konnte kaum noch K_2CO_3 in der Lösung nachgewiesen werden. Der Anteil an KHCO_3 stieg demgegenüber auf $1,3 \text{ mol L}^{-1}$ an. Nach dem zweiten Elektrolysezyklus war eine weitere Zunahme der KHCO_3 -Konzentration und des pH-Wertes zu verzeichnen. Der pH-Wert Anstieg kann zum einen vom Verbrauch der Fettsäure herrühren und zum anderen aus der Bildung von Hydroxidionen innerhalb der HER im leicht alkalischen Medium resultieren. Der Anstieg im Hydrogencarbonatanteil rührt von der Reaktion des entstandenen CO_2 mit Hydroxidionen her (siehe Schema 5.1). Die Konzentration von K_2CO_3 stieg nur unwesentlich auf ca. $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ an, da nur ein geringer Umsatz erzielt wurde. Für die Startlösung mit Puffer und einem pH-Wert von 7,79 konnte über zwei Zyklen in keiner der isolierten wässrigen Phasen im Rahmen des Fehlers K_2CO_3 nachgewiesen werden. KHCO_3 sowie der pH-Wert zeigten ein wiederkehrendes Muster über zwei Elektrolysezyklen, wobei es mit der Elektrolyse zu einem Anstieg beider Werte kam. Durch die Zugabe frischer n-Octansäure reduzierten sich diese wieder und erreichten Werte im Bereich der Startlösung. Auch hier sorgt KHCO_3 für die Dissoziation der hinzugegebenen Fettsäure. Zwei Aspekte ermöglichen dabei die gute Löslichkeit der hinzugegebenen Fettsäure trotz der Abwesenheit von K_2CO_3 . Zum einen war die KHCO_3 -Konzentration im Vergleich zur wässrigen Reaktionsphase des Puffer-freien Systems hier deutlich erhöht (ca. $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Weiterhin war die Mengen an zugegebener Fettsäure aufgrund des geringen Umsatzes reduziert.

Nach der Versuchsreihe können in Kombination mit den vorherigen Ergebnissen einige Schlussfolgerungen bzw. Hypothesen aufgestellt werden. Zum einen konnte hier noch einmal gezeigt werden, dass ein nur leicht basischer pH-Wert nicht die Hauptursache für schlechte Elektrolyse-Ergebnisse darstellt. Vielmehr beeinflusst die Carbonatkonzentration im Elektrolyten die Kolbe-Elektrolyse. Dabei geht aus den Ergebnissen hervor, dass sich vor allem eine hohe KHCO_3 -Konzentration ($> 0,8 \text{ M}$) negativ auf die Kolbe-Elektrolyse auswirkt, während eine hohe K_2CO_3 -Konzentration diese weniger beeinflusst. Gut ersichtlich wird dies anhand der Ergebnisse der Lösung mit Puffer und Start-pH-Wert von 9,6. Hier wurden im ersten Zyklus mit einer KHCO_3 - sowie K_2CO_3 -Konzentration von 0,5 M gute Werte erhalten, während sich die Resultate im zweiten Zyklus mit deutlich gesteigertem KHCO_3 -Anteil drastisch reduzierten. Weiterhin wurden vergleichbar schlechte Ergebnisse bei pH 7,8 mit Carbonat-Puffer bereits im ersten Zyklus bei hoher KHCO_3 -Konzentration erhalten. Um diese Hypothesen zu überprüfen, wird im Folgenden der Einsatz von CO_2 -Stripping als Methode untersucht, um die Carbonate aus der wässrigen Reaktionsmischung zu entfernen, bevor die Rezyklierungslösung hergestellt wird.

CO_2 -Stripping als Aufbereitungsmethode zwischen den Elektrolysezyklen

Eine mögliche Methode zur Entfernung der Carbonate aus der Reaktionslösung ist das CO_2 -Stripping. Dabei wird Stickstoff durch die isolierte wässrige Reaktionsphase geleitet, während diese leicht unter Rückfluss erhitzt wird. Nach Schema 5.1 könnten so geringe Mengen an

gelöstem CO₂ aus der wässrigen Phase entfernt werden. Durch den Entzug einer Komponente innerhalb des Gleichgewichts, ist nach Le Chatelier zu erwarten, dass diese nachgebildet wird. Durch diese Verschiebung des Gleichgewichts, könnten die Carbonate somit sukzessive aus dem Elektrolyten entfernt werden. Während der Durchführung des CO₂-Stripping wurde tatsächlich CO₂ mithilfe von μ -GC Analytik qualitativ nachgewiesen. Basierend auf der Raman-Analyse der wässrigen Reaktionsmischung nach der Behandlung, ist jedoch ein anderer Mechanismus der Gleichgewichtsverschiebung denkbar. Wie in Abbildung 5.32 ersichtlich, reduzierte sich der KHCO₃-Anteil in der Lösung in beiden Zyklen, wohingegen eine Zunahme der K₂CO₃-Konzentration beobachtet werden konnte. Folglich ist anzunehmen, dass es durch die thermische Behandlung und das Austreiben von CO₂ durch N₂ zu einer Gleichgewichtsverschiebung nach Schema 5.3 kommt.



Schema 5.3: Reaktionsschema der ablaufenden Gleichgewichtsverschiebung nach CO₂-Stripping durch Stickstoff und thermische Behandlung.

In der Folge konnte KHCO₃ nahezu vollständig aus der wässrigen Reaktionsmischung entfernt werden und die Konzentration in den Startlösungen des zweiten und dritten Zyklus betrug 0,05 mol L⁻¹ bzw. 0,03 mol L⁻¹. Der K₂CO₃-Anteil stieg dabei auf 0,45 mol L⁻¹ bzw. 0,57 mol L⁻¹. In der Versuchsreihe ohne CO₂-Stripping war die Konzentration von K₂CO₃ in der Startlösung des zweiten und dritten Zyklus relativ konstant (0,32 mol L⁻¹ sowie 0,28 mol L⁻¹), wohingegen ein stetiger Anstieg auf 0,15 mol L⁻¹ und 0,37 mol L⁻¹ für KHCO₃ zu beobachten war.

Die wässrige Phase wurde jeweils mit n-Octansäure und KOH aufkonzentriert und elektrolysiert, wobei KOH und Fettsäure äquimolar addiert wurden, um die Carbonatkonzentrationen nicht zu beeinflussen. Die erhaltenen Ergebnisse innerhalb der drei Zyklen sind in Abbildung 5.33 zusammen mit der Konzentration an K₂CO₃ und KHCO₃ in der jeweiligen Elektrolyselösung dargestellt. Dabei konnte in der Versuchsreihe ohne CO₂-Stripping eine Abnahme des Umsatzes von 63 % auf 59 % und eine Reduktion der Kolbe-Selektivität von 94 % auf 90 % beobachtet werden. Die Selektivität nahm dabei schon sichtbar zwischen erstem und zweitem Zyklus ab, während eine signifikante Abnahme des Umsatzes erst nach dem dritten Zyklus erhalten wurde. Im Gegensatz dazu konnte innerhalb der drei Zyklen mit CO₂-Stripping ein konstanter Umsatz von 64-63 % erzielt werden, wobei sich die Selektivität nur minimal von 94 % auf 92 % reduzierte. Durch die Versuchsreihe konnte nochmals bekräftigt werden, dass sich hauptsächlich KHCO₃ negativ auf die Elektrolyse auswirkt, während K₂CO₃ nur einen geringen bzw. kaum messbaren Effekt hat. Von einer ähnlichen Beobachtung bei der Kolbe-Elektrolyse von Essigsäure berichten Mul et. al.^[137] Diese führten die Elektrolyse bei unterschiedlichen pH-Werten durch und konnten bei einem pH-Wert von 9 und 12 jeweils eine über die Zeit abnehmende FE für das Kolbe-Produkt Ethan beobachten, während diese bei einem Start-pH-Wert von 5 konstant bei > 95 % lag. Die Gruppe begründete den Effekt mit einer zunehmenden Löslichkeit von gasförmigem CO₂ im basischeren Elektrolyten und der

Bildung von Na_2CO_3 und NaHCO_3 . Durch zusätzliche Versuche mit einer CO_2 -gesättigten Lösung sowie Startlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an NaHCO_3 konnte diese Vermutung weiter bekräftigt werden. Eine genaue Erklärung für diese Beobachtung liefern die Wissenschaftler nicht und können nur spekulieren, dass die Carbonate an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, die Elektrolyse und insbesondere die Kombination der Alkylradikale negativ beeinflussen, da zunehmend Nicht-Kolbe-Produkte erhalten wurden.

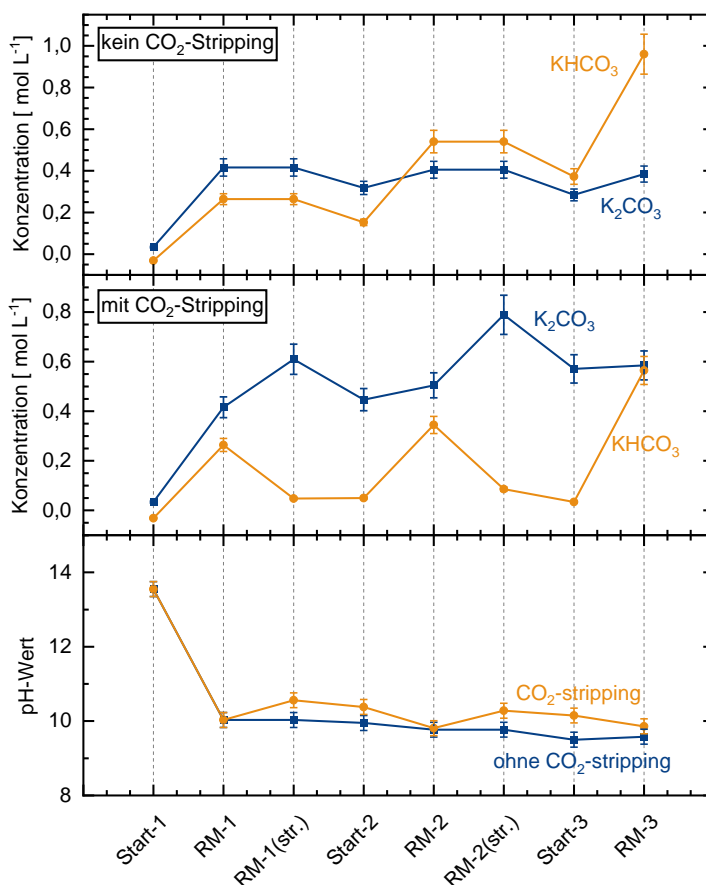


Abbildung 5.32: Konzentrationsverlauf von K_2CO_3 und KHCO_3 ohne (oben) und mit (mitte) CO_2 -Stripping sowie pH-Wert (unten) ohne (blau) und mit (gelb) CO_2 -Stripping zwischen den Elektrolysezyklen. Start: Startlösung des jeweiligen Elektrolysezyklus, RM: wässrige Reaktionsmischung nach der Elektrolyse, RM(str.): wässrige Reaktionsmischung nach CO_2 -Stripping.

