

# Technische Chemie 2007

**Neue, verbesserte Katalysatoren und effizientere Prozesse entscheiden über den Erfolg von Techniken wie Fischer-Tropsch-Synthese und Methanol-Downstream-Verfahren zur CO<sub>2</sub>-Reduktion. Weiterhin forscht die technische Chemie zunehmend für innovative Materialien und deren Herstellung.**

## Rohstoffbasis chemischer Prozesse

◆ Szenarien für Nutzung chemischer Rohstoffe rechnen für die Zukunft mit weniger fossilen und mehr nachwachsenden Rohstoffen – unter den fossilen Rohstoffen mit weniger Erdöl und mehr Erdgas und Kohle.<sup>1)</sup> Da sich das Preisgefüge dieser Rohstoffe schwer prognostizierbar verändert, werden rohstoffübergreifende, auf der Synthesegaserzeugung basierende Technologien bedeutender.

Allerdings entwickeln sich die entsprechenden Techniken – die Fischer-Tropsch-Synthese (FT) und Methanol-downstream-Verfahren wie Methanol-to-Olefins und Methanol-to-Propylene (MTP) – aufgrund steigender Investitionskosten nicht so stark wie erwartet. Insbesondere die FT ist an hohe Produktionskapazitäten und entsprechend lokal konzentrierte Rohstoffvorkommen gebunden. Deshalb ist sie weniger gut für dezentrale Nutzung der Biomasse geeignet. Die Umsetzung von Synthesegas mit etablierter Methanol-Technik, um z. B. Dimethylether als Dieslersatz zu erzeugen, kann diese Lücke in der Biomassennutzung schließen.

Erste MTP-Anlagen von Lurgi entstehen in China.<sup>2)</sup> Methanol bleibt universeller chemischer Grundbaustein zur Herstellung von Formaldehyd und Essigsäure.<sup>3)</sup> Erdöl dagegen ist der einzige Rohstoff für Basischemikalien wie BTX-Aro-

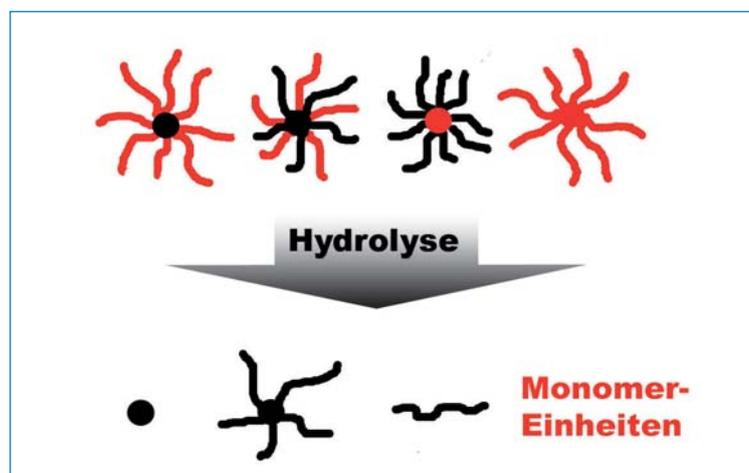


Abb. 1. Selektiv abbaubare Sternpolymere auf Basis vernetzter Kerne (rot: hydrolysierbare Einheiten). Von links nach rechts: EGDMA-Kern mit PCL-Armen (Hydrolysierbarkeit aller Arme); EGDMA-Kern mit PCL- und PMMA-Armen (selektive Hydrolysierbarkeit einiger Arme); BOD-Kern mit PS-Armen (Hydrolysierbarkeit des Kerns); BOD-Kern mit PCL-Armen (Hydrolysierbarkeit aller Arme und des Kerns).

maten (Benzol, Toluol, Xylol-Isomere). Allerdings gibt es Bestrebungen, methanolbasierte Prozesse zur Aromatenerzeugung zu entwickeln. Selektive Katalysatoren dafür beruhen auf Zeolithen (zeolithe socony mobil, ZSM) wie Ga/ZSM-5-Katalysatoren mit Zn-Dotierung<sup>4)</sup> und Mo<sub>2</sub>C/ZSM-5-Systeme.<sup>5)</sup> Dabei steigert Mo<sub>2</sub>C auf ZSM-5 die Aromatenausbeute.<sup>6)</sup>

Eine Alternative zu Methan als Chemierohstoff ist Chlormethan.<sup>7)</sup> Wasserscheid et al. schlagen eine (nichtkatalytische) Route für die Nutzung von Methan aus abgelegenen Vorkommen vor. Dabei reagiert Methan mit Chlor zu Chlormethan und dieses mit Ga<sup>0</sup> zu höheren ver-

zweigten Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Chlorometallat. Aus letzterem ist Chlor elektrochemisch wiederzugewinnen.<sup>8)</sup>

## Umwandlung von Biomasse

◆ Die Umwandlung von Biomasse in Grund- und Zwischenprodukte ist auf zwei Wegen möglich: Zum einen der Totalabbau zu C<sub>1</sub>-Bausteinen wie CO mit anschließendem Aufbau zu Grundchemikalien – dies erfordert neue Rohstoffe in etablierten Downstream-Verfahren. Der alternative Weg läuft über den selektiven Abbau der Biogroundchemikalien wie Kohlenhydrate, Lignin, Öle/Fette, Proteine oder Terpene unter weit-

