

Abschlußbericht FKZ: 01SF0715

Rostock, den 7. Januar 2010

Sehr geehrte Damen und Herren,

anbei übersenden wir Ihnen 1 gedrucktes Exemplar des Projektes:

Entwicklung und Erprobung neuer Instrumente zur Bildung von verwertungs- und Transfernetzen innerhalb der Leibniz-Gemeinschaft: „Nachhaltige Synthesen mit Kohlendioxid: Katalyse, Engineering und Anwendungen“

FKZ: 01SF0715

Projektleiter: Prof. Matthias Beller (Adresse s. o.)

Tel.: 0381-1281-113

e-mail: matthias.beller@catalysis.de

Dr. Andreas Martin (Adresse s.o.)

Tel.: 0381-1281-246

e-mail: andreas.martin@catalysis.de

Mit freundlichen Grüßen

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'H. M. Schmidt'.

**Entwicklung und Erprobung neuer Instrumente zur Bildung von
Verwertungs- und Transernetzen innerhalb der Leibniz-
Gemeinschaft:
„Nachhaltige Synthesen mit Kohlendioxid: Katalyse, Engineering
und Anwendungen“**

FKZ: 01SF0715

Laufzeit: 01.10.2007 bis 31.12.2008

Berichtszeitraum: 01.10.2007 bis 31.12.2008

Abschlussbericht

Institutsdirektor: Prof. Dr. Matthias Beller

Projektleiter: Prof. Dr. Matthias Beller (Rostock)
Dr. habil. Andreas Martin (Berlin)

Bearbeiter: Dr. H. Kosslick, Dr. I. Jovela, D. Hollmann, N. Schwarz, K. Mevius, B. Bitterlich,
Dr. M. Agarwal, Dr. M. R. Kasireddy, Dr. B. Steinhauer, Dr. J. Deutsch, Dr. J. Radnick, S. Ziemann, Dr. N. Kalevaru, B. Lange, P. Bischofberger

Projektpartner: Evonik Degussa GmbH (Hanau), Sigmar Mothes Hochdrucktechnik (Berlin)

I. Kurzdarstellung

I.1. Aufgabensstellung

Das Projekt hatte das Ziel, ein Leibniz-Industrie-Konsortium zur nachhaltigen Nutzung und Verwertung von Kohlendioxid zu bilden. In der Startphase 2007/8 war es sinnvoll, fachlich zunächst die Heterogene Katalyse des LIKAT in Berlin-Adlershof (A. Martin) mit der Homogenen Katalyse am LIKAT in Rostock (M. Beller) und der Evonik Degussa GmbH (C. Weckbecker) verstärkt zu vernetzen. Daneben sollte eine technologische Unterstützung durch einen weiteren Netzwerkpartner, die Fa. Sigmar Mothes Hochdrucktechnik in Berlin-Adlershof, die ein KMU darstellt, das sich auf den Bau spezifischer Hochdruckanlagen spezialisiert hat, erfolgen.

Eine derartige Kooperation von Homogener und Heterogener Katalyse gab es bis dato nach unserem besten Wissen weltweit nicht. Wir erwarteten im Projekt erhebliche Synergien, die der Wissenschaftsrat bei der Evaluierung der Vorgängerinstitute (IfOK und ACA) in 2004 generell vorhergesagt hat. Wir sahen daher das vorliegende Projekt auch als Paradebeispiel an, die beiden industriell wichtigen Katalysedisziplinen zusammenzuführen. Erwartete Synergien im Projekt waren u.a. die Nutzung reaktionstechnischer Aspekte in der Homogenen Katalyse und eine rationalere Katalysatorentwicklung durch Modellexperimente mit molekulardefinierten Katalysatoren sowie ein besseres Verständnis von Katalysatordeaktivierungsphänomenen.

Unter Verwertungsgesichtspunkten wurde das Projekt von dem damaligen Geschäftsbereich Feed Additives (Evonik Degussa GmbH) begleitet, der parallel entsprechende eigene Arbeiten in-house mit 300 TEuro selbst finanzierte. Die Unterstützung durch die Fa. Sigmar Mothes Hochdruck erfolgte direkt vor Ort an den Katalyseapparaturen. Eine verwertungsorientierte Arbeitsweise sollte durch die Einbindung der Industriepartner speziell der Evonik Degussa GmbH von Beginn an garantiert werden. Basierend auf den im Projekt erarbeiteten Ergebnissen war in der Folgezeit geplant, das Netzwerk auf weitere Partner auszudehnen. Für den Aufbau des Netzwerkes wurde die herausfordernde und gesellschaftlich bedeutsame Fragestellung der verstärkten stofflichen Nutzung von Kohlendioxid gewählt.

