



forschen.  
vernetzen.  
anwenden.

# Innovationsreport 2021

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 19658 N

## „FormicFuel“: Immobilisierung eines selektiven heterogenen Katalysators für die kontinuierliche Ameisensäurezersetzung zum direkten Betrieb einer Brennstoffzelle

**Laufzeit:**

01.01.2018 – 30.06.2021

**Beteiligte Forschungsstelle(n):**

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH  
Duisburg

RWTH Aachen  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie

**iuta.de**

# Schlussbericht vom 18.01.2022

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 19658 N

## Thema

„FormicFuel“: Immobilisierung eines selektiven heterogenen Katalysators für die kontinuierliche Ameisensäurezersetzung zum direkten Betrieb einer Brennstoffzelle

## Berichtszeitraum

01.01.2018 bis 30.06.2021

## Forschungsvereinigung

Umweltechnik

## Forschungseinrichtung(en)

1 Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT), Duisburg

2 Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen University

Gefördert durch:

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzfassung.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Ausgangslage und Zielsetzung.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Erzielte Forschungsergebnisse .....</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen (ZBT/RWTH) .....</b>	<b>25</b>
<b>5</b>	<b>Verwendung der Zuwendung (ZBT / INP).....</b>	<b>28</b>
<b>6</b>	<b>Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der im Projekt erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU .....</b>	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft (ZBT/INP).....</b>	<b>30</b>
7.1	Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit.....	30
7.2	Geplanter Ergebnistransfer nach Abschluss des Vorhabens.....	33
7.3	Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts in die Wirtschaft .....	35
<b>8</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>36</b>
<b>9</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>37</b>

## 1 Kurzfassung

Ziel dieses Projektes ist es, die Vorteile eines selektiven heterogenen Katalysators für die Ameisensäurezersetzung vollständig ausspielen zu können und die Prozessführung zu vereinfachen, in dem der Katalysator als stationäre Phase gebunden wird. Zunächst sollte im Rahmen des Projektes die Standfestigkeit der Ru@PolyPPh<sub>3</sub>-Katalysatoren in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel über eine längere Versuchszeit detailliert untersucht werden, um das beste Katalysatorsystem für die weiteren Versuche zu identifizieren. Hinsichtlich einer Optimierung dieser Standfestigkeit wurden insbesondere phosphinbasierte Polymere, kovalente Triazin-Netzwerke und weitere funktionalisierte Polymere als Träger von aktiven Ir- oder Ru-Zentren vorab als potentielle Trägermaterialien identifiziert. Der Einsatz dieser Materialien war insbesondere in Kombination mit Mikro-Brennstoffzellen angedacht und hierbei sollte durch die gute Selektivität der heterogenen Katalysatoren eine direkte Kopplung von NT-PEM-Brennstoffzelle mit der Ameisensäurezersetzung ermöglichen. Im Detail war hierfür die Verwendung eines Mikro-Reaktors vorgesehen, um die eine Bedarfsgerechte Wasserstofferzeugung für Mikro-brennstoffzellen zu ermöglichen.

**Die Ziele des Vorhabens wurden teilweise erreicht.**

## 2 Ausgangslage und Zielsetzung

Zur flächendeckenden Verbreitung von Brennstoffzellen für mobile Verbraucher fehlt meistens ein sicherer, geeigneter und kompakter Wasserstoffspeicher. Wasserstoffdruckgasflaschen können mit ca. 1900 Wh/l ausreichend Brennstoff speichern, lassen sich aber aufgrund der aufwendigen Technik und der hohen Sicherheitsanforderung nur für größere mobile Anwendungen wie Automobile sicher anwenden. Verbessert und anwendbar für kleinere Systeme wird dieses Konzept der direkten Wasserstoffspeicherung durch geeignete Speichermaterialien, wie Metallhydride. Diese besitzen mit 900 Wh/l allerdings immer noch eine zu geringe Energiedichte im Vergleich zu etablierten Li-Ionen Akkumulatoren. Es können lediglich 3 wt.% Wasserstoff gebunden werden, die gravimetrische Energiedichte ist daher niedrig. Geeignete flüssige Treibstoffe besitzen dagegen eine hohe Energiedichte und lassen sich einfach handhaben. Weit verbreitet ist die Verwendung von Methanol (4400 Wh/l) als direkter Energielieferant für Brennstoffzellen oder als Wasserstofflieferant in einem vorgeschalteten Reformier zum Betrieb einer klassischen Wasserstoff-Brennstoffzelle. Hinsichtlich des niedrigen Wirkungsgrads, hoher nötiger Platinbeladungen und der starken Temperaturabhängigkeit der Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) konnten in den letzten Jahren keine Weiterentwicklung erzielt werden. So wurde die Entwicklung des vorgeschalteten Steam-Reformers sinnvoll.<sup>[1],[2]</sup> Dies bringt aber weitere Herausforderungen wie die Notwendigkeit, Wasser für die Umsetzung von Methanol zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> zusätzlich bzw. als Gemisch dosieren zu müssen. Im optimalen Fall kann dieses Wasser zwar rezykliert werden, erhöht allerdings die Komplexität und verringert damit die volumetrische Energiedichte des Gesamtsystems. Die Erzeugung von Wasserstoff aus Ameisensäure (HCOOH) erfolgt über eine Zersetzungsreaktion ohne Wasser, was eine vereinfachte Prozessführung ermöglicht und vor allem bei niedrigeren Temperaturen von < 160 °C abläuft. Die Energiedichte von Ameisensäure beträgt 2104 Wh/l, unter Berücksichtigung des nötigen Wassers für die Methanol-Reformierung ist diese jedoch vergleichbar zur Wasserstoffspeicherung mittels Methanol (2200 Wh/l). Die Verwendung von Ameisensäure wurde bereits als Verfahren zur dezentralen Wasserstoffherzeugung identifiziert, wobei Ameisensäure genauso wie Methanol regenerativ entweder aus Biomasse oder CO<sub>2</sub>-Hydrierung hergestellt werden kann.<sup>[3]-[8]</sup> Bislang wurde die Zersetzung von Ameisensäure meist homogen katalysiert <sup>[4],[9]-[14]</sup> aber es sind auch heterogene Systeme bekannt.<sup>[4],[10],[15]-[19]</sup> In Kombination mit einer Brennstoffzelle wurde bereits ein homogenes System bestehend aus einem Ruthenium-Katalysator in Kombination mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) als Ligand und Aminen zur Steigerung der Selektivität bzw. Aktivität entwickelt, untersucht und erfolgreich betrieben <sup>[20]</sup>. Jedoch war für eine wirtschaftliche Umsetzung der unkontrollierbare Austrag von toxischen Aminen ein Hindernis. Bisher bekannte, vergleichbare heterogene Katalysatoren, die ohne Amin betrieben werden können, waren zu wenig selektiv, sodass zu viel CO für den direkten Betrieb von PEM-Brennstoffzellen gebildet wurde.

Die entwickelte Katalysatoren, die aus stabilisierten Ir- oder Ru-Zentren in funktionalen Polymeren bestehen, können die Vorteile der homogenen Systeme in ein heterogenes System übertragen <sup>[21],[22]</sup>. Neben einer deutlich höheren Aktivität im Vergleich zu anderen heterogenen Systemen können diese neuen Systeme durch die selektivitätssteigernden Eigenschaften der stabilisierenden Phosphin- und Bipyridin-Zentren die Ameisensäure selektiv umsetzen. Die am Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie an der RWTH Aachen erarbeiteten Ergebnisse erzielten unter Verwendung eines Polytriphenylphosphin-Materials (PolyPPh<sub>3</sub>) mit

darin gebundenen Ruthenium-Spezies eine hohe Aktivität und H<sub>2</sub>-Selektivität. Die Struktur dieses Polymers stellt eine Analogie zum homogenen dppe-Komplex dar, wodurch eine gute Selektivität zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> erreicht wird und nur 13 ppm CO bei 160°C gebildet werden und ein direkter Produktgasstrom in eine Brennstoffzelle ermöglicht wird. Möglich wird dies, da es sich bei dem Katalysator um eine neuere Klasse von immobilisierten Katalysatoren handelt, bei denen Koordinationsstellen im Polymer vorhanden sind und die aktiven Metallzentren stabilisieren können. So können die Vorteile der hier eingesetzten Phosphin-Zentren genutzt werden, während die Nachteile eines entsprechenden homogenen Systems, wie deren Giftigkeit und schlechte Wiederverwendbarkeit, vermieden werden. Diese Vorteile konnten bis jetzt im Labormaßstab untersucht werden und verdeutlichen das Potential dieses Katalysatorkonzeptes. Für die weitere Verwendung und den Einsatz in größeren Systemen, ist es jedoch notwendig das feine Katalysatorpulver auf einem in kontinuierlichen Prozessen besser einzusetzenden Träger zu immobilisieren. Würde es direkt eingesetzt, käme es zu einem großen Druckabfall an diesem Katalysatorbett und eine definierte Durchströmung des Bettes wäre nicht mehr gegeben. Für dieses polymere Katalysatorsystem lassen sich allerdings die bisher gängigen Techniken für die Herstellung größerer Formkörper als heterogener Katalysator, wie das Aufbringen einer Precursor-Lösung auf Formkörper mit anschließender Kalzinierung bzw. Aktivierung, nicht anwenden. Dies macht die Entwicklung weiterer Immobilisierungstechniken, wie in diesem Antrag vorgesehen, erforderlich.

Neben der stofflichen Verwendung des Produktgasstroms kann zwischen Zersetzungsreaktor und Brennstoffzelle zur Steigerung der Energieeffizienz ein Wärmeaustausch realisiert werden, um den Wirkungsgrad des gesamten Systems zu steigern. Umweltpolitisch betrachtet ist Ameisensäure ein vielversprechender Ausgangsstoff für die energetische Verwendung, da sie aus biogenen Quellen hergestellt werden kann und das während der Reaktion gebildete CO<sub>2</sub> somit regenerativ gebunden wurde. Eine mögliche Quelle für regenerativ hergestellte Ameisensäure ist die Herstellung aus biologischen Abfällen nach dem OxFA-Prozess, bei dem Stärke unter Sauerstoffzugabe von Oxidationskatalysatoren (Heteropolysäuren) zu Ameisensäure umgesetzt wird <sup>[23],[24]</sup>. Auf diese Weise hergestellte Ameisensäure steht nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion, da es sich um einen Biotreibstoff der 2. Generation handelt und somit natürlich auch ohne Erdöl hergestellt werden kann. Auch für eine regenerative Herstellung von chemischen Produkten werden Bio-Raffinerien relevant, wobei Lävulinsäure eine wichtige Rolle als Plattformchemikalie auf dem Weg zu weiteren Produkten zugesprochen wird <sup>[25]</sup>. Bei der Herstellung von Lävulinsäure nach dem Biofine-Prozess fällt Ameisensäure als Koppelprodukt an und ließe sich durch die in diesem Antrag beschriebene Vorgehensweise energetisch sinnvoll nutzen <sup>[26]</sup>.

Da Ameisensäure korrosiv wirkt, muss es durch eine geeignete Verpackung sicher von der Umwelt abgeschlossen werden und alle kontaktierten Bauteile korrosionsstabil ausgelegt werden. Abgesehen von den ätzenden Eigenschaften ist Ameisensäure dagegen für den Menschen als unter 90 % konzentrierter wässriger Lösung nicht nachhaltig schädlich, da sie im Gegensatz zu Methanol keine akute Toxizität besitzt (Quelle: Gefahrstoffdatenbank der Länder). Konzentrierte Ameisensäure wäre dagegen ähnlich toxisch. Die Verwendung einer verdünnten Lösung soll untersucht werden, vor allem um ggf. ausgetragenes Wasser des Reaktivkreislaufs zu ersetzen.

In diesem Forschungsvorhaben soll erstmalig ein System zur kontinuierlichen Ameisensäurezersetzung entwickelt werden, das auf der Grundlage metallbasierter Katalysatoren arbeitet,

die immobilisiert auf funktionalisierten Materialien sind. Mit dem durch die heterogene Katalyse gewonnenen Wasserstoff soll eine Brennstoffzelle direkt ohne zusätzliche Oxidationsstufe mit dem benötigten Brenngas beliefert werden können.

Die Gesamtziele des Vorhabens sind:

- Entwicklung neuartiger selektiver und langzeitstabiler heterogener Katalysatoren für die Ameisensäurezersetzung.
- Untersuchung der Langzeitstabilität in kontinuierlicher Betriebsweise
- Skalierung der herstellungsweise auf einen anwendungsnahen Maßstab
- Konstruktion und Aufbau eines geeigneten Mikro-Reaktors
- Trägerung der Katalysatoren in einem Mikro-Reaktor
- Kontinuierlicher Betrieb des Mikro-Reaktors zur Ameisensäurezersetzung und H<sub>2</sub>-Herstellung.
- Kombiniertes Betrieb der Ameisensäurezersetzung mit einer Mikro-Brennstoffzelle

Nach dem erfolgreichen Abschluss des Vorhabens soll ein Funktionsmuster des neuen dieser neuartigen MEA für den Einsatz in der AEM-WE zur Verfügung stehen, welche zahlreiche Vorteile gegenüber herkömmlichen MEA aufweist. Dazu zählen neben einer stark vereinfachten und kostenreduzierten Methode für die Herstellung auch eine reduzierte Katalysatorbeladung ohne Edelmetalleinsatz, eine bessere Handhabbarkeit der Einheit durch erhöhte mechanische Stabilität, sowie eine verringerte Querdiffusionsrate des erzeugten Wasserstoffs. Diese Technologie bietet die Aussicht, aktive Zellflächen von bis zu 600 cm<sup>2</sup> zu erreichen und somit das Potenzial, zukünftig Leistungswerte im dreistelligen kW-Bereich zu realisieren.

Die Arbeiten wurden in diesem Projekt durch das Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (Forschungsstelle 1) und Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie der RWTH Aachen (Forschungsstelle 2) durchgeführt. Die Zuordnung der Arbeiten und die Interaktionen sind in Abb. 1 dargestellt.