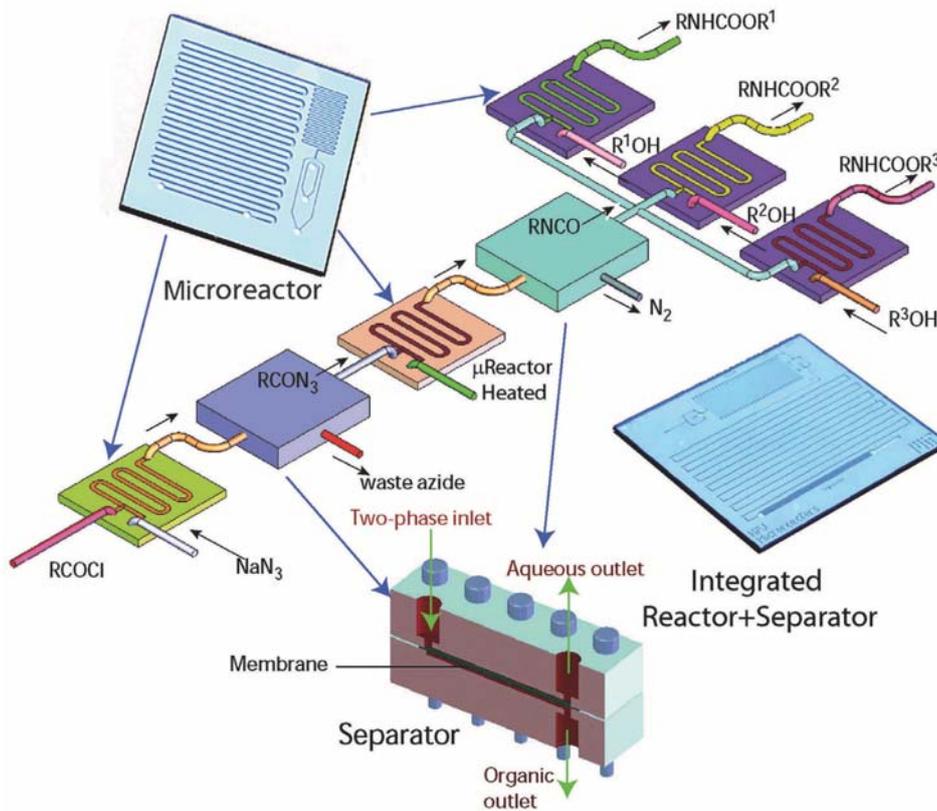


Abb. 2. Aufbau eines Mikroreaktor-systems für die Carbamat-Synthese.<sup>70)</sup>

gehendem Erhalt der von der Natur aufgebauten Strukturen.

Claus und Vogel<sup>9)</sup> sowie Chheda et al.<sup>10)</sup> geben Übersichten über katalytische Verfahren, die Kohlenhydrate und daraus erzeugte Verbindungen mit Chemokatalyse und technischer Biokatalyse (Enzyme, Mikroorganismen) in Chemieprodukte überführen. Dafür reichen wenige Reaktionstypen: Hydrolyse, Dehydratisierung, Isomerisierung, Aldolkondensation, Reformierung, Hydrierung und Oxidation.

Die Feinabstimmung von Reaktionsbedingungen und Katalysator steuert die Reformierung von Polyolen an Metall- und Legierungskatalysatoren in wässriger Phase entweder in Richtung  $H_2/CO_2$  oder  $H_2/CO$ .<sup>10)</sup>

Ferner gelingt die Umwandlung von Kohlenhydraten zu Milchsäure in Wasser und zu 5-Hydroxymethylfurfural in nahkritischem Aceton mit Zinksulfat bei hoher Temperatur und hohem Druck. Die selektive Oxidation von Kohlenhydraten zu Zuckersäuren und von Glycerin zu Glycerinsäure/Dihydroxyaceton an Goldkatalysatoren sowie die Dehydratisierung von Glycerin zu

Acrolein sind weitere Beispiele für Produkte aus Kohlenhydraten.<sup>9)</sup>

Ebenso lässt sich in wässriger Phase Sorbitol katalytisch in leichte Alkane ( $C_1-C_6$ ) umwandeln. Um aus Kohlenhydraten flüssige Alkane zu erzeugen, wird ein mehrstufiges Katalyseverfahren aus Dehydratisierung, Aldolkondensation, Hydrierung und Dehydratisierung/Hydrierung vorgeschlagen.<sup>10)</sup>

#### Funktionsmaterialien: Polymere

◆ Qiao et al. berichten über Sternpolymere, die Wirkstoffe freisetzen.<sup>11)</sup> Damit die Polymere sich auflösen, enthalten sie entweder abbaubare Arme (arms) oder abbaubare Kerne (core). Sie sind mit der Arms-first- oder der Core-first-Methode zu erzeugen. Erstere synthetisiert aus abbaubarem Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL) oder aus nicht abbaubarem Polystyrol (PS) oder Poly(methylmethacrylat) (PMMA) die Arme. Diese vernetzen anschließend mit nicht abbaubarem Divinylbenzol oder Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA); oder sie vernetzen mit abbaubarem 4,4'-Bioxepanyl-7,7'-dion (BOD) oder 2,2-Bis( $\epsilon$ -caprolacton-4-yl)propan.

