

## Technische Chemie 2001

*Im Trend liegen wissenschaftliche Ansätze für das Design von heterogenen Katalysatoren, In-situ-Methoden, Goldkatalysatoren sowie das weitere Vordringen von Hochdurchsatz-Techniken für die Katalysatorentwicklung. Bei der homogenen Katalyse dominieren enantioselektive Reaktionen, neue Systeme für die Hydroformylierung und die Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren. Ionische Flüssigkeiten finden zunehmend Anwendung für Katalyse und Stofftrennung. Die Mikroreaktionstechnik hält nunmehr auch Einzug in die chemische Industrie.*

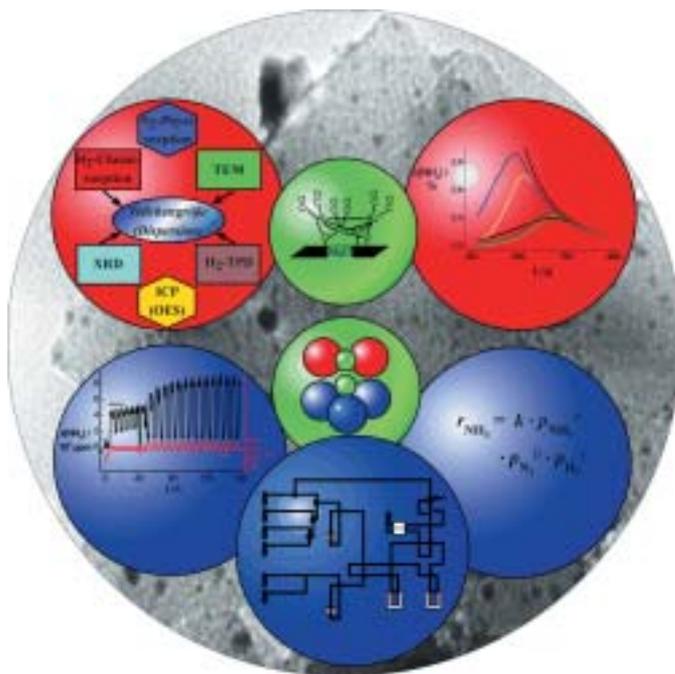
Abb. 1.

### Neue heterogene Katalysatoren

**Wissenschaftlicher Ansatz für die Entwicklung eines promotierten Ammoniaksynthesekatalysators, basierend auf der Kenntnis des aktiven Zentrums von unpromotiertem Ru/MgO (grüne Kugeln) und Verknüpfung von Katalysatorsynthese mit Katalysatorcharakterisierung, parallelisiertem Screening und kinetischer Analyse.**

(nach Lit.<sup>1)</sup>)

◆ Die grundlagenorientierte Forschung in Katalyse, Festkörperchemie und Materialwissenschaft führte im vergangenen Jahr zu einer Reihe von neuen Feststoffkatalysatoren oder zu neuen Materialien mit einem beträchtlichen katalytischen Potential. Ein wissenschaftlicher Ansatz, der auf der Verknüpfung kinetischer und spektroskopischer Befunde unter Einbeziehung der an einkristallinen Oberflächen gewonnenen Erkenntnisse beruht, führte zur Entwicklung eines Katalysators für die Ammoniaksynthese (Ba-Ru/MgO) der nächsten Generation (Abbildung 1).<sup>1)</sup> Die Aktivität des Barium-promotierten Katalysators ist im kinetisch relevanten Bereich bis etwa 600 K nahezu eine Größenordnung höher als die des technischen Eisenkatalysators. Der Katalysator ist außerdem durch eine hohe Langzeitstabilität gekennzeichnet. Die Autoren weisen im Zusammenhang mit der langwierigen Einfahrprozedur auf das mit hoch entwickelten High-Throughput-Methoden verbundene Risiko der Fehlbeurteilung von Katalysatoren hin, bei denen die Messzeit pro Katalysator teilweise weniger als eine Minute beträgt. Eine neue Klasse formselekti-



ver superbasischer Katalysatoren sind Siliciumnitridimide, deren Porengröße in einem weiten Bereich steuerbar ist.<sup>2)</sup> Siliciumnitride und -carbide wurden als Trägermaterialien für Vanadylpyrophosphat verwendet. Die resultierenden Katalysatoren lieferten bei der Selektivoxidation von Butan eine hohe und zeitstabile Selektivität zu Maleinsäureanhydrid. Auf der Basis später Übergangsmetal-

le (insbesondere Pd<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) wurde eine neue Generation von Katalysatoren für die direkte Addition von Aminen an Doppel- und Dreifachbindungen (Hydroaminierung) entwickelt. Erstmals wurde gezeigt, dass die Lewis-Säure-Eigenschaft der Metalle entscheidend für ihre Eignung als Katalysator ist. Die heterogenen Katalysatoren waren unter denselben Reaktionsbedingungen

100-mal aktiver als entsprechende homogene Metallkomplexe.<sup>3)</sup> NiMo/Al-MCM-41/ZSM-5-Mischphasen erscheinen interessant für die Isomerisierung von Dieselfraktionen.<sup>4)</sup> Eine neue Klasse von Katalysatoren sind Pd/H-ZSM-5-Zeolithe mit einem sehr geringen Massengehalt (10 oder 100 ppm Pd), welche sich in ihrem Crackverhalten durch einen besonders hohen Anteil an nichtklassischem Haag-Dessau-Cracken auszeichnen.<sup>5)</sup> Übergangsmetalloxide auf Hombikat-TiO<sub>2</sub> als Träger katalysieren die NO-Reduktion schon bei Reaktionstemperaturen von weniger als 120 °C und liefern 100% N<sub>2</sub>, wobei ein Mn enthaltendes System offensichtlich der zur Zeit aktivste SCR-Katalysator (SCR = Selective Catalytic Reduction) ist.<sup>6)</sup> Die katalytische oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol über Kohlenstoff-Nanofilamenten, die sich durch eine hohe Oxidationsstabilität auszeichnen, erscheint möglich.<sup>7)</sup> Die Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd, bekannt als heterogen katalysierte Reaktion, wird aufgegriffen und mit Na-Dampf als homogenem Katalysator in hohen Ausbeuten durchgeführt.<sup>8)</sup> Als technische Systeme haben sich jetzt heterogene Katalysatoren auf Polymerfaserträgern etabliert, Anwendungsbeispiele sind die batchweise Veresterung und die kontinuierliche Hydrierung von Sosterinen zu Sitostanol (pflanzliche Lebensmittelzusätze zur Senkung des Cholesterinspiegels).<sup>9)</sup>