### 3 Erzielte Forschungsergebnisse

#### *AP1: Erstellung eines Lasten- und Pflichtenheftes für die Systemauslegung (RWTH, ZBT)*

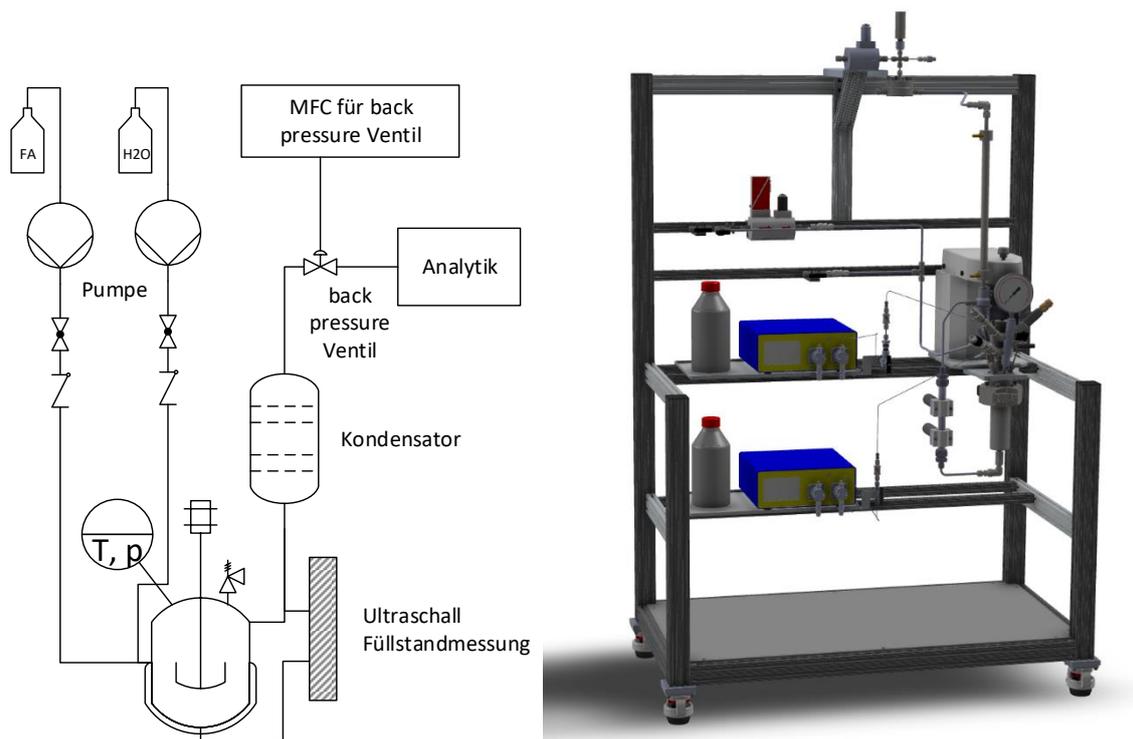
Ziel dieses Projektes ist es eine ausreichende Wasserstoffversorgung für eine 10 W Brennstoffzelle durch katalytische Zersetzung von Ameisensäure zu gewährleisten. Für den Betrieb sind ca. 150 mL Wasserstoff pro Minute notwendig, der sich durch 0.1 mL Ameisensäure pro Minute herstellen ließe. Wichtig ist hierbei um einen direkten Betrieb zu ermöglichen, dass die CO-Konzentration 15 ppm nicht übersteigt. Durch den Einsatz bzw. vorherige Identifizierung eines ausreichend selektiven Katalysator-Materials könnte dies gewährleistet werden, wie es in vor dem Projektbeginn durchgeführten Batch-Versuchen mit Ru@pDPPE möglich war. Dieser Katalysator sollte über eine Standzeit von mindestens 1.000 h unter normaler Benutzung ausreichend aktiv bleiben. Für die Auslegung des Mikro-Reaktors ist die notwendige Katalysatormasse eine notwendige Größe für die Bestimmung der Katalysatorbettgröße. Bei einer Metallbeladung von 5 wt.% und einer Katalysatorumsetzungsrate von 22.900 1/h würden bereits 17 mg beladenes Polymer für die Wasserstofferzeugung ausreichen. Um eine thermische Kopplung zwischen Brennstoffzelle und Wasserstofferzeugung zu erreichen, wäre für die Zersetzung eine geringe Temperatur als den bisher eingesetzten 180 °C von Nöten damit diese Zersetzung bereits durch die thermische Energie einer Brennstoffzelle (80 °C) betrieben werden kann

#### *AP2: Aufbau eines Teststandes zur kontinuierlichen Ameisensäurezersetzung mit kontinuierlichem Rührkessel und Online-Analytik (RWTH)*

Es wurde ein kontinuierlicher Rührkesselreaktor, (CSTR) (Abb. 1) für die Zersetzung von Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> und Wasserstoff, konzipiert und beschafft. Wegen der korrosiven Eigenschaften von Ameisensäure wurden die benetzten Abschnitte des Systems aus Hastelloy oder ähnlichen korrosionsbeständigen Legierungen gefertigt. Das System enthält folgende Elemente:

- a) zwei HPLC-Pumpen der Firma Fink Chem (bis 10mL/min) für das Fördern von Wasser (Edelstahl) und wässriger Ameisensäure (Hastelloy 2.4610) mit Förderdrücken bis mindestens 150 bar.
- b) ein 100 mL Rührkessel Reaktor der Firma Parr (Alloy C-276, Design Druck 200 bar, Design Temperatur 350°C) ausgestattet mit Druck und Temperatur Aufnahme, ein Magnet getriebener Impeller und eine Öffnung im Boden für Füllstandkontrolle.
- c) eine Bypass Leitung zur Füllstandkontrolle. Der Füllstandbereich wird ermittelt durch zwei Ultraschall-Sensoren der Firma Sonotec.
- d) ein Kondensator (Alloy C-276)
- e) 1xMFC zur Dosierung von Wasserstoff in einem Förderbereich von 0,5-20mL/min und der Möglichkeit zur Förderung bis zu einem Druck von 200 bar.
- f) ein Equilibar Back Pressure Regulator (Edelstahl T 316) regelbar zwischen 0 – 200 bar mit MFC zur Druckreglung.
- g) Ein fahrbarer Stand aus Aluminiumprofilen und sämtliche Sicherheitsvorkehrungen wie z.B. Rückschlagventile, Berstscheibe etc.

Alle Sensoren und elektrische Komponenten haben analoge bzw. digitale Schnittstellen, sind manuell steuerbar und bieten die Möglichkeit, automatisiert zu werden.



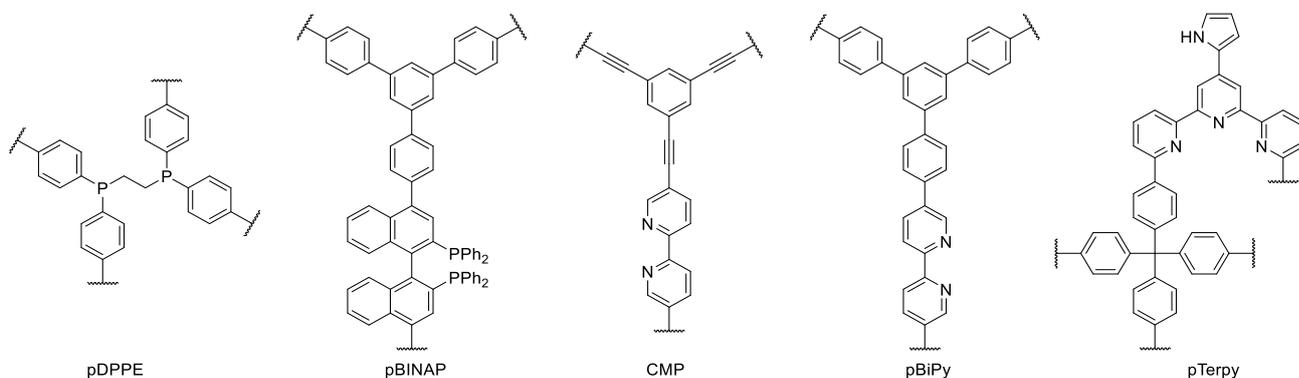
**Abb. 2** Fließschema (links) und 3D Entwurf (rechts) der kontinuierlicher Rührkesselreaktor.

Zur Steuerung des Versuchsaufbaus wurde eine LabVIEW-Programmierung erstellt und der Aufbau für Versuche in AP3 eingesetzt. Durch den Einsatz pulverförmiger Katalysatormaterialien kam es insbesondere für kontinuierlich betriebene Versuche zu Herausforderungen bei der Niveauregulierung des Füllstands im Reaktor. Das feine Katalysatormaterial verstopfte die eingesetzten Sinterfritten und so verzögerte sich die Niveaubestimmung und es konnte nicht mit ausreichender Reaktionszeit darauf geregelt werden. Dies wurde durch eine direkte Betriebsweise ohne Fritten behoben, was jedoch das nichtgerührte Tot-Volumen des Reaktors vergrößerte.

### **AP3: Identifikation des optimalen Katalysatorsystems mit hoher Stabilität und H<sub>2</sub>-Selektivität durch Langzeitversuche, Kinetik-Studien und Strukturuntersuchungen (RWTH)**

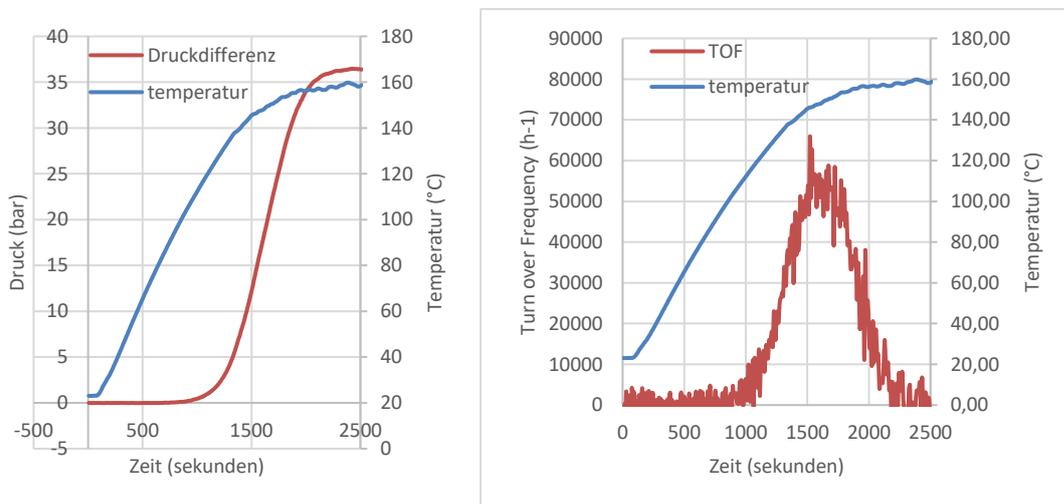
Abb. 3 zeigt die Polymere, die zunächst im Projekt synthetisiert und getestet wurden. pDPPE, das polymere Analogon von 1,2(diphenylphosphino)ethan, wird synthetisiert mittels Organolithium- und Phosphorchloridintermediaten. Die Aktivität des RuCl<sub>2</sub>(cymene) beladenen Materials ähnelt in der Aktivität der entsprechende homogenen Komplexe (siehe Palkovits et al. *Angew. Chem.* **2016**, 128(18) 5687- 5691). Obwohl relativ günstige Edukte und keine sonstigen katalytisch aktive Metalle bei der Synthese von pDPPE verwendet werden, ist eine Aufskalierung dieser Synthese nicht einfach möglich. Auch das Ir-beladene bipyridin-basierte CMP (conjugated microporous polymer) zeigt sehr hohe Aktivitäten, welche der Aktivität der homogenen Analoga ähneln (Siehe Palkovits et al. *ACS Catalysis*, **2017**, 7(12), 8413-8419). Die CMP-Polymere werden mittels Pd-katalysierte Sonogashira Kupplung synthetisiert. Diese Synthese-Route lässt sich relative leicht skalieren, hat aber als Nachteil das Verunreinigungen sowie Pd(0) während der Synthese im Polymer eingelagert werden. Diese Verunreinigungen führen zur erhöhten Produktion von CO und müssen

dementsprechend entfernt werden. Hinzu kommt, dass die Acetylen-Gruppen relativ empfindlich sind und von Ir hydriert werden. Deswegen wurde eine neue Synthese Prozedur entwickelt, um diese Probleme zu umgehen. Zwei neue Polymere, nämlich rac-pBINAP (das polymere Analogon von 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) und pBiPy wurden über die verbesserte Route synthetisiert. Beide Polymere enthalten nur aromatische Einheiten und werden über eine Pd-katalysierte Suzuki Kuppelung vernetzt. Nach Polymerisation werden die Polymere mit HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt um Pd-Reste quantitativ zu entfernen.



**Abb. 3: Chemische Strukturen der verwendeten Polymere.**

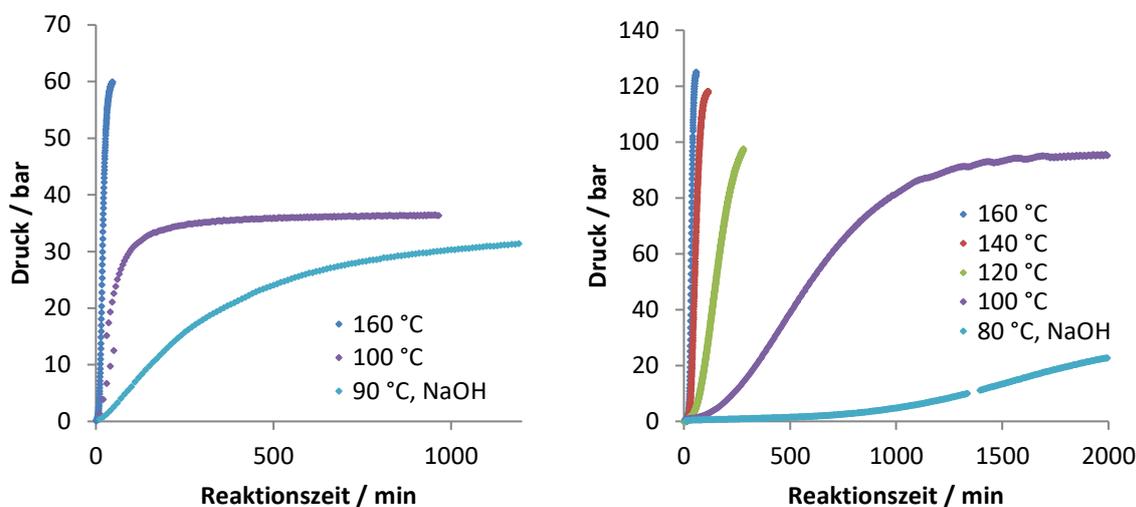
Als erstes Beispiel zeigt Abb. 3 die Ergebnisse der Ru@pBINAP katalysierten diskontinuierlichen Ameisensäure Zersetzung bei 160°C. Ähnlich wie bei Ru@pDPPE ist die Reaktion innerhalb von einer halben Stunde vollständig abgelaufen. Interessanterweise zeigt Ru@pBINAP eine fast doppelt so hohe Aktivität als Ru@pDPPE (TOF 26000 h<sup>-1</sup>) unter gleichen Bedingungen. Auch pBiPy hat schon höhere Aktivitäten gezeigt als Ir@CMP.