Die Hydrolyse von Sternpolymeren, bestehend aus PCL- und PMMA-Armen, vernetzt mit EGDMA ergab Restpolymere mit reduzierter Armzahl. Bei der Hydrolyse eines PS/BOD-Sternpolymers blieben die PS-Arme erhalten. Vollkommen hydrolysierbare Sternpolymere entstanden aus mit BOD vernetzten PCL-Armen (Abbildung 1, S. 333).

#### Funktionsmaterialien: Komposite

◆ Wie Sternpolymere dienen organisch funktionalisierte Nanodiamantpartikel der kontrollierten Wirkstofffreisetzung. Bioaktive funktionelle Gruppen werden dafür entweder kovalent oder nichtkovalent Nanodiamantpartikeln aufgepfropft.<sup>12)</sup>

Hsiao et al. beschreiben Nanokomposite auf der Basis niedermolekularer, isotaktischen Polypropylen (iPP) und mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren. Die Nanoröhren sind Kristallisationskeime für das iPP, das sich so aus einer sphärolithischen in eine fibrilläre Struktur umformt.<sup>13)</sup> Ein Nanokomposit aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und Nylon-6 zeigt erhöhte Leitfähigkeit.<sup>14)</sup>

Chattopadhyay et al. berichten über wasserlösliche Polythiophen-goldnanopartikel als pH-Sensoren in wässrigen Medien. Dafür polymerisierten sie Thiophen bei Anwesenheit von Goldnanopartikeln aus reduziertem  $HAuCl_4$ .<sup>15)</sup>

Wang et al. erhielten Silbernanokristalle, indem sie Silberammoniumkomplexe in mikrostrukturierten Polymerfasern reduzierten. Die röhrenartigen Komposite sind leitfähig und können als Elektroden in elektrochemischen Analysen dienen.<sup>16)</sup>

#### Funktionsmaterialien: Kohlenstoffnanoröhren

◆ Kohlenstoffnanoröhren werden heute im technischen Maßstab produziert. Wahrscheinlich werden die Produktionsmengen von Mehrschichtigen Nanoröhren (multi wall nanotubes, MWNT) in wenigen Jahren mehrere tausend Tonnen pro

Jahr erreichen.<sup>17)</sup> MWNT steuern beispielsweise die thermische Leitfähigkeit oder mechanische Festigkeit in Polymerkompositen.<sup>18)</sup>

Einzelschichtkohlenstoffnanoröhren (single wall nano tubes, SWNT) sind teurer zu produzieren als MWNT, finden sich aber in schnell wachsenden Projekten wie Photovoltaik, Biosensoren und Halbleitertechnik. Inzwischen ist der komplexe Herstellungsprozess der SWNT in den technischen Maßstab übertragen (z. B. von Nanocyl oder Thomas Swan). Mit steigenden Produktionsmengen wird der Preis von SWNT wohl um den Faktor zehn fallen.

Bayer Material Science, Arkema, Hyperion, Nanocyl und andere nutzen für die MWNT-Produktion in großtechnischen Prozessen die katalytische, chemische Gasphasenabscheidung. Der Stand der Technik dazu findet sich in einigen Übersichtsartikeln.<sup>19-21)</sup>

Weitere Produktionsverfahren nutzen die Laser-Ablation, die Bogenentladung oder den Hochdruck-Kohlenmonoxidprozess.<sup>22)</sup>

### Katalyse: Autoabgasreinigung

◆ Edelmetallhaltige Oxidationskatalysatoren in Dieselfahrzeugen setzen CO und Kohlenwasserstoffe sowie in geringem Maße Ruß zu CO<sub>2</sub> und Wasser um. Die meisten neu zugelassenen Dieselfahrzeuge enthalten zudem Partikelfilter. Stickoxide (NO<sub>x</sub>) lassen sich bisher nicht befriedigend aus dem Dieselaabgas entfernen. Spätestens bis zur Einführung der Norm Euro VI im Jahr 2015 müssen hierzu Lösungen vorliegen.<sup>23-26)</sup>

Einige Techniken gibt es bereits: In den USA bietet Mercedes den E 320 Bluetec an.<sup>27)</sup> In dessen Abgasystem wirken ein Oxidationskatalysator, ein Partikelfilter, ein NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator und ein Selective-Catalytic-Reduction-Katalysator.

In Speicherkatalysatoren auf Pt/Ba-Basis oxidiert NO in der Magerphase zu NO<sub>2</sub>. Dies bleibt als Nitrat am Katalysator gespeichert bis es bei der Anfeuchtung zu Stickstoff reduziert wird.

Speicherkatalysatoren auf Pt/Ba-Basis adsorbieren annähernd quantitativ den im Kraftstoff enthaltenen Schwefel und werden daher sukzessiv deaktiviert. Zudem ist ihre Aktivität bei niedrigen Temperaturen (<250 °C) gering.

Geträgerte Edelmetallkatalysatoren ohne Barium- und Alkaliverbindungen kombiniert mit Zeolith sind dagegen aktiver. Sie speichern den bei der Anfeuchtung gebildeten Ammoniak und nutzen ihn für die NO<sub>x</sub>-Umsetzung in der Magerphase (NO<sub>x</sub>-storage-reduction coupled with selective-catalytic-reduction, NSR-C-SCR).<sup>28)</sup>

### Katalyse: Die Brücke zwischen heterogen und homogen

◆ Neben Metallkatalysatoren rücken vermehrt organisch-anorganische und semiheterogene Systemen in den Mittelpunkt. Sie sollen die Brücke zwischen heterogener und homogener Katalyse schlagen.

