

Technische Chemie 2008

Martin Bertau, Martin Hartmann, Jörg Sauer

Bestimmendes Thema sowohl in der klassischen als auch in der biokatalytischen Chemie ist die Effizienzsteigerung, etwa bei neuen Katalysatoren, Reaktoren oder Prozessen. Dabei geht es um Verfahren, die Wasserstoff erzeugen oder Biomasse verwerten.

Funktionsmaterialien: MOFs

● Metallorganische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs) sollen vor allem alternative Treibstoffe wie Wasserstoff oder Methan speichern. Einige dieser porösen Koordinationspolymere werden bereits in 100-kg-pro-Tag-Ansätzen hergestellt, und ständig kommen neue Strukturen hinzu.

Banerjee et al. berichten nun über eine Klasse von Materialien, die in ihren Strukturelementen Zeolithe imitieren. Imidazoliganden umgeben Übergangsmetallionen tetraedrisch mit einem Bindungswinkel von etwa 145° (wie bei Zeolithen).¹⁾ Die Autoren stellten kombinatorisch 25 neue Strukturen (zeolitic imidazolate frameworks, ZIF) her, die zum Teil selektiv CO₂ speichern.

Manton et al. haben ein MPF (metal peptide framework) aus Calcium und Kupfer mit einem chiralen Tripeptid aus Valin und Glutaminsäure am C-Terminus synthetisiert.²⁾ Dieses erste peptidbasierte poröse Koordinationspolymer könnte sich für die chirale Katalyse eignen (Abbildung 1).

PCN-14, eine neue Struktur mit einem Kupfer-Dimer als Verknüpfung und Anthracenderivaten als Linker, kann 230 V_{STP}/V Methan bei 290 K und 35 bar aufnehmen, wie Zhou und Mitarbeiter berichten.³⁾ Dieser Wert übertrifft das Ziel des US-Energieministeriums für Me-

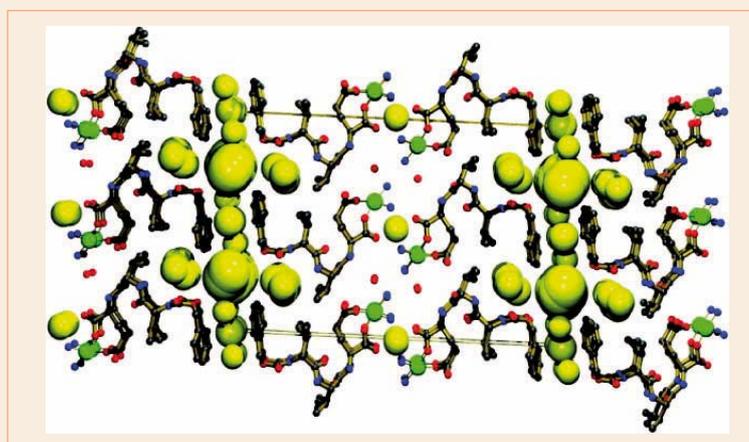


Abb. 1. Struktur des peptidbasierten porösen Koordinationspolymers MPF-9.²⁾

thanspeicherung um 28%. MIL-101 hat eine Oberfläche von 5900 m²·g⁻¹ und eine Speicherkapazität für Treibhausgase wie CO₂ von 390 V_{STP}/V (303 K, 50 bar).⁴⁾

MOFs können auch toxische Gase, darunter CO, NH₃, Cl₂ und SO₂ aufnehmen, wobei sie deutlich höhere Adsorptionskapazitäten erreichen als Aktivkohle.⁵⁾

Über MOFs für die kontinuierliche Trennung von Gasen und Flüssigkeiten gibt es nur wenige Arbeiten. Die MOFs MIL-47 und MIL-53 trennen Ethylbenzol und andere Alkylaromaten.⁶⁾ Trotz der sehr ähnlichen Struktur der beiden Molekularsiebe unterscheiden sich ihre Selektivitäten. Dies ist auf die unterschiedliche Wechselwirkung der Aromaten mit den Porenwänden zurückzuführen.

Cu₃(BTC)₂ eignet sich prinzipiell dazu, Olefine und Paraffine zu

trennen.⁷⁾ Der Trennfaktor von $\alpha_{\text{Olefin/Paraffin}} \approx 2$ ist durch Optimierung des Molekularsiebs und der Verfahrensparameter sicherlich noch zu verbessern.

Während poröse Koordinationspolymere überwiegend für die Gasspeicherung und -trennung getestet werden, steckt die heterogene Katalyse mit MOFs noch in den Kinderschuhen. Die Alkylierung von Toluol und Biphenyl mit *tert*-Butylchlorid über MOF-5 gilt als Proof of Concept für den Einsatz von MOFs auf den Gebieten der klassischen Zeolithkatalyse.⁸⁾ Insbesondere die deutlich erhöhte Selektivität für *para*-Biphenyl (S = 96% bei 170°C) im Vergleich zu Zeolith H-Beta zeigt, dass MOFs Zeolithe ergänzen.

Die mit Aminogruppen funktionalisierten Materialien MIL-53 und IRMOF-3 lassen sich in der basen-

katalysierten Knoevenagel-Kondensation von Ethylcyanoacetat und Ethylacetoacetat mit Benzaldehyd einsetzen. Dies zeigt, dass die Modifizierung von MOFs für die Basenkatalyse im Prinzip möglich ist.⁹⁾

Die Kombination der MOFs [Cu(2-pymo)₂] und [Cu(PhIM)₂] ergibt einen effizienten und wieder verwendbaren Katalysator für die Flüssigphasenoxidation von Tetralin mit O₂.¹⁰⁾ Das Potenzial von MOFs liegt jedoch vermutlich in der enantioselektiven Katalyse.¹¹⁾

Homogene Katalyse

Die stark gestiegenen Preise für Edelmetalle im vergangenen Jahr machen den Bedarf an Katalysatoren auf Basis von Nichtedelmetallen deutlich. Insbesondere Eisen ist hier interessant, da es außer für Oxidations- und Epoxidationsreaktionen für enantioselektive Reduktions- und Kopplungsreaktionen einsetzbar ist.¹²⁾

Bei der selektiven Herstellung von Aminen aus Olefinen und Alkoholen zeigten sich im Jahr 2008 Fortschritte. Die Hydroaminierung von α -Olefinen mit sekundären Aminen ist mit Rhodium-basierten Homogenkatalysatoren mit hohen Umsätzen und Selektivitäten möglich. Dabei wird ein *n*- zu *iso*-Verhältnis von bis zu 40 erzielt. Wenn die Reaktion als Mehrphasenkatalyse in ionischen Flüssigkeiten ab-

läuft,¹³⁾ ist der homogene Katalysator leicht abzutrennen.

Fortschritte gab es auch bei der Aminierung von Alkoholen.¹⁴⁾ Die OH-Aminierung von Phenylethanol mit neuartigen Ruthenium-Pincer-Komplexen erreicht Ausbeuten von mehr als 95%.

