

Technische Chemie 2006

Der Wandel der Rohstoffbasis in der chemischen Industrie spielte 2006 eine dominierende Rolle für die technische Chemie. Dazu kommen Entwicklungen in der Reaktionstechnik, der Prozessintensivierung, der heterogenen Katalyse und der industriellen Biotechnologie.

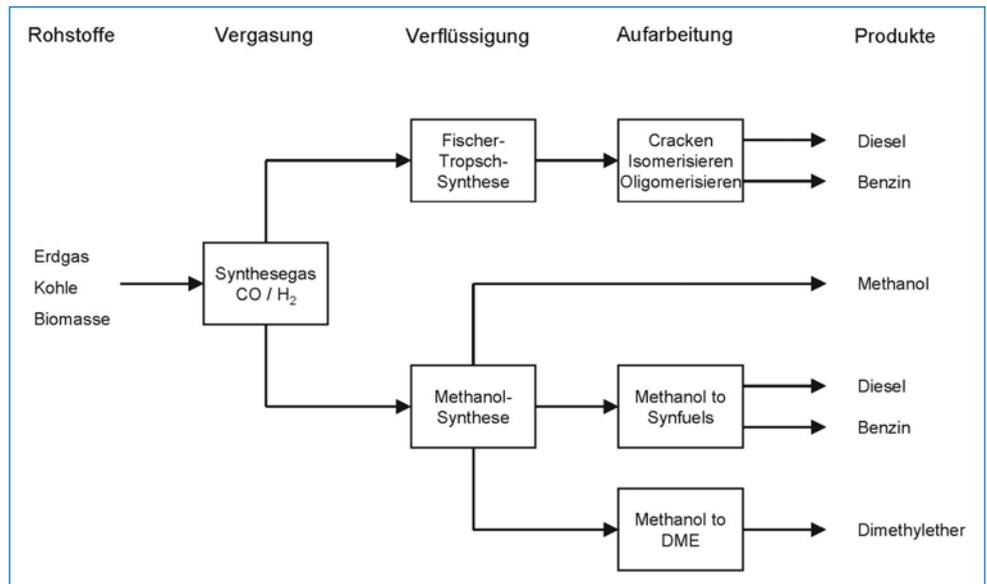
Reaktionstechnik

Energie

Flüssige Kraftstoffe aus Synthesegas

Trotz CO₂-Problematik wird die Zahl der Automobile weiter stark steigen. Erdöl wird als Rohstoff für flüssige Kraftstoffe knapper und teurer; alternative Kraftstoffe werden an Bedeutung gewinnen.¹⁾ Das größte Potential zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe hat die Vergasung von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen und die anschließende Verflüssigung des Synthesegases (Abbildung 1). Den Weg über die Fischer-Tropsch-Synthese beschreiten mittlerweile mehrere Länder. Nach den vor längerer Zeit installierten Anlagen in Südafrika (Rohstoffe: Kohle und Erdgas) und Malaysia (Erdgas) wurde 2006 die Oryx-Anlage von Qatar Petroleum und Sasol mit einer Kapazität von 70 000 Barrels pro Tag in Betrieb genommen. Weitere Anlagen in Nigeria und Qatar werden in Betrieb gehen, so dass bis 2010 mit einer jährlichen Produktionskapazität für Kraftstoffe auf Fischer-Tropsch-Basis von ca. 30 Megatonnen pro Jahr zu rechnen ist. Neben Erdgas und Kohle wird langfristig auch Biomasse als Rohstoff für die Herstellung synthetischer Kraftstoffe an Bedeutung gewinnen.²⁾

Die Zahl der Publikationen zur Fischer-Tropsch-Synthese wächst rasch, eine Neuentwicklung sind



Cobalt-Katalysatoren auf Carbon-Nanotubes;³⁾ Reaktorkonzepte werden im Abschnitt „Strukturierte Katalysatoren“ diskutiert.

Weitere Möglichkeiten zur Verflüssigung von Synthesegas könnten Marktreife erlangen. Lurgi propagiert den Weg über die etablierte Methanolsynthese zu Diesel und Benzin. Auch die direkte Verwendung von Methanol oder Dimethylether als Motortreibstoff ist denkbar.⁴⁾ Olah et al. haben die globale Methanolökonomie als Alternative zur Wasserstoffökonomie vorgeschlagen.^{5,6)}

Brennstoffzellen

Die Entwicklung von Wasserstoff-Brennstoffzellen zur Marktreife verzögert sich. Mittlerweile geben die Automobilhersteller 2015 bis 2020 für die frühestmögliche Serienfertigung brennstoffzellenbetriebe-

ner PKW an. Momentan interessieren Brennstoffzellen, die direkt mit flüssigen Brennstoffen betrieben werden können und sich für portable Anwendungen eignen. Neben Methanol werden dabei alternative Brennstoffe wie Borhydrid-Lösungen,⁷⁾ Ethanol,⁸⁾ Ameisensäure,⁹⁾ Acetaldehyd¹⁰⁾ oder Ethylenglycol¹¹⁾ betrachtet. Mit Ameisensäure beispielsweise lassen sich wegen der schnellen Anodenreaktion und des geringen Durchtritts durch die Membran sehr hohe Leistungsdichten erreichen. Für Brennstoffzellen mit sehr kleinen Leistungen werden „passive“ oder „luftatmende“ Systeme entwickelt,¹²⁻¹⁴⁾ die ohne „aktive“ Peripherie wie Pumpen oder Ventilatoren auskommen. Es gibt auch Bestrebungen zur Miniaturisierung und Integration von Brennstoffzellen in gedruckte Schaltungen¹⁵⁾ (Abbildung 2). ➔

Abb. 1. Möglichkeiten zur Herstellung von synthetischen flüssigen Kraftstoffen.

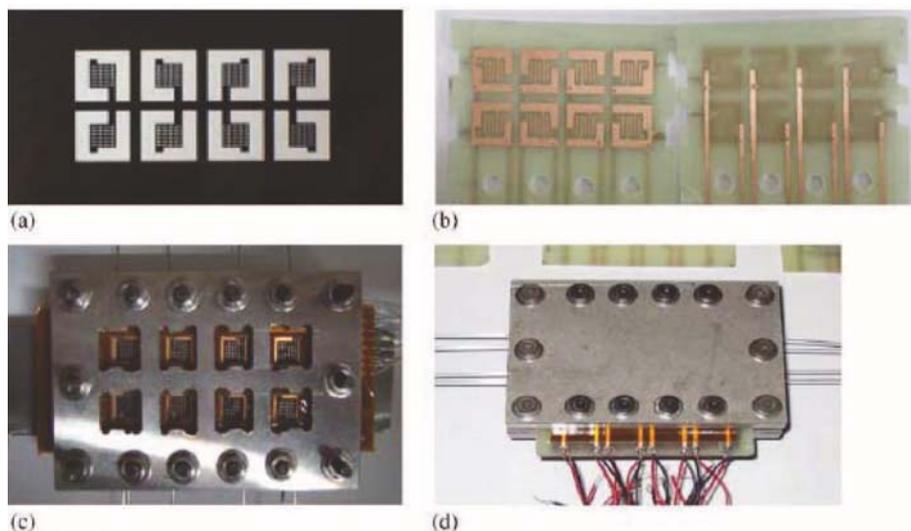


Abb. 2. Herstellung von methanolbetriebenen Mikrobrennstoffzellen: a) Maske für Photolithographie, b) Vorder- und Rückseite, c) luftatmender Mehrzeller, d) aktiver Mehrzeller. (Nach Lit.¹⁵)