**Abb. 4: Ergebnisse der diskontinuierlichen Ameisensäure Zersetzung über Ru@pBINAP.**

Um Meilenstein 1 (Identifikation eines bei 80°C aktiven heterogenen Katalysators) zu erreichen, wurde für alle Katalysatoren ein Temperaturscreening durchgeführt. In Abb. 5 sind die Ergebnisse der diskontinuierlichen Ameisensäurezersetzung mit Ru/pBinap und Ir/pBipy gezeigt. Beim Senken der Temperatur nehmen die TOFs stark ab und bei 100 °C bleiben jeweils noch 1600 h<sup>-1</sup> für Ru/pBinap und 1200 h<sup>-1</sup> für Ir/pBipy übrig. Die Selektivität bleibt unverändert gut. Eine weitere Verringerung der Temperatur führt zu noch niedrigeren TOFs, es ist jedoch bekannt, dass die Zugabe von Base die Reaktion verbessern kann. Nach Zugabe

von 30 mol% NaOH (bezogen auf Ameisensäure) bleiben jeweils noch TOF von  $700 \text{ h}^{-1}$  bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  für Ru/pBinap und  $400 \text{ h}^{-1}$  bei  $80^\circ\text{C}$  für Ir/pBipy. Obwohl diese Aktivitäten relativ gering sind, wurde nichtsdestotrotz Meilenstein 1 erreicht.



**Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Diskontinuierliche Ameisensäurezersetzung über Ru/pBinap (links) und Ir/pBipy (rechts). (Bedingungen: 20 mg Katalysator, 10 gew% Ameisensäure, evt. 30 mol% NaOH).**

Nachdem die Automatisierung des kontinuierlichen Rührkesselreaktors abgeschlossen war wurden Langzeitversuche durchgeführt. Leider stellte sich zunächst bei der Durchführung der Versuche heraus, dass der Flüssigkeitsstrom durch die Fritte (die dazu dient, den Katalysator am Eintritt in das Steigrohr zu hindern) so gering ist und, dass es sehr lange dauert, bis die Flüssigkeitsspiegel ein Gleichgewicht erreichen. Dies führte dazu, dass der Reaktor während des Experiments zu voll gefüllt wurde und das Experiment abgebrochen werden musste. Eine Fritte mit einer größeren Porengröße konnte ebenfalls nicht verwendet werden, da die Katalysatorpulver durch sie hindurchgehen würden. Da auf Grund der geringeren Dichte der Polymermaterialien im Vergleich zum wässrigen Medium davon auszugehen ist, dass sich diese in der oberen Phase des Rührkessels lokalisieren, wurden die Langzeitversuche dennoch ohne Filterplatte durchgeführt. In Abb. 6 ist beispielhaft ein Langzeitversuch für ein Ru@pDPPE Katalysator mit Temperaturprofil zur Bestimmung der TOFs bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Durch Berechnen des mittleren Ameisensäureverbrauches über die Reaktionszeit in einem Temperaturregime kann durch Einbezug der Metallmenge im Katalysator die TOF in jedem Bereich angenähert werden (Tabelle 1). Da die Zudosierung der Ameisensäure jedoch zum Teil sprunghaft erfolgt ist und nicht sichergestellt werden kann, dass die Ameisensäure zu diesem Zeitpunkt vollständig verbraucht wurde, sind die erhaltenen mittleren TOFs nur Annäherungen.

**Tabelle 1: Zeitgemittelte TONs und TOFs für die Verschiedenen Temperaturregimes während des Langzeitversuchs mit Ru@pDPPE.**

Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	Reaktionszeit [h]	Mittlere TON [mol mol $^{-1}$ ]	Zeitgemittelte TOF [mol mol $^{-1}$ h $^{-1}$ ]
140	4,7	18900	4040
120	22,0	121000	5500
100	25,5	860	34
140	17,7	68300	3900

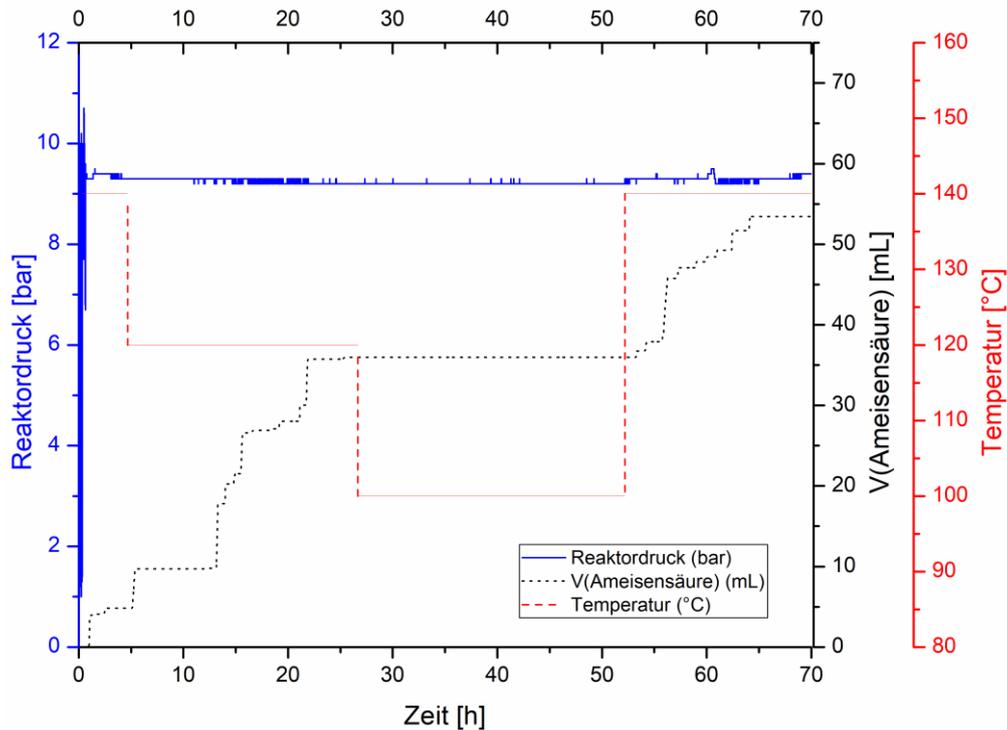


Abb. 6: Reaktordruck, Temperatur und zudosiertes Volumen der konzentrierten Ameisensäure während eines Langzeitversuches mit Ru@pDPPE (68,5 mg Katalysator, 1 gew.% Ru, 10 gew.% Ameisensäure).

Ebenso wurde für ein Ru@BINAP-Katalysatorsystem verfahren (

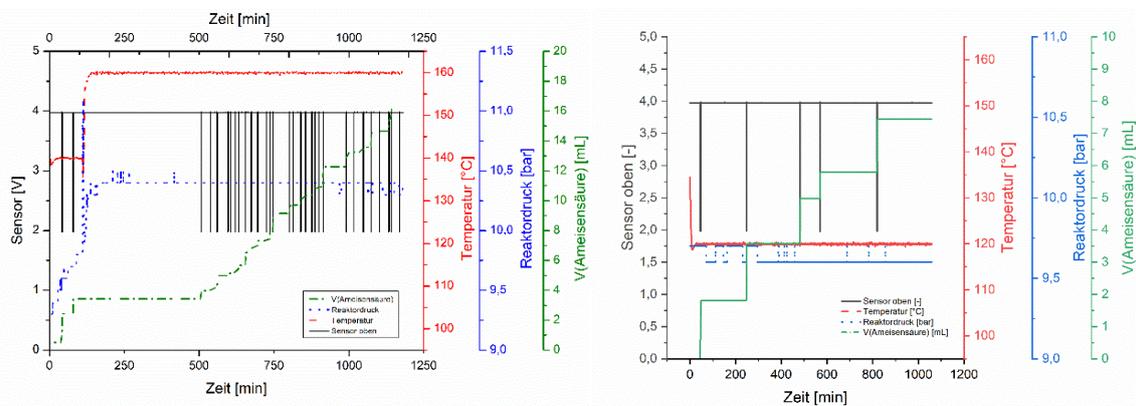
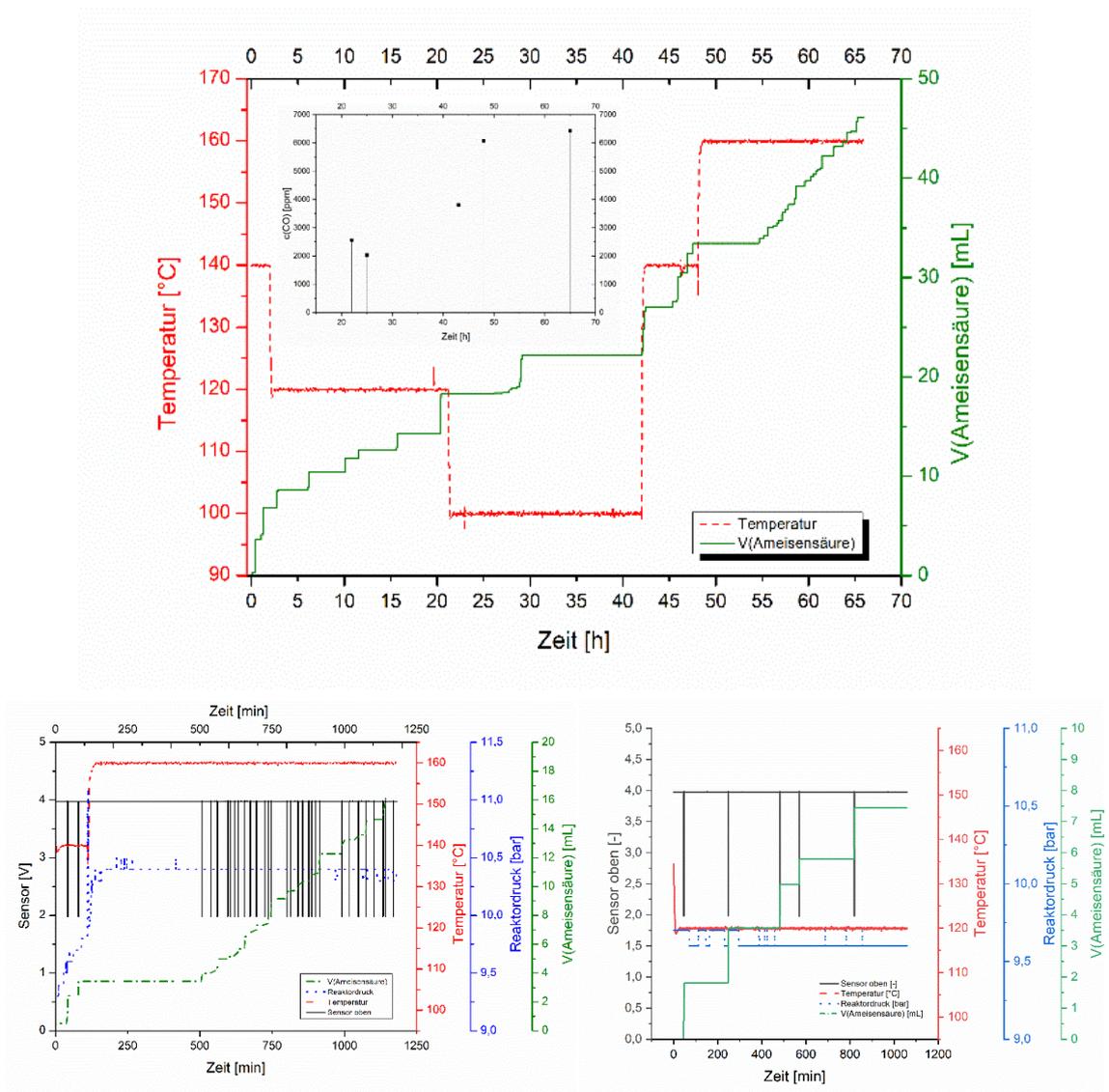


Abb. 7). Weiterhin wurden während der Reaktion Proben der gebildeten Gasphase gesammelt und mittels GC analysiert. Analog wurden die zeitgemittelten TONs und TOFs für den Ru@pBINAP Katalysator bestimmt (Tabelle 2). Auch hier sind die erhaltenen Werte auf Grund des sprunghaften Charakters der Zudosierung nur Näherungen. Durch den Einsatz des kontinuierlichen Reaktors sind die Aktivitäten gegenüber denen im Batch-Versuchen beobachteten TOFs signifikant reduziert. Ein Beispiel ist die TOF bei 120°C, welche von 15800 mol mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> im Batchversuch während des kontinuierlichen Betriebs auf 8000 mol mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> sank. Durch erneutes Anfahren von Temperaturpunkten während des kontinuierlichen Versuches konnte die Deaktivierung des Katalysators beobachtet werden. Am Beispiel von 140°C ist dies für den Ru@pBINAP Katalysator geschehen. Dabei konnte eine Reduktion der TOF von 69 000 mol mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> zu Beginn der Reaktion auf 27 100 mol mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> nach 42 h beobachtet werden. Für alle einzelnen Temperaturregimes wurde die TON kalkuliert und diese über den ganzen Versuch summiert um die TON des Materials auf 614 600 zu bestimmen. Ein

Vergleich mit der über den Füllstand des Vorratsbehälters gravimetrisch bestimmten TON von 619 000 zeigt, dass die von den Pumpen aufgenommenen Volumenströme eine Abweichung von 0,72% zeigen.

