

Technische Chemie 2009

Frank Rößner, Yvonne Traa, Marco Oldiges, Hedda K. Weber

Im Zuge des Rohstoffwandels und einer nachhaltigen Entwicklung erschließt die chemische Industrie neue Rohstoffquellen für Chemikalien und Treibstoffe. Biobasierte Verfahren haben einen festen Platz im Portfolio der Unternehmen und angesichts von immer mehr Produkten auf Basis nachwachsender Rohstoffe fragen Forscher, wie die Industrie ethisch vertretbar mit Rohstoffen zu versorgen ist und wie sich petrochemische und biobasierte Raffineriekonzepte verknüpfen lassen. Das Beispiel Holz zeigt, wie viel Chemie ein nachwachsender Rohstoff erfordert und ermöglicht.

Chemische Technik: Alkane dehydrieren

◆ In den vergangenen 18 Monaten haben sich trotz Wirtschaftskrise grundlegende Tendenzen fortgesetzt. Die chemische Industrie hat

- alternative fossile Rohstoffe für Treibstoffe und Chemikalien (Kohle, Gas, Ölsande) erschlossen,
- umweltschonendere Verfahren eingeführt, die Abfall vermeiden und weniger Treibhausgase emittieren,
- Verfahren entwickelt und verbessert, um nachwachsende Rohstoffe für Chemikalien und Treibstoffe zu nutzen.

Die Verarbeitung von alternativen fossilen Rohstoffen wird gegenwärtig besonders in China vorangetrieben. Chinesische Unternehmen ver-

suchen, einen Teil des wachsenden Bedarfs an Heizgas mit der Coal-to-gas-Technik (CTG) abzudecken. Weitere Projekte zur Kohlenutzung wie die Kohleverflüssigung nach Bergius-Pier werden wegen des relativ niedrigen Ölpreises nicht kommerziell verfolgt.

Unternehmen versuchten, kurz-kettige Alkane ökonomisch chemisch zu verwerten. Die Dehydrierung von kurzkettigen Alkanen wie Propan und Butan ist thermodynamisch kontrolliert. Die Versuche, über Membranprozesse den entstehenden Wasserstoff zu entfernen, um die Gleichgewichtslage günstig zu beeinflussen, sind technisch noch nicht ausgereift.

Das Steam-active-reforming-Verfahren von Uhde oxydehydriert die Alkane zu Propen und Buten: Ein mit Erdgas befeuerter Festbettreaktor de-

hydriert die Alkane zunächst endotherm an einem platinhaltigen Katalysator. In einem nachgeschalteten Oxyreaktor oxidiert mit Sauerstoff angereicherte Luft einen Teil des gebildeten Wasserstoffs, wodurch sich das Gleichgewicht in Richtung Propen verschiebt. Das besondere Know-how beim Katalysator besteht darin, dass er die Oxidation der Kohlenwasserstoffe unterbindet. Eine Referenzanlage mit einer Kapazität von 350 000 t pro Jahr baut das Unternehmen gegenwärtig in Ägypten.¹⁾

Chemische Technik: Olefine synthetisieren

◆ Einen Schub erhielten Verfahren, welche die Rohstoffbasis bei den kurzkettigen Olefinen absichern. So sind gegenwärtig in China drei Anlagen im Bau, die Ethen und Propen aus Methanol (methanol to olefin, MTO) synthetisieren. Die Gesamtkapazität ist auf 1,7 Mio. t pro Jahr Olefine ausgelegt. Dabei basieren die Anlagen in Datang Duolun und Shenhua Ninxia auf dem Lurgi-Prozess (methanol to propen, MTP), der mit mehreren parallel geschalteten Festbettreaktoren arbeitet. Die technische Besonderheit ist dabei die Zwischenprodukteinspritzung, welche die Exo-

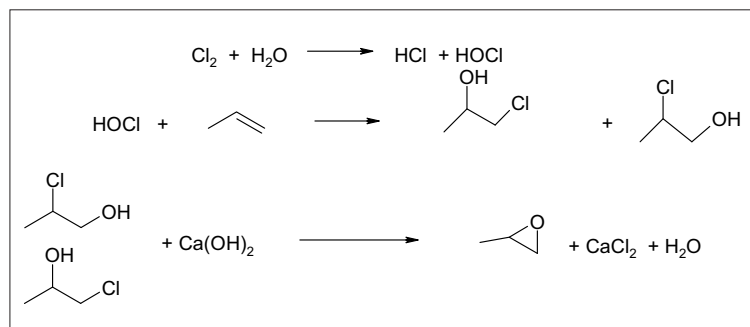


Abb. 1. Reaktionsgleichungen zum Chlorhydrin-Verfahren zur Propenoxidherstellung.

thermie des Prozesses beherrschbar macht. Als Katalysator dient ein von Süd-Chemie entwickelter zeolithischer ZSM-5-Katalysator.

