

Abschließender Sachbericht

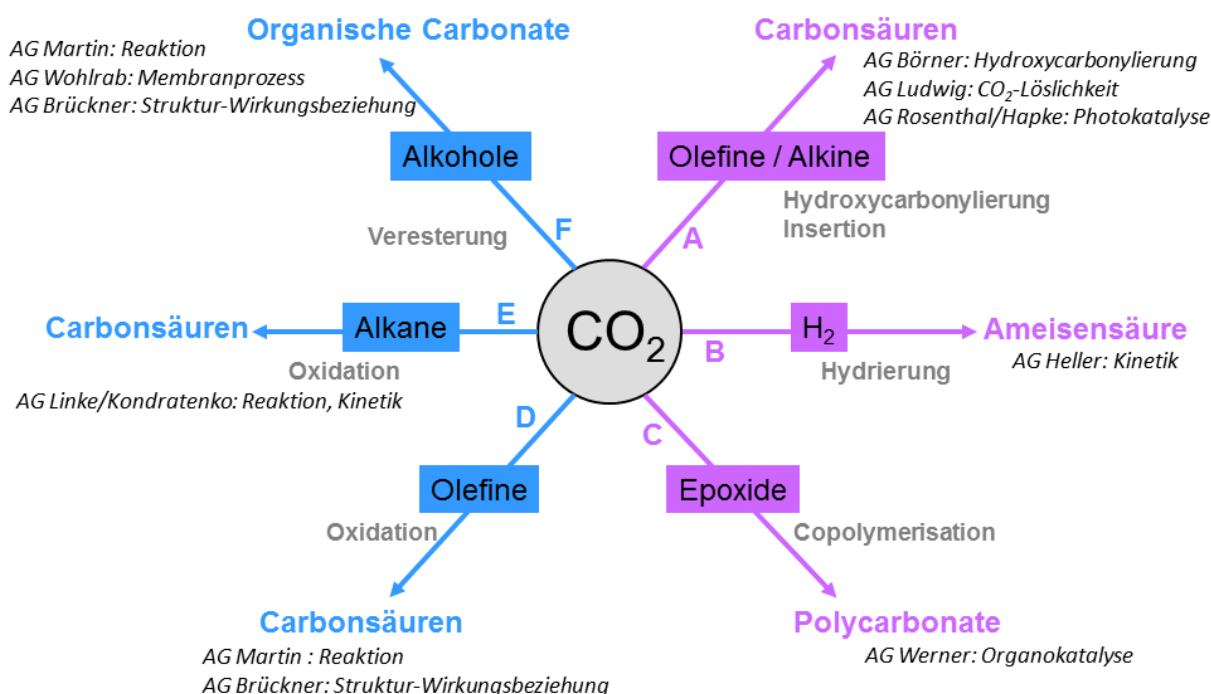
**Innovative homogen- und  
heterogenkatalysierte Reaktionen zur  
chemischen Umwandlung von CO<sub>2</sub>**

Leibniz-Einrichtung: Leibniz-Institut für Katalyse  
Aktenzeichen: SAW-2011-LIKAT-2  
Projektlaufzeit: 01.04.2011-30.09.2014  
Ansprechpartner: Prof. Dr. Angelika Brückner

## Innovative homogen- und heterogenkatalysierte Reaktionen zur chemischen Umwandlung von CO<sub>2</sub>

### Zielsetzung

Ziel des Projektes war es, effiziente katalytische Reaktionswege für industriell relevante Wertprodukte unter Nutzung von CO<sub>2</sub> aufzufinden und zu optimieren. Schwerpunkt dieses strategisch orientierten, interdisziplinären und risikoreichen Vorhabens war die Untersuchung der Reaktionen von CO<sub>2</sub> mit Alkanen und Olefinen zu Oxygenaten. Darüber hinaus sollte die Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Alkoholen zu organischen Carbonaten sowie mit Epoxiden zu Polycarbonaten untersucht werden. Das Projekt vereinte mehrere Arbeitsgruppen des Leibniz-Instituts für Katalyse, die basierend auf ihren Kompetenzen unterschiedliche Ansätze hinsichtlich der chemischen Verwertung von CO<sub>2</sub> verfolgt haben (Schema 1).



**Schema 1.** Projektstruktur „Innovative homogen- und heterogenkatalysierte Reaktionen zur chemischen Umwandlung von CO<sub>2</sub>“.

Dabei handelte es sich bei den Arbeitspaketen A-C um homogenkatalytische, bei den Arbeitspaketen D-F um heterogenkatalytische Reaktionen, wobei hinsichtlich der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Olefinen (A, D) sowohl homogen- als auch heterogen-katalytische Wege verfolgt wurden. Im Arbeitspaket F, der Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Alkoholen zu organischen Carbonaten waren drei Gruppen involviert, die sich sowohl mit der Katalysator- und Prozessentwicklung als auch der Aufklärung der Katalysatorwirkungsweise befassen. In den Arbeitspaketen B und E war vorgesehen, insbesondere auf der Basis reaktionskinetischer Untersuchungen eine gezielte Katalysatorentwicklung vorzunehmen und die Prozessbedingungen zu optimieren.

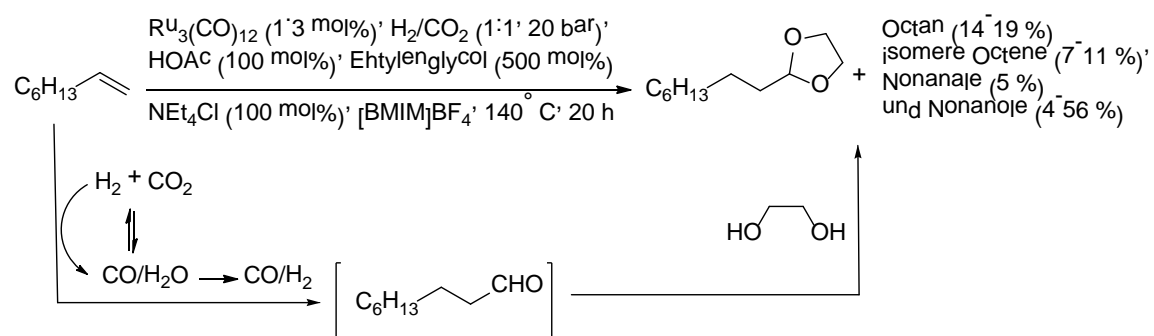
Es war von vornherein klar, dass die Aktivierung des reaktionsträgen CO<sub>2</sub> - als Voraussetzung für seine effiziente chemische Umwandlung - eine große wissenschaftliche Herausforderung und demzufolge ein risikoreiches Vorhaben darstellt. Deshalb ist es auch nicht über-

raschend, dass nicht jeder wissenschaftliche Ansatz bei der Bearbeitung des Vorhabens zu den erhofften Resultaten geführt hat. Dies wird anhand der im Folgenden dargestellten Ergebnisse, die im Rahmen der einzelnen Arbeitspakete erzielt wurden, deutlich.

## Ergebnisse

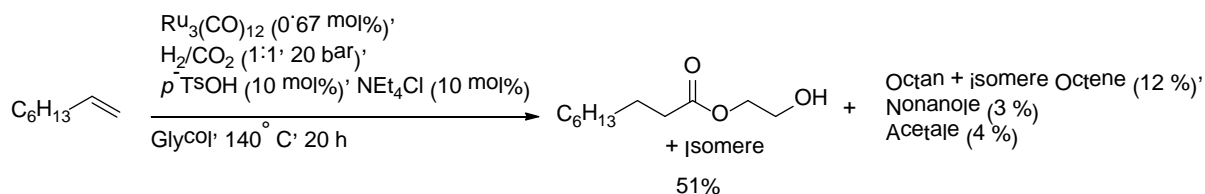
Wissenschaftlicher Gegenstand des **Arbeitspaketes A** war die Addition von funktionalisierten C<sub>1</sub>-Bausteinen an Olefine mit dem Ziel, Carbonsäuren, Aldehyde bzw. andere sauerstoffhaltige organische Derivate (Acetale oder Ester) zu generieren. Dazu wurden vor allem homogene Ruthenium-Katalysatoren eingesetzt, mit denen z. B. die gleichzeitige Addition von CO<sub>2</sub> und Wasserstoff an Olefine ermöglicht werden sollte (Hydroxycarbonylierung). Eine derartige Transformation war zu Beginn der Arbeiten nicht in der Literatur beschrieben worden und daher mit einem hohen Forschungsrisiko verbunden. Auch die Hydroformylierung, d. h. die Addition von Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>) unter Entstehung von Aldehyden in Gegenwart von Ru-Katalysatoren war selten gelungen. Einige Ru-Komplexe sind jedoch dafür bekannt, dass sie die umgekehrte Wasser-Gas-Gleichgewichtsreaktion (*reversed water gas shift* = RWGS) katalysieren können, in der durch Umsetzung von CO<sub>2</sub> und Wasserstoff Synthesegas (CO + H<sub>2</sub>O) erzeugt wird. Deshalb lag die wissenschaftliche Herausforderung darin aktive Ru-Katalysatoren zu finden, die sowohl die benötigte Einstellung des RWGS als auch die anschließende C–C-Bindungsknüpfung unterstützen. Allerdings vermögen solche Katalysatoren die entstehenden Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen weiter zu hydrieren, was bei den Untersuchungen jedoch vermieden werden sollte.

Nach zunächst erfolglosen Versuchen mit unterschiedlichen Ru-Komplexen entwickelte sich die Idee, evtl. entstandene Aldehyde als Acetale abzufangen. Eine derartige Hydroformylierung-Acetalisierung ist bisher nur mit Rh-Katalysatoren in Gegenwart von Säuren beschrieben worden. Für Ru-Komplexe gab es bisher keine Hinweise in der Literatur, dass sie ebenfalls dazu geeignet sind. Tatsächlich zeigte sich schon bei den ersten Versuchen, dass Acetale aus dem intermediär generierten Aldehyden entstehen können, wobei die neue Tandemreaktion sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig ist. Im Schema 2 sind neben den im Rahmen der Untersuchungen gefundenen optimalen Reaktionsbedingungen auch Nebenprodukte, die bei der Reaktion mit 1-Okten entstehen können, aufgezeigt. Im besten Fall konnte eine Gesamtausbeute von 72 % an gewünschtem Acetal erzielt werden, was einer durchschnittlichen Ausbeute von 90 % pro Reaktionsschritt entspricht.