Schwerpunkte der geplanten Untersuchungen waren:

- Entwicklung von heterogenen Katalysatoren für die Hydrierung von Kohlendioxid mit Alkanen zu Ameisensäure und Derivaten.
- Entwicklung kostengünstigerer Katalysatoren für die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure und Derivaten z.B. auf der Basis von Eisen-Komplexen

- Homogen- und heterogenkatalytische Synthesen von C₂-Bausteinen aus CO₂ durch kombinierte Hydrierung und Carbonylierung mit mono- oder bimetallicen Katalysatoren.

I.2. Voraussetzungen für die Vorhabensdurchführung

Das LIKAT ist das größte öffentlich geförderte Forschungsinstitut im Bereich der angewandten Katalyse in Europa (www.catalysis.de). Das Institut hat daneben in den letzten Jahren beständig Drittmittel von öffentlichen Zuwendungsgebern und Industriepartnern in erheblicher Höhe eingeworben. Die Expertisen des Instituts sind sowohl methodisch als auch stofflich ausgerichtet.

Im Berliner Teil des LIKAT besteht langjährige Erfahrung auf den Gebieten der Katalysatorpräparation und Prüfung sowie ihrer Charakterisierung und der verfahrenstechnischen Umsetzung von Laborergebnissen in technische Reaktoren und Verfahrensstufen. In der Vergangenheit war das Institut immer wieder an Programmen und Projekten zur Erzeugung und weiteren Umsetzung von C₁- und C₂-Bausteinen (CO, CH₃OH, HCHO, CH₄, C₂H₄, C₃H₄O, C₂H₄O₂, u.a.) beteiligt, besitzt hier also große Expertise.

Außerdem wurden schon früher punktuell mechanistische und reaktionstechnische Arbeiten zur SynGas-Erzeugung durch Wasser- und CO₂-Methanreforming sowie durch die partielle Methanoxidation (Kondratenko) durchgeführt. Im LIKAT gibt es weiterhin langjährige Erfahrungen zur Reformierung von Ethanol und Methanol zu Wasserstoff (S(H₂) >90 %) (Jähnisch). Die LIKAT-Expertisen liegen auch auf dem Gebiet der oxidativen Umsetzung kurzkettiger Alkane (C₁-C₃) zu entsprechenden Alkenen und Oxygenaten (Linke, Martin). Die Arbeiten wurden auf das mechanistische Verständnis der Reaktion und auf die Katalysatorentwicklung sowie Reaktionsführung fokussiert. Viele der angeführten Projekte wurden mit Industriepartnern durchgeführt.

Die daraus gewonnenen Erfahrungen lassen sich auf die Hydrierung von CO₂ übertragen, wodurch eine gute Basis für die Entwicklung effektiver Katalysatoren und optimaler Reaktionsbedingungen gegeben ist.

Im Bereich der Homogen-Katalyse wurde in Rostock schon seit längerem die Gleichgewichtsreaktion zwischen Ameisensäurederivaten und Kohlendioxid genauer studiert (Beller). Daraus resultierend konnte Kohlendioxid als Wasserstoffspeicher, der bereits bei Raumtemperatur Wasserstoff für Brennstoffzellenanwendungen freisetzt, etabliert werden. Daneben wurde begonnen die apparatetechnischen Voraussetzungen zu schaffen, um Wasserstoff durch Wasserspaltung freizusetzen und direkt für die CO₂-Hydrierung zu nutzen. Erst kürzlich eingeworbene Projekte belegen hier die Expertise des LIKAT.

