

Technische Chemie 1999

Interdisziplinarität und Komplexität prägen die Technische Chemie immer stärker. Themen der Katalyse sind kombinatorische Methoden, neue Trägermaterialien und die homogene Zweiphasenkatalyse. Impulse für die Reaktionstechnik kamen unter anderem aus der Weiterentwicklung multifunktionaler Reaktoren und durch den Einsatz überkritischer Fluide. Schonung der Ressourcen und der Umweltschutz stehen im Mittelpunkt, wenn es um neue Verfahren geht.

Katalyse

Kombinatorische Katalysatorforschung

Die Kombinatorik sowie die Miniaturisierung und Parallelisierung von Synthesen und Eignungstests gewinnen weiter an Bedeutung für die Katalysatorforschung.¹⁻⁵⁾ Da es zahlreiche Prozesse gibt, bei denen es trotz aller Anstrengungen noch nicht gelungen ist, geeignete Katalysatoren zu finden, ist der kombinatorische Ansatz in hohem Maße attraktiv. Schwierigkeiten gibt es noch beim schnellen, parallelen Testen der Katalysatoren. Beispiele für aktuelle Strategien sind ortsauflösende Thermographie, Scanning Massenspektrometrie und Resonance Enhanced Multiphoton Ionization zur Analyse des Produktspektrums. Bei aller Euphorie für die Kombinatorik muss beachtet werden, dass die Wirksamkeit eines (heterogenen) Katalysators stark von der Morphologie, dem Porensystem und der Phasenverteilung sowie von den Testbedingungen abhängt. Es gibt daher gute Gründe für die Annahme, dass die Kombinatorik sich in Zukunft (nur) als ein Instrument von vielen bei der Katalysatorentwicklung etablieren wird, z. B. zur Vorauswahl.⁶⁾

Heterogene Katalyse

Im letzten Jahr hat sich der Trend in Richtung auf neue katalytisch interessante MCM-Materialien (Mobil Composition of Matter) mit übergroßen molekularen Dimensionen verstärkt.⁷⁾ Neben der Synthese und den strukturellen sowie textuellen Eigenschaften dieser mesoporösen Molekularsiebe wird auch deren Anwendung intensiv untersucht. Variation der für die Herstellung erforderlichen reinen oberflächenaktiven Templatverbindungen führt zu engen Porenradialverteilungen in einem weiten Bereich der Porengrößen.⁸⁾ Templatgemische verändern die Micellenstruktur und somit das Porengefüge.⁹⁾ Das mesoporöse Molekularsieb MCM-41 und die mikroporöse ZSM-5-Phase (Zeolite Socony Mobil) lassen sich simultan synthetisieren, wenn Templatverhältnis und Reaktionsbedingungen optimiert sind.¹⁰⁾ Die in den Porenwänden erzeugte ZSM-5-Phase erhöht die Beständigkeit des mesoporösen Oxids gegenüber hydrothermalembau. Diese Stabilisierung gelingt auch durch Formulierung von MCM-41 in ein Kompositsystem in Kombination mit Y-Zeolith und aktiver Matrix.¹¹⁾ Durch postsynthetisches „Aufpfropfen“ von Al-Verbindungen auf eine reine silicatische MCM-41-Phase in wässrigen oder nichtwässrigen Medien und anschließender Hydrothermalbehandlung können mesoporöse Alumosilicate synthetisiert werden, die thermisch und gegenüber hydrothermalembau beständiger sind als alle anderen Al-haltigen mesoporösen Silicate.¹²⁾ Materialien mit einstellbarer Molekülform-Selektivität oder maßgeschneiderten Säure/Base-Eigenschaften sowie einer hohen thermischen Stabilität sind neuartige Si-reiche Molekularsiebe wie SSZ-35 und -44 (Sodal Silica Zeolite), deren Porenöffnungen alternierend von zehner- und achtzehngliedrigen Ringen gebildet werden.¹³⁾ Mit MCM-61 wurde ein stabiles, extra-großporiges Alumosilicat mit Clathratstruktur vorgestellt,¹⁴⁾ in der die Zugänglichkeit zu den Hohlräumen über die Achtehnerringe gewährleistet ist.

