

From Waste to Value

Chemische Synthese in und mit Kohlendioxid

Walter Leitner

INSTITUT FÜR
TECHNISCHE UND
MAKROMOLEKULARE
CHEMIE **ITMC** **RWTH** RHEINISCH-
WESTFÄLISCHE
TECHNISCHE
HOCHSCHULE
AACHEN





Chem. Eng. News, April 30, 2007.

THE FUTURE OF CO₂
 Technologies for putting the gas to work P11

Les usages bénéfiques du gaz carbonique

Chimie
 L'usage responsable et innovant du CO₂ est aussi une matière première d'avenir. Pour ce, de la recherche aux applications industrielles, il faut développer dans les années à venir.

De notre envoyé spécial à Toulouse

LE CO₂ ENRICHI sépare, à partir d'une mixture gazeuse, le CO₂ pur, qui est ensuite traité pour produire du méthane. Pour ce, de la recherche aux applications industrielles, il faut développer dans les années à venir.

Le CO₂ est aussi une matière première d'avenir. Pour ce, de la recherche aux applications industrielles, il faut développer dans les années à venir.



Les recherches menées au Fraunhofer IPT (Institut für Prozess-Technologie) visent à transformer le gaz carbonique en carburants synthétiques, avec des technologies carbonatées.

Il est dans la fabrication de matériaux plastiques, telles que les polycarbonate (polycarbonate de butadiène) ou les polyuréthanes (craquelés ou non), ou encore dans la production de biocarburants. Le CO₂ est également utilisé dans l'industrie agroalimentaire (bouteilles de boissons) et dans la fabrication de produits de beauté.

FRANKFURTER ALLGEMEINE ZEITUNG

Natur und Wissenschaft

Dem Klima zuliebe: Mehr Kohlendioxid für die Industrie

Die Verbindung ist ein idealer Rohstoff für chemische Reaktionen – ungiftig, nicht brennbar, reaktionsträge. Das sind gute Voraussetzungen für die wirtschaftliche Nutzung.

Von Uta Bilow

gas genutzt, beispielsweise für sprudelnde Getränke, als Bläugas oder Extraktionsmittel eines für koffeinfreies Kaffee, als Kältemittel oder für Feuerlöscher.

Eine intensive Suche nach weiteren wirtschaftlichen Verwendungsmöglichkeiten ist derzeit im Gange, wie Alexis Buzanella, Dennis Kolmer und Martina Peters in den „Nachrichten aus der Chemie“ (Bd. 58, S. 1230) beschreiben. Das Bundesforschungsministerium fördert beispielsweise die Arbeit von Bernhard Beger in der Synthese verschiedener Kunststoffen aus Kohlendioxid. Mit geeigneten Katalysatoren ist es zum Beispiel gelungen, Polypropylen zu erzeugen, ohne nennenswerten und teuren Kohlenstoff. Es besteht ein interessantes Eigenschaftsprofil, das neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. Allerdings sind die verwendeten Katalysatoren noch zu wenig aktiv, und bei der Synthese entstehen verbleibende Kohlenstoffreste. Hier müssen die Forscher den Reaktionsmechanismus unter Beteiligung des Katalysators detailliert untersuchen, wie sie mit einem maßgeschneiderten System die Polymerisationskette kontrollieren können.

Wie so oft in der Chemie kommt der Katalysatorforschung eine große Bedeutung zu, wenn man Kohlendioxid als Chemikalienherstellung sieht. Erst der Katalysator aktiviert das reaktionsträge Molekül und ermöglicht ihm die Verbindung mit anderen Substanzen. Übergangszustände sind für diese Aufgabe in der Regel gut geeignet. Die Arbeitsgruppe von Arno Behr an der Technischen Universität Dortmund hat beispielsweise untersucht, wie Ammoniak und deren Abkömmlinge aus Kohlendioxid und Wasserstoff oder Ammoniumgasen werden können.

Als Schlüssel zur erfolgreichen Umsetzung erwies sich ein Katalysator auf der Basis von Rhodium oder Ruthenium. Diese Metalle sind jedoch teuer, daher kommt der Katalysatorzusatz und der Abbau des Rhodiums als besondere Bedeutung zu. Bei der herkömmlichen, zweistufigen Synthese von Ammoniak geht man direkt von Kohlenmonoxid aus. Erhöhter Reichtum wurde ebenfalls die Synthese von Glycinmethan aus Kohlendioxid, ein Schritt, der für die Biodieselherstellung in großen Mengen interessant ist. Glycolcarbonsäure besitzt zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten als wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen, Lacken und Klebstoffen sowie kosmetische Produkte. Bisher wird Glycolcarbonsäure aus der Biogas fassende Rohstoffe hergestellt, teilweise unter Verwendung von Phosgen, einer toxischen Substanz.

Quasi ohne seine Erdölrohstoffe können die Reaktionen mit Kohlendioxid aus, die Matthias Beller und seine Kollegen an der Universität Bochum unter der Leitung von Peter Wasserscheid, die Kohlendioxid und Carbonate zu Ammoniak und Ethanol (reduziert, die zu Ammoniakreduktion) verwandeln können. Schließlich gibt es auch Verfahren, die Synthesekatalysatoren für Reaktionen mit Kohlendioxid zu entwickeln. An der Universität Bochum untersucht Jennifer Stahl die Hydrolyse von Kohlendioxid zu Methanol und Methan mit Photokatalysatoren. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass Titan- und Zinkoxid dazu genutzt werden können, Wasserstoff, der aus photokatalytischer Wasserspaltung stammt, auf Kohlendioxid-Moleküle zu übertragen.

Diese und noch andere Reaktionen zu realisieren die „Wasserdichter“ derzeit noch unter „Druckreaktionen“ – Voraussetzungen sind langfristige Ziele erfasst, die noch einen hohen Forschungsbedarf mit sich bringen, gleichzeitig aber attraktiv erscheinen, da die herkömmlichen Prozesse energieintensiv sind und erhebliche Mengen Nebenprodukte befreit sind. Zu den Transaktionen gehören beispielsweise die direkte Umsetzung von Kohlendioxid mit Methan oder Ethan zu Cyclohexanon, Ethylenglykol oder Acrylnitril. Letzteres ist das Monomer für Superabsorber, die als Superstaub in Babywindeln stecken. Die komplette Umsetzung dieses Prozesses könnte jährlich nahezu Millionen Tonnen Kohlendioxid stofflich genutzt werden.

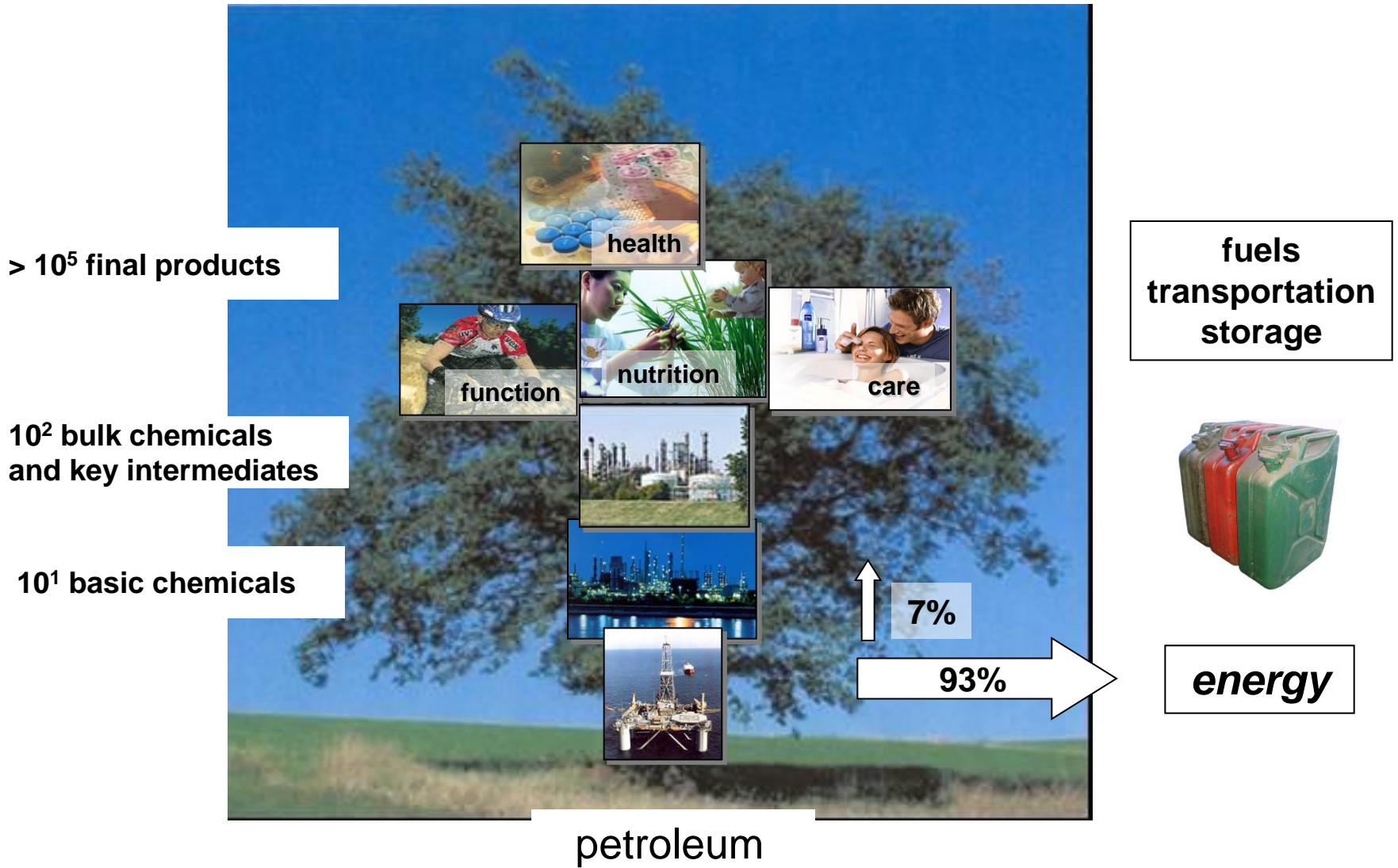
FAZ, 27. April 2011

The chemical engineer, 2009, 46-47.