Organisch-anorganische Hybridgrenzflächen ermöglichen eine hohe Multifunktionalität der Katalysatoroberfläche und die Ausbildung supramolekularer Ensembles. So sind komplexe multifunktionale Moleküle

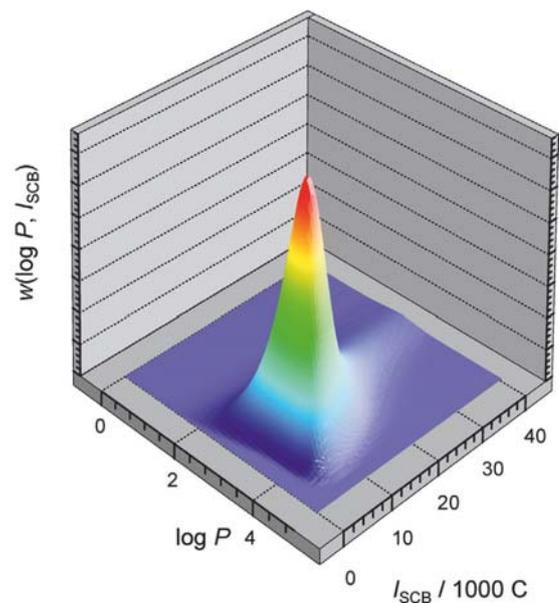


Abb. 3. Mit Predici (h-p-Galerkin-Methode kombiniert mit Randwertdichtefunktionen) simulierte Molmassenkurzkettenverzweigungsdichteverteilung eines technischen Polyethylens.<sup>82)</sup> (P: Polymerisationsgrad, I<sub>SCB</sub>: Kurzkettenverzweigungsdichte)

hochselektiv umzusetzen, die weder mit homogenen noch mit konventionellen metall- und oxidbasierten Katalysatoren erreichbar sind.<sup>29)</sup>

Nanometerdicke Polymerschichten mit Funktionalitäten für die Immobilisierung metallorganischer Katalysatoren werden auf Oberflächen robuster, mesoporöser, anorganischer Träger aufgebracht. Mit diesem Hybridansatz sind textuelle und katalytische Eigenschaften gezielt einzustellen.<sup>30)</sup>

Das Konzept „Supported Ionic Liquid Phase Catalysts“ will metallorganische Komplexe in dünnen Filmen ionischer Flüssigkeiten auf Trägersystemen fixieren und so für kontinuierliche Prozesse nutzen. Neben feinchemischen Anwendungen<sup>31)</sup> gibt es großtechnische Prozesse wie die

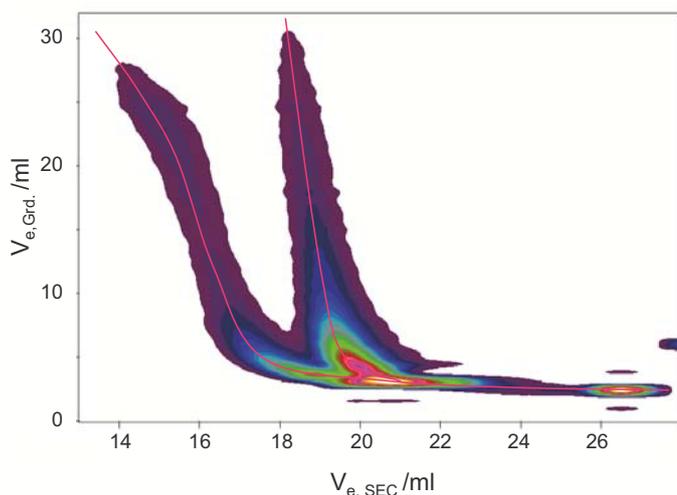


Abb. 4. Online-2D-chromatographische Trennung von linearem und sternförmigem Styrolpolymer gleichartiger Molmasse.<sup>92)</sup> ( $V_{e,SEC}$ : Elutionsvolumen der GPC-Trennung;  $V_{e,Grd.}$ : Elutionsvolumen der Gradiententrennung)

Hydroformylierung, um die Tragfähigkeit des Ansatzes zu prüfen.<sup>32)</sup>

Andere Konzepte basieren auf der Vergrößerung des Molekulargewichtes von Metallkomplexen, die mit löslichen oder partiell löslichen Polymeren, Dendrimeren, Latizes oder anorganischen Nanoteilchen verbunden werden. Dies erleichtert die Trennung der Katalysatoren und mit Nanofiltration eine kontinuierliche Reaktionsführung.<sup>33)</sup>

Freie Nanopartikel als Katalysatoren bilden eine weitere Brücke zwischen homogener und heterogener Katalyse.<sup>34)</sup>

Das Problem der unmittelbaren Nutzung freier Nanopartikel ist deren Instabilität und Koagulation während der Reaktion. Shi et al. zeigten, dass verschiedene Modifikationen ungeträgerter  $Fe_2O_3$ -Nanopartikel aktive, stabile und hochselektive Katalysatoren für Oxidationsreaktionen sind (selektive Oxidation von Alkoholen und Olefinen).<sup>35)</sup> Aufgrund der einfachen Rezyklierbarkeit sind diese Katalysatoren für kontinuierliche Prozesse geeignet.