Auch in den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen kann eine Wechselwirkung an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche vermutet werden, da eine Zunahme der Nicht-Kolbe-Produkte (siehe Tabelle 5.13) und eine hohe OER-FE mit steigendem KHCO_3 -Gehalt beobachtet werden konnte. Für das Puffersystem mit pH-Wert von 7,79 wurde in beiden Zyklen eine OER-FE von 30 % und 24 % erhalten. Auch die Lösung mit Start-pH von 9,6 und Puffer, zeigte im zweiten Zyklus eine deutlich erhöhte OER-FE von 28 %. Zudem wurden ein starkes Schäumen der Reaktionsmischung und deutliche Zellspannungsschwankungen beobachtet. Es kann spekuliert werden, dass hohe KHCO_3 -Konzentrationen auch die Ausbildung der Carboxylatschicht auf der Pt-Anodenoberfläche negativ beeinflussen. Die diskutierten Aspekte und in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse stellen somit die Relevanz von pH-Wert und Carbonatkonzentration in einer kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse dar und wurden in bisherigen Arbeiten bisher wenig

beachtet. Raman- und Infrarot-spektroskopische Untersuchungen in der Nähe der Anode während der Elektrolyse könnten hier als Analysemethode zur mechanistischen Aufklärung und Wirkungsweise der Carbonate genutzt werden. Generell kann aber festgehalten werden, dass die Entfernung der Carbonate (und CO_2) aus dem Elektrolyten unerlässlich erscheint, um die Kolbe-Elektrolyse kontinuierlich mit guten, gleichbleibenden Resultaten durchführen zu können.

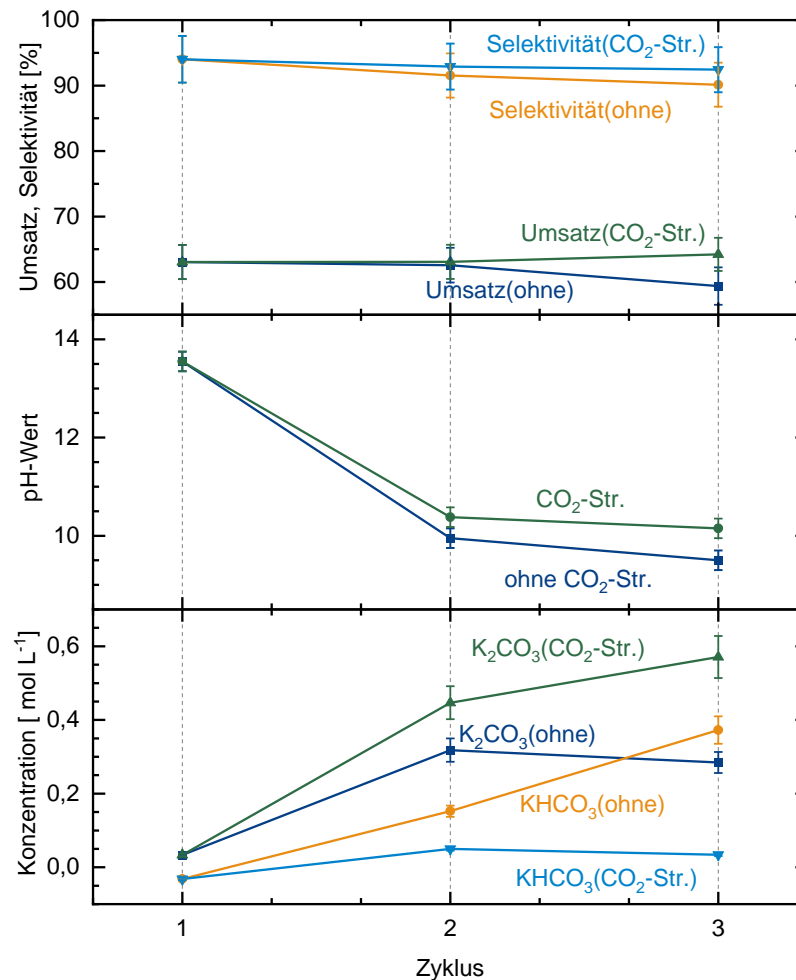


Abbildung 5.33: Umsatz und Kolbe-Selektivität für drei Zyklen mit und ohne CO_2 -Stripping der wässrigen Reaktionsphase vor der Herstellung der Rezyklierungslösung. Zellaufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES, $0,48 \text{ A cm}^{-2}$, 2,55 s Verweilzeit.

Neben CO_2 -Stripping wäre es außerdem denkbar, durch den Einsatz anderer Metallkationen, das Carbonat direkt als Feststoff aus der Lösung zu entfernen. Voraussetzung hierfür wäre die geringe Löslichkeit des Carbonats bei guter Löslichkeit des entsprechenden Alkanoats. Lithiumcarbonat zeigt als einwertiges Metallkation eine geringe Löslichkeit in Wasser (ca. $0,18 \text{ mol L}^{-1}$),^[138] für das Octanoat war jedoch kein genauer Literaturwert zu finden. Nach einigen Löslichkeitsversuchen mit Lithiumhydroxid (LiOH) und n-Octansäure in Wasser zeigte sich jedoch, dass keine 1 M Lösung realisierbar ist. Für die Carbonate von zweiwertigen Kationen (Ca, Mg, Ba) sind ebenfalls niedrige Löslichkeiten bekannt,^[138] jedoch bilden diese mit dem Anion der n-Octansäure Komplexe, die in Wasser nahezu unlöslich sind.^[139] Im Rahmen der Arbeit konnte keine direkte Methode gefunden werden, die es erlaubt, CO_2 bzw.

die gebildeten Carbonate aus dem Elektrolyten zu entfernen. Die Verschiebung des Carbonat-Gleichgewichts durch CO₂-Stripping wurde dabei als Konzeptnachweis durchgeführt. Zur Integration in die Pilotanlage ist eine gezielte Entwicklung und Optimierung einer CO₂-Stripping Einheit erforderlich, die nicht mehr Teil dieser Arbeit war.

Tabelle 5.13: Selektivität der Nicht-Kolbe-Produkte in drei Zyklen halbkontinuierlicher Kolbe-Elektrolyse mit und ohne CO₂-Stripping der wässrigen Reaktionsphase. Zellaufbau: ES-Pt || Pt-Ti-Pt || Pt-ES, 0,48 A cm⁻², 2,55 s Verweilzeit.

Zyklus	Heptanal [%]	Hepten [%]	Ester [%]	Heptanol [%]
1 (ohne Stripping)	2,6 ± 0,2	0,63 ± 0,03	1,38 ± 0,08	0,166 ± 0,006
2 (ohne Stripping)	4,4 ± 0,3	0,65 ± 0,03	1,42 ± 0,08	0,222 ± 0,008
3 (ohne Stripping)	5,6 ± 0,4	0,64 ± 0,03	1,56 ± 0,09	0,228 ± 0,008
1 (CO ₂ -Stripping)	2,6 ± 0,2	0,63 ± 0,03	1,38 ± 0,08	0,166 ± 0,006
2 (CO ₂ -Stripping)	3,4 ± 0,2	0,72 ± 0,03	1,23 ± 0,07	0,168 ± 0,006
3 (CO ₂ -Stripping)	3,8 ± 0,4	0,65 ± 0,03	1,19 ± 0,07	0,159 ± 0,006

6 Zusammenfassung

Ausgehend von der aufstrebenden Aktivität im Bereich präparativer Elektrochemie und dem damit verbundenen Bedarf nach elektrochemischen Durchflussreaktoren, wurde vom Fraunhofer IMM ein flexibles und skalierbares Reaktordesign entwickelt. Der elektrochemische Mikroreaktor erlaubt den Einsatz als Laborreaktor und ermöglicht gleichzeitig durch seine Skalierbarkeit den Transfer eines elektrochemischen Prozesses in den Pilotierungsmaßstab. Ziel dieser Arbeit war es, den Reaktor mit zwei elektroorganischen Reaktionen zu evaluieren und seine Flexibilität aufzuzeigen. Weiterhin soll der Reaktor in eine Pilotanlage integriert werden, um mithilfe des Reaktors einen kontinuierlichen Prozess für eine der elektroorganischen Synthesen zu untersuchen.