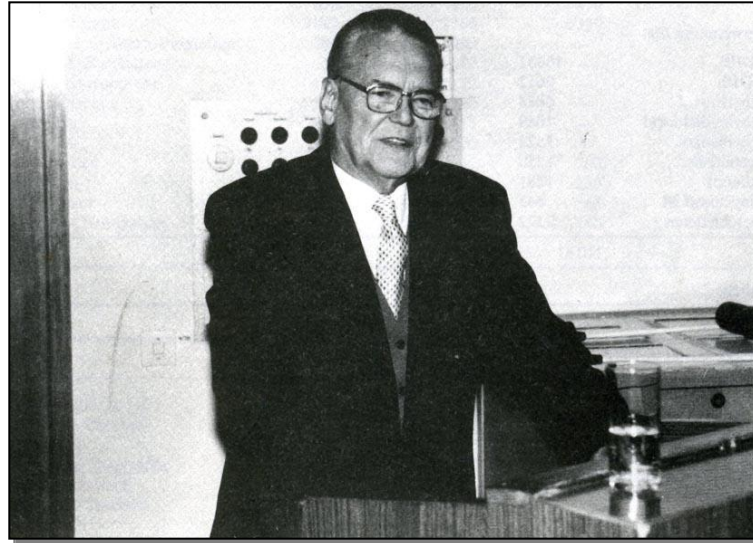
CO₂: From waste to value

Martina Peters, Thomas Müller, and Walter Leitner discuss the merits of using CO₂ emissions for other purposes



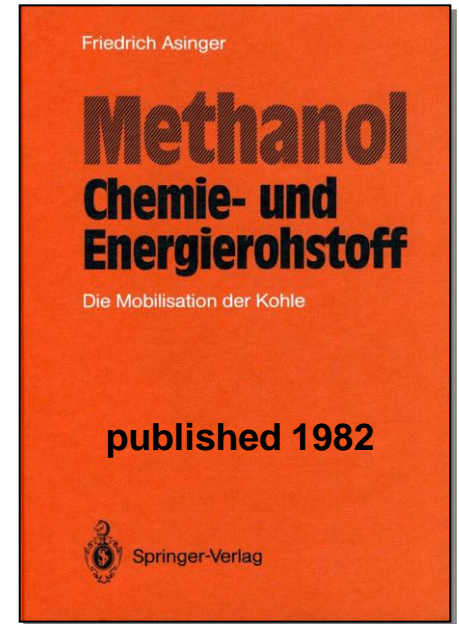
CO₂ as a Carbon Ressource



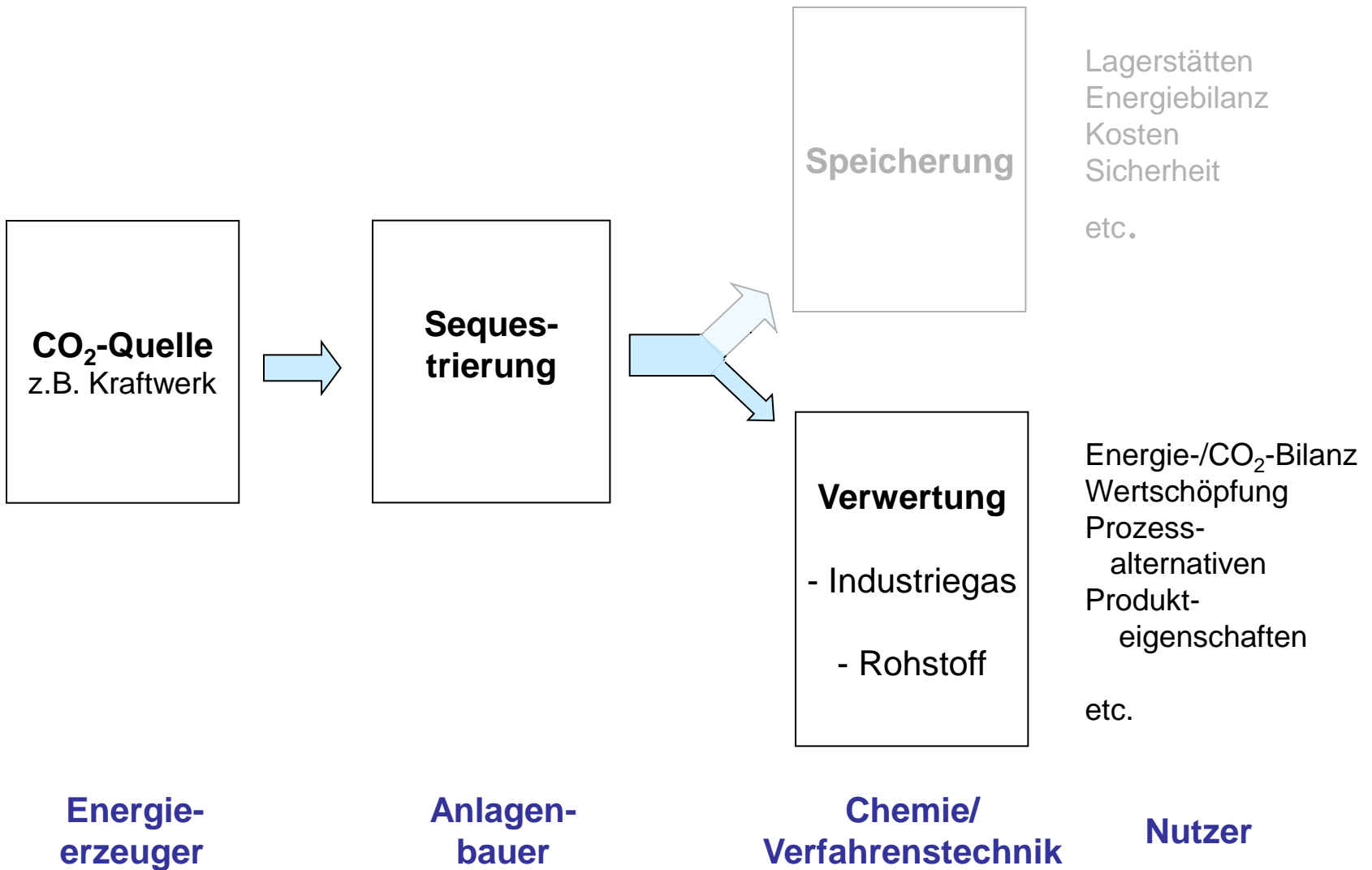


Prof. Dr. Fritz Asinger

*Ordinarius für Technische Chemie an der RWTH
1959-1972*



Werden einmal die fossilen Rohstoffquellen noch knapper und teurer
oder gehen diese völlig zu Ende [...] bleibt außer den Biomassen nur noch [...] Kohlensäure als Rohstoffquelle.



Anthropogenic CO₂ emission
ca. 30 x 10⁹ t a⁻¹

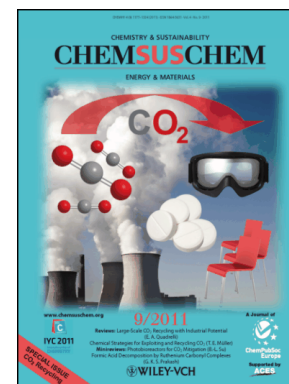
Potential of CO₂ as C1-building block
ca. 100 x 10⁶ t a⁻¹

Thus, the question to be asked in this context is not primarily

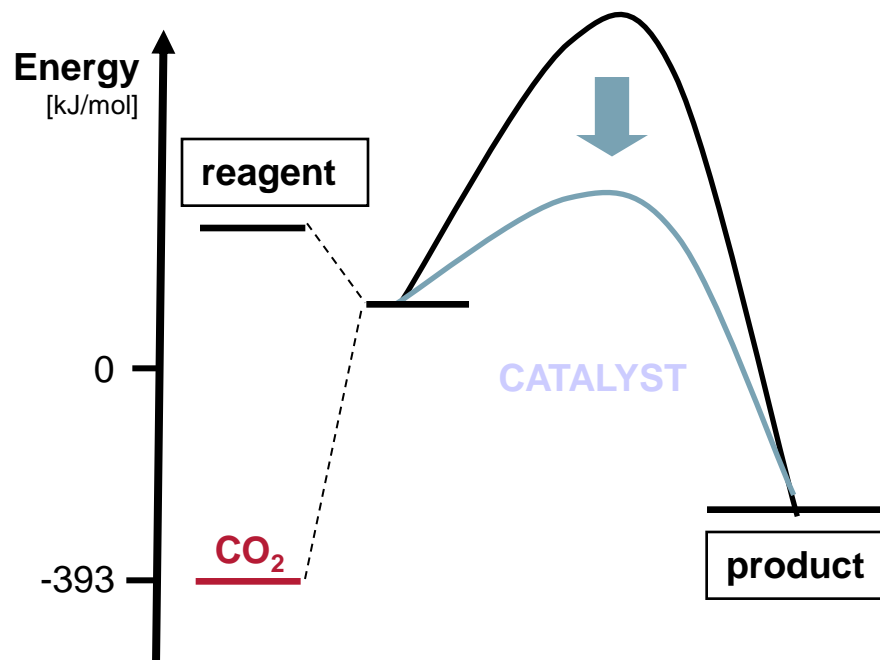
“How much can we reduce the CO₂ emission?”

but more importantly

“What can we do with CO₂?”

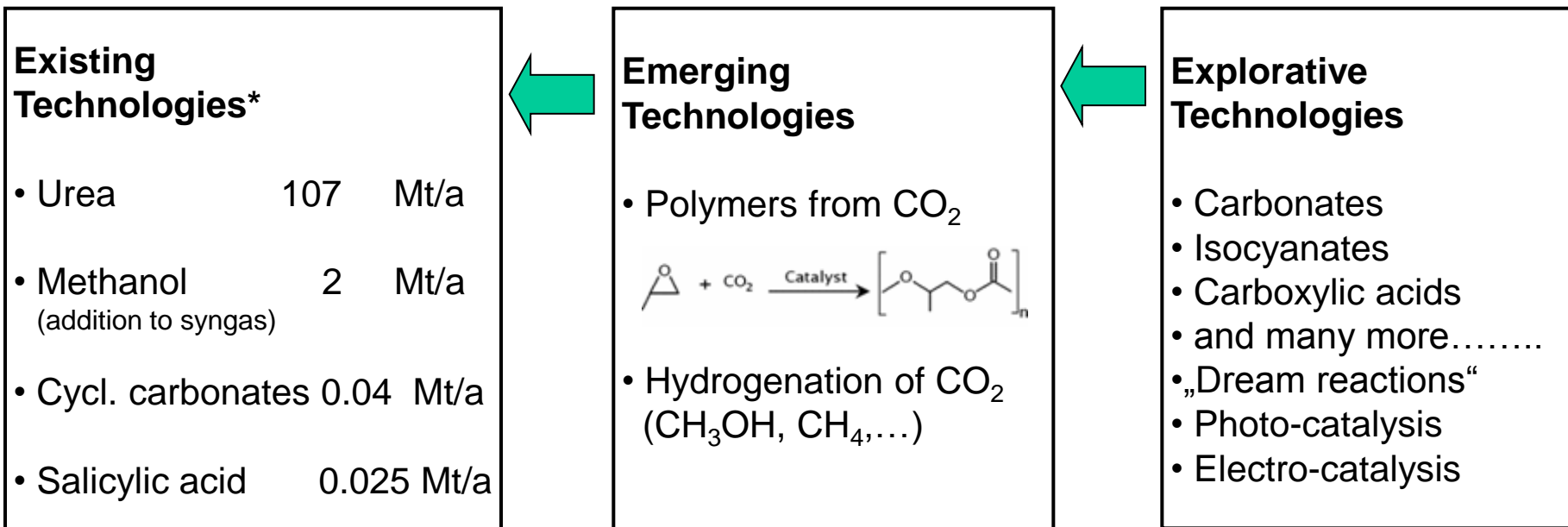


Catalytic CO₂ Utilization



- identifying pathways and products
- understanding and developing catalysts
- addressing energetic constraints

cf.: W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 257-284;



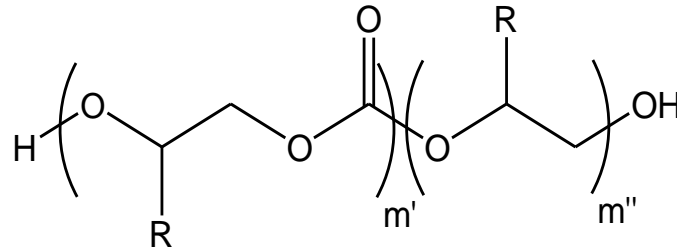
Innovation needs long-term, fundamental research!