### Goldkatalysatoren

◆ Goldkatalysatoren wurde in den vergangenen Jahren immer mehr Beachtung geschenkt, und im Jahr 2001 erreicht die Zahl der veröffentlichten Originalarbeiten und Tagungsberichte einen vorläufigen Höhepunkt. Dies findet seinen Ausdruck auch in der ersten weltweiten Konferenz zur Katalyse an Gold in Kapstadt, Südafrika [„Catalytic Gold – New Industrial Uses for Gold 2001“, siehe *Nachr. Chem.* 2001, 49, 949] sowie in einem Symposium über Katalyse an Gold während der europäischen Katalysatortagung EuropaCatV [Nachr. Chem.

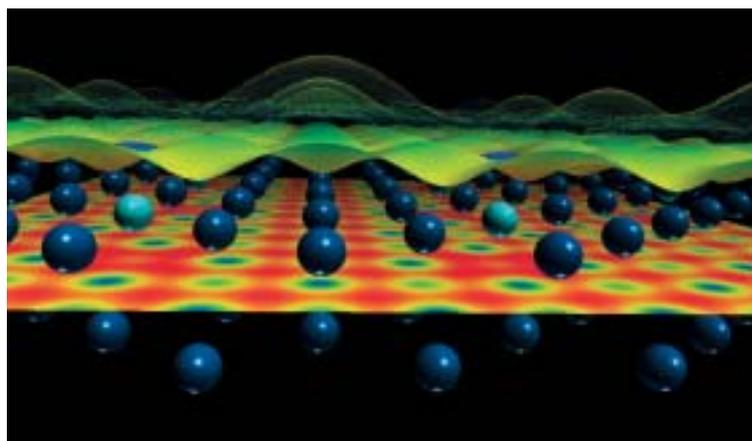


Abb. 2. Palladiumoberfläche mit Fremdatomen: Elektrostatisches Potential (Isofläche, halbtransparent, oben) und Elektronendichte (Isofläche, elektrostatisches Potential farbcodiert, Mitte) der Materialoberfläche sowie Elektronendichte farbcodiert auf einer Netzebene (unten) innerhalb des Materials. (Bild: Materials Studio Visualizer, Accelrys)

2002, 50, 71]. Entgegen der auf einer Betrachtung der Elektronenkonfiguration basierenden Lehrmeinung ist Gold aktiv. Voraussetzung für die Aktivität ist eine sehr feine Verteilung (Au-Partikeldurchmesser < 5 nm) und ein oxidischer Träger. Die Präparationsmethode hat daher einen ganz wesentlichen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften. Die am häufigsten untersuchte Reaktion ist die CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen<sup>10)</sup> für Anwendungen im Umweltschutz und in Anwesenheit von Wasserstoff für Brennstoffzellen.<sup>11)</sup> Bei der Suche nach weiteren Einsatzgebieten von Goldkatalysatoren lag der Schwerpunkt auf Partialoxidationen. Hiervon sind die Synthese von Propylenoxid,<sup>12,13)</sup> die Wassergas-Reaktion<sup>14)</sup> oder Flüssigphasenoxidationen von Di- oder Polyalkoholen<sup>15)</sup> interessant. Aber auch Hydrierungen können durch Gold-Nanopartikel katalysiert werden, beispielsweise die Hydrierung von Acrolein<sup>16)</sup> und 1,3-Butadien.<sup>17)</sup> Die aktiven Zentren der durch Gold katalysierten Reaktionen sind bislang nicht eindeutig identifiziert und werden an der Grenzlinie zwischen Goldpartikeln und Träger vermutet.

### In-situ-Charakterisierung und Kinetik

◆ In zahlreichen Laboratorien arbeitet man verstärkt an der Entwicklung und Verbesserung von In-situ-Methoden, um Katalysatoren in ihrem Arbeitszustand bei einer Reaktion „an Ort und Stelle“ physikalisch-chemisch charakterisieren zu können.<sup>18)</sup>

Im weichen Röntgenbereich entwickelt sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES: X-ray Absorption Near-Edge Structure; NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, kantennahe Röntgenabsorptionsfeinstruktur) zu einer attraktiven Technik, mit der koexistierende Oberflächenspezies charakterisiert werden.<sup>19)</sup> Die drei großen Katalysatortagungen 2001 in Deutschland (Weimar), Europa (Limerick) und Nordamerika (Toronto) zeigen klar den Trend auf,<sup>20)</sup> dass Grundlagen- und Modellstudien an Katalysatoren stark geprägt sind durch die Fortschritte in der Entwicklung und dem Studium von Modellen für Metall-Träger-Katalysatoren (Abbildung 2). Hier ist mit der Anwendung nichtlinearer optischer Spektroskopietechniken (Summenfrequenz-Erzeugung) bereits die Überbrückung des „pressure gaps“ gelungen.<sup>21)</sup> Neben Röntgen-Absorptionsspektroskopie, Röntgen-Diffraktometrie (XRD) und Raman-Spektroskopie liefern auch In-situ-IR-, -NMR-, -EPR- und -UV-vis-Spektroskopie, unter den Bedingungen der Realkatalyse betrieben, wesentliche neue Informationen über die Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen.<sup>22)</sup> Die Nutzung eines optischen Lichtleiterkabels im Inneren eines Festbettreaktors für die In-situ-Messung von UV-vis-DR (Diffuse Reflectance)-Spektren hält Einzug in das Instrumentarium der Katalytiker.<sup>23)</sup> Die ATR (attenuated total reflection)-IR-Spektroskopie wird in der Katalyse zunehmend auch für In-situ-Studien der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeiten und Festkör-

per angewendet, wie am Beispiel der Cinchonidin-Adsorption an Pt bei der enantioselektiven Hydrierung von  $\alpha$ -funktionalisierten Ketonen demonstriert wird.<sup>24–26)</sup> Inzwischen hat sich auch die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) zu einer In-situ-Technik entwickelt, die hochauflösend bis in den atomaren Bereich unter realitätsnahen Bedingungen für Studien an Methanolsynthese-Katalysatoren eingesetzt wird.<sup>27)</sup> Am Beispiel der CO-Oxidation an einer Pt-Oberfläche gelang es, einer chaotischen chemischen Reaktion regelmäßige Muster aufzuzwingen, diese mittels Photoemissions-Elektronenmikroskopie sichtbar zu machen und so zu manipulieren, dass aus einer turbulent verlaufenden chemischen Reaktion ein steuerbarer Prozess wird. Aus dieser neuen Methode könnten Strategien zur Kontrolle chaotischer Prozesse in Automotoren und Chemieanlagen entwickelt werden.<sup>28)</sup>