Dazu wurde zunächst die aromatische C-C-Kopplung von Phenolen durch anodische Oxidation mittels BDD-Anode am Beispiel der Dimerisierung von 2-Naphthol zu 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol mit konstanter Zellspannung durchgeführt. Mit steigender Verweilzeit (3,22 s) wurde eine zunehmende organische Ablagerung auf der BDD-Anode beobachtet. Diese rührt von der Überoxidation des Substrats 2-Naphthol zu undefinierten Nebenprodukten wie Oligomeren und Polymeren her, welche die Elektrode bedecken und zum Absinken der Stromdichte bei konstantem Spannungsbetrieb führten. Für einen einfachen Reaktordurchlauf reduzierten sich Umsatz von 30 % auf 8 % und Ausbeute von 16 % auf 2 % innerhalb 7 Minuten Reaktionszeit. Die Reduktion der Verweilzeit kann daher die Überoxidation des (oxidationsempfindlichen) Substrats verhindern, wobei dadurch reduzierte Umsätze und Ausbeuten pro Umlauf durch eine Rezyklierung des Elektrolyten kompensiert werden können. Durch die Rezyklierung bei unterschiedlichen Zellspannungen konnte der Umsatz auf 96 % bei 2,6 V und 1,07 s Verweilzeit nach einer Stunde Reaktionszeit maximiert werden. Dabei konnte eine Korrelation zwischen Umsatzkurve und Stromdichteverlauf festgestellt werden. Diese erreichte innerhalb der ersten 30 Sekunden ein Maximum (25-27 mA cm⁻²) und reduzierte sich durch einen zunächst steilen und später flachen Verlauf. Neben der Einstellung des stationären Zustands und der Entwicklung der Diffusionsschicht, konnte diese Beobachtung mit dem Konzentrationsgefälle des elektroaktiven Substrats und der Reduktion der Elektrodenoberfläche durch die Bedeckung mit einer organischen Schicht begründet werden. Die maximale Ausbeute (46 %) wurde bei einer Zellspannung von 2,7 V erreicht. Durch den zeitlich verlangsamten Umsatz bei 2,7 V konnte angenommen werden, dass sich die Wahrscheinlichkeit der nukleophilen Reaktion von 2-Naphthol mit dem 2-Napthyloxy-Radikal und damit Selektivität und Ausbeute der Reaktion erhöht. Durch die Rezyklierung des Elektrolyten konnten Umsatz und Ausbeute gesteigert werden, während sich Gesamtselektivität und -produktivität jedoch mit steigender

Reaktionszeit reduzierten. Neben der Verarmung des elektroaktiven Substrats können die Bedeckung der Elektrode sowie die mögliche Akkumulation von Verunreinigungen im Elektrolyten als Gründe angenommen werden. Dazu wurden zwei Elektrolysen mit gereinigter sowie durch eine vorherige Elektrolyse bedeckter Elektrodenoberfläche hintereinander durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die organische Schicht auf der Elektrode hauptsächlich Stromdichte und Umsatz beeinflusst, sich jedoch weniger auf die Ausbeute und Selektivität auswirkt. Weiterhin wurde die Elektrolyse im einfachen Zelldurchlauf mit frischem und aus einfacher Destillation am Rotationsverdampfer wiedergewonnenem HFIP durchgeführt. Es zeigte sich eine starke Stromdichteabnahme sowie geringer Umsatz und Ausbeute für die Elektrolyse mit redestilliertem HFIP. Nach NMR Analysen konnte Wasser als mögliche Verunreinigung identifiziert werden, wobei die Bildung von Hydroxyl-Radikalen als Quelle von Nebenreaktionen vermutet werden kann. Dies ließ keine direkten Rückschlüsse auf Effekte innerhalb der Rezyklierung zu, zeigte jedoch, dass innerhalb eines kontinuierlichen Prozesses aufwendigere Methoden zur Aufarbeitung und Wiederverwendung des Elektrolyten nötig wären, deren Entwicklung nicht Teil dieser Arbeit war.

Als zweite elektroorganische Reaktion wurde die Kolbe-Elektrolyse von n-Octansäure im wässrigen, alkalischen Elektrolyten durchgeführt. Innerhalb einer Stromdichte- und Verweilzeitvariation konnte über den untersuchten Parameterbereich hohe Kolbe-Selektivität (> 90 %) erreicht werden. Die hohe Säurekonzentration von $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ermöglichte eine hohe Kombinationswahrscheinlichkeit (und Disproportionierung) von Alkylradikalen. Weiterhin konnte die hohe Selektivität auf eine gute Beschichtung der mikrostrukturierten Elektroden mit einer Platin Oberfläche zurückgeführt werden. Bei einer Stromdichte von $0,28 \text{ A cm}^{-2}$ und $0,48 \text{ A cm}^{-2}$ konnte die höchste Selektivität von 93 % und 96 % erhalten werden. Der Umsatz innerhalb der Verweilzeit stieg dabei fast linear mit der Stromdichte an, wobei dieser bei sehr hoher Stromdichte aufgrund der gestiegenen Gasmenge limitiert war. Bei $0,57 \text{ A cm}^{-2}$ wurden 70 % Umsatz bei 91 % Kolbe-Selektivität erhalten. Mit kurzen Verweilzeiten wurde sehr gute Kolbe-Selektivität von 97 % bei $0,28 \text{ A cm}^{-2}$ (1,1 s) und 94 % bei $0,48 \text{ A cm}^{-2}$ (1,3 s) erhalten. Durch den erhöhten Massentransfer vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit der Alkylradikalkombination und die Weiteroxidation zum Carbokation wird möglichst verhindert. Eine weitere mögliche Optimierung wurde durch das Anlegen eines Rückdrucks nach dem ECMR untersucht. Hier zeigte sich ein Absenken der Zellspannung durch die Kompression der Gasblasen, jedoch wirkte sich dies negativ auf die Elektrolyse-Ergebnisse aus. Als mögliche Ursache konnte die gesteigerte CO_2 -Löslichkeit und in der Folge eine auftretende Oxidation der gebildeten Carbonate als Konkurrenzreaktion vermutet werden. Um die Modularität des Reaktorkonzepts aufzuzeigen wurde die Elektrolyse auch in einer durch eine Anionenaustauschermembran (AEM) geteilten Zelle durchgeführt. Hierbei wurden vergleichbare Kolbe-Selektivität (93 %), jedoch ein reduzierter Umsatz (28 %) im Vergleich zur ungeteilten Zelle (44 %) erzielt. Verlangsamter pH-Ausgleich durch einen gehemmten Hydroxidionen Transport durch die AEM kann dabei als Grund für den reduzierten Umsatz angenommen werden. Durch einen niedrigeren pH-Wert im Anodenraum verringert sich die

Löslichkeit der Fettsäure im Elektrolyten und die Entstehung von voluminösen Mizell-Strukturen, welche die Kolbe-Elektrolyse negativ beeinflussen, kann angenommen werden. Weiterhin wurde die Skalierbarkeit des ECMR mit der Elektrolyse in zwei und vier Zellen im parallelen Betrieb im Rahmen eines Konzeptnachweises aufgezeigt und die Produktivität von $0,38 \text{ mol h}^{-1}$ auf $0,77 \text{ mol h}^{-1}$ verdoppelt. Zudem wurde platinisiertes Titan als Anodenmaterial verwendet, wobei vergleichbare Umsätze und hohe Kolbe-Selektivität in den untersuchten Parameterbereichen bei geringer OER Aktivität erhalten wurden. Mit beiden Anodenmaterialien wurden in einer Machbarkeitsstudie drei Zyklen der Kolbe-Elektrolyse mit Fettsäure- und KOH-Addition durchgeführt. Mit einer Tendenz zu geringfügig besseren Ergebnissen für die ES-Pt Anode, zeigte sich im dritten Zyklus eine deutliche Abnahme der Resultate für beide Anodenmaterialien. Der stetig sinkende pH-Wert des Startelektrolyten oder steigende Carbonatkonzentration im Elektrolyten wurden als Ursachen vermutet. Weiterhin war für die ES-Pt Anode nach drei Zyklen deutliche Eisenoxidbildung zu beobachten, während die Ti-Pt Anode kaum sichtbare Degradation zeigte. Grund dafür war Elektrolytkontakt und die Korrosion von freiliegenden Edelstahlbereichen an der mikrostrukturierten Anode (HPLC Anschlüsse, mechanische Beanspruchung).

Zur kontinuierlichen Kolbe-Elektrolyse wurde eine Pilotanlage konzipiert und aufgebaut. Neben der μ -GC Prozessanalytik zur Analyse der gasförmigen Produkte wurde ein Raman-Spektrometer zur Konzentrationsmessung der Fettsäure eingesetzt. Trotz der Trübung der wässrigen Phase konnten verlässliche Konzentrationen detektiert werden, auf deren Basis die Menge an nötiger n-Octansäure zur Aufkonzentration des Elektrolyten für den nächsten Elektrolysezyklus berechnet werden konnte. Innerhalb der ersten kontinuierlichen Kolbe-Elektrolysen wurde abnehmender Umsatz (63 % auf 26 %) sowie sich reduzierende Kolbe-Selektivität (93 % auf 71 %) mit der Reaktionszeit beobachtet. Durch die Reaktion von CO_2 mit Hydroxidionen und die anschließende Fettsäure-Addition zur Herstellung der Rezyklierungslösung, reduzierte sich der pH-Wert von 13,6 auf 7-8. Zur Kompensation wurde neben Fettsäure auch wässrige KOH zur Rezyklierungslösung addiert, wodurch sich der pH-Wert nach ca. 70 Minuten Reaktionszeit nur auf ca. 10,5 reduzierte und ein Umsatz von 59 % sowie Kolbe-Selektivität von 89 % beobachtet wurde. Nach 4h kontinuierlicher Kolbe-Elektrolyse wurde dennoch abnehmender Umsatz (26 %) und reduzierte Selektivität (84 %) erhalten. Zudem konnte eine steigende Carbonat Konzentration mit $1,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$ und $0,8 \text{ mol L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ nachgewiesen werden. Durch Screening Experimente und Analyse des pH-Wertes sowie der Carbonatkonzentrationen wurde die Möglichkeit untersucht, durch den Einsatz eines pH-Puffers die Zugabe von KOH und damit die Akkumulation von Carbonaten zu verhindern. Die unterschiedlich konzentrierten Carbonat-Puffer zeigten schon nach dem ersten Zyklus keine ausreichende Pufferkapazität, um den pH-Wert durch die Zugabe der Fettsäure zu stabilisieren. Nach weiteren halbkontinuierlichen Elektrolysezyklen zeigte sich, dass steigende K_2CO_3 Konzentrationen die Elektrolyse nur wenig beeinflussen, während sich ein hoher KHCO_3 Anteil negativ auf die Kolbe-Elektrolyse auswirkt. Durch halbkontinuierliche Kolbe-Elektrolyse und einen CO_2 -Stripping Schritt vor der Fettsäure- und KOH-Addition konnte der negative

