



## **Schlussbericht – Teil I: Kurzbericht**

Förderkennzeichen:	03ZU1205FA
Name Zuwendungsempfänger:	Johannes Gutenberg-Universität Mainz (JGU)
Vorhabensbezeichnung:	E-CACAO
Laufzeit des Vorhabens:	01.04.2023 – 31.03.2024
Berichtszeitraum:	01.04.2023 – 31.03.2024

### **1. Aufgabenstellung**

In den Arbeiten der JGU im Projekt E-CACAO soll CO<sub>2</sub> direkt als Baustein für eine skalierbare Elektrosynthese von technisch relevanten Carbonsäuren nutzbar gemacht werden. Dazu soll eine geeignete Peripherie aufgebaut und etabliert werden, die Reaktion erprobt und die relevanten Parameter identifiziert und auf spezifische Substanzen zugeschnitten werden, um diese Erkenntnisse schließlich für die skalierbare Herstellung von Carbonsäuren in Flusselektrolyseuren nutzen zu können.

### **2. Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Für die elektrochemische Synthese von Mono- und Dicarbonsäuren sind in der Literatur bereits mehrere Beispiele bekannt. So lassen sich u.a. Monoolefine und aliphatische konjugierte Diene zur Herstellung von Mono- und Dicarbonsäuren einsetzen. Als technische relevante Reaktion mit Vorbildcharakter gilt die bei Monsanto ausgearbeitete Synthese des entzündungshemmenden Wirkstoffs Naproxen. Diese enthält als Zwischenschritt die ECC zur Herstellung einer Hydroxypropionsäure, die anschließend zu Naproxen hydriert wird.

### **3. Ablauf des Vorhabens**

Das Vorhaben wurde in fünf Arbeitspakete (AP) gegliedert. Die JGU sollte im Berichtszeitraum in AP 1 und AP 2 eine tragende Rolle übernehmen sowie mit den gewonnenen Erkenntnissen zu AP 4 beitragen.

AP 1 behandelte dabei den Aufbau und die Etablierung der Peripherie, was insbesondere die Etablierung einer Analytik (AP 1.1), die apparative Sicherstellung einer geeigneten CO<sub>2</sub>-Versorgung (AP 1.2) sowie die Adaption der Elektrolyse-Zellen für eine Gasnutzung (AP 1.3) umfasste.

AP 2 umfasst die Reaktionsentwicklung der elektrochemischen Carboxylierung von Olefinen und Aldehyden (Proof of Concept), wobei im Berichtszeitraum insbesondere das Screening von Elektrosynthesebedingungen sowie die Erprobung der entwickelten Reaktionsparameter für weitere olefinische Substrate (AP 2.2) im Zentrum der Arbeiten standen. Für die Erprobung der erreichten Bedingungen auf weitere Ausgangsverbindungen, wie nachwachsende Rohstoffe (AP 2.3) wurden bislang erste orientierende Modellversuche durchgeführt.

In AP 3 wird in Vorbereitung der Skalierung die Optimierung und Überführung der Reaktion in Flusselektrolyseure behandelt. Diese Arbeiten wurden im Berichtszeitraum planmäßig noch nicht begonnen und werden bei weiterführenden Forschungstätigkeiten im Rahmen des Projekts am MPI CEC in Mülheim durchgeführt.



Trotzdem wurden die Ergebnisse mit den Projektpartnern fortlaufend diskutiert, sodass die geplante Skalierung bei der Planung und Bearbeitung von AP 1 und AP 2 berücksichtigt werden kann (AP 4.1).

#### **4. Wesentliche Ergebnisse**

In den Arbeiten im Projekt E-CACAO an der JGU Mainz ist es bisher gelungen, einen geeigneten Versuchsaufbau und eine zuverlässige Analytik für die elektrochemische Carboxylierung von Olefinen mit gasförmigem CO<sub>2</sub> zu etablieren und AP 1 planmäßig abzuschließen. Wie ursprünglich geplant, besteht in den anderen AP noch weiterer Forschungsbedarf.