Durch eine sorgfältige kinetische Analyse in Verbindung mit experimentellen Methoden der Oberflächenwissenschaften können realistische Vorhersagen über Steady-state-Bedeckungsgrade und die Stabilität von Oberflächenspezies getroffen werden.<sup>29)</sup> Für kinetische Messungen und für Desaktivierungsstudien ist der katalytische Wandreaktor auf Grund seines extrem guten isothermen Verhaltens sehr gut geeignet, wie die Gasphasenhydrierung von Nitrobenzol zu Anilin zeigt.<sup>30)</sup>

### Kombinatorische Katalysatorforschung

◆ Die Aussicht, viele Katalysatoren (nahezu) gleichzeitig herzustellen und zu testen, führt zu einem weiteren Vordringen parallelisierter Katalysatorsynthese- und -screening-Techniken,<sup>31)</sup> die einerseits als das neue Paradigma der Katalysatorforschung bezeichnet werden,<sup>32)</sup> andererseits in der wissenschaftlichen Welt jedoch sehr kontrovers bewertet werden. Selbst der von vielen Arbeitsgruppen verwendete Begriff „Bibliothek“ für einen großen kombinatorischen Satz von Katalysatoren wird aus semantischen Gründen auf

den Prüfstand gestellt.<sup>33)</sup> Kritisch bewertet wird, dass es bislang nur wenige Beispiele dafür gibt, dass die Hochdurchsatzmethoden zu neuen, verbesserten heterogenen Katalysatoren geführt haben. Dennoch wurden auf diese Weise im Jahr 2001 mit sichtbarem Licht aktive Photokatalysatoren entdeckt.<sup>34)</sup> Außerdem wird in einer Fallstudie (Tiefemperatur-oxidation von Propan) zum ersten Mal demonstriert, wie alle Komponenten der kombinatorischen Katalyse (Miniaturisierung,<sup>35)</sup> parallelisierte Synthese und -screening, Anwendung genetischer Algorithmen, Datenmanagement) integriert und für die Entdeckung und Optimierung grundlegend neuer katalytisch wirksamer Materialien eingesetzt werden können.<sup>32,36)</sup> Tatsächlich ergänzen sich kombinatorische, wissensbasierte und traditionelle Ansätze der Entwicklung neuer Katalysatoren. Der Wert der für Katalysatorsynthese, -screening und -analyse entwickelten Werkzeuge ist unbestreitbar. Aktuelle Beispiele sind parallelisierte Vielfach-Strömungsreaktoren<sup>37)</sup> für Gasphasenreaktionen, Multibatch-Reaktoren<sup>38,39)</sup> für Reaktionen in der Flüssigphase sowie eine auf FT-IR-Bildgebung basierende analytische Methode für ein tatsächlich paralleles Hochdurchsatz-Screening von Feststoffkatalysatoren.<sup>40)</sup> Kombinatorische Methoden in der Entwicklung enantioselektiver homogener Katalysatoren sind ein neuer Zweig der Katalysatorforschung.<sup>41)</sup> Im Falle der leistungsfähigsten Systeme sind – mit massenspektrometrischer Detektion – 1000 *ee*-Bestimmungen (*ee* = Enantiomerenüberschuss) pro Tag möglich, unter Anwendung chiraler modifizierter parallelisierter Kapillarelektrophorese gelingt das Hochdurchsatz-Screening auf Enantioselektivität mit 7000 bis 30000 *ee*-Bestimmungen pro Tag.

### Asymmetrische Katalyse

◆ Die Vergabe des Nobelpreises für Forschungen zur homogenen asymmetrischen Katalyse<sup>42)</sup> ist richtungweisend für die wissenschaftliche und industrielle Bedeutung der Kata-

lyse und zeigt zweierlei: Zum einen, dass die Chemie gelernt hat, mit relativ einfachen Mitteln etwas experimentell nachzuvollziehen, das in der Natur nur mit sehr komplexen Biokatalysatoren ermöglicht wird und zum anderen, wie kurz der Weg von der Grundlagenforschung zur industriellen Anwendung sein kann.<sup>43,44)</sup> Bei den heterogen katalysierten enantioselektiven Hydrierungen wächst die Zahl der Reaktionen, in denen *ee*-Werte von mehr als 90% erreicht wurden, wobei auch hier der Trend weg von der empirischen Katalysatorentwicklung in Richtung des Designs von neuen Katalysatormodifikationen (und damit der Erforschung neuer Anwendungsbereiche) auf der Basis reaktionsmechanistischer Erkenntnisse geht.<sup>45)</sup> Eine Oberflächenrekonstruktion, die durch die Adsorption einer chiralen molekularen Schicht auf einer ausgedehnten, flachen Metalloberfläche (Cu{110}) ausgelöst wird, führt zur Bildung von chiralen Kink-Plätzen, wie durch Rastertunnelmikroskopie gezeigt werden konnte. Vermutlich induzieren die adsorbierten Moleküle Chiralität in die achirale Oberfläche.<sup>46)</sup>

### Homogene Katalyse/Heterogenisierung

◆ Im Sinne einer optimalen Stoffbilanz zählen intermolekulare katalytische Hydroaminierungen zu den viel diskutierten atomökonomischen Prozessen. Obwohl das Problem der Hydroaminierung noch nicht optimal gelöst ist, wurden in jüngster Zeit dennoch einige vielversprechende Arbeiten zur Homogenkatalyse von intermolekularen Hydroaminierungen mit Übergangsmetallkatalysatoren publiziert,<sup>47)</sup> die den Weg zu weiteren Hydroaminierungsreaktionen zeigen.