Kürzlich wurden neuartige Ruthenium-Komplexe zur Hydrierung von Carbonsäurederivaten zu Alkoholen und Aminen entwickelt (Beller). Diese Katalysatoren sind für die angestrebten Hydrierungen von Kohlendioxid zu Methanol unter milden Reaktionsbedingungen von Interesse.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des geplanten Projektes sollten in beiden LIKAT Institutsteilen neue und verbesserte katalytische Anwendungen mit Kohlendioxid als Rohstoff entwickelt werden, wobei das dabei gewonnene Know How zur Bildung eines Leibniz-Industrie-Konsortiums eingesetzt werden sollte, dem zunächst die Evonik Degussa GmbH als eine der führenden Chemiefirmen Deutschlands angehören und dem dann in der Folgezeit aufbauend auf den Projektergebnissen Kraftwerksbetreiber und/oder Raffinerieunternehmen beitreten sollten. Idealerweise sollten im Projekt Kohlendioxid mit Methan in Gegenwart heterogener Katalysatoren zu Ameisensäurederivaten umgesetzt werden. Auch andere derzeit nur wenig genutzte Alkane (Ethan, Propan, ...) könnten interessante Reduktionsmittel sein. Die Nutzung von Kohlenwasserstoffen setzt aber eine effektive CH-Aktivierung durch geeignete Katalysatoren voraus, wobei die Aktivierung von Methan eine besondere Herausforderung darstellt. In diesem Bereich gibt es bis dato vergleichsweise wenig erfolgreiche Untersuchungen, so dass hier wissenschaftliches und technisches Neuland beschritten wird.

Ein zweiter wesentlicher Teil des Projektes bestand in verschiedenen „katalytischen Veredelungen“ von Alkylformiaten, besonders Methylformiat als neue Plattformchemikalie, das heute schon aus Kohlendioxid mit guten Ausbeuten und Katalysatoraktivitäten homogenkatalytisch zugänglich ist. Ausgehend von Kohlendioxid sind zukünftig über das Intermediat Methylformiat die verbesserte katalytische Herstellung von groß-technisch bedeutsamen Ameisensäure-, Essigsäure- und Propionsäurederivaten geplant. Auch die Herstellung von industriell interessanten funktionalisierten Carbonsäuren (Hydroxy- und Aminocarbonsäuren) ausgehend von Alkylformiaten sollte untersucht werden. Die homogene Katalysatorentwicklung wird sich dabei auf die Umsetzung der Formyleinheit HC(O)-O- zu Alkyl-CO-O-Derivaten konzentrieren bzw. die direkte Konversion von Kohlendioxid und Methanol zu Essigsäurederivaten z.B. mittels bimetallischer Katalysatoren untersuchen.

I.4. Wissenschaftlich und technischer Stand zu Vorhabensbeginn

CO₂ wird aktuell für die Synthese verschiedener Chemikalien in kommerziellem Maßstab benutzt, so z.B. für die großtechnische Herstellung von Harnstoff durch Reaktion mit Ammoniak, für die Herstellung von Salicylsäure durch Carboxylierung

von Alkaliphenolaten und von cyclischen Carbonaten und Polycarbonaten durch Reaktion mit Oxiranen. Neben diesen kommerziellen Prozessen gibt es aufgrund der ubiquitären Verfügbarkeit von Kohlendioxid großes Interesse an weiteren technischen Nutzungsmöglichkeiten. Ferner sind in den letzten Jahren eine Reihe von Forschungsarbeiten bekannt geworden, die eine Nutzung von CO₂ für den Chemie bzw. Energiesektor (Treibstoffe) vorschlagen; vielfältige Patentberichte bestätigen diesen Trend. Problematisch ist bei allen CO₂-Nutzungskonzepten die hohe chemische Inertheit von CO₂ (thermodynamisch gesehen befindet sich Kohlendioxid am Ende jeglicher Oxidationsprozesse und kann nur mit geeigneten Reduktionsmitteln wieder in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden) d.h. eine Bindungsanregung, ähnlich der Umsetzung von Methan in chemischen Synthesen, erfordert einen hohen Energieeintrag. Die Natur übernimmt diese reduktive Umsetzung mit Hilfe des Sonnenlichts, der Wirkungsgrad ist jedoch sehr gering, Reaktionszeiten z.T. extrem lang. Durch Reduktion von Kohlendioxid mit Wasserstoff würden Folgereaktionen des CO₂ (Hydrierung) viel leichter erfolgen können, dieser ist jedoch bis dato nur über die gleichzeitige erneute CO₂-Generierung aus fossilen Quellen darstellbar (z.B. Dampfreformieren von Methan). Jedoch könnte hier zukünftig die Einbindung von Biogas eine Entlastung schaffen.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen der in den Projektzielen verankerten Knüpfung eines Netzwerks zur Initiierung eines Leibniz-Industrie-Konsortiums zur nachhaltigen Nutzung und Verwertung von Kohlendioxid konnten mit der Süd-Chemie AG, der Uhde GmbH sowie den Energieerzeugern Vattenfall AG und eon AG prominente Partner gewonnen werden, die in einem Nachfolgeprojekt gemeinsam an der oben genannten Aufgabenstellung arbeiten wollen. Während der Laufzeit des Projektes wurde eine entsprechende gemeinsame Vorhabensskizze mit o.g. Partnern für eine Kooperation ab 2009 erstellt und dem BMBF zur Kenntnis gebracht. Die Projektskizze diente u.a. der Erstellung eines BMBF-Förderprogramms zur stofflichen Nutzung von Kohlendioxid, das vor kurzem veröffentlicht wurde.