Prozessintensivierung Mikroreaktionstechnik

Die Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen in Mikroreaktoren schreitet voran. Eine Arbeit aus dem Institut für Mikrotechnik Mainz fasst den Stand bei der thermischen Integration unterschiedlicher Funktionen, der Beschichtung von Mikrostrukturen mit Katalysatoren und der Reinigung des erzeugten Wasserstoffs zusammen.¹⁶ Christian et al. beschreiben die Herstellung von Wasserstoff für Brennstoffzellen durch Zersetzung von Ammoniak bei hohen Temperaturen

in Mikroreaktoren aus SiC.¹⁷ Bosco und Vogel stellen ein Reaktorkonzept für kinetische Untersuchungen bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen vor, das sich durch eine Möglichkeit zur optischen Verfolgung des Reaktionsfortschrittes in den Kanälen auszeichnet.¹⁸

Neben der Herstellung von Wasserstoff stehen mehrphasige Reaktionen in Mikroreaktoren im Fokus; Fortschritte gab es bei der Charakterisierung der Strömungsregime und bei der Entwicklung experimenteller Techniken zur Visualisierung der Strömung.^{19–21} Da die Zahl der Beispiele für die Überführung der Mikroreaktionstechnik in die Produkti-

on wächst, rückt ein Vergleich der Kosten von klassischen und mikroreaktionstechnischen Verfahren in den Vordergrund.^{22,23}

Strukturierte Katalysatoren

Strukturierte Katalysatoren mit komplexeren Architekturen als die bisher überwiegend verwendeten Pulver oder Formkörper werden weiterhin intensiv bearbeitet. Die Arbeitsgruppen um Moulijn und Kapteijn von der TU Delft geben einen Überblick über den Status quo.²⁴ Für Gas-Flüssig-Reaktionen eignen sich monolithische Wabenkörper, in denen sich Strömungsregime mit sehr guten Stoffübertragungseigenschaften einstellen lassen. Abbildung 3 zeigt, wie sich diese Strömungsregime durch Kreislauf-führung von Gas oder Flüssigkeit realisieren lassen. Tomašić macht deutlich, dass sich Monolithe auch sehr gut für die Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese eignen.²⁵

Alternative Strukturen für heterogen katalysierte Reaktionen sind auch beschichtete Schwämme. Reitzmann et al. diskutieren das Anwendungspotential dieser Strukturen und ihre Vorteile hinsichtlich Stoff- und Wärmeübertragung sowie Druckverlust.²⁶ Bei der stark exothermen partiellen Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid ist es gelungen, durch Gasphasenbeschichtung hochaktive und selektive V_2O_5/TiO_2 -Katalysatoren herzustellen.²⁷ Die DFG-Forschergruppe „Feste Schwämme – Anwendung monolithischer Netzstrukturen in der Verfahrenstechnik“ an der Universität Karlsruhe untersucht Bewertungskriterien für den Einsatz von Schwammstrukturen.

Neuartige Reaktionsmedien

Aus der Nutzung neuartiger Reaktionsmedien haben sich einige in Ansätze für die Prozessintensivierung etabliert; im Fokus sind z.B. Anwendungen in der homogenen Mehrphasenkatalyse.²⁸ Als „alternative“ Lösungsmittel stehen nach wie vor überkritische Fluide und ioni-

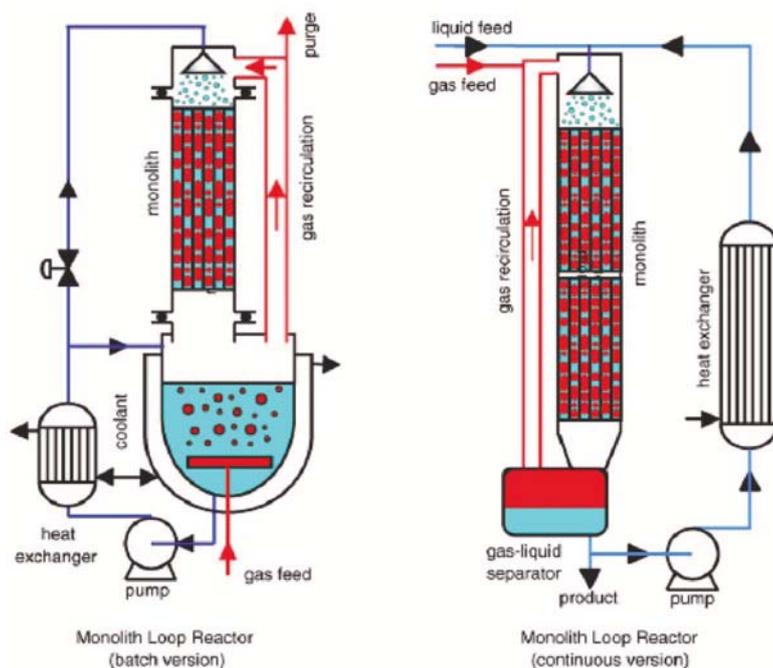


Abb. 3. Kreislauf-führung bei Gas-Flüssig-Reaktionen an Monolith-katalysatoren. (Nach Lit.²⁴).

sche Flüssigkeiten, zunehmend aber auch thermoregulierbare Systeme, (unter Druck verflüssigte) Polyethylenglycole sowie fluoridierte Kohlenwasserstoffe im Interesse. In jüngerer Zeit wurden auch Anwendungen alternativer Lösungsmittelsysteme für die heterogene Katalyse erschlossen, z. B. für die Isobutan/Olefin-Alkylierung an sauren Zeolithen. Durch die zyklische Behandlung mit überkritischem Isobutan kann ein verkokter Katalysator für die Umsetzung in der Flüssigphase regeneriert werden.^{29,30} Eine Reaktionsführung in überkritischer Phase liefert jedoch gegenüber der Flüssigphasenumsetzung noch keine wirtschaftlich akzeptable Produktqualität. Fortschritte bei der heterogenen Katalyse in überkritischen Fluiden gab es durch die In-situ-Spektroskopie fester Katalysatoren. So konnten der Oxidationszustand oder die Vergiftung von Edelmetall-Trägerkatalysatoren mit XAS- und ATR-IR-Spektroskopie unter überkritischen Bedingungen charakterisiert werden.^{31,32}

Auch ionische Flüssigkeiten dienen zunehmend als Medien für heterogen katalysierte Umsetzungen. Höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als in flüssigem Medium oder ohne Lösungsmittel sowie erhöhte Produktselektivitäten sind Vorteile dieser Reaktionsführung.^{33,34} Ein attraktiver Ansatz für die Prozessintensivierung ist das SILP-Konzept (Supported Ionic Liquid Phase). Hierbei werden die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse dadurch verbunden, dass man ionische Flüssigkeiten, die molekular gelöste Komplexkatalysatoren enthalten, auf feste Träger aufbringt.³⁵ SILP-Katalysatoren dienen z. B. zur Hydroformylierung von Propen oder zur Addition von Anilin an Styrol.^{36,37} Viel versprechende Ergebnisse liefert eine Demonstrationsanlage bei Petro-China für die Isobutan/Olefin-Alkylierung in Gegenwart einer kupferhaltigen Chloroaluminatmischung als ionischer Flüssigkeit.³⁸ In einem Zweiphasengemisch von ionischer Flüssigkeit und den Kohlenwasserstoffen dienen statische Mischer als kosten-