Effekt von steigender KHCO_3 Konzentration auf die Kolbe-Elektrolyse bekräftigt werden. Ohne Zwischenbehandlung des Elektrolyten stieg die Konzentration von KHCO_3 auf $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ bzw. $0,37 \text{ mol L}^{-1}$, wobei sich Umsatz von 63 % auf 59 % sowie Kolbe-Selektivität von 94 % auf 90 % reduzierten. Durch CO_2 -Stripping konnte KHCO_3 nahezu vollständig aus dem Elektrolyten entfernt werden. Es wurde jeweils ein stabiler Umsatz von 63-64 % und 94-92 % Selektivität erhalten. Um konstante Ergebnisse in einem kontinuierlichen Prozess zu erzielen, ist somit die Integration einer CO_2 -Stripping Einheit zur Verschiebung des Carbonat-Gleichgewichts erforderlich. Diese Entwicklung war jedoch nicht mehr Teil dieser Arbeit.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit der Durchführung von zwei elektroorganischen Reaktionen mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien, Zellaufbauten und Betriebsmodi die Flexibilität des Reaktorkonzepts aufgezeigt werden konnte. Mit dem ECMR wurden hohe Stromdichten ($> 1 \text{ kA m}^{-2}$) erreicht und durch das schnelle und modulare Skalierungspotential wurde gezeigt, dass industriell relevante Durchsätze erreichbar sind. Neben dem Einsatz als Laborreaktor konnte der ECMR auch zur Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses durch Integration in eine Pilotanlage verwendet werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] E. J. Biddinger, M. A. Modestino, *Electrochem. Soc. Interface* **2020**, *29*, 43.
- [2] a) M. J. Mulvihill, E. S. Beach, J. B. Zimmerman, P. T. Anastas, *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2011**, *36*, 271; b) P. Anastas, N. Eghbali, *Chemical Society reviews* **2010**, *39*, 301; c) J. B. Zimmerman, P. T. Anastas, H. C. Erythropel, W. Leitner, *Science (New York, N.Y.)* **2020**, *367*, 397.
- [3] Z. J. Schiffer, K. Manthiram, *Joule* **2017**, *1*, 10.
- [4] C. A. C. Sequeira, D. M. F. Santos, *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 387.
- [5] D. E. Danly, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 435C-442C.
- [6] a) J. Volke, F. Liška (Eds.) *Electrochemistry in Organic Synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1994**; b) G. Hilt, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 395.
- [7] S. Maljuric, W. Jud, C. O. Kappe, D. Cantillo, *Journal of Flow Chemistry* **2020**, *10*, 181.
- [8] B. J. Reizman, K. F. Jensen, *Accounts of chemical research* **2016**, *49*, 1786.
- [9] "IKA Electrochemistry Kit", can be found under <https://www.ika.com/de/Produkte-Lab-Eq/Electrochemistry-Kit-csp-516/>, **2022**.
- [10] "Cambridge Reactor Design - The Ammonite Family of Electrolysis Cells", can be found under <https://www.cambridgereactordesign.com/ammonite/ammonite.html>, **2022**.
- [11] A. Ziogas, C. Hofmann, S. Baranyai, P. Löb, G. Kolb, *Chemie Ingenieur Technik* **2020**, *92*, 513.
- [12] a) C. Costentin, J.-M. Savéant, *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *1*, 104; b) J.-M. Savéant, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7718.
- [13] a) L. M. Großmann, T. Opatz in *Sustainable Organic Synthesis* (Eds.: S. Protti, A. Palmieri), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2021**, pp. 119–149; b) D. Pollok, S. R. Waldvogel, *Chem. Sci.* **2020**, *519*, 379.
- [14] R. Francke, R. D. Little, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 2492.
- [15] S. Möhle, M. Zirbes, E. Rodrigo, T. Gieshoff, A. Wiebe, S. R. Waldvogel, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57*, 6018.

-
- [16] C. Schotten, T. P. Nicholls, R. A. Bourne, N. Kapur, B. N. Nguyen, C. E. Willans, *Green Chem.* **2020**, *22*, 3358.
- [17] F. Rocha, Q. de Radiguès, G. Thunis, J. Proost, *Electrochimica Acta* **2021**, *377*, 138052.
- [18] a) V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *298*, 97; b) Y. Seguí Femenias, U. Angst, F. Caruso, B. Elsener, *Mater Struct* **2016**, *49*, 2637.
- [19] a) G. Scibona, C. Fabiani, B. Scuppa, *Journal of Membrane Science* **1983**, *16*, 37; b) D. Henkensmeier, M. Najibah, C. Harms, J. Žitka, J. Hnát, K. Bouzek, *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* **2021**, *18*, 6793; c) H. A. Miller, K. Bouzek, J. Hnat, S. Loos, C. I. Bernäcker, T. Weißgärber, L. Röntzsch, J. Meier-Haack, *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4*, 2114.
- [20] a) L. Schulz, M. Enders, B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56*, 4877; b) C. Li, Y. Kawamata, H. Nakamura, J. C. Vantourout, Z. Liu, Q. Hou, D. Bao, J. T. Starr, J. Chen, M. Yan et al., *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56*, 13088; c) Y. Kawamata, M. Yan, Z. Liu, D.-H. Bao, J. Chen, J. T. Starr, P. S. Baran, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 7448.
- [21] a) "IKA Screening System", can be found under <https://www.ika.com/de/Produkte-Lab-Eq/Screening-System-csp-913/>, **2022**; b) "Redox Me", can be found under <https://redox.me/>, **2022**.
- [22] S. Tang, Y. Liu, A. Lei, *Chem* **2018**, *4*, 27.
- [23] H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1849**, *69*, 257.
- [24] a) V. Wittmann, *Nachr. Chem.* **2002**, *50*, 1122; b) J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12051.
- [25] B. Riehl, K. Dyballa, R. Franke, S. Waldvogel, *Synthesis* **2016**, *49*, 252.
- [26] A. Rieker, R. Beisswenger, K. Regier, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 645.
- [27] S. Lips, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 1649.
- [28] a) B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M. A. Rodrigo, C. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, D79; b) S. R. Waldvogel, B. Elsler, *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 434.
- [29] O. Hollóczki, R. Macchieraldo, B. Gleede, S. R. Waldvogel, B. Kirchner, *The journal of physical chemistry letters* **2019**, *10*, 1192.
- [30] B. Elsler, A. Wiebe, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2015**, *21*, 12321.

-
- [31] A. Kirste, B. Elsler, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 3571.
- [32] D. H. Evans, P. J. Jimenez, M. J. Kelly, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *163*, 145.
- [33] A. Kirste, M. Nieger, I. M. Malkowsky, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, *15*, 2273.
- [34] A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49*, 971.
- [35] F. J. Holzhäuser, J. B. Mensah, R. Palkovits, *Green Chem.* **2020**, *22*, 286.
- [36] H. Hofer, M. Moest, *Ann. Chem. Pharm.* **1902**, *323*, 284.
- [37] G. S. Pande, S. N. Shukla, *Electrochimica Acta* **1961**, *4*, 215.
- [38] H.-J. Schäfer in *Topics in Current Chemistry, Vol. 152* (Ed.: E. Steckhan), Springer, Berlin, Heidelberg, **1990**, pp. 91–151.
- [39] H. J. Schäfer, *Chemistry and Physics of Lipids* **1979**, *24*, 321.
- [40] E. Klocke, A. Matzeit, M. Gockeln, H. J. Schäfer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1623.
- [41] a) M. R. Naber, Massachusetts Institute of Technology, **1980**; b) A. Hickling, R. Wilkins, *Discuss. Faraday Soc.* **1968**, *45*, 261.
- [42] C. Stang, F. Harnisch, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 50.
- [43] C. Urban, F. Harnisch, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 1378.
- [44] F. Harnisch, U. Schröder, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4126.
- [45] R. Beckert, E. Fanghänel, W. D. Habicher, H.-J. Knölker, P. Metz, K. Schwetlick, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2015**.
- [46] a) K. J. J. Steinbusch, H. V. M. Hamelers, C. M. Plugge, C. J. N. Buisman, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 216; b) M. T. Agler, B. A. Wrenn, S. H. Zinder, L. T. Angenent, *Trends in biotechnology* **2011**, *29*, 70.
- [47] a) V. N. Andreev, V. A. Grinberg, A. G. Dedov, A. S. Loktev, I. I. Moiseev, A. Y. Tsivadze, *Prot Met Phys Chem Surf* **2013**, *49*, 32; b) J. Meyers, J. B. Mensah, F. J. Holzhäuser, A. Omari, C. C. Blesken, T. Tiso, S. Palkovits, L. M. Blank, S. Pischinger, R. Palkovits, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2406; c) J.-J. Dai, Y.-B. Huang, C. Fang, Q.-X. Guo, Y. Fu, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 617.