Ein Schwerpunkt der Homogenkatalysatorforschung der letzten Jahre war die Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel, dabei insbesondere das Konzept der Supported Ionic Liquids (SILP). Haumann und Riisager geben einen Überblick dieser Entwicklungen.¹⁵⁾

Moderne Methoden des Molecular Modellings beschleunigen die Auswahl der optimalen Lösungsmittel für katalysierte Reaktionen. Für eine Ad-hoc-Auswahl von Lösungsmittelsystemen ist COSMO-RS sehr effizient, da es ohne zeitaufwendige Experimente eine große Zahl an Lösungsmitteln screent.¹⁶⁾ Das Lösungsmittelscreening am Computer eignet sich auch bei mehrphasigen Systemen, wie die Auswahl des Lösungsmittels für die enzymkatalysierte C-C-Kopplung zeigt.¹⁷⁾

Heterogene Katalyse

Ein grundlegend neues Konzept zur Immobilisierung von Homogenkatalysatoren haben Yosef et al. entwickelt: Sie haben einen Rhodiumkomplex in eine Silbermatrix eingebettet und als Katalysator für die Hydrierung von Styrol und Diphenyl-

acetylen eingesetzt.¹⁸⁾ Diese neuartige Kompositarchitektur eröffnet Anwendungsmöglichkeiten in der Elektrokatalyse oder bei der Entwicklung von Kaskadenreaktionen.

Heterogene Katalyse: metallische Nanopartikel

Die direkte Synthese von H₂O₂ über Gold/Palladium-Katalysatoren ist eine Alternative zum indirekten Antrachinonprozess, der zurzeit etwa 95% des H₂O₂ weltweit produziert. Kleine Nanopartikel aus Au-Pd-Legierungen (2,5 Gew.-% Au-2,5 Gew.-%Pd/C) zeigen sehr hohe Aktivitäten und kommen ohne Zusätze von Halogenid- oder Phosphatstabilisatoren aus. Unterhalb der Zündgrenze in verdünntem Wasserstoff liegen die Raum-Zeit-Ausbeuten bei 110 mol·h⁻¹·kg_{Kat}⁻¹.¹⁹⁾

Die aerobe Oxidation der Plattformchemikalien Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF) an Goldnanopartikeln auf TiO₂-Trägern (1 Gew.-% Au auf TiO₂) ist ein Beispiel für die Erzeugung von Zwischenprodukten für Feinchemikalien und Polymerbaueinheiten aus Biomasse (Abbildung 2).²⁰⁾

Die Wassergas-Shift (WGS)-Reaktion dient dazu, CO aus Synthesegas und Reformatgas zu entfernen und den Wasserstoffpartialdruck zu erhöhen. In diesem Zusammenhang untersuchten Rodriguez et al., warum Goldnanopartikel auf CeO₂- oder TiO₂-Trägern hohe Aktivität

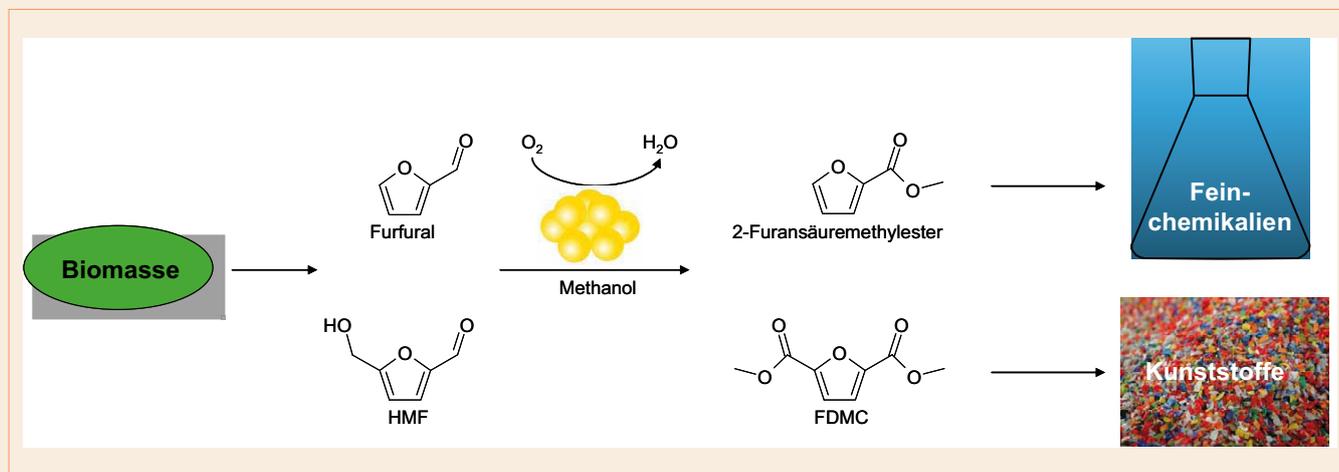


Abb. 2. Aerobe Oxidation der Plattformchemikalien Furfural and Hydroxymethylfurfural (HMF) zu den korrespondierenden Methylestern an geträgerten Goldnanoclustern.

zeigen, während die einzelnen Komponenten eigentlich schlechte WGS-Katalysatoren sind.²¹⁾ Demnach katalysieren Fehlstellen an den Oxidpartikeln die Dissoziation von H_2O . Die dabei gebildeten OH-Gruppen reagieren bevorzugt an den Oxidpartikelrändern mit dem an der Goldoberfläche adsorbierten CO.

Die Aufklärung des Mechanismus goldkatalysierter Selektivoxidationen, die Rolle des Trägermaterials für die Goldpartikel und der Mechanismus der Sauerstoffaktivierung stehen im Fokus einiger Arbeiten. Madix et al. zeigten, dass zumindest bei der Ethanoloxidation die mechanistischen Parallelen zwischen der gut verstandenen Niedrigdruck-Oberflächenchemie an reinem Gold und der Hochdruckchemie an realen Katalysatoren beachtlich sind.²²⁾

Zusätzlich lassen sich Goldnanopartikel nun in bisher unbekannt Formen als Sterne und Strukturen mit fünfzähliger Symmetrie erzeugen.²³⁾ Durch die komplexen Formen sind offenbar hochindizierte Oberflächen exponiert, die in der elektrokatalytischen H_2O_2 -Zersetzung aktiver sind als andere Nanopartikeloberflächen.

Der Einschluss von Eisenoxidpartikeln in Kohlenstoffnanoröhren beeinflusst die Redoxeigenschaften

dieser Partikel und damit die katalytische Leistung in der Fischer-Tropsch-Synthese. Chen et al. berichten, dass die eingeschlossenen Eisenoxidpartikel leichter durch die Reaktionsgase CO und H_2 zu reduzieren sind, wodurch sich das Eisenkarbid/Eisenoxid-Verhältnis an der Oberfläche der aktiven Katalysatorpartikel verdoppelt.²⁴⁾ Es wird bislang angenommen, dass eine hohe Konzentration von Eisenkarbid-Spezies für eine hohe Fischer-Tropsch-Aktivität essenziell ist.