Auch organische Zeolithanaloga sind wegen ihrer offenen Gerüststrukturen oder der Möglichkeit des Einbaus von redoxaktiven Metallen interessante Katalysatoren.¹⁵⁾

Im Zusammenhang mit der Entdeckung neuer (Träger)-Materialien interessiert auch die Heterogenisierung homogener Katalysatoren für die Anwendung in der asymmetrischen Katalyse.^{16,17)} Wird z. B. Montmorillonit vor der Immobilisierung des in der Homogenkatalyse als Hydrierungskatalysator eingesetzten Phosphankomplexes [Rh(dipamp)] mit Phosphorwolframsäure belegt, so erhält man einen Katalysator, der bei der asymmetrischen Hydrierung von Methyl-2-acetamidoacrylat sowohl aktiver als auch selektiver als die Homogenvariante ist.¹⁶⁾ Weiteres Beispiel: Beladung eines Pt- oder Pd-haltigen Montmorillonits mit dem chiralen Auxiliar (-)-Cinchonidin über Ionenaustausch bewirkt, dass der Katalysator bei der enantioselektiven Hydrierung von Ethylpyruvat zu R-(+)-Ethyllactat mehrmals eingesetzt werden

kann.¹⁷⁾ Auch bei der asymmetrischen Oxidation sind Fortschritte durch neue Materialien, z. B. Ta-, Nb- oder Mn-haltige silicatische Phasen, erreicht worden.¹⁸⁾ So wurden Ta/SiO₂-Materialien synthetisiert, bei denen Ta-organische Verbindungen auf Kieselgel aufgepfropft und anschließend als Katalysatoren mit *tert*-Butylhydroperoxid bei der asymmetrischen Synthese von R-(+)- oder S-(-)-Glycidol eingesetzt wurden.¹⁹⁾ In diesem Zusammenhang sind auch Entwicklungen bei den Interphasen zu sehen, die die Vorteile homogener und heterogener Katalyse verbinden. Durch die Beweglichkeit von Interphasen sind die polymergebundenen aktiven Zentren, die sich durch Einheitlichkeit und Leaching-Beständigkeit auszeichnen, nahezu ungehindert zugänglich.²⁰⁾

Homogene Katalyse

Arbeiten zur Zweiphasenkatalyse bilden einen Schwerpunkt bei der homogenen Katalyse. Neben dem bekannten Vorteil einer einfachen Katalysatorabtrennung ergeben sich vielfach auch bemerkenswerte Selektivitätseffekte: So lässt sich z.B. die hochselektive Bildung von 1-Octadienyl-amin bei der Pd-katalysierten Telomerisation von Butadien und Ammoniak durch Extraktion des Primärprodukts aus der katalysatorhaltigen Wasserphase in die organische Phase erklären.²¹⁾ Ähnlich wird bei der Rh/Ir-katalysierten Hydroaminomethylierung von Olefinen mit Ammoniak die hochselektive Bildung von primären Aminen gedeutet.²²⁾ Bei der Os-katalysierten Dihydroxylierung von Olefinen mit Sauerstoff lässt sich die unselektive Weiteroxidation der Dirole vermeiden, wenn ein organisches Lösungsmittel zugesetzt wird, das unter den Reaktionsbedingungen ein Zweiphasensystem mit der wässrigen Katalysatorlösung bildet.²³⁾

Neben Wasser haben sich vor allem ionische Flüssigkeiten und überkritisches CO₂ (SC-CO₂) als Lösungsmittel weiter etablieren können; beide Lösungsmittel ergänzen sich hervorragend, da unterschiedliche Polaritätsbereiche abgedeckt werden.

Ionische Flüssigkeiten sind bei niedrigen Temperaturen (< 80 °C) schmelzende Salze, die sich durch ihre in weiten Grenzen einstellbaren Aciditäts- und Löslichkeitseigenschaften auszeichnen.²⁴⁾ Exemplarisch sei die zweiphasige, Ni-katalysierte Lineardimerisierung von Buten-1 in Chloroaluminat-Schmelzen genannt.²⁵⁾ Im Vergleich zur einphasigen Reaktion in Toluol werden eine deutlich höhere Katalysatoraktivität und Dimerselektivität beobachtet.

Der Einsatz von SC-CO₂ bietet vor allem bei gasförmigen Edukten Vorteile. Auf Grund der hohen Löslichkeit von CO in SC-CO₂ ergeben sich z. B. bei der Pd-katalysierten Carbonylierung von 2-Iodobenzylalkohol wesentlich höhere Aktivitäten als bei der Reaktion in Toluol.²⁶⁾ Bemerkenswert sind die hohen Aktivitäten und Selektivitäten, die z. B. bei der enantioselektiven Hydrierung von Iminen²⁷⁾ in SC-CO₂ erzielt werden.