-
- [48] F. Harnisch, C. Urban, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2018**, *57*, 10016.
- [49] C. Urban, J. Xu, H. Sträuber, T. R. dos Santos Dantas, J. Mühlberg, C. Härtig, L. T. Angenent, F. Harnisch, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2231.
- [50] a) M. Auinger, I. Katsounaros, J. C. Meier, S. O. Klemm, P. U. Biedermann, A. A. Topalov, M. Rohwerder, K. J. J. Mayrhofer, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 16384; b) I. Katsounaros, J. C. Meier, S. O. Klemm, A. A. Topalov, P. U. Biedermann, M. Auinger, K. J.J. Mayrhofer, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 634.
- [51] Y. Zhang, G. Liu, J. Wu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *822*, 73.
- [52] P. Nilges, T. R. dos Santos, F. Harnisch, U. Schröder, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5231.
- [53] T. R. dos Santos, P. Nilges, W. Sauter, F. Harnisch, U. Schröder, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 26634.
- [54] A. A. Folgueiras-Amador, T. Wirth, *Journal of Flow Chemistry* **2017**, *7*, 94.
- [55] D. Pletcher, R. A. Green, R. C. D. Brown, *Chemical reviews* **2018**, *118*, 4573.
- [56] R. A. Green, R. C. D. Brown, D. Pletcher, *Journal of Flow Chemistry* **2016**, *6*, 191.
- [57] M. Küpper, V. Hessel, H. Löwe, W. Stark, J. Kinkel, M. Michel, H. Schmidt-Traub, *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 2889.
- [58] A. Ziogas, G. Kolb, M. O'Connell, A. Attour, F. Lapique, M. Matlosz, S. Rode, *J Appl Electrochem* **2009**, *39*, 2297.
- [59] M. Atobe, *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *2*, 1.
- [60] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [61] J.-i. Yoshida, S. Suga, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2650.
- [62] a) T. Noël, Y. Cao, G. Laudadio, *Accounts of chemical research* **2019**, *52*, 2858; b) A. A. Folgueiras-Amador, T. Wirth in *Green Chemistry Series* (Eds.: S. V. Luis, E. Garcia-Verdugo), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2019**, pp. 153–198.
- [63] F. Darvas, V. Hessel, G. Dorman, K. F. Jensen, R. Angi, C. de Bellefon, C. Brechtelsbauer, A. Cukalovic, M. Fekete, G. Filipcsei et al. (Eds.) *Applications*, De Gruyter, **2014**.

-
- [64] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [65] J.-i. Yoshida, H. Kim, A. Nagaki, *Journal of Flow Chemistry* **2017**, *7*, 60.
- [66] a) J. J. M. van der Linden, P. W. Hilberink, C. M. P. Kronenburg, G. J. Kemperman, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 911; b) J.-i. Yoshida, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2005**, 4509.
- [67] a) D. Horii, F. Amemiya, T. Fuchigami, M. Atobe, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2008**, *14*, 10382; b) D. Horii, T. Fuchigami, M. Atobe, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11692.
- [68] D. Hoormann, H. Pütter, J. Jörissen, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77*, 1363.
- [69] F. Beck, H. Guthke, *Chemie Ingenieur Technik* **1969**, *41*, 943.
- [70] a) T. P. Nicholls, C. Schotten, C. E. Willans, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, *26*, 100355; b) S. C. Perry, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 155525.
- [71] J.-i. Yoshida, *Electrochem. Soc. Interface* **2009**, *18*, 40.
- [72] F. F. Rivera, C. P. de León, J. L. Nava, F. C. Walsh, *Electrochimica Acta* **2015**, *163*, 338.
- [73] a) C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond, D. Robinson, *J Appl Electrochem* **1993**, *23*, 38; b) C. J. Brown, D. Pletcher, F. C. Walsh, J. K. Hammond, D. Robinson, *J Appl Electrochem* **1994**, *24*.
- [74] A. A. Folgueiras-Amador, A. E. Teuten, D. Pletcher, R. C. D. Brown, *React. Chem. Eng.* **2020**, *5*, 712.
- [75] A. Ziogas, J. Belda, H.-J. Kost, J. Magomajew, R. A. Sperling, P. Wernig, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* **2022**, *5*, 100341.
- [76] N. Kurig, J. Meyers, F. J. Holzhäuser, S. Palkovits, R. Palkovits, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 1229.
- [77] A. Ziogas, H. Löwe, M. Küpper, W. Ehrfeld in *Microrreaction Technology: Industrial Prospects* (Ed.: W. Ehrfeld), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2000**, pp. 136–150.
- [78] A. Attour, P. Dirrenberger, S. Rode, A. Ziogas, M. Matlosz, F. Lapique, *Chemical Engineering Science* **2011**, *66*, 480.
- [79] A. Ziogas, H. Pennemann, G. Kolb, *Electrocatalysis* **2020**, *33*, 438.
- [80] K. Watts, W. Gattrell, T. Wirth, *Beilstein journal of organic chemistry* **2011**, *7*, 1108.

-
- [81] A. A. Folgueiras-Amador, K. Philipps, S. Guilbaud, J. Poelakker, T. Wirth, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56*, 15446.
- [82] "Vapour-Tec; Ion electrochemical reactor", can be found under <https://www.vapourtec.com/products/flow-reactors/ion-electrochemical-reactor-features/>, **2022**.
- [83] N. Amri, R. A. Skilton, D. Guthrie, T. Wirth, *Synlett* **2019**, *30*, 1183.
- [84] M. Elsherbini, T. Wirth, *Accounts of chemical research* **2019**, *52*, 3287.
- [85] "Syrris - Asia Electrochemistry Flow Chemistry System", can be found under <https://www.syrris.com/product/asia-electrochemistry-flow-chemistry-system/>, **2022**.
- [86] R. Green, R. Brown, D. Pletcher, *Journal of Flow Chemistry* **2015**, *5*, 31.
- [87] J. Kuleshova, J. T. Hill-Cousins, P. R. Birkin, R. C.D. Brown, D. Pletcher, T. J. Underwood, *Electrochimica Acta* **2012**, *69*, 197.
- [88] G. Laudadio, N. J. W. Straathof, M. D. Lanting, B. Knoops, V. Hessel, T. Noël, *Green Chem.* **2017**, *19*, 4061.
- [89] M. R. Chapman, Y. M. Shafi, N. Kapur, B. N. Nguyen, C. E. Willans, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 1282.
- [90] a) T. Arai, H. Tateno, K. Nakabayashi, T. Kashiwagi, M. Atobe, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 4891; b) F. Amemiya, H. Matsumoto, K. Fuse, T. Kashiwagi, C. Kuroda, T. Fuchigami, M. Atobe, *Organic & biomolecular chemistry* **2011**, *9*, 4256.
- [91] R. A. Green, R. C.D. Brown, D. Pletcher, B. Harji, *Electrochemistry Communications* **2016**, *73*, 63.
- [92] R. A. Green, R. C. D. Brown, D. Pletcher, B. Harji, *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1424.
- [93] "IKA- ElectraSyn flow", can be found under <https://www.ikaprocess.com/de/Produkte/Elektrosynthese-Systeme-cph-45/>, **2022**.
- [94] C. Gütz, A. Stenglein, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 771.
- [95] B. Gleede, M. Selt, C. Gütz, A. Stenglein, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2019**.
- [96] M. Selt, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 2347.
- [97] G. Laudadio, W. de Smet, L. Struik, Y. Cao, T. Noël, *Journal of Flow Chemistry* **2018**, *8*, 157.
- [98] W. Jud, C. O. Kappe, D. Cantillo, *Chem. Methods* **2021**, *1*, 36.

-
- [99] a) A. Attour, S. Rode, F. Lapicque, A. Ziogas, M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, E201; b) S. Rode, A. Attour, F. Lapicque, M. Matlosz, *J Appl Electrochem* **2008**, *155*, E193.
- [100] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim, **2020**.
- [101] A. H. Sulaymon, A. H. Abbar in *Electrolysis* (Ed.: J. Kleperis), InTech, **2012**.
- [102] A. Fankhauser, L. Ouattara, U. Griesbach, A. Fischer, H. Pütter, C. Comninellis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *614*, 107.
- [103] a) L. Cedheim, L. Ebersson, B. Helgée, K. Nyberg, R. Servin, H. Sternerup, *Acta Chem. Scand.* **1975**, *29b*, 617; b) L. Ebersson, J. Hlavaty, L. Jönsson, K. Nyberg, R. Servin, H. Sternerup, L.-G. Wistrand, L. Nørskov, G. Schroll, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *33b*, 113.
- [104] W. Jud, C. O. Kappe, D. Cantillo, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 2777.
- [105] F. Goodridge, K. Scott in *Electrochemical Process Engineering* (Eds.: F. Goodridge, K. Scott), Springer US, Boston, MA, **1995**, pp. 177–244.
- [106] J. Rotta, *Ing. arch* **1956**, *24*, 258.
- [107] A. A. Wragg, D. J. Tagg, M. A. Patrick, *J Appl Electrochem* **1980**, *10*, 43.
- [108] G. Damköhler, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1936**, *42*, 846.
- [109] J. Hoffmann (Ed.) *Taschenbuch der Meßtechnik. Mit 60 Tabellen*, Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., München, Wien, **2000**.
- [110] a) D. Pletcher, F. C. Walsh, *Industrial electrochemistry*, Chapman and Hall, London, **1990**; b) F. C. Walsh, C. Ponce de León, *Electrochimica Acta* **2018**, *280*, 121.
- [111] a) J. Zhang, K. Wang, A. R. Teixeira, K. F. Jensen, G. Luo, *Annual review of chemical and biomolecular engineering* **2017**, *8*, 285; b) Z. Dong, Z. Wen, F. Zhao, S. Kuhn, T. Noël, *Chemical Engineering Science: X* **2021**, *10*, 100097; c) N. Kockmann, D. M. Roberge, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2011**, *50*, 1017.
- [112] N. Kockmann, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 1188.
- [113] a) A. J. Capel, R. P. Rimington, M. P. Lewis, S. D. R. Christie, *Nat Rev Chem* **2018**, *2*, 422; b) D. M. Heard, S. Doobary, A. J. J. Lennox, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 2070; c) C. Y. Yap, C. K. Chua, Z. L. Dong, Z. H. Liu, D. Q. Zhang, L. E. Loh, S. L. Sing, *Applied Physics Reviews* **2015**, *2*, 41101.
- [114] G. Schomburg, *Gaschromatographie. Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik*, VCH, Weinheim, **1987**.