Ein anderer technischer Ansatz liegt der Anlage von Shenhua Bautou zugrunde: Dieses von der chinesischen Akademie der Wissenschaften entwickelte Verfahren (Dalian Institute of Chemical Physics of the Chinese Academy of Science, DICP-CAS) verwendet einen Wirbelschichtreaktor, der mit kristallinem Silika-Alumo-Phosphat mit Chabazit-Struktur (SAPO-34) arbeitet.²⁾

Einen neuen Ansatz verfolgt BASF mit der Synthese von Olefinen direkt aus Synthesegas ohne den Umweg über Methanol. Diesen Prozess erprobt das Unternehmen bereits im Technikumsmaßstab. Dagegen sind Methankopplungsverfahren zur Bildung von Olefinen noch weit von einer technischen Realisierung entfernt.³⁾

Chemische Technik: mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid

◆ Technische Verbesserungen gab es bei der Herstellung von Propenoxid, einem Zwischenprodukt unter anderem für die Herstellung von Polypropynglykolen und Polyurethanen: Weltweit wird Propenoxid nach dem Chlorhydrin- oder dem Oxiranverfahren hergestellt (Abbildung 1 bzw. 2). Bei ersterem führt die Salzbildung zu einer schlechten Atomeffizienz; beim zweiten ist die Verwertung der Koppelprodukte problematisch. Mit der Synthese eines Ti-haltigen Silikaliths, eines ZSM-5 Analogons, durch Enichem steht nun ein Katalysator für die umweltfreundlichere Epoxidierung von Propenoxid mit Wasserstoffperoxid zur Verfügung.⁴⁾ Erstmals kommerzialisierten Evonik und Uhde ein Verfahren zur Herstellung von Propenoxid mit Wasserstoffperoxid (hydrogen peroxid propylen oxid, HPPO) im Jahr 2008. Die dafür in Ulsan in Südkorea errichtete Anlage ist für 100 000 t pro Jahr ausgelegt (Abbildung 3).⁵⁾

Für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist kostengünstiges Wasser-

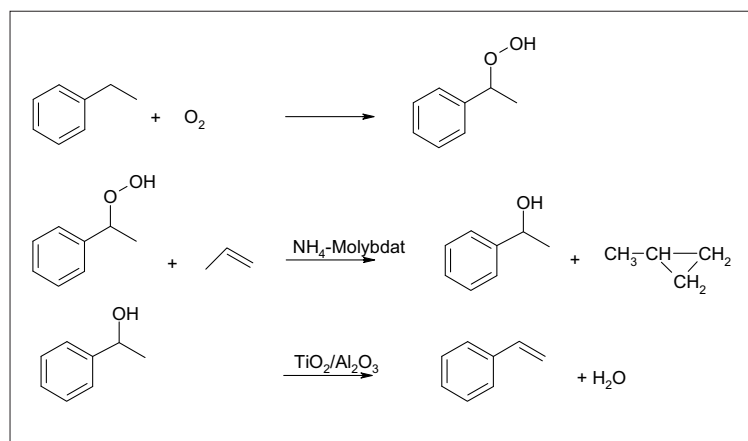


Abb. 2. Reaktionsgleichungen zum Oxiran-Verfahren zur Propenoxidherstellung.

stoffperoxid entscheidend. Deshalb ersetzt ein Direktoxidationsprozess von Headwaters das klassische Anthrachinon-Verfahren.⁶⁾ An einem nanostrukturierten Katalysator, bei dem über Oberflächensulfogruppen die Nanopartikel verankert werden, lässt sich im Methanolstrom Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff synthetisieren.⁷⁾ Diese methanolische H₂O₂-Lösung gelangt direkt in die Epoxidierungsanlage.