Chemische Verfahrenstechnik

Reaktionstechnik

Nach wie vor wird bei der Reaktionstechnik folgenden Arbeitsgebieten große Aufmerksamkeit geschenkt:^{28–33)}

- Multifunktionale Reaktoren/Membranreaktoren,
- Mikroreaktoren und strukturierte Packungen,
- Simulation und Computational Fluid Dynamics,
- Instationäre Reaktionsführung,
- Sonochemie,
- Einsatz überkritischer Fluide.

Da bereits in den Trendberichten der letzten Jahre diese Themen zum Teil intensiv behandelt wurden, sind nachfolgend nur einige Neuerungen aufgezeigt.

Ein neues multifunktionales Konzept zur H₂-Herstellung aus Methan ist die Koppelung von Adsorption/Reaktion und Druck-Wechsel-Adsorption.³⁴⁾ Im Reaktor befindet sich eine Mischung aus dem Katalysator und einem Adsorptionsmittel, das auch bei Temperaturen von 500 °C noch selektiv CO₂ entfernen kann. Beim Reaktions- und Sorptionsschritt entsteht ein H₂-reiches Produktgas (96 %, Rest CH₄, CO + CO₂ < 50 ppm); die Regeneration des Adsorptionsmittels erfolgt durch einfache Druckabsenkung und Spülung mit (Produkt)Gas. In eine ähnliche Richtung zielt der Einsatz einer Mischung aus Katalysator und CaO;³⁵⁾ das entstehende CaCO₃ wird in einem zweiten Reaktor in einer Wirbelschicht regeneriert.

Im Vergleich zu Festbetten bieten Mikroreaktoren, Monolithe und strukturierte Packungen Vorteile, z. B. einen geringeren Druckverlust und einen verbesserten Stoff- und Wärmetransport. Untersucht werden Metall- und Glasfasergewebe als Katalysatorträger,^{36,37)} Wand- und Falt- reaktorkonzepte³⁸⁾ und Strukturen, die kleine Katalysatorpartikel aufnehmen.^{39,40)} Mit der Auswahl des Strukturmaterials, z.B. hinsichtlich der Wärmetransporteigenschaften, verfügt man über einen zusätzlichen Freiheitsgrad bei der Katalysatorentwicklung.

Eine Übersicht über den Kenntnisstand bezüglich der Modellierung der Mehrphasenströmung in Monolithen und strukturierten Packungen gibt Lit.⁴¹⁾ Neben der kapazitiven Tomographie⁴¹⁾ gewinnen zunehmend NMR-Imaging-Methoden an Bedeutung für die berührungslose Bestimmung der hydrodynamischen Verhältnisse in solchen Reaktoren.⁴²⁾

Übersichtsarbeiten zu Fortschritten in der Membrantechnik sind in Lit.^{43–45)} zu finden. Vergleichsrechnungen zeigen, dass auch bei reversiblen Reaktionen im „klassischen“ Festbett unter Umständen höhere Umsätze erzielt werden als in

Membran- und chromatographischen Reaktoren, da neben der Separation der Produkte auch die Verdünnung durch die Hilfsströme zu beachten ist.^{46,47)} Ein Beispiel für ein neues Membranverfahren ist die Synthesegasherstellung aus Erdgas in einem Flugstromreaktor.⁴⁸⁾

Vorteile bezüglich Umsatz und Selektivität bei der Styrolherstellung ergeben sich durch eine instationäre periodische Fahrweise und die damit verbundene Trennung von Katalysatoroxidation und oxidativer Dehydrierung von Ethylbenzol.⁴⁹⁾

Über Fortschritte in der Mikroreaktionstechnik wird in Lit.^{50,51)} berichtet. Bemerkenswert ist der Einsatz eines Mikroreaktors für die CO-Konvertierung. Durch den verbesserten Stofftransport kann das Reaktorvolumen im Vergleich zu einem Festbettreaktor deutlich reduziert werden (1/10 bis 1/100), was vor allem für die Aufbereitung von Brenngas für CO-empfindliche mobile Brennstoffzellen bedeutsam ist.⁵²⁾

Lit.⁵³⁾ gibt eine Übersicht über den Entwicklungsstand der Sonochemie.