In der Projektlaufzeit wurden mehrere LIKAT-interne Projekttreffen mit Berichterstattung zu den letzten Ergebnissen durchgeführt. Daneben wurden Firmen, die am zu schaffenden Leibniz-Industrie-Konsortium interessiert waren, in die Berichterstattung mit einbezogen, meist in Form von Telefonkonferenzen bzw. Informationsbesuchen.

II. Eingehende Darstellung

II.1. Erzielte Ergebnisse

Während der Projektlaufzeit wurden vor allem Fragestellungen zur Fixierung von CO₂ in katalysierten chemischen Synthesen bearbeitet, hier insbesondere zur heterogen-katalysierten Umsetzung mit Methan zu Methylformiat und/oder Formaldehyd, das zu Methylformiat umgelagert werden kann. Da diese Arbeitsrichtung, auch aufgrund der Kürze der Projektlaufzeit, nicht sehr erfolgreich war, wurde verstärkt das Reforming von Kohlendioxid mit Methan (dry reforming of methane – DRM) bearbeitet, das zu CO und H₂ (Syngas) führt, aus dem wiederum Basischemikalien wie Methanol oder Formaldehyd leicht zugänglich sind. Hier wurden sehr gute Ergebnisse erzielt, eine Umsetzung des auf diesem Wege darstellbaren Formaldehyds zu Methylformiat, der im Projekt angedachten Plattformchemikalie, ist Stand der Technik.

In einer homogen-katalysierten Reaktion stand die Gewinnung von Ameisensäure bzw. Methylformiat im Vordergrund. Des Weiteren wurde auch schon verstärkt in Arbeitspaketen zur Folgechemie zur Verwertung der Primärprodukte geforscht, das betraf insbesondere die Umsetzung von Methylformiat mit Aminen und Olefinen. Als Primärprodukte waren vor allem Methylformiat sowie Carbonsäuren im Focus, beide zugänglich aus CO₂ und/oder CH₄.

Beispielhaft sollen im Weiteren Ergebnisse aus drei Arbeitspaketen ((i) **Kupplung von Kohlendioxid mit Methan bzw. niederen Alkanen**, (ii) **Verbesserung der Synthese von Methylformiat aus CO₂ und H₂ und/oder Alkanen**, (iii) **Konversion von Methylformiat mit Aminen und Olefinen**) näher diskutiert werden.

AP Kupplung von Kohlendioxid mit Methan bzw. niederen Alkanen,

In Auswertung einer umfassenden Literaturrecherche wurde in den Arbeitspaketen zunächst der Stand der Technik evaluiert. So wurde z.B. die Umsetzung von Methan mit CO₂ zur Bildung von Methylformiat in der Literatur nur selten beschrieben, dagegen häufiger die Nutzung von CO₂ als Oxidationsmittel zur Erzeugung von Formaldehyd, aus diesem ist dann in einem zweiten Schritt relativ leicht Methylformiat zugänglich. Ferner wurde CO₂ auch häufig als Oxidationsmittel in oxidativen Dehydrierungen benutzt, z.B. Propan zu Propen. Ferner kann in einem „dry reforming“ genannten Prozess Synthesegas (CO/H₂) erzeugt werden, Herausforderung hier ist, von den bislang relativ hohen Reaktionstemperaturen um 700-900 °C herunter zu kommen. Dies ist im Rahmen des Projekt schon in ersten orientierenden Versuchen durch die Nutzung von NiPd-Trägerkatalysatoren (80/20 Gew%), die schon unter 500 °C aktiv sind, gelungen. Im Bereich zwischen 600 und 700 °C lassen sich Methan- und CO₂-Umsätze von ca. 60-80 % erreichen, die Ausbeuten an Synthesegas (CO : H₂ = 1) liegen bei ebenfalls 40-60 %, weitere Nebenprodukte wurden nicht beobachtet (Abb. 1).