-
- [115] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.-S. Warkocz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 500, 62.
- [116] a) M. Panizza, I. Duo, P. A. Michaud, G. Cerisola, and Ch. Comninellis; b) M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, C. Comninellis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 507, 206.
- [117] SBDS, "Spectral Database of Organic Compounds, SBDS - ¹H-NMR 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol", can be found under <https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=5259>, **2022**.
- [118] R. G. Fulmer, A. J. M. Miller, H. J. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 2010, 2176.
- [119] E. Kang, H. R. Park, J. Yoon, H.-Y. Yu, S.-K. Chang, B. Kim, K. Choi, S. Ahn, *Microchemical Journal* **2018**, 138, 395.
- [120] J. D. Wadhawan, F.J. Del Campo, R. G. Compton, J. S. Foord, F. Marken, S. D. Bull, S. G. Davies, D. J. Walton, S. Ryley, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, 507, 135.
- [121] a) J. Dukovic, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 331; b) L. Sigrist, O. Dossenbach, N. Ibl, *J Appl Electrochem* **1980**, 10, 223.
- [122] a) G. Duhar, C. Colin, *Chemical Engineering Science* **2006**, 18, 77101; b) S. Lee, W. Sutomo, C. Liu, E. Loth, *International Journal of Multiphase Flow* **2005**, 31, 706.
- [123] a) M. Schalenbach, W. Lueke, D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163, F1480-F1488; b) P. Ruetschi, R. F. Amlie, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 718.
- [124] L.J.J. Janssen, S.J.D. van Stralen, *Electrochimica Acta* **1981**, 26, 1011.
- [125] Y. Cao, C. Soares, N. Padoin, T. Noël, *Chemical Engineering Journal* **2021**, 406, 126811.
- [126] D. M. Heard, A. J. J. Lennox, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2020**, 59, 18866.
- [127] M. Gong, D.-Y. Wang, C.-C. Chen, B.-J. Hwang, H. Dai, *Nano Res.* **2016**, 9, 28.
- [128] a) M. V. Diamanti, B. Del Curto, M. Pedferri, *Journal of applied biomaterials & biomechanics : JABB* **2011**, 9, 55; b) N. K. Kuromoto, R. A. Simão, G. A. Soares, *Materials Characterization* **2007**, 58, 114.
- [129] a) M. Picquart, G. Lacrampe, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9114; b) H. Okabayashi, M. Okuyama, T. Kitagawa, *BCSJ* **1975**, 48, 2264.
- [130] J. D. Frantz, *Chemical Geology* **1998**, 152, 211.

-
- [131] a) W. J.B. Dufresne, C. J. Ruffledt, C. P. Marshall, *J Raman Spectrosc* **2018**, *49*, 1999;
b) N. Buzgar, A. I. Apopei, *Geologie* **2009**, *2*, 97.
- [132] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2010**.
- [133] "ChemIDplus-Datenbank, United States National Library of Medicine (NLM). Substance Name: Octanoic acid", can be found under <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/124-07-2>, **2022**.
- [134] a) M. S. Hossain, S. Berg, C. A. S. Bergström, P. Larsson, *AAPS PharmSciTech* **2019**, *20*, 61; b) D. P. Cistola, J. A. Hamilton, D. Jackson, D. M. Small, *Biochemistry* **1988**, *27*, 1881.
- [135] T. D.W. Claridge in *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier, **2016**, pp. 381–419.
- [136] a) C. P. Chardon, T. Matthée, R. Neuber, M. Fryda, C. Comminellis, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 1037; b) A.-K. Seitz, P. J. Kohlpaintner, T. van Lingen, M. Dyga, F. Sprang, M. Zirbes, S. R. Waldvogel, L. J. Gooßen, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2022**, *61*, e202117563.
- [137] M. O. Nordkamp, B. Mei, R. Venderbosch, G. Mul, *ChemCatChem* **2022**, *14*, 32.
- [138] D. Lide, T. J. Bruno, J. R. Rumble, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, **2019**.
- [139] a) FooBD, "Showing Compound Calcium octanoate (FDB017360) - FooDB", can be found under <https://foodb.ca/compounds/FDB017360>, **2010**; b) FooDB, "Showing Compound Magnesium octanoate (FDB011451) - FooDB", can be found under <https://foodb.ca/compounds/FDB011451>, **2010**; c) FooDB, "Showing Compound Potassium octanoate (FDB011450) - FooDB", can be found under <https://foodb.ca/compounds/FDB011450>, **2010**; d) SAAPedia, "Barium octanoate - Surfactant - SAAPedia - Surfactant Technology Platform", can be found under <http://www.saapedia.org/en/saa/?type=detail&id=8829>, **2011**.

8 Anhang

8.1. Übersicht aller Elektrolyseansätze

Im Folgenden sind die Ansatz-Tabellen mit den Einwaagen für die einzelnen Elektrolyse-Experimente aufgelistet.

8.1.1. Elektrochemische C-C-Kopplung

Ansatztabelle

Tabelle 8.1: Übersicht der Ansätze für die elektrochemische Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol.

Pos	m (2-Naphthol) [g]	m (BuNBF) [g]	V (HFIP) [mL]	U _{Zelle} [V]	t _R [s]	Versuchsreihe	Interne Bez.
1	3,215	2,476	150	2,7	1,61	stat. Zustand	NB_007
2	3,240	2,473	150	2,7	1,61	stat. Zustand, Verweilzeit	NB_008
3	2,160	1,650	100	2,7	3,22	Verweilzeit	NB_009
4	4,321	3,293	200	2,7	1,07	Verweilzeit	NB_010
5	1,082	0,822	50	2,7	1,07	Rezyklierung	NB_016
6	1,078	0,823	50	2,6	1,07	Rezyklierung	NB_024
7	1,061	0,817	50	2,5	1,07	Rezyklierung	NB_026
8	1,085	0,815	50	2,6	1,07	Rezykl., BDD- Bedeckung	NB_051
9	1,075	0,820	50	2,6	1,07	Rezykl., BDD- Bedeckung	NB_052
10	2,165	1,641	100	2,7	1,07	HFIP Verunreinigung.	NB_020
11	2,163	1,647	100	2,7	1,07	HFIP Verunreinigung.	NB_021

Kalibrierkurven

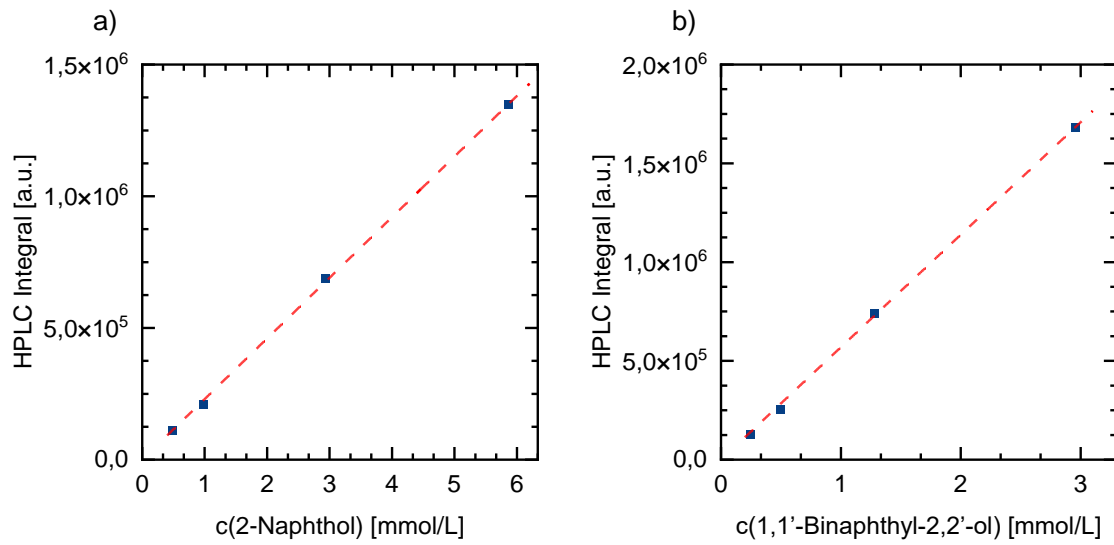


Abbildung 8.1: Kalibrierkurve von 2-Naphthol (a) und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol (b) nach externer Kalibrierung mittels HPLC.

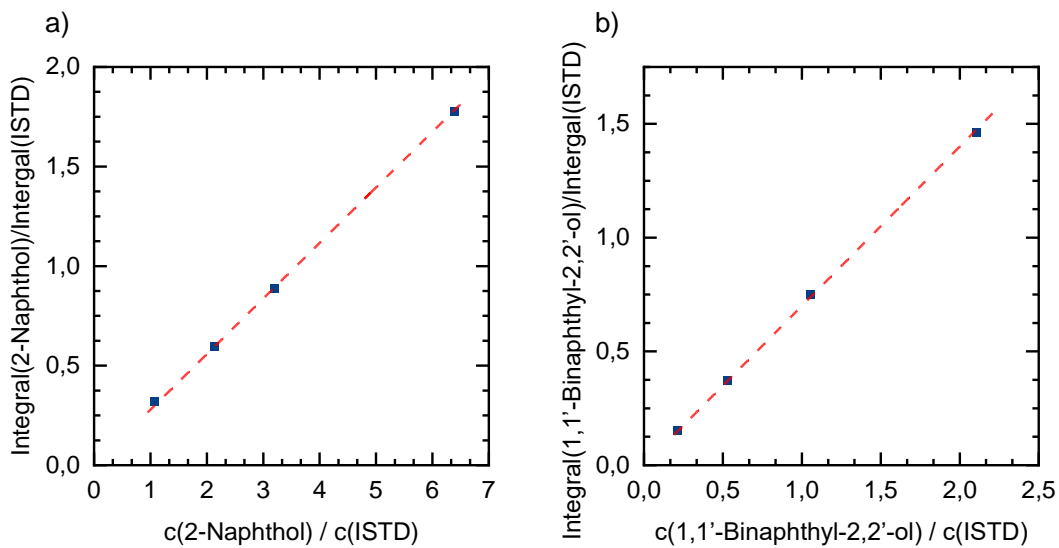


Abbildung 8.2: Kalibrierkurve von 2-Naphthol (a) und 1,1'-Binaphthyl-2,2'-ol (b) nach Kalibrierung mit internem Standard (ISTD) mittels HPLC. Als interner Standard wurde 4-Methoxybenzophenon verwendet.