Ein noch relativ junges Forschungsgebiet ist das Arbeiten mit überkritischen Fluiden wie Wasser, CO₂ und Kohlenwasserstoffen (vgl. Abschnitt „homogene Katalyse“). Günstig ist die gute Löslichkeit für Gase und der verbesserte Stoff- und Wärmetransport.⁵⁴⁻⁵⁷⁾ Auch bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität können sich – z. B. bei der Fischer-Tropsch-Synthese – Vorteile ergeben.⁵⁸⁾ Bemerkenswert ist auch eine Verminderung der Katalysatordeaktivierung z. B. bei festen Alkylierungskatalysatoren, einer attraktiven Alternative zu flüssigen Säuren wie HF; durch die Einstellung überkritischer Bedingungen wird sowohl eine hohe Löslichkeit für Koks vorläufer als auch ein hoher Diffusionskoeffizient zum Abtransport aus den Poren erzielt.⁵⁹⁾ Eine erste Pilotanlage zur Erzeugung von Fluorpolymeren in SC-CO₂ wird derzeit von DuPont gebaut.⁶⁰⁾ Wenngleich es noch verfrüht ist, generell von einer „Supercritical Success Story“ zu sprechen,⁶⁰⁾ sind interessante Entwicklungen zu erwarten.

Chemische Verfahren

Die Schonung der Rohstoffressourcen, der Umweltschutz und die Bereitstellung CO₂-armer oder CO₂-freier Energieformen sind wichtige Aspekte der Verfahrensentwicklung.⁶¹⁾ Dieser Trendbericht konzentriert sich im Bereich chemischer Verfahren auf Energieträger, Kraftstoffe und Grundchemikalien.

Die Nutzung von Erdgas wird zukünftig eine immer wichtigere Rolle spielen, da bereits die konventionellen Gasvorräte die Ölvorräte übersteigen. Ein Großteil der Erdgasfelder – z. B. in Nordalaska und im Mittleren Osten – ist allerdings weit entfernt von potentiellen Verbrauchern. In diesem Zusammenhang muss auch das Erdölbegleitgas gesehen werden, das weltweit abgefackelt wird. (Die Menge entspricht etwa dem deutschen Erdgasverbrauch!)

Im Hinblick auf eine langfristige Energie- und Rohstoffversorgung sind auch unkonventionelle Erdgasvorkommen (Methanhydrate) in Permafrost-Gebieten und an Kontinentalhängen der Ozeane zu beachten. Man schätzt, dass das dort als Hydrat gebundene Erdgas doppelt so viel Kohlenstoff enthält wie die übrigen fossilen Rohstoffe zusammen. Wegen des hohen technischen Aufwandes und der schwierigen geologischen Bedingungen sind diese Vorkommen allerdings unter heutigen Marktbedingungen noch nicht nutzbar.

Bei der direkten Methanfunktionalisierung ist ein Durchbruch noch nicht in Sicht.⁶²⁾ Die indirekte Umsetzung von Erdgas über Synthesegas und Fischer-Tropsch-Synthese in flüssiges, leicht zu transportierendes Syncrude wird daher weltweit verstärkt untersucht. Der Stand der Forschung und Technik wird in Lit.⁶³⁾ beschrieben. Man darf gespannt sein, welcher Reaktortyp (Slurry- oder Festbett),^{64,65)} welcher Katalysator (Fe oder Co)⁶⁴⁾ und welche Form der Synthesegaserzeugung (z. B. partielle Oxidation mit Sauerstoff oder mit Luft)⁶⁶⁾ sich durchsetzen wird. Ein neuer Ansatz ist die Fischer-Tropsch-Synthese unter überkritischen Bedingungen.^{58,67)}

Für den Bereich Reststoffe und Biomasse seien drei Verfahrenskonzepte genannt: Die Wiederaufarbeitung von Gülle (Anfall in Deutschland 125 Mio. t/ja!) in streufähigen Dünger,⁶⁸⁾ die gestufte Pyrolyse von Kunststoffabfällen, bei der in der ersten Stufe eine nahezu vollständige Chlortfernung (99,6 %) erreicht wird,⁶⁹⁾ und die Gewinnung von Energie und H₂ aus Biomasse.^{70,71)}