Die sensorgesteuerte Zudosierung der Ameisensäure wurde, wie in

Abb. 7 zu erkennen über die Automatisierung erfasst. Das Zupumpen der Ameisensäure erfolgte ausschließlich nach Signalgebung des oberen Füllstandssensors und endete nach Erreichen des Soll-Füllstandes. Abhängig von der Temperatur der Reaktion und somit der Katalysatoraktivität erfolgte dies in unterschiedlichen Zeitabständen.

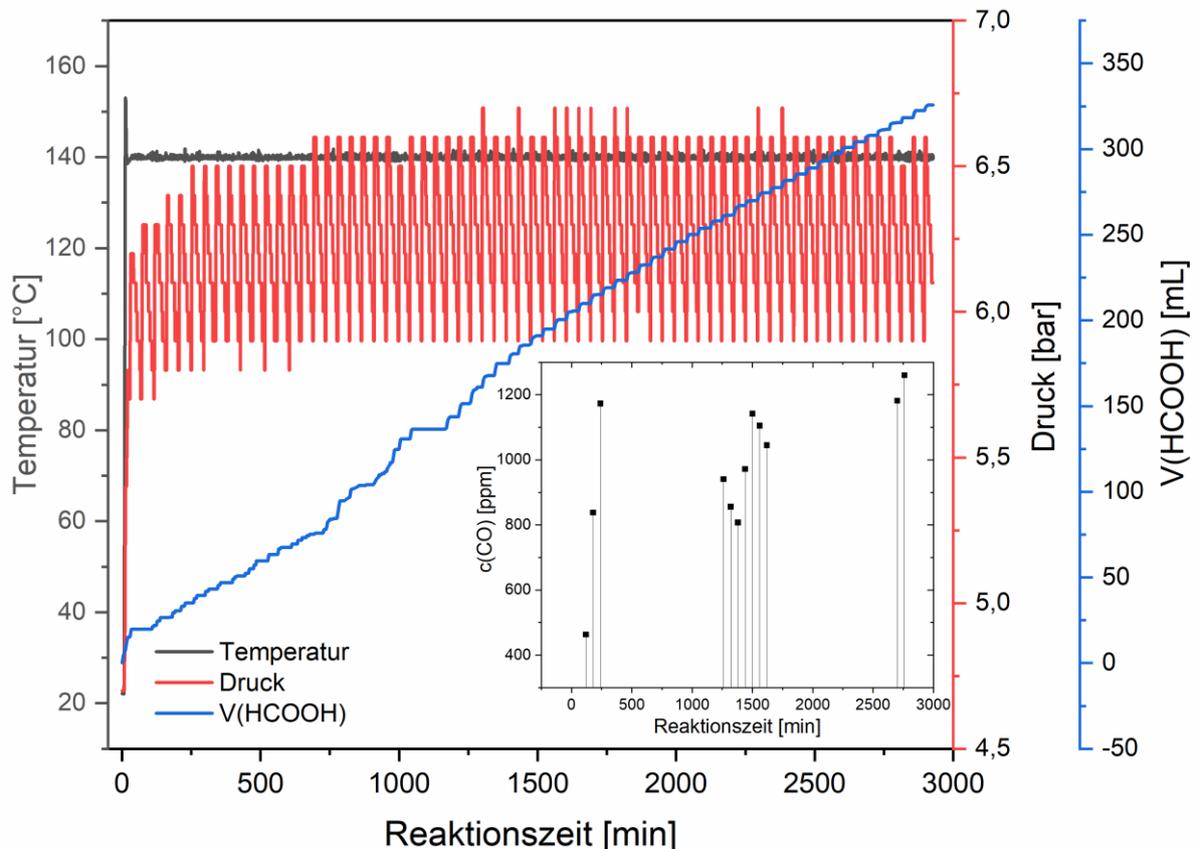


**Abb. 7: Temperaturabhängigkeit des zugepumpten Volumens von Ameisensäure während der kontinuierlichen Ameisensäurezersetzung über Ru@pBINAP sowie GC-Daten der gebildeten Gasphase. (Bedingungen: 60,9 mg Katalysator, 0,3 gew.% Ru, 10 gew.% Ameisensäure) (oben mitte). Füllstandsabhängige Zudosierung von Ameisensäure, Sensorzustand und Druck bei 160°C (unten links) sowie bei 120°C (unten rechts).**

**Tabelle 2: Zeitgemittelte TONs und TOFs für die Verschiedenen Temperaturregimes während des Langzeitversuchs mit Ru@pBINAP.**

Temperatur	Reaktionszeit	TON	Zeitgemittelte TOF	TOFs aus Batchversuchen
------------	---------------	-----	--------------------	-------------------------

[°C]	[h]	[mol mol <sup>-1</sup> ]	[mol mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	[mol mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
140	1,3	90 700	69 000	-
120	19,2	153 000	8 000	15 800
100	21,5	52 900	2 460	4 600
140	5,5	149 000	27 100	-
160	18,1	169 000	9 300	89 600
Summe TON		614 600		



**Abb. 8:** Reaktordruck, Temperatur und zudosiertes Volumen der konzentrierten Ameisensäure während eines Langzeitversuches mit Ru@pBINAP (10 gew.% Ameisensäure, 6 bar, 300 mg Katalysator, 1,0 gew. % Ru). GC-Daten der Gasphasen während der Reaktion (Insert).

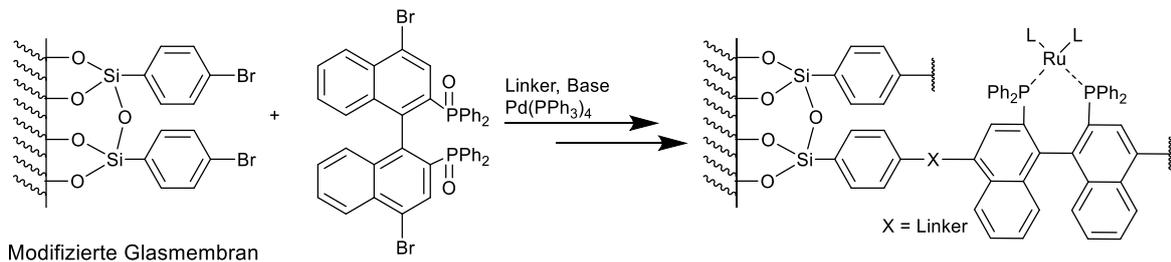
In Abb. 8 ist ein Versuch zur kontinuierlichen Ameisensäurezersetzung mit erhöhter Katalysatormenge dargestellt, während der die Selektivität der Reaktion während des kontinuierlichen Betriebs mittels GC-Analytik der Gasphase untersucht wurde. Es kann beobachtet werden, dass die gebildete Menge Kohlenstoffmonoxid im Verlauf der Reaktion stetig stieg. Im Vergleich zu der in Batch-Versuchen bestimmten Konzentration von 463 ppm sind die beobachteten Werte von minimal 883 ppm bis 1260 ppm CO nach 46 h signifikant erhöht und für den Betrieb einer Brennstoffzelle derzeit noch eine Herausforderung.

#### **AP4: Immobilisierung der edelmetallhaltigen Katalysatoren in Glassubstrat (RWTH)**

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Bindung der polymeren Katalysatormaterialien auf einer gut zu durchströmender Glasfritte. Hierbei wird der Ansatz verfolgt diese durch Suzuki Polymerisation direkt in den Poren des Trägers anzubinden. Um möglichst viel Polymer in den

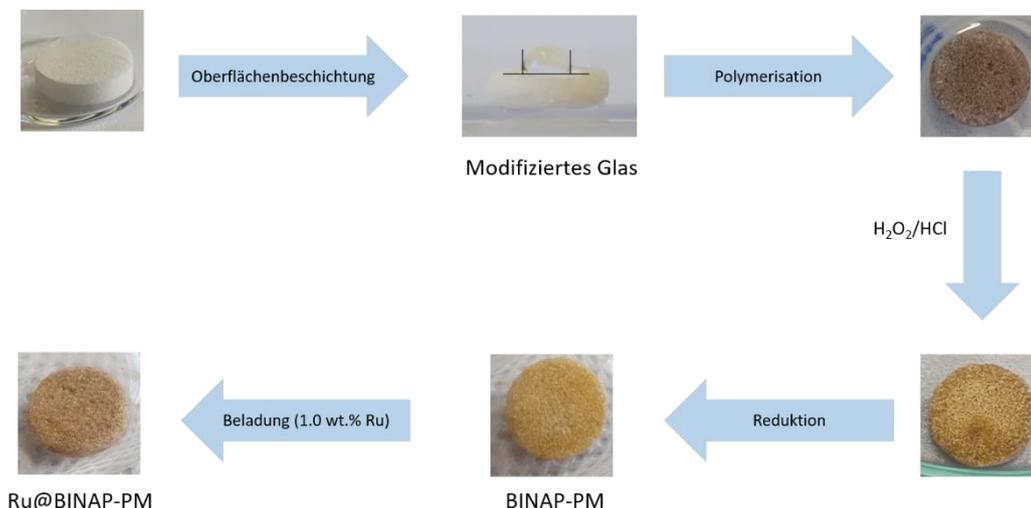
Poren einlagern zu können, wurde zuerst ein Lösemittelscreening durchgeführt, um ein geeignetes Lösemittel zu finden das alle Edukte sowie Wasser und Base gleichzeitig löst. Die Polymerisation soll direkt in einem Rohrreaktor durchgeführt werden. Somit ähnelt dieses Verfahren einer ‚Incipient wetness impregnation‘.

In einem zweiten Schritt wurde die Verwendung von unmodifizierten Glasmembranen in der Synthese des immobilisierten Katalysators untersucht. Da auf diese Weise nur eine unzureichende Beladung der Membran mit dem Polymermaterial erreicht wurde, erfolgte die Entwicklung einer Technik zur kovalenten Immobilisierung des Polymers auf dem Träger basierend auf der Einführung eines Haftvermittlers – hier 4-Bromophenyltriethoxysilan. Die Reaktivität dieses Moleküls erlaubt es kovalente Bindungen sowohl mit dem Trägermaterial als auch dem Polymer auszubilden (siehe Abb. 9).



**Abb. 9: Kovalente Bindung des Polymers an die Glasmembran mittels eines Haftvermittlers.**

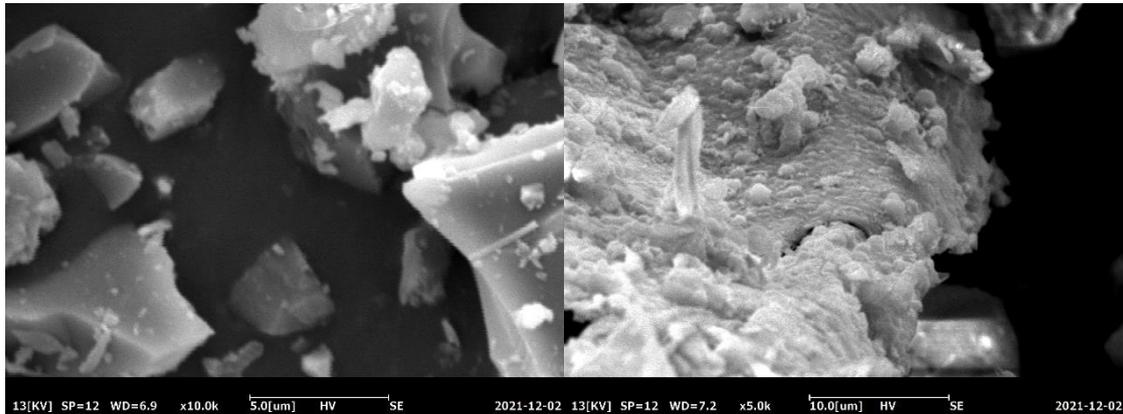
Nach erfolgter Modifikation der Glasmembranen mit dem Haftvermittler wurde in einem weiteren Schritt – den Prinzipien der „Incipient wetness impregnation“ folgend – eine Lösung der Edukte heiß in die modifizierte Glasmembran eingeführt und das Hybridpolymer erfolgreich erhalten. Nach Entfernen der im Material verbliebenen Edelmetallreste durch eine Behandlung mit  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$  und Reduktion des polymerisierten Liganden BINAP-Oxid zu BINAP wurde das aktive Katalysatormaterial durch Beladung mit 1 wt. % Ruthenium erhalten (siehe Abb. 10).



**Abb. 10: Schematische Darstellung der Synthese des katalytisch aktiven Hybridmaterials aus Glasmembranen und BINAP Polymer.**

Die Katalyseaktivität des so erhaltenen Materials wurde in Batchversuchen charakterisiert. Bei im Vergleich zum partikulären Katalysator annähernd konstanten Umsätzen und Selektivitäten erreichte das Hybridmaterial eine TOF von bis zu  $27\,000\text{ h}^{-1}$ . Der auf dem Glasträger immobilisierte Katalysator wurde zudem mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb.

11). Es ist deutlich zu erkennen, dass mit der Beschichtung des Trägermaterials mit dem Polymer eine Änderung der Morphologie einhergeht. EDS-Analyse bestätigt zudem, dass die Oberfläche des Materials mit Kohlenstoffatomen besetzt ist.



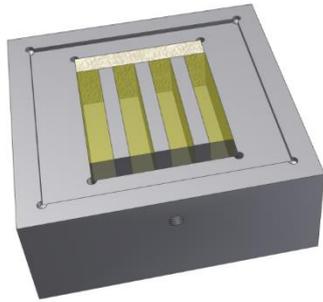
**Abb. 11:** Rasterelektronenmikroskopiebilder des unbehandelten Glasträgers (links) und des auf dem Glasträger immobilisierten BINAP-Polymers (rechts).

