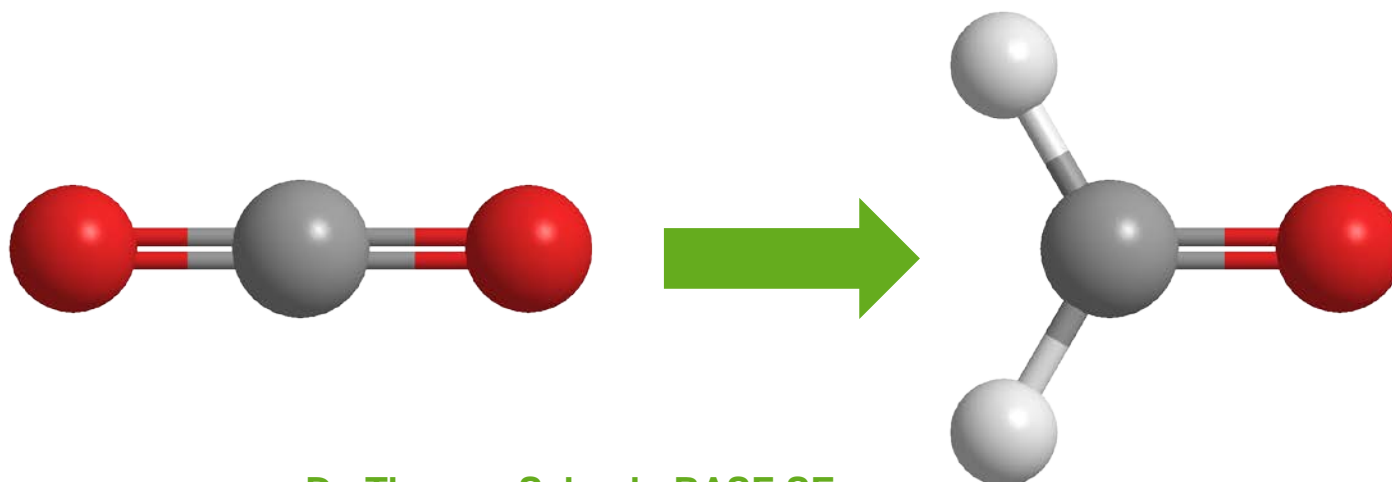


BASF

We create chemistry

CO₂Form: Formaldehyd aus Kohlendioxid



Dr. Thomas Schaub, BASF SE

1. Statuskonferenz CO₂Plus, Berlin, 17-18.04.18



CaRLa
Catalysis Research Laboratory

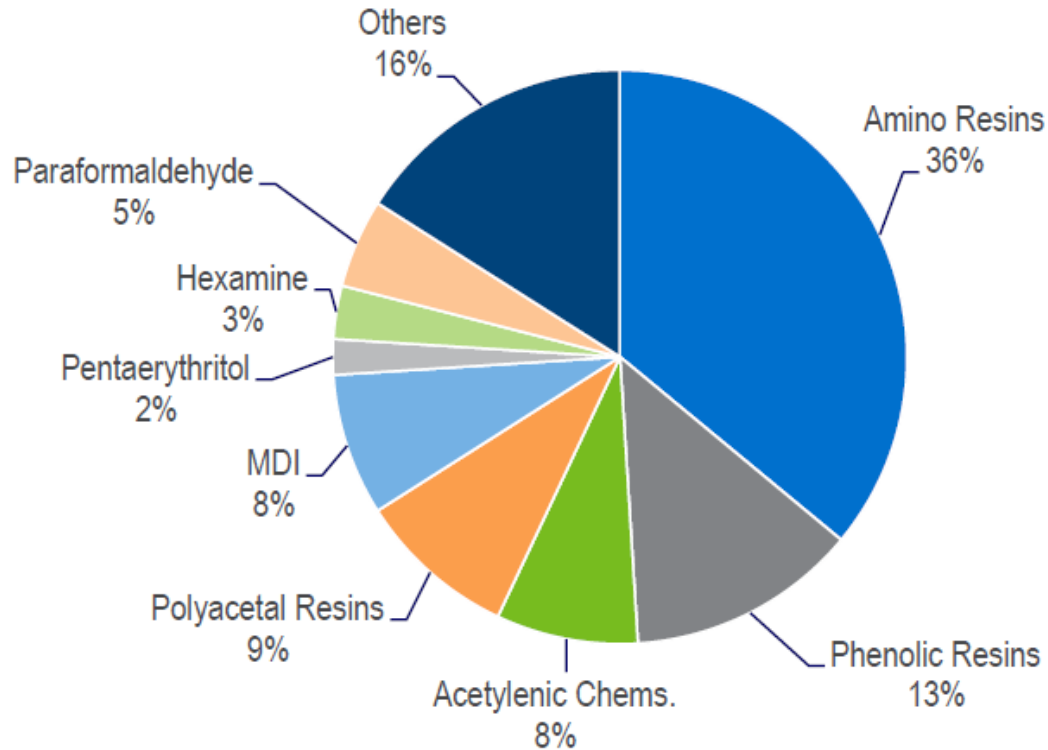
CaRLa – a laboratory
incorporated in the
University of Heidelberg
and supported by BASF