Eine weitere Anlage, die ein ähnliches Verfahren nutzt, hat BASF zusammen mit Dow und Solvay in Antwerpen nach knapp dreijähriger Bauzeit 2009 in Betrieb genommen.^{8,9)} Der Komplex ist auf eine Jahreskapazität von 300 000 t pro Jahr ausgelegt und soll den Bedarf von Dow an Propenoxid für die Po-

lyurethanproduktion in den nächsten Jahren decken.

Die künftige Entwicklung wird allerdings in Richtung Direktoxidation von Propen mit Sauerstoff verlaufen. Richtungsweisend sind dabei Arbeiten der Arbeitsgruppe Haruta, denen dies an Goldclustern mit definierter Größe auf einem mit Alkali behandelten Titansilikalithträger im Labormaßstab gelang.¹⁰⁾ [s. Trendbericht S. 276]

Auch bei der alternativen Methanolherstellung durch Tieftemperaturoxidation von Methan zeichnet sich eine neue Entwicklung ab. So gelang an einer platinhaltigen, kovalenten triazinbasierten Gerüststruktur die Oxidation von Methan zu Methanol in Oleum bei 40 bar und 215 °C.¹¹⁾ ➔



Abb. 3. Die südkoreanische SKC produziert in Lizenz von Evonik und Uhde in Ulsan Propenoxid nach dem HPPO-Verfahren. (Foto: Uhde)



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER



Karriereservice und Stellenmarkt

- ✗ Informationen rund um Arbeitsmarkt und Beruf
- ✗ Stellenmarkt in den „Nachrichten aus der Chemie“ und im Internet
- ✗ Bewerberdatenbank für Fach- und Führungskräfte aus der Chemie
- ✗ Bewerbungseminare und -workshops
- ✗ Jobbörsen
- ✗ Rechtsberatung
- ✗ Gehaltsumfrage

GDCh-Karriereservice
und Stellenmarkt

Postfach 90 04 40
60444 Frankfurt am Main

Tel. 069 7917-665
Fax 069 7917-322
E-Mail karriere@gdch.de

www.gdch.de/karriere

Chemische Technik: nachwachsende Rohstoffe

◆ Aufgrund der Entwicklungen auf dem Rohstoffmarkt inklusive volatiler Ölpreise und der Bestrebungen nach einer höheren Nachhaltigkeit chemischer Prozesse wird der Anteil nachwachsender Rohstoffe am Gesamtrohstoffbedarf der chemischen Industrie steigen. Gegenwärtig beträgt er etwa 10%.

Allerdings ist die Bereitstellung aromatischer Verbindungen, die heute ausschließlich aus Erdöl stammen, auf Basis nachwachsender Rohstoffe nicht gesichert. Einen Ansatz, Aromaten aus nachwachsenden Rohstoffen zu gewinnen, könnte der Lignin-to-liquid (LTL)-Prozess liefern.¹²⁾ Hierbei wandelt eine thermochemische Depolymerisation Lignin, das 25 bis 35% lignocellulöser Biomasse ausmacht, in ein Biorohöl, das im Wesentlichen aus alkylierten Phenolen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Der Aufschluss des Lignins durch Solvolyse in die Monomere geschieht dabei in Gegenwart von Ethanol oder 2-Propanol und Ameisensäure als Wasserstoffdonor bei 350 bis 400°C. Die Ausbeuten an Biorohöl liegen nach 4 bis 16 h Reaktionszeit bei 60 bis 90% der eingesetzten Masse an Lignin. Die Ausbeute der Phenolfraktion liegt bei 25 bis 35 Gew.-%.

Als Alternative gilt ein Wirbelschichtverfahren.¹³⁾ Bei einer Temperatur von 400°C liegt die Ausbeute der Phenolfraktion bei bis zu 21%. Eine anschließende Hydrierung in einem Autoklaven bei 350°C und 100 bar H₂-Druck an einem Ru/C-Katalysator ermöglicht zudem die weitere Umsetzung des Pyrolyserohöls in Cycloalkane (hauptsächlich Cyclohexanol) und lineare Alkane. Dabei werden die aromatischen Komponenten nahezu vollständig umgesetzt.¹⁴⁾ Der Vorteil des Lignins als Rohstoff liegt in der Verfügbarkeit. So fallen jährlich 40 bis 50 Mio. t pro Jahr als Abfallprodukt bei der Papier- und Zellstoffherstellung an.

