

Moderne Katalysatoren zur Hydrierung von Kohlendioxid

Christopher Federsel, Ralf Jackstell und Matthias Beller*

Atmosphärenchemie · Homogene Katalyse ·
Hydrierungen · Kohlendioxid-Fixierung · Reduktionen

Das Gas Kohlendioxid (CO_2) ist mit ungefähr 300 Milliarden Tonnen die reichhaltigste Kohlenstoffquelle der Erdatmosphäre. Dort war es während der meisten geologischen Epochen als ein natürlicher Bestandteil in variablen Konzentrationen vorhanden.^[1] Es ist der primäre Rohstoff für die Biomasse-Erzeugung und damit für das Leben auf der Erde. Die CO_2 -Konzentration ist jedoch seit der industriellen Revolution von ca. 280 auf mehr als 380 ppm im Jahr 2009 erheblich angestiegen (Abbildung 1).^[2] Diese Zunahme ist

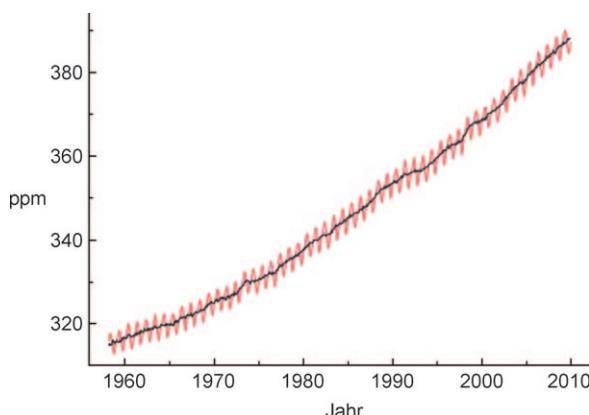


Abbildung 1. Entwicklung des atmosphärischen CO_2 in den letzten 50 Jahren. Atmosphärisches CO_2 am Mauna Lao Observatorium, Scripps Institution of Oceanography NOAA Earth System Research Laboratory (Januar 2010).

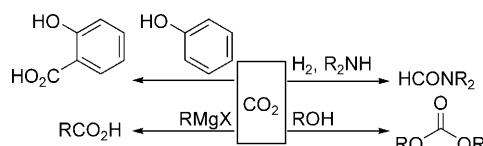
größtenteils der Verbrennung kohlenstoffreicher fossiler Brennstoffe – Kohle, Erdgas und Erdöl – zuzuschreiben, die gegenwärtig 80–85% der weltweiten Energiequellen ausmachen. Zweifellos wird diesen noch relativ kostengünstigen Energieträgern auch weiterhin, zumindest in den nächsten Jahrzehnten, eine große Rolle als Energiequelle zukommen. Daher ist mit einem weiteren stetigen Anstieg der CO_2 -Konzentration um 50–100% bis zum Jahr 2030 zu rechnen.^[3]

Die erhöhte Konzentration an Kohlendioxid trägt dazu bei, dass vermehrt Wärmestrahlung von der Erdoberfläche abgefangen wird (Treibhauseffekt). Ungeachtet zahlreicher Diskussionen gilt es als gesichert, dass hierin der Hauptgrund für die globale Erwärmung und letztlich für den Klimawandel liegt. Dementsprechend sind Politik und Wissenschaft sehr daran interessiert, einen weiteren Anstieg von Kohlendioxid zu vermeiden und seine Konzentration in der Atmosphäre zu senken.^[4] Nahe liegende Lösungen dieses Problems bestehen darin, die Effizienz der heute angewandten Technologien zu steigern und zu Energiequellen zu wechseln, die kein Kohlendioxid erzeugen, z.B. zur Sonnen- oder Windenergie. Leider wird die Umstellung auf alternative Energiequellen nur langsam gelingen. Damit alternative Energiequellen kommerziell interessant werden, sind neue Prozessentwicklungen notwendig, wie die effiziente Entfernung und Verwendung des CO_2 , das als Produkt der heutigen, auf fossilen Brennstoffen basierenden Industrie entsteht, sowie der Ersatz von Öl und Kohle durch das weniger kohlenstoffintensive Erdgas. Die Chemie (im Allgemeinen) und die Katalyse (im Besonderen) sind hier ein Schlüssel zum Erreichen dieser Ziele. Es ist allerdings offensichtlich, dass die Nutzung von Kohlendioxid zur Produktion chemischer Verbindungen das Problem des Treibhauseffekts nicht lösen kann. Gegenwärtig werden mehr als 110 Millionen Tonnen CO_2 zur Herstellung von Chemikalien verwendet – dies entspricht nur 1% der jährlichen, rein anthropogenen Abgabe (13000 Millionen Tonnen) von Kohlendioxid an die Atmosphäre. Dennoch ist die vermehrte Nutzung von CO_2 als Ausgangsstoff in der chemischen Industrie wünschenswert, da es eine ergiebige, billige und ungiftige Quelle für C_1 -Einheiten darstellt.