UNIVERSITÄT
HEIDELBERG
ZUKUNFT
SEIT 1386



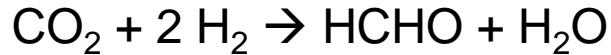
Weshalb Formaldehyd?



- Bedeutende Basischemikalie
- Bedarf Ende 2015: 44.8 Mio Tonnen (wässrige FA)
- Formaldehyd-Markt wächst weiter: Prognose 2020: 52 Mio. t/a

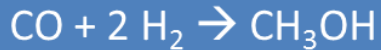
Motivation

- Zielreaktion: Direktsynthese von FA durch Selektivhydrierung von CO₂



- Intrinsische Einsparung von Rohstoffen (CO oder H₂) verglichen mit der klassischen MeOH Oxidation; Bessere Atomökonomie als CO₂-Hydrierung zu Methanol gefolgt von Oxidation

State of the Art:



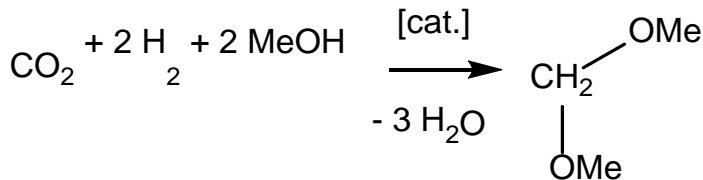
FA ex CO₂ via MeOH:



CO₂FORM:



- Gemäß Rechnungen ist die Reaktion thermodynamisch unter moderaten Bedingungen möglich, wenn man das FA als Acetal oder Hemiacetal abfängt.

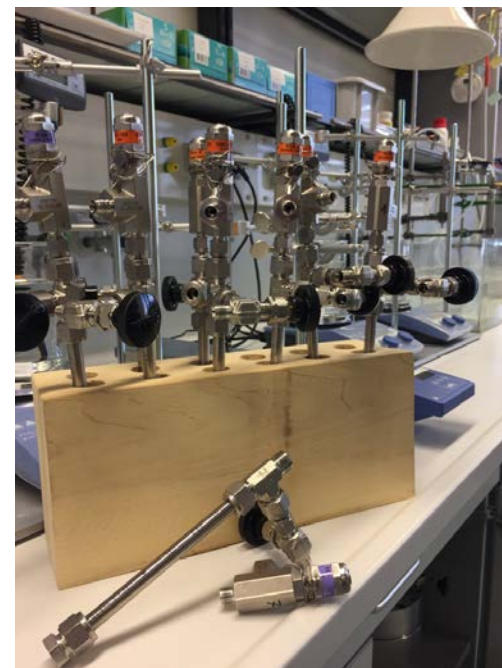
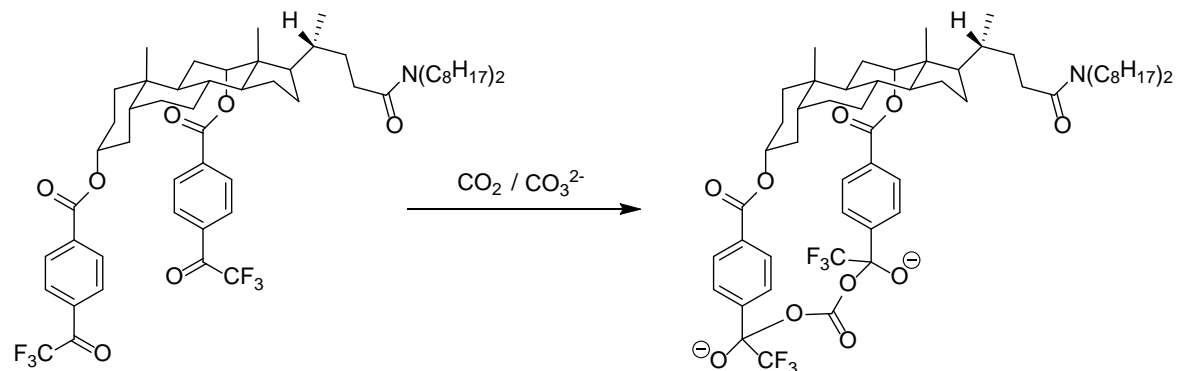