* Estimated annual consumption of CO₂; data based on Dechema White Paper, 2009.

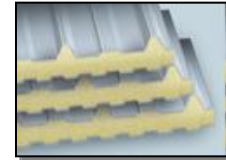
Polyether-polycarbonate-polyols => Polyurethane (PUR)



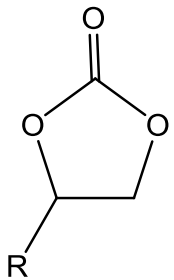
(BMS, BTS, RWTH)



Cat. C

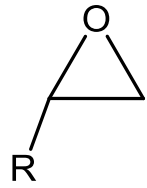


Cat. A



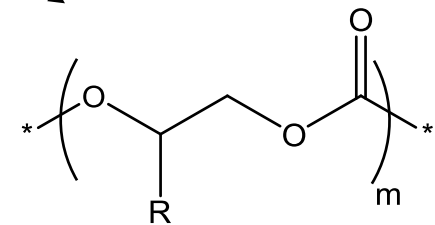
Cyclic Carbonates

(industrialized for R = H, Me)



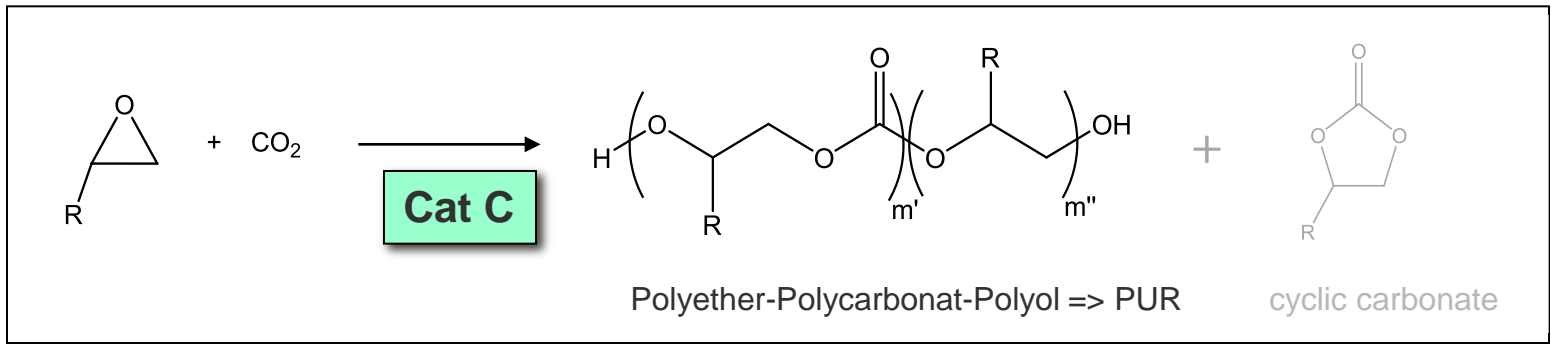

+ CO₂

Cat. B



Polycarbonates


(e.g. Novomer/USA; SK/Korea; BASF + TU München)





CO₂-Source and Separation
VORWEG GEHEN



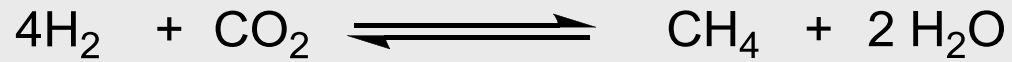
CO₂-Transformation and Processes
 Bayer Technology Services



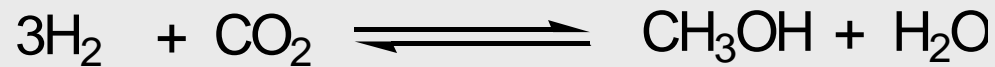
Product Formulation and Properties
 Bayer MaterialScience

Fundamental Scientific Investigations
 

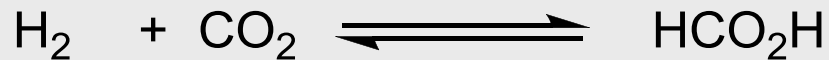
 Catalyst and Reaction Life Cycle Analysis



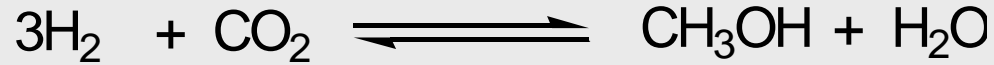
Energiespeicherung



„Methanol Economy“ (MFC, MTG, MTO,...)

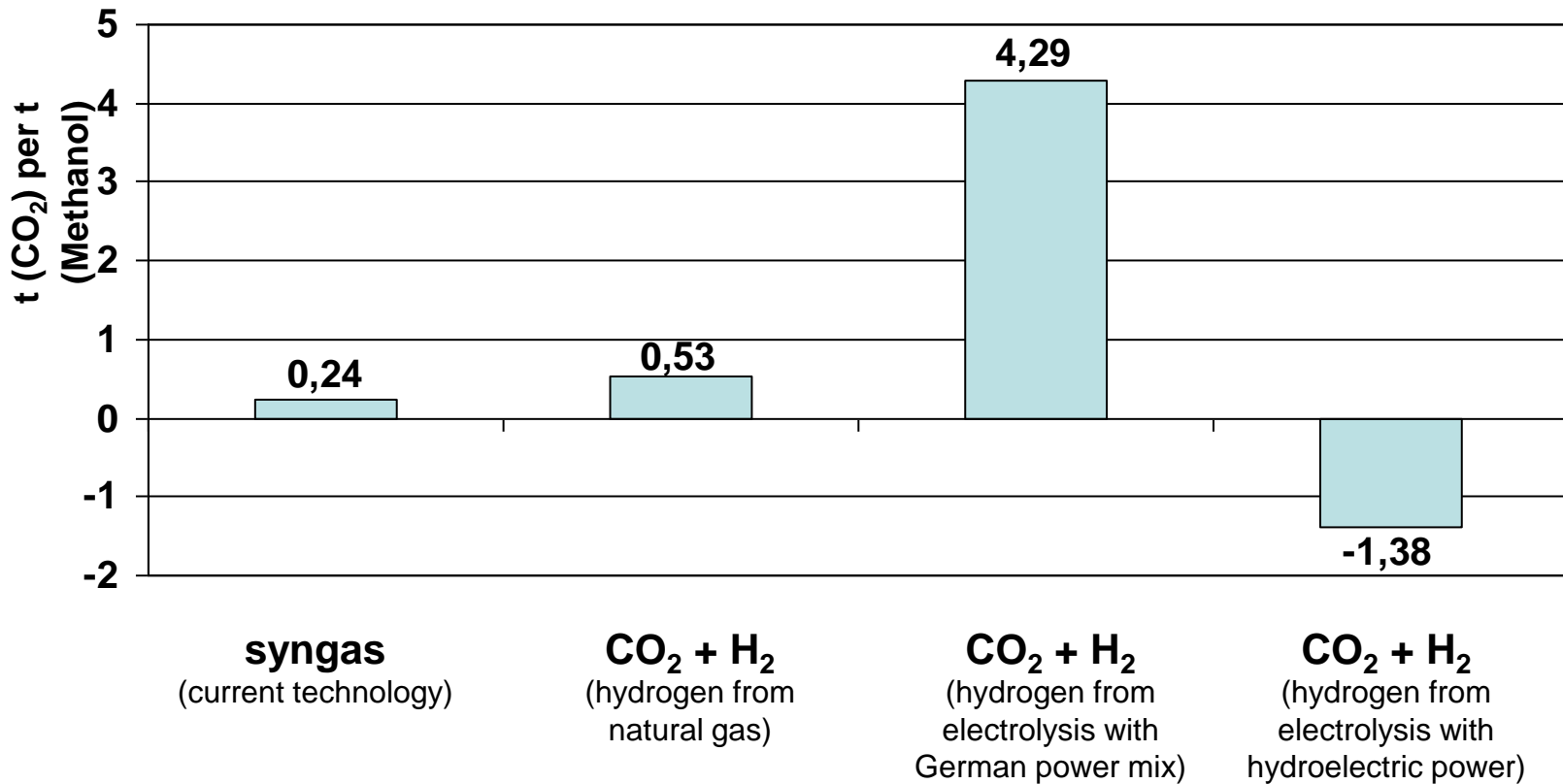


Ameisensäure
(Grundchemikalie, CO-Synthon, H₂-Speicherung)

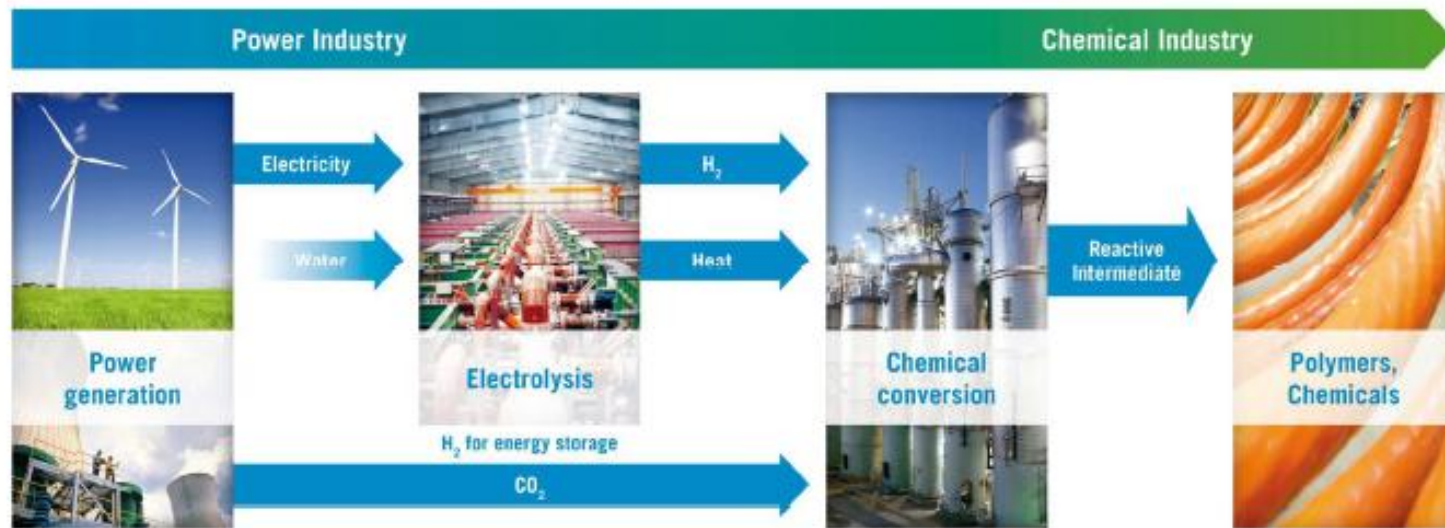


„Methanol Economy“ (MTG, MTO, DME, MFC....)