#### ***AP5: Synthese des optimalen Katalysatormaterials in größerem Maßstab (RWTH)***

Die verwendeten Polymer- und Katalysatorsynthesen unter Einbindung der Suzuki-Kupplung lassen sich gut auch in größerem Maßstab durchführen. Da für die Versuche im Mikroreaktor und kontinuierlichem Rührkessel keine größeren Mengen benötigt werden, wurde zur Ressourcenschonung auf die Synthese eines sehr großen Ansatzes verzichtet.

#### ***AP6: Auslegung und Konstruktion eines Mikroreaktors mit immobilisiertem Katalysator auf Glasträger gestützt durch Strömungssimulationen (ZBT)***

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes ist der Aufbau eines Reaktors zur Ameisensäure nach dem Prinzip eines Mikro-Reaktors geplant. Hierfür sollen die Arbeiten aus AP4 genutzt werden und mit einer hydrophoben Glasmembran kombiniert werden. Leider konnte die Firma Boraident, welche die Glasmembranen liefern sollte, diese nicht anbieten. Für die Umsetzung war eine Konstruktionsweise vorgesehen, wie in Abb. 12 und Abb. 13 dargestellt.

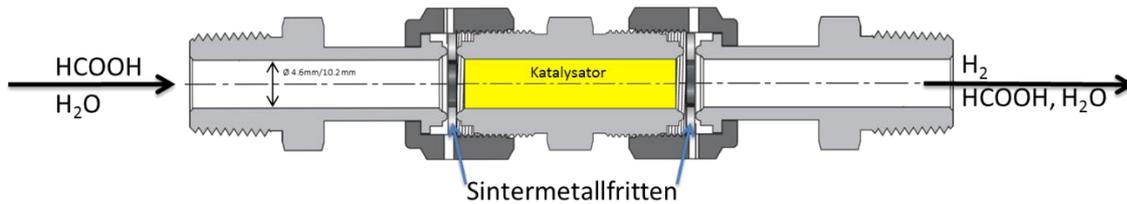


**Abb. 12:** Erster fertigungsnaher Entwurf für einen Mikroreaktor



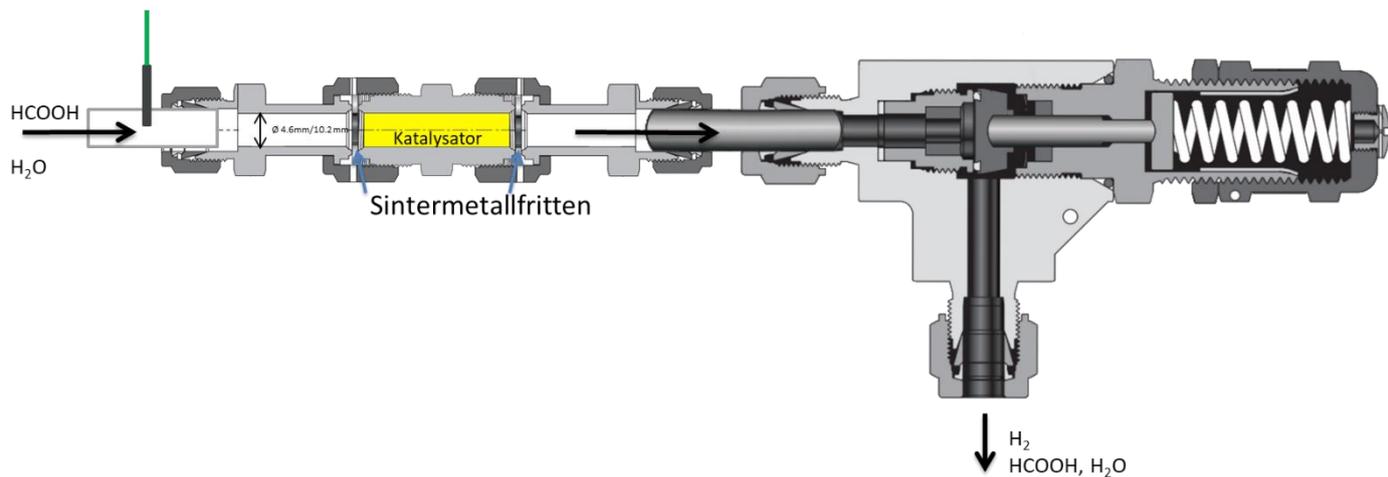
**Abb. 13:** angepasster Entwurf für Mikro-Zersetzungsreaktor angepasst auf die maximal verfügbare Größe an porösem Glasmembransubstrat.

Als Alternative wurde daher zunächst als Übergangslösung ein Rohrreaktor zur Charakterisierung der Katalysatormaterialien unter kontinuierlichen Bedingungen aus Edelstahlkomponenten mit Sintermetallfritten aufgebaut und betrieben.



**Abb. 14:** Konstruktionszeichnung des Rohrreaktors für erste kontinuierliche Versuche mit den hergestellten Katalysatoren.

Bereits in den ersten Versuchen zeigte sich unter Verwendung dieses Rohrreaktors, dass eine Druckhalteregelung für einen konstanten Betrieb unerlässlich ist. Aus diesem Grund wurde die Konstruktion um ein Druckhalteventil ergänzt (Abb. 15).



**Abb. 15: Angepasste Konstruktionszeichnung des Rohrreaktors mit Druckhalteventil zur besseren Prozesskontrolle am Katalysatorbett sowie einer verbesserten Temperaturkontrolle des flüssigen Eduktstroms.**

***AP7: Aufbau eines Teststandes für den Betrieb des Mikroreaktors und des Gesamtsystems bestehend aus  $\mu$ BZ und Ameisensäurezerersetzung (ZBT)***

Zur Charakterisierung des erzeugten Wasserstoffs wurde innerhalb dieses Projektes ein Online-Massenspektrometer beschafft. Hiermit kann der Gasstrom aus der Zersetzungsreaktion direkt analysiert werden und Umsatz und Selektivität bestimmt werden.

Insbesondere soll in diesem Projekt auch der direkte Betrieb einer Brennstoffzelle mit Wasserstoff aus der Ameisensäure-Zersetzung untersucht werden. Für die Ameisensäurezerersetzung wird ein Festbettreaktor mit einem geträgerten heterogenen Katalysator betrieben. Entweder kann der heterogene Katalysator als Pulverschüttung oder eine Glassinterfritte mit aufgebrachtem Katalysator zwischen zwei Sintermetallfritten immobilisiert und eine kontinuierliche Versuchsumgebung mit Ameisensäure-Zuführung realisiert werden. Die ersten Versuche wurden mit dem einfacheren Festbettreaktor durchgeführt. Hierbei kamen 93.4 mg Ru@pDPPE Katalysator in einem Reaktorvolumen von 0.636 mL bei einer Temperatur von 120 °C mit einem Volumenstrom von 1.5 mL 10%iger Ameisensäure zum Einsatz und es konnte erfolgreich Wasserstoff gebildet werden. Hierbei betrug die Verweilzeit am Katalysator ca. 0.4 Minuten und es konnten 10 mL Produktgas pro Minute aufgefangen werden. Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgte mit einem Pfeiffer-Vacuum Omnistar GSD 320 Online Massenspektrometer. Auf Basis der gesammelten

Ergebnisse wurden verschiedene Prozessparameter mit diesem Katalysator und einem auf einer Glasfilterfritte immobilisierten Katalysator untersucht (AP8).

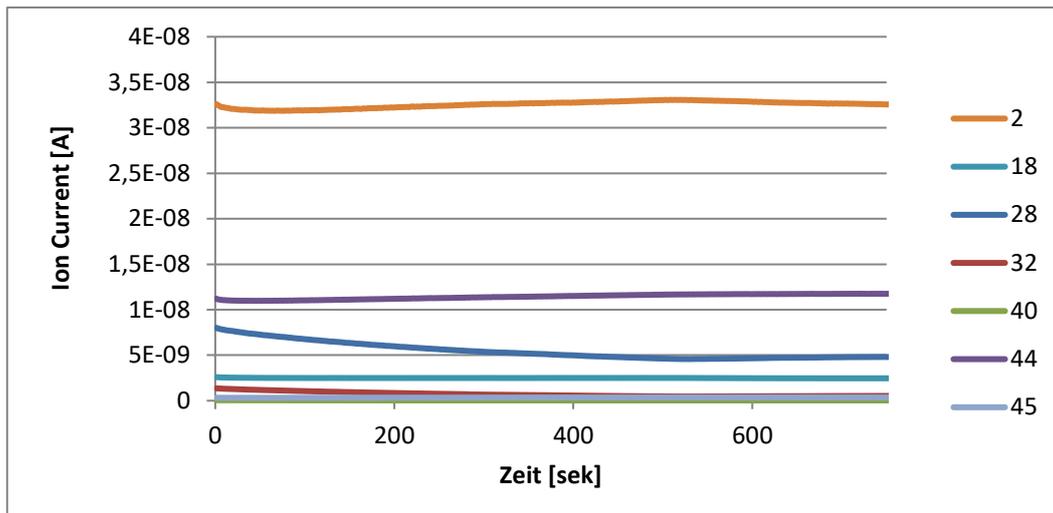
***AP8: Betrieb des Mikroreaktors und Untersuchung des verwendeten Katalysators zur Identifikation von Deaktivierungsmechanismen (ZBT, RWTH)***

In dem in AP 7 aufgebauten Teststand wird in diesem Arbeitspaket der in AP 6 aufgebaute Festbettreaktor am ZBT betrieben und die Qualität des so erzeugten Wasserstoffs über eine mehrstündige Betriebszeit untersucht und mit den Ergebnissen aus AP 3 an der RWTH verglichen.

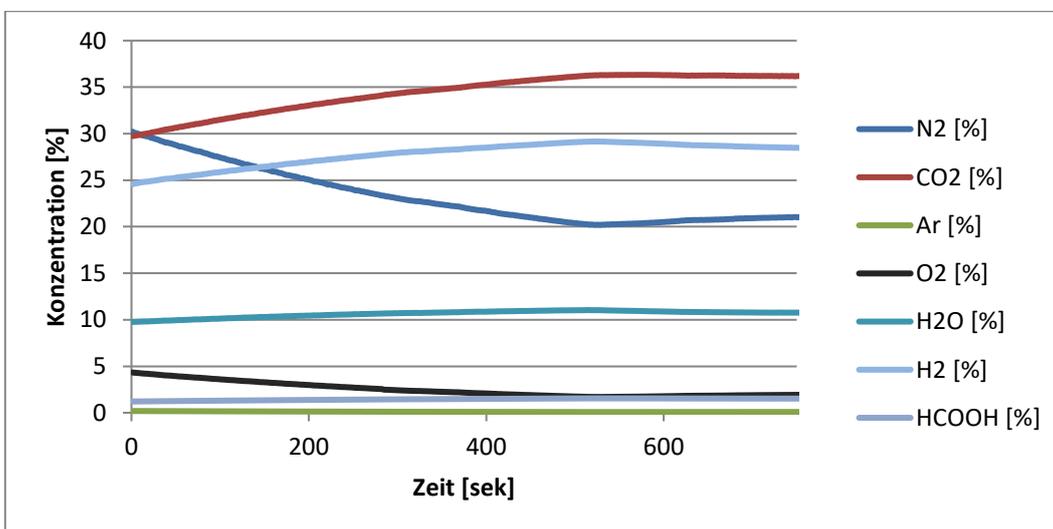


**Abb. 16: Zersetzungsversuchsaufbau mit geheiztem Rohreaktor und Versorgungspumpe.**

Die Ergebnisse der detektierten Massen sind in Abbildung 1 dargestellt und die daraus resultierenden Stoffzusammensetzungen sind in Abbildung 2 aufgeführt



**Abbildung 1: Detektierte Massen im Produktgasgemisch der kontinuierlich betriebenen Ameisensäurezersetzung mit Festbettreaktor.**



**Abbildung 2: Aus den detektierten Massen abgeleitete Zusammensetzung des Produktgasgemisches der kontinuierlich betriebenen Ameisensäurezersetzung mit Festbettreaktor.**

In den dargestellten Aufzeichnungen sind die Entwicklungen zu Beginn über die ersten 12 Minuten des Versuches dargestellt. So sind gut die Entwicklungen hin zu einem gleichmäßigen Stoffgemisch ersichtlich. Es werden ca. 36% CO<sub>2</sub>, 28% H<sub>2</sub>, 10% Wasser und maximal 2 % Ameisensäure aus der Reaktion detektiert. Die restlichen Bestandteile konnten entweder nicht detektiert werden, da es zu Überlagerungen der Massen kam oder stammen aus der Umgebungsluft. Mit dem gewählten Aufbau ist noch kein Versuch unter Stickstoffausschluss möglich und so keine Unterscheidung zwischen Kohlenmonoxid und Stickstoff möglich.

Um eine bessere Kontrolle der Versuchsbedingungen im Festbettreaktor gewährleisten zu können wurde für die nachfolgenden Versuche ein Druckhalteventil mit im Versuchsaufbau integriert (Abb. 15).