Bei der Entwicklung von Wertschöpfungsketten auf Basis von

nachwachsenden Rohstoffen spielen Plattformchemikalien eine zentrale Rolle für die Synthese von Folgeprodukten – ähnlich wie Aromaten oder Methanol für Produkte aus Erdöl. Eine mögliche Plattformchemikalie ist 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). Dies lässt sich direkt zu Säuren, Aldehyden, Aminen und 2,5-Dimethylfuran (DMF) umsetzen. DMF hat eine ähnliche Energiedichte wie Ottokraftstoff und gilt als viel versprechender Biokraftstoff.

Binder und Raines beschrieben die Herstellung von HMF aus celluloser und lignocellulöser Biomasse mit einem komplexen Lösungsmittelkatalysatorsystem.¹⁵⁾ Das Gemisch besteht aus ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) als Lösungsmittel, Lithiumchlorid in N,N-Dimethylacetamid (DMA-LiCl) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid ([EMIM]Cl), sowie aus Chromchlorid und HCl als Katalysatoren. Damit ergab sich nach 2 h bei einer Reaktionstemperatur von 140°C aus Cellulose eine HMF-Ausbeute von 54% und aus Getreideresten von 48%.

Noch einen Schritt weiter in Richtung nachhaltige Chemie gehen Hu et al., indem sie mit ILs aus nachwachsenden Rohstoffen Fructose zu HMF umsetzen.¹⁶⁾ Das so gewonnene HMF lässt sich z.B. zu Furan-2,5-dimethylcarboxylat (FDMC) weiterverarbeiten, das als Polymerbaustein für neuartige Kunststoffe dient. Dies gelingt oxidativ in einer methanolischen Lösung von Natriummethoxid in Gegenwart katalytischer Mengen von Gold auf Titan-dioxid.¹⁷⁾

Wertprodukte gewann die Industrie nicht nur aus lignocellulöser Biomasse, sondern auch aus Zuckern: West et al. berichteten von der Umsetzung von Kohlenhydraten und Polyolen zu organischen Bioölen. Diese bestehen aus Alkoholen, Ketonen, Carbonsäuren, Alkanen und Heterocyclen wie Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran mit jeweils vier bis sechs Kohlenstoffatomen.¹⁸⁾ Hierzu werden die Kohlenhydrate oder Polyole in Gegenwart eines

PtRe-C-Katalysators bei etwa 230 °C reformiert und partiell desoxygeniert. Da das endotherme Reformieren und die exotherme Desoxygenierung im selben Reaktor ablaufen, wird der Prozess schwach exotherm gestaltet. Dabei bleiben 90 % des Energiegehalts der Reaktanden in den Produkten. Die gebildeten Alkohole lassen sich an einem Pd-HNbO₃-Katalysator zu Alkanen mit einer Selektivität von etwa 46 % umsetzen.¹⁹⁾

Bei Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen rücken Biokraftstoffe der 2. Generation in den Fokus. Diese Biomass-to-liquid(BTL)-Techniken nutzen im Gegensatz zu Biokraftstoffen der ersten Generation nicht nur die Früchte, sondern die gesamte Biomasse der Pflanzen. Hierbei wird zunächst die Biomasse zu Synthesegas umgesetzt und anschließend mit Fischer-Tropsch-Technik in Kraftstoffe umgewandelt. Die weltweit erste kommerzielle Anlage dafür nimmt derzeit Choren in Freiberg in Betrieb. Ab dem zweiten Quartal 2010 soll sie die geplante Produktionskapazität von 13 500 t pro Jahr erreicht haben.

Da die BTL-Technik noch nicht konkurrenzfähig ist, bleiben auch weiterhin Bioethanol und vor allem Biodiesel die einzigen Varianten, um die EU-Direktive 2003/30/EG zu erfüllen, nach der 5,75 % der vertriebenen Kraftstoffe in Europa im Jahr 2010 aus nachwachsenden Rohstoffen stammen sollen.