Momentan ist das giftigere Kohlenmonoxid (CO) der größte Konkurrent für Kohlendioxid als Rohstoff in zahlreichen industriellen Verfahren. Im Allgemeinen ist CO_2 weniger reaktiv als CO, weshalb die Verwendung von CO_2 einen höheren Energieaufwand erfordert.^[5] Dennoch setzt die Industrie ungefähr 105 Millionen Tonnen CO_2 in der Produktion von Harnstoff ein. Außerdem werden Salicylsäure (90000 Tonnen), cyclische Carbonate (80000 Tonnen) und Polypropylencarbonat (70000 Tonnen) im industriellen Maßstab hergestellt; darüber hinaus ist eine Reihe von Beispielen für die Anwendung von CO_2 in der organischen Synthese aus dem akademischen Bereich bekannt (Schema 1).^[1,6]

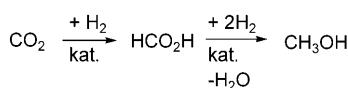
Unter Berücksichtigung der Thermodynamik sind Carbonate, Urethane und Harnstoff die aussichtsreichsten Pro-

[*] C. Federsel, Dr. R. Jackstell, Prof. Dr. M. Beller
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock (LIKAT)
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-1281-5000
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de
Homepage: <http://www.catalysis.de>



Schema 1. Repräsentative Beispiele für die Nutzung von CO_2 in der organischen Synthese.

ekte ausgehend von Kohlendioxid, weil kein zusätzlicher Reduktionsschritt notwendig ist; aber auch Formiate und insbesondere Methanol sind interessante chemische Folgeprodukte, wenn der erforderliche Wasserstoff oder die Reduktionsäquivalente aus erneuerbaren Energien erzeugt werden (z.B. Wasserstoff aus der Elektrolyse von Wasser, angetrieben durch Photovoltaik oder Windenergie; Schema 2).



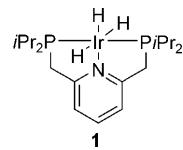
Schema 2. Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure und Methanol.

Jessop und Leitner haben das Gebiet der homogen katalysierten Hydrierung von Kohlendioxid in ausgezeichneten Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[7] Zu den seitdem erzielten Fortschritten gehören: die Entdeckung neuer, hochreaktiver Katalysatoren zur Herstellung von Ameisensäure und Formiaten, die direkte Reduktion von Kohlendioxid mit Silanen zu Methanol bei Umgebungsbedingungen^[8] und die Verwendung von Kohlendioxid als Wasserstoffspeichermaterial durch Kombination von Kohlendioxidhydrierung und selektivem Ameisensäureabbau einzusetzen.^[9]

In diesem Highlight stellen wir die neuesten Erfolge von Nozaki und Mitarbeitern bei der Reduktion von Kohlendioxid in Gegenwart von Iridiumkatalysatoren vor.^[10] Seit dem Beginn der 1990er wächst das Interesse an der katalytischen Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure, Alkylformiaten und Ameisensäureamiden, was in einer stetigen Verbesserung der Katalysatorproduktivität und -aktivität resultierte. Anders als heterogen katalysierte Reduktionen von Kohlendioxid^[11] verläuft die Hydrierung zu Ameisensäurederivaten in Gegenwart von metallorganischen Komplexen bei vergleichsweise niedriger Temperatur ($< 100^\circ\text{C}$) und zu-

weilen niedrigem Druck. Wie in Tabelle 1 gezeigt, wurden bei der Hydrierung von Kohlendioxid hohe Umsatzzahlen (TON) mithilfe von Rhodium-,^[12] Ruthenium- und Iridiumkatalysatoren erzielt.