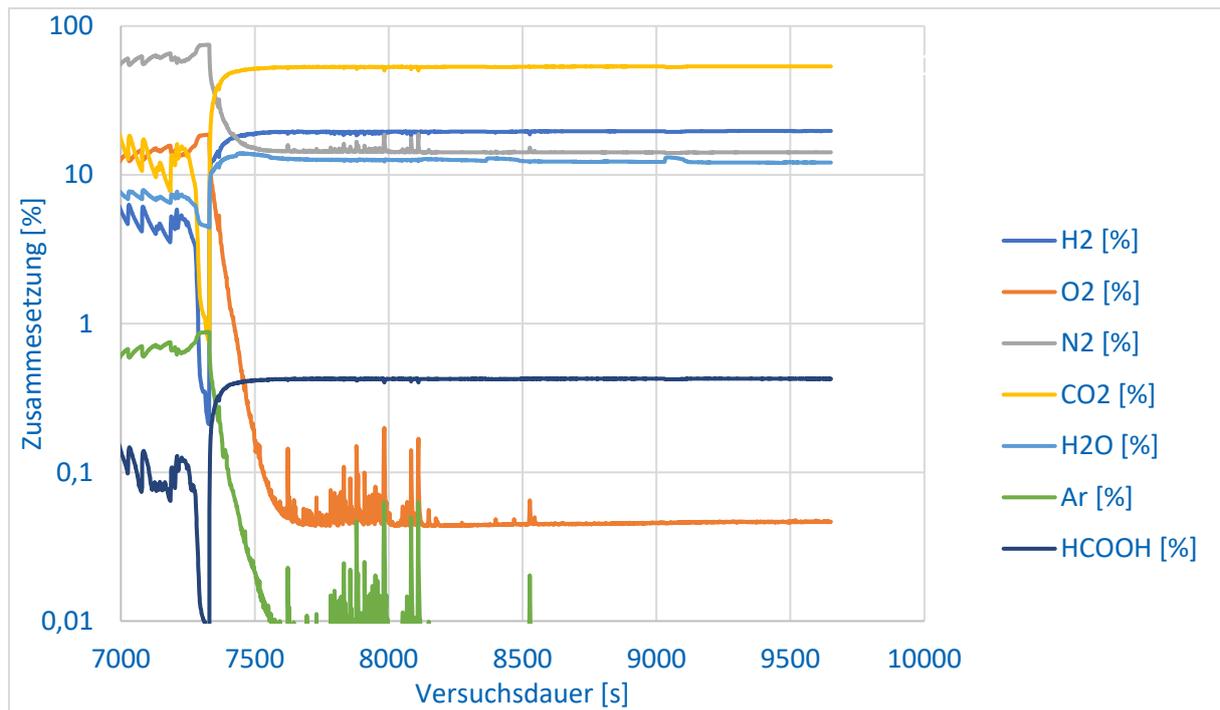
Die Ergebnisse der Versuche bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3: Versuchsergebnisse der Ameisensäurezersetzung im kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor befüllt mit Ru@BiNAP-PM-Katalysator geträgert auf einer Glasfilterfritte. Der Volumenstrom der zugeführten Ameisensäurelösung betrug bei allen Versuchen 5 mL/min.**

c(HCOOH)	T [°C]	P [bar a]	V/t Gas [mL/min]	H <sub>2</sub> [%]	O <sub>2</sub> [%]	N <sub>2</sub> (incl. CO) [%]	CO <sub>2</sub> [%]	H <sub>2</sub> O [%]	Ar [%]	HCOOH [%]
20 wt.% HCOOH	140	1	-	9,9	0,1	17,1	63,7	8,7	0,0	0,5
20 wt.% HCOOH	140	2	1,6	10,3	0,1	15,2	65,1	8,8	0,0	0,5
20 wt.% HCOOH	140	3	3,9	10,2	0,1	15,2	65,4	8,6	0,0	0,5
20 wt.% HCOOH	160	1	ca. 5	9,3	0,2	17,0	64,2	8,8	0,0	0,5
20 wt.% HCOOH	160	2	8,6	10,1	0,1	14,4	66,1	8,9	0,0	0,5
20 wt.% HCOOH	160	3	2,1	10,2	0,0	13,5	67,1	8,5	0,0	0,5
50 wt.% HCOOH	140	1	ca. 1	5,5	9,0	47,2	30,6	7,0	0,4	0,2
50 wt.% HCOOH	140	2	ca. 1	10,0	0,1	16,0	63,8	9,7	0,0	0,5
50 wt.% HCOOH	120	2	0,8	9,8	0,1	16,4	63,8	9,4	0,0	0,5
10wt.% HCOOH + 10 mol% KOH	140	2	6,1	10,0	0,0	14,1	66,6	8,9	0,0	0,5
10wt.% HCOOH + 10 mol% KOH	120	2	2,2	9,8	0,1	14,8	66,6	8,2	0,0	0,5

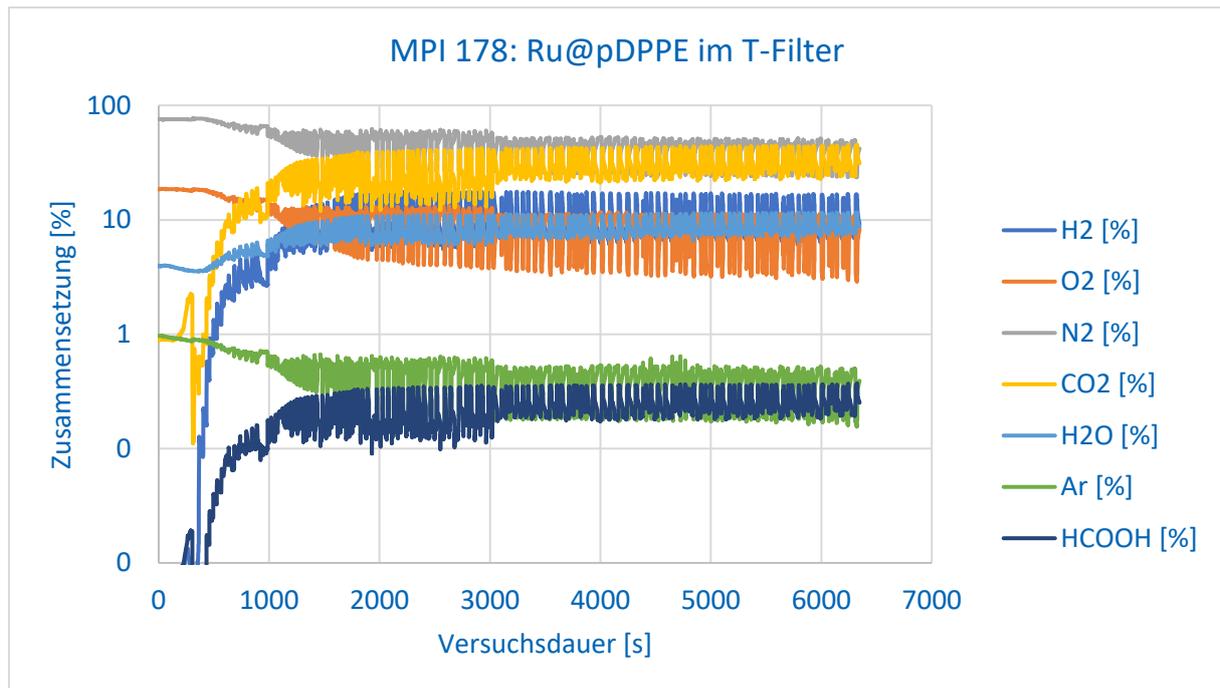
Neben der Zusammensetzung des erzeugten Gases wurde auch das erzeugte Volumen gemessen. Während die Zusammensetzung bei allen Versuchen nahezu gleich bleibt und nur durch die Versuchsdauer Variationen aufgrund von unterschiedlichen Restmengen an Stickstoff und Sauerstoff beobachtet werden kann, variiert das erzeugte Gasvolumen stark in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Bei den Versuchen mit 160 °C wird am meisten Gas gebildet im Vergleich zu den Versuchen bei 120 °C und 140 °C. Beim Versuchsdruck wird bei der Variation von 1 – 3 bar absolut dagegen ein Optimum bei 2 bar a beobachtet und bei 160 °C mit 8,6 mL/min am meisten Gas erzeugt. Durch die Zugabe von KOH soll eine Deaktivierung des Katalysators vermieden werden, was sich in den Versuchen bei 140 °C durch die eine höhere Gasproduktion von 6,1 mL/min bedingt durch die gesteigerte Katalysatoraktivität belegen lässt. Leider konnten mit der verwendeten Pumpe keine Versuche bei 160 °C und 2 bar a mit KOH durchgeführt werden, was zu weiteren optimierten Ergebnissen geführt haben könnte.

Unter Verwendung eines Ru@BiNAP-Katalysators, synthetisiert in AP4 auf einer Glasfritte, wurde eine längerfristige Untersuchung der Ameisensäurezersetzung durchgeführt. In Abb. 17 sind die gemessenen Massenverhältnisse eines Versuchs bei 2 bar a, 110 °C und einem Fluss von 1 mL/min 50%ige HCOOH-Lösung dargestellt. Vor dem dargestellten Versuchsbereich, wurden andere Versuchsparameter angesteuert und ab der Versuchszeit von 7500 Sekunden zeigt die Zusammensetzung keine Veränderungen mehr. Die Zersetzung bildet über die folgenden 2000 Sekunden (ca. 30 Minuten) durchschnittlich 0.37 mL/min an Produktgasen. Hauptbestandteil dieser Produktgase sind ca. 53% CO<sub>2</sub>, 20% H<sub>2</sub>, 14% N<sub>2</sub> bzw. CO und 12% H<sub>2</sub>O.



**Abb. 17: Zusammensetzung der detektierten Massen im Produktgasstrom der kontinuierlich betriebenen Ameisensäurezersetzung mit Festbettreaktor. Als Katalysator kam Ru@BiNAP\_PM auf Glasfilterfritte zum Einsatz. Es wurde eine 50 wt.% wässrige HCOOH-Lösung mit einem Volumenstrom von  $\dot{V}_{\text{HCOOH}} = 1 \text{ mL/min}$ , eine Reaktortemperatur von  $T = 110 \text{ °C}$  und ein Druck von  $p = 2 \text{ bar a}$  eingestellt. Über die Versuchsdauer wurde ein durchschnittlich erzeugter Gasvolumenstrom von  $\dot{V}_{\text{Gas, beob.}} = 0,37 \text{ mL/min}$  beobachtet.**

Anstatt eines Rohrreaktors, bei dem es leicht zu Kurzschlussströmen vorbei am Katalysatorbett kommen könnte, wurde als Verbesserung ein T-Filter zur verbesserten Durchströmung eingebaut. Hierfür wurde der Katalysator Ru@pDPPE in das Sintermetallfilterelement des T-Filters gegeben und in den Versuchsaufbau eingebaut und betrieben. Dieser Katalysator stammt aus der gleichen Charge, wie er bereits in den ersten Versuchen im Rohrreaktor eingesetzt wurde. Die Ergebnisse der Produktgasuntersuchung sind in Abb. 18 dargestellt.



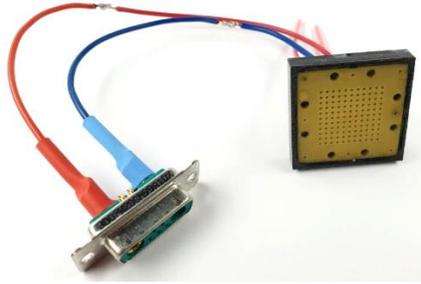
**Abb. 18:** Zusammensetzung der detektierten Massen im Produktgasstrom der kontinuierlich betriebenen Ameisensäurezersetzung mit Festbettreaktor. Verwendeter Katalysator: Ru@pDPPE in einem Sinterkörper in einem T-Filter. Es wurde eine 50 wt.% wässrige HCOOH-Lösung mit einem Volumenstrom von  $\dot{V}_{\text{HCOOH}} = 1 \text{ mL/min}$ , eine Reaktortemperatur von  $T = 110 \text{ °C}$  und ein Druck von  $p = 2 \text{ bar}$  eingestellt. Über die Versuchsdauer wurde ein durchschnittlich erzeugter Gasvolumenstrom von  $\dot{V}_{\text{Gas, beob.}} = 0,96 \text{ mL/min}$  beobachtet.

Der Reaktor wurde für mehr als 1.5 h bei diesen Parametern betrieben und es konnte in dieser Zeit keine Veränderung der durchschnittlichen Zusammensetzung beobachtet werden. Innerhalb weniger Sekunden, konnte jedoch eine leichte Variation der Zusammensetzungen beobachtet werden. Diese dürfte durch eine leichte Druckdifferenz zwischen Öffnungs- und Schließdruck des Druckhalteventils hervorgerufen worden sein. Im Versuchsverlauf schwankt der Stickstoff / Kohlenmonoxid- und  $\text{CO}_2$ -Anteil zwischen 15 und 30%. Der Wasserstoff-Anteil variiert während der Versuchsdauer zwischen 7 und 15%. Der Wassergehalt des Produktgasstroms beträgt im Durchschnitt 11%. Da ebenfalls Sauerstoff im Produktgasstrom beobachtet werden konnte, könnte in diesem Versuch zum Teil auch Umgebungsluft bis zum Massenspektrometer gelangt sein, wenn der Produktgasstrom nicht ausreichend groß war, um diese zu verdrängen.

Insgesamt konnte mit diesen Versuchen gezeigt werden, dass mit einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor und geeigneten Katalysatoren Wasserstoff für den Betrieb einer Brennstoffzelle hergestellt werden kann.

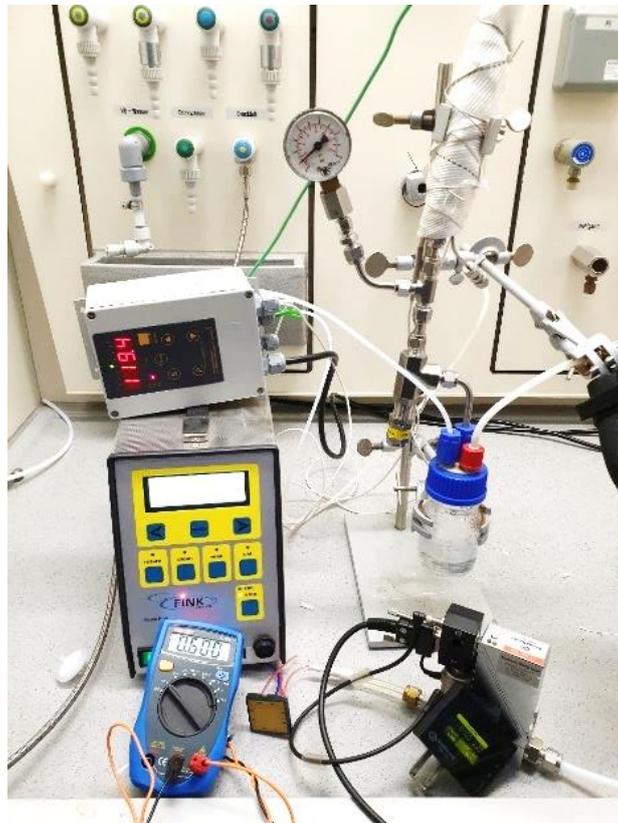
#### **AP9: Betrieb einer $\mu$ -Brennstoffzelle mit erzeugtem Wasserstoff aus dem Mikroreaktor (ZBT)**

Für den direkt gekoppelten Betrieb einer Brennstoffzelle mit dem Produktgas der Ameisensäurezersetzung, wurde eine Mikro-Brennstoffzelle mit passiver Kathode ausgewählt. Die verwendete Zelle ist in Abb. 19 dargestellt und wurde in vorherigen Projekten am ZBT entwickelt.