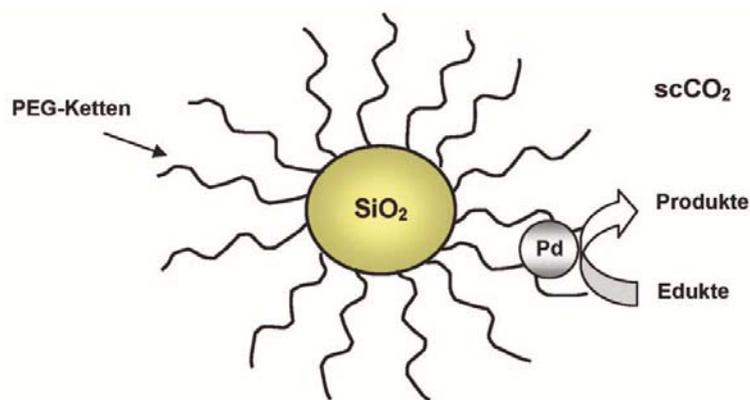


Abb. 4. Palladium-Nanopartikel immobilisiert auf einem mit Polyethylenglycol-modifizierten Silica-Träger für katalytische Umsetzungen in überkritischem Kohlendioxid (scCO_2). (Nach Lit.⁴⁸)

günstige und einfach zu nutzende Reaktoren und Setzler für die Katalysator/Produkt-Trennung.

Gasexpandierte Flüssigphasen sind noch wenig auf ihre Eignung als Reaktionsmedien untersucht. Dabei handelt es sich zumeist um organische Flüssigkeiten unter Kohlendioxid-Druck.³⁹ Über den Druck kann man den Anteil des in der Flüssigkeit gelösten Kohlendioxids und damit auch die Löslichkeit von Reaktanden über weite Bereiche einstellen. Dieser Effekt wird für die Abtrennung von gelösten Feststoffen aus Flüssigkeiten bereits genutzt (Gas-Antisolvent Precipitation, GAS).⁴⁰ Erste Anwendungen von gasexpandierten Flüssigkeiten für katalytische Umsetzungen lassen das Potential dieser Reaktionsmedien auch für die Prozessintensivierung erkennen.^{41–43} Es besteht die Option, in situ durch Umsetzung des gelösten Kohlendioxids mit Alkoholen Säuren zu bilden, die als Katalysatoren wirken können.⁴⁴

Auf dem Weg zu maßgeschneiderten Lösungsmittelsystemen bieten sich auch Kombinationen der neuartigen Reaktionsmedien an. Dies wurde erstmals für eine homogen katalysierte Hydroformylierung demonstriert. Dabei diente eine ionische Flüssigkeit als stationäre Reaktionsphase, während eine mobile überkritische Phase kontinuierlich die Reaktanden in und die Produkte aus der Reaktionsphase transportiert.^{45,46} Dieser Ansatz lässt sich auch auf die Alkoholoxidation mit molekularem Sauerstoff an Pd-Nanoclustern, die in einer flüssigen Polyethylenglycolphase dispergiert sind, übertragen.⁴⁷ Diese Umsetzung

gelingt selbst dann, wenn die PEG-Moleküle auf der Oberfläche eines festen Trägers immobilisiert sind (Abbildung 4).⁴⁸ Das Potential der Kombination neuartiger Reaktionsmedien für die Prozessintensivierung ist noch nicht ausgeschöpft.

Alternative Energiequellen

Stankiewicz diskutiert alternative Energiequellen zur Intensivierung chemischer Umsetzungen.⁴⁹ Dazu gehören Gravitationsfelder in rotierenden Systemen, elektrische Felder, elektromagnetische Strahlung (Mikrowellen, Lichtstrahlung) sowie Schallenergie. Zunehmendes Interesse findet Mikrowellenstrahlung zur Unterstützung organischer Synthesen. Die Möglichkeiten zeigt das von Loupy herausgegebene Buch *Microwaves in Organic Synthesis* auf.⁵⁰ Kirschning et al. machen deutlich, wie sich alternative Energien mit Strategien zur Prozessintensivierung verknüpfen lassen.⁵¹ Dazu gehören der Einsatz nichtklassischer Lösungsmittel, die festphasenunterstützte Synthese und den Übergang von Rührkessel- auf Festbettreaktoren.

Das Interesse an einer Prozessintensivierung durch Ultraschall nimmt wieder zu.⁵² Die Kavitationsphänomene bei der Anwendung von Schallenergie führen zu extrem hohen lokalen Temperaturen und Drücken, durch die sich physikalische und chemische Vorgänge drastisch beschleunigen lassen. Forschungsbedarf besteht weiterhin bei der Auslegung und der Maßstabsvergrößerung sonochemischer Reaktoren. →

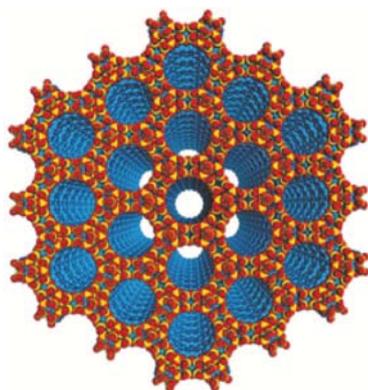
Heterogene Katalyse

Neue Katalysatoren

Katalysatoren mit Mikro-, Meso- oder Makroporosität

Die Suche nach Katalysatoren mit verbesserter Zugänglichkeit der aktiven Zentren hält an. Dabei geht man häufig von Materialien aus, bei deren Anwendung als Katalysatoren in konventioneller Form Stoff- und/oder Wärmetransportlimitierungen

Abb. 5. Struktur des mikro-porösen Silicogermanats ITQ-33, mit Blick entlang der [001]-Achse. (Nach Lit.⁹⁹⁾



auftreten. Einen wesentlichen Beitrag leisten dabei die Arbeiten zu strukturierten Katalysatoren (siehe Abschnitt „Prozessintensivierung“).

In der Zeolithkatalyse werden weiter Materialien mit geräumigen Porensystemen und ausreichend chemischer und thermischer Stabilität gesucht. Corma et al. berichteten über das superweitporige, mikroporöse Silicogermanat ITQ-33.⁵³⁾ In diesem zeolithähnlichen Material lie-

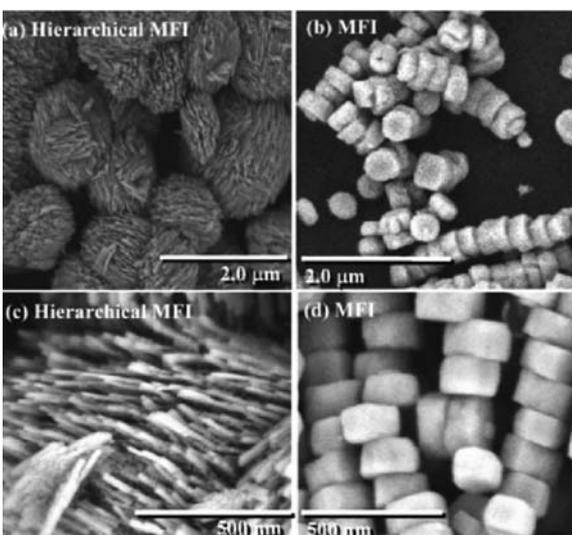


Abb. 6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von hierarchisch strukturiertem (a, c) sowie von konventionellem Zeolith ZSM-5 (b, d). (Nach Lit.⁶²⁾

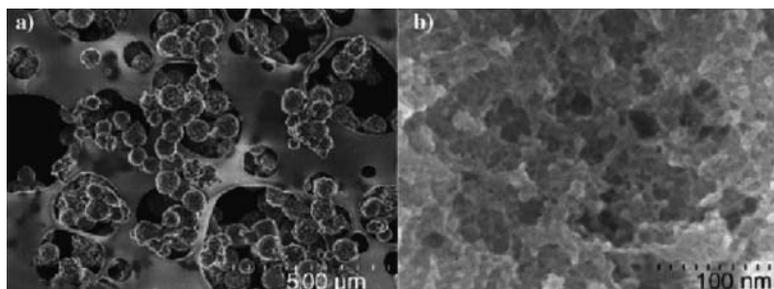


Abb. 7. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mikro-/mesoporösen Kompositmaterials auf der Basis von Zeolith Beta. (Nach Lit.⁶³⁾

gen sich kreuzende 18- und 10-Ring-Poren vor ($d_{\text{Pore}} = 1,22$ und $0,56$ nm) (Abbildung 5). ITQ-33 ist katalytisch aktiver und stabiler in der Alkylierung von Benzol mit Propen zu Cumol und im katalytischen Cracken von Vakuumgasöl als konventionelle, weitporige Zeolithe.