CO₂-balance for methanol production scenarios



CO2RRECT - Vom Windrad zum Polymer



VORWEG GEHEN

SIEMENS

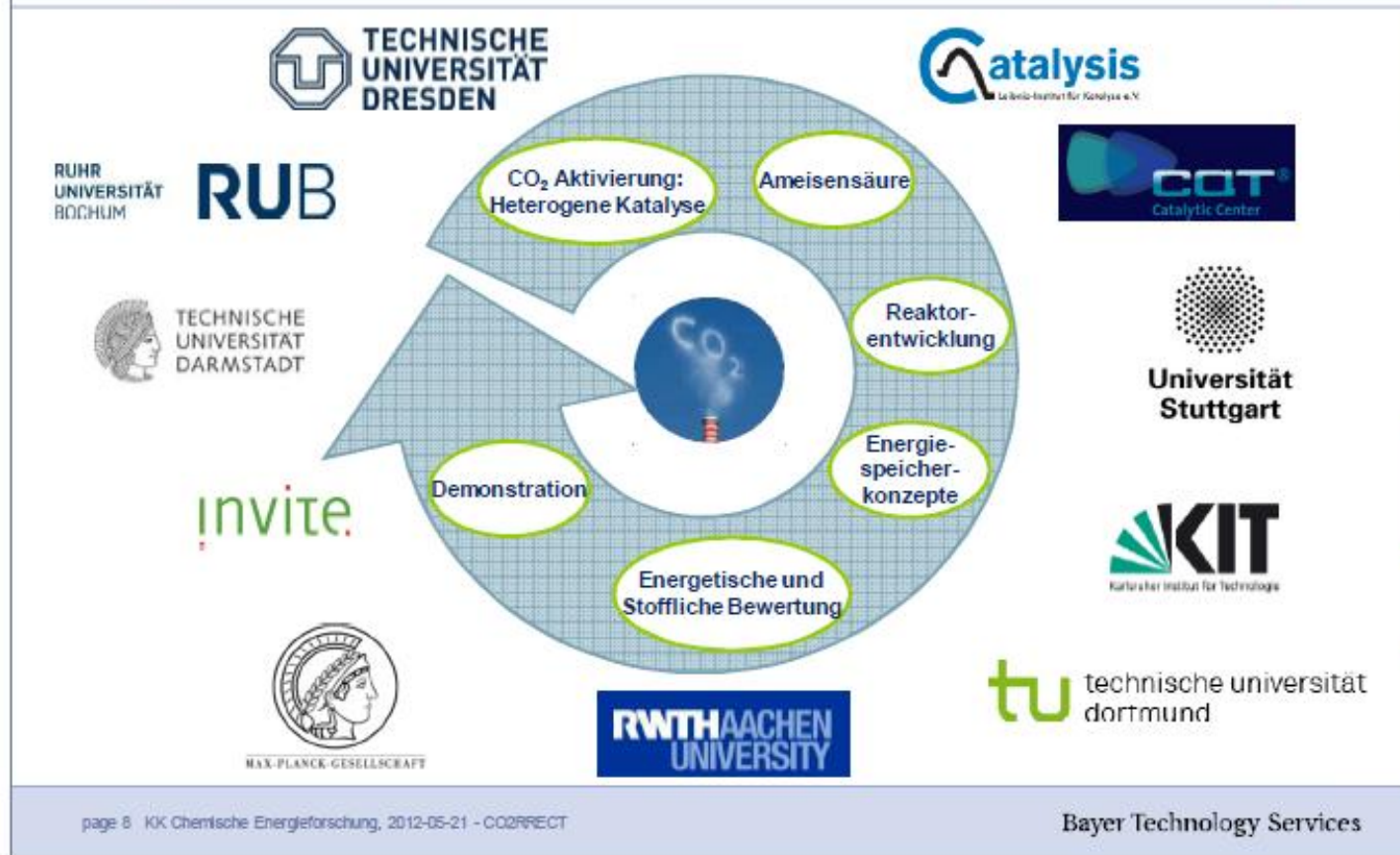


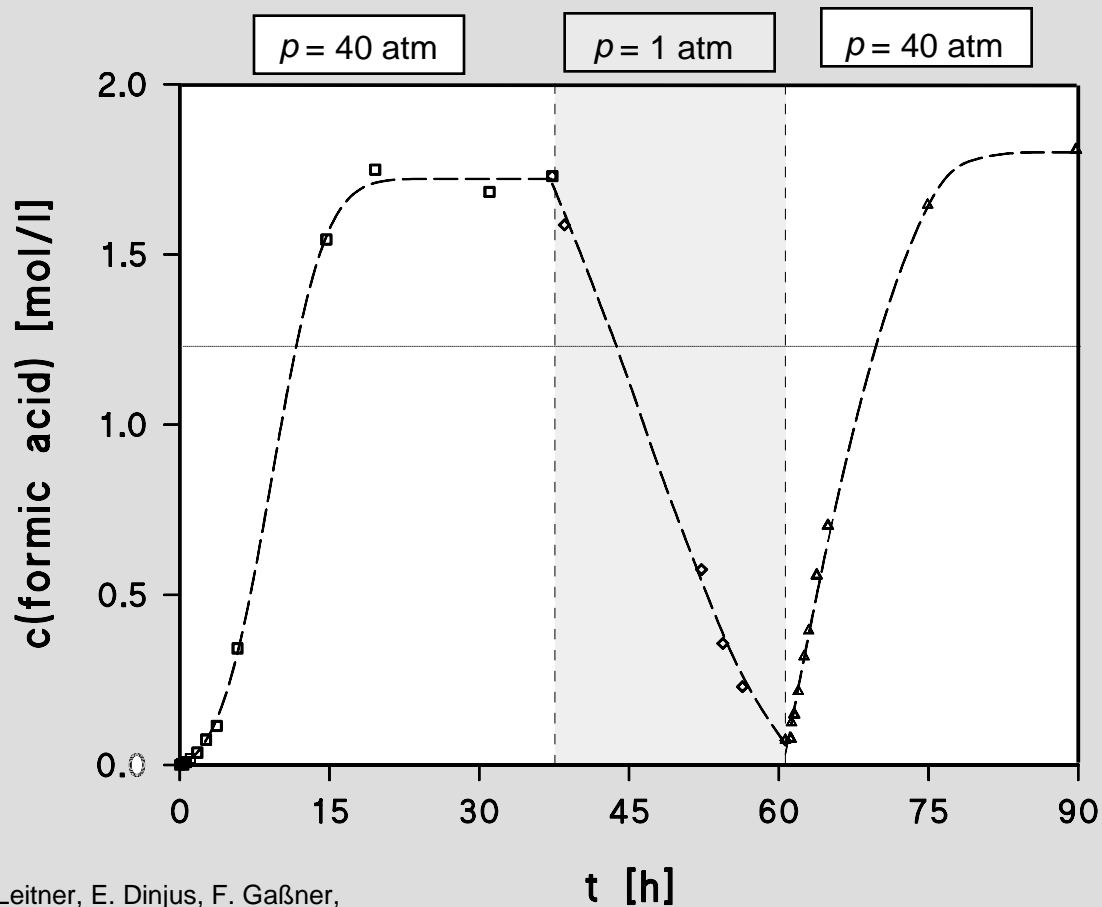
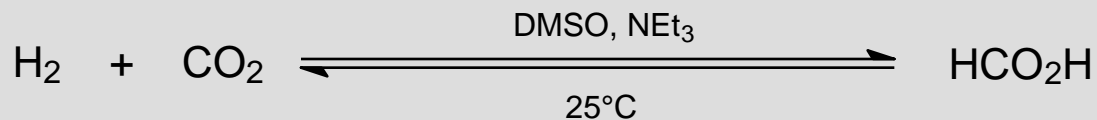
Bayer Technology Services



Bayer MaterialScience

Expertise des Akademischen Konsortiums

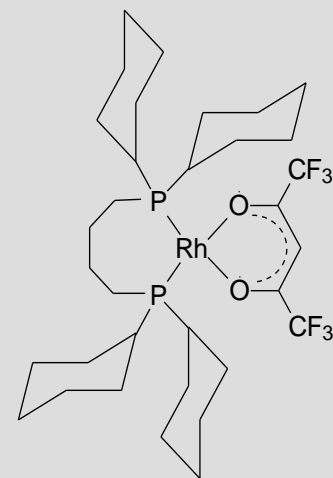




W: Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner,
J. Organomet. Chem. **1994**, 475, 257.

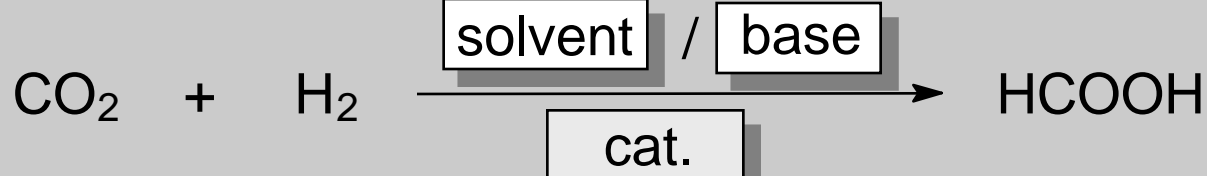
$$\Delta H_{298}^\circ = -31.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = +32.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

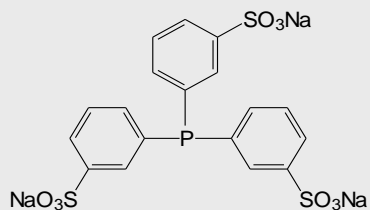


TOF = 1350 h⁻¹

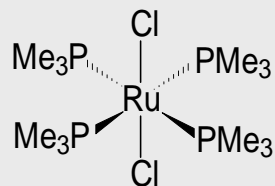
R. Fornika, H. Görls, B. Seemann
 W. Leitner, *Chem. Commun.* **1995**, 1479.