8.1.2. Kolbe-Elektrolyse

Ansatztabellen

Tabelle 8.2: Übersicht der Ansätze zur Kolbe-Elektrolyse für einen einfachen Reaktordurchlauf und den Rezyklierungsbetrieb.

Pos	m (KOH) [g]	m (n-Octansäure) [g]	V (ges) [L]	j [A cm ⁻²]	t _R [s]	pH [V]	Versuchsreihe	Interne Bez.
1	84,22	144,23	1	0,19-1,5	0,96-7,66	13,5	Vorversuche	NB_039
2	132,28	288,44	2	0,48	2,55	12,5	Vorversuche	NB_053
3	168,41	288,47	2	0,48	2,55	13,5	Vorversuche, Stromdichte	NB_054
4	166,35	288,44	2	0,17	2,55	13,6	Stromdichte	NB_055
5	168,76	288,42	2	0,28	2,55	13,5	Stromdichte	NB_056
6	166,09	288,47	2	0,57	2,55	13,6	Stromdichte	NB_057
7	336,75	576,85	4	0,28; 0,48	0,96-7,66	13,5	Verweilzeit	NB_065
8	336,79	576,88	4	0,28; 0,48	0,96-7,66	13,5	Verweilzeit	NB_067
9	84,21	144,28	1	0,28	2,55	13,5	Ungeteilte Zelle	NB_059
10	168,36	288,46	2	0,28	2,55	13,5	2 Zellen (Skalierung)	NB_060
11	336,73	576,91	4	0,28	2,55	13,5	4 Zellen (Skalierung)	NB_061
12	252,55	432,68	3	0,28	2,55	13,5	Gegendruck	NB_063
13 ^[a]	56,11	144,21	1	0,48	2,55	7,8	Screening	NB_077_1
14 ^[a]	56,11	144,21	1	0,48	2,55	9,6	Screening	NB_077_2
15 ^[a]	56,11	144,21	1	0,48	2,55	10,6	Screening	NB_077_3
16 ^[b]	168,34	288,42	2	0,48	2,55	13,6	Kontinuierliche Elektrolyse	NB_070
17 ^[b]	168,32	288,42	2	0,48	2,55	13,6	Kontinuierliche Elektrolyse	NB_071
18 ^[b]	84,19	144,22	1	0,32	3,83	13,6	Kontinuierliche Elektrolyse	NB_080

[a]: Es wurde eine Stammlösung hergestellt, aufgeteilt und der pH-Wert durch weitere KOH-Pellets eingestellt. [b]: Startlösung für kontinuierliche Kolbe-Elektrolyse.

Tabelle 8.3: Übersicht der Ansätze zur Kolbe-Elektrolyse im halbkontinuierlichen Betriebsmodus.

Pos	m (KOH) [g]	m (n-Octansäure) [g]	V (ges) [L]	j [A cm ⁻²]	t _R [s]	pH [V]	Versuchsreihe	Interne Bez.
1	168,32	288,44	2	0,28	2,55	13,6	Konzeptnachweis konti. Elektrolyse	NB_058_0
2 ^[a]	115,56	198,05	2	0,28	2,55	12,9	Konzeptnachweis konti. Elektrolyse	NB_058_1
3 ^[a]	120,32	206,88	2	0,28	2,55	10,5	Konzeptnachweis konti. Elektrolyse	NB_058_2
4	168,37	288,44	2	0,28	2,55	13,6	Konzeptnachweis konti. Elektrolyse	NB_068_0
5 ^[a]	116,2	199,06	2	0,28	2,55	12,7	Konzeptnachweis konti. Elektrolyse	NB_068_1
6 ^[a]	196,32	114,67	2	0,28	2,55	10,6	Konzeptnachweis konti. Elektrolyse	NB_068_2
7	63,24	108,21	0,75	0,28	2,55	13,6	CO ₂ -Stripping	NB_081_0
8 ^[b]	11,40	29,37	0,235	0,28	2,55	9,95	CO ₂ -Stripping (ohne)	NB_081_1_0
9 ^[b]	7,43	19,14	0,161	0,28	2,55	9,50	CO ₂ -Stripping (ohne)	NB_081_1_1
10 ^[b]	7,39	19,01	0,155	0,28	2,55	10,4	CO ₂ -Stripping (mit)	NB_081_2_0
11 ^[b]	3,22	8,30	0,071	0,28	2,55	10,2	CO ₂ -Stripping (mit)	NB_081_2_1

[a] Menge an KOH und Carbonsäure, die zu 1,5 L der isolierten wässrigen Phase des vorherigen Elektrolysezyklus addiert wurde.

[b] Addierte Menge KOH und Carbonsäure zur wässrigen Phase. Der Eintrag V(ges) beschreibt hier die Menge an wässriger Phase aus dem vorherigen Elektrolysezyklus.

Tabelle 8.4: Ansätze zu den Screening-Versuchen mit Carbonat-Puffer. Alle Elektrolysen wurden bei einer Verweilzeit von 2,55 s und einer Stromdichte von 0,48 A cm⁻² durchgeführt.

Pos	m (KOH) [g]	m (n-Octansäure) [g]	V (ges) [L]	m (K ₂ CO ₃) [g]	m (KHCO ₃) [g]	pH [V]	Interne Bez.
1	56,11	144,23	1	69,12	50,11	6,69	NB_074_4
2	61,70	144,23	1	69,12	50,11	9,84	NB_074_5
3	67,33	144,21	1	69,12	50,11	9,99	NB_074_6
4 ^[a]	56,11	144,21	1	-	-	7,8	NB_078_1
5 ^[a]	56,06	144,22	1	0,49	99,83	7,81	NB_078_2
6 ^[a]	56,06	144,22	1	69,2	50,06	9,63	NB_078_3
7 ^[b]	-	18,72	0,7	-	-	7,98	NB_078_2-1
8 ^[b]	-	56,67	0,636	-	-	8,13	NB_078_3-2

[a] Startlösung zur indirekten Elektrolyse. [b]: Ansatz der Elektrolyselösung für den zweiten Zyklus. V(ges) beschreibt hier das Volumen an isolierter wässriger Phase aus dem ersten Elektrolysezyklus.

Bilder der Elektroden nach 3 Zyklen

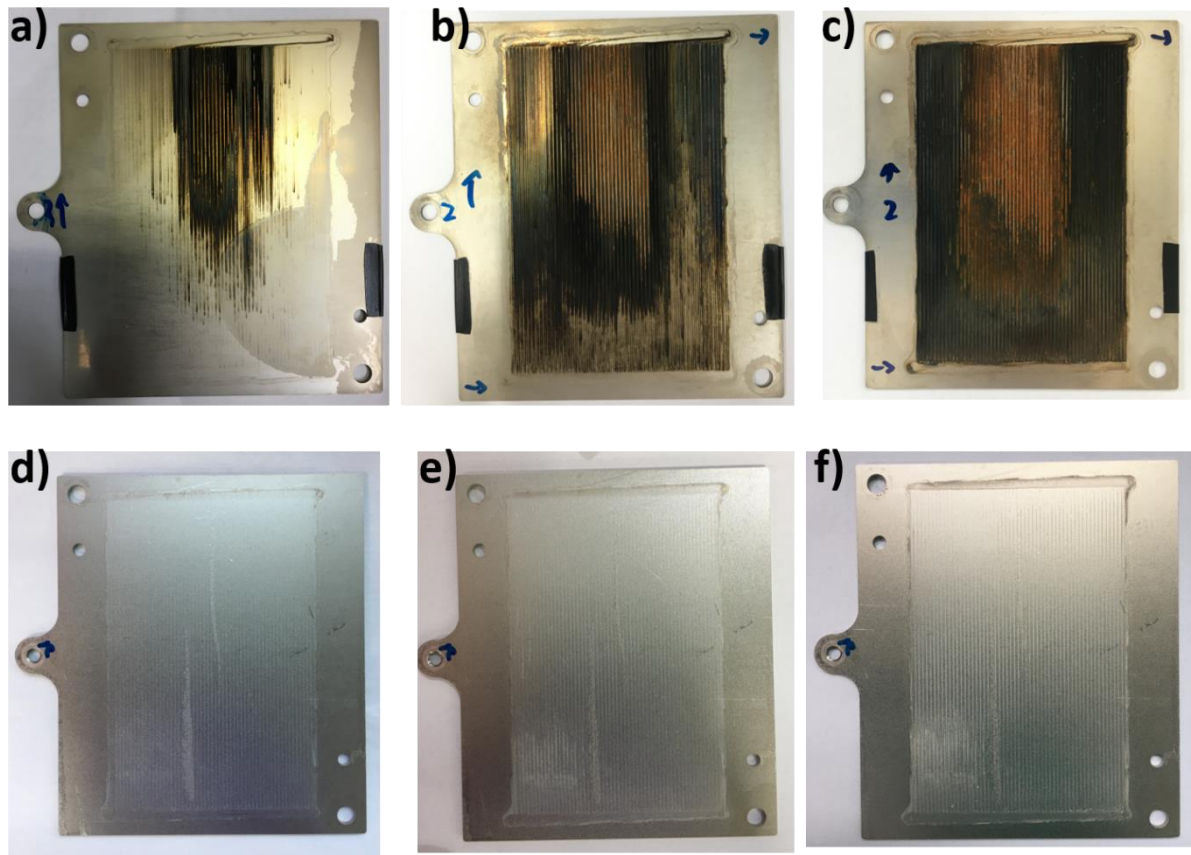


Abbildung 8.3: Bilder der SS-Ni Kathoden nach dem 1. Zyklus (a), dem 2. Zyklus (b) und dem 3. Zyklus (c) der innerhalb der Versuchsreihe für den Konzeptnachweise für die kontinuierliche Kolbe-Elektrolyse (5.2.7) mit dem Zellaufbau ES-Pt || Ni-ES-Ni || Pt-ES. Bilder der Pt-Ti Anoden innerhalb der gleichen Versuchsreihe (d-f) mit dem Zellaufbau ES-Pt || Pt-Ti-Pti || Pt-ES.