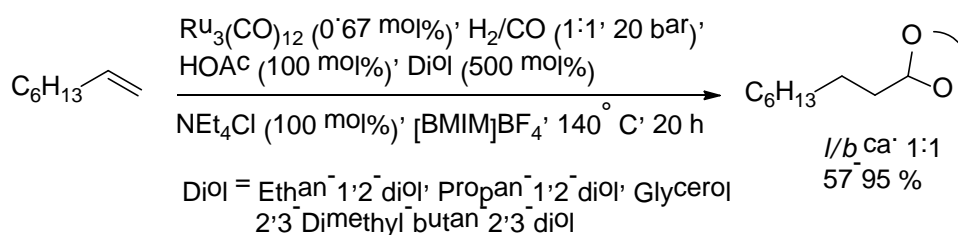
**Schema 2.** Ruthenium-katalysierte Hydroformylierung-Acetalisierung Tandem-Reaktion mit CO<sub>2</sub> als Syngas-Quelle.

Weiterhin wurde CO<sub>2</sub> auch direkt zur Alkoxy-carbonylierung verwendet, wobei der entsprechende Ester als Hauptprodukt gebildet wird. In diesem Fall wurde eine katalytische Menge von *para*-Toluolsulfonsäure als Säure hinzugegeben und in Ethylenglycol als Lösungsmittel gearbeitet (Schema 3). Im besten Fall wurde der gesuchte Ester in 51 % Ausbeute gebildet, was noch einer weiteren Optimierung bedarf.



**Schema 3.** Ruthenium-katalysierte Alkoxy-carbonylierung mit CO<sub>2</sub>.

Die Ruthenium-katalysierte Hydroformylierung-Acetalisierung mit CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ist neu und wurde deshalb intensiver untersucht. Insbesondere die Möglichkeit, den entstandenen Aldehyd als Acetal abzufangen und somit die gewöhnlich zu beobachtende Reduktion zu verhindern, war von Interesse. Deshalb wurde im Folgenden die Reaktion auch mit Synthesegas (CO/H<sub>2</sub>) untersucht. Nach einer Reihe von Versuchen wurden die in Schema 4 aufgeführten Reaktionsbedingungen gefunden, die z. B. die Synthese des zyklischen Acetals vom Nonanal mit bis zu 87 % ermöglichen. Besonders wichtig für den Erfolg der Reaktion sind Essigsäure, ionische Flüssigkeit und ein Diol (Ethylenglycol, Propan-1,3-diol, Glycerol) als Acetalisierungsreagenz. Mit einwertigen Alkoholen wird das Acetalisierungsgleichgewicht nicht eingestellt und der Aldehyd reagiert zum Alkohol ab. Interessanterweise sind andere Säuren, die ansonsten für die Acetalisierung verwendet werden, wie z.B. *p*-TsOH oder Phosphorsäure nicht effektiv. Das verwendete Lösungsmittelgemisch konnte zusammen mit dem Katalysator zurückgewonnen werden und war für weitere Reaktionen nutzbar, so dass am Ende eine katalytische Produktivität (TON) von 410 erreicht werden konnte.

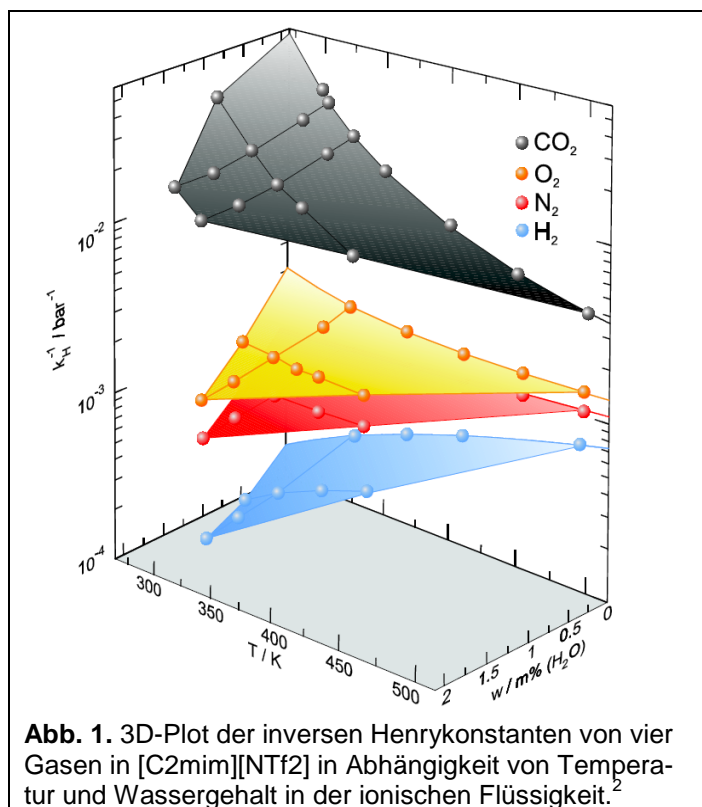


**Schema 4.** Ruthenium-katalysierte Hydroformylierung-Acetalisierung Tandem-Reaktion.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es gelang, die Hydroxycarbonylierung mit CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> unter Nutzung der RWGS-Reaktion mit der Acetalisierung des entstandenen Aldehyds zu koppeln. Ebenfalls gelang die Alkoxy-carbonylierung unter vergleichbaren Ausgangsbedingungen. Ungeachtet dieses Erfolgs verlangen beide Reaktionen noch weitere Optimierungsanstrengungen. Bis zur Publikationsreife gelangte hingegen die Hydroformylierung-Acetalisierung Tandem-Reaktion in ionischen Flüssigkeiten und mit Essigsäure als Acetalisierungsreagenz.<sup>1</sup> Damit wurde zum ersten Mal gezeigt, dass die üblicherweise mit Ruthenium beobachtete Hydrierung des Aldehyds zum Alkohol durch Abfangen als cyclisches Acetal verhindert werden kann.

<sup>1</sup> J. Norinder, C. Rodrigues, A. Börner, *J. Mol. Catal., A: Chemical* **2014**, 391, 139-143.

Für homogene Reaktionen zur chemischen Umwandlung von  $\text{CO}_2$  sind die Löslichkeiten des Gases von entscheidender Bedeutung. Sie hängt in charakteristischer Weise von der Temperatur, vom Druck und vom Reaktionsmedium ab. Mit Hilfe von molekular-dynamischen Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Löslichkeiten von  $\text{CO}_2$  in ionischen Flüssigkeiten und Propylencarbonat überraschend hoch sind und ein unerwartetes Temperaturverhalten zeigen, denn sie nehmen mit abnehmender Temperatur zu. Damit konnten zum einen wichtige Hinweise für geeignete Reaktionsbedingungen gegeben und zum anderen ein systematisches Verfahren entwickelt werden, welches die Bestimmung der Löslichkeiten erlaubt.<sup>2</sup> Die Löslichkeiten von Gasen (Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff) hängen nicht nur anomal von der Temperatur ab, sondern zeigen auch ein interessantes Verhalten in



Abhängigkeit von der Wasserkonzentration.<sup>3</sup> Die Wassermoleküle konkurrieren mit den Gasmolekülen um die möglichen Wechselwirkungszentren von Anionen und Kationen in der ionischen Flüssigkeit, was zu einer charakteristischen Veränderung des Löslichkeitsverhaltens führt (Abb. 1).<sup>2</sup> Dieses unterschiedliche Temperaturverhalten der Löslichkeit verschiedenen großer Gasmoleküle kann mit einer Enthalpie/Entropie-Kompensation und einem universellen Ansatz nahezu quantitativ beschrieben werden.

Darüber hinaus konnte der zeitliche Verlauf der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in verschiedenen Reaktionen mittels in situ-Hochdruck-Infrarotspektroskopie verfolgt und so ein Teil der Kinetik verstanden werden. Dies gilt nicht nur für die Gaskonzentration, sondern auch für Edukte und Produkte homogenkatalysierten Reaktionen, insbesondere zum Nachweis und zur Konzentrationsbestimmung von Katalysatorkomplexen. Damit ergeben sich wichtige Hinweise auf die Struktur-Wirkungsbeziehungen und die Aufklärung von Reaktionsmechanismen.<sup>4</sup>

Ebenfalls im **Arbeitspaket A** wurden als Vergleichs- bzw. Testreaktionen die Cycloadditionsreaktionen eines Diins mit  $\text{CO}_2$  zum entsprechenden Lacton und die C-H-Carboxylierungsreaktion von Benzoxazol betrachtet. Während die [2+2]-Cycloadditionsreaktion nach Literaturangaben reproduzierbar war, konnte die literaturbekannte Reaktion für die C-H-Carboxylierung von Benzoxazol auch nach Modifikation der Originalbedingungen nicht reproduziert werden.

<sup>2</sup> D. Kerlé, Dissertation Universität Rostock **2013**. urn:nbn:de:gbv:28-diss2013-0114-4.

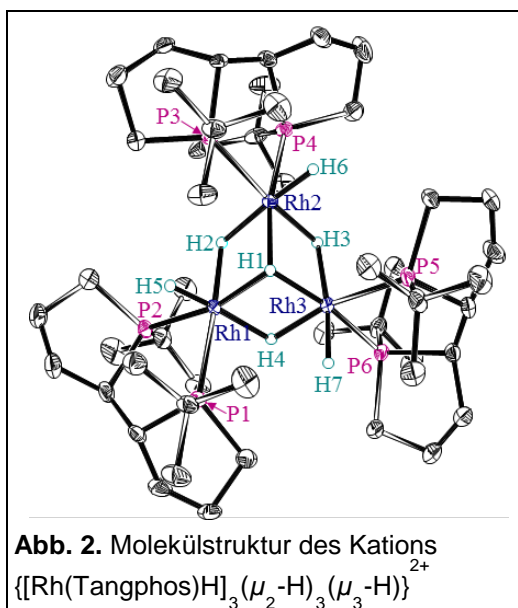
<sup>3</sup> D. Kerlé, R. Ludwig, D. Paschek, *Z. Phys. Chem.* **2013**, 227, 167-176.