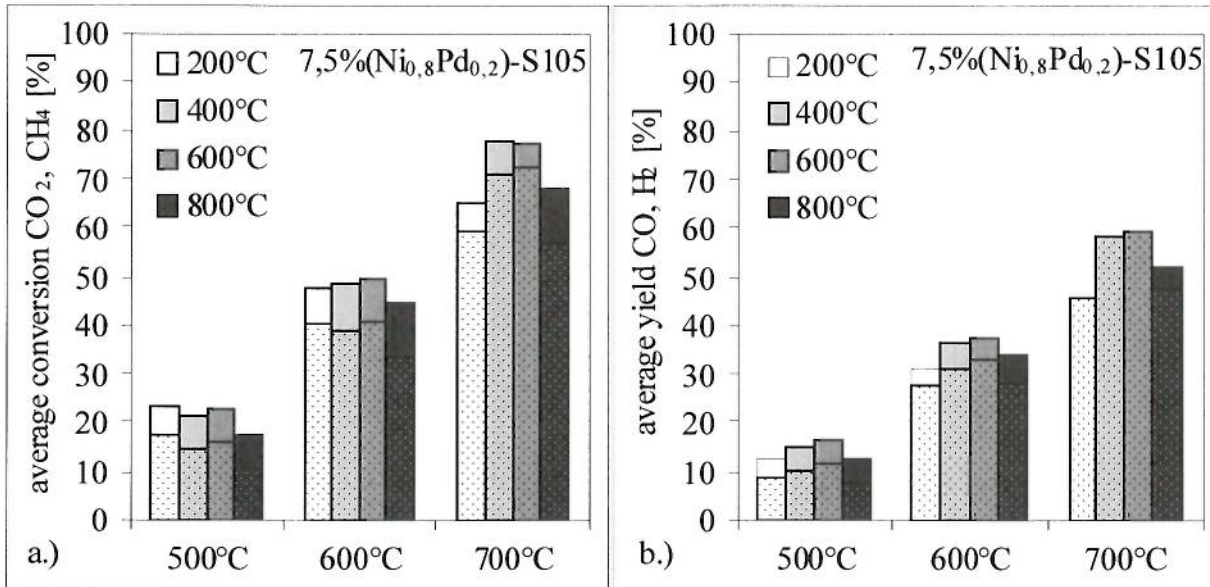


Abb.1 Methan und Kohlendioxid Konversion (a, Methan - gepunktet) und CO bzw. H₂ Ausbeute (b, H₂ - gepunktet) an 7.5%(Ni_{0,8}Pd_{0,2})-S105 Katalysator im Temperaturbereich von 500-700 °C, calciniert bei 200, 400, 600 bzw. 800 °C.

Neben einer geringfügigen Verkokung konnte keine weitere Desaktivierung festgestellt werden. Interessanterweise erfolgte die coke-Bildung in Form von nanotubes (CNT's), die mit TEM beobachtet werden konnte (Abb. 2). Insbesondere mit der Firma Sigmar Mothes Hochdrucktechnik wurde intensiv Apparaturaufbau sowie Einbindung eines „dry reforming“ Verfahrensschrittes in Kraftwerksanlagen diskutiert.

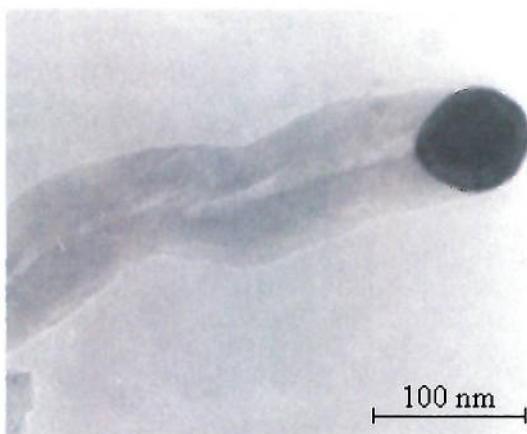


Abb. 2 TEM Bild eines gebrauchten 7.5%(Ni_{0,8}Pd_{0,2})-S105 Katalysators.