Ein anderer Ansatz, um die Zugänglichkeit von katalytisch aktiven Zentren in Zeolithen zu erhöhen, besteht in der Anwendung von Zeolithkristallen mit Durchmessern unter 200 nm.⁵⁴⁾ Diese nanokristallinen Zeolithe können aufgrund der verringerten Stofftransportwiderstände aktiver als konventionelle makrokristalline Zeolithe oder auch mesoporöse Materialien wie H-MCM-41 sein.⁵⁵⁾ Dies belegen Arbeiten zur Nitrierung von Toluol an nanokristallinem Zeolith H-Beta⁵⁶⁾ oder zur Oligomerisierung von 1-Hexen an nanokristallinem Zeolith H-ZSM-5.⁵⁷⁾ Bei H-ZSM-5 bildeten sich jedoch mehr höhersiedende Rückstände als bei mesoporösen Katalysatoren.

Intensiv wurde zudem an Zeolithkatalysatoren geforscht, bei denen neben den Mikroporen- auch (geordnete) Mesoporensysteme vorliegen. Eine Übersicht über die Präparations- und Charakterisierungsmethoden sowie wichtige Anwendungen geben Tao et al.⁵⁸⁾ Bei einigen katalytischen Anwendungen werden durch solche Materialien mit hierarchisch geordneten Porensystemen höhere Umsetzungsgeschwindigkeiten und z. T. auch höhere Selektivitäten für die Zielprodukte erreicht als mit den entsprechenden mikrokristallinen Zeolithen. Beispiele hierfür sind die oxidative Dehydrierung von Propan an Rhenium auf Zeolith ZSM-5⁵⁹⁾ sowie das Hydrocracken⁶⁰⁾ oder die Meer-

wein-Pondorf-Verley Reduktion von *tert*-Butylcyclohexanon an Zeolith Beta.⁶¹⁾ Srivastava et al. fanden eine höhere Stabilität von Zeolith ZSM-5 mit Mesoporen (Abbildung 6) sowohl in Gas- als auch Flüssigphasenumsetzungen als mit dem nur mikroporösen Analogon.⁶²⁾ Eine breit anwendbare und leicht durchzuführende Methode für die Herstellung von mikro-/mesoporösen Kompositmaterialien demonstrierten Xiao et al. anhand von Zeolith Beta (Abbildung 7) als Katalysator für die Benzolalkylierung mit 2-Propanol.⁶³⁾

Die Längenskala für die hierarchische Strukturierung der Porensysteme von Feststoffen hat inzwischen die Mikrometerdimension erreicht. Diese den strukturierten Katalysatoren ähnlichen Materialien wurden bislang jedoch nur wenig für die heterogene Katalyse genutzt. Yuan und Su geben den Kenntnisstand zur Herstellung und Anwendung von meso-/makroporösen Materialien wieder.⁶⁴⁾ Mit Durchmessern an der Grenze zwischen Meso- und Makroporen (bis zu 50 nm) sind Mesocellular Silica Foams (MCFs) eine weitere attraktive Materialklasse für katalytische Anwendungen. MCFs dienen bislang überwiegend als Träger für katalytisch aktive Komponenten wie Komplexe,⁶⁵⁾ Übergangsmetalloxide⁶⁶⁾ oder Organokatalysatoren.⁶⁷⁾

Poröse Kohlenstoffe und verwandte Materialien

Auch Kohlenstoff kann mit definierter Mikro-, Meso- oder Makroporosität hergestellt werden.⁶⁸⁾ Nanoporöser Kohlenstoff mit sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome zeigt – auch in Abwesenheit weiterer

Komponenten – katalytische Aktivität bei der Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol in der Gasphase.⁶⁹⁾ Neben „Kohlenstoffwiebeln“ (Onion-Like Carbons) sind Kohlenstoffnanofasern (Carbon Nanotubes, CNTs) ebenfalls aktive Katalysatoren.⁷⁰⁾ Durch Immobilisierung von CNTs auf einem Kohlenstofffilz mittels katalytischer Gasphasenzersetzung (Catalytic Chemical Vapor Deposition) wurde ein Katalysator gefunden (Abbildung 8), der die problemfreie Handhabung bei der Styrolsynthese in einem kontinuierlichen Festbettreaktor zulässt.⁷¹⁾ Dieser Katalysator kann als hierarchisch strukturierter Feststoff aufgefasst werden.

Über eine Erweiterung der katalytischen Nutzung von Kohlenstoff berichtet Goettmann et al.⁷²⁾ Ihre mesoporösen Kohlenstoffnitride sind als Übergangsmetallfreie Katalysatoren für die Friedel-Crafts-Acylierung in der Flüssigphase aktiv.

Metal-Organic Frameworks

Kristalline Strukturen mit großem spezifischen Porenvolumen und hohen Dichten an für Reaktanden zugänglichen Übergangsmetallen machen Metal Organic Frameworks (MOFs) für die heterogene Katalyse interessant. Trotz der strukturellen und chemischen Vielfalt der MOFs weiß man noch wenig über ihre Eigenschaften als Feststoffkatalysatoren.^{73,74)} Eine Arbeit nimmt mögliche industrielle Anwendungen von MOFs, auch in der heterogenen Katalyse, in den Blick.⁷⁵⁾ Als Beispiel wird die Umsetzung von *tert*-Butylbenzoesäure mit Acetylen zum Vinyl-ester in der Flüssigphase an zwei zinkhaltigen MOF-Materialien erwähnt. Alaerts et al. weisen für einen kupferhaltigen MOF-Katalysator anhand von Isomerierungen (z. B. von α -Pinenoxid) nach, dass das katalytisch aktive Zentrum Lewis-sauren Charakter hat.⁷⁶⁾ Mit zunehmendem Erkenntnisgewinn zur Präparation und Charakterisierung dieser Materialien darf man weitere Entwicklungen in der heterogenen Katalyse an MOFs erwarten.