<sup>4</sup> D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurency, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13589-13602.

Leider brachte auch das erweiterte Screening potentieller neuer Katalysatoren mit unterschiedlichen Liganden-Typen keinerlei Erfolge in beiden Testreaktionen. Allerdings führten die oben beschriebenen Untersuchungen bei der Synthese neuer CpCo(I)-Präkatalysatoren zu interessanten Ergebnissen. Ausgehend von  $[\text{CpCo}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_3)_2]$  konnte ein allgemeiner Zugang zur Klasse von CpCo(Olefin)(Phosphit)-Komplexen entwickelt werden.<sup>5</sup> Eine komplementäre und sehr allgemeine Synthese unter photochemischen Bedingungen zur Herstellung von CpCo(Phosphit)<sub>2</sub>-Komplexen wurde ebenfalls erfolgreich ausgearbeitet. Beide Komplexklassen zeigen interessante Reaktivitäten in der Cyclootrimerisierung von Diinen und Nitrilen. Diese Arbeiten führten zur Entwicklung einer neuen Klasse von luftstabilen und recycelbaren Co(I)-Präkatalysatoren ausgehend von einer kommerziell erhältlichen Co-Vorstufe.<sup>6</sup>

Gegenstand des **Teilprojekts B** war die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure, wobei mittels insbesondere reaktionskinetischer Untersuchungen erreicht werden sollte, die Reaktion bereits bei Normaldruck und Raumtemperatur effizient durchzuführen. Es gelang mit kationischen Komplexen des Typs Rh(Bisphosphan)(Diolefin)] Gasaufnahmen von CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemischen mit einer in der Gruppe entwickelten automatischen Gasmessapparatur zu registrieren. Dabei wurden unter Normaldruck und bei Raumtemperatur sowie in Gegenwart von Basen und nach Zugabe von geringen Mengen Wasser Gasverbräuche mit TOF's von maximal 5000 h<sup>-1</sup> beobachtet. Die Gasaufnahmen wurden systematisch in Abhängigkeit vom Bisphosphan-Liganden, dem Diolefin, dem Anion sowie der Basenmenge untersucht, wobei alle genannten Faktoren einen Einfluss zeigten.

Um vermutlich gebildetes Formiat nachzuweisen wurde neben der Gasaufnahme auch die die NMR-Spektroskopie herangezogen. Mit Hilfe von Modellverbindungen konnte gezeigt werden, dass die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (ca. 8,5 ppm) den *quantitativen* Nachweis der vermuteten Formiate mit einem Fehler von ca. 5% erlaubt. Zusätzlich lässt sich durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie *qualitativ* das Formiat (170 ppm) neben Carbonat (168 ppm) nachweisen. Wird anstelle der Base KOH dagegen das schwächer basische Kaliumhydrogencarbonat verwendet und die Reaktionslösung mit Quadrasil gequenchet, so ist zumindest in Spuren die Bildung von Kaliumformiat nachzuweisen.



**Abb. 2.** Molekülstruktur des Kations  $\{[\text{Rh}(\text{Tangphos})\text{H}]_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})\}^{2+}$

Die Ergebnisse belegen, dass die gemessenen Gasverbräuche insgesamt eher der Bildung von Carbonat entsprechen als der gewünschten effizienten CO<sub>2</sub>-Hydrierung zur Ameisensäure. Es bildet sich zunächst HCO<sub>2</sub>H, in analoger Weise entsteht mit steigender Wassermenge im Sinne einer Autokatalyse aber auch sehr schnell K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

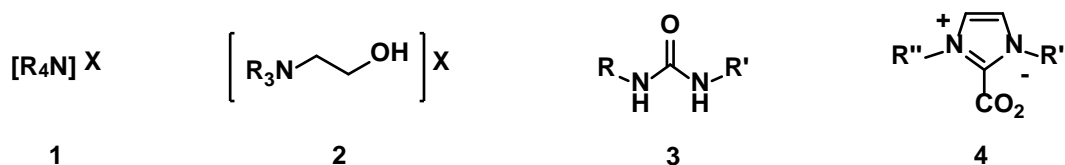
Es wurden deshalb auch andere Katalysatorsysteme wie fünffach-koordinierte Rhodium-Neutralkomplexe sowie hydridische Mehrkernkomplexe des Rhodiums untersucht. Da es zu den fünffach-koordinierten Komplexen leider nur sehr wenig Literatur gibt, wurden zunächst diese systematisch

<sup>5</sup> I. Thiel, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2548-2554.

<sup>6</sup> I. Thiel, A. Spannenberg, M. Hapke, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2865-2868.

untersucht.<sup>7</sup> Allerdings hat der Einsatz verschiedener Komplexe dieses Typs für die CO<sub>2</sub>-Hydrierung nicht zum Erfolg geführt. In keinem Fall konnte die Bildung von Ameisensäure belegt werden. Auch weitere in der Gruppe synthetisierten Zwei- und erstmals auch Dreikernkomplexe mit bis zu sieben Hydriden<sup>8</sup> (Abb. 2) wurden für die katalytische Bildung von Ameisensäure aus CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> eingesetzt. Leider führten auch diese Versuche nicht zum Erfolg.

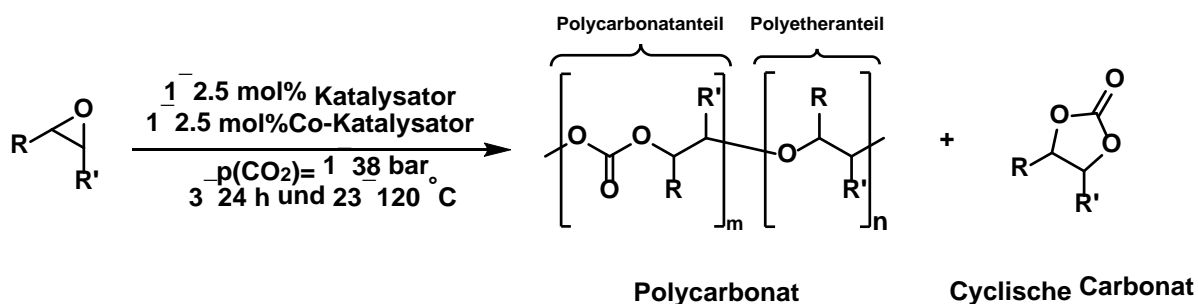
Im Rahmen des **Arbeitspaketes C** wurde die Copolymerisation von Propylenoxid bzw. Cyclohexenoxid mit CO<sub>2</sub> untersucht. Dabei kamen Harnstoffe und Oniumsalze als Organokatalysatoren in Kombination mit verschiedenen einfachen Metallsalzen zum Einsatz. Darüber hinaus wurde die Möglichkeit untersucht durch Kombination mit einem Epoxidierungsverfahren ausgehend von einem Alken (Cyclohexen) direkt zum entsprechenden Polycarbonat zu gelangen. Zunächst wurde eine Reihe von Organokatalysatoren synthetisiert, die in der Lage sind Epoxide zu aktivieren.<sup>9,10</sup> Hierzu zählen neben einfachen Ammoniumsalzen auch bifunktionale Ammoniumsalze und Harnstoffderivate (Schema 5). Des Weiteren wurden Carbene bzw. Carben-CO<sub>2</sub>-Addukte hergestellt, die in der Lage sind CO<sub>2</sub> zu aktivieren



X= Cl, Br, I, R, R'= Alkyl oder Aryl, R''= Me oder Mes

**Schema 5.** Grundstrukturen der dargestellten und verwendeten Organokatalysatoren.

Als Modellreaktion für die Umsetzung von Epoxiden und CO<sub>2</sub> zu den entsprechenden Polycarbonaten (PC) diente die Reaktion von Cyclohexenoxid (CHO) bzw. Propylenoxid (PO) mit CO<sub>2</sub> (Schema 6).



**Schema 6.** Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden.

Es ist bekannt, dass hierbei als weiteres Produkt/Nebenprodukt das entsprechende cyclische Carbonat (cC) gebildet werden kann. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Bildung streng alternierender Copolymere, aber auch der Ausbildung von Etheranteilen im Polycarbonat. Diese Anteile sowie der CO<sub>2</sub>-Einbau kann aus <sup>1</sup>H-NMR Spektren ermittelt

<sup>7</sup> A. Meißner, A. König, H.-J. Drexler, R. Thede, C. Fischer, W. Baumann, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14721-14728.

<sup>8</sup> C. Kohrt, W. Baumann, A. Spannenberg, H.-J. Drexler, I. Gridnev, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7443-7451.


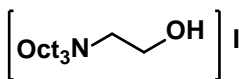
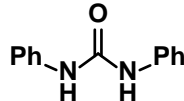
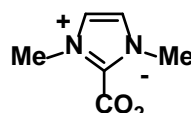
<sup>9</sup> T. Werner, H. Büttner, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 3268-3271.

<sup>10</sup> H. Büttner, K. Lau, A. Spannenberg, T. Werner, *ChemCatChem* **2014**, DOI 10.1002/cctc.20140281.

werden. Die Ammoniumsalze und Harnstoffderivate wurden zunächst in Kombination mit den Carben-CO<sub>2</sub>-Addukten als Katalysatoren bzw. Co-Katalysatoren für die Umsetzung von CHO bzw. PO mit CO<sub>2</sub> zu den entsprechenden cyclischen Carbonaten getestet. Neben den Katalysatoren wurden auch verschiedene Reaktionsparameter (Katalysatormenge, Zeit, Druck, Temperatur) variiert.