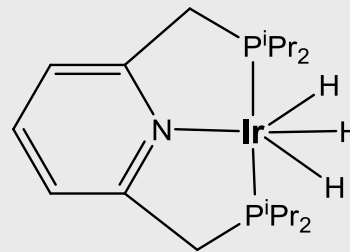
Rh(TPPTS)₃Cl



F. Gaßner, W. Leitner,
Chem. Commun. **1993**, 1465.

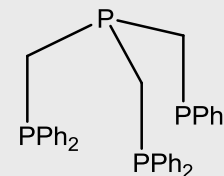


P. G. Jessop, T. Ikariya,
R. Noyori,
Nature. **1994**, 368, 231.



R. Tanaka, M. Yamashita,
K. Nozaki,
J.Am.Chem.Soc. **2009**, 131 14168.

[Fe(PP₃)H][BF₄]



P. J. Dyson, G. Laurency,
M. Beller, et al.
Angew. Chem. **2010**, 50 9777.

H₂O

HNMe₂

TOF: 3340 h⁻¹

scCO₂

NEt₃

TOF: 1400 h⁻¹

H₂O

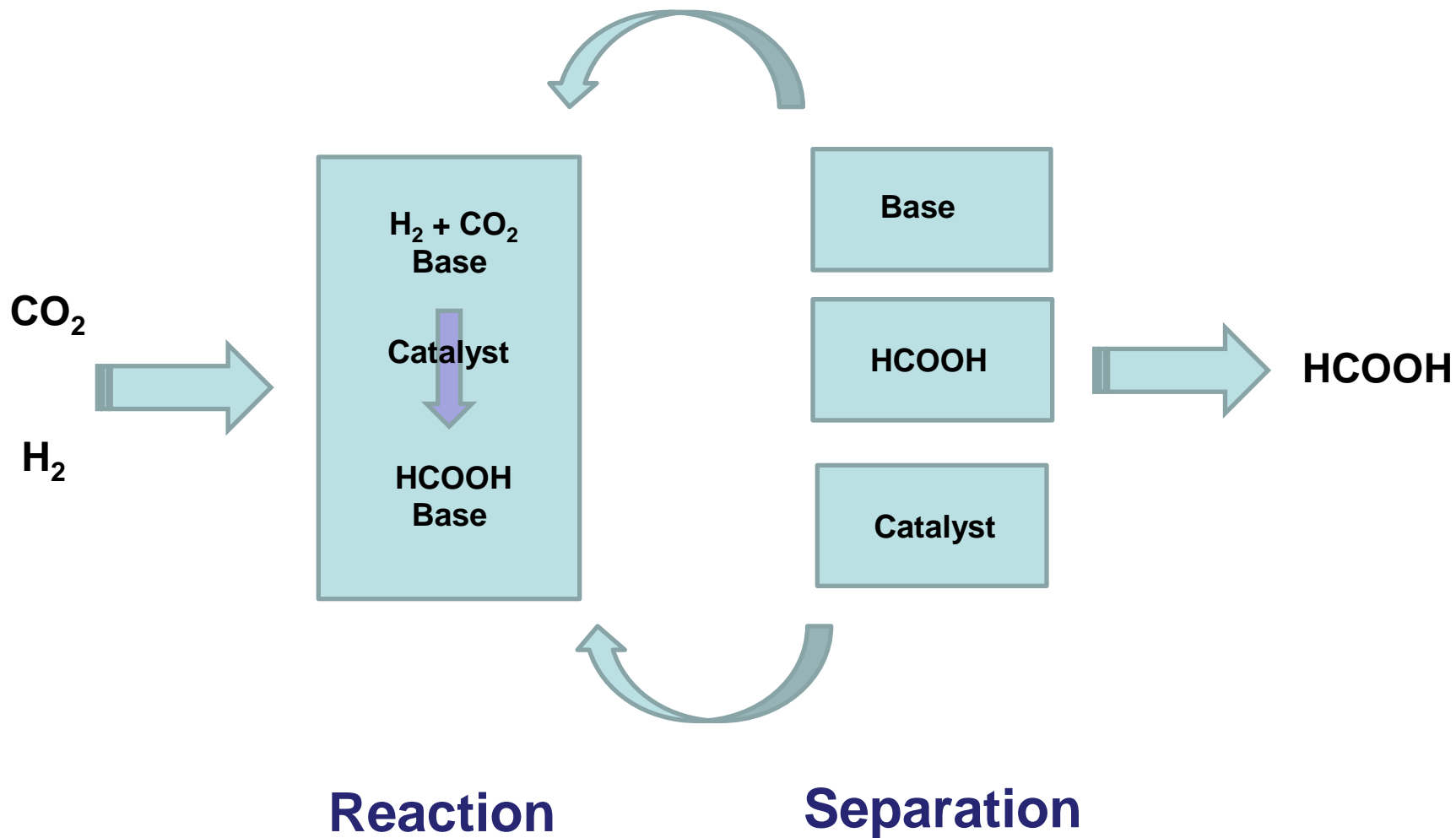
KOH

TOF: 150 000 h⁻¹

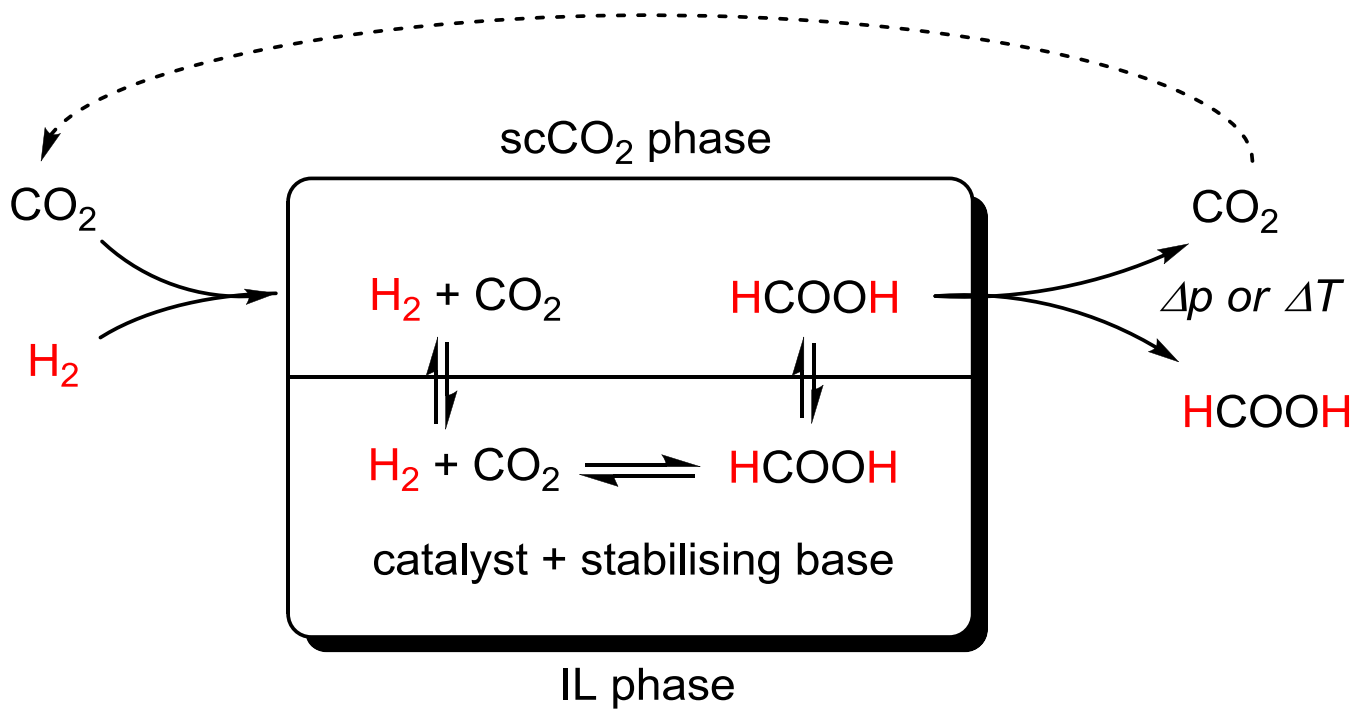