Bei der Nanopartikelstabilisierung durch Polymere und anorganische Träger lassen sich die Ansätze wie folgt unterscheiden<sup>36)</sup>:

- durch wasserlösliche Polymere stabilisierte Metallcluster,
- in den Poren eines funktionalisierten Harzes immobilisierte Nanopartikel,

- in Polymerpartikel eingelagerte Cluster und auf Polymeroberflächen abgeschiedene Metallnanopartikel.

Miyamura et al.<sup>37)</sup> demonstrieren, dass funktionalisierte organische Polymere als Träger Goldnanopartikel nicht nur stabilisieren, sondern auch deren Aktivität gegenüber herkömmlichen Goldkatalysatoren auf Metalloxid- oder Aktivkohleträgern verbessern.

Das Konzept der heterogenen Single-site-Katalyse, bei dem räumlich getrennte, katalytisch aktive Zentren (Übergangsmetallionen, Metallatome oder -cluster oder metallorganische Komplexe) auf Trägern verankert sind, hat Basset auf die Umwandlung von Ethylen zu Propylen angewandt: Ein  $Al_2O_3$ -geträgerter Wolframhydridkatalysator ( $W(H)_3/Al_2O_3$ ), der nach dem Prinzip eines trifunktionalen heterogenen Single-site-Katalysators arbeitet, katalysiert die Ethylen-dimerisierung zum 1-Buten, die weitere Isomerisierung zum 2-Buten und die Kreuzmetathese zwischen 2-Buten und Ethylen zum Propylen.

$W(H)_3/Al_2O_3$  gilt als aktivster und selektivster Katalysator für diese Reaktion und erreicht eine Selektivität von mehr als 95%.<sup>40)</sup>

Eine erhebliche Verbesserung siliciumoxidgeträgerter, molybdänbasierter Olefinmetathesekatalysatoren bewirkten N-haltige Liganden.<sup>41)</sup>

Mit der Bindung katalytisch aktiver Übergangsmetallkomplexe an Polymermatrizes lässt sich der Katalysator zurückgewinnen. Die Zahl der darauf beruhenden Reaktionen steigt kontinuierlich. So ist es möglich, eine 3-Phasen-Transfer-Hydrierung von aromatischen Aldehyden zu den korrespondierenden Alkoholen mit einem auf quellbaren Polymerträgern gebundenen Ruthenium(II)-Komplex zu katalysieren.<sup>42)</sup>

Polymergebundene Molybdän-Carbonyl-Schiff-Basen-Komplexe katalysieren Epoxidierungen. Der Katalysator entsteht durch Oxidation von chlormethyliertem Polystyrol zu aldehydischem Polystyrol, die anschließende Reaktion mit Ethylendiamin zur Schiffschen Base und nachfolgendes Immobilisieren von  $Mo(CO)_6$  auf dem funktionalisierten Polystyrol. Ein derartig hochaktiver Katalysator ermöglicht die Epoxidierung verschiedener Alkene mit *tert.*-Butylhydroperoxid.<sup>43)</sup>

Wendorff et al. verknüpfen homogene Katalysatoren kovalent mit niedermolekularem Polystyrol und immobilisieren sie in hochmolekularen Polystyrolnanofasern über ein Elektrosponningverfahren. Das Ausbluten des Katalysators z. B. in DMSO unterdrücken dabei die Oligostyrolenden des Katalysators.<sup>44)</sup>

Polystyrolgebundene Rhodiumkatalysatoren in überkritischem  $CO_2$  statt in organischen Lösungsmitteln steigern die Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten bei Hydroformylierungen.<sup>45)</sup>

Tian et al. verwenden lösliche polymergebundene Katalysatoren. Als Trägermaterial dienen Oligomere von Polyisobutylen, auf denen  $Rh^{II}$ - oder  $Cu^I$ -Katalysatoren für Cyclopropanierungen von Olefinen fixiert sind. So sind stereoselektive Synthesen mit bis zu 94% ee möglich.<sup>46)</sup>

### Katalyse: homogen

◆ Für die Herstellung von Feinchemikalien und pharmazeutischen Zwischenstufen ersetzen Anwendungen homogener metallorganischer Katalysatoren zunehmend stöchiometrische Reaktionen mit ho-

hem E-Faktor (Masse der Koppelprodukte, dividiert durch die Masse der Zielprodukte).<sup>36)</sup> Dies liegt zum einen daran, dass die klassische Schutzgruppenchemie für komplexere Zielmoleküle ineffizient ist. Zum anderen verbesserte sich die Leistungsfähigkeit der homogenen Katalysatoren.

Ein Beispiel ist die Olefinmetathese, eine Reaktionsklasse mit großem Anwendungspotenzial in der Fein- und Polymerchemie.<sup>47)</sup> Inzwischen sind pharmazeutische Prozesse mit Metatheseschritten in die klinischen Phasen I oder II eingetreten, so dass mit kommerziellen Anwendungen in naher Zukunft zu rechnen ist.<sup>48)</sup> Das Augenmerk der jüngsten Arbeiten richtet sich auf die weitere Erhöhung und Steuerung der Aktivität und Stabilität der Katalysatoren, das Fine-tuning der Liganden,<sup>49-51)</sup> die Fixierung auf Trägern<sup>52)</sup> und den Einsatz in protischem oder wässrigem Lösemittel.<sup>53,54)</sup>

Die Klasse der homogen katalysierten CC-Kupplungsreaktionen, Carbonylierungen<sup>55)</sup> und Aminierungen mit Ammoniak<sup>56,57)</sup> findet sich nun in industriellen Prozessen.