Die Entwicklungen in der Raffinerietechnik und in der Petrochemie sind durch die Bemühungen gekennzeichnet, die Olefinausbeute beim katalytischen Cracken zu steigern und höherwertige Folgeprodukte direkt aus preisgünstigen Alkanen wie dem bereits erwähnten Methan sowie Ethan, Propan und Butan zu erzeugen; Ziel ist es, den Einsatz des kapitalintensiven Steamcrackers zu umgehen.⁷²⁾ Mit dem „Deep Catalytic Cracking“-Verfahren ist es möglich, die Ausbeute an Olefinen gegenüber dem konventionellen FCC-Verfahren (Fluid Catalytic Cracking) zu erhöhen.⁷²⁾ Der Test einer 1000-t/ja-Anlage zur Herstellung von Vinylchlorid auf der Basis von Ethan (Wirbelschicht mit einem Cu/K/Ce-Lanthanid-Katalysator) wird in diesem Jahr abgeschlossen sein.⁷²⁾

Weiterhin steigende Qualitätsanforderungen an Dieselöl und Ottokraftstoff (Schwefel-, Aromaten- und Benzolgehalt, Methyltertiärbuthylether (MTBE)-Problematik) verlangen nach verbesserten Verfahren, z. B. zur Entschwefelung und zur selektiven Aromatenabtrennung.⁷³⁾

Von der BASF und vom Institut Français du Pétrole (IFP) werden Verfahren vorgestellt, bei denen vor der Aromatenextraktion die störenden Olefine und Diolefine hochselektiv katalytisch hydriert werden, wodurch das bisher übliche „Clay Treatment“ entfallen kann.^{74,75)} Von der Süd-Chemie wurde ein Edelmetallhaltiger-Zeolith-Katalysator mit einer hohen Schwefeltoleranz entwickelt, so dass bei Mitteldestillaten die Feinentschwefelung und die Hydrierung der Polyaromaten in einem Reaktor erfolgen kann.⁷⁶⁾

Die katalytische Oxidation von Benzol mit N_2O zu Phenol an Fe-ZSM wurde erstmals in einer Pilotanlage getestet; dabei wurde bei einem Umsatz von ca. 10 % eine Selektivität von nahezu 100 % erreicht.⁷⁷⁾ Interessant wäre die Koppelung mit der Adipinsäureproduktion, da dann das dabei entstehende N_2O produktionsintegriert genutzt werden kann.

Es wird weiterhin nach Lösungen für die NO_x -Minderung in Abgasen von Diesel- und Magermix-Motoren gesucht. Neben der katalytischen Reduktion mit Kohlenwasserstoffen⁷⁸⁾ wird auch der Einsatz von mit Ammoniak „verwandten“ Reduktionsmitteln wie Harnstoff oder Ammoniumcarbamat betrachtet.⁷⁹⁾

Neuerungen bei der Brennstoffzellentechnik sind in Lit.⁸⁰⁾ zusammengestellt. Im mobilen Bereich kann der Entwicklungsstand als Prototypstadium bezeichnet werden; mit einer Serienproduktion ist aber nicht vor 2005 zu rechnen. Ein internationales Konsortium unter Führung der MTU Friedrichshafen (einer Daimler/Chrysler-Tochtergesellschaft) arbeitet an der Entwicklung der Hochtemperatur-Brennstoffzelle für Kraftwerksanlagen; Ende 1999 wurde die weltweit erste Pilotanlage mit einer Leistung von rund 300 MW in Bielefeld in Betrieb genommen.⁸¹⁾

Bioverfahrenstechnik

Die industrielle Biotechnologie ist nach wie vor überwiegend auf Pharma fokussiert. Fortschritte in der Zellkulturtechnik, Gentechnik und in der Datenverarbeitung erlauben die gezielte Herstellung immer wirksamerer Arzneimittel und Diagnostika. Für die Produktion therapeutische Peptide gewinnen neben der rekombinanten DNA-Technik auch transgene Organismen an Bedeutung.⁸²⁾ Neue Techniken eröffnen aber auch Chancen, Verfahren für Agrochemikalien, Feinchemikalien und chemische Zwischenprodukte zu verbessern. Beispielsweise wird die DNA-Chiptechnik zur Auffindung neuer Therapeutika (Gentherapie) eingesetzt;⁸³⁾ sie gestattet aber auch, auf Genom-Basis Targetenzyme zu identifizieren. Diese Erkenntnisse können zur Konstruktion leistungstärkerer Produktionsstämme von Mikroorganismen herangezogen werden oder wirksamere Biokatalysatoren zugänglich machen.