Industriell wird Biodiesel hauptsächlich in einem diskontinuierlichen Prozess mit Alkalimetallhydroxiden oder den entsprechenden Methyllaten bei 60 bis 70 °C und Normaldruck hergestellt. Der dabei verwendete homogene Katalysator erfordert aufwendige Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte. Dies birgt sowohl ökonomische als auch ökologische Nachteile. Daher wurde in den vergangenen Jahren verstärkt an der Entwicklung eines heterogen katalysierten Prozesses zur Biodieselherstellung geforscht. Eine Realisierung eines solchen heterogen katalysierten Prozesses ist der vom französischen Erdölinstitut IFP entwickel-

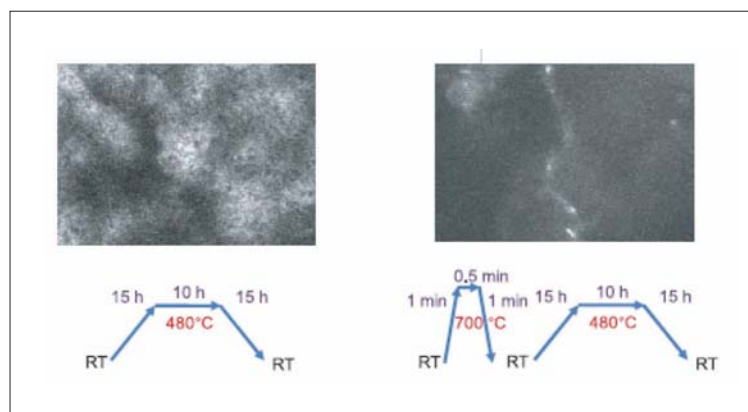


Abb. 4. Konfokale Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der konventionell calcinierten Membranen (A) und der nach schneller Kurzzeitbehandlung bei 700 °C konventionell calcinierten Membranen (B) von c-orientiertem Zeolith ZSM-5.²⁵⁾ (Copyright 2009 Science)

te und von IFPs Tochtergesellschaft Axens kommerzialisierte Esterfip-H-Prozess.²⁰⁾ Hierbei werden pflanzliche Öle an basischen Zinkaluminaten des Spinell-Typs der allgemeinen Formel $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot x\text{ZnO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ (mit x und y zwischen 0 und 2) bei Reaktionsbedingungen von 170 °C bis 250 °C und einem Druck von 30 bis 60 bar zu Biodiesel umgesetzt.

Meyer et. al schlagen einen basischen, kaliumhaltigen Zeolith vom Typ LSX (low silica X) für die Umesterung von Glycerintrioctanat mit Methanol vor.²¹⁾ Bei einem Druck von 1 bar setzte sich Glycerintrioctanat im Rückfluss in 1 h nahezu vollständig zu Methylester um. In einem halbkontinuierlichen Verfahren, bei dem die entsprechenden Extrudaten des K-LSX von Süd-Chemie eingesetzt wurden, erreichte der Methylesteranteil in der Esterphase mehr als 80 % bei einer Reaktionstemperatur von 54 °C.

Auf dem Weg von Biokraftstoffen der ersten Generation zur BTL-Technik hat Neste Oil eine interessante Zwischenlösung realisiert: Das finnische Unternehmen hydrodeoxygeniert pflanzliche Öle oder tierische Fette ohne Umesterung. Dabei entsteht nach Konditionierungsschritten ein chemisch weitgehend dem petrostämmigen Diesel entsprechendes Produkt, das in den Dieselpool einer Erdölraffinerie eingebunden werden kann. Die erste kommerzielle Anlage mit einer Produktionskapazität von 170 000 t pro Jahr wurde auf dem Gelände der Raffine-

rie in Porvoo in Finnland in Betrieb genommen. Weitere Anlagen mit Kapazitäten von 800 000 t pro Jahr sollen im Jahresverlauf in Singapur entstehen.²²⁾

Die Biodieselproduktion führt zu einem Überangebot des dabei als Koppelprodukt gebildeten Glycerins, das teilweise nur noch mit seinem Heizwert veranschlagt wurde. Deshalb sind umfangreiche Forschungsaktivitäten für die chemische Verwertung im Gange, wobei alle C3-stämmigen Produkte ins Auge gefasst werden. Neben der bereits etablierten Fermentation zu 1,2- und 1,3-Propandiol für die Herstellung von Kunstfasern, ist die Umstellung eines bereits etablierten Verfahrens zur Herstellung von Industriechemikalien auf Glycerin als Ausgangsstoff dagegen eher ungewöhnlich. So präsentiert Dow Chemical ein Verfahren zur lösungsmittelfreien Herstellung von Epichlorhydrin aus Glycerin. Es zeichnet sich im Vergleich zur Herstellung aus Propen durch eine wesentlich bessere Chloratomeffizienz aus.²³⁾