#### **5. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen**

In E-CACAO arbeitete die JGU eng mit Evonik Operations GmbH als Kooperationspartner zusammen. Diese Zusammenarbeit wird in der Fortführung des Projekts am MPI CEC weitergeführt.



## Schlussbericht – Teil II: Darstellung der durchgeführten Arbeiten

Förderkennzeichen:	03ZU1205FA
Name Zuwendungsempfänger:	Johannes Gutenberg-Universität Mainz (JGU)
Vorhabensbezeichnung:	E-CACAO
Laufzeit des Vorhabens:	01.04.2023 – 31.03.2024
Berichtszeitraum:	01.04.2023 – 31.03.2024

### 1. Kernziel des Vorhabens

Übergeordnetes Ziel von E-CACAO ist es, CO<sub>2</sub> elektrosynthetisch direkt als Baustein für die skalierbare Synthese von technisch relevanten Carbonsäuren zu nutzen. In diesem Zusammenhang sollen die apparativen und elektrosynthetischen Rahmenbedingungen geschaffen werden, um die Erkenntnisse anschließend in skalierbare Flusselektrolyseure überführen und skalieren zu können. In einer späteren Phase des Projekts soll durch den Projektpartner eine wirtschaftliche Bewertung des Prozesses durchgeführt werden, um auf dieser Basis wissensbasierte Entscheidungen für die zukünftige Planung treffen zu können.

### 2. Übersicht über die Arbeitspakete (AP)

	2023											2024		
	04	05	06	07	08	09	10	11	12	01	02	03		
AP 1: Aufbau und Etablierung der Peripherie							x	x	x	x	x	x		
AP 2: Elektrochemische Carboxylierung von Olefinen und Aldehyden (Proof of Concept)							x	x	M1	x	x	x		
AP 3: Optimierung und Überführung in die Flusselektrolyse														
AP 4: Skalierung der Flusselektrolyse und kontinuierlicher Betrieb							x	x	x	x	x	x		

### 3. Durchgeführte Arbeiten und Kernergebnisse im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabensbeschreibung

<b>AP 1: Aufbau und Etablierung der Peripherie</b>
<i>AP 1.1: Etablierung der Analytik für Carbonsäuren</i>
Planmäßig wurde eine Prozedur für die zuverlässige Charakterisierung von Carbonsäuren etabliert. Dazu wurden chromatographische Methoden, Gasphasenanalytik, spektrometrische Verfahren sowie Derivatisierungsstrategien für spezifische Beispielreaktionen erprobt.
<i>AP 1.2: Aufbau der CO<sub>2</sub>-Versorgung</i>
Die CO <sub>2</sub> -Versorgung wurde, wie im Projektplan vorgesehen, aufgebaut. In einem ersten Schritt wurde dazu Trockeneis verwendet, anschließend konnte eine CO <sub>2</sub> -Versorgung mittels direkter Gasversorgung sichergestellt werden.
<i>AP 1.3: Adaption der Elektrolyse-Zellen für die Gasnutzung</i>
Die Elektrolysezellen wurden so ausgestattet, dass Reaktionen mit Gasnutzung durchgeführt werden können.