Darüber hinaus hat sich auch die Hydroformylierung zu einem Trendsetter entwickelt, was auf Grund der technischen Bedeutung dieser Reaktion nicht verwundert. Hier wendet man sich inzwischen internen Olefinen als Ausgangsverbindungen für neue Weichmacheralkohole zu. Die selektive Hydroformylierung interner

Olefine zu linearen Aldehyden ist schwierig, doch können die *n*-Selektivität und Aktivität bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung mit neuartigen, O-Acyolphosphitgruppen enthaltenden Hybridliganden gleichzeitig gesteigert werden.<sup>48)</sup> Ebenfalls hohe Aktivitäten und *n*:*i*-Selektivitäten in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung interner Olefine zeigen Diphosphin-Liganden vom NAPHOS-Typ mit elektronenziehenden Arylsubstituenten, die präparativ einfach im Multigramm-Maßstab zugänglich sind.<sup>49)</sup> Für die hoch enantioselektive Hydrierung galten Rhodium(I)-Komplexe von Monophosphorliganden lange Zeit als ungeeignet. Bei der Hydrierung von Standardsubstraten wurden, vor allem mit einzähnigen Binaphtholderivaten (Phosphite und Phosphoramidite) als Liganden, nun bis >99 % *ee* erzielt. Da die Synthese dieser einzähnigen Liganden oftmals einfacher ist als die der üblichen Diphosphorliganden, eröffnet sich ein neues und viel versprechendes Anwendungsgebiet.<sup>50)</sup>

Für die Synthese von Feinchemikalien bedeutsam ist die mehrfach untersuchte Carbonylierung und Cyanierung von Chloraromaten sowie die technisch interessante Telomerisation von Butadien mit Methanol, für die das bislang aktivste Katalysatorsystem beschrieben wird.<sup>51)</sup> Zum ersten Mal konnte eine katalytische C-F-Bindungsaktivierung effizient mit einer selektiven C-C-Bindungsknüpfung gekoppelt werden.<sup>52)</sup> Verstärkte Bemühungen um aktive, selektive und stabile Katalysatoren sind bei der Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren zu beobachten. Katalysator der Wahl für die *cis*-Dihydroxylierung von Doppelbindungen ist OsO<sub>4</sub>, dessen extreme Giftigkeit und Flüchtigkeit jedoch industrielle Anwendungen verhindert. Nunmehr gelang die Synthese eines heterogenisierten Katalysators, in dem ein tetrasubstituiertes Olefin, das auf SiO<sub>2</sub> immobilisiert wurde, mit OsO<sub>4</sub> zu einem stabilen Osmat(VI) reagiert, das isolierte Osmium-Diolat-Zentren aufweist und das ein ausgezeichneter Heterogenkatalysator für die *cis*-Dihydroxylierung von

Olefinen (Umsätze und Selektivitäten bis 99%) ist.<sup>53)</sup> Mit einem auf SiO<sub>2</sub> immobilisierten Rh-Katalysator können sowohl Hydrierungen als auch Hydroformylierungen oder gar eine Folge dieser Reaktionen katalysiert und dem erneuten Einsatz unterzogen werden.<sup>54)</sup>

Fortschritte zeigt die Katalyse mit dendritischen Übergangsmetallkomplexen.<sup>55)</sup> Sowohl Dendrimere, die im Kern mit (isolierten) Übergangsmetallen funktionalisiert sind als auch die an der Oberfläche funktionalisierten Systeme können vorzügliche Katalysatoren für eine Vielzahl von Reaktionstypen sein. Diese Katalysatoren übertreffen zudem die meisten Edukte und Produkte an Größe deutlich, so dass eine Abtrennung mit modernen Membrantrenntechniken möglich ist. Ob die dendritische Katalyse im Hinblick auf die technische Anwendung z. B. mit der Zweiphasenkatalyse konkurrieren kann, muss die Zukunft zeigen.

Auch Metallocene werden unter Anwendung von Prinzipien der „Surface Organometallic Chemistry“ an SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberflächen heterogenisiert und strukturell umfassend charakterisiert (unter anderem In-situ-IR-, NMR-Spektroskopie, EXAFS). Die Reaktivität der heterogenisierten Mono- und Bis(cyclopentadienyl)alkyl-Zirconium-komplexe ist allerdings selbst bei Anwesenheit eines Cokatalysators geringer als die homogener Metallocene. Mit der Videomikroskopie steht eine effektive Methode zur Untersuchung der Gasphasenpolymerisation an heterogenen Katalysatoren zur Verfügung.<sup>56)</sup> Im Falle der Gasphasenpolymerisation von Ethen konnte die Aktivität von auf SiO<sub>2</sub> heterogenisierten Metallocenkatalysatoren erstmals durch die Einstrahlung von Licht erhöht werden.<sup>57)</sup> Durch ringöffnende Metathese-Copolymerisation sind monolithische Materialien zugänglich, die durch eine In-situ-Metathesepropfpolymerisation mit Dihydroimidazoliumsalzen funktionalisiert werden können. Daraus ergibt sich ein attraktiver Zugang zu hochreaktiven, permanent immobilisierten Carben-Rutheniumkomplexen als Metathesekatalysatoren.<sup>58)</sup>

Erstmals wurden Metallocenkatalysatoren in der wässrigen Emulsionspolymerisation verwendet.<sup>59)</sup>

### Mehrphasenkatalyse

◆ Der in den beiden letzten Trendberichten bereits aufgezeigte Weg, ionische Flüssigkeiten als Katalysatorlösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse einzusetzen, setzte sich 2001 fort. Eine neue Immobilisierungsmethode für enantioselektive Katalysatoren wurde von Leitner, Wasserscheid et al. entwickelt, die auf der kombinierten Verwendung von ionischen Flüssigkeiten und komprimiertem CO<sub>2</sub> beruht. Unter Durchflussbedingungen wurde bei der enantioselektiven Ni-katalysierten Hydrovinylisierung von Styrol mit Ethen über mehr als 60h stabiler Umsatz und asymmetrische Induktion erreicht. Die ionische Flüssigkeit löst den metallorganischen Komplex unter Aktivierung und steuert seine katalytischen Eigenschaften, während das komprimierte CO<sub>2</sub> den Massentransfer erleichtert und die kontinuierliche Prozessführung ermöglicht.<sup>60)</sup> Abbildung 3 veranschaulicht eine weitere Möglichkeit der experimentellen Durchführung von Mehrphasenreaktionen.