Die Bildung des gewünschten Polycarbonats konnte allerdings nicht beobachtet werden. Jedoch wurde in vielen Fällen das entsprechende cyclische Carbonat nachgewiesen. Eine Auswahl an Katalysatoren und die mit ihnen erzielten Ergebnisse sind repräsentativ für das Screening der Verbindungen **1–4** als Katalysatoren in der Tabelle 1 dargestellt. Während sich unter milden Bedingungen nur PO gut zum Propylencarbonat umsetzen lässt (Einträge 1–4), reagiert das Modellsubstrat CHO nur unter drastischen Bedingungen mit CO<sub>2</sub> und nicht zum gewünschten Polymer, sondern nur zum Cyclohexencarbonat (Einträge 5–8). Der Zusatz von Carbenen bzw. Carben-CO<sub>2</sub> Addukten **4** zur in situ Aktivierung von CO<sub>2</sub> führt ebenfalls nicht zum gewünschten Polymer (Einträge 9–11). Das eingesetzte Harnstoffderivat **3a** führte weder zum gewünschte Polycarbonat noch bildete sich das cyclische Carbonat in signifikanten Mengen. Die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur führte weder zu einer Umsetzung von PO mit CO<sub>2</sub> noch reagierte CHO unter diesen Bedingungen.

**Tabelle 1.** Untersuchungen zur Copolymerisation von CO<sub>2</sub> mit Propylenoxid (PO) oder Cyclohexenoxid (CHO) unter Einsatz ausgewählte Katalysatoren und Bedingungen.

									
	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>					
Eintrag	Kat.	Cokat.	Epoxid	p / bar	t / h	T / °C	PC / %	cC / %	
1	<b>1a</b>	–	PO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	91, (96)	
2	<b>2a</b>	–	PO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	≥99, (≥99)	
3	<b>3a</b>	–	PO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	<5, (<5)	
4	<b>4a</b>	–	PO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	87, (<5)	
5	<b>1a</b>	–	CHO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	58, (<5)	
6	<b>2a</b>	–	CHO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	78, (<5)	
7	<b>3a</b>	–	CHO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	<5, (<5)	
8	<b>4a</b>	–	CHO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	61, (<5)	
9	<b>1a</b>	<b>4a</b>	PO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	≥99, (93)	
10	<b>2a</b>	<b>4a</b>	PO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	≥99, (≥99)	
11	<b>3a</b>	<b>4a</b>	PO	38	4, (24)	120, 50	–, (–)	84, (<5)	

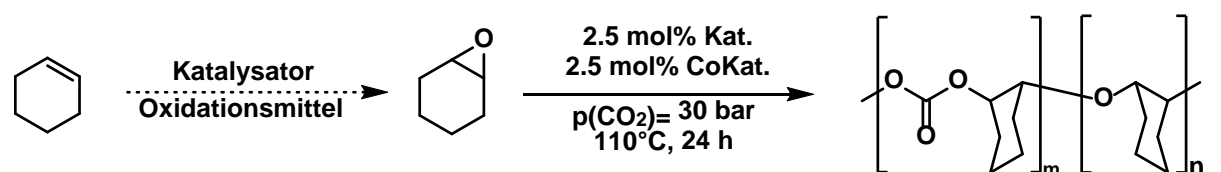
Reaktionsbedingungen: 2.5 mol% Kat., 0 oder 2.5 mol% Co-Kat., p(CO<sub>2</sub>)= 38 bar, t= 4 oder 24 h, T= 120 oder 50°C. Die Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR oder GC bestimmt.



Im Folgenden wurden die Organokatalysatoren mit verschiedenen einfachen und kommerziell erhältlichen Cobalt-, Eisen- und Zinksalzen sowie Salenkomplexen getestet. Auch hier wurden die Katalysatoren und Co-Katalysatoren sowohl in der Umsetzung von PO als auch von CHO mit CO<sub>2</sub> unter verschiedenen Reaktionsbedingungen eingesetzt. Für zahlreiche Kombinationen wurde entweder kein Umsatz oder nur die Bildung des unerwünschten cyclischen Carbonats beobachtet. Gute Ergebnisse konnten jedoch für die Reaktion von CHO mit CO<sub>2</sub> erzielt werden.

Durch die Kombination einfacher Zinksalze mit Harnstoffderivaten **3** gelang es, auch mittel-molekulare Produkte herzustellen. Durch den Zusatz der Harnstoffe konnte die Ausbeute an Polycarbonat gesteigert und die Einheitlichkeit wesentlich verbessert werden. Als Beispiel ist in Tabelle 2 der Einsatz von ZnCl<sub>2</sub> in Kombination mit **3b** dargestellt (Eintrag 4). Zwar liefert schon der Einsatz von ZnCl<sub>2</sub> allein eine signifikante Menge an Polymer, jedoch ist das Produkt mit einem PDI von 11 sehr uneinheitlich (Eintrag 1). In Gegenwart des Harnstoffs kann bei gleichbleibendem  $M_n$  von ca. 1200 g·mol<sup>-1</sup> der PDI auf 5.8 verbessert werden.

**Tabelle 2.** Ausgewählte Ergebnisse zur Copolymerisation von CHO mit CO<sub>2</sub>.



Eintrag	Cokat.	cC / %	PC / %	w(CO <sub>2</sub> ) / %	$M_n$ / g·mol <sup>-1</sup>	$M_w$ / g·mol <sup>-1</sup>	PDI
1	–	–	73	13	1150	12900	11
2	<b>1a</b>	91	–	–	–	–	–
3	<b>2a</b>	>99	–	–	–	–	–
4	<b>3b</b>	6	80	15	1170	6780	5.8
5	<b>4a</b>	89	–	–	–	–	–

Reaktionsbedingungen: 2.5 mol% ZnCl<sub>2</sub>, 0 oder 2.5 mol% Cokat., p(CO<sub>2</sub>)= 30 bar, 24 h, 110°C. Die Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR oder GC mit Hexadekan als internem Standard bestimmt.

Schließlich wurde auch die direkte Umsetzung von Cyclohexen zum Polycarbonat intensiv untersucht. Hierfür wurden unter anderem am LIKAT entwickelte Epoxydierungsmethoden basierend auf Eisensalzen und Wasserstoffperoxide untersucht. In einigen Fällen konnte zwar die Bildung des gewünschten Epoxids beobachtet werden, allerdings wurde das gewünschte Polycarbonat nicht gebildet. Oftmals kam es zu unerwünschten Nebenreaktionen, Zersetzung der Organokatalysatoren unter den oxidativen Bedingungen, oder schnellen Temperatur- und Druckanstiegen, vermutlich durch Zersetzung von Wasserstoffperoxid, sodass die Reaktionen aus Sicherheitsgründen abgebrochen werden mussten.

Ziel in den **Arbeitspaketen D und E** war es, geeignete heterogenen Katalysatoren für die Herstellung von Methacryl- bzw. Acrylsäure durch Oxidation von Olefinen bzw. Alkanen mit CO<sub>2</sub> in An- und Abwesenheit von Wasserstoff als Reduktionsmittel zu entwickeln und zu testen. Diese Untersuchungen sollten durch Studien zum Mechanismus der CO<sub>2</sub>- und Olefin-

Aktivierung mit verschiedenen gekoppelten spektroskopischen Methoden an den entwickelten Katalysatoren begleitet werden.

Es wurde zunächst damit begonnen, die in der chinesischen Literatur beschriebenen durchaus optimistischen Ergebnisse hinsichtlich der Oxidation von Propen mit  $\text{CO}_2$  zu Methacrylsäure an Polyoxometallat (POM)-Katalysatoren zu reproduzieren. Für die Durchführung von Strömungsversuchen zur Herstellung von Acryl- bzw. Methacrylsäure durch Carboxylierung von Ethen bzw. Propen ohne und mit Veresterung mit Methanol wurde eine katalytische Versuchsanlage aufgebaut. Parallel dazu erfolgten in situ-FTIR-spektroskopische Untersuchungen, um einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf zu bekommen.

Mittels in situ-FTIR-spektroskopischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass verschiedenen POM-Katalysatoren sowohl in Propen/He als auch in Propen/ $\text{CO}_2$ /He ein vergleichbares Reaktionsverhalten zeigen. Die in der Gasphase detektierten Oxygenate ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ ), entstehen sowohl in der Reaktion Propen/ $\text{CO}_2$  als auch in der Reaktion nur mit Propen. Es ist daher davon auszugehen, dass sowohl für die Reaktion von Propen/ $\text{CO}_2$  als auch für die Reaktion mit Propen allein lediglich eine Oxidation des Propens unter Verwendung des an der Katalysatoroberfläche vorhandenen Gittersauerstoffs stattfindet. Das bedeutet aber auch, dass keine weitere Oxidation stattfindet sobald dieser leicht verfügbare Gittersauerstoff aufgebraucht ist. Dieser Befund deckte sich mit den Ergebnissen der katalytischen Testung im Durchflussreaktor, bei der keine signifikanten Mengen an Oxidationsprodukten des Propens nachgewiesen werden konnten. Somit ergaben sich keine Hinweise bezüglich einer erfolgreichen Reaktion des Alkens mit dem  $\text{CO}_2$ . Diese Ergebnisse wurden schließlich auch anhand zusätzlich durchgeführter thermodynamischer Rechnungen, die für  $300^\circ\text{C}$  und 10 bar eine Gleichgewichtsausbeute von 0,00003 % ergeben, bestätigt. Diese thermodynamische Limitierung gilt für jedes denkbare Katalysatorsystem, so dass die Reaktion von Alken mit  $\text{CO}_2$  allein zur entsprechenden ungesättigten Säure nach derzeitigem Kenntnisstand als nicht realisierbar anzusehen ist.

Die in der chinesischen Literatur publizierten Ergebnisse konnten also nicht bestätigt werden. Vielmehr sind auf der Basis der oben beschriebenen eigenen Untersuchungen und Ergebnisse diese Resultate stark anzuzweifeln.<sup>11</sup>

Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde deshalb die ursprüngliche Zielsetzung in diesem Arbeitspaket modifiziert. Nach thermodynamischen Abschätzungen und einer umfangreichen Literaturrecherche mit dem Ergebnis, dass auf diesem Gebiet kaum wissenschaftliche Arbeiten bekannt sind, wurde das Thema auf die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  mit Ethylen und Wasserstoff zu *n*-Propanol eingegrenzt. Diese Umsetzung kann auf Basis von erneuerbaren Rohstoffen erfolgen, da Ethylen aus Bioethanol und  $\text{H}_2$  aus Wasser gewonnen werden können. Außerdem würde diese Methode schließlich auch einen alternativen Weg zur Plattformchemikalie Propylen eröffnen, die durch Propanol-Dehydratisierung leicht gebildet werden kann.