AP Verbesserung der Synthese von Methylformiat aus CO₂ und H₂ und/oder Alkanen

In der selektiven katalytischen Hydrierung von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Ameisensäure im Labormaßstab unter homogen-katalytischen Bedingungen mit Pd-, Ir-, Ru- bzw. Rh-Katalysatoren wurden bereits gute Ausbeuten erreicht, bis heute sind aber keine technischen Umsetzungen bekannt. Ein wesentlicher Grund dafür ist das Auftreten der Rückreaktion bei der Darstellung der Ameisensäure, die ebenfalls katalytisch verlaufende Zersetzung der Ameisensäure in die Ausgangsstoffe Wasserstoff und Kohlendioxid. Aus diesem Grund stand zunächst die Untersuchung der Ameisensäure-Zersetzung im Vordergrund der Forschungsarbeiten. Als Ergebnis wurden deutlich abgestufte Aktivitäten unterschiedlicher Katalysatorsysteme festgestellt. Damit konnten Ansätze für ein rationales Katalysatordesign auf der Basis von Struktur-Wirkungsbeziehungen sowie für das mechanistische Verständnis der Reaktion erstellt werden. Die bei den Untersuchungen festgestellten sehr hohen Aktivitäten von Ru-Arylphosphin-Katalysatorsystemen schon bei milden Bedingungen eröffnen neben der ursprünglich im Projekt vorgesehenen Verwertung überraschenderweise ein ganz neues Anwendungspotenzial. Aufgrund der Kopplung der Ameisensäuresynthese und der Zersetzung unter Freisetzung von Wasserstoff wird ein CO₂-neutraler Kreislauf zur Wasserstoffspeicherung möglich.

Grundsätzliche Voraussetzung für die Nutzung als C₁-Synthesebaustein ist die Aktivierung des reaktionsträgen und thermodynamisch stabilen CO₂. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu den beschriebenen grundsätzlichen Untersuchungen zur Aktivierung von CO₂ mittels Au-, Pd-, Ir- und Ni-Katalysatoren sowie deren Eignung zur Synthese von Carbonsäuren durchgeführt.

AP Konversion von Methylformiat mit Aminen und Olefinen

Die in der Regel diskontinuierlich geführte Umsetzung von Aminen zu substituierten Formamiden ist eine Grundreaktion der organischen Chemie, die bisher mit Ameisensäure und Formamid als technisch bevorzugten Agenzien (Nachteil: geringe Reaktivitäten), aktivierten Ameisensäureestern und -amiden als reaktiveren Formylierungsmitteln (Nachteile: teuer, ungünstige Atomökonomie, toxische Koppelprodukte) sowie Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid als billigen Ausgangsstoffen (Nachteile: geringe Reaktivitäten, technischer Aufwand, teure Edelmetallkatalysatoren erforderlich, kein Zugang zu aromatischen Formamiden) realisiert wird. Die Nutzung von Methylformiat, einem preiswerten, prinzipiell auch aus dem Verbrennungsabgas Kohlendioxid zugänglichen Formylierungsmittel, als Alternative zu den bisher bekannten o.g. Formamidsynthesen war Gegenstand der durchgeführten Untersuchungen. Dementsprechend sollte für diese Reaktion ein praktikabler Katalysator gefunden werden, welcher außerdem wegen des niedrigen

Siedepunkts von Methylformiat (32 °C) möglichst bereits bei Raumtemperatur aktiv ist.

Die Reaktionen von Morpholin bzw. t-Butylamin mit Methylformiat wurden in der ersten Arbeitsphase für die Ausprüfung verschiedener Katalysatoren genutzt. Dabei zeigte sich, dass klassische Acylierungskatalysatoren (4-Dimethylaminopyridin, Imidazol und 1,2,4-Triazol) und starke organische Basen (DBU, DBN und MTBD) keinen nennenswerten katalytischen Einfluss auf die Zielreaktionen hatten. Demgegenüber erwiesen sich bicyclische Guanidine mit einer freien NH-Gruppe als außerordentlich katalytisch aktiv. Unter diesen Guanidinen besitzt TBD die höchste Formylierungsaktivität.

Der zweite Arbeitsabschnitt konzentrierte sich auf die Ermittlung der Anwendungsbreite des Katalysators TBD für die Umsetzung verschiedener Amine mit Methylformiat. Die Untersuchungen ergaben, dass bereits bei Raumtemperatur in Gegenwart von 2.5 - 5 mol% TBD hohe Ausbeuten an substituierten Formamiden (80-95%; Produktselektivität 100%) erzielt werden. Die Reaktionen lassen sich daher unter technisch einfachen Bedingungen drucklos bei Raumtemperatur durchführen und gestatten Synthesen von primären und sekundären aliphatischen sowie insbesondere auch aromatischen Formamiden. Lediglich die Formylierung des reaktionsträgen 4-Nitroanilin erfordert mit einer Reaktionstemperatur von 70°C die Verwendung eines Autoklaven als Reaktor.