Heterogene Katalyse: Wasserspaltung

● Wasserstoff als Energieträger erfordert die effiziente Spaltung von Wasser. Die Spaltung fossiler Energieträger (z. B. Methan), um wasserstoffreiches Gas zu gewinnen, ist nur eine Zwischenlösung. Für die Wasserspaltung sind Photokatalysatoren erforderlich. Allerdings ist die natürliche Photosynthese die einzige bekannte Reaktion, die Wasser in großem Maßstab lichtinduziert oxidiert. Brimblecombe et al. haben nach dem Vorbild eines manganhaltigen Enzyms aus dem Photosyntheseapparat lebender Organismen einen Mangan-Oxo-Komplex entwickelt, der aus einem würfelförmigen Kern aus vier Mangan- und vier Sauerstoffatomen besteht. Dieser Kern ist in Phosphinatmolekülen verkapselt.²⁵⁾ Da der Mangan-Komplex nicht wasserlöslich ist, wird er in den wasserhaltigen Kanälen einer dünnen Nafion-Membran auf einer Elektrode stabilisiert. Bestrahlen mit sichtbarem Licht bei einer Spannung von 1,2 V führt zu einer effektiven Elektrooxidation von Wasser. Um H_2 und O_2 aus Wasser zu gewinnen, ist diese anodische Halbzelle noch mit einer H_2 -erzeugenden Kathodenzelle zu paaren.

Co^{2+} -Komplexe katalysieren sowohl die Reduktion als auch die Oxidation von Wasser. Allerdings fallen während der Reaktion inaktive Co^{3+} -Komplexe aus der Reaktionslösung aus. Dieses Problem lösen Nocera und Kanan, indem sie Cobalt elektrochemisch auf eine inerte Indi-

umzinnoxid(ITO)-Elektrode aufbringen, die in eine Pufferlösung (pH 7) mit Cobaltnitrat und Kaliumphosphat taucht.²⁶⁾ Nach achtstündiger Elektrolyse ($U=1,3V$) bilden sich an der Elektrode Sauerstoffbläschen. Parallel dazu wurde ein sehr aktiver cobaltbasierter Katalysator entdeckt, der die Wasserreduktion katalysiert.²⁷⁾ McDaniel et al. veröffentlichten einen Indiumkatalysator für die Wasserspaltung, der ebenfalls besonders leistungsfähig und beständig sein soll (Abbildung 3).²⁸⁾

Durch Dotierung von Cadmiumsulfid mit einer geringen Menge (zirka 0,2 Gew.-%) an Molybdänsulfid lässt sich kostengünstig ein effizienter Photokatalysator für die Wasserspaltung herstellen.²⁹⁾ Während reines MoS_2 inaktiv ist, entsteht mit CdS Wasserstoff, allerdings nur mit minimalen Reaktionsgeschwindigkeiten; die Beladung von CdS mit MoS_2 erhöht die Aktivität etwa um den Faktor 36. Damit ist dieser Katalysator aktiver als mit Edelmetallen beladenes Cadmiumsulfid.

Eine elegante Technik zur Speicherung von Wasserstoff könnte die Zersetzung von Ameisensäure aus Ameisensäure-Alkylamin-Addukten sein. Mit Ru/PPH_3 lässt sich $HCO_2H/2 NEt_3$ in drei Stunden zu bis zu 90% zersetzen, dabei entstehen pro mL Ameisensäure-Addukt bis zu 240 mL H_2 pro Stunde.³⁰⁾

Eine Möglichkeit, industrielle CO_2 -Emissionen energieeffizient zu reduzieren, ist die photokatalysierte Umsetzung von CO_2 in ein Zwischenprodukt wie Methanol: Barton et al. zeigten, dass durch Sonneneinstrahlung auf eine Galliumphosphid-Halbleiterelektrode CO_2 , das durch eine Pyridinlösung blubbert, reduziert wird (Abbildung 4).³¹⁾

Analytik katalytischer Strukturen und Wirkungsweisen

● Um die Wirkungsweise von Katalysatoren zu verstehen, sind sie während ihres Wirkens auf der Nanometerskala zu beobachten. Jedoch sind viele Charakterisierungsmethoden (bislang) nicht mit den Bedin-

GDCh-Kurs
HPLC - Trennsysteme und Methodenoptimierung (322/09)
 7. - 8. September 2009, Frankfurt am Main
 Leitung: Prof. Dr. Christian Huber

Highlights:
 Schnelle HPLC
 Kopplungsmethoden
 Spezielle Retentionsmechanismen
 Säulenauswahl und systematische Optimierung
 Auswertung

Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung2009

gungen der Katalyse (hohe Drücke und Temperaturen) kompatibel. Insbesondere Beugungsmethoden sind durch die schwere Fokussierbarkeit und die geringe Transmission in verdichteten Gasen nur begrenzt einsetzbar. Smit und Mitarbeiter berichten über die Entwicklung einer Messzelle, die das röntgenographische Mapping eines Katalysators (hier ein eisenbasierter FT-Katalysator) bei Umgebungsdruck und Temperaturen bis zu 350 °C bis zu einer Auflösung von 15 nm erlaubt.³²⁾

In den letzten Jahren wurden leistungsfähige spektroskopische In-situ-Methoden entwickelt, die den Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und der Struktur des katalytisch aktiven Zentrums unter Arbeitsbedingungen beleuchten. Mit der Kombination von Spektroskopie und Mikroskopie lassen sich nun Vorgänge an einem Katalysator mit einer Ortsauflösung im μm -Bereich untersuchen. Weckhuyzen und Mitarbeiter entwickelten dazu die Methode der Synchrotronbasierten IR-Mikrospektroskopie, welche die nicht homogene Verteilung der Reaktionsprodukte der Styrol-Oligomerisierung in einem großen ZSM-5-Kristall auflöst (Abbildung 5).³³⁾ Diese Untersuchungen sind noch an deutlich kleineren Kristallen durchzuführen, damit sich die Ergebnisse besser auf ein reales Katalysatorbett übertragen lassen.

Eine Kombination von oberflächen- und volumenempfindlicher Detektion – Infrarotspektroskopie in diffuser Reflexion (diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFTS) und Raman-Spektroskopie – angewendet an unterschiedlichen Positionen eines Katalysatorbetts, ermöglicht es, die dynamischen Oberflächen- und Volumenprozesse zu verstehen. Untersuchungen an NO_x -Speicher-Reduktionskatalysatoren zeigen (Abbildung 6).³⁴⁾

Eine neue Methode zur Charakterisierung arbeitender Katalysatoren auf Basis der NMR-Bildgebung (MRI) haben Pines und Mitarbeiter

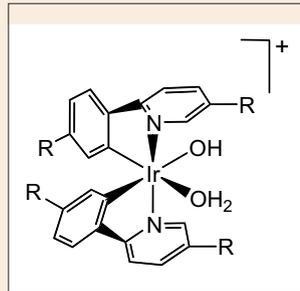


Abb. 3. Iridium-Katalysatoren für die Wasserspaltung.²⁸⁾ $R_1 = \text{H}, \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}, \text{Ph}, \text{F}, \text{Cl}$.