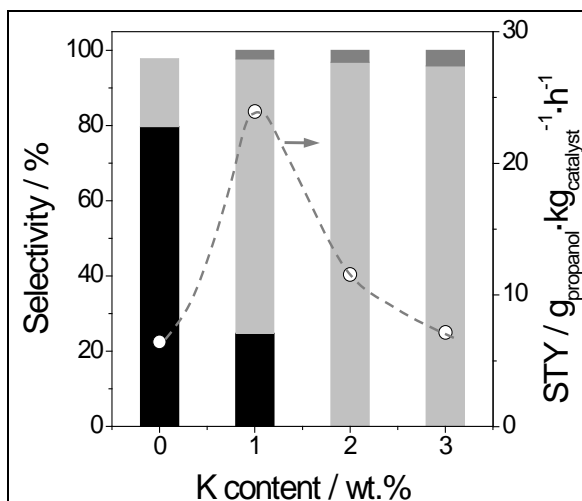
Zum anderen wurden mechanistische Aspekte zur RWGS-Reaktion an Rh-haltigen Katalysatoren mittels operando DRIFTS/MS untersucht. Dabei ging es vor allem darum, den Einfluss des Trägermaterials und Modifikationen wie Ni und K im Hinblick auf die CO bzw. Methanbildung zu studieren. Erkenntnisse hierzu sollten auch in die Untersuchungen der Reaktion

---

<sup>11</sup> P. Rajagopalan, M. Kühnle, M. Polyakov, K. Müller, W. Arlt, D. Kruse, A. Brückner, U. Bentrup, *Catal. Comm.* **2014**, *48*, 19-23.

von CO<sub>2</sub> mit Ethylen und Wasserstoff einfließen, in der die RWGS-Reaktion auch eine wichtige Rolle spielt, wie im Folgenden dargestellt wird.

Die Suche nach einem geeigneten katalytischen System für die Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Ethylen und Wasserstoff zu *n*-Propanol wurde auf Katalysatoren bestehend aus einem Metalloxidträger sowie eines der aktiven Metalle Ru, Rh, Cu, Co, Ni und Au eingegrenzt, da aus der Literatur solche Materialien für die CO<sub>2</sub>-Aktivierung und/oder Hydroformylierung bekannt



**Abb.3.** Selektivitäten von CO (schwarz), Propanal (dunkelgrau), Propanol (hellgrau) sowie Raumzeitausbeuten (o) in Abhängigkeit vom K-Gehalt in Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 2 MPa, 200°C, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=1/1/1/1, τ=45 g<sub>cat</sub>·min·L<sup>-1</sup>.<sup>12</sup>

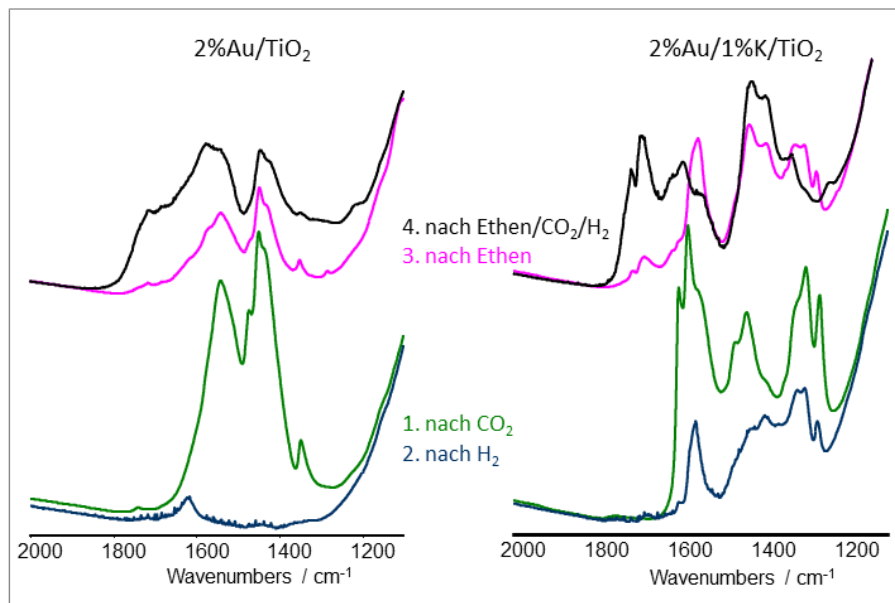
sind. Die katalytischen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen, Kontaktzeiten, Eduktzusammensetzungen und Drücken zeigten, dass die meisten der getesteten Metalle zahlreichen Nebenreaktionen (Hydrierung von Ethylen (Rh, Ru, Cu), Methanisierung (Ni), Fischer-Tropsch-Synthese (Co)) katalysierten und/oder nicht aktiv für die Propanolsynthese (Cu, Ni) waren. Lediglich auf TiO<sub>2</sub>-a (Anatas) geträgerte Au-Nanopartikel (NP) zeigten vielversprechende Ergebnisse. Zum Beispiel wurde Propanol, neben CO und Propan, mit einer auf CO<sub>2</sub> bezogenen Selektivität von 18 % bei einem CO<sub>2</sub>-Umsatz von 3,6 % bei 200°C und 20 bar hergestellt. Einzige verbleibende Nebenreaktion ist die Hydrierung von Ethylen (X(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 44 %).

Zur ersten Optimierung des Katalysatorsystems wurden verschiedene Fällungsmethoden des Goldes untersucht, wobei sich die Fällung von Au(OH)<sub>3</sub> mit Ammoniak-Lösung aus saurer HAuCl<sub>4</sub>-Lösung als beste Methode herausgestellt hat. Es werden hierbei die für die selektive Propanolsynthese benötigten Au-NP mit einer Größe zwischen 6,0 nm bis 8,0 nm hergestellt. Erwähnenswert ist, dass die Bildung von Propanol in Versuchen mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> ohne C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> nicht beobachtet wurde. Durch Dotieren von Au/TiO<sub>2</sub>-a mit Kalium konnte die Selektivität auf bis zu 100 % erhöht werden (Abb. 3).<sup>12</sup> Dabei sank der CO<sub>2</sub>-Umsatz mit steigender K-Beladung.

Aus begleitenden in situ FTIR-Untersuchungen (Abb. 4) wurde geschlossen, dass die Bildung von ionischen Carbonaten auf der Oberfläche des TiO<sub>2</sub>-a für die Umsatzabnahme verantwortlich ist. Mittels CO<sub>2</sub>-Adsorption konnte nämlich die Bildung verschiedener Carboxylat- bzw. Carbonat-Spezies in Abhängigkeit vom K-Gehalt nachgewiesen und deren unterschiedliche Reduzierbarkeit in Gegenwart von H<sub>2</sub> analysiert werden. Nach Reaktion mit dem kompletten Gasgemisch H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> waren unterschiedliche Mengen an zusätzlich adsorbiertem Propanal sowie Acetat im Falle von Au/TiO<sub>2</sub> nachweisbar.

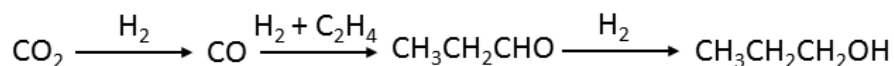
Mittels zeitaufgelöster H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> Pulseexperimente konnte darüber hinaus nachgewiesen werden, dass eine durch K-Dotierung erhöhte Aktivität von Au-NP zur H<sub>2</sub>-Adsorption für die Selektivitätserhöhung verantwortlich ist. Die adsorbierten H-Spezies werden für die Bildung von Propanal benötigt, welche auch den reaktionslimitierenden Schritt darstellt.

<sup>12</sup> S. J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *ChemSusChem* **2014**, 7, 2631-2639.



**Abb. 4.** In situ FTIR-Spektren von Au/TiO<sub>2</sub> und Au/K/TiO<sub>2</sub> aufgenommen jeweils nach Adsorption von CO<sub>2</sub>, danach H<sub>2</sub>, gefolgt von Ethen und schließlich Ethen/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (1:1:1) bei 200°C.

Aus stationären Untersuchungen bei verschiedenen Kontaktzeiten wurde das Reaktionsschema der Bildung von Propanol abgeleitet (Schema 7). Nach diesem Schema wird zuerst CO<sub>2</sub> zu CO reduziert, welches anschließend durch die Hydroformulierung mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> zu Propanal umgewandelt wird. Der Aldehyd wird sehr schnell weiter zu Propanol hydriert.



**Schema 7.** Reaktionsweg der CO<sub>2</sub>-Umsetzung zu Propanal/Propanol in Gegenwart von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>.

Als weitere Optimierungsparameter für die Erhöhung der Selektivität zu Propanol und des CO<sub>2</sub> Umsatzes sowie für die Unterdrückung der unerwünschten Hydrierung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> wurden auch andere Trägermaterialien und Promotoren getestet. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang sind TiO<sub>2\_r</sub> (Rutil) und SiO<sub>2</sub> sowie Cs als Alternative für K. Im Vergleich zu den K-Au/TiO<sub>2\_a</sub> Katalysatoren zeigten ihre Cs-haltigen Kontrahenten bei 250°C die besseren Ergebnisse. Die höchste Ausbeute an Propanol von 2,9 % wurde am Katalysator mit 4 Gew.% Cs erreicht. Der CO<sub>2</sub>-Umsatz konnte auf 6 % gesteigert werden, wobei es gelang, die Hydrierung von Ethylen an Katalysatoren mit Cs-Beladungen höher als 7 Gew.% annähernd zu unterdrücken. Allerdings ging bei solch hohen Cs-Beladungen auch die Propanolausbeute auf Grund zu großer Au-NP zurück. Die aktiven Katalysatoren (Cs Konzentration ≤ 7 Gew.%) zeigten Au-NP im Bereich 5,0 - 8,0 nm bei einer homogenen Cs-Verteilung auf dem Träger und auf den Au-NP, was mittels HAADF-STEM nachweisbar war. Höhere Cs-Konzentrationen bewirkten hier die Bildung von partiell geladenem Au<sup>δ+</sup>, welches auch unter reduktiven Bedingungen stabil war. Dieser Effekt erklärt die ansteigende Selektivität zu Propanol mit steigender Promoter-Konzentration.