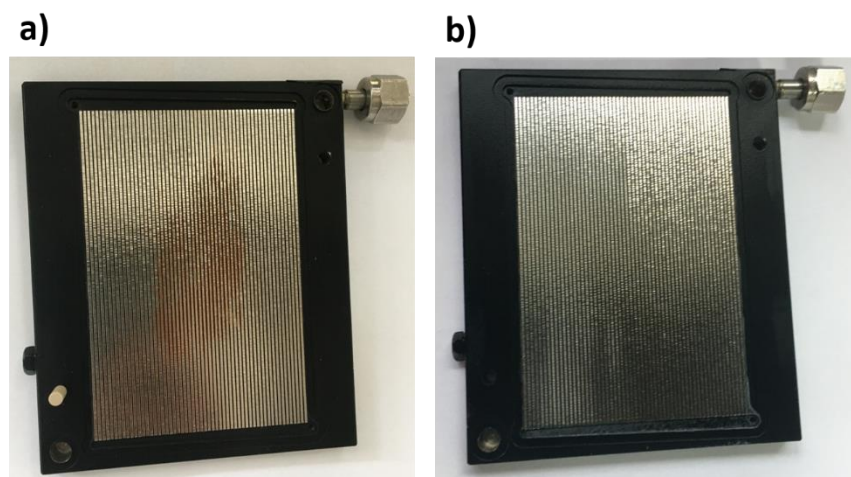


Abbildung 8.4: Bilder der mikrostrukturierte Elektrode nach drei Zyklen innerhalb der Versuchsreihe für den Konzeptnachweise für die kontinuierliche Kolbe-Elektrolyse (5.2.7). Basierend auf dem Zellaufbau wurde die mikrostrukturierte Elektrode als Anode (a) bzw. als Kathode (b) verwendet.

Rezyklierungslösungen und wässrige Phase

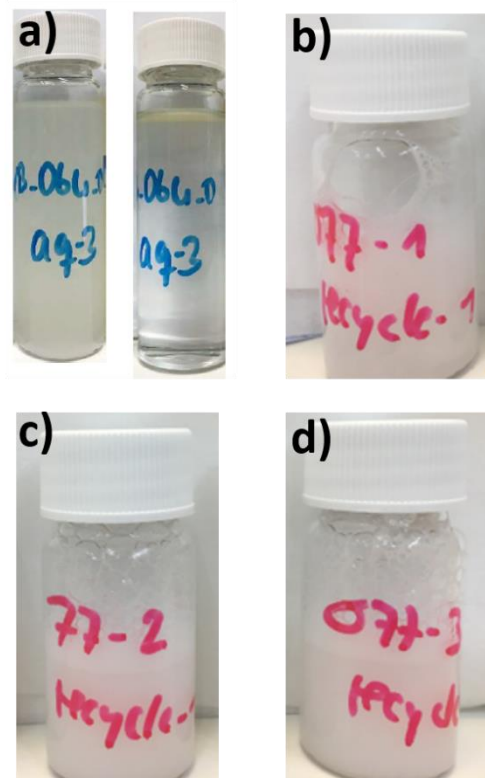


Abbildung 8.5: Bild der wässrigen Phasen, die aus dem Setzler isoliert wurde (a). In der linken Probe ist die Trübung der Phase gut zu erkennen. Nach einem Tag wurde eine klare wässrige Phase erhalten und ein dünner organischer Film (Restorganik) bildete sich oberhalb der wässrigen Phase. Foto der trüben und milchigen Rezyklierungslösungen mit Start-pH von 7,8 (b), 9,6 (c) und 10,6(d). Erst nach einem Tag und der zusätzlichen Behandlung im Ultraschallbad wurden komplett klare Lösungen erhalten.

Kalibrierkurven

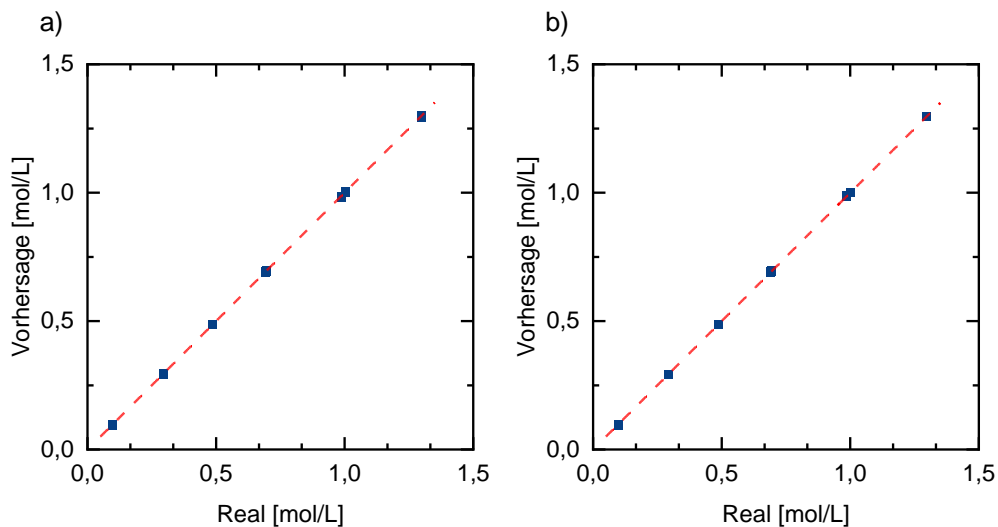


Abbildung 8.6: Univariate Kalibrierung für n-Octansäure mittels Raman-Spektrometer für die offline Messung im Probengefäß (a) und in der Durchflusszelle (b).

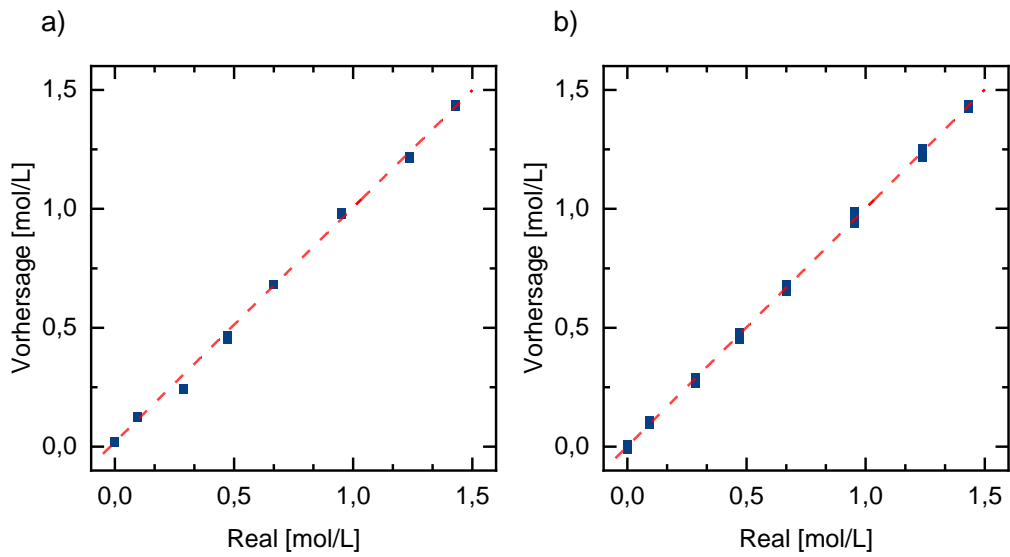


Abbildung 8.7: Univariate Kalibrierung für Kaliumcarbonat (K_2CO_3) mittels Raman-Spektrometer für die offline Messung im Probengefäß (a) und in der Durchflusszelle (b).

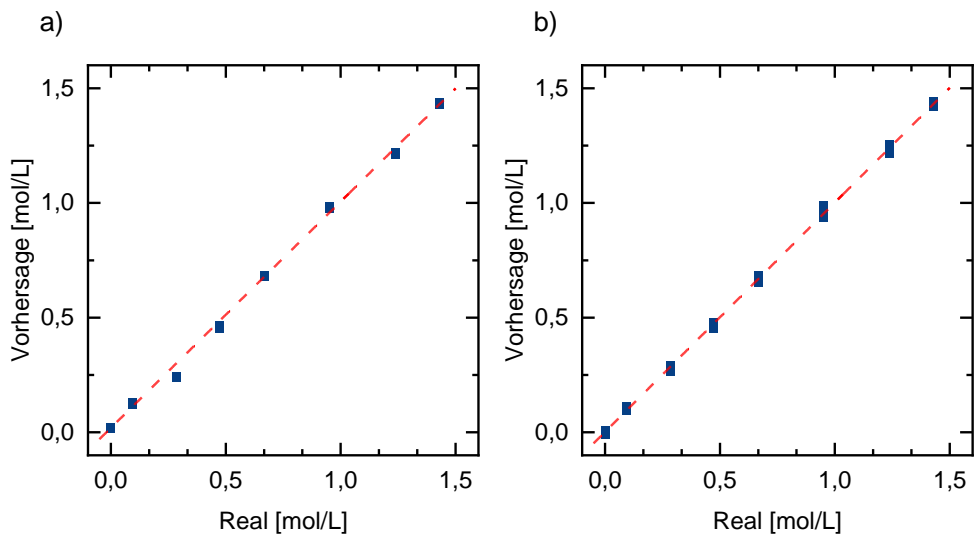


Abbildung 8.8: Univariate Kalibrierung für Kaliumhydrogencarbonat ($KHCO_3$) mittels Raman-Spektrometer für die offline Messung im Probengefäß (a) und in der Durchflusszelle (b).