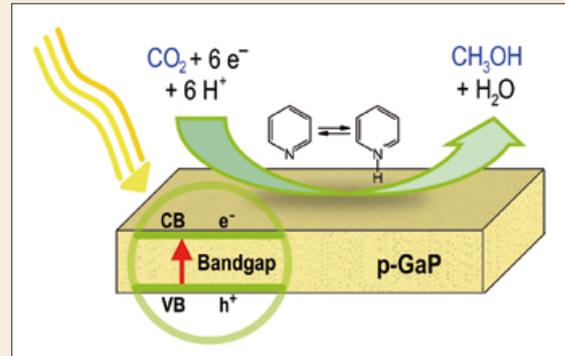


Abb. 4. Reduktion von CO_2 zu Methanol an einer $p\text{-GaP}(111)$ -Oberfläche.

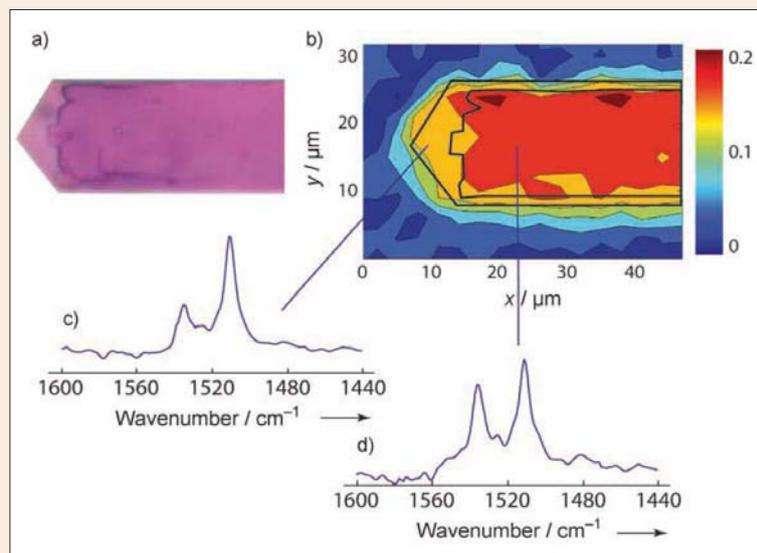


Abb. 5. Synchrotron-IR-Mikrospektroskopieaufnahme eines ZSM-5-Zeolithen nach der Styrololigomerisierung.³³⁾

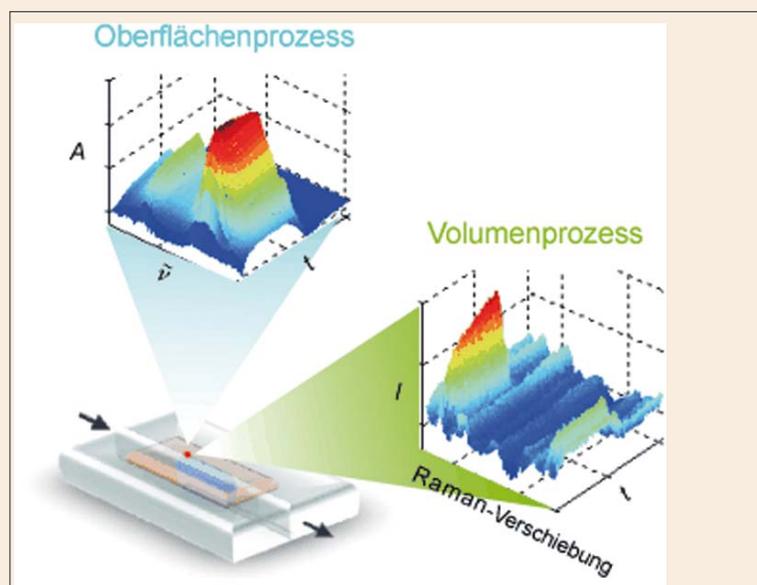


Abb. 6. Zeitaufgelöste IR- und Raman-Spektren während der NO_x -Reduktion an einer bestimmten Position im Katalysatorbett.³⁴⁾

vorgestellt.³⁵⁾ Die Methode visualisiert die Gasphasenhydrierung von Propan zu Propen in einem Mikroreaktor mit para-Wasserstoff. So zeigen sich Gasphasenströmungsfelder und reaktionsinduzierte Dichteveränderungen in den Homogenkatalysatoren mit räumlicher Auflösung im Submillimeterbereich.

Die Aufnahme von TEM-Bildern von Katalysatorpartikeln bei relativ hohen Gasdrücken (bis zu 1 bar H₂ bei 500 °C) beschreiben Creemer und Mitarbeiter.³⁶⁾ Sie verwenden einen TEM-kompatiblen Mikroreaktor, um einen Cu/ZnO-Methanolkatalysator zu untersuchen. Während der Aktivierung des Katalysators in H₂ bei hohen Temperaturen können die Wissenschaftler das Wachstum und die Mobilität der Kupfernanopartikel in atomarer Auflösung im Millisekundenbereich studieren.

Stierle und Mitarbeiter kombinierten Röntgendiffraktometrie und Transmissions-Elektronenmikroskopie, um die durch Oxidation induzierten Oberflächenänderungen von Rhodiumnanopartikeln auf MgO-Trägern zu untersuchen.³⁷⁾ Novo et al. studierten die Aktivität eines einzelnen Goldnanopartikels (zirka 50 nm) bei der Oxidation von Ascorbinsäure direkt mit Oberflächenplasmon-Resonanzspektroskopie in Kombination mit Dunkelfeldmikroskopie.³⁸⁾ Die Goldpartikel beschleunigen die Reaktion indem sie als Elektronenreservoir dienen, das Ladungen von Ascorbinsäure auf Sauerstoff überträgt.

Reaktionstechnik: Mikro- und mikrostrukturierte Reaktoren

● Mikrostrukturierte Reaktoren mit Volumina im Submikroliterbereich zeichnen sich durch hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse, kurze Verweilzeiten der Reaktanden sowie eine sehr genaue und kontinuierliche Prozessführung aus. Aktuelle Beispiele sind die Umwandlung von Syngas in höhere Alkane,³⁹⁾ die Herstellung von Biodiesel,⁴⁰⁾ die katalytische Verbrennung von Propan⁴¹⁾ und die Entschwefelung von Dibenzothiophenen.⁴²⁾

Die direkte Epoxidierung von Propen als umweltfreundliche und ökonomische Alternative zu den konventionellen PO-Prozessen (Chlorhydrin-Prozess und Cooxidations-Verfahren) wurde in einem mit TS-1 beschichteten mikrostrukturierten Reaktor ausgeführt.⁴³⁾ Die Produktivitäten von mehr als $1 \text{ kg}_{\text{Propenoxid}} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ sind für industrielle Umsetzung relevant. Während die PO-Selektivität bezogen auf Propen bei über 90% liegt, ist die Selektivität bezogen auf H₂O₂ jedoch noch zu gering (zirka 25%). Eine Steigerung auf etwa 60% erzielte die Pilotanlage, wenn das molare Propen/H₂O₂-Verhältnis auf 6,6 erhöht wurde. Eine Steigerung auf etwa 90% ist jedoch erforderlich, um mit etablierten Verfahren konkurrieren zu können.