Palladium/di-1-adamantyl-*n*-butylphosphin-Katalysatoren ermöglichen Carbonylierungsreaktionen bei wesentlicher Verringerung der eingesetzten Pd-Menge.<sup>58,59)</sup>

Das von Beller et al. entwickelte Dialkyl-2-(*N*-arylidol)phosphin-System gestattet die Aminierung von Alkoholen unter sehr milden Bedingungen.<sup>60)</sup>

Im Gegensatz zu den traditionellen Katalysatortypen wirken Palladiumkomplexe mit 9-Fluorenylphosphin-Liganden bei der Sonogashira-Kupplung von Arylhalogeniden und endständigen Alkinen sehr effizient im ppm-Bereich<sup>61)</sup> sowie bei der Suzuki-Kupplung pharmakologisch relevanter *N*- und *S*-Heterocyklen.<sup>62)</sup>

#### Katalyse: Analytik katalytischer Strukturen und Wirkungsweisen

◆ Mikroskopische und spektroskopische Methoden klären die Wirkungsweise von Katalysatoren und deren Herstellungsprozessen.

Sterrer et al.<sup>63)</sup> berichten über Untersuchungen von Pd auf MgO(001)-Oberflächen mit Tieftemperaturrastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscope, STM). Dies sind die ersten experimentellen Arbeiten zur Charakterisierung der geometrischen und elektronischen Struktur von Metallclustern auf Oxidoberflächen, die eine Kontrolle der Partikelzusammensetzung einschließen. Möglicherweise liefern solche Untersuchungen zukünftig Informationen zur Diffusion von

Clustern, zur Nukleation auf Oberflächendefekten oder zum Partikelwachstum.

Mit der Methode des Magnet Resonance Imaging (MRI) lässt sich die Präparation von Trägerkatalysatoren nichtinvasiv verfolgen,<sup>64)</sup> indem die quantitative Verteilung paramagnetischer Metallionenkomplexe indirekt aus dem <sup>1</sup>HMRI-Signal der Wasserprotonen abgeleitet wird. So können Diffusion und Adsorption der Metallprecursoren innerhalb des Trägers untersucht werden. →

2008  
SEPTEMBER 16-20  
TORINO, ITALY

**2<sup>ND</sup> EUCHEMS  
CHEMISTRY  
CONGRESS**

[www.euchems-torino2008.it](http://www.euchems-torino2008.it)

**CHEMISTRY:  
THE GLOBAL SCIENCE**

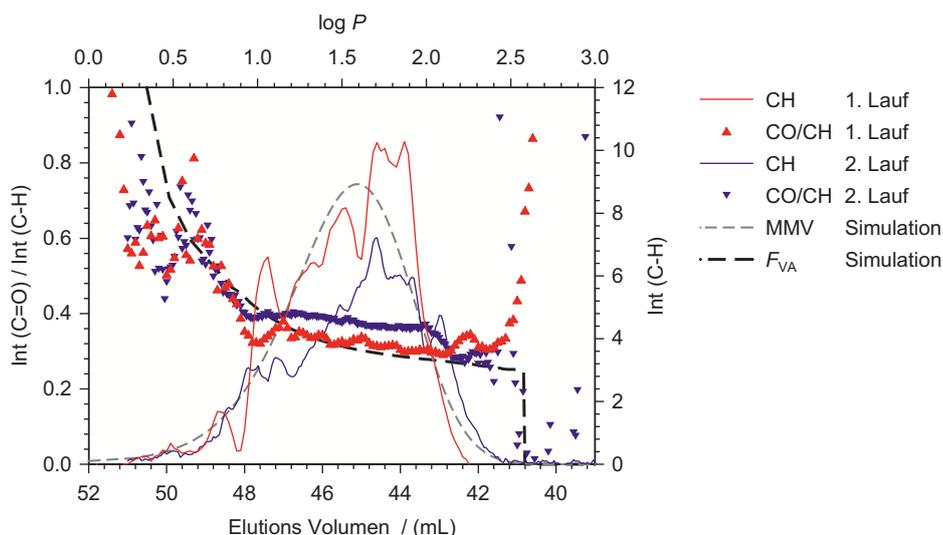


Abb. 5. Vergleich von simulierter Molmassenverteilung (MMV) und kettenlängendifferenzierter Copolymer-Zusammensetzung ( $F_{VA}$ ) eines technischen Ethen-Vinylacetat-Copolymers mit einer zweifach replizierten GPC-LC-Trans-form-Messung. (Molmassenverteilung ermittelt aus der C-H-Absorption im IR; Zusammensetzung ermittelt aus dem Verhältnis von C=O und C-H-Absorption)<sup>83)</sup>

Eine Methode zur Analyse der Verwachsungsstrukturen einzelner Zeolith-Kristalle stellten Karwacki et al. vor. Sie verfolgten die Bildung lichtadsorbierender und -emittierender Spezies während der Templat-Entfernung mit optischer und konfokaler Fluoreszenzmikroskopie. Damit lassen sich dreidimensionale Verwachsungsstrukturen katalytisch aktiver, poröser Materialien untersuchen.<sup>65)</sup>

Die Echtzeitanalyse des Verkokungsgrades in einem Festbettreaktor mit kombinierter In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie demonstrierten Bennici et al. anhand des Catofin-Prozesses zur Propandehydrirung an einem Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator.<sup>66)</sup> Das Ausmaß der Kohlenstoffablagerung auf dem Katalysator wird mit einem Raman-Signal quantifiziert. Dieses steuert die periodische Regenerierung des Katalysatorbettes durch dosierte Sauerstoffzugabe.