Graf und Leitner setzten 1992 einen Katalysatorstandard mit einem Bericht über TON-Werte von bis zu 3400 durch den Einsatz verschiedener Rhodium-Phosphan-Komplexe bei Raumtemperatur und niedrigem H_2/CO_2 -Druck.^[13,14] Kurz darauf erzielten Noyori et al. Fortschritte, als sie Ru^{II}-Katalysatoren in überkritischem CO_2 (scCO_2) einsetzten und so einen TON-Wert von 7200 erreichten.^[16,17] Es wurde angenommen, dass die erhöhte Katalysatoreffizienz aus der Tatsache resultiert, dass H_2 besser mit scCO_2 mischbar ist als mit anderen, zuvor eingesetzten Lösungsmitteln. Später erzielten Jessop und Mitarbeiter TON-Werte bis zu 28500 und Umsatzfrequenzen (TOF) von bis zu $95\,000\text{ h}^{-1}$ bei Verwendung von $[\text{RuCl}_2(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_4]$, das in scCO_2 sehr gut löslich ist.^[18] Der nächste Meilenstein stammt aus dem Jahr 2007, als Himeda et al. über eine hervorragende Katalysatorproduktivität ($\text{TON} = 222\,000$) bei der Bildung von Ameisensäure in Gegenwart eines kationischen $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cp}^*]$ -Katalysators mit Phenanthrolin-Derivaten als Liganden berichteten.^[19] Einen bedeutenden Durchbruch bezüglich der Katalysatoreffizienz bei der Hydrierung von CO_2 erzielten zuletzt Nozaki und Mitarbeiter.^[10] Als aktiven Katalysator verwendeten sie einen definierten Trihydridoiridium-Pinzenkomplex



Schema 3. Der hochreaktive Iridium(III)-Pinzenkomplex **1** für die Hydrierung von CO_2 .

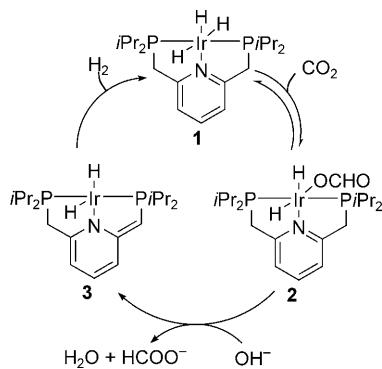
Diese Katalysatoreffizienz eröffnet neue Möglichkeiten für die industrielle Produktion von Ameisensäure und verwandten Formiaten. Ameisensäure selbst ist ein wichtiger chemischer Konservierungsstoff für das Winterfutter von Rindern und ein antibakterielles Mittel in der Geflügelindustrie.^[20] Zudem wird es zur Herstellung von Lösungsmitteln und Synthesebausteinen eingesetzt. Die jährliche Produktion ($> 500\,000$ -Tonnenmaßstab) beruht auf der basenkatalysierten Reaktion von Kohlenmonoxid mit Methanol und anschließender Hydrolyse. Der Vergleich der Hydrierung von Kohlendioxid mit diesem bewährten Weg macht deutlich,

Tabelle 1: Katalytische Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure.