Impulse für die Optimierung technischer Enzyme liefert die Methode der „Gerichteten Evolution“, die keine Strukturinformationen voraussetzt, wohl aber geeignete Selektions- und Screeningsysteme auf molekularer Ebene.⁸⁴⁾ Die Biokatalyse ist vor allem für die Herstellung optisch aktiver Zwischenprodukte (Marktvolumen 2 – 4 Mrd. US \$ pro Jahr) von steigendem Interesse. So entwickelte die BASF ein Verfahren zur Herstellung von R-Mandelsäure mittels Nitrilase aus Mandelsäurecyanhydrin.⁸⁵⁾ In Ludwigshafen wird eine Neuanlage zur Herstellung optisch aktiver Amine (Lipase-katalysiert) mit einer Kapazität von 1500 t/a gebaut. Bei der Herstellung von L-Aminosäuren konnten sowohl fermentative⁸⁶⁾ wie auch enzymatisch katalysierte Verfahren⁸⁷⁾ verbessert werden. Die Amino GmbH produziert L-Tryptophan aus Indol und Serin mittels Tryptophansynthase. Durch Immobilisierung der Tryptophansynthase-haltigen *E. coli*-Zellen in Polyvinylalkohol (Lenticats) konnte die Aktivität über einen Zeitraum von 12 Tagen um 200 % gesteigert werden.⁸⁸⁾ Für die Herstellung von L-Aminosäuren aus Hydantoinen sind die Schlüsselenzyme Hydantoinase und L-N-Carbamoylase nun durch Klonierung der entsprechenden Gene in *E. coli* gut zugänglich geworden.⁸⁹⁾ Bemerkenswert ist die erste größere Anwendung der Biokatalyse zur Entschwefelung von Mineralölprodukten; die weltweit erste Anlage wird von PetroStar's in Alaska geplant.⁹⁰⁾ Dass die industrielle Anwendung der Biotechnologie Vorteile aufweisen kann, belegt ein Beispiel aus der Textilindustrie.⁹¹⁾ Der Einsatz von Katalase bei der Baumwollbleiche zur H_2O_2 -Entfernung führt zu Kostensenkungen bis zu 8 % und verringert die Umweltbelastung.

Bahnbrechende Entwicklungen erwartet man in der Pflanzen- oder Agro-Biotechnologie sowie bei nachwachsenden Rohstoffen: Hier deutet sich ein Wettbewerb mit der chemischen und der Fermentationsindustrie an.⁹²⁾ Beispiele im Wettstreit sind Polyhydroxyalkanoate und ungesättigte Fettsäuren (Agro-Biotechnologie versus Fermentation), Aminosäuren (Agro-Biotechn. vs. Fermentation und chem. Synthese) und Vitamin E (Agro-Biotechn. vs. chem. Synthese). Welche Auswirkungen die kürzlich publizierte Erkenntnis haben wird, dass ein Antisense-Konstrukt eines Gens in der Lignin-Biosynthese die Ligninbildung stark unterdrückt, die Cellulosebildung erhöht und das Wachstum bei transgenen Espen dramatisch stimuliert, bleibt abzuwarten.^{93,94)} Rasch nachwachsende Bäume mit verringertem Ligningehalt dürften angesichts der CO_2 -Problematik nicht nur für die Holz- und Papierindustrie von großem Interesse sein.

*Andreas Jess, Aachen, Wolfgang Leuchtenberger, Hanau-Wolfgang, Wladimir Reschetilowski, Dresden,
und Peter Wasserscheid, Aachen, E-Mail: jess@itc.rwth-aachen.de*

- 1) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2648.
- 2) U. Rodemerck, P. Ignaszewski, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* 1999, 71, 873.
- 3) C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2971.
- 4) M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2961.
- 5) S. Senkan, K. Krantz, S. Ozturk, V. Zengin, I. Onal, *Angew. Chem.* 1999, 111, 2965.
- 6) R. Schlögl, Vortrag, Dechema-Fortbildungstag Kombinatorische Katalyseforschung, 20.10.1999, Frankfurt a. M.
- 7) Abstracts des 11th German Zeolite Meetings, Stuttgart, 3.-5.3.1999; Tagungsband des XXXII. Jahrestreffens deutscher Katalytiker, Friedrichroda, 17.-19.3.1999; Abstracts des 4th European Congress on Catalysis, Rimini, 5.-10.9.1999.
- 8) J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* 1999, 111, 58.
- 9) A. Sayari, Y. Yong, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 3651.
- 10) A. Karlsson, M. Stöcker, R. Schmidt, *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 27, 181.
- 11) H. Koch, K. Roos, A. Klemm, M. Breede, W. Reschetilowski, M. Stöcker, *Erdöl Erdgas Kohle* 1998, 114, 609.