e.g. 50°C, 25 bar H₂, 25 bar CO₂
ΔG = - 13 kJ/mol

Rolle der Projektpartner

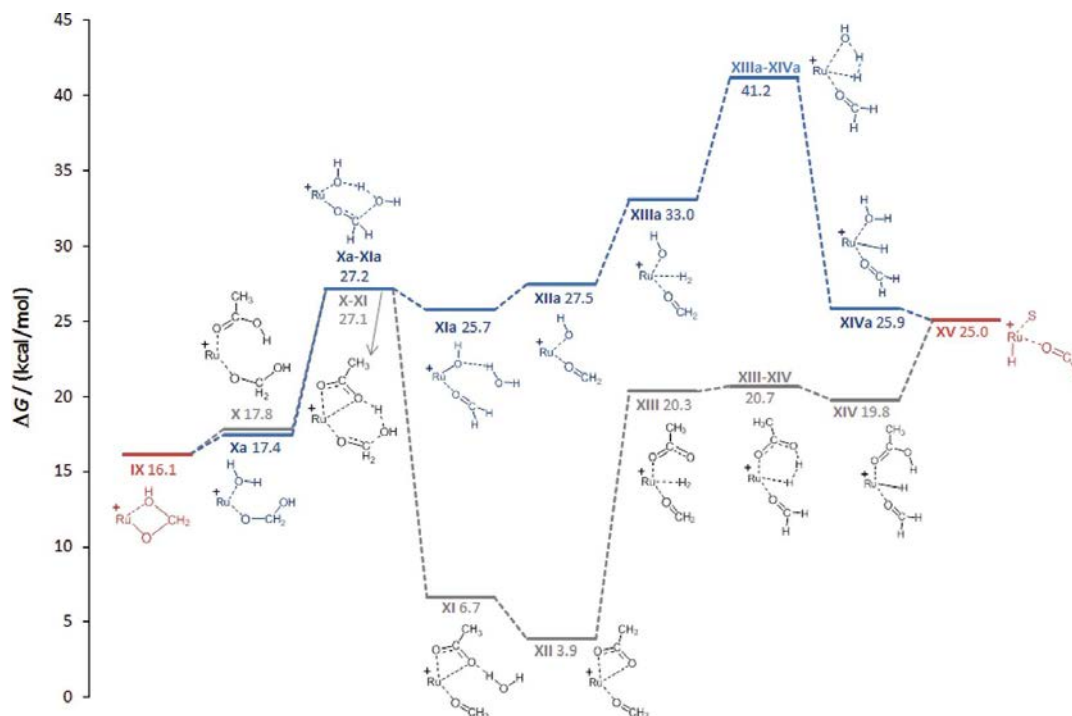
- **BASF SE:** Projektkoordination und Bewertung der Projektergebnisse, Bereitstellung der Laborleitung vor Ort für Arbeiten die am CaRLa durchgeführt werden, Durchführung der LCA, Entwicklung erster Verfahrenskonzepte.
- **LMU, AK Oliver Trapp (2 PD):** Design neuartiger Katalysatoren, Untersuchungen des Reaktionsmechanismus, Hochdurchsatzmethoden zum Screening und kinetische Untersuchungen.
- **Uni Heidelberg:**
 - ▶ **AK A. Stephen K. Hashmi (1 PD):** Identifikation und Synthese neuer Ligandenstrukturen, Darstellung und Charakterisierung von Komplexkatalysatoren.
 - ▶ **AK Peter Comba (1 PD):** Theoretische Arbeiten zum Reaktionsmechanismus und Modellierung, Thermodynamische Rechnungen für ideale Reaktionsbedingungen.
- **hte GmbH:** Testung der homogenen Katalysatoren im hohen Durchsatz in der Flüssigphase.