### Neue Wege zu Propylenoxid

◆ Die Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid ist ein Dauerthema. Die Untersuchungen für die heterogen katalysierte Reaktion als Direktsynthese, ausgehend von Propen, sind durch die Anwendung unterschiedlicher Aktivkomponenten (Basismetalle: Au, Pd, Pt, Fe; Träger: TiO<sub>2</sub>, TS1, SiO<sub>2</sub>, MCM-41) und Oxidationsmittel (O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) gekennzeichnet.<sup>12,61,63–65)</sup> Die heterogen katalysierte Gasphasen-Epoxidation von Propen wurde an Natrium-promotierten FeO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit N<sub>2</sub>O als Oxidationsmittel durchgeführt. Dabei wurden Selektivitäten zu Propylenoxid von 40–70% bei Propenumsätzen von 3–12% erreicht. Die maximal erzielten Propylenoxid-Ausbeuten lagen bei 5%.<sup>66)</sup> Für Gold-

Abb. 3.  
Trickle-Bed-Reak-  
torsystem für die  
Durchführung von  
Mehrfasen-  
reaktionen  
(TU Darmstadt).



katalysatoren typisch sind die hohen Propylenoxid-Selektivitäten (99%) bei nach wie vor geringen Umsätzen und beträchtlicher Desaktivierung.<sup>12)</sup>

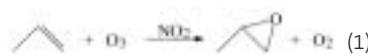
Neben den vielfachen Bemühungen, Propylenoxid auf der Basis einer heterogen katalysierten Reaktion zu gewinnen, müssen zwei Synthesemöglichkeiten genannt werden, die von beträchtlicher Bedeutung für ein Einschrittverfahren sein können: Zum einen wurde die Propylenoxid-Synthese mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einem Katalysator auf Wolframbasis auch als Phasentransferkatalyse ausgeführt, wobei die löslichen aktiven Spezies durch die Wechselwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit dem unlöslichen Katalysator gebildet werden. Wenn das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aufgebraucht ist, kommt es zur Ausfällung des Katalysators, der somit leicht wiederverwertbar ist. Durch den reaktionskontrollierten Phasentransfer des Katalysators werden die Vorteile von homogenen und heterogenen Katalysatoren elegant in einem Reaktionssystem kombiniert. Auf der Basis von 2-Ethylanthrachinon (aus dem Redoxprozess für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ge-

Abb. 4.  
Mit katalytisch  
aktivem Material  
beschichteter  
mikrostrukturierter  
Wafer (links; Kanal-  
abmessungen  
300 µm x 700 µm)  
für den stapelwei-  
sen Einsatz in ei-  
nem Mikrostruktur-  
reaktor (rechts).  
(nach Lit.<sup>35)</sup>)



winnung) beträgt die Propylenoxid-Ausbeute 85 %, ohne dass Koppungs- und Nebenprodukte anfallen, die typisch für die industrielle Produktion von Propylenoxid sind.<sup>67)</sup>

Weiterhin wurde über die Möglichkeit der kontinuierlichen Propylenoxid-Produktion ausgehend von einem homogenen Gasphasenprozess bei Abwesenheit eines Katalysators berichtet.<sup>68)</sup> Bei milden Reaktionsbedingungen (T = 140 – 320 °C und weniger als Atmosphärendruck) wird Propen bei Verwendung von O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> gemäß der Bruttogleichung (1) oxidiert, wobei NO<sub>2</sub> fast nicht verbraucht wird. Die Propylenoxid-



Selektivitäten betragen bis zu 95 %. Unter Laborbedingungen sind Raumzeit-Ausbeuten von 400 g Propylenoxid pro Stunde und Liter Reaktionsvolumen möglich.

Epoxidierungen unter Anwendung heterogener Katalysatoren gehören auch 2001 zu den am häufigsten untersuchten Reaktionen.<sup>69,70)</sup>

### Abgasbehandlung

◆ Für die drastische Reduzierung der Schadstoffemissionen (gemäß EURO III (2000)-, EURO IV (2005)-Normen) und die Einhaltung der geforderten Grenzwerte für CO, Kohlenwasserstoffe, NO<sub>x</sub> und Partikelemissionen spielen hoch entwickelte und zunehmend komplexere Konzepte der Abgasnachbehandlung neben innermotorischen Maßnahmen eine herausragende Rolle. Hieraus leiten sich weltweit intensive Bemühungen zur Entwicklung anwendbarer Katalysatorkonzepte für magere Abgaszusammensetzungen ab, wobei akademische und industrielle Forschung immer stärker miteinander verknüpft sind. Die Wege, die hierzu beschritten werden, sind dabei recht unterschiedlich und stellen große Herausforderungen an die Entwickler der Katalysatormaterialien und deren Applikation. Sie reichen von der Anwendung kontinuierlich arbeitender Dieseloxydationskatalysatoren und Partikelfilter über diskontinuier-

lich betriebene NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren bis hin zur Applikation von Kombinationen dieser Techniken. Ein Beispiel hierfür ist der angestrebte Ersatz der Kombination aus Oxidationskatalysator und Partikelfilter durch Systeme, die beide Funktionen auf einer Matrix vereinen. Das während der IAA 2001 von Toyota vorgestellte System zur simultanen Reduktion von Partikel- und NO<sub>x</sub>-Emissionen (DPNR) trägt solchen Forderungen Rechnung.