- 12) R. Mokaya, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3079.
- 13) P. Wagner, S. I. Zones, M. E. Davis, R. C. Medrud, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1349.
- 14) D. F. Shantz, A. Burton, R. F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31*, 61.
- 15) S. A. Miller, E. Kim, D. H. Gray, D. L. Gin, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3205; A. K. Cheetham, G. Ferey, T. Loiseau, *ibid.* **1999**, *111*, 3466.
- 16) R. L. Augustine, S. Tanielyan, S. Anderson, H. Yang, *J. Chem. Soc.* **1999**, 1257.
- 17) B. Török, K. Balazsik, I. Kun, G. Szöllösi, G. Szakonyi, M. Bartok, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *125*, 515.
- 18) M. Hartmann, *Chem. Lett.* **1999**, 407; Y. S. Ko, W. S. Ahn, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 283.
- 19) D. Meunier, A. Piechaczyk, A. de Mallmann, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3738.
- 20) E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2289.
- 21) T. Prinz, B. Driessen-Hölscher, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2069.
- 22) B. Zimmermann, J. Herwig, M. Beller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2515.
- 23) C. Döbler, G. Mehlretter, M. Beller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3211.
- 24) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- 25) B. Ellis, W. Keim, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* **1999**, 337.
- 26) Y. Kayaki, Y. Noguchi, S. Iwasa, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1999**, 1235.
- 27) S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421.
- 28) 5th Int. Symp. on Chem. Reaction Eng., *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, Bd. 13 – 16.
- 29) GVC-Jahrestagung, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71*, Nr. 9.
- 30) 4th Intern. Conf. on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Eng., *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, Bd. 21.
- 31) 1st Int. Symp. on Multifunctional Reactors, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, Bd. 10.
- 32) 3rd Int. Conf. on Unsteady State Processes in Catalysis, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, Bd. 20.
- 33) *Dechema-Jahrestagungen 99* (Hrsg.: Dechema e. V., Frankfurt), Bd. I und II.
- 34) J. R. Hufton, S. Mayorga, S. Sircar, *AIChE* **1999**, *2*, 248.
- 35) B. Balasubramanian et al., in *Lit.* 28), 3543.
- 36) A. Renken, in *Lit.* 33), Bd. II, 261.
- 37) L. Kiwi-Minsker, I. Yuranov, V. Höller, A. Renken, in *Lit.* 30), 4785.
- 38) C. Becker, G. Eigenberger, E. E. Dieterich, in *Lit.* 29), 977.
- 39) J. Ellenberger, R. Krishna, in *Lit.* 31), 1339.
- 40) F. Dautzenberg, Vortrag auf dem XXXII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Friedrichroda, 17.-19.3.1999.
- 41) D. Mewes, T. Loser, M. Millies, A. Brehm, U. Antons, A. Bekurdts in *Lit.* 30), 4729.
- 42) L. F. Gladden, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 87.
- 43) G. Saracco, H. W. J. P. Neomagnus, G. F. Versteeg, W. P. M. van Swaaij, in *Lit.* 28), 1997.
- 44) K. Jansen, T. Maschmeyer, *Top. Catal.* **1999**, *9*, 113.
- 45) K. K. Sirkar, P. V. Shanbhag, A. S. Kovvali, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3715.
- 46) A. Seidel-Morgenstern, T. Falk, O. Schramm, A. Tuchlenski, in *Lit.* 29), 979.
- 47) T. Falk, A. Seidel-Morgenstern, in *Lit.* 31), 1479.
- 48) K. Jarosch, H. I. de Lasa, in *Lit.* 31), 1455.
- 49) O. Watzemberger, E. Ströfer, A. Anderlohr, *Chem. Eng. Technol.* **1999**, *21*, 659
- 50) K. F. Jensen, *AIChE* **1999**, *45*, 2051.
- 51) H. Löwe, W. Ehrfeld, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3679.
- 52) A. Y. Tonkovich, J. L. Zilka, M. J. LaMont, Y. Wang, R. S. Wegeng in *Lit.* 28), 2947.
- 53) L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1215.
- 54) *Supercritical Fluids* (Hrsg.: R. Noyori), *Chem. Rev.* **1999**, *99*, Bd. 2.
- 55) D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3181.
- 56) W. Leitner, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *206*, 107.
- 57) W. Leitner, *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- 58) D. J. Bochniak, B. Subramaniam, *AIChE* **1998**, *44*, 1889.
- 59) B. Subramaniam, V. Arunajatesan, C. J. Lyon, in *Catalyst Deactivation 1999* (Hrsg.: B. Delmon, G. F. Froment), Elsevier, Amsterdam, 1999, 63.
- 60) M. Poliakoff et al., *Chem. Ind.* **1999**, *19*, 750.
- 61) F. Vahrenholt, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71*, 193.
- 62) K. Harth, in *Lit.* 33), Bd. II, 325.
- 63) *Recent Advances in Fischer-Tropsch-Synthesis* (Hrsg.: H. Schulz, M. Claeys), *Appl. Catal. A General* **1999**, 186.
- 64) R. L. Espinoza, A. P. Steynberg, B. Jager, A. C. Vosloo, in *Lit.* 63), 13.
- 65) J. J. C. Geerlings, J. H. Wilson, G. J. Kramer, H. P. C. E. Kuipers, A. Hoek, H. Huisman, in *Lit.* 63), 27.
- 66) A. Jess, R. Popp, K. Hedden, in *Lit.* 63), 321.
- 67) L. Fan, K. Fujimoto, in *Lit.* 63), 343.
- 68) *Güllewerwertung – Neue Ansätze für die Landwirtschaft* (Hrsg.: Dechema e.V.), Tagung vom 18.3.1999 in Gülzow.
- 69) H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Hornung, U. Hornung, in *Lit.* 29), 3043.
- 70) C. Schmid, H.-J. Mühlen, in *Lit.* 29), 1053.
- 71) H. Depner, A. Jess, *Fuel* **1999**, *78*, 1368.
- 72) W. J. Petzny, K. Mainusch, in *Lit.* 33), Bd. II, 332.
- 73) *The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry* (Hrsg.: G. Emig, M. Rupp, J. Weitkamp), DGMK-Tagungsbericht 9903, Hamburg, 1999.
- 74) M. Walter, E. Schwab, M. G. Koch, P. Trübenbach, S. Dilling, in *Lit.* 73), 217.
- 75) J. Cosyns, Q. Debuisschert, B. Didillon, J. L. Ambrosino, in *Lit.* 73), 65.
- 76) D. Huang, E. Köhler, in *Lit.* 73), 45.
- 77) G. I. Panov, Plenarvortrag auf dem IV. Europäischen Katalysekongress, Rimini, 5.-10.10.1999.
- 78) M. Kögel, T. Turek, W. Schwieger, A. Tissler, in *Lit.* 29), 972.
- 79) D. Stieger, W. Weisweiler, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71*, 143.