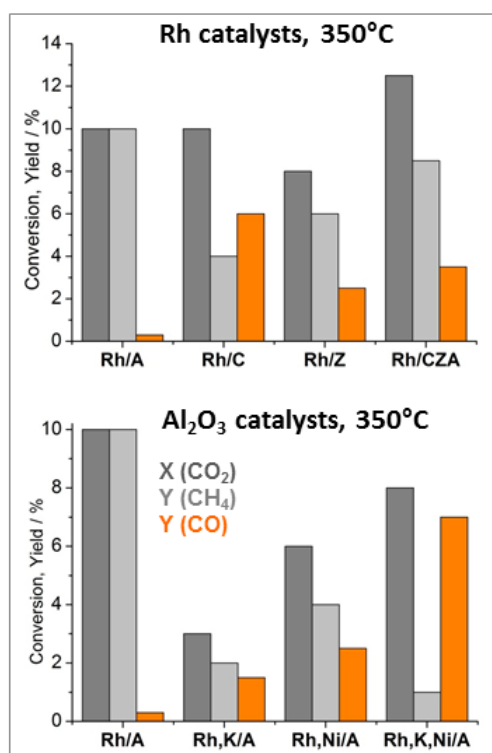
K-Au/TiO<sub>2\_r</sub> Katalysatoren waren wiederum selektiver und produktiver als vergleichbare TiO<sub>2\_a</sub> geträgerte Katalysatoren. Die Gründe waren eine größere Oberfläche des Rutils sowie das zusätzliche Vorhandensein von sehr kleinen Au-NP im Bereich < 3 nm bis hin zu

einzelnen Atomen. Diese bildeten sich an den Defekten des  $\text{TiO}_2$ -r aus. Dadurch entstand wiederum  $\text{Au}^{\delta+}$ , welches für die höhere Selektivität zu Propanol verantwortlich war. Die aktivste Kombination für  $\text{TiO}_2$ -basierende Katalysatoren war Cs und Au auf  $\text{TiO}_2$ -r. Diese Materialien wiesen - wie zu erwarten - neben sehr kleinen Au-NP (< 3 nm) zusätzlich größere Au-NP (6 - 8 nm) auf. Zur weiteren Optimierung der Versuchsparameter wurden an diesem System auch die Edukt-Zusammensetzung und die Temperatur variiert. Daraus ergab sich je nach Cs-Beladung ein Optimum der Temperatur zwischen  $225^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$ , wobei Edukt-Zusammensetzungen von  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 1:2:1$  und  $1:2:2$  die besten Ergebnisse hervorbrachten. Im letzteren Fall konnte eine Propanol-Ausbeute von 5,6 % erreicht werden.

Ebenfalls vielversprechende Ergebnisse zeigten Au-NP in Kombination mit K geträgert auf  $\text{SiO}_2$ . Insbesondere die Hydrierung von Ethylen konnte an diesen Katalysatoren weitestgehend unterdrückend werden. Während Au/ $\text{SiO}_2$  keine Aktivität für die  $\text{CO}_2$ -Aktivierung zeigte, konnten K-dotierte Au/ $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren mit einer 100%igen Selektivität Propanol erzeugen. Mit steigender K-Konzentration stieg der  $\text{CO}_2$ -Umsatz, jedoch fiel die Selektivität zu Propanol. Die höchste Propanol-Ausbeute betrug hierbei 5,2 % an K-Au/MCM41-Katalysatoren.

Im Rahmen der Projekt-Bearbeitung sind bereits zwei Publikationen erschienen,<sup>12,13</sup> vier weitere werden demnächst eingereicht.

Um die Wirkung von Promotoren wie K und Ni sowie den Einfluss des Trägermaterials im



**Abb. 5.** In der RWGS-Reaktion ( $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:1$ ) an verschiedenen Rh-haltigen Katalysatoren erhaltene  $\text{CO}_2$ -Umsätze sowie Ausbeuten von CO und Methan bei  $350^\circ\text{C}$ .

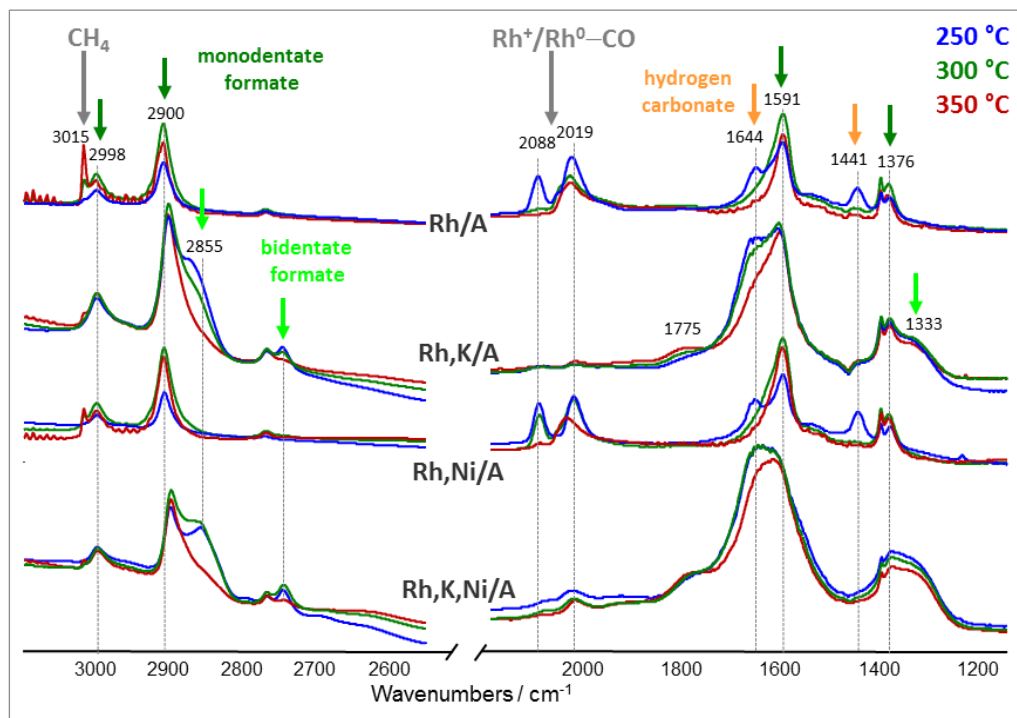
Hinblick auf die CO bzw. Methan-Bildung in der RWGS-Reaktion an Rh-Katalysatoren zu studieren, wurden als Träger  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A),  $\text{CeO}_2$  (C),  $\text{ZrO}_2$  (Z),  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  (CZ) und  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (CZA) eingesetzt. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -basierten Katalysatoren wurden mit Ni und K modifiziert. Katalytische Tests zeigten, dass insbesondere Rh/A, Rh/Z, Rh/CZA und Rh,Ni/CZ die Methanisierung begünstigen, während an Rh/C und Rh,K,Ni/A die CO-Bildung bevorzugt abläuft (Abb. 5).<sup>14</sup>

Interessanterweise nimmt die CO-Selektivität bei den Katalysatoren mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Träger durch Modifizierung mit K oder Ni bzw. K und Ni deutlich zu. Dies geht einher mit der Beobachtung unterschiedlicher Adsorbate in den DRIFT-Spektren (Abb. 6). So ist auffällig, dass die Modifizierung mit K dazu führt, dass neben adsorbiertem Monodentat-Formiat auch Bidentat-Formiat nachweisbar ist. Auch die Bildung von Methan kann beobachtet werden, wobei die Intensität der Banden mit der aus der katalytischen Testung bestimmten Methan-Ausbeute

<sup>13</sup> E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3112-3135.

<sup>14</sup> D. Heyl, Masterarbeit, Universität Rostock, 2014.

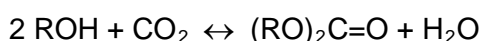
korreliert. Die für kleine gut dispergierte Rh-Partikel typischen geminalen Rh-Carbonyl-Banden treten nur bei Rh/A und Rh,Ni/A auf, werden bei höherer Temperatur infolge vollständiger Reduktion zu  $Rh^0$ -Carbonylen umgewandelt. Gleichzeitig werden aus adsorbierten Hydrogencarbonat-Spezies offenbar Monodentat-Formiat-Spezies gebildet. An Rh,K/A und Rh,K, Ni/A sind nur schwach intensive Rh-Carbonylbanden zu beobachten, was auf eine schwächere CO-Adsorptionsfähigkeit hindeutet. Da sich die Bandenlagen von adsorbierten Formiat- und Carbonat-Spezies überlagern, kann im Falle Rh,K/A und Rh,K, Ni/A zum Ausmaß der Carbonat- neben der Formiat-Bildung nichts ausgesagt werden.



**Abb. 6.** In situ DRIFT-Spektren erhalten nach 30 min Exposition der entsprechenden Katalysatoren mit RWGS-Feed ( $CO_2:H_2=1:1$ ) bei verschiedenen Temperaturen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass diese Untersuchungen insofern hilfreich waren, die während der Hydrierung von  $CO_2$  gebildeten Adsorbate zu identifizieren und das Verhalten der Katalysatoren zu studieren. Allerdings reichen die Versuche noch nicht aus, die Funktion der Formiat- und Carbonat-Spezies in der RWGS-Reaktion bzw. Methanisierung eindeutig zu bestimmen. Dies erfordert noch weitergehende, insbesondere Isotopenaustauschexperimente.