Katalysatorvorstufe	Solvans	Additive	$p_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ [bar]	T [$^\circ\text{C}$]	t [h]	TON	TOF [h^{-1}]	Lit.
$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$	MeOH	$\text{PPh}_3 + \text{NEt}_3$	20/40	25	20	2700	125	[12]
$[\{\text{RhCl}(\text{cod})\}_2]$	DMSO	$\text{NEt}_3 + \text{dppb}$	20/20	RT	22	1150	52	[13]
$[\text{RhCl}(\text{tppts})_3]$	H_2O	NHMe_2	20/20	RT	12	3439	287	[14]
$[(\text{dcpb})\text{Rh}(\text{acac})]$	DMSO	NEt_3	20/20	RT	0.2	267	1335	[15]
$[\text{RuCl}_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4]$	scCO_2	$\text{NEt}_3 + \text{dppb}$	85/120	50	47	7200	150	[16]
$[\text{RuH}_2\{\text{P}(\text{CH}_3)_3\}_4]$	scCO_2	CH_3OH	80/120	50	0.5	2000	4000	[17]
$[\text{RuCl}_2(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_4]$	scCO_2	$\text{NEt}_3, \text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$	70/120	50	0.3	28500	95 000	[18]
$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{phen})\text{Cl}]\text{Cl}$	H_2O	KOH	30/30	120	48	222 000	33 000	[19]
$[\text{Ir}^{\text{III}}\text{PNP}]$	H_2O	KOH	30/30	120	48	3500000	73 000	[10]

dass Wasserstoff der kostenbestimmende Faktor beim zweiten Verfahren ist und das CO₂ beim ersten Verfahren. Abhängig vom zukünftigen Kohlendioxidpreis könnte damit die CO₂-Hydrierung konkurrenzfähig werden. Aus ökologischer Sicht sollte der erforderliche Wasserstoff ohne gleichzeitige Bildung von CO₂ produziert werden.^[21]

In Schema 4 ist der vorgeschlagene Katalysezyklus für die Hydrierung von CO₂ durch **1** gezeigt. Der resultierende Formiat-Komplex **2** reagiert mit Hydroxid und ergibt die



Schema 4. Vorgeschlagener Mechanismus für die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure.^[10]

Amidodihydridoiridium-Spezies **3**, die auch unabhängig durch Addition von CsOH·H₂O an den entsprechenden Chlorodihydridoiridium-Komplex hergestellt wurde. **3** wandelt sich in Gegenwart von molekularem Wasserstoff in **1** um, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird. Das verbesserte Katalyseverhalten dieser Art von Pinzettenspezies beruht auf einer starken Koordination zwischen dem Metallzentrum und dem dreizähnigen Liganden, was eine leichte Ablösung des Liganden vom Metallatom verhindert, und auf der interessanten Redoxchemie des Liganden, die auch bei anderen katalytischen Reaktionen zu beobachten war.^[22]

Welche Hindernisse sind bei der Hydrierung von Kohlendioxid noch zu überwinden? Mithilfe eines modularen Ansatzes ist es offensichtlich möglich, Nozakis Pinzettenspezies weiter zu optimieren.^[23] Entscheidender für praktische Anwendungen wird allerdings eine leistungsfähige Katalyse mit industriell verfügbaren, CO₂-angereicherten Rohstoffen sein, beispielsweise mit CO₂-Strömen direkt aus Kraftwerken oder industriellen Großanlagen. Voraussetzungen für derartige Anwendungen im industriellen Maßstab sind jedoch die Verfügbarkeit und der Einsatz von kostengünstigem „grünem“ Wasserstoff^[24] oder alternativen Reduktionsäquivalenten.

In Zukunft könnte es auch von Bedeutung sein, die effiziente Hydrierung von Carbonaten (CO₃²⁻) oder Bicarbonaten (HCO₃⁻)^[25] wegen deren einfacherer Verfügbarkeit und Handhabung genauer zu erforschen. Vom wissenschaftlichen Standpunkt ist die effiziente Katalyse mit Komplexen preiswerter, biologisch relevanter Metalle, z.B. mit Eisenkomplexen, eine interessante Aufgabe. Nicht zuletzt ist auch die Entwicklung energieeffizienterer Reduktionsverfahren von

Kohlendioxid – oder wahrscheinlicher von CO₂-angereicherten Synthesegasmischungen (CO/H₂) – zu Methanol bei niedriger Temperatur oder mit sichtbarem Licht von besonderer Bedeutung für Industrie und Gesellschaft. Wir sind davon überzeugt, dass die metallorganische Katalyse dazu beitragen wird, Lösungen für diese zentralen Probleme zu entwickeln.