Weitere Entwicklungsmöglichkeiten liegen bei Nanofluiden (z.B. basierend auf TiO₂)⁴⁴⁾ zur Temperatursteuerung sowie bei Mikroreakto-

ren für photochemische Transformationen.⁴⁵⁾ Eine theoretische Studie zeigt, dass das Dampfreformieren von Methan an einem Rhodiumkatalysator mit Kontaktzeiten von Millisekunden möglich ist.⁴⁶⁾

Reaktionstechnik: Membranreaktoren

● Die selektive Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien in Membranreaktoren ist ein Beispiel für die partielle Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie natürlichen Ölen und Terpenen. Oft senkt der Stofftransport Selektivität und Aktivität dieser 3-Phasen-Reaktionen. In einem PFT-Membranreaktor wird die Reaktion nicht durch den Stofftransport behindert, und die Selektivität liegt bei einem Umsatz von nahe 100% bei 92 bis 95%. Schmidt et al. zeigten dies sowohl im Labormaßstab als auch in einer Pilotanlage mit einem Membranbündel aus 27 Kapillaren.⁴⁷⁾

Ein katalytischer Membranreaktor ermöglicht die Epoxidierung von Propen in der Gasphase mit hohen Konzentrationen von H₂ und O₂ (je 40%) innerhalb der Explosionsgrenzen mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute ($20 \text{ kg}_{\text{PO}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}$).⁴⁸⁾

Die Dehydroalkylierung von Toluol mit Ethan ist in einem Festbett-Membranreaktor, in dem der erzeugte Wasserstoff selektiv abgetrennt wird, durchführbar.⁴⁹⁾ Diese durch einen bifunktionellen Zeolithen katalysierte Reaktion bietet einen alternativen Zugang zu Polystyrol, der von den günstigen Ausgangsstoffen Ethan und Toluol ausgeht (Abbildung 7).

Während Tauchmembranreaktoren (auf der Basis von Polymermembranen) für die Bioprozesstechnik und die Wasseraufarbeitung bereits gut untersucht sind, gibt es bislang nur wenige Beispiele bei Feinchemikalien und in der Petrochemie. Lu et al. demonstrierten, dass ein Tauchmembranreaktor auf Basis einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran für die kontinuierliche Hydroxylierung von Phenol einsetzbar ist.⁵⁰⁾ Mit Zeolith TS-1 als Katalysator bleiben der Phe-

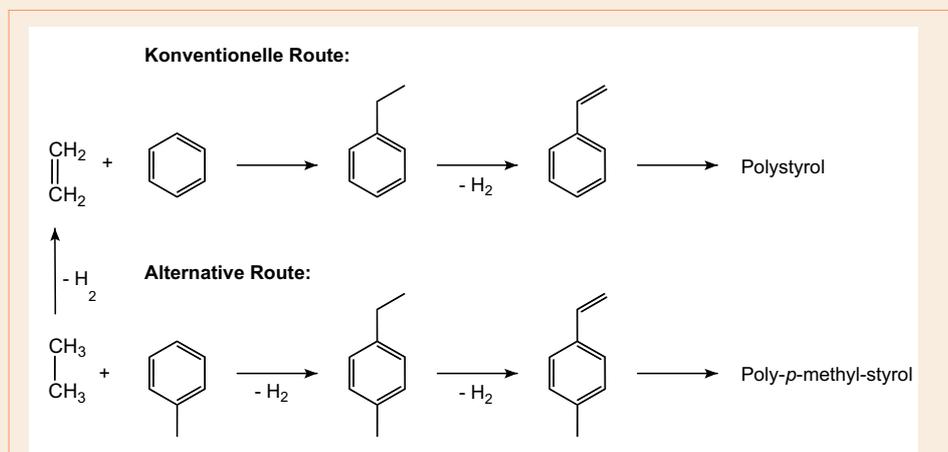


Abb. 7. Herstellung von Polystyrolpolymeren.

nol-Umsatz ($X = 17\%$) und die Dihydroxybenzol-Selektivität ($S = 90\%$) etwa 20 Stunden konstant (Produktivität: $2,5 \text{ kg}_{\text{DHB}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1}$).

Reaktionstechnik: Integration von Reaktion und Trennung

● Die Hydratisierung von Cyclohexen ist eine Alternative zu den konventionellen Herstellrouten von Cyclohexanol. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasseranlagerung ist allerdings durch den Stofftransport zur Oberfläche eines sauren Katalysators gehemmt, die Reaktionsgeschwindigkeiten sind daher wirtschaftlich uninteressant. Steyer et al.⁵¹⁾ haben diese Begrenzung auf elegante Weise mit einer zweistufigen Reaktivdestillation überwunden: Ameisensäure dient als reaktiver Entrainer (Extraktionsmittel in der Extraktivdestillation) und reagiert mit Cyclohexen in einer ersten Destillationsstufe zu Ameisensäure-Cyclohexanolester. Dieser Ester wird in einer zweiten Reaktivdestillation gespalten und gibt Cyclohexanol als Produkt frei. Die Ameisensäure wird als Entrainer wieder in die erste Stufe zurückgeführt.

Die Integration von Adsorption und Reaktion (sorption enhanced reaction, SER) durch Zugabe eines Adsorbens zur Reaktionsmischung, das eines der Reaktionsprodukte selektiv adsorbiert, beeinflusst das Gleichgewicht von reversiblen Reaktionen. Dieses Konzept vereinfacht den Prozess, verbessert die Energieeffizienz und erhöht Umsätze und Ausbeuten. Das SER-Konzept wurde für die Herstellung von Wasserstoff aus Synthesegas mit einem kommerziellen Wassergas-Shift-Katalysator ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) und $\text{Na}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ als CO_2 -selektives Adsorbens erprobt.⁵²⁾

Membrantechnik

● Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM) sind der Membrantechnik, insbesondere bei der Gastrennung und der organophilen Nanofiltration überlegen. Diese PIM-Materialien lassen sich aus verschiedenen Monomeren durch Poly-

kondensation herstellen und zeichnen sich durch ein hohes freies Volumen aus. Bei der Sauerstoff-Stickstoff-Trennung werden O_2 -Selektivitäten (bis 5,2) und Flüsse (bis $1,535 \text{ Barrer}$, $1,153 \cdot 10^{-17} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) erreicht, die deutlich oberhalb der von Robeson postulierten Selektivitäts-Permeabilitäts-Korrelation liegen.⁵³⁾