- 80) Fachtreffen Brennstoffzellen, in Lit. 33), Bd. II, 161.
- 81) VDI-Nachrichten, 10.12.1999.
- 82) P. W. Lathan, *Nature Biotechnol.* 1999, 17, 755.
- 83) D. Gerhold, T. Rushmore, C. T. Caskey, *Trends Biochem. Sci.* 1999, 24, 168.
- 84) J. Affholter, F. H. Arnold, *Chemtech.* 1999, Sept, 34.
- 85) M. Hauer, in Lit. 33), Bd. I, 275.
- 86) L. Eggeling, H. Sahm, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999, 52, 146.
- 87) B. Willke, U. Seja, M. Busse, R. Faurie, K.-D. Vorlop B. Willke, Abstract 2. Workshop Biokonversion Nachwachsender Rohstoffe, Braunschweig, 14.-15.10.1999, 29.
- 88) M. Jekel, T. Willke, K. D. Vorlop, *Chem. Ing. Technol.* 1998, 21, 275.
- 89) B. Wilms, A. Wiese, C. Syltatk, R. Mattes, J. Altenbuchner, M. Pietzsch, *J. Biotechnol.* 1999, 68, 101.
- 90) E. A. Lange, M. A. Pacheco, *Petroleum Technology Quarterly, Autumn 1999*, 37.
- 91) M. Etschmann, P. Gebhart, D. Sell, *Transkript 1999*, 5, 29.
- 92) D. Wilke, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999, 52, 135.
- 93) W.-J. Hu, S. A. Harding, J. Lung, J. L. Popko, J. Ralph, D. D. Stokke, C.-J. Tsai, V. L. Chiang, *Nature Biotechnol.* 1999, 17, 808.
- 94) R. Sederoff, *Nature Biotechnol.* 1999, 17, 750.