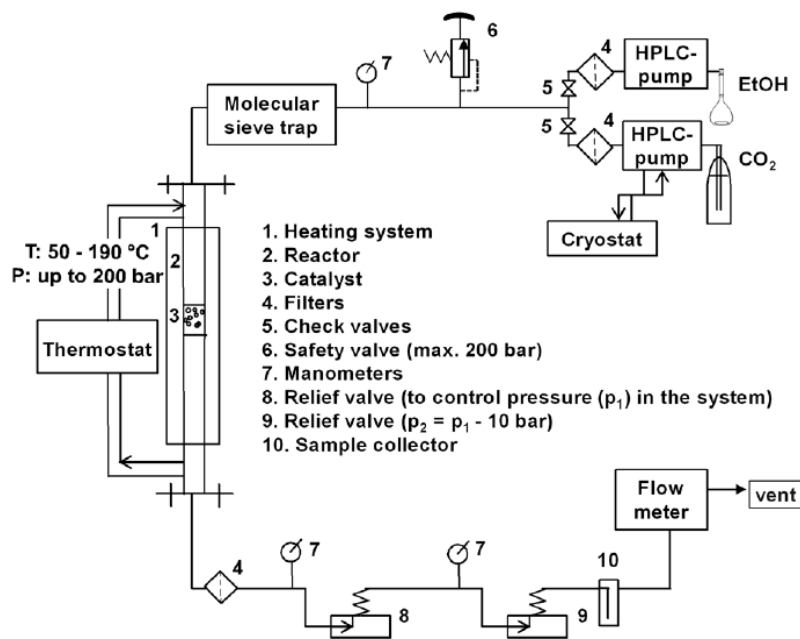
Gegenstand des **Arbeitspaketes F** war die Entwicklung effektiver Katalysatoren und Prozessbedingungen für die Synthese organischer Carbonate durch direkte Umsetzung von  $CO_2$  mit entsprechenden Alkoholen, wie Methanol und Ethanol (Gleichung 1). Ein Teilaspekt dabei war - hinsichtlich der Entwicklung geeigneter Prozessbedingungen - die Nutzung der Membrantechnologie. So sollte mit Hilfe von im Projekt zu entwickelnder Membranen der Umsatz und damit die Produktbildung durch die kontinuierliche Entfernung von Wasser aus der Veresterungsreaktion erhöht werden. Hier sollte aber nur die Reaktion mit Ethanol betrachtet werden, da eine Methanol/Wasser-Trennung aufgrund geringer Eigenschaftsunterschiede nicht erfolgversprechend war.



(1)

Mittels thermodynamischer Berechnungen wurde zunächst das Parameterfeld eingegrenzt. Aufgrund der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts sind niedrige Reaktionstemperaturen und hohe Drücke favorisiert. Die kontinuierliche Entfernung des entstehenden Wassers würde das Gleichgewicht in Richtung des Zielprodukts verschieben.

Bezüglich der Katalysatorausprüfung wurden deshalb zwei Strategien verfolgt: zunächst erfolgte die aus der Literatur bekannte Testung im Autoklaven in Methanol bei 170°C und 65 bar (Dosierung von flüssigem CO<sub>2</sub>). Darüber hinaus wurde zum ersten Mal für die Diethylcarbonat-Herstellung eine Apparatur mit einem kontinuierlich betriebenen Festbett-Strömungsreaktor entwickelt und aufgebaut (Abb. 7).



**Abb. 7.** Schema der Testapparatur für die Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Ethanol.<sup>16</sup>

Ausgehend von Hinweisen aus der Literatur wurden für die Herstellung von Diethylcarbonat (DEC) verschiedene Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Mischoxidkatalysatoren nach ausgewählten Methoden hergestellt und charakterisiert. Diese Katalysatoren wurden in einem breiten Temperatur- (80 - 180°C) und Druckbereich (80-180 bar) getestet. Dabei zeigte sich, dass der Ce-Gehalt einen deutlichen Einfluss auf die Katalysatorleistung hat (Abb. 8a).<sup>15,16</sup>

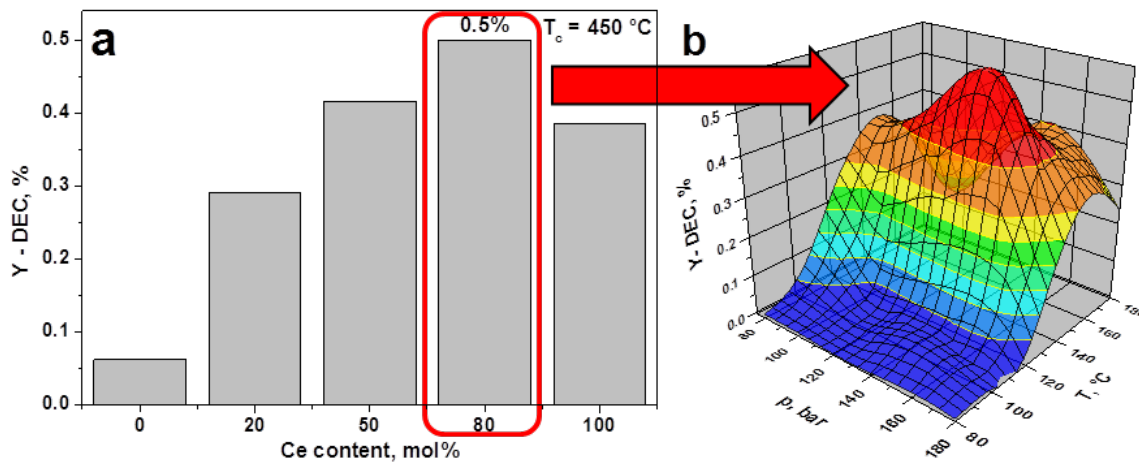
Für die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde der Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>-Katalysator ausgewählt, wobei die höchste Ausbeute von 0,5 % DEC bei 140°C und 140 bar erreicht wurde (Abb. 8b). Neben Temperatur und Druck spielt aber auch die Kalzinierungstemperatur eine Rolle. So konnte an dem bei 700°C kalzinierten Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>-Katalysator die DEC-Ausbeute auf 0,7% gesteigert werden, während noch höhere Kalzinierungstemperaturen (1000°C)

<sup>15</sup> I. Prymak, V. N. Kalevaru, P. Kollmorgen, S. Wohlrab, A. Martin, DGMK-Tagungsbericht **2013-2**, ISBN 978-3-941721-32-6, S. 249-256.

<sup>16</sup> I. Prymak, V. N. Kalevaru, P. Kollmorgen, S. Wohlrab, A. Martin, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, DOI: 10.1039/c4cY01400f.



wieder zu einer Verminderung führten. Dieser Einfluss wurde vor allem auf eine veränderte Kristallitgröße als auch die Veränderung der Säure-Base-Eigenschaften zurückgeführt.<sup>17</sup>



**Abb. 8.** DEC-Ausbeute in Abhängigkeit vom Ce-Gehalt in  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (a) und Einfluss von Temperatur und Druck auf die DEC-Ausbeute für den bei 450 °C kalzinierten  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ -Katalysator (b). Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, EtOH:CO<sub>2</sub> = 1:6, T = 140 °C, p = 140 bar, 1h TOS, LHSV = 42 L<sub>liq</sub>·kg<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, τ = 68.6 s.

Durch Einführung anderer Kationen wie Hf<sup>4+</sup> bzw. Ti<sup>4+</sup> in die CeO<sub>2</sub>-Wirtstruktur wurde versucht, die Katalysatorleistung zu verbessern, was allerdings nicht zum Erfolg führte. Als bester Katalysator hat sich  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ , kalziniert bei 700 °C, erwiesen. Die maximal erreichte DEC-Ausbeute von 0,7 % entspricht praktisch der für diese Bedingungen erreichbaren kalku- lierten Gleichgewichtsausbeute.

Für die direkte Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Methanol wurden ebenfalls verschiedene Mischoxid- Systeme synthetisiert: La/Zr, La/Ti, Ce/Ti und Ce/Zr. Die Aktivitätstests erfolgten in einem 20 ml Autoklaven in der Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Methanol (optimierte Reaktionsbedingungen = 170 °C, 65 bar, 600 U/min, 1h), wobei das Reaktionsgemisch gaschromatographisch analy- siert wurde. Es zeigte sich, dass lediglich die Katalysatoren  $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  und  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  (x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 und 1,0) katalytisch aktiv sind. Die größten Ausbeuten von Dimethylcarbonat (DMC) lagen bei 0,11 % für  $\text{Ce}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  und 0,24 % für  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  bzw.  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ .

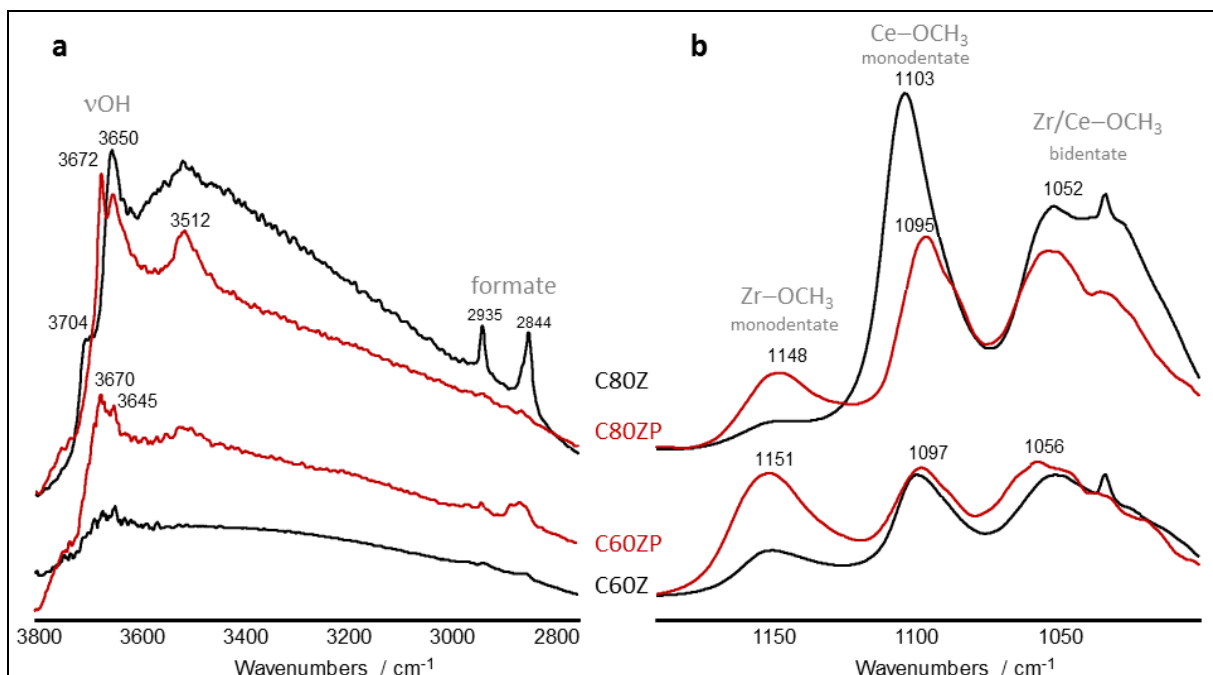
Um den Einfluss einer Oberflächenmodifizierung auf die katalytische Aktivität zu studieren, wurden ausgewählte  $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  und  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Systeme mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und der Heteropolysäure H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPW) modifiziert, was in fast allen Fällen einen Aktivitätsver- lust bewirkte. Lediglich die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Modifizierung von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  führte zu einer deutlich hö- heren und reproduzierbaren DMC-Ausbeute von 0,9 % für  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  und 1,6 % für  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ . Da sich die modifizierten Proben röntgenographisch nicht wesentlich von den ursprünglichen unterschieden, wurde die Veränderung der Materialien hinsichtlich Azidi- tät/Basizität mittels verschiedener Adsorptionsmethoden (NH<sub>3</sub>-TPD, CO<sub>2</sub>-TPD, Pyridin- Adsorption) charakterisiert. Dabei zeigten sich für  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  (C60Z) und  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  (C80Z) jeweils unterschiedliche Trends. Während die Gesamtbasizität, bestimmt mit der CO<sub>2</sub>-TPD, bei beiden Proben (C60ZP und C80ZP) durch die H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Modifizierung abnimmt,