H₂O

NaHCO₃

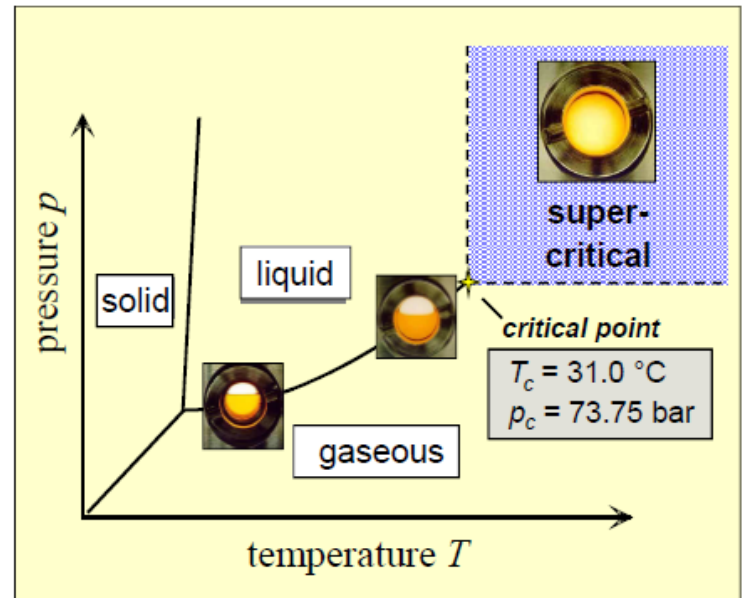
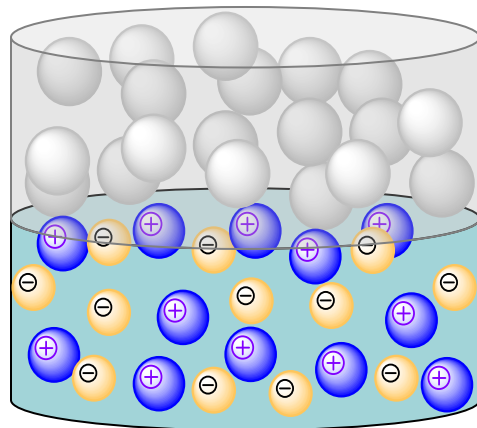
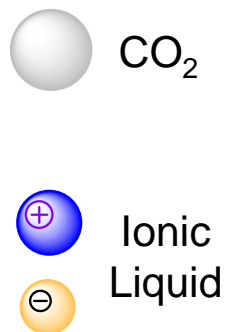
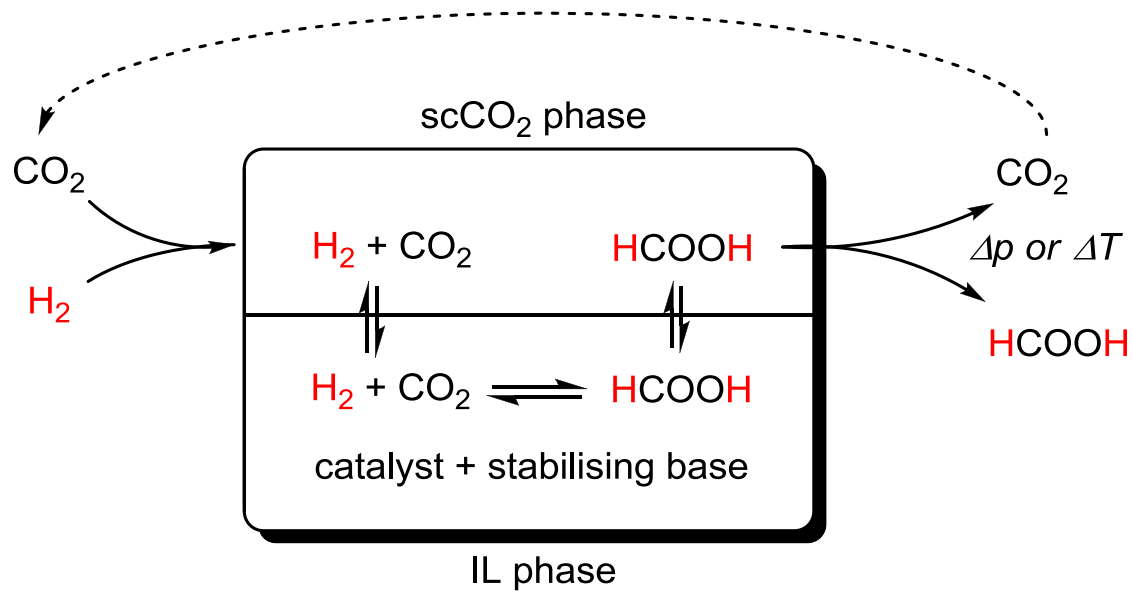
TOF: 30 h⁻¹

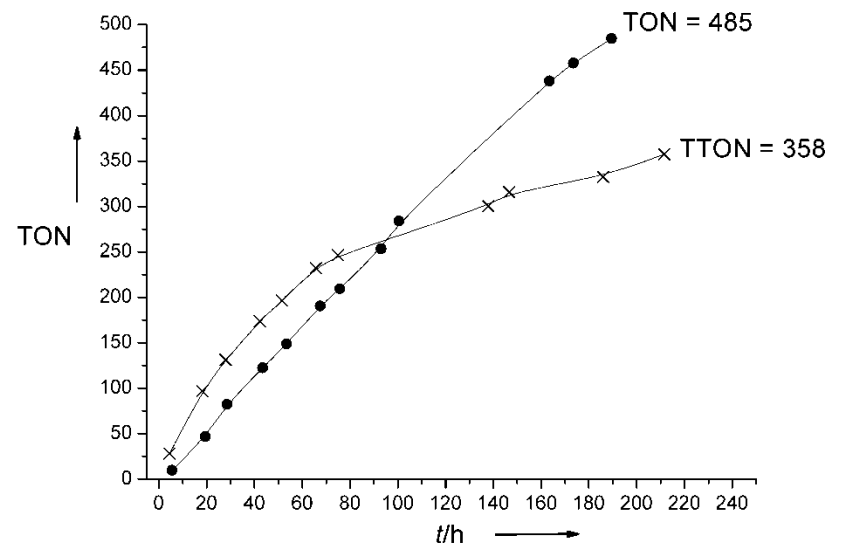
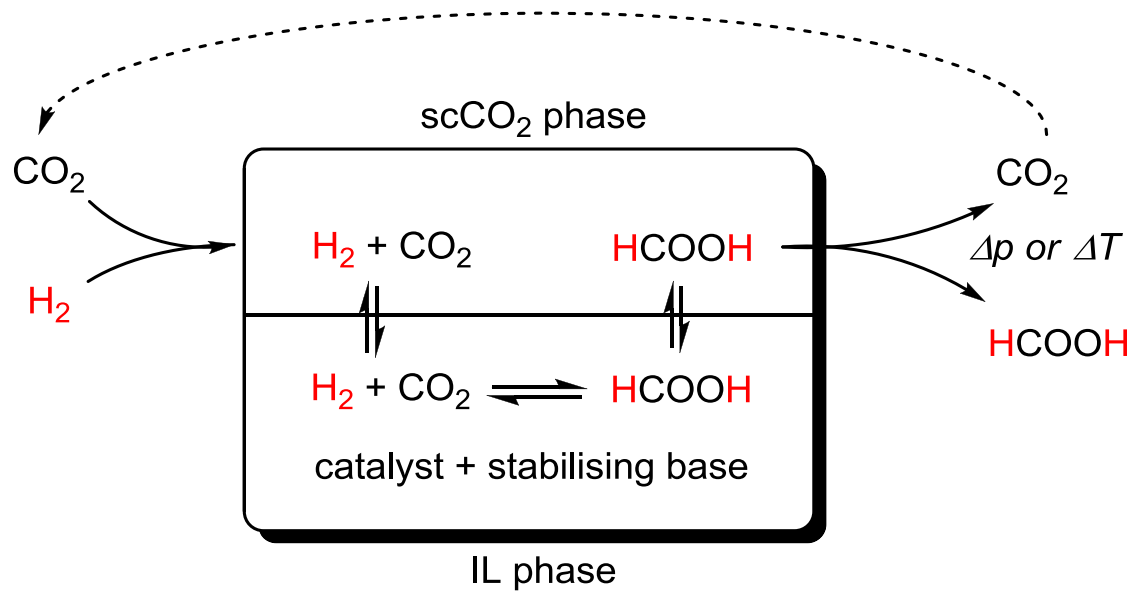


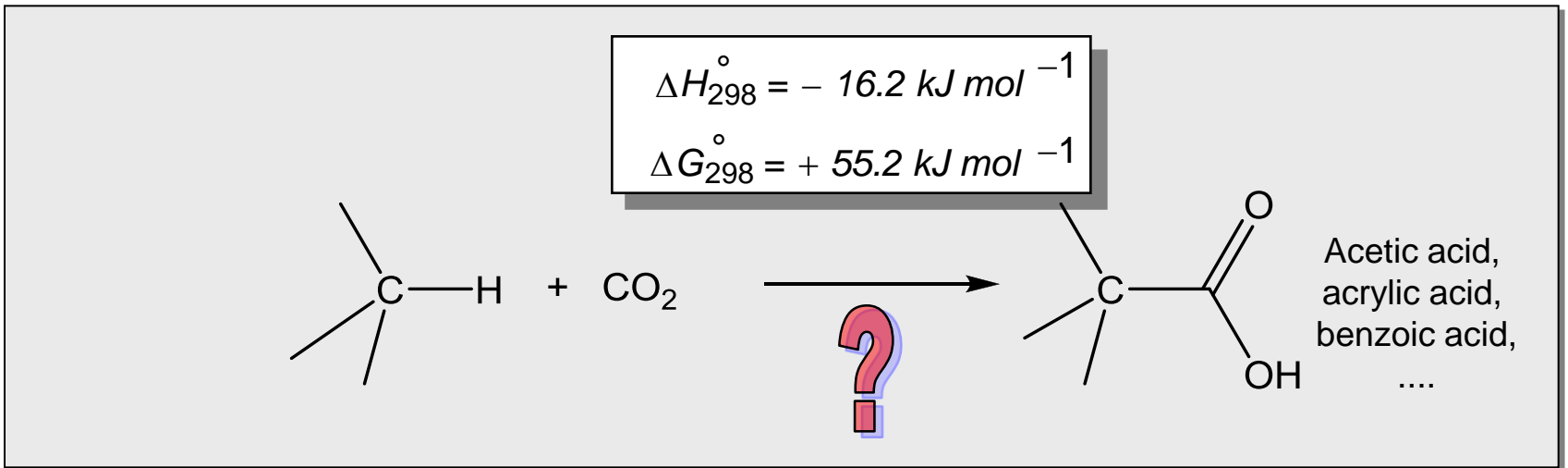
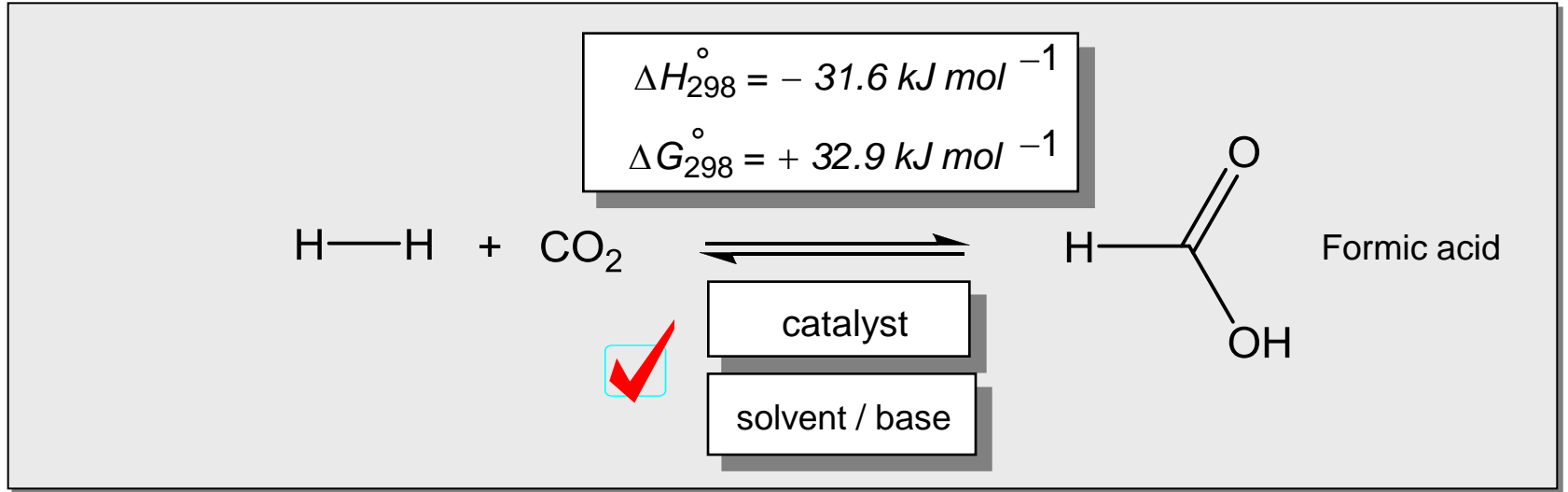
State of the art: multi-step processes, e.g. BP (80's); A. Behr, 2004; B. Han, 2009; T. Schaub, R. A. Paciello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7278-7282;