#### Reaktionstechnik: Mikro- und mikrostrukturierte Reaktoren

◆ Ein hohes Potenzial hinsichtlich der Intensivierung von Prozessen bietet die Mikroreaktionstechnik in der organischen Synthese: Kontinuierlich betriebene Mikroreaktornetze, die sowohl einzelne Synthesestufen als auch die Aufarbeitungs-

schritte abbilden, ersetzen konventionelle Batch-Prozesse (Abbildung 2, S. 334).<sup>70)</sup> Ein Beispiel für die Umsetzung in der Industrie ist die Herstellung von Diacetonacrylamid (1700 kg·h<sup>-1</sup>) über die Ritter-Reaktion<sup>71)</sup> in einem Mikroreaktorsystem bei DSM.

Kontinuierlich betriebene Mikroreaktorsysteme sind zudem Entwicklungswerkzeug beim Profiling von Katalysatoren. Dabei werden an einem Katalysator Substrate mit systematisch variierenden Substrukturen oder Substituentenmustern umgesetzt. So lässt sich die Substrat-abhängigkeit der Aktivität und Selektivität eines Katalysators schnell und umfassend analysieren. Das Prinzip demonstrierten Arbeitsgruppen des MIT (Buchwald, Jensen) anhand der Aminocarbonylierungsreaktionen sowie Trapp et al. anhand der Ringschlussmetathese und der Hydrierung ungesättigter Carbonylverbindungen.<sup>72,73)</sup>

#### Reaktionstechnik: Nanofiltration und Membranen

◆ Die Anforderungen an Nanofiltrationsmembranen steigen, aber auch die Breite ihrer Anwendungsmöglichkeiten. So berichten Ulbricht et al. über lösungsmittelbeständige Nanofiltrationsmembranen,

erzeugt durch das Aufbringen vernetzter Polyurethanbeschichtungen auf Ultrafiltrationsmembranen.<sup>74)</sup>

Eine andere Art von Kompositnanofiltrationsmembran stellen Gao et al. mit glycolchitinbeschichteten, epichlorhydrinvernetzten Poly(acrylnitril)-Ultrafiltrationsmembranen vor. Sie erreichten für Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einer Lösung von 1 g·L<sup>-1</sup> einen Rückhalt von 95,2%.<sup>75)</sup> Schließlich dienen Hohlfasernanofiltrationsmembranen der Rückgewinnung von anionischen Farbstoffen aus wässrigen Medien.<sup>76)</sup>

#### Reaktionstechnik: technische Polymerchemie

◆ Komplementär zum makromolekularen Design durch chemische Synthese richten sich die Trends in der technischen Polymerchemie (Polymer Reaction Engineering) vor allem an der Prozessoptimierung und dem Produktdesign durch Prozesskontrolle aus. Beim makromolekularen Design durch Synthese steht die Generierung von Mikrostrukturen durch Selbstorganisation<sup>77)</sup> oder die gezielte Wirkstofffreisetzung<sup>78,79)</sup> im Vordergrund. Beispielsweise spannte Hawker für speziell gestaltete Polymere den Bogen von Anwendungen gezielter Wirkstofffreisetzung bis hin zu Visionen der Datenspeicherung.<sup>80)</sup>

Die technische Polymerchemie beschäftigt sich einerseits mit der Steuerung technischer Prozesse in engeren Toleranzgrenzen.<sup>81)</sup> Andererseits macht sie die Kopplung von Eigenschaften des polymeren Produkts an die Prozessbedingungen (wie Druck und Temperatur oder Reaktorcharakteristik) verständlich.<sup>82)</sup> Das Interesse richtet sich dabei sekundär auf die späteren Verarbeitungs- oder Anwendungseigenschaften des Polymers; primär bietet die polymere Mikrostruktur in diesem Kontext eine analytisch quantifizierbare Schnittstelle, um aus reaktionskinetischer Modellierung erhaltene Ergebnisse der Polymermikrostruktur und rheologische Eigenschaften zu verbinden.<sup>83)</sup>

In der technischen Reaktionsführung gilt das Hauptaugenmerk neben der Erprobung neuer Reaktor-konzepte<sup>84,85)</sup> der simulations-gestützten Prozesskontrolle.<sup>81)</sup> Eine auf einem prädiktiven Prozessmodell basierende Kontrolle steuert den Prozess mit engeren Toleranzen.<sup>86)</sup> Zudem sind Prozessparameter für die Kontrolle nutzbar, die nicht in Echtzeit durch Analytik zugänglich sind, wie mittlere Molmassen, Molmassenverteilungen oder Strukturparameter der Polymere wie Verzweigungsdichten oder Polymerzusammensetzungen.