<sup>17</sup> I. Prymak, V. N. Kalevaru, P. Kollmorgen, S. Wohlrab, A. Martin, DGMK-Tagungsbericht **2014-3**, ISBN 978-3-941721-44-9, S. 211-219.



steigt die mit  $\text{NH}_3$ -TPD bestimmte Gesamt-Azidität nur im Falle von C60ZP. Allerdings zeigte die Pyridin-Adsorption ( $150^\circ\text{C}$ ), dass die Zahl der Lewis-aziden Zentren bei C80ZP deutlich höher war als bei der nicht modifizierten Probe C80Z, während sie bei C60ZP etwa vergleichbar mit der von C60Z war.

Um den Effekt der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Modifizierung noch besser zu verstehen, wurden in situ-FTIR-spektroskopische Experimente durchgeführt, und die Adsorption von  $\text{CO}_2$  sowie Methanol/ $\text{CO}_2$  an den modifizierten und nicht-modifizierten Proben bei  $170^\circ\text{C}$  untersucht. Vergleicht man zunächst die Spektren der Katalysatoren vor der Adsorption, so wird deutlich, dass durch die  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Modifizierung zusätzliche OH-Gruppen erzeugt werden (Abb. 9a), die jedoch - wie die Pyridin-Adsorption zeigte - nicht Brønsted-azid sind. Darüber hinaus war festzustellen, dass adsorbiertes  $\text{CO}_2$  von Methanol verdrängt wird, denn nach Exposition der Katalysatoren mit Methanol/ $\text{CO}_2$  waren lediglich adsorbierte Methoxid- und Formiat-Spezies zu beobachten.



**Abb. 9.** In situ-FTIR-Spektren der mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -modifizierten (C60ZP, C80ZP) und nicht modifizierten (C60Z und C80Z) Proben bei  $170^\circ\text{C}$  nach Vorbehandlung in Luft bei  $400^\circ\text{C}$  (a) und nach Exposition mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$  und Spülen mit He (b).

Anhand der Bandenlage der typischen  $\nu\text{C-O}$ -Schwingungen der adsorbierten Methoxid-Spezies kann gut zwischen  $\text{Zr-OCH}_3$  und  $\text{Ce-OCH}_3$ -Spezies unterschieden werden. So erkennt man deutlich, dass die Zr-Adsorptionsplätze für Methanol durch die Funktionalisierung zunehmen (Abb. 9b). Dies stimmt zunächst mit den ICP-Ergebnissen überein, die eine Abnahme des Ce-Gehalts infolge der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Modifizierung zeigten, wahrscheinlich aber auch auf strukturelle Änderungen zurückzuführen sind.

Für die weitere Prozessoptimierung insbesondere bei der Reaktionsführung im kontinuierlich betriebenen Festbett-Strömungsreaktor sollte durch eine  $\text{H}_2\text{O}$ -selektive keramische Membran die kontinuierliche Abtrennung von Reaktionswasser erfolgen und damit das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten des organischen Carbonats verschoben werden. Hierfür konnten mit Erfolg Hydroxysodalith-Trennschichten auf 200 nm  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Träger mittels Hydrothermal-synthese aufgebracht werden. Diese Membranen wurden durch Einzelgas-

Permeationsmessungen von  $N_2$  und He sowie an einem Teststand zur Messung des  $H_2O$ -Flusses charakterisiert. Im Gegensatz zu eigenen Erfahrungen aus der Synthese von Zeolith-Membranen des MFI-Typs zeigten die Hydroxysodalith-Membranen jedoch keine Druckstabilität. Aufgrund der Notwendigkeit, die Reaktion unter Druck zu führen, konnte die Anwendung der Membranen in der vorliegenden Reaktion nicht realisiert werden.

## Zusammenfassung

Gemäß der Zielsetzung des Projekts wurden von den beteiligten neun Gruppen des LIKAT unterschiedliche Ansätze verfolgt, effiziente katalytische Reaktionswege für industriell relevante Wertprodukte unter Nutzung von  $CO_2$  aufzufinden. Neben den Reaktionen, die sich als nicht umsetzbar erwiesen, wie z. B. die Carbonylierung von Olefinen mit  $CO_2$  ohne  $H_2$ -Zusatz zu entsprechenden ungesättigten Säuren, Cycloadditionsreaktionen von Diinen mit  $CO_2$  zu entsprechenden Lactonen sowie die C–H-Carboxylierungsreaktion von Benzoxazol als auch die Hydrierung von  $CO_2$  zu Ameisensäure bei Raumtemperatur und ohne Druck, erbrachte ein Teil der Untersuchungen erfolversprechende Resultate. Das betrifft zum Beispiel die Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit  $CO_2$  in Gegenwart einfacher Zinksalze, bei der es gelang mittelmolekulare Polycarbonate herzustellen.

Auch bei der Synthese organischer Carbonate durch direkte Umsetzung von  $CO_2$  mit entsprechenden Alkoholen, wie Methanol und Ethanol wurden geeignete Katalysatorsysteme gefunden, deren Funktionsweise jedoch noch nicht vollständig geklärt werden konnte. Letzteres trifft vor allem auf Effekte zu, die durch  $H_3PO_4$ -Modifizierung erzielt wurden. Einen Durchbruch in der Prozessoptimierung ist jedoch nur mit einer Kreislauffahrweise der Reaktanden bei einer effektiven Abtrennung des gebildeten Wassers beispielsweise durch Membranen möglich. Dieses Problem konnte aber noch nicht erfolgreich gelöst werden. Jedoch konnte am Beispiel der Dialkylcarbonatsynthese gezeigt werden, dass im kontinuierlichen Reaktor bei relativ kurzen Verweilzeiten ( $\tau = 68,6$  s) bereits die Gleichgewichtslage erreicht werden kann.

Auf dem Gebiet der Hydroxycarbonylierung von Olefinen mit  $CO_2/H_2$  sind sowohl homogen- als auch heterogenkatalytische Ansätze verfolgt worden, die erfolversprechend erscheinen. So gelang es auf homogenkatalytischem Wege, die Hydroxycarbonylierung von 1-Okten mit  $CO_2/H_2$  unter Nutzung der RWGS-Reaktion mit der Acetalisierung des entstandenen Aldehyds zu koppeln. Ebenfalls gelang die Alkoxy-carbonylierung unter vergleichbaren Ausgangsbedingungen. Ungeachtet dieses Erfolgs verlangen beide Reaktionen noch weitere Optimierungen. In diesem Zusammenhang sind auch die gewonnenen Erkenntnisse zur Löslichkeit von Gasen in unterschiedlichen Lösungsmitteln inklusive Wasser und deren quantitative Beschreibung mittels molekulardynamischen Simulationen von Bedeutung.

An mit K- und Cs modifizierten  $Au/TiO_2$  und  $Au/SiO_2$ -Katalysatoren gelang es in einer heterogenkatalytischen Reaktion Propanol mit hoher Selektivität durch Reaktion von  $CO_2$  mit Ethylen in Gegenwart von Wasserstoff bei moderaten Temperaturen und Drücken zu erzeugen. Durch Modifizierung der Katalysatoren mit K und Cs konnte die Propanol-Selektivität erhöht und die ungewünschte Hydrierung von Ethylen zu Ethan unterdrückt werden. Auch hier sind weitere Optimierungen notwendig sowie vor allem mechanistische Untersuchungen, um eine wissensbasiertes Katalysatordesign zu ermöglichen.

Wie bereits im Bericht aufgeführt, sind im Rahmen der Projektbearbeitung bis jetzt 15 Publikationen, eine Doktorarbeit und eine Masterarbeit entstanden. Weitere drei Doktorarbeiten werden demnächst abgeschlossen. Außerdem sind die Ergebnisse aus den verschiedenen Teilprojekten bei zahlreichen Tagungen und Workshops in Form von Postern, aber auch einigen Vorträgen vorgestellt worden.

Im LIKAT gab es interne Meetings aller beteiligten Gruppen, bei denen anhand von wissenschaftlichen Vorträgen Fortschritte und Probleme bei der Projektbearbeitung diskutiert und Kooperationen angeregt wurden. Bezüglich der Untersuchungen zur Propanol-Herstellung aus Ethylen, CO<sub>2</sub> und Wasserstoff hat sich eine enge Zusammenarbeit zweier Gruppen des LIKAT entwickelt, die im Rahmen einer gemeinsam betreuten Doktorarbeit zur gleichen Thematik weitergeführt wird.