- Bislang 13 neue homogene Katalysatorsysteme auf Basis Ruthenium dargestellt und untersucht
- Untersuchungen in selbst entwickelten NMR-Rohr-Autoklaven
- Zwei neue Katalysatoren zeigen hohe Aktivität
- Einsatz von neuen Autoklaven, die höheren Durchsatz erlauben
- Aktivierung von CO_2 über molekulare Pinzetten in Arbeit



- Optimierung der vielversprechendsten Katalysatoren im nächsten Screening bei hte (Q3/19)
- Untersuchung Reaktionsmechanismus und damit gezielte Weiterentwicklung der Katalysatoren

- Mechanismus mit dem bislang aktivsten Katalysator (Ru(II)triphos) komplett mittels DFT-Methoden berechnet und untersucht

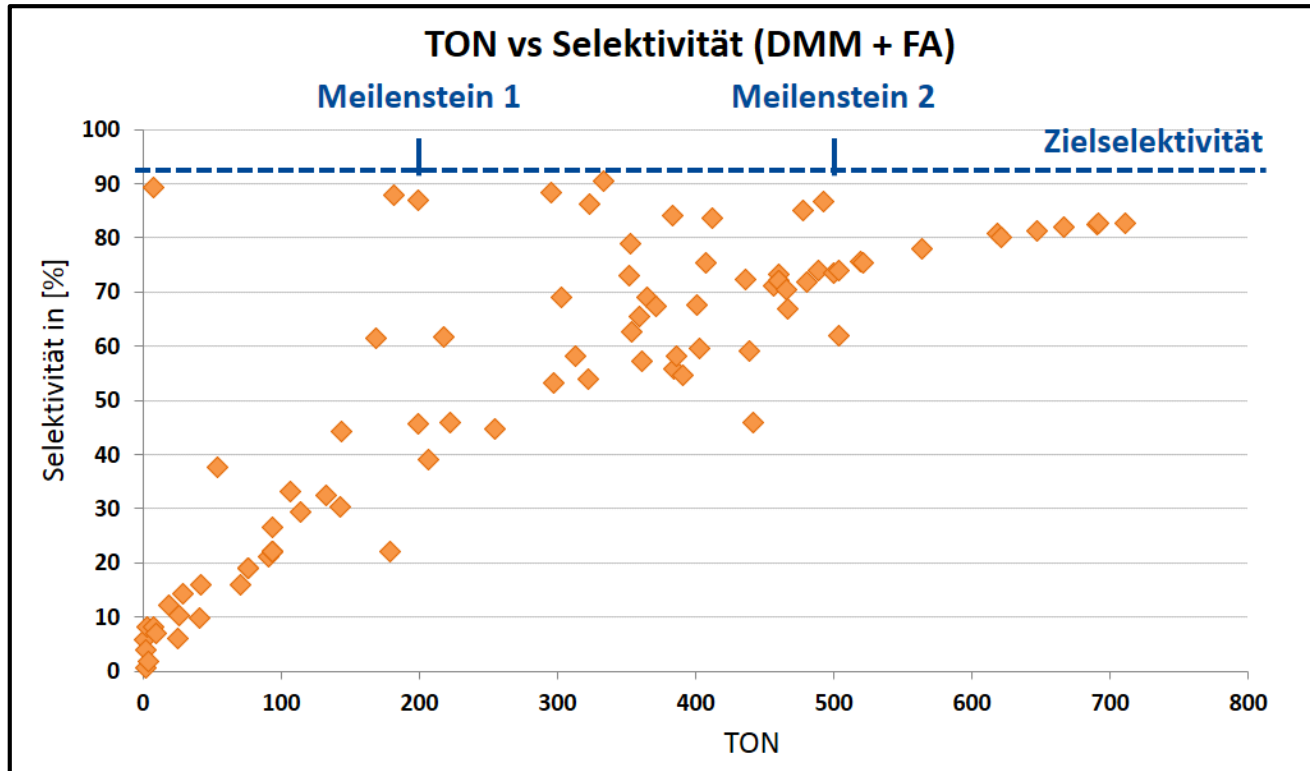


- Basierend auf diesem Mechanismus wurde das Potential neuer Liganden berechnet; die erfolgversprechenden Kandidaten werden synthetisiert (AK Trapp und AK Hashmi) und getestet.
- Weitere Untersuchungen zu Katalysatorstabilität und Aktivität laufen derzeit

- Synthese und Testung neuer Carben-, Schwefel und Phosphan-basierter Katalysatoren
- Erstmals aktiver, Phosphan-freier Rutheniumkatalysator für Formaldehyd ex CO_2 identifiziert
- Testung der Katalysatoren im eigenen Autoklav
- Synthese und Test von Nichtedelmetallkatalysatoren
- Weitere Synthesen neuartiger Liganden, auch basierend auf Rechnungen aus dem AK Comba
- Optimierung der vielversprechendsten Katalysatoren im nächsten Screening bei hte (Q3/18)



- Bekanntes Katalysatorsystem (Ru(II)triphos) in mittels paralleler 8-fach Autoklaven und faktoriellem Design-of-Experiment optimiert



- Meilenstein 2 schon im ersten Projektjahr erreicht (TON >500, Sel. > 95%)
- Zweites Screening (Q3/18) für neue Kats und Tests für Verfahrenskonzept (Kat-Recycling, Produktabtrennung etc.)

8-fach Autoklavenstation für Screening und Optimierung des Katalysatorsystems