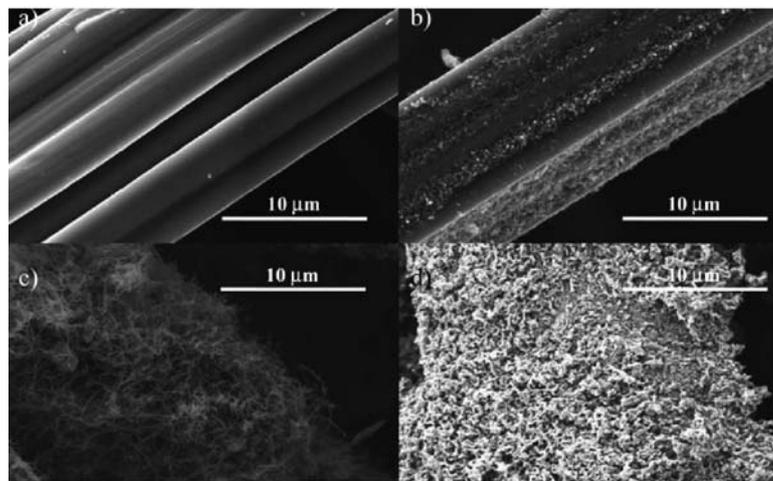


Abb. 8. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kohlenstoffnanofasern auf einem makroporösen Kohlenstofffilz als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. (Nach Lit.⁷¹⁾)

Nanogold und multimetallische Katalysatoren

Die heterogene Katalyse an Gold blieb ein dynamisch und intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet. Hashmi und Hutchings fassten den Kenntnisstand zusammen.⁷⁷⁾ Neben Gold-Nanopartikeln auf Trägern untersucht man nun auch multimetallische Katalysatoren mit Gold als einer Aktivkomponente. So gelang die selektive Umsetzung von primären Alkoholen zu Aldehyden mit molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel bei milden Bedingungen in der Flüssigphase an einem Au-Pd/TiO₂-Katalysator.⁷⁸⁾ Mit Pt als Promotor eines Au/C-Katalysators konnte die Selektivität für Dihydroxyaceton in der Selektivoxidation von Glycerin mit Sauerstoff bei Umgebungsdruck und 60 °C von 26 % (Au/C) auf 36 % (Pt-Au/C) gesteigert werden.⁷⁹⁾ Höhere Aktivitäten als Gold-Nanopartikel zeigen dünne

Goldfilme auf TiO₂-Trägern.⁸⁰⁾ Durch Herstellung in Form nanoporöser Metallschwämme lassen sich Goldkatalysatoren gegen Sintern bei höheren Temperaturen stabilisieren.⁸¹⁾ Ein Ansatz besteht auch darin, die Goldpartikel einzeln in ZrO₂-Käfige einzuschließen, die für Reaktanden zugänglich sind. Ein entsprechendes Synthesekonzept, das auch auf andere Edelmetallkatalysatoren anwendbar ist, stellten Arnal et al. vor (Abbildung 9). Hierzu wurden die Goldpartikel in das SiO₂-Gerüst eingeschlossen und mit einer ZrO₂-Schale ummantelt. Dann wurde SiO₂ mit Flusssäure herausgelöst.⁸²⁾

Industrielle Verfahren

◆ Die Perspektiven der Chemieindustrie mit Blick auf das Jahr 2015 thematisiert eine Sonderausgabe der *Nachrichten aus der Chemie*. Dieser von der Vereinigung für Chemie und Wirtschaft (VCW) der GDCh he-

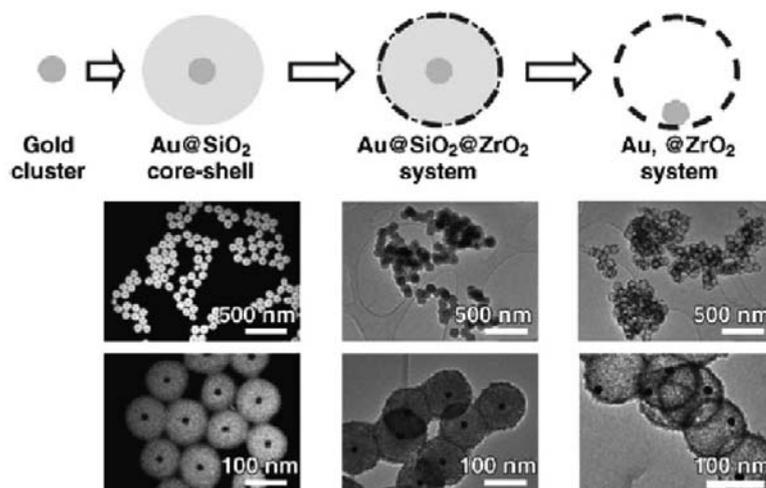


Abb. 9. Synthese von Gold-Nanopartikeln in ZrO₂-Hohlkugeln, schematische Darstellung. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte sind ebenfalls gezeigt (links: Dunkelfeld, Mitte und rechts: Hellfeld). (Nach Lit.⁸²⁾)

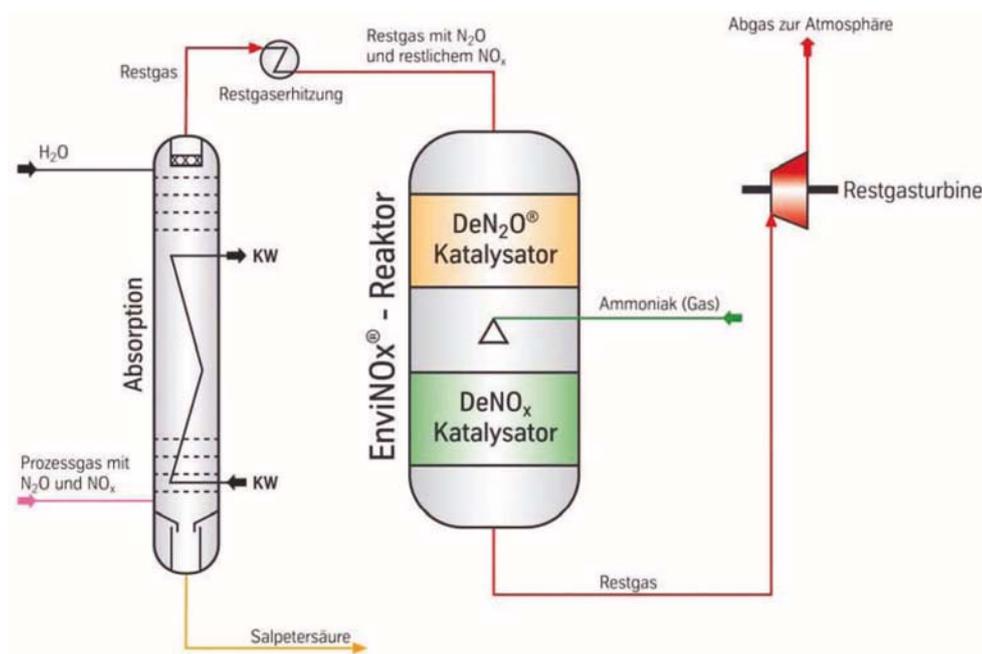


Abb. 10. Verfahren zur Entfernung von N_2O und NO_x bei Salpetersäureanlagen. (Abbildung: Uhde GmbH)

rausgegebene Überblick stellt die Herausforderungen für die chemische Industrie im Lichte der Europäisierung und des sich derzeit vollziehenden Strukturumbruchs dar. [Nachr. Chem. 2006, 54, Sonderausgabe November 2006, 34 Seiten].