Ein weiteres vielversprechendes Polymer wurde auf der Basis von PEG-modifizierten Polyetherblockamidcopolymeren (Pebax) entwickelt, um CO_2 aus Kraftwerksabgasen abzutrennen. Die CO_2 -Permeabilitäten liegen bei 450 Barrer.⁵⁴⁾

Neue Zeolith-Membranen trennen Ethanol und Wasser hochselektiv und verdrängen damit andere Verfahren. Die Membranen werden durch Beschichtung von ZSM-5-Zeolith auf Titanoxid-Trägerrohren hergestellt.⁵⁵⁾

Membranen auf Polyimidbasis erlauben die selektive Abtrennung von Aromaten aus Kohlenwasserstoffströmen von Raffinerieprozessen. W. R. Grace betreibt derzeit eine erste Pilotanlage, die Aromaten aus dem Reformer-Feed durch Pervaporation abreichert.⁵⁶⁾

Polyimidmembranen für die organophile Nanofiltration sind die Basis für einen Prozess zur Fraktionierung von temperaturempfindlichen Naturstoffextrakten. Die Trenngrenzen der Membranen lassen sich maßschneidern. So entstehen Produkte in bisher unerreichten Reinheiten.⁵⁷⁾

Technische Biokatalyse: Enzymimmobilisierung

● Die Fixierung von Biokatalysatoren auf unlöslichen Trägermaterialien hat für die Produktion mehrere Vorteile: Die Katalysatoren sind stabiler und lassen sich wiederverwenden. Dazu kommt, dass sie das Downstream-Processing (DSP) vereinfachen, das nach wie vor ein großer Kostenfaktor in biotechnischen Prozessen ist.

Die Gruppe um Wei hat die Enzymimmobilisierung nun um eine Facette bereichert: Nachwachsende Immobilisate. Vielfach kann ein Im-

mobilisiert nur eine begrenzte Cyclenzahl durchlaufen und muss dann durch frisches Material ersetzt werden. Ist das Trägermaterial nicht artifiziell (Harz, Gel o.ä.), sondern aus lebenden Zellen, regenerieren sich die heterogenen Katalysatoren von selbst. Sie produzieren die gewünschten Enzyme und verankern sie an ihrer Zelloberfläche. So können sie ihre katalytische Wirkung entfalten, ohne dass das Substrat in die Zelle gelangen muss. Damit sind diese Systeme keine Ganzzell-Biokatalysatoren im eigentlichen Sinne, sondern Immobilisate. Am Beispiel der Hefen *Saccharomyces cerevisiae* und *Pichia pastoris* wurde diese Methode erstmals für die *Pseudomonas fluorescens*-Lipase praktiziert, und sie eignet sich grundsätzlich zur Expression von Fremdenzymen in Wirtsorganismen. Eines der Hauptprobleme klassischer Immobilisierungsverfahren löst jedoch auch diese Methode nicht: den Aktivitätsverlust von bis zu 30%. Zudem treten gänzlich neue Probleme auf, etwa adsorptive Wechselwirkungen des Substrats mit der Zellwand. Auch die Aufbereitung ist durch die Zellen erschwert.⁵⁸⁾

Technische Biokatalyse: Chirale C-C-Bindungen

● Die industrielle Biokatalyse war bislang durch Hydrolasen (mehr als

50%) und Dehydrogenasen (zirka 33%) dominiert. Inzwischen werden mehr Enzyme eingesetzt, die C-C-Bindungen chiral modifizieren. Ein Beispiel ist die Deoxyribosephosphataldolase (DERA)-katalysierte Aldoladdition zweier Acetaldehydeinheiten an einen Akzeptoraldehyd (Abbildung 8).⁵⁹⁾ Diese Reaktion, die bereits 1994 beschrieben wurde, liefert hochstereoselektiv 2,4,6-Tridesoxy-pyranosen für die Wirkstoffchemie und wurde nun erstmals reproduzierbar im 100-g-Maßstab realisiert.⁶⁰⁾

Die großtechnische Anwendung Thiaminpyrophosphat (TPP)-abhängiger Enzyme wie Benzaldehydlyase aus *Pseudomonas fluorescens* (BAL) oder Benzoylformiatdecarboxylase aus *Pseudomonas putida* (BFD) war bislang durch die externe Zugabe des teuren Cofaktors TPP limitiert. Diese Biokatalysatoren für die Herstellung enantiomerenreiner 2-Hydroxyketone werden nun in ruhenden Zellen von *Escherichia coli* eingesetzt. Das Verfahren ist für eine breite Palette an Aldehyden geeignet und liefert beispielsweise (R)-2-Hydroxy-3,3-dimethoxyphenylpropanon aus Benzaldehyd und 2,2-Dimethoxyacetaldehyd mit 78% Ausbeute und 98% ee in 24 Stunden.⁶¹⁾

Die asymmetrische Reduktion olefinischer Doppelbindungen mit Enzymen der Old-Yellow-Enzyme (OYE)-Familie der Hefe (*Saccharo-*

myces cerevisiae) ist ein alternativer Zugang zu chiralen Alkanen mit exzellenten Stereoselektivitäten. Diese Enzyme akzeptieren eine erstaunliche Breite von Alkenen mit elektronenziehenden Substituenten wie Enale, Enone, α,β -ungesättigte Imide oder Nitroalkene.⁶²⁾ Produkte sind chirale Synthons mit bis zu zwei Stereozentren, die sich mit geringem Aufwand in die entsprechenden Amine, Aldehyde, Carbonsäuren, Oxime oder Hydroxylamine überführen lassen. Interessant ist auch die Möglichkeit, beide Enantiomere zu erhalten, je nach gewähltem OYE.⁶³⁾ Der Zeitaufwand von mitunter 48 Stunden und mehr ist jedoch hoch.

Mit der zu den OYE homologen Enoat-Reduktase aus *Zymomonas mobilis* hat die BASF eine neue Enzymklasse zur Herstellung chiraler Zwischenprodukte entwickelt. Sie stellen insbesondere cyclische Verbindungen und offenkettige Nitroalkane effizient und in hoher optischer Reinheit her (>99% Ausbeute, >99% ee).⁶⁴⁾

Technische Biokatalyse: neue Reaktionskonzepte

● Hohe Viskositäten schränken das Anwendungsspektrum enzymatischer Reaktionen ein, da beim Durchmischen hohe Scherkraft auf die Biokatalysatoren wirkt. Dies betrifft auch Immobilisate, bei denen mechanische Beanspruchung signifikante Verluste nach sich zieht. Abhilfe schafft ein Blasensäulenreaktor. Beispiel ist die solvensfreie Veresterung von Polyglycerinen sowie Polyethylenglycolen mit immobilisierter *Candida-antarctica*-Lipase B (Novozym 435). Die erosionsarme Veresterung erreicht Raum-Zeit-Ausbeuten von bis zu $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. Dies übertrifft Verfahren im Rührreaktor oder Festbettreaktor.⁶⁵⁾