Ergebnisse

- Alle Projektziele im Zeitraum 10/16-03/18 erreicht, teils sogar übertroffen
- Neue Katalysatormotive synthetisiert und getestet
- Neue Leitstrukturen für aktive Katalysatoren identifiziert
- Aktivität und Selektivität bekannter Systeme gezielt optimiert; Meilenstein 2 (nach 24 Monaten zu erreichen) schon im ersten Projektjahr erreicht
- Mechanismus der CO₂-Hydrierung zu Acetalen evaluiert → Basis für gezielte Entwicklung neuer robuster und aktiver Katalysatoren

Weiteres Vorgehen

- Untersuchung des Reaktionsmechanismus (experimentell und per quantenchemischen Rechnungen) zur weiteren gezielten Optimierung der Katalysatoren (AK Trapp, AK Comba)
- Weitere Synthese neuer Katalysatoren und Testung (AK Hashmi, AK Trapp)
- Untersuchung weiterer Additive zur CO₂-Aktivierung wie molekulare Pinzetten (AK Trapp)
- Kinetische Untersuchungen (AK Trapp)
- Identifizierung robustes und recyclebares Kat-System (AK Trapp, AK Hashmi, hte)
- Weitere Optimierung der aktiven Katalysatoren, erste Recyclingversuche (hte)
- Identifikation des besten Solventes für ein Verfahren (hte, AK Comba)
- Basierend auf obigen Erkenntnissen Entwurf eines ersten Verfahrenskonzeptes und Bewertung (BASF)
- Life Cycle Analyse (BASF)

Danksagung

- hte:

Dr. Ivana Jevtovikj, Dr. Andreas Kuschel



- LMU:

Prof. Dr. Oliver Trapp, Dr. Alexander Siegle,
Max Seibicke, Max Siebert



- Universität Heidelberg:

Prof. Dr. Peter Comba, Dr. Tulika Gupta,
Dr. Velmurugan Gunasekaran
Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi, Dr. Kohei Sekine



CaRLa
Catalysis Research Laboratory

CaRLa – a laboratory
incorporated in the
University of Heidelberg
and supported by BASF



GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

BASF
We create chemistry



We create chemistry