### Mikroreaktionstechnik

◆ Obwohl die anfängliche Euphorie, dass Mikroreaktoren ideale Industriereaktoren für alle explosiven Gemische oder gesundheitsgefährdenden Stoffe sowie für alle stark exothermen oder selektivitätskritischen Reaktionen seien, mittlerweile etwas abgeflaut ist, wird die Mikroreaktionstechnik weiterhin im Labormaßstab an einer Reihe von Forschungsinstituten eingesetzt, aber nunmehr auch in der Industrie angewendet (Abbildung 4). Da das Potential von Mikrostrukturreaktoren erst für eine geringe Zahl von Reaktionen untersucht worden und eine Umsetzung in die industrielle Praxis bislang kaum zu beobachten ist, fördert das BMBF ein Demonstrationsprojekt, das die Einsatzfähigkeit der Mikroreaktionstechnik für chemische Prozesse im industriellen Maßstab untersucht. Der Forschungsverbund führt Partner aus Chemie und Anlagenbau (Degussa. und Krupp-Uhde) und Forschungsgruppen (TU Chemnitz, TU Darmstadt, Universität Dortmund, Universität Erlangen, Max-Planck-Institut für Kohleforschung Mülheim) mit Kompetenzen in Katalyse, Mikroreaktionstechnik, Anlagenbau und chemischer Prozesstechnik zusammen. Im Gegensatz zur bisherigen Fokussierung zahlreicher Entwicklungen auf Nischenprodukte soll in diesem Projekt die Mikroreaktionstechnik für industrielle Bulk-Produkte nutzbar gemacht werden.

Neben diesen und weiteren eher anwendungsorientierten Forschungen (NH<sub>3</sub>-Oxidation,<sup>71)</sup> SCR von NO mit NH<sub>3</sub><sup>72)</sup>) zeigt sich im Falle der

Mikroreaktionstechnik auch die Hinwendung zu stark grundlagenbezogenen Arbeiten – genannt seien: Steuerung des Transports von Fluiden in MiCS (Microchemical Systems) als Kombination von Systemen für chemische Reaktion und Analyse,<sup>73)</sup> Charakterisierung der Hydrodynamik in einem mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator beschichteten Mikrostrukturreaktor für periodische Prozessführung,<sup>74)</sup> Modellierung der mikrofluidischen Strömungsgeschwindigkeit<sup>75)</sup>, oberflächendirektierter Flüssigstrom in Mikrokanälen,<sup>76)</sup> Vermeidung von explosiven Reaktionen durch Unterdrückung von homogenen Radikalreaktionen in einem auf Quarzglas basierenden Mikroreaktor für katalytische Hochtemperatur-Gasphasenreaktionen (Modellreaktion: Pt-katalysierte  $\text{H}_2$ -Oxidation).<sup>77)</sup> Darüber hinaus werden im Hinblick auf die Prozessintensivierung die Grundoperationen (Unit Operations) einem Leistungsvergleich zwischen Mega- und Mikroskala unterzogen.<sup>78)</sup>

### Integration von Reaktion und Stofftrennung

◆ Auch bei Trennverfahren haben ionische Flüssigkeiten Einzug gehalten. Saure Mischungen aus 1-*n*-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid mit  $\text{AlCl}_3$  vermögen 500 ppm Dibenzothiophen aus einem Modell-Dieselöl extraktiv unter Bildung einer zweiphasigen Lösung aufzunehmen und können daher für Entschweflungsprozesse (bei Raumtemperatur und ohne Anwendung von Druck) eingesetzt werden.<sup>79)</sup> Bei einem alternativen Ansatz zur Abtrennung und Reinigung von Olefinen wird der Nickelkomplex  $[\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2]$  verwendet, der eher den aktiven Zentren metallhaltiger Enzyme denn gewöhnlichen olefinbindenden Verbindungen nachempfunden ist.<sup>80)</sup> Dieser Komplex reagiert selektiv und reversibel mit leichten Olefinen, auch Ethylen und Propylen, und wird dabei nicht durch die üblicherweise in Olefinschnitten vorhandenen Verbindungen  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$  oder Acetylen vergiftet. Über die elektrochemische Steue-

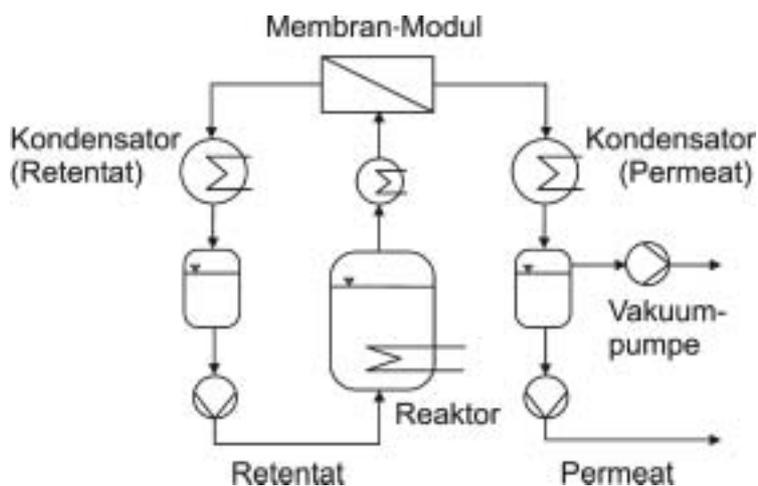


Abb. 5.  
Prinzipische Skizze eines Permeationsmembranreaktors.  
(nach Lit.<sup>83)</sup>)

rung des Oxidationszustandes des Komplexes gelingt das gezielte Anbinden und Freisetzen der Olefine. Die Trennmechanismen selektiv trennender und relativ defektfreier keramischer Membranen werden unter Berücksichtigung ihres Mehrschichtaufbaus zunehmend besser verstanden. Damit verbessern sich auch die Möglichkeiten, künftig effiziente Membranreaktoren entwickeln zu können.<sup>81)</sup> An einem neuen Membrankatalysator (Pd-Film über einer Pd-Ag-Legierung auf  $\gamma$ - oder  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) gelingt die ungefährliche Direktoxidation von Wasserstoff zu Wasserstoffperoxid mit bis zu vollständigem Umsatz und hoher  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Selektivität.<sup>82)</sup> Ein Schwerpunkt auf dem European Congress of Chemical Engineering 2001 in Nürnberg im Bereich der Integration von Reaktion und Stoffaustausch war neben den Membranreaktoren (z. B. für Batchveresterungen mit einem Dämpfe-Permeationsmodul (Abbildung 5),<sup>83)</sup> die Überlagerung von Reaktion und Rektifikation/Absorption in Reaktionskolonnen sowohl mit heterogener als auch homogener Katalyse. Dabei wurden auch Synthesen der Oleochemie untersucht, etwa die Veresterung von Laurinsäure mit 2-Ethylhexanol.<sup>84)</sup>