Hauptproblem für die breite Anwendung dieser Kontrollstrategien ist der notwendige Aufwand, um ein prädiktives vorzugsweise auf physikalisch-chemisch begründeten Elementarreaktionen basierendes Modell zu erarbeiten.<sup>81)</sup> Aus diesem Grund liegt das primäre Anwendungspotenzial in großskaligen Prozessen.<sup>81,86,87)</sup> Das Problem der Integration in Prozessleitsysteme scheint unter dem Aspekt der Nachrüstung oder Erneuerung existierender Systeme nicht dominant. Tracht demonstrierte, dass unter Nutzung solcher Konzepte großtechnische Prozesse über sehr lange Zeit stabil in engen Toleranzen bezüglich der Produktspezifikation zu leiten sind.<sup>86)</sup> Zudem eignen sich solche Systeme für die Schulung des Bedienpersonals.

Bei der Produktentwicklung und -optimierung liefern prädiktive Mo-

delle detaillierte Strukturinformationen über das polymere Produkt wie differenzierte Struktureigenschaften (Abbildung 3, S. 335).<sup>82)</sup> Mit ihnen lassen sich Struktureigenschaften durch eine verbesserte Prozessführung oder eine Prozessintensivierung unter Konservierung der Produkteigenschaften optimieren.<sup>81)</sup> Weiterhin helfen die Modelle, die Komplexität der Rückkopplung der Prozessparameter auf die die Polymermikrostruktur kontrollierenden Elementarreaktionen abzubilden und zu verstehen. Mit diesen Aktivitäten koinzidiert ein Entwicklungsschub in der Polymeranalytik, der sich auf gekoppelte (vornehmlich chromatographische) Techniken richtet.<sup>88-91)</sup>

Der Schwerpunkt liegt hier auf der Trennung von Polymeren nach topologischen Eigenschaften. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 4 (S. 336) mit der Trennung linearer und sternförmiger Styrolpolymere.<sup>92)</sup> Auch im Sinne des Interesses an der Topologie von großtechnisch hergestellten Polymeren (siehe MWD- $I_{SCB}$ -Verteilung in Abbildung 3 oder analog MWD- $I_{LCB}$ -Verteilungen) erzeugt die Entwicklung solcher Trennverfahren hohe Aufmerksamkeit.

Eine Akzeptanz von beidem, der Simulation der polymeren Mikrostruktur und deren Aufklärung, hängt vor allem daran, wie gut Resultate aus beiden Gebieten zur

Deckung zu bringen sind (Abbildung 5). Der Vergleich der Simulation eines technischen Copolymers mit den durch gekoppelte GPC-FT-IR-Analytik (LC-Transform) erhaltenen experimentellen Daten ist ermutigend: Einerseits ist die Abbildung mikrostruktureller Eigenschaften durch die Analytik vertrauenswürdig, andererseits sind Modellierung und Simulation als Werkzeuge zum Prozess- und Produktdesign nutzbar.<sup>86,93,94)</sup> Zudem sind Machbarkeitsstudien zum Einsatz neuartiger Reagenzien zu finden.<sup>95)</sup>

Unabdingbar für alle diese Bemühungen ist die Ermittlung zuverlässiger kinetischer Koeffizienten für die individuellen Teilreaktionen. Das Hauptinteresse liegt im Moment auf kontrollierten Polymerisationen und den hierfür entwickelten Reagenzien.<sup>96-99)</sup>

*Oliver Brüggemann*

*Johannes-Kepler-Universität Linz*

*Oliver.Brueggemann@jku.at*

*Markus Busch*

*Technische Universität Darmstadt*

*busch@chemie.tu-darmstadt.de*

*Dorit Wolf*

*Evonik Degussa AG*

*dorit.wolf@evonik.com*

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



**Oliver Brüggemann**, Jahrgang 1967, promovierte 1997 an der Universität Hannover. 2004 habilitierte er sich an der TU Berlin in technischer Chemie.

Nach der Industrietätigkeit in der Polymerforschung der BASF in Ludwigshafen folgte er im Jahr 2006 dem Ruf auf die Professur für Chemical Engineering an der Provdavis-Hochschule in Frankfurt-Höchst. Seit Oktober 2007 leitet er das Institut für Chemie der Polymere an der Johannes-Kepler-Universität in Linz. Zu seinen Arbeitsgebieten gehören die Polymerchemie, bionische Materialien und industrielle Aspekte der Polymersynthese.



**Markus Busch**, Jahrgang 1965, promovierte 1993 in Chemie an der Universität Göttingen. 2003 habilitierte er dort in technischer

und makromolekularer Chemie. Von 2000 bis 2004 betreute er bei Computing in Technologie Modellierungsprojekte der Industrie. 2004 folgte er einem Ruf für technische Chemie an die TU-Darmstadt. Hier verbindet er die experimentellen Untersuchungen zu Hochdruck- $\alpha$ -Olefin-Polymerisationen und die Modellierung dieser Prozesse, insbesondere die Beschreibung der polymeren Mikrostruktur.



**Dorit Wolf**, Jahrgang 1964, studierte Chemie an der Universität Leipzig, promovierte dort 1991 im Fachgebiet technische Chemie und

habilitierte sich 1999 an der Universität Bochum. Nach einer vierjährigen Tätigkeit als Forschungsgruppenleiterin am Institut für Angewandte Chemie in Berlin-Adlershof wechselte sie 2001 zu Degussa und ist seit dieser Zeit als Gruppenleiterin auf dem Gebiet der Katalyse tätig. Ihre Arbeitsgebiete umfassen die heterogene und homogene Katalyse und Reaktionstechnik.