<b>AP 2: Elektrochemische Carboxylierung von Olefinen und Aldehyden (Proof of Concept)</b>
<i>AP 2.1: Screening der Elektrosynthese-Bedingungen und AP 2.2: Erweiterung auf weitere olefinische Substrate</i>
Mehrere (Di-)Alkene wurden für die elektrochemische Carboxylierung in Screening-Versuchen untersucht. Die Bildung von carboxylierten Produkten konnte in einigen Fällen nachgewiesen werden. Jedoch sind noch weitere Untersuchungen notwendig, um einen zuverlässigen Prozess zu erreichen. Diese sind für die Weiterführung des Projekts am MPI CEC in Mülheim geplant.
<i>AP 2.3: Übertragung auf nachwachsende Rohstoffe</i>
Im Zuge der laufenden Untersuchungen wird 1-Hexen als ein Modell für Substrate aus nachwachsenden Rohstoffen untersucht und zeigte erste ermunternde Ergebnisse. Weitere Versuche zu diesem Arbeitspaket sind für die Weiterführung des Projekts am MPI CEC in Mülheim geplant.
<b>AP 4: Skalierung der Flusselektrolyse und kontinuierlicher Betrieb</b>
Es findet fortlaufend ein reger Austausch zwischen den Mitgliedern des Konsortiums statt, sodass die Skalierung in der Planung und Durchführung aller Arbeitspakete berücksichtigt wird.

#### 4. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und Stellungnahme zur Notwendigkeit der geleisteten Projektarbeiten

Im Zuge des Umzugs wurde eine Kürzung der Zuwendung um 150.626,22 € beantragt, so dass der JGU 65.613,66 € zur Verfügung standen. Die folgende Tabelle zeigt die im Kürzungsantrag vom Januar angegebenen Planzahlen bis zum 31.03.2024 und die Abweichung von diesen Zahlen

Position	Kostenart	Ausgaben	Geplante Ausgaben bis 31.03.2024	Abweichung zum Plan
812	Beschäftigte E12-E15	16.133,84	15.623,86 €	- 509,98 €
822	Beschäftigungs-entgelte	0,00 €	0,00 €	0,00 €
843	Sachausgaben	5.930,72	6.930,72 €	1.000 €
846	Dienstreisen	0,00 €	0,00 €	0,00 €
850	Investitionen	31.217,59 €	32.123,47 €	905,88 €
861	Gesamtausgaben	53.282,15 €	54.678,05 €	1.395,90 €
864	Bundesmittel	53.282,15 €	54.678,05 €	1.395,90 €
865	Projektpauschale	10.656,43 €	10.935,61 €	279,18 €
866	Bundesmittel zzgl. PP	63.938,58 €	65.613,66 €	1.675,08 €



Die im Kürzungsantrag vorgesehenen Personalkosten wurden aufgrund des im Tarifvertrag vorgegeben Inflationausgleichs überschritten, diese Differenz konnte jedoch durch Einsparungen in der Pos 843 sowie durch einen mit der Firma Fink ausgehandelten Rabatt in Pos 850 ausgeglichen werden. Anstelle der für das erste Jahr vorgesehen 6 VZÄ wurden nur 2,7 VZÄ in Anspruch genommen, da erst zum 11.10.2023 ein geeigneter Projektmitarbeiter gefunden wurde. Eine wissenschaftliche Hilfskraft, die den Doktoranden unterstützen sollte, wurde deshalb ebenfalls nicht eingestellt. Daher befand sich das Projekt unmittelbar vor dem Umzug im Rückstand. Insgesamt konnte das Projekt in Mainz mit einem Überschuss von 1.675,08 € (inkl. PP) abgeschlossen werden.

Über Projektmittel wurde wie bewilligt außerdem ein präparatives Chromatographiesystem beschafft. Dies ist für den Projekterfolg notwendig, da die Aufreinigung von Produkten, die in erheblichem Maße in Screeningversuchen anfallen, erheblich beschleunigt wird und so einen hohen Probendurchsatz erlaubt.

Weiterhin wurde eine peristaltische Pumpe angeschafft, die zur Regulation des Flusses in Flusselektrolysen unabdingbar ist.

#### **5. Verwertbarkeit der Ergebnisse inkl. Planungen für die nähere Zukunft**

Die Ergebnisse dienen als Grundlage für die weiterführenden Arbeiten am Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim (MPI CEC), und werden dort nach Weiterführung verwertet.

#### **6. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Nicht zutreffend.

#### **7. Publikationen**

Nicht zutreffend.