Entfernung von N_2O bei Salpetersäureanlagen

Salpetersäure ist eines der wichtigsten anorganischen Zwischenprodukte, u. a. für die Herstellung von Düngemitteln. Bei der Salpetersäureherstellung nach dem Ostwald-Prozess bildet sich neben dem gewünschten NO in geringen Konzentrationen auch N_2O . Dieses Nebenprodukt gelangt bisher mit dem Abgas der Salpetersäureproduktion in die Atmosphäre und trägt dort neben Kohlendioxid und Methan zum Treibhauseffekt bei. Bei der Herstellung von Salpetersäure entstehen ca. 7 Kilogramm N_2O pro Tonne HNO_3 . Da N_2O ein sehr hohes Erwärmungspotential aufweist, sind die weltweit auftretenden Emissionen bei der Produktion von 55 Megatonnen HNO_3 pro Jahr äquivalent zu etwa 120 Megatonnen CO_2 pro Jahr. Uhde hat ein Verfahren zur Minderung der N_2O -Emissionen bei Salpetersäureanlagen in die Praxis überführt.⁸³⁾ Bei einer Variante dieses EnviNOx-Verfahrens wird zu-

nächst N_2O katalytisch an einem mit Fe modifizierten Zeolith-Katalysator in die Elemente zersetzt. Anschließend werden die übrigen Stickoxide (NO_x) nach Zugabe von Ammoniak durch selektive katalytische Reaktion an einem ähnlichen Katalysator entfernt (Abbildung 10). Eine Pilotanlage in einer Salpetersäureanlage der AMI in Linz, Österreich, wurde 2003 in Betrieb genommen. Sie reduziert die N_2O -Emissionen um mehr als 98 %. 2006 ist die erste großtechnische Anwendung des EnviNOx-Verfahrens in einer der weltweit größten Salpetersäureanlagen der Abu Qir Fertilizer and Chemicals in Ägypten realisiert worden. Die Emissionsminderung in dieser Anlage entspricht einem CO_2 -Äquivalent von 1,4 Megatonnen pro Jahr. Weitere Anlagen in Korea und Südafrika sollen 2007 in Betrieb gehen.

Dehydrierung von Propan zu Propen

Um den gegenüber Ethen stärker steigenden Bedarf an Propen zu decken, ist die Dehydrierung von Propan eine Option – neben dem auf die Propenausbeute hin optimierten katalytischen Cracken. Industriell realisiert ist die nicht-oxidative Umsetzung von Propan zu Propen und Wasserstoff, z. B. an PtSn-Trägerkatalysatoren nach dem Oleflex-Verfah-

ren. Nach diesem Verfahren arbeitet die seit 2003 von der BASF Sonatrach PropanChem SA in Tarragona, Spanien, betriebene weltweit größte Anlage (Kapazität: $350\,000\ t\cdot a^{-1}$) zur Propandehydrierung.⁸⁴⁾

Neuere Arbeiten widmen sich der Suche nach verbesserten Katalysatoren, z. B. auf der Basis von promotierten Edelmetallen auf Zeolithen als Träger.^{85–87)} Die thermodynamische Limitierung des Umsatzes und die starke Katalysatordesaktivierung bei der nicht-oxidativen Propandehydrierung können über eine oxidative Route umgangen werden. Nachteile der Umsetzung mit Luft oder Sauerstoff sind die Explosionsgefahr konzentrierter Einsatzströme sowie die mit dem Umsatz zumeist abnehmende Propenselektivität. 2006 wurden u. a. vanadiumoxidhaltige Trägerkatalysatoren für die oxidative Propandehydrierung untersucht.^{88–91)} Mit einem „Mesocellulose Silica Foam“ als Träger wurden Propenselektivitäten über 65 % bei Propanumsätzen über 35 % erzielt.⁶⁶⁾

Synthese von Methanol

Methanol wird als Energieträger immer wichtiger (siehe Abschnitt „Flüssige Kraftstoffe aus Synthesegas“). Daneben dient Methanol (Jahresproduktion 2004: $32,1\cdot 10^6\ t\cdot a^{-1}$) auch als Ausgangsstoff für die Herstellung von Grundchemikalien wie Formaldehyd, Methyl-*tert*-Butylether (MTBE) oder Essigsäure.⁹²⁾ Die industrielle Methanolerzeugung ist zwar etabliert, doch wird intensiv nach effizienteren Katalysatoren gesucht. Basierend auf den bisher verwendeten $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren wurden suspendierte Cu/ZnO -Nanopartikel⁹³⁾ oder Cu/ZnO -Aggregate in mesoporösem MCM-48⁹⁴⁾ untersucht. Auch die nur unzureichend verstandene Natur und Wirkungsweise der aktiven Spezies der Katalysatoren stehen weiter im Blickpunkt.^{95,96)}

Synthese von Propenoxid an TS-1

Mit einer weltweiten Jahresproduktion von ca. $7\cdot 10^6\ t\cdot a^{-1}$ ist Propenoxid ein wichtiges Zwischenpro-

dukt der industriellen Chemie. Es dient hauptsächlich als Vorstufe für Polyurethane, Propenglycole und Glycoether. Nach wie vor werden ca. 43% des Propenoxids nach dem umweltbelastenden Chlorhydrinverfahren produziert. Deutlich umweltschonender und energieeffizienter ist dagegen die Propenoxidherstellung aus Propen und Wasserstoffperoxid (HPPO-Verfahren). Seit den 1970er Jahren wurden titanhaltige Zeolithe und verwandte Materialien, besonders Titansilicalit-1 (TS-1), als Katalysatoren für diese Umsetzung untersucht.⁹⁷⁾ 2006 wurde der Bau einer HPPO-Anlage (Produktionskapazität 300 000 t·a⁻¹) in einem Gemeinschaftsprojekt der BASF, Dow und Solvay begonnen.⁹⁸⁾ Den Stand der Forschung über katalytische Propenoxidherstellung fassen Nijhuis et al. zusammen.¹⁰⁰⁾

Bioraffinerie und industrielle Biotechnologie

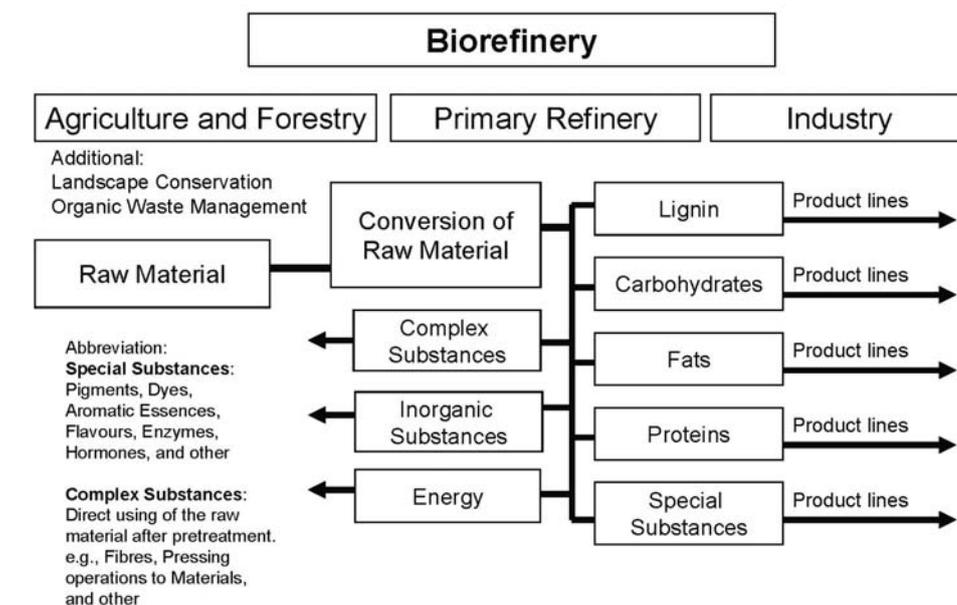
Nachwachsende Rohstoffe und Bioraffinerie

◆ Im 21. Jahrhundert wird die Nutzung nachwachsender Rohstoffe in der stoffwandelnden Industrie an Bedeutung gewinnen. Diese Umstellung erfordert Konzepte in Forschung, Entwicklung und Produktion. Ein Ansatz sind Bioraffinerietechnologien.¹⁰¹⁾ „Biorefining“ ist der Transfer der Effizienz und Logik der Chemie mit fossilen Rohstoffen und der stoffwandelnden Industrie sowie der Energieproduktion auf die Biomasse-Industrie^{102,103)} (Abbildung 11).