Der dritte Teil der Untersuchungen galt der Aufklärung des Reaktionsmechanismus TBD-katalysierter Reaktionen von Aminen mit Methylformiat. Mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie konnte wahrscheinlich gemacht werden, dass der Katalysator TBD mit Methylformiat im initialen Reaktionsschritt N-Formyl-TBD als eigentliche und aktive formylierende Spezies bildet. In der abschließenden Teilreaktion überträgt das N-Formyl-TBD dann die Formylgruppe auf das Amin, wobei der Katalysator TBD wieder zurückgebildet wird.

II.2. Zahlenmäßiger Nachweis

Siehe separate Abschlussrechnung

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die fachlich-inhaltlichen Arbeiten haben die Kompetenz der beteiligten Partner weiter gestärkt und Expertise aufgebaut, die sich schon in weiteren Förderprogrammen bewährt hat, so z.B. „Light2Hydrogen“ und der NRW HighTech Initiative, in beiden Programmen konnte das LIKAT Förderzusagen verbuchen. Diese beiden Projekte ermöglichen zudem eine Vernetzung mit weiteren Partnern aus Forschung und Industrie.

Ohne die Förderung im Rahmen dieses Projektes wäre eine Vernetzung mit interessierten Partnern deutlich erschwert gewesen, z.T. auch nicht möglich gewesen. Zur Vernetzung hat insbesondere die erarbeitete Kompetenz beigetragen, die das Institut für diese Aufgabenstellungen attraktiv gemacht hat.

II.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die im Projekt zu erwartenden Ergebnisse mündeten schon frühzeitig in eine Diskussion der Projektpartner mit weiteren Industrieunternehmen. Diese Diskussionen wurden insbesondere von der Degussa Evonik GmbH vorangetrieben. Letztendlich entstand im Herbst 2008 unter der Führerschaft der Süd-Chemie AG eine Projektskizze, die sich der Nutzung von CO₂ in verschiedenen katalysierten Verfahren widmete („Nachhaltige Synthesen mit Kohlendioxid: Katalyse, Engineering und Anwendungen – NASYNCO₂“). Neben der Süd-Chemie AG als Katalysatorhersteller und der Degussa Evonik GmbH als potentiellem Verfahrensbetreiber konnten als Unterauftragnehmer die Vattenfall Europe und die EON als Kraftwerksbetreiber gewonnen werden. Die Uhde GmbH wird sich zunächst mit einem LoI beteiligen und nach der erfolgreichen Erfüllung eines Meilensteins zur DRM Reaktion stärker an dem Projekt beteiligen. Allerdings muss erwähnt werden, dass unter dem Eindruck der Wirtschaftskrise, die auch nicht spurlos an den beteiligten Industrieunternehmen vorbei ging, eine deutliche Zurückhaltung das weitere Vorgehen bestimmt. Daneben sind als weitere akademische Partner das Fritz-Haber-Institut der MPG im Rahmen der Katalysatorentwicklung sowie das Institut für Chemie der FSU Jena mit einer gesamtheitlichen Energiebilanzierung eingebunden. Die Projektbeschreibung wurde in einer ersten Bewertung durch das BMBF als sehr interessant eingestuft und dient jetzt neben anderen Vorschlägen laut Aussage des Ministeriums der Erarbeitung eines Förderprogramms, das 2009 starten soll, auch mit einem Antrag oben genanntem Konsortiums (s. a. I.5.).

Ferner wird vor allem im Einsatz der Ameisensäure als Energieversorgungssystem für mobile Anwendungen eine kurz- bis mittelfristige Verwertung der Ergebnisse des Teilprojekts gesehen. Die Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure bei milden Bedingungen (Raumtemperatur) ermöglicht beispielsweise die Versorgung von H₂/O₂-Brennstoffzellen in kleineren Energieverbrauchern. Eine generelle Demonstration des Konzepts gelang anlässlich des Besuchs des Bundespräsidenten Prof. Horst Köhler im LIKAT: Ein Brennstoffzellen-Modellauto wurde mit Wasserstoff aus Ameisensäure betrieben und legte dabei innerhalb von 4 Stunden einen Weg von 8 km zurück.