Auf dem Gebiet der Enantiomertrennung wurden ebenfalls bemerkenswerte Fortschritte erzielt. Aktuell ist unter anderem die gezielte „quantitative“ Kopplung zweier Trennverfahren: Chromatographie zur Anreicherung bis über den eutektischen Punkt und anschließende fraktionierende Kristallisation. Es

gibt inzwischen erste wegweisende Konzepte, die günstigsten „Übergangskonzentrationen“ zu ermitteln und so den Gesamtprozess zu optimieren.<sup>85)</sup>

### Technische Verfahren und reaktionstechnische Konzepte

◆ Der wichtigste neue Prozess zur Synthese von Propylenoxid ist die Umsetzung von Propen mit Wasserstoffperoxid an titanhaltigen Zeolithen (TS-1) als Katalysator. Dieser Prozess, von Enichem in den 80er Jahren erfunden, wird von Lyondell, BASF, Enichem, Bayer und Degussa weiterentwickelt.<sup>86)</sup>

Zur Produktion von 1,2-Dichlorethan (EDC) durch Direktchlorierung von Ethylen hat Krupp-Uhde in Zusammenarbeit mit Vinnolit ein alternatives Konzept für einen Siedereaktor entwickelt, bei dem eine umgestaltete Reaktionsführung unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend vermeidet.<sup>87)</sup>

Peter Claus, Sabine Schimpff  
Institut für Chemische Technologie  
Fachbereich Chemie der TU Darmstadt  
Bernhard Gutsche  
Cognis Deutschland, Düsseldorf  
claus@ct.chemie.tu-darmstadt.de

- 1) H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1093.
- 2) D. Farrusseng, K. Schlichte, B. Spliethoff, A. Wingen, S. Kaskel, J. S. Bradley, F. Schüth, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4336.
- 3) T. E. Müller, M. Berger, M. Grosche, E. Herdtweck, F. P. Schmidtschen, *Organometallics* 2001, 20, 4384.