Schätzungen der europäischen Technologieplattform Suschem gehen davon aus, dass 30% der Rohstoffe bis zum Jahre 2025 auf der Basis von Biomasse hergestellt werden können.¹⁰⁴⁾

Bioraffinerien

◆ Um biobasierte Produkte ökonomisch zu erzeugen, müssen Bioraffinerie-Basistechnologien entwickelt und mit bekannten Tech-



nologien kombiniert werden. Im ersten Schritt werden präkursorhaltige Biomassen (Präkursoren: Kohlenhydrate, Lignin, Öle und Proteine) physikalisch getrennt. Die Haupt- und Nebenprodukte werden mikrobiologisch und chemisch umgesetzt. Die Folgeprodukte können weiter konvertiert werden oder in eine konventionelle Raffinerie übergehen. Vier integrierte Bioraffinerie-Systeme werden vorangetrieben:¹⁰²⁾

- Die „lignocellulosehaltige Feedstock-Bioraffinerie“ nutzt naturtrockene Rohstoffe, wie cellulosehaltige Biomasse und Abfälle.
- Die „Ganzpflanzen-Bioraffinerie“ nutzt Rohstoffe wie Getreide oder Mais.
- Die „Grüne Bioraffinerie“ nutzt naturnasse Rohstoffe, wie grünes Gras, Luzerne, Klee oder unreifes Getreide.
- Das Zwei-Plattform-Konzept umfasst die „Zucker-Plattform“ und die „SynGas-Plattform“.

Plattformchemikalien

◆ Das US Department of Energy legte eine Liste von zwölf aus 300 Kandidaten ausgewählten biobasierten Plattformchemikalien vor, die über biologische oder chemische Konversionen produziert werden können und sich in Chemikalien und Materialien umwandeln lassen.

Die zwölf Kohlenhydrat-basierten Plattformchemikalien sind 1,4-Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure), Furan-2,5-dicarbonsäure, 3-Hydroxypropionsäure, Asparaginsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Itaconsäure, Lävulinsäure, 3-Hydroxybutyrolacton, Glycerin, Sorbitol und Xylitol/Arabinitol.¹⁰⁵⁾

Startmaterial für Furan-2,5-dicarbonsäure ist Hydroxymethylfurfural (HMF), das aus C-6-Zuckern zugänglich ist. Weiterhin kann HMF zur Synthese von flüssigen Alkanen dienen, die zum Beispiel Dieselkraftstoffen zugesetzt werden.¹⁰⁶⁾ Román-Leshkov et al. haben gefunden, dass die selektive intramolekulare Dehydratation bei Fructose-Konzentrationen von 10 bis 50% zu 5-Hydroxymethylfurfural in hohen Ausbeuten (80% HMF-Selektivität bei 90% Fructose-Konversion) in einer Zweiphasen-Reaktion führt. Dabei wurde jeweils die organische und die wässrige Phase modifiziert. In der wässrigen Phase befindet sich der saure Katalysator (Salzsäure oder modifiziertes saures Ionenaustauscherharz oder 1-Methyl-2-Pyrrolidon und ein hydrophiles Polymer Poly(1-vinyl-2-pyrrolidon), um unerwünschte Nebenprodukte zu unterdrücken.¹⁰⁷⁾ Das gebildete HMF wird kontinuierlich in eine organische

Abb. 11. Bereitstellung von Chargen-definierten Basisprodukten via Fraktionierung für die Entwicklung von industriell relevanten Produktstambäumen.^{102,103)}

Phase aus Methylisobutylketon extrahiert, die mit 2-Butanol modifiziert ist, um die Abtrennung von HMF zu unterstützen.

Fukuoka und Dhepe wandeln Cellulose direkt in Zuckeralkohole um und setzen dazu heterogene Katalysatoren wie $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder ultrastabile Y-Zeolithe in Wasser ein. Die Ausbeuten an Zuckeralkoholen betragen dabei etwa 30% (Anfangs- H_2 -Partialdruck bei $25\text{ }^\circ\text{C} = 5\text{ MPa}$, Reaktionstemperatur = 463 K , Reaktionszeit = 24 h).¹⁰⁸⁾

Bioprozessentwicklung

◆ Bioprozesse müssen in einer möglichst frühen Phase der Entwicklung bewertet werden. Hier spielen ökonomische, aber auch ökologische und soziale Aspekte eine Rolle. Am Beispiel einer Biosynthese chiraler Alkohole beschreiben Kholiq und Heinzle die Prozessmodellierung und Nachhaltigkeitsbewertung.¹⁰⁹⁾

Anfang 2006 startete die Vermarktung einer Software (Sabento –

sustainability in biotechnology)¹¹⁰⁾ zur Bewertung biotechnologischer Prozesse. Mit Sabento gelingt es frühzeitig, die Limitationen von Prozessalternativen zu erkennen.

Die Forderung nach einer schnellen Umsetzung von Forschungsergebnissen in die industrielle Praxis führt auf das Gebiet der Mikrobioproduktionstechnik, die eine Verfahrensentwicklung in hoch parallelen Reaktionssystemen mit möglichst kleinen Volumina ermöglichen soll. Hochdurchsatz-Screening (HTS)-Systeme im Downstream Processing sind bisher kaum bekannt. Hubbuch hat mit einer Festbettchromatographie im 96-Säulen-Format ein HTS-Tool für die chromatographische Trennung von Proteinen entwickelt. Ein Optimierungstool für das Stammscreening stellte Büchs vor.^{111,112)} In Mikrotiterplatten wurden Versuche zu Kultivierungsbedingungen unter limitierter Sauerstoffzufuhr realisiert. In den Mikrotiterplatten können optische Dichte, pH-Wert, pO_2 und NADH-Fluoreszenz online bestimmt werden.

Vom μL -Maßstab hin zur realen Produktion sind Geräte zur Online-Analytik sehr wertvoll. Zur automatisierten Prozesskontrolle stellte Bayer Technology Services den Prototyp eines Gerätes zur zeitnahen Zellzahlbestimmung in Fermentationen vor. Die modulare Bauweise ermöglicht, auch weitere Prozessparameter mit einem solchen Gerät zu bestimmen.