Die wirtschaftliche Verwertung der Ergebnisse wird auf zwei Wegen vorangetrieben: Erstens wird zusammen mit dem Zentrum für Brennstoffzellen Technik Duisburg (ZBT gGmbH) in einem gemeinsamen Projekt die Wasserstofferzeugung mit einer

angepassten Brennstoffzelle in einem Funktionsmuster für die Energieversorgung kleiner Geräte gekoppelt. Zweitens ist für eine Markteinführung von Energieversorgungseinheiten basierend auf Ameisensäure, bereits mit einem Investor aus der Industrie Kontakt aufgenommen worden und der Start für ein Projekt mit dem Ziel ein marktfähiges Produkt zu entwickeln, steht unmittelbar bevor.

Im LIKAT wurde die Vernetzung mit weiteren wissenschaftlichen Einrichtungen in o.g. Themenumfeld durch das WGL-Projekt initiiert und vorangetrieben, so z.B. in einer Kooperation mit der TFH Berlin und der Durchführung einer aktuellen Diplomarbeit zum Thema „Umsetzung von Methan mit CO₂ unter UV-Licht an Hämatit“. Darüber hinaus wurde auch in diesem Forschungsgebiet ein EU-AceNet Projekt in 2008 bewilligt, das sich dem „dry reforming“ bei niederen Temperaturen unter Nutzung von Membranreaktoren widmet. Als industrieller Partner ist die Fa. Sasol UK Ltd. aktiv, daneben ist das Katalyseinstitut in Villeurbanne / Lyon (CNRS) Projektpartner.

Neben den schon initiierten Kooperationen mit den unter 2. genannten Partnern sind insbesondere aufgrund der Interdisziplinarität der Thematik „Mobile Energieversorgung mit Ameisensäure als Wasserstoffspeicher“ weitere Partner mit Kompetenzen in der Brennstoffzellenforschung in die an das Projekt anschließenden Arbeiten einbezogen wie die Fachhochschule Stralsund und die AMT GmbH Rostock. Zusätzlich wird das Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie Greifswald (INP Greifswald e.V.) in die Entwicklung heterogenisierter Katalysatoren für die technische Anwendung einbezogen.

Zusammenfassung zukünftiger bisheriger und zukünftig geplanter Verwertungsschritte

Die Zusammenstellung bisheriger und zukünftig geplanter Verwertungsschritte bezieht sich auf Aktivitäten zwischen akademischen Einrichtungen, zwischen Unternehmen und Forschungseinrichtungen sowie der Nachwuchsarbeit. Hierbei handelt es sich um folgende Aktionen:

Telefon- und Videokonferenzen, Workshops

Bilaterale Projekte mit Unternehmen

Projektanträge bei unterschiedlichen Zuwendungsgebern

Koordination der Zusammenarbeit

Unterstützung bei öffentlich geförderten Vorhaben

Ausschreibung von Diplom- und Doktorarbeiten

Übernahme in Vorlesungsreihen

II.5. Fortschritt bei anderen Stellen

Inhaltlich wurden bei den weiteren Partnern des Netzwerks im Berichtszeitraum keine neuen Ergebnisse erzielt bzw. publiziert.

II.6. Projektbezogene Publikationen

B. Steinhauer, M.R. Kasireddy, A. Martin, *Appl. Catal. A*, accepted, Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of CO₂ and methane by dry reforming,

B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4026-4029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 3962-3965; Controlled Generation of Hydrogen from Formic Acid Amine Adducts at Room Temperature and Application in H₂/O₂ Fuel Cells.

A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem*, **2008**, 1, 751-758; Hydrogen Generation at Ambient Conditions: Application in Fuel Cells.

H. Junge, A. Boddien, F. Capitta, B. Loges, J.R. Noyes, S. Gladiali, M. Beller, , *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 1603-1606; Improved hydrogen generation from formic acid.

B. Loges, A. Boddien, H. Junge, J.R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Chemical Communication*, **2009**, DOI: 10.1039/b908121f; Hydrogen Generation: Catalytic Acceleration and Control by Light.

J. Deutsch, R. Eckelt, A. Köckritz, A. Martin, *Adv. Catal. Syn.*, submitted, Catalytic reaction of methyl formate with amines to formamides,.