Eingegangen am 29. Januar 2010
Online veröffentlicht am 27. Juli 2010

- [1] Übersichten zu CO₂: a) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; b) M. Maroto-Valer, *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Granta Park, Cambridge, **2009**; c) G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2009**, *148*, 191–205; d) D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2095; e) *Carbon Dioxide as a Source of Carbon* (Hrsg.: M. Aresta, G. Forti), Kluwer, Dordrecht, **1987**; f) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**.
- [2] P. Tans, NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends).
- [3] Department of Energy (US), International Energy Agency Report, 0484, **2008**.
- [4] a) J. Tollefson, *Nature* **2009**, DOI: 10.1038/news.2009.1125; b) J. Tollefson, *Nature* **2009**, DOI: 10.1038/news.2009.1156; c) J. Tollefson, *Nature* **2009**, *462*, 966–967.
- [5] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [6] Carbon Dioxide Recovery and Utilization (zusammenfassender Bericht des EU-Projekts BRITE-EURAM 1998 BBRT-CT98-5089) (Hrsg.: M. Aresta), **2003**, S. 407.
- [7] a) P. G. Jessop in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 489–511; b) P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425–2442; c) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272; d) W. Leitner, *Angew. Chem. 1995*, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221.
- [8] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3372–3375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322–3325.
- [9] Übersichtsartikel: a) C. T. Johnson, M. Morris, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 81–88; b) S. Enthaler, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 801–804; c) F. Joó, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 805–808; Beispiele: d) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4026–4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965; e) C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4030–4032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966–3968; f) S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Stuenobu, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 827–834; g) A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751–758; h) H. Junge, A. Boddien, F. Capitta, B. Loges, J. R. Noyes, S. Gladiali, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1603–1606; i) C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3752–3760; j) R. Williams, R. S. Crandall, A. Bloom, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 381–383; k) M. Halmann, M. Ulman, B. Aurian-Blajeni, *Solar Energy* **1983**, *31*, 429–431; l) B. Zaidman, H. Wiener, Y. Sasson, *Int. J. Hydrogen Energy* **1986**, *11*, 341–347.
- [10] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.
- [11] Beispiele für heterogen katalysierte Reduktionen von Kohlendioxid: a) A. Kruse, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 23–32; b) U. Kestel, G. Fröhlich, D. Borgmann, G. Wedler, *Chem. Eng. Technol.* **1994**, *17*, 390–396; c) A. Baiker, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 751–762; d) H. Sakurai, M. Haruta, *Appl. Catal. A* **1995**, *127*, 93–105.

- [12] N. N. Ezhova, N. V. Kolesnichenko, A. V. Bulygin, E. V. Slivinskii, S. Han, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2002**, *51*, 2165–2169.
- [13] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 623–624.
- [14] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1465–1466.
- [15] K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus, R. Fornika, H. Görls, M. Kessler, C. Krüger, W. Leitner, F. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 755–764.
- [16] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, *368*, 231–233.
- [17] a) P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344–355; neuere Arbeiten zu Ru-Katalysatoren: b) A. Urakawa, F. Jutz, G. Laurenczy, A. Baiker, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3886–3899.
- [18] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C. C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7963–7971.
- [19] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, *26*, 702–712.
- [20] W. Reutemann, H. Kieczka „Formic Acid“ in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [21] Gegenwärtig stammen 4% des industriell hergestellten Wasserstoffs aus der Elektrolyse von Wasser. Die Kombination dieser Elektrolyse mit erneuerbaren Energien ermöglicht die Produktion von so genanntem „grünem Wasserstoff“. Andere Wasserstoffherstellungsverfahren wie etwa Kohlevergasung und Dampfreformierung erzeugen Wasserstoff und Kohlendioxid.
- [22] a) S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartzburg, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74–77; b) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840–10841; c) C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790–792; d) E. Ben-Ari, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15390–15391; e) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1131–1133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113–1115; f) C. Gunanathan, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3146–3147.
- [23] Übersichten zu Pinzettenkomplexen: a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866–3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750–3781; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792; c) *The Chemistry of Pincer Compounds* (Hrsg.: D. Morales-Morales, C. M. Jensen), Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [24] „Grüner Wasserstoff“ ist hier als Wasserstoff definiert, dessen Herstellung nicht mit der Erzeugung von Kohlendioxid einhergeht.
- [25] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 59–67.