Weitere Verbesserungen bei Raum-Zeit-Ausbeuten enzymatischer Reaktionen erreichen ionische Flüssigkeiten. Sie erhöhen in wässrigen Zweiphasensystemen die Enzymstabilität von Dehydrogenasen

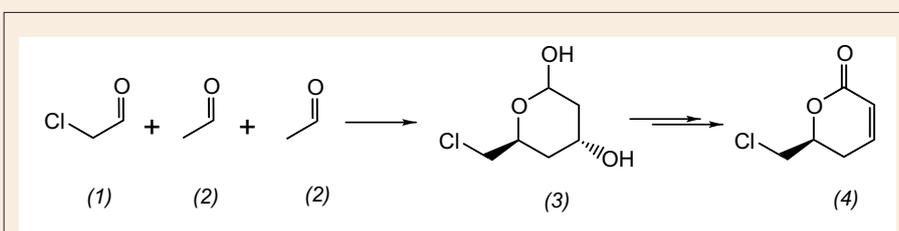


Abb. 8. Die DERA-katalysierte Aldoladdition zweier Acetaldehydeinheiten an einen Chloroacetaldehyd (Akzeptoraldehyd), gefolgt von der Umsetzung zum chiralen δ -Lacton (4).

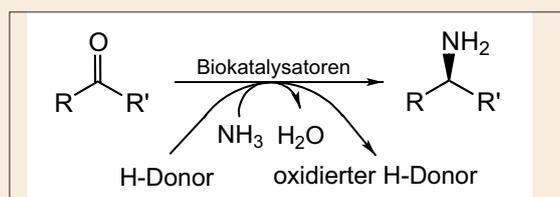


Abb. 9. Biokatalytische reduktive Aminierung.

und zugleich die Löslichkeit hydrophober Substrate.⁶⁶⁾

Durch Kombination dreier Enzyme (ω -Transaminase und Alanin-Dehydrogenase mit Formiatdehydrogenase) lassen sich Ketone reaktiv zu α -chiralen Aminen umsetzen, ohne Schutzgruppen und stereoselektiv (Abbildung 9).⁶⁷⁾

Biomasse – Treibstoff und Rohstoff

● Insbesondere Bioethanol aus der mikrobiellen Fermentation pflanzlicher Biomasse gilt als wichtige Alternative zu fossilen Treibstoffen. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass bei einem Ölpreis von weniger 60 US-Dollar pro Barrel die Produktion von Biodiesel und Bioethanol nicht wirtschaftlich ist. In dem Fall sind Biotreibstoffe nur aufgrund der Steuern auf Mineralölprodukte wettbewerbsfähig. Nicht zuletzt scheitern viele labortaugliche Verfahren an der technischen Umsetzung. Mittelfristig als konkurrenzfähig gelten lediglich solche Verfahren, die Lignocellulose zu Ethanol und Butanol umsetzen. Das hängt vor allem damit zusammen, dass lignocellulotische Biomasse überall und günstig verfügbar ist. Gegenwärtig ist Lignin eine Barriere in der vollständigen Verwertung der Biomasse, da es sich biotechnisch nur schwer verwerten lässt, und die großtechnische Realisierung ist vornehmlich stärkebasierten Verfahren vorbehalten. Zudem leidet die Biomassekonversion unter ethischen Vorbehalten, da die Nutzung der Agrarflächen und der Biomasse (Stärke, Fette, Öle) zum

Teil in Konkurrenz zur Erzeugung von Nahrungsmitteln steht. Daher rückt die Nutzung photosynthetischer Mikroorganismen wie Algen oder Cyanobakterien in den Vordergrund.^{68,69)}

Für die Bioethanolgewinnung aus Lignocellulose erscheint der SSF-Prozess (simultaneous saccharification and fermentation) nach Heißdampfaufschluss (steam explosion) der Biomasse am wirtschaftlichsten.⁷⁰⁾ Zunehmend wird auch die Biomassevergasung zu Synthesegas und katalytischer Ethanolkonvertierung als Alternative zur Fermentation für die Nutzung von Lignocellulose diskutiert. Sie ist aber durch das zu schnelle Kettenwachstum, die hohen Katalysatorkosten und das aufwendige DSP ökonomisch noch unattraktiv.⁷¹⁾ Dagegen ist die technische Biomassekonversion zu Kohlenwasserstoffen nach dem Carbo-V-Verfahren (Choren) produktionsreif.⁷²⁾

Die thermochemische Wandlung der Biomasse zu Synthesegas, gefolgt von der CO-Konvertierung ist ein Weg zur Produktion von Biowasserstoff. Aus technischer Sicht interessant ist die Nutzung glucose- und saccharosereicher Abfälle aus der Zuckerraffination. Die Gewinnung von Biowasserstoff auf dieser Basis gelingt im 100-m³-Maßstab und liefert 0,53 kg H₂ · m⁻³ · h⁻¹. Dies entspricht 2,76 mol H₂ · mol⁻¹ Glucose.⁷³⁾ Dabei ist der Zucker entscheidend. Glucose zeigt die besten Ergebnisse, gefolgt von Fructose, während sich Saccharide wie Arabinose nur bedingt eignen.⁷⁴⁾

Die Derivatisierung ungesättigter Fettsäurereste erweitert das Einsatz-

spektrum von Fetten über den Biodiesel hinaus und liefert Produkte mit definierten Eigenschaften für industrielle Anwendungen, z.B. Schmierstoffe.⁷⁵⁾ Polykondensationen von Fettsäurederivaten liefern Polyurethane, Polyester und Polyether.⁷⁶⁾

Biopolymere

● Für technische Anwendungen eignen sich unter den Biopolymeren vorwiegend Thermoplaste und Elastomere wie Polyhydroxysäuren, Polyaminosäuren oder Kautschuk. Für die Polymersynthese ex vivo sind zudem Biomonomere wie Bernsteinsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, Itaconsäure oder Sorbit und Fructose gefragt. Um die Ausbeute an Biopolymer und Biomonomer zu steigern, werden zunehmend rekombinante Einzeller und Zuchtvarianten von Nutzpflanzen eingesetzt.

Eine effektivere Produktion von Poly-5-hydroxylävlinsäure (PHLA) gelang erstmals durch Schmelzpolymerisation von 5-Hydroxylävlinsäure. Das Produkt hat vergleichsweise geringe Molmassen, einen ungewöhnlich hohen Glaspunkt ($T_g = 120^\circ\text{C}$) und hydrolysiert leicht.⁷⁷⁾

Bei den Biomonomeren rückt neben Milchsäure (Polylactide, PLA) α -Methylen- γ -butyrolacton in den Blickpunkt. Es hat ähnliche Eigenschaften wie Methacrylsäuremethylester (MMA) und eignet sich gut für Block- und Copolymerisationen.^{78,79)}

Es wird jedoch deutlich, dass zwar viele Biomonomere grundsätzlich

Wir stellen aus...