- 4) A. Klemt, W. Reschetilowski, Chem. Ing. Tech. 2001, 73, 872.
- 5) A. Raichle, Y. Traa, F. Fuder, M. Rupp, J. Weitkamp, Angew. Chem. 2001, 113, 1268.
- 6) P. G. Smirniotis, D. A. Peña, B. S. Uphade, Angew. Chem. 2001, 113, 2537.
- 7) G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roaddatis, R. Schlögl, Angew. Chem. 2001, 113, 2122.
- 8) S. Ruf, A. May, G. Emig, Appl. Catal. A 2001, 213, 203.
- 9) J. Aumo et al., Chem. Ing. Tech. 2001, 73, 618 (Proc. ECCE 2001, Nürnberg).
- 10) D. T. Thompson, Gold Bulletin 2001, 34, 56.
- 11) R. J. H. Grisel, C. J. Weststrate, B. E. Nieuwenhuys, Proc. Catalytic Gold Conf., Cape Town, April 2–5, 2001, 16.
- 12) G. Mul, A. Zwiijnenburg, B. van der Linden, M. Makkee, J. A. Moulijn, J. Catal. 2001, 201, 128.
- 13) Dow (US 6,255,499).
- 14) T. Tabakova, V. Idakiev, D. Andreeva, I. Mitov, Appl. Catal. A 2000, 202, 91.
- 15) F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, Catal. Today 2000, 61, 165.
- 16) S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus, Catal. Today, im Druck.
- 17) S. Schimpf, M. Lucas, P. Claus, DGMM Conference „Creating Value from Light Olefins“, October 10–12, Hamburg, 2001, ISBN 3–931850–84–6, 97.
- 18) R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R. E. Jenthoft, J. Wienhold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe, Y. Uchida, Top. Catal. 2001, 15, 219.
- 19) R. W. Mayer, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, M. Melzer, R. Schlögl, Proc. EuropaCatV, Limerick, September 2–7, 2001, Symp. 6-O-18 und 6-O-19.
- 20) Die Tagungsunterlagen des 34. Katalytkertreffens, der EuropaCatV und des 17th NACS sind bei den Autoren erhältlich.
- 21) G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt, H.-J. Freund, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 3797.
- 22) M. Hunger, J. Weitkamp, Angew. Chem. 2001, 113, 3041.
- 23) R. L. Puurunen, B. G. Beheydt, B. M. Weckhuysen, J. Catal. 2001, 204, 253.
- 24) D. Ferri, T. Bürgi, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12074.
- 25) D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 3187.
- 26) D. Ferri, T. Bürgi, A. Baiker, Chem. Commun. 2001, 1172.
- 27) J. B. Wagner, S. Helveg, P. L. Hansen, Proc. EuropaCatV, Limerick, Sept. 2–7, 2001, Symp. 6, 6-O-22.
- 28) M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. von Oertzen, A. S. Mikhailov, H. H. Rotermund, G. Ertl, Science 2001, 292, 1357.
- 29) D. Wolf, M. Heber, W. Grünert, M. Muhler, J. Catal. 2001, 199, 92.
- 30) E. Klemm, B. Amon, H. Redlingshöfer, E. Dieterich, G. Emig, Chem. Eng. Sci. 2001, 56, 1347.
- 31) Chem. Eng. News. 2001, 79, October 22, 30; Current Developments in Combinatorial Heterogeneous Catalysis: Catal. Today 2001, 67, 307.
- 32) S. Senkan, Angew. Chem. 2001, 113, 323.
- 33) R. Hoffmann, Angew. Chem. 2001, 113, 3439.
- 34) C. Lettmann, H. Hinrichs, W. F. Maier, Angew. Chem. 2001, 113, 3258.
- 35) P. Claus, D. Hönicke, T. Zech, Catal. Today 2001, 67, 319.
- 36) U. Rodemerck, D. Wolf, O.V. Buyevskaya, P. Claus, S. Senkan, M. Baerns, Chem. Eng. J. 2001, 82, 3.
- 37) C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, F. Schüth, J. Catal. 2001, 198, 348.
- 38) P. Claus, M. Lucas, Chem. Ing. Tech. 2001, 73, 252.
- 39) S. Thomson, C. Hoffmann, S. Ruthe, H. W. Schmidt, F. Schüth, Appl. Catal. A 2001, 220, 253.
- 40) C. M. Snively, G. Oskarsdottir, J. Lauterbach, Angew. Chem. 2001, 113, 3117.
- 41) M. T. Reetz, Angew. Chem. 2001, 113, 293.
- 42) ConNeCat-Sondernewsletter: www.conneecat.de
- 43) R. Noyori, T. Ohkuma, Angew. Chem. 2001, 113, 40.
- 44) Chem. Eng. News 2001, 79, October 29, 23.
- 45) M. von Arx, T. Mallat, A. Baiker, Angew. Chem. 2001, 113, 2369.
- 46) M. Schunack, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, I. Johannsen, F. Besenbacher, Angew. Chem. 2001, 14, 2693.
- 47) M. Nobis, B. Drießen-Hölscher, Angew. Chem. 2001, 113, 4105.
- 48) D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, Angew. Chem. 2001, 113, 1739.
- 49) H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Bornmann, M. Beller, Angew. Chem. 2001, 113, 3505.
- 50) I. Komarov, A. Börner, Angew. Chem. 2001, 113, 1237.
- 51) W. Mägerlein, A. Indolese, M. Beller, Angew. Chem. 2001, 113, 2940; M. Beller, A. F. Indolese, Chimia 2001, 55, 684; M. Sundermeier, A. Zapf, M. Beller, J. Sans, Tetrahedron Lett. 2001, 6707; F. Vollmüller, W. Mägerlein, S. Klein, J. Krause, M. Beller, Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 29.
- 52) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, Angew. Chem. 2001, 113, 3500.
- 53) A. Severeyns, D. E. De Vos, L. Viermans, F. Verpoort, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, Angew. Chem. 2001, 113, 606.
- 54) A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kramer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8468.
- 55) G. E. Oosterom, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, Angew. Chem. 2001, 113, 1878.
- 56) K. Zöllner, K.-H. Reichert, Chem. Ing. Techn. 2001, 73, 849.
- 57) K. Kallio, A. Wartmann, K.-H. Reichert, Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 1330.
- 58) M. Mayr, B. Mayr, M. R. Buchmeiser, Angew. Chem. 2001, 113, 3957.
- 59) B. Manders, L. Sciandrone, G. Hauk, M. O. Kristen, Angew. Chem. 2001, 113, 4139.
- 60) A. Bösmann, G. Francio, E. Janssen, M. Solinas, W. Leitner, P. Wasserscheid, Angew. Chem. 2001, 113, 2769.
- 61) G. Jenzer, T. Mallat, M. Maciejewski, F. Eigenmann, A. Baiker, Appl. Catal. A 2001, 208, 125.
- 62) W. Laufer, W. F. Hoelderich, Appl. Catal. A 2001, 213, 163.
- 63) G. Li, X. Wang, H. Yan, Y. Chen, Q. Su, Appl. Catal. A 2001, 218, 31.
- 64) C. Qi, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta, Appl. Catal. A 2001, 218, 81.
- 65) B. S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, Appl. Catal. A 2001, 215, 137.
- 66) V. Duma, Dissertation, TU Chemnitz, 2001, <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2001/0068/data/Diss.html>.
- 67) X. Zuwei, Z. Ning, S. Yu, L. Kunlan, Science 2001, 292, 1139.
- 68) T. Berndt, Inst. für Troposphärenforschung, Leipzig, pers. Mitteilung, Nov. 2001.
- 69) A. Gisler, C. A. Müller, M. Schneider, T. Mallat, A. Baiker, Top. Catal. 2001, 15, 247.
- 70) M. C. Clerici, Top. Catal. 2001, 15, 257.
- 71) E. V. Rebrov, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, Catal. Today 2001, 69, 183.
- 72) E. V. Rebrov, G. B. F. Seijger, H. P. A. Calis, M. H. J. M. de Croon, C.M. van den Bleek, J. C. Schouten, Appl. Catal. A 2001, 206, 125.
- 73) A. van den Berg, Imret 5, Book of Abstracts, 5.
- 74) A. Rouge, B. Spoetzl, K. Gebauer, R. Schenk, A. Renken, Chem. Eng. Sci. 2001, 56, 1419.
- 75) A. Rasmussen, C. Mavriplis, M. E. Zaghoul, O. Mikulchenko, K. Mayaram, Sens. Actuators A 2001, 88, 121.
- 76) B. Zhao, J. S. Moore, D. J. Beebe, Science, 2001, 291, 1023.
- 77) G. Vesper, Chem. Eng. Sci. 2001, 56, 1265.
- 78) A. R. Oroskar, K. M. van den Bussche, S. F. Abdo, Imret 5, Book of Abstracts, 33.
- 79) A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, Chem Commun 2001, DOI: 10.1039/b108411a.
- 80) K. Wang, E. I. Stiefel, Science 2001, 291, 106.
- 81) S. Thomas, R. Schäfer, J. Caro, A. Seidel-Morgenstern, Catal. Today 2001, 68, 205.
- 82) V. R. Chaudari, A. G. Gaikwad, S. D. Sansare, Angew. Chem. 2001, 113, 1826.
- 83) T. Holtmann, P. Kreis, A. Gorak, Chem. Ing. Tech. 2001, 73, 660.
- 84) A. Bliet, A.C. Dimian, F. Omota, Chem. Ing. Tech. 2001, 73, 770.
- 85) H. Lorenz, P. Sheehan, A. Seidel-Morgenstern, J. Chromatogr. A 2001, 908, 201.
- 86) Chem. Eng. News 2001, October 22, 19.
- 87) S. Schirrmeyer, Krupp-Uhde, pers. Mitteilung, November 2001.