**Abb. 19: Mikro-Brennstoffzelle mit 4cm<sup>2</sup> aktiver Fläche und elektrischem Messanschluss und Versorgungsleitungen.**

Um ausreichend Wasserstoff für einen Betrieb der Zelle herzustellen zu können wurde der Reaktor bei einem Druck von 2 bar a und einer Temperatur von 120°C betrieben und die Produktleitung der Ameisensäurezerersetzung direkt mit der Brennstoffzelle verbunden. Zur Messung des Volumenstroms war hierbei ein Massenflussmesser sowie das Massenspektrometer mittels T-Stück verbunden. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 20 dargestellt, wobei eine Leerlaufspannung von 0.6 V beobachtet werden konnte.



**Abb. 20: Betrieb einer Mikro-Brennstoffzelle mit 4cm<sup>2</sup> aktiver Fläche mit dem Wasserstoff aus der Ameisensäurezerersetzung.**

Dieser Betrieb bestätigt die Möglichkeit der direkten Kopplung für einen Betrieb. Langfristige Versuche konnten mit diesem Versuchsaufbau nicht durchgeführt werden.

***AP10: Anpassung einer Ameisensäurekartusche für die Versorgung des Mikroreaktors (ZBT)***

Für die Anpassung der Ameisensäurekartuschen sollte eine Dienstleistung durch ein Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses geleistet werden. Leider gestaltete sich diese Umsetzung aufgrund gesunkenen Interesses bei Mitglied des projektbegleitenden Ausschusses als schwierig umzusetzen. Auf Basis der chemischen Beständigkeit geeigneter Kunststoffe gegenüber konzentrierter Ameisensäure dürften sich bei 20 °C PVC, PP und PE eignen. Bei Temperaturen bis 60 °C besteht einzig Polyethylen der Ameisensäure. Entsprechend geeignete Kartuschen aus Polyethylen, die meistens in der Bauchemie eingesetzt werden, könnten sich somit für die Anwendung als Ameisensäurekartusche nutzen.

***AP11: Untersuchung der Wärmekopplung von Brennstoffzelle und Mikroreaktor (ZBT)***

Um die Ameisensäurezersetzung mit der Abwärme der Brennstoffzelle betreiben zu können, hätte die Aktivität der Katalysatoren bis auf eine Temperatur von unter 80°C gesenkt werden müssen. Es konnte im Rahmen dieses Projektes zwar ein System identifiziert werden, das bereits bei 80°C Aktivität in der Ameisensäurezersetzung gezeigt hat, jedoch war dessen Aktivität nicht ausreichend für den Betrieb einer Brennstoffzelle und es war zudem notwendig eine Base zu diesem System hinzuzugeben.

Aus diesen Ergebnissen ist eine Kopplung einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle mit einer Flüssigphasen-ameisensäurezersetzung nicht für einen direkten Anwendungsfall ohne zusätzlich verfügbare thermische Energie sinnvoll.

## 4 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen (ZBT/RWTH)

Ziele der Arbeitspakete (AP) laut Antrag	Durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse
<p>AP 1: Erstellung eines Lasten- und Pflichtenheftes zur Systemauslegung (ZBT/RWTH)</p> <p><b>Ziel:</b> Definition der Detailparameter in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss</p> <p>✓</p>	<p>Bei einer Metallbeladung von 5 wt.% und einer Katalysatorumsetzungsrate von 22.900 1/h würden bereits 17 mg beladenes Polymer ausreichen um Wasserstoff für eine 10 W Brennstoffzelle liefern zu können.</p>
<p>AP 2: Aufbau einer kontinuierlichen Ameisensäurezersetzung</p> <p><b>Ziele:</b> Ermöglichung kontinuierlicher Versuche im Rührkessel für langzeitstabilitäts- und Aktivitätsuntersuchungen.</p> <p>✓</p>	<p>Es wurde ein geeigneter kontinuierlich betriebener Rührkessel beschafft, eine Programmierung erstellt und Versuche mit geeigneten Katalysatoren in der Ameisensäurezersetzung durchgeführt.</p>
<p>AP 3: Identifikation des optimalen Katalysatorsystems</p> <p><b>Ziele:</b> Identifikation eines Katalysatorsystems, das bereits bei 80 °C ausreichende Aktivität und CO/CO<sub>2</sub>-Selektivität zeigt.</p> <p>✓</p>	<p>Durch den Einsatz aktiverer Katalysatorsysteme und die Variation der Polymermaterialien/Linkermoleküle konnte ein System identifiziert werden, das auch bei 80°C eine Aktivität in der Ameisensäurezersetzung zeigt. Leider konnte dies nur durch Zugabe einer Base erreicht werden und für den direkt gekoppelten Betrieb mit einer Brennstoffzelle wäre die Aktivität nicht ausreichend hoch.</p>
<p>AP 4: Immobilisierung der Katalysatoren in Glassubstrat</p> <p><b>Ziele:</b> Durch die Anknüpfung der polymeren Trägermaterialien an ein poröses Substrat soll eine kontinuierliche Prozessführung erleichtert werden.</p> <p>✓</p>	<p>In einer hydrothermalen Synthese konnte erfolgreich eine Polymerisation des funktionalisierten Polymers in den Poren einer Glasfilterfritte durchgeführt werden.</p>
<p>AP 5: Synthese des Katalysatormaterials in größerem Maßstab</p>	<p>Die Synthesen über eine Suzuki-Kupplung lassen sich gut auch in größerem Maßstab umsetzen. Es wurde im aktuellen Projektverlauf kein übergroßer Ansatz</p>

<p><b>Ziele:</b> Identifikation eines Synthesewegs um auch größere Ansätze für spätere Anwendungen realisieren zu können</p> <p>✓</p>	<p>hergestellt, der sich nicht im Rahmen des Projektes auch nutzen lässt.</p>
<p>AP 6: Auslegung und Konstruktion eines Mikroreaktors</p> <p><b>Ziele:</b> Zur Untersuchung der kontinuierlichen Ameisensäurezersetzung für den Betrieb einer Brennstoffzelle soll ein Mikro-Reaktor aufgebaut werden.</p> <p>✓</p>	<p>Zunächst war geplant einen Mikro-Reaktor mit integrierter Abtrennung der Gase mittels einer porösen Glasmembran zu realisieren. Aufgrund von Beschaffungsproblemen, wurde ein Rohr-Reaktor als geeignete Lösung identifiziert, aufgebaut und erfolgreich betrieben.</p>
<p>AP 7: Aufbau eines Teststandes für den Betrieb von Reaktor und <math>\mu</math>BZ</p> <p><b>Ziele:</b> Um die Untersuchung des gekoppelten Betriebs einer Micro-Brennstoffzelle mit der Ameisensäurezersetzung untersuchen zu können, soll hier ein passender Versuchsaufbau aufgebaut werden.</p> <p>✓</p>	<p>Es wurde ein Versuchsaufbau im Rahmen dieses Projektes aufgebaut, der den Betrieb einer Mikro-Brennstoffzelle mit dem Produktgas der Ameisensäurezersetzung ermöglicht. Hierbei ist zudem möglich die Zusammensetzung des Produktgases weiterhin zu überwachen und die notwendigen Parameter für den die Zersetzung vorzugeben.</p>
<p>AP 8: Betrieb des Mikroreaktors und Untersuchung von Kat.-Deaktivierung</p> <p><b>Ziele:</b> Identifikation der Langzeitstabilität, -selektivität und potentielle Deaktivierung</p> <p>✓</p>	<p>In den Versuchen konnte erfolgreich die Stabilität der Katalysatormaterialien und deren gleichbleibende Selektivität und Aktivität bestätigt werden.</p>
<p>AP 9: Betrieb einer <math>\mu</math>Brennstoffzelle mit <math>H_2</math> aus dem Mikroreaktor</p> <p><b>Ziele:</b> Bestätigung der Versorgungsmöglichkeit der Mikro-Brennstoffzelle durch die Ameisensäurezersetzung</p>	<p>Es wurden erfolgreich verschiedene Katalysatoren in der Ameisensäurezersetzung eingesetzt und das erzeugte Produktgas in eine Mikro-Brennstoffzelle eingeleitet und diese erfolgreich betrieben.</p>

	
<p>AP 10: Anpassung einer Ameisensäurekartusche</p> <p><b>Ziele:</b> Identifikation eines geeigneten Kartuschensystems für die einfache Nutzung von Ameisensäure als Wasserstoffquelle für Brennstoffzellen.</p> 	<p>Um eine dezentrale Nutzung der Ameisensäurezerersetzung für die Energieversorgung von kleinen elektronischen Geräten realisieren zu können und Ameisensäure in einem geeigneten Behälter gekapselt unterzubringen, wäre ein geeignetes Kartuschensystem optimal.</p> <p>Als geeignete Kartuschen wurden PE-Kartuschen identifiziert, die sonst für Klebstoffe oder Bauchemische Komponenten eingesetzt werden.</p>
<p>AP 11: Untersuchung der Wärmekopplung von BZ und Mikroreaktor</p> <p><b>Ziele:</b> Bewertung der direkten thermischen Kopplungsmöglichkeit für den gemeinsamen Betrieb von Ameisensäurezersetzungsreaktor und Brennstoffzellen</p> 	<p>Auf Basis der durchgeführten Versuche und den gesammelten Ergebnisse konnte identifiziert werden, dass mit den aktuell zur Verfügung stehenden Katalysatoren kein direkter Betrieb mit der Abwärme einer NT-PEM-Brennstoffzelle möglich ist.</p>

 erfolgt    
  nicht erfolgt    
  Ziele nicht vollständig erreicht    
  geplant

## 5 Verwendung der Zuwendung (ZBT / INP)

### Forschungsstelle 1: ZBT:

#### Personaleinsatz

	Gesamtübersicht Personenmonate ZBT	2018	2019	2020	2021	Vergleich
<b>Soll</b>	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	12	12	6	0	30
<b>Ist</b>	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	5,3	4,738	15,26	1,89	27,18

Am ZBT musste durch den Einsatz von langfristig beschäftigtem und somit erfahrenem mehr Personalkosten pro PM angesetzt werden. Somit konnte durch die Erfahrung des Personals die Arbeiten in weniger Personenmonaten realisiert werden.

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):
  - 1 Stück Ameisensäure-Dosierpumpe
 

Es wurde eine Dosierpumpe der Firma Fink Typ Ritmo R05 bestellt zu einem Preis von 3.082,90 € bereits geliefert.
  - 1 Stück Massenspektrometer
 

Es wurde ein Online-Massenspektrometer der Firma Pfeiffer-Vakuum vom Typ OmniStar GSD 320 O1 für 37.315,98€ bestellt und im Dezember 2018 geliefert.
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):
  - Anpassung von Ameisensäurekartuschen als Leistung Dritter zur Entwicklung einer Ameisensäurekartusche wurde im Rahmen des Projektes nicht umgesetzt.

### Forschungsstelle 2: RWTH:

#### Personaleinsatz

	Gesamtübersicht Personenmonate ZBT	2018	2019	2020	2021	Vergleich
<b>Soll</b>	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	12	12	6	0	30
<b>Ist</b>	wiss.-tech. Pers. (HPA A+B)	8,04	8,04	4,02	0	20,1

Im Vergleich zum Antrag wurden über die Projektlaufzeit Teilzeitbeschäftigte Mitarbeiter mit 2/3 der PM jedoch vollem HPA A Satz abgerechnet, wohingegen im Antrag ein reduzierter HPA A-Satz angenommen wurde.

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):
  - Es wurde ein Kontinuierliches Rührkesselsystem (CSTR) der Firma Parr im Rahmen dieses Projektes angeschafft und in Betrieb genommen.

#### Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens durchgeführten Arbeiten waren für die Erreichung der Forschungsziele notwendig und angemessen und folgten im Wesentlichen der Planung im Projektantrag. Die darin formulierten Aufgaben wurden erfolgreich bearbeitet.

## **6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der im Projekt erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU**

Bisher gibt es keine Systeme für die dezentrale Energieversorgung durch eine Brennstoffzelle mit Wasserstoffversorgung aus der Ameisensäurezersetzungsreaktion für kleinere elektronische Geräte mit geringem Energiebedarf. Größere Systeme mit bis 850 W<sup>[27]</sup> und bis zu 25 kW maximaler Leistung<sup>[28]</sup> wurden bereits entwickelt und in den Prototypenstatus gebracht. Bei der Lösung der GRT-Group mit einer durchschnittlichen Leistung von 850 W scheint ein ähnliches katalytisches System mit polymerem Trägermaterial für Ru-Katalysatorzentren eingesetzt zu werden, wie es in diesem Projekt entwickelt wurde. Hierbei konnte jedoch die Temperatur für die Ameisensäurezersetzung bis auf 40°C reduziert werden, was die direkte Kopplung mit einer PEM-Brennstoffzelle ermöglicht. Für die Versorgung der 25 kW Brennstoffzelle wurde dagegen ein homogen gelöster Katalysatorkomplex eingesetzt, der durch geeignete Ligandeneigenschaften in einer wässrigen Phase immobilisiert wurde.