Labor-Reaktoren und -Druckbehälter

Hochdruck, Parallelsysteme, aus Metall oder Glas

Isoperibole Kalorimeter Serie 6000

das neue 6400 - komplett, kompakt, automatisch, schnell

Säure-, Sauerstoff- und Zellaufschluss-Systeme

Druckbehälter für die Probenvorbereitung in vielen Größen

Sie können uns auch auf: www.parrinst.de besuchen.



ACHEMA 2009

Halle 6.2
Stand C 6-8

Kalorimeter Reaktoren Druckbehälter Aufschluss-Systeme



Parr Instrument (Deutschland) GmbH
Zeilweg 15 · D - 60439 Frankfurt a. M.
Tel. 069 / 57 10 58 · Fax 069 / 5 87 03 00

info@parrinst.de · www.parrinst.de

für industrielle Anwendungen interessant sind, die technische Umsetzung jedoch unbefriedigend ist. Saccharidbasierte Monomere benötigen häufig Schutzgruppen, und selbst die Verwendung fermentativ erzeugter, gereinigter Bernsteinsäure ist mit ökonomischen Unwägbarkeiten behaftet. Gerade letztere ist nicht nur für die Polymerchemie interessant, sondern auch für die Herstellung organischer Grundstoffe wie γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, 1,4-Butanediol und Pyrrolidonen.^{80,81)}

Biomasse – Elektrische Energie aus mikrobiellen Brennstoffzellen

● Mikrobielle Brennstoffzellen (microbial fuel cell, MFC) bestehen aus einer anaerob betriebenen Anodenkammer und, getrennt durch eine ionenleitende Membran, einer aeroben Kathodenkammer. Anaerobe Mikroorganismen oxidieren an der Anode organisches Material, und die Elektronen werden zur Kathode übertragen, während die Protonen durch die Membran wandern und im Kathodenraum mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt werden. Die Hauptanwendung mikrobieller Brennstoffzellen ist die Abwasserbehandlung, die neben lignocellu-

lotischer die Verwertung eiweißreicher Biomasse gestattet.⁸²⁾ Schwierig ist das Upscaling in den $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ -Maßstab, das stark vom Elektrodenmaterial abhängt.⁸³⁾ Typische Elektrodenleistungen liegen bei 300 bis 1000 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ bei bis zu $2,0 \text{ kg C} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ und hängen stark von der eingesetzten Biomasse ab.⁸⁴⁾ Der Wirkungsgrad reicht von 6% mit Glucose bis zu 49% für acetatbetriebene MFC.⁸⁵⁾

Eine Weiterentwicklung ist die solarbetriebene MFC, bei der in Gegenwart von Sonnenlicht durch *Rhodobacter sphaeroides* erzeugter Biowasserstoff kathodisch mit Luft-sauerstoff zu Wasser reduziert wird.⁸⁶⁾

Chemische Technologien auf dem Weg zur Kommerzialisierung

● Im Jahr 2008 wurden eine Reihe neuer Verfahren in den Pilotmaßstab oder in die Produktion überführt. So haben Evonik und Uhde nach jahrelangen Entwicklungsarbeiten die Epoxidation von Propen zu Propylenoxid an Titansilikat-Katalysatoren (HPPPO) kommerzialisiert. Die Lizenzanlage bei SKC in Korea hat eine Kapazität von $100\,000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$.⁸⁷⁾

Bei der Herstellung von Polyurethanen nach dem Phosgenverfahren fällt wässrige Salzsäure als Koppelprodukt an. Um den Rohstoffkreislauf möglichst effizient schließen zu können, hat Bayer Materialscience an einem Verfahren zur Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrelektroden gearbeitet. Dieses Verfahren wurde nach dem Betrieb einer Demonstrationsanlage in Brunsbüttel erstmals im PU-Verbundkomplex in Caojing in China großtechnisch umgesetzt ($215\,000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$).⁸⁸⁾

Für Methylmethacrylat (MMA) wird seit vielen Jahren nach alternativen Verfahren zum klassischen ACH-Verfahren, also mit Acetocyanhydrin als Zwischenprodukt, und zu den Oxidationsverfahren von Isobuten zu Methacrylsäure gearbeitet, um die Nachteile der etablierten Verfahren (hoher Schwefelsäurever-

brauch bei ACH-Verfahren und niedrige Ausbeuten bei C4-Verfahren) zu vermeiden. Die weltweit erste Anlage nach dem Alpha-Verfahren von Lucite hat Foster Wheeler in Singapur errichtet und in Betrieb genommen.⁸⁹⁾ Rohstoffe für die MMA-Herstellung sind Ethylen, Kohlenmonoxid, Formaldehyd und Methanol. Die Anlage hat eine Kapazität von $120\,000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$.

Evonik arbeitet ebenfalls an einem neuen Verfahren für Methylmethacrylat, das wie das ACH-Verfahren auf Aceton, Ammoniak und Methan beruht, aber Schwefelsäure vermeidet.⁹⁰⁾

Martin Bertau, Jahrgang 1968, promovierte im Jahr 1997 in organischer Chemie an der Universität Freiburg und übernahm im selben Jahr die Leitung der Biotechnologie bei Rohner (Dynamit Nobel-Gruppe) in Basel. Im Jahr 2000 wechselte er als Leiter der Arbeitsgruppe Bioorganische Chemie an die TU Dresden und habilitierte sich dort 2005.



2006 übernahm er kommissarisch die Leitung des Instituts für Technische Chemie an der TU Bergakademie Freiberg, wo er seit 2007 den Lehrstuhl für Technische Chemie bekleidet. Seine wissenschaftlichen Interessen umfassen weiße Biotechnologie und Energierohstoffe. **Martin Hartmann**, Jahrgang 1965, promovierte 1993 an der Universität Dortmund. 2002 habilitierte er sich an der TU Kaiserslautern in technischer Chemie.



2006 folgte er dem Ruf auf eine Professur für Advanced Materials Science an der Universität Augsburg. Seit März 2009 hat er eine Professur für Katalyse an der Universität Erlangen-Nürnberg inne. Hier beschäftigt er sich mit mikro- und mesoporösen Materialien in Stofftrennung und heterogener (Bio-)Katalyse. **Jörg Sauer**, Jahrgang 1965, studierte Chemieingenieurwesen an der Uni Erlangen-Nürnberg und promovierte im Jahr 1994 an der Universität Karlsruhe in Reaktionstechnik. Seine Industrietätigkeit begann er 1994 bei der damaligen Degussa in Hanau-Wolfgang in Forschung und Entwicklung. 2000 wechselte er in die Produktion der Degussa-Hüls in Mobile, Al/USA. Seit 2002 ist er Leiter der Abteilung Reaktionstechnik & Membranverfahren der Evonik Degussa in Marl.



Die Literaturliste zu diesem Trendbericht steht im Internet zum Download: www.gdch.de/taetigkeiten/nch/download/litlist.htm.