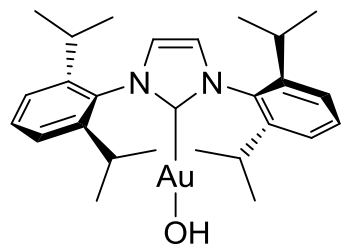
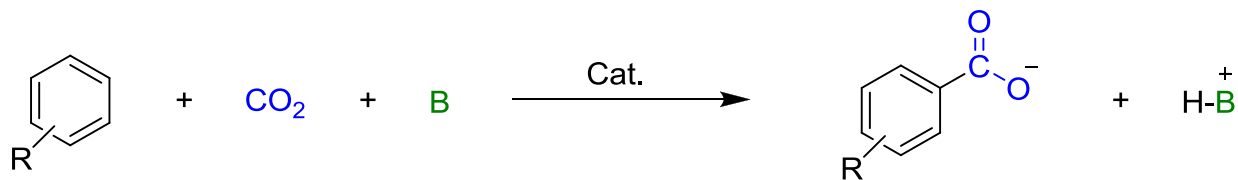


One-step integrated process for pure formic acid

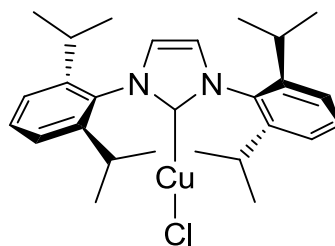




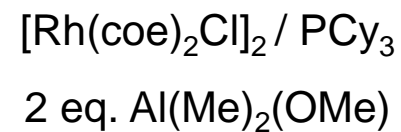




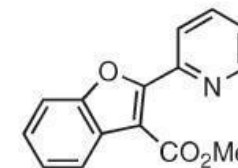
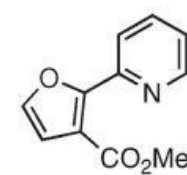
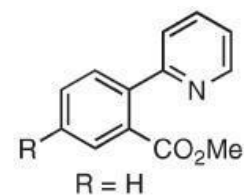
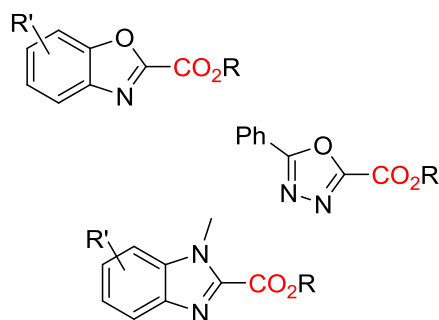
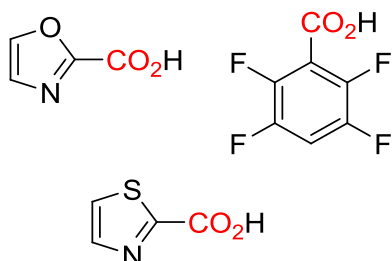
Nolan, 2010



Hou, 2010

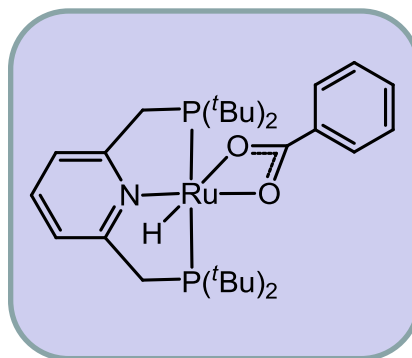
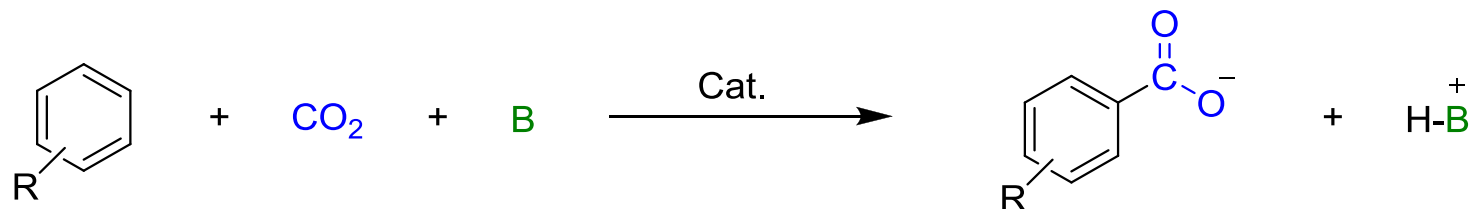


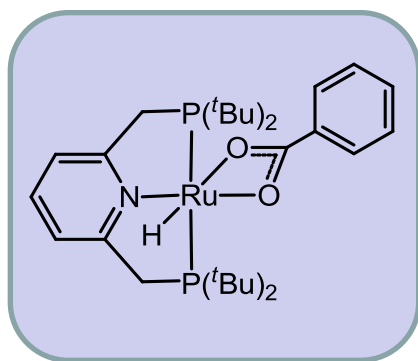
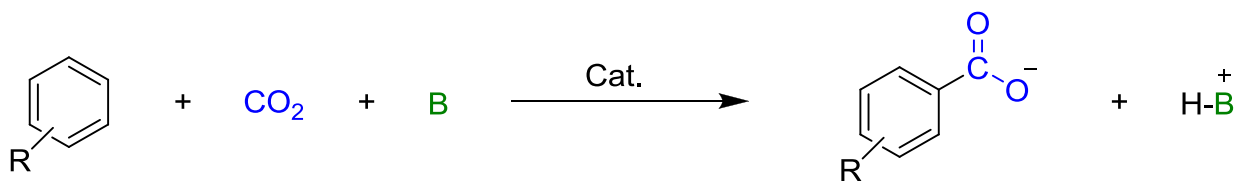
Iwasawa, 2011

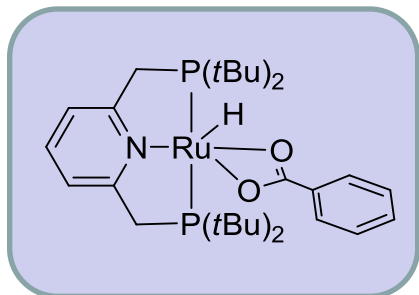


S. P. Nolan and coworkers, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8858.
S. P. Nolan and coworkers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8674.
Z. Hou and coworkers, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8670

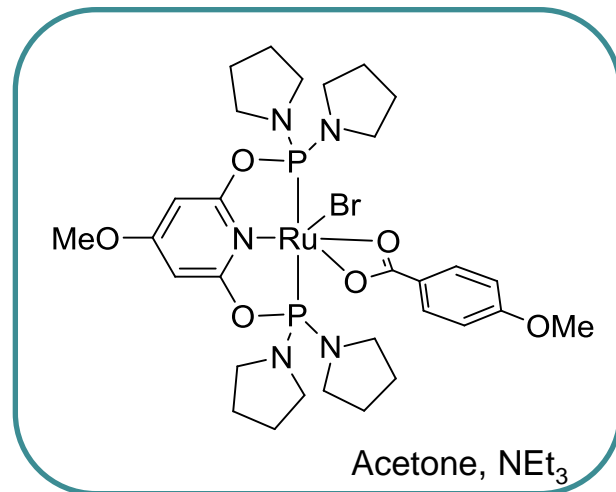
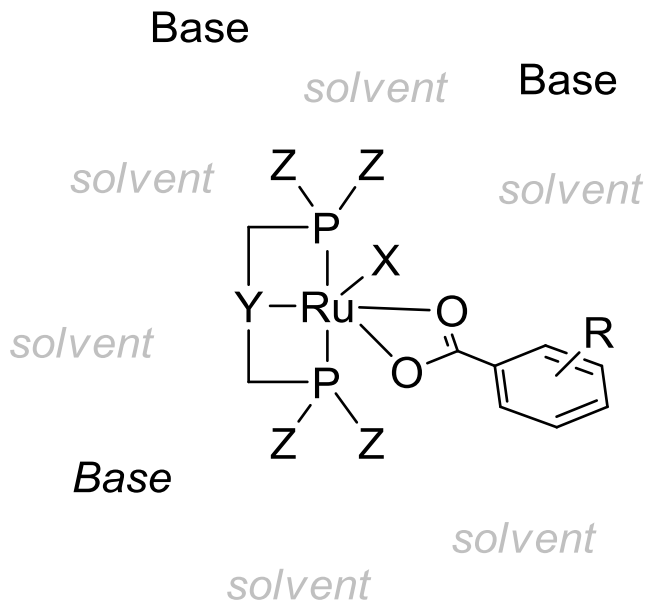
H. Mizuno, J. Takaya, N. Iwasawa,
J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 1251.



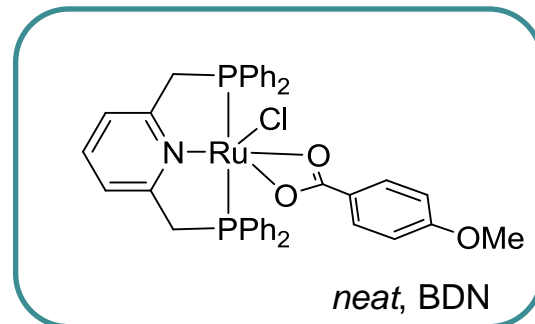




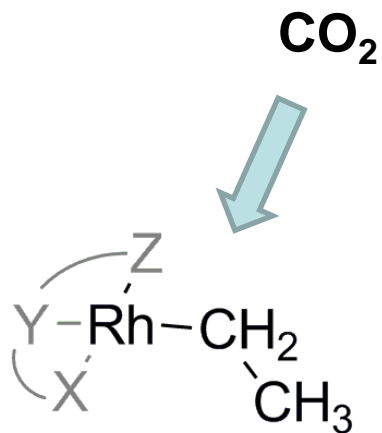
$$TOF_{calc} = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ h}^{-1}$$



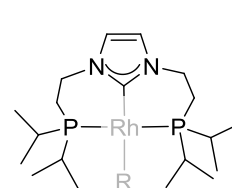
$$TOF_{calc} = 1.9 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$$



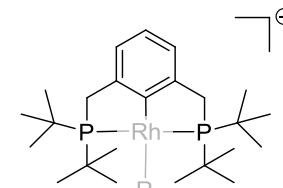
$$TOF_{calc} = 1.4 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$$