Diese Systeme belegen die Markttauglichkeit für ein entsprechendes System für dezentrale Energieversorgungsanforderungen. Für KMU bietet dies eine sinnvolle Markennische zur Entwicklung eines marktreifen Produktes. Die gesammelten Erkenntnisse in diesem Projekt ließen sich in Zukunft für ein entsprechendes System mit besseren Leistungsfähigkeiten umsetzen. Vor allem ließe sich durch eine Anpassung der Prozessführung in eine Gasphasen-Zersetzung mit den neuesten Generationen an Katalysatoren selektiv Wasserstoff bilden und in einer HT-PEM-Brennstoffzelle in elektrisch nutzbare Energie umwandeln. Aktuell werden durch die F&E-Möglichkeiten zur Fortführung der Arbeiten gesucht, um die gesammelten Erkenntnisse weiter nutzen zu können und diese anwendungsorientiert und vorwettbewerblich für die Weiterentwicklung der Katalysatoren und deren Einsatz für die Wasserstoffherzeugung zu bestimmen. Hierbei bietet sich für Hersteller von speziellen Polymeren, Liganden und Katalysatorsystemen ein zusätzliches Anwendungsfeld für ihre Produkte. Gerade durch den zukünftig vermutlich geringer ausfallenden Absatz an Liganden für petrochemische Anwendungen durch steigende Ölpreise und Verknappung, bietet die Anwendung in der Wasserstoffherzeugung eine sinnvolle Zukunftsperspektive für die in diesem Bereich tätigen KMU. Für die, bisher ebenfalls insbesondere durch KMU entwickelte und zur Marktreife geführte, Ameisensäure-Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen würde sich durch die Nutzung dieses Rohstoffs für zur Energieerzeugung ein sinnvoller weiterer Anwendungsfall bieten.

In beiden beteiligten Forschungsstellen (ZBT und RWTH) ist durch die Arbeiten in dem Projekt Know-how entstanden, das bestehende Kompetenzen ergänzt, das Angebot an ingenieurtechnischer Dienstleistung erweitert und eine fundierte Basis für weitere Forschungsprojekte in diesem Themengebiet ist. Dies geht am ZBT in den Bereich der Katalysatorrestung für die Wasserstoffherzeugung und der Universität Duisburg Essen ein und wird durch den Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie an der RWTH Aachen im Bereich der Katalysatorimmobilisierung und Entwicklung von polymeren Katalysatormaterialien sowie in die Lehre genutzt.

## 7 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft (ZBT/INP)

### 7.1 Ergebnistransfer während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum	Status
Fortlaufende Diskussion der Forschungsergebnisse im PA	Diskussion der Vorgehensweise und Ergebnisse	Aachen; Aachen; Online; Online	03.09.2018 26.09.2019 05.02.2021 28.06.2021	✓
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Informationen zu Zielen und Ergebnissen des Projektes mit dem Ziel des direkten Know-how Transfers in die Unternehmen	-	fortlaufend	✓
Vorstellung KMU-relevanter Ergebnisse auf „www.zbt.de“	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Information für interessierte Firmen	Internetauftritt	fortlaufend	✓
Innovationstag Mittelstand (BMW, AiF)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft; Information von interessierten Firmen zum Projekt	Poster bzw. Informationsmaterial zu den laufenden Projektarbeiten	-	✗
Posterpräsentation, Vortrag	Vorstellung Vorhaben/Diskussion (Zwischen-) Ergebnisse	AiF-Brennstoffzellen-Allianz, Duisburg	27.06.2018 26.06.2019	✓
Hannover-Messe	Info eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Präsenz der Projektmitarbeiter mit Informationsmaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	01.- 05.4.2019	✓
Messe F-cell Stuttgart	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Fachvortrag / Poster zu den Entwicklungszielen und Ergebnissen des Projektes	18.- 19.09.2018 10.- 11.09.2019	✗
wissenschaftliche Vorträge und Poster	Informationen eines breiten Fachpublikums und Firmen aus den Bereichen Katalyse und Brennstoffzelle			✓

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum	Status
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Terpyridine-Based Solid Molecular Catalysts for the Ir-Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation (Poster) Keanu V. A. Birkelbach, Heinrich Hartmann, Astrid Besmehn, Peter J. C. Hausoul, and Regina Palkovits, RWTH Aachen, Aachen, Germany, 54. Katalytikertagung, Weimar 2021	17.03.2021	✓
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Ru-Polyphosphines as Catalysts for CO <sub>2</sub> Activation (Poster) J. C. Baums, A. Kann, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits, Catalysis Science & Technology 10th Anniversary Symposium 2021,	16.11.2021–17.11.2021	✓
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Ru-Polyphosphines as Catalysts in CO <sub>2</sub> Activation, J. C. Baums, A. Kann, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits (Poster) 9th FSC International Conference,	22.06.2021 bis 24.06.2021	✓
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Ru-Polyphosphines as Catalysts for CO <sub>2</sub> Activation (Vortrag) J. C. Baums, A. Kann, P. J. C. Hausoul, R. Palkovits, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie	2021, 29.08.2021-01.09.2021	✓

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum	Status
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Solid Molecular Catalysts for the Formic Acid Dehydrogenation (Poster) Keanu V. A. Birkelbach, Heinrich Hartmann, Astrid Besmehn, Alexander Meledin, Peter J. C. Hausoul, Regina Palkovits, 9th Int. Conf. FSC 2021	22.06.2021 bis 24.06.2021	✓
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu Zielen und Ergebnissen des Projektes	Fachveröffentlichungen zum Pro-jekt: Klindtworth, E., Delidovich, I., Hausoul, P. and Palkovits, R. (2020), Kontinuierliche Ameisensäure-Dehydrierung in der Gasphase. Chemie Ingenieur Technik, 92: 1291-1292. <a href="https://doi.org/10.1002/cite.202055272">https://doi.org/10.1002/cite.202055272</a>	Fachveröffentlichungen zum Pro-jekt in Chemie Ingenieur Technik	✓
Akademische Lehrveranstaltungen	Information von Studierenden zur Brennstoffzellentechnik und Katalyse vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Prof. Heinzl, Univ. Duisburg-Essen, Prof. Palkovits, RWTH Aachen, Dr. Peter Hausoul	SoSe 2018 WiSe 2018/2019 SoSe 2019 WiSe 2019/2020 SoSe 2020	✓

✓ erfolgt

✗ nicht erfolgt

## 7.2 Geplanter Ergebnistransfer nach Abschluss des Vorhabens

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum	Status
Bericht über die Projektergebnisse online	Darstellung von Zielen und Ergebnissen für ein breites Fachpublikum	Internetauftritt www.zbt.de www.inp-greifswald.de	März 2022	✓
Posterpräsentation, Vortrag	Vorstellung Vorhaben/Diskussion (Zwischen-) Ergebnisse	AiF-Brennstoffzellen-Allianz, Duisburg	Mai 2022	○
Hannover-Messe	Information eines breiten Fachpublikums zu den Ergebnissen des Projektes	Infomaterial zum Projekt auf dem Messestand des ZBT	April 2022	○
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu den Ergebnissen des Projektes	Fachveröffentlichungen zum Projekt in: J. Power Sources, Fuel Cells, Angew. Chem. Int. Ed.,	fortlaufend, ab 2022	○
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu den Ergebnissen des Projektes	Terpyridine-Based Solid Molecular Catalysts for the Ir-Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation (Paper) Keanu V. A. Birkelbach, Heinrich Hartmann, Astrid Besmehn, Alexander Meledin, Peter J. C. Hausoul, Regina Palkovits*		✓
Wissenschaftliche Publikationen	Information eines breiten Fachpublikums zu den Ergebnissen des Projektes	Highly Porous BINAP Containing Polymers for the Decomposition of Formic Acid (Paper) S. Seidel, S. Giesberts, P. Hausoul, R. Palkovits		✓
wissenschaftliche Vorträge und Poster	Informationen eines breiten Fachpublikums und Firmen aus den Bereichen Messtechnik und Brennstoffzelle	Nat. und Intern. Fachvorträge zu dem Vorhabens, z.B. Fuel Cell Seminar (USA), Jahrestreffen Deutscher Katalytiker	fortlaufend, ab 2022	○

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum	Status
Information und Beratung interessierter Unternehmen	Direkter Know-How-Transfer zu Unternehmen, vornehmlich kmU; Information zu Ergebnissen des Projektes	Gezieltes Ansprechen und Infor-mation von interessierten Unter-nehmen außerhalb und innerhalb des PA; Übersenden des Abschluss-berichtes	fortlaufend, ab Anfang 2022	✓
Akademische Lehrveranstaltungen	Information von Studierenden zur Brennstoffzellentechnik und heterogener Katalyse vor Ihrem Eintritt ins Berufsleben	Akademische Lehre: Prof. Harry Hoster, Univ. Duisburg-Essen Prof. Regina Palkovits, Dr. Peter Hausoul, RWTH Aachen	Fortlaufend seit Projektende	✓
Information von Verbänden	Institutionalisierter Know-How-Transfer an interessierte Firmen durch Verbände: NOW, Netzwerk Brennstoffzelle u. Wasserstoff NRW, VDMA, IVAM, IKAM	Gezieltes Informieren der Repräsentanten der Verbände zu den Arbeiten; Übersenden des Abschlussberichtes	Fortlaufend seit Projektende	○

 erfolgt    
  nicht erfolgt    
  in Bearbeitung    
  geplant

### **7.3 Einschätzung zur Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts in die Wirtschaft**

Die weitere Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts wird aufgrund der gesammelten Erkenntnisse im Projektverlauf als gering eingeschätzt.

Zwar wurden die gesammelten Ergebnisse sowohl innerhalb des PA als auch bei öffentlichen Präsentationen und Messen durch Vertreter der Wirtschaft mit großem Interesse aufgenommen, jedoch ist der tatsächlich beschriebene Anwendungsfall eines autark betriebenen NT-PEM-Brennstoffzellenstacks in Kombination mit einer Flüssigphasen-Ameisensäurezersetzung nicht realistisch. Durch die hohe notwendige Temperatur, welche für einen stabilen Betrieb der Zersetzung notwendig ist, wäre eine zusätzliche Energiequelle notwendig. Die in diesem Projekt gesammelten Erkenntnisse könnten jedoch auch auf weitere Anwendungen übertragen werden und beispielsweise in einer Kombination aus Hochtemperaturbrennstoffzelle (HT-PEM-BZ) mit Gasphasen-Ameisensäurezersetzung genutzt werden. Die gesammelten Erkenntnisse im Bereich der Katalysatorträgerung und Herstellung von polymeren ligandenartigen porösen Materialien lässt sich ebenfalls auf weitere flüssige Reaktionen übertragen, wie sie aktuell in der Biomasse-Funktionalisierung und -Umsetzung diskutiert werden.

Über die Weiterführung der Arbeiten zur Kombination einer HAT-PEM-BZ mit einer Gasphasen-Ameisensäurezersetzung wird mit allen bisherigen Partnern intensiv diskutiert – ein weiteres IGF-Projekt erscheint dafür als passender Rahmen.

Eine vielfältige Publikation der Ergebnisse aus dem Vorhaben wird durch ZBT und RWTH auch über das Projektende hinaus verfolgt, um eine möglichst breite Anzahl potentieller Anwender aufmerksam zu machen.

## 8 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 19658N der Forschungsvereinigung **Umwelttechnik** wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsförderung und Entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Die Forschungseinrichtungen Zentrum für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) und Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie (RWTH Aachen) möchten für diese Förderung und Unterstützung ausdrücklich danken.

Die Forschungseinrichtungen danken zudem den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die Unterstützung bei der Bearbeitung des Forschungsvorhabens durch die fruchtbaren Diskussionen und kritischen Anmerkungen bei der Planung des Projektes, in den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses und bei den Arbeitstreffen in den Unternehmen sowie den Forschungsstellen.

## 9 Literatur

- [1] K. D. Kreuer, *Journal of Membrane Science* **2001**, 185, 29.
- [2] S. Wasmus, A. Küver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 461, 14.
- [3] A. Boddien, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurency, M. Beller, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8907.
- [4] S. Enthaler, J. von Langermann, T. Schmidt, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1207.
- [5] P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 2425.
- [6] X. Lu, D. Y. C. Leung, H. Wang, M. K. H. Leung, J. Xuan, *CHEMELECTROCHEM* **2014**, 1, 836.
- [7] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society reviews* **2011**, 40, 3703.
- [8] A. Morone, M. Apte, R. A. Pandey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 51, 548.
- [9] S. Enthaler, *ChemSusChem* **2008**, 1, 801.
- [10] M. Gräsemann, G. Laurency, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8171.
- [11] J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nature chemistry* **2012**, 4, 383.
- [12] T. C. Johnson, D. J. Morris, M. Wills, *Chemical Society reviews* **2010**, 39, 81.
- [13] F. Joo, *ChemSusChem* **2008**, 1, 805.
- [14] B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller, *Top Catal* **2010**, 53, 902.
- [15] W. Gan, P. J. Dyson, G. Laurency, *ChemCatChem* **2013**, 5, 3124.
- [16] H. Heeres, R. Handana, D. Chunai, C. Borromeus Rasrendra, B. Girisuta, H. Jan Heeres, *Green Chem.* **2009**, 11, 1247.
- [17] J. Li, Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chimia* **2015**, 69, 348.
- [18] P. Stathi, Y. Deligiannakis, G. Avgouropoulos, M. Louloudi, *Applied Catalysis A: General* **2015**, 498, 176.
- [19] Y. Zhao, L. Deng, S.-Y. Tang, D.-M. Lai, B. Liao, Y. Fu, Q.-X. Guo, *Energy Fuels* **2011**, 25, 3693.
- [20] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, 1, 751.
- [21] P. J. C. Hausoul, C. Broicher, R. Vegliante, C. Göb, R. Palkovits, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 5687.
- [22] A. V. Bavykina, M. G. Goesten, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, *ChemSusChem* **2015**, 8, 809.
- [23] J. Albert, R. Wölfel, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7956.
- [24] R. Wölfel, N. Taccardi, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2011**, 13, 2759.
- [25] T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I -Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, **2004**.

[26] S. W. Fitzpatrick, WO 1996040609 A1, **1996**.

[27] GRT Group, "HYFORM-PEMFC - Prototype of Reformed Formic Acid (FA) Fuel Cell (FC) Power Generator", can be found under <https://grtgroup.swiss/wp-content/uploads/2018/02/Hyform-PEMFC.pdf>.

[28] R. van Putten, T. Wissink, T. Swinkels, E. A. Pidko, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 28533.