Weißer Biotechnologie

◆ Sonderhefte der *Chemie Ingenieur Technik*¹¹³⁾ oder des *Biotechnology Journal*^{114a)} sowie Antranikian und Heiden in den *Nachrichten aus der Chemie*^{114b)} zeigen die Bedeutung der Weißen Biotechnologie. Soetart und van Damme zeigen auf, dass Innovationen durch biotechnologische Produkte oder Prozesse nicht nur von Technik und Wissenschaft abhängen, sondern auch von der Akzeptanz in der Bevölkerung, dem Innovationsklima und einer konsistenten F+E-Politik.¹¹⁵⁾

Für die chemische Industrie sind Kohlenhydrate als Fermentationsrohstoff unverzichtbar. Ihre Bedeu-



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
Bereich Veranstaltungen | Postfach 90 04 40 | 60444 Frankfurt/Main

Nutzen Sie

Unser Know-how für Ihre Veranstaltung

Wir sind Ihr Partner für
wissenschaftliche Veranstaltungen



TAGUNGEN • SYMPOSIEN • FORTBILDUNGSVERANSTALTUNGEN

Wir organisieren Ihre Veranstaltung:

- Service aus einer Hand:
von der Beratung und Organisation Ihrer Veranstaltung bis zur kompetenten Betreuung vor Ort
- Unsere Kernkompetenzen:
Erfahrung, Professionalität, Kreativität/Individualität,
vielseitiges Know-how, webbasierte Kongressverwaltung

KONTAKT:	TAGUNGEN:	FORTBILDUNG:
Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V. Veranstaltungen Postfach 90 04 40 D-60444 Frankfurt am Main	Telefon: 0 69/7917-365 Fax: 0 69/7917-475 E-mail: tg@gdch.de	Telefon: 0 69/7917-485 Fax: 0 69/7917-475 E-mail: fb@gdch.de

www.gdch.de

tung hat mit dem Aufschwung von biotechnologischen Verfahren stetig zugenommen. Peters hat einen Überblick zu Kohlenhydraten aus agrarischen Rohstoffen für die Fermentation zusammengestellt.¹¹⁶⁾

Biokraftstoffe

◆ Biokraftstoffe verringern die Abhängigkeit von fossilen Ressourcen und sind CO₂-neutral. Auf EU-Ebene wurde 2006 ein Strategiepapier *Biofuels in the European Union – A vision for 2030 and beyond*¹¹⁷⁾ veröffentlicht. Danach soll ein Viertel des Energiebedarfs im Transport durch CO₂-effiziente Biotreibstoffe gedeckt werden. Die europäische Landwirtschaft und Industrie sollen dazu Beiträge leisten und Prozessketten zur Nutzung von Rohstoffquellen (Ölsaaten, Zucker, Getreide, Lignocellulose) optimieren oder entwickeln. Um ein konzertiertes europäisches Forschungsprogramm aufzulegen, wurde am 8. Juni 2006 die europäische Technologieplattform Biokraftstoffe (TP Biofuels)¹¹⁸⁾ gegründet.

Biokraftstoffe geben Impulse für technische Entwicklungen.¹¹⁹⁾ In Europa sind bereits Anlagen zur Herstellung von Ethanol, aus Getreide oder Zucker in Betrieb. Biokraftstoffe der ersten Generation, wie Biodiesel und Bioethanol, sind verfügbar und dienen der Erfüllung der EU-Biokraftstoffrichtlinie, die einen Biokraftstoffzusatz von 2 % im Jahr 2005 vorgesehen hatte.

Alternative Herstellprozesse für Biokraftstoffe sind in der Entwicklung. Pilotanlagen zur Evaluierung neuer technischer Konzepte der zweiten Generation dienen der Verbesserung und Optimierung der Verfahrensschritte entlang der Prozesskette. Zu den Projekten zählen u. a. der Bau einer Pilotanlage für synthetische Biokraftstoffe (BTL) durch Gas-erzeugung aus Biomasse am FZ Karlsruhe oder der Betrieb einer α -Anlage bei Choren in Freiberg. Für die Entwicklung von Bioethanol aus Lignocellulose fehlen solche Pilotanlagen in Deutschland; es gibt aber Pilotprojekte zu solchen Anlagen bereits in Island, Schweden und Spanien.

Ausblick

◆ Es gibt eine Reihe von Erfordernissen für industrielle Bioraffinerietechnologien und die Synthese von Plattformchemikalien. Einerseits ist die Produktion von Substanzen auf der Basis biogener Rohstoffe in den bestehenden Produktionsanlagen zu erweitern, andererseits sollten Bioraffinerie - Demonstrationsanlagen eingerichtet und Stoffwandlungsprozesse im Bioraffinerie-Regime entwickelt werden. Die organisch-technische Chemie muss sich im Konzept der „biobasierten Produkte und Bioraffinerie-Systeme“ positionieren, indem sie biologische mit chemischen Synthesen und Techniken unter Einbeziehung von Reaktionskinetik, Prozessintensivierung und heterogener Katalyse verknüpft.

Neben der Förderung der Forschung und Entwicklung muss dazu

das Fachgebiet „Chemie nachwachsender Rohstoffe/Bioraffinerie-Systeme“ in Ausbildung und universitärer Lehre verankert werden.

Roger Gläser
Institut für Technische Chemie
der Universität Stuttgart
Birgit Kamm, FI Biopos und BTU Cottbus
Forschungsstandort Teltow-Seehof
Willi Meier, Dechema, Frankfurt
Thomas Turek
Institut für Chemische
Verfahrenstechnik, TU Clausthal
Wolfgang Wach
Abteilung Biotechnologie
Südzucker AG Mannheim/Ochsenfurt
Zentralabteilung Forschung, Entwicklung und Services, Obrigheim

**Die Literaturliste zu diesem
Trendbericht steht im Internet zum
Download bereit:
[www.gdch.de/taetigkeiten/nch/
down/litlist.htm](http://www.gdch.de/taetigkeiten/nch/download/litlist.htm)**



Roger Gläser, Jahrgang 1967, studierte Chemie an der Universität Stuttgart, wo er 1997 im Fachgebiet Technische Chemie promovierte.

Nach einem Postdoktorandenaufenthalt bei Charles A. Eckert am Georgia Institute of Technology, GA, USA, kehrte er 1999 an die Universität Stuttgart zurück. Dort bereitet er derzeit am Institut für Technische Chemie seine Habilitation vor. Seine Arbeitsgebiete sind die heterogene Katalyse an Feststoffen mit definierter Porosität sowie die Reaktionstechnik mit innovativen Reaktionsmedien.



Birgit Kamm, Jahrgang 1962, promovierte 1991 in Organischer Chemie in Merseburg und habilitierte sich 2005 in Potsdam mit einer Arbeit über enantioselektive Synthesen.

Seit 2001 ist sie wissenschaftliche Direktorin des Forschungsinstitutes biopos und seit 2006 Honorarprofessorin für Bio-Raffinerietechnik an der Technischen Universität Cottbus. Forschungsinteressen: Bioraffinerie, Lignocellulose-Konversion, enzymkatalysierte Synthesen, bioaktive Substanzen, bioabbaubare Materialien.



Thomas Turek, Jahrgang 1961, studierte Chemietechnik und Chemieingenieurwesen in Dortmund und Karlsruhe. Er promovierte 1992 an der

Universität Karlsruhe und habilitierte sich dort in chemischer Verfahrenstechnik im Jahre 2000. Nach einer fünfjährigen Industrietätigkeit bei Bayer Technology Services leitet er seit Dezember 2004 das Institut für Chemische Verfahrenstechnik an der TU Clausthal. Seine Arbeitsgebiete sind die Reaktionstechnik heterogener Katalysatoren und die elektrochemische Verfahrenstechnik.



Wolfgang Wach, Jahrgang 1964, studierte Chemie an der Technischen Universität Braunschweig und promovierte dort 1994 im Fachgebiet

Technische Chemie. Seit 1993 ist er in verschiedenen Positionen in der Abteilung Forschung und Entwicklung der Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt, tätig. Seit 2002 leitet er dort die Abteilung Biotechnologie. Seine Arbeitsgebiete umfassen die biokatalytische Umsetzung von Kohlenhydraten, die Bioprozessentwicklung sowie das Downstream Processing.