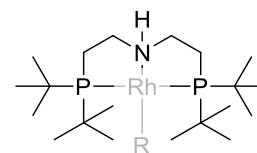
- 38 Rh^I complexes
- 26 neutral & 12 anionic
- only known ligand structures
- Broad variation of electronic and geometric parameters



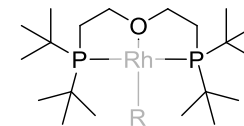
PC^OP
Lee, 2004



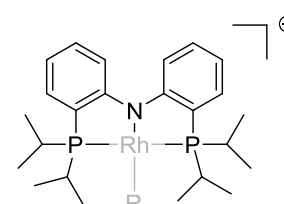
PC-P
Kaska, 1988



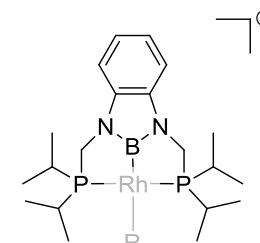
PN^OP
Taqui Kahn,
1984



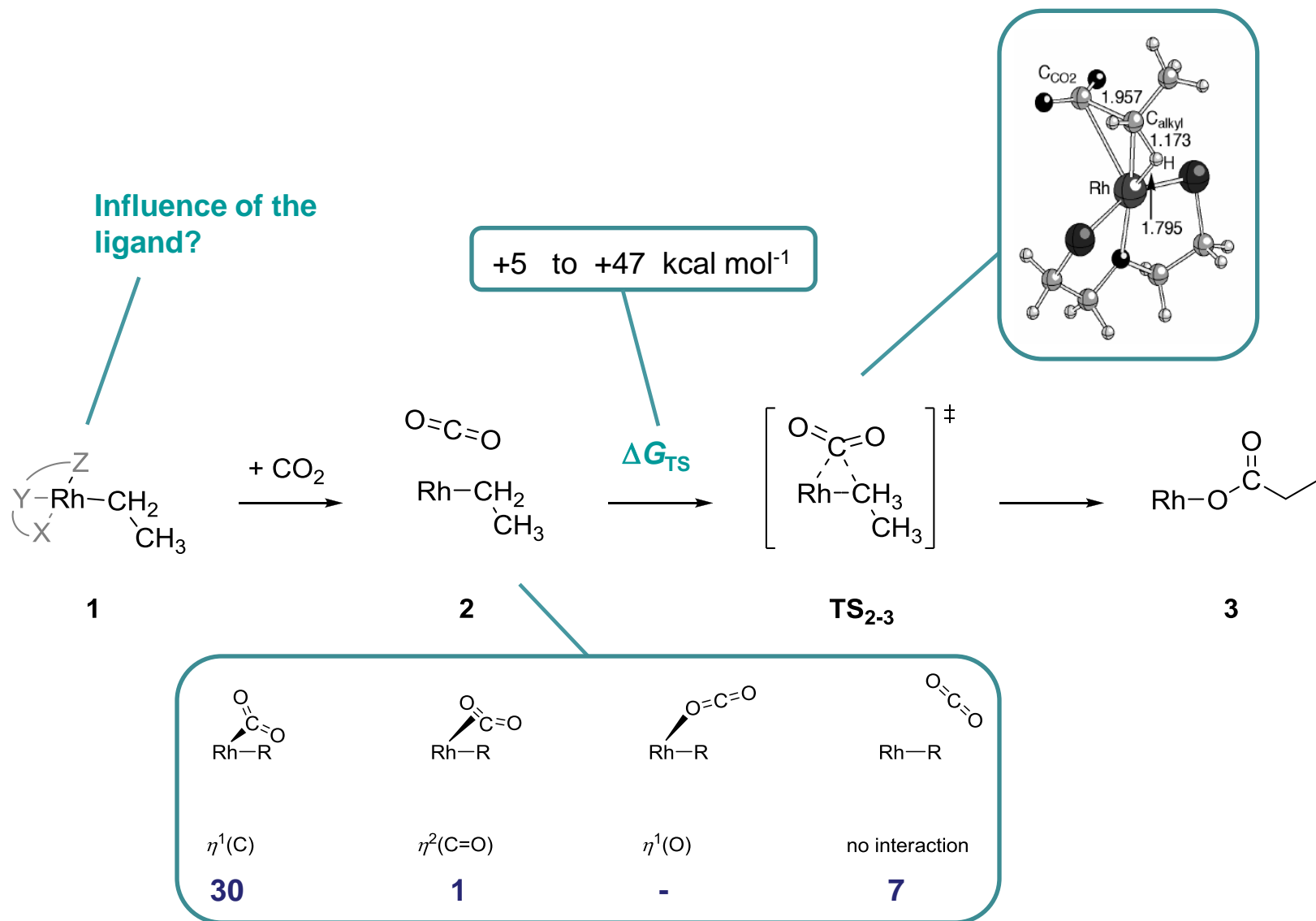
POP
Gusev, 2005

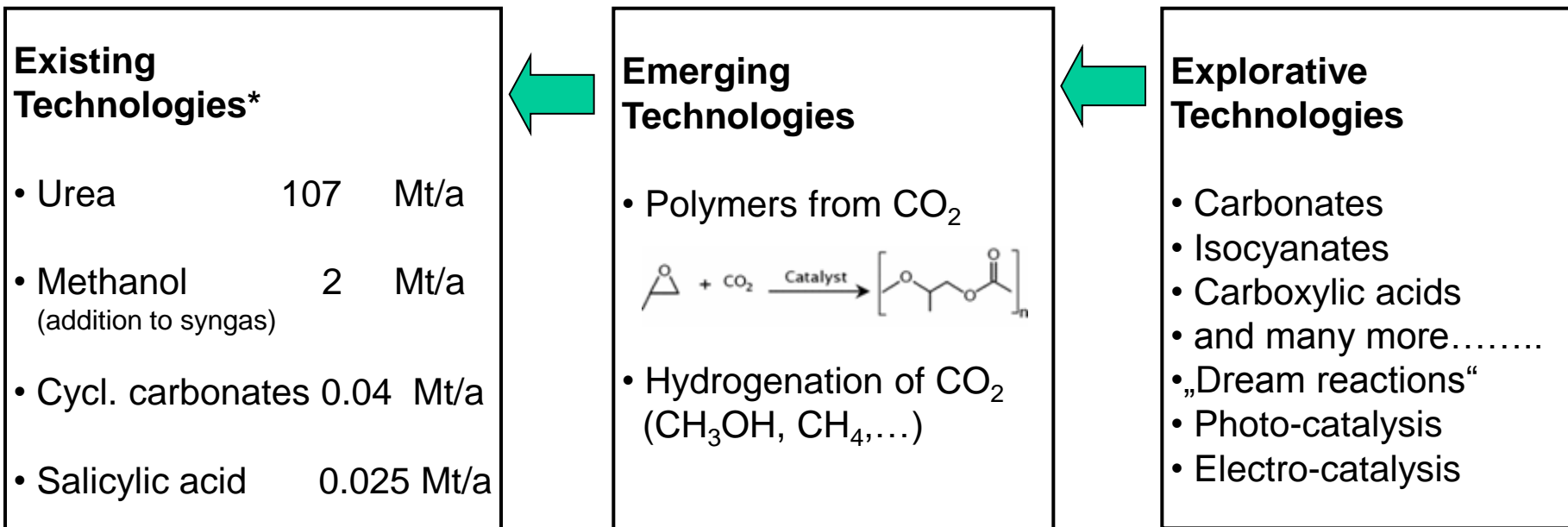


PN-P
Ozerov, 2007



PB-P
Nozaki, 2009





Innovation needs long-term, fundamental research!

* Estimated annual consumption of CO₂; data based on Dechema White Paper, 2009.



Dr. Nils Theyssen*



Prof. Dr. Walter Leitner



Dr. Giancarlo Franciò

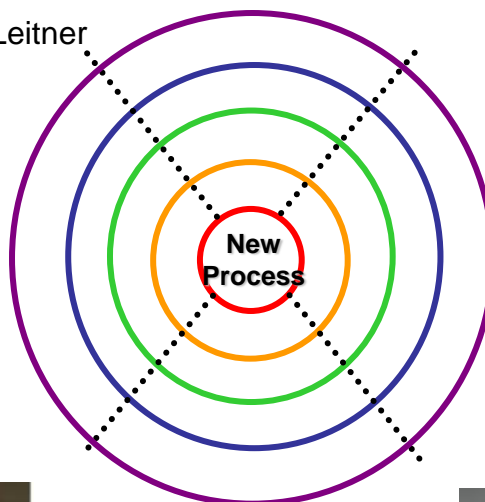


Dr. Pablo Dominguez de Maria



Dr. Markus Hölscher

Catalyst and Materials



Prof. Dr. Jürgen Klankermayer



PD Dr. Thomas Müller*



Prof. Dr. Regina Palkovits



Prof. Dr. Marcel Liauw



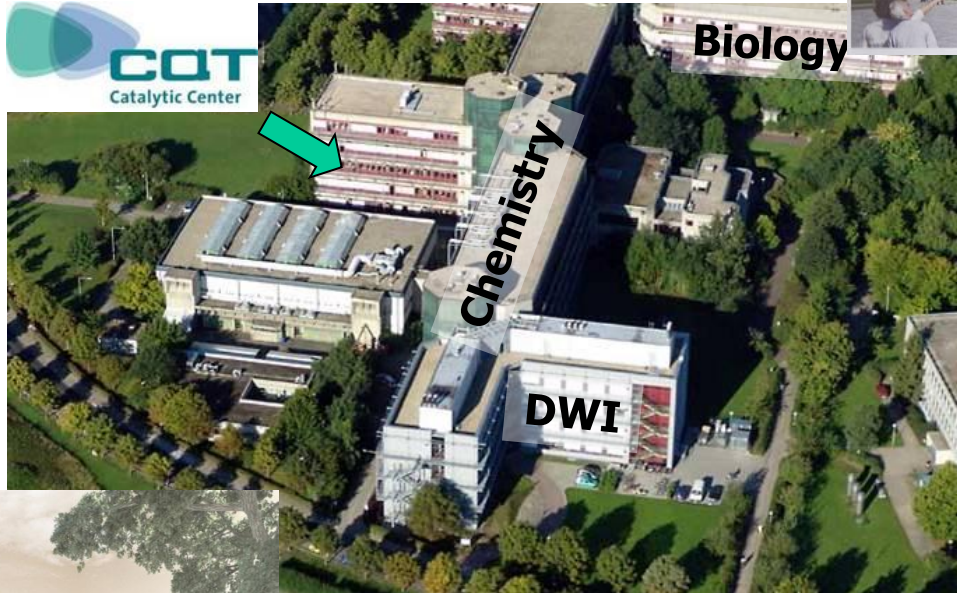
Dr. Lasse Greiner*

* affiliated members

Sustainable Processes ✧ Selective Transformation of Biomass ✧ CO₂ Utilization



BioTec



Process
Engineering

At the „Triple Point“ of Europe