Anstelle der Umsetzung von Propen mit Chlor, gefolgt von der Reaktion des dabei entstehenden Chlorpropens mit hypochloriger Säure, wird das benötigte Zwischenprodukt 1,3-Dichloropropan-2-ol durch Reaktion von Glycerin mit HCl hergestellt, wobei lediglich Wasser als Koppelprodukt anfällt.

Eine interessante Möglichkeit, Glycerins in den Biodiesel einzubringen, beschreibt ein neues Pa-

tent: Die Umsetzung des Glycerins mit Aceton oder Hydroxyaceton, das ebenfalls aus Glycerin hergestellt werden kann, an einem modifizierten mesoporösen Alumosilikat-Katalysator führt zu Solketal, das Biodiesel beigemischt, dessen Cetanzahl erhöht.²⁴⁾

Frank Rößner, Oldenburg

Membranen und Membranreaktoren

◆ Tsapatsis und Mitarbeiter berichten über eine neue Technik, um nahezu defektfreie, dicke Zeolith-Membranen herzustellen.²⁵⁾ Nach der Synthese des Zeoliths und vor der eigentlichen Calcinierung werden die Membranen einer schnellen Kurzzeitbehandlung bei 700 °C unterworfen. Dadurch können Risse in der Membran fast vollständig vermieden werden und deutlich bessere Trennungen (z. B. von o- und p-Xylol) erzielt werden (Abbildung 4). Neue Impulse in der Membrantechnik kommen auch durch metallorganische Gerüstmaterialien (metal organic framework, MOFs), die für die Herstellung von Mixed-Matrix-Membranen verwendet wurden.²⁶⁾

Arbeiten mit Membranreaktoren konzentrieren sich auf den Verzicht von Spülgas auf der Permeatseite.

Somit kann reiner Wasserstoff für Brennstoffzellen hergestellt werden, wenn die Wasserstoff-Permeation durch Druckdifferenz zwischen Reaktions- und Permeatseite beschleunigt wird. Dies wurde sowohl mit einer Pd-Ag-Membran als auch mit einer amorphen Siliciumdioxid-Membran demonstriert.^{27,28)} Auch 1-Buten und Isobuten lassen sich ohne Spülgas an einer Silicalit-1-Membran trennen. Allerdings nimmt hier die Selektivität mit steigendem Druck ab.²⁹⁾

Um wasserstoffselektive Palladium-Membranen bei der Kohlevergasung gegen Vergiftung durch H₂S zu schützen, wurde eine Schutzschicht aus einer Pd/Cu-Legierung auf die Palladium-Membran aufgebracht. H₂S-Konzentrationen von 50 ppm führten auch über längere Zeit nur zu geringen Permeabilitätsverlusten. Eine Regenerierung der Membran mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur war erfolgreich.³⁰⁾

Mikroreaktionstechnik

◆ In Mikrostrukturreaktoren können Wärme- und Kettenexplosionen unterdrückt werden, sofern die charakteristischen Kanalabmessungen klein genug sind. Daher ist es von großer Bedeutung, Methoden zu entwickeln, um den maximalen sicheren Grenzdurchmesser zu bestimmen. Mit dieser Kenntnis könnten dann beispielsweise heterogen katalysierte Selektioxidationen in der Gasphase auch im Explosionsbereich sicher betrieben werden. Am Beispiel der Ethen-Epoxidation wurde jüngst für eine Mischung aus Ethen und Sauerstoff die Ausbreitung von Explosionen in Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern untersucht, und theoretische Grundlagen der Explosionsdynamik wurden auf Mikrostrukturen angewendet.³¹⁾

Ein neuer Reaktortyp, bei dem eine Flüssigkeit über ein inneres mikroporöses Rohr in eine zweite Flüssigkeit dispergiert wird, die im Ringspalt eines coaxialen äußeren Rohres strömt, ermöglichte einen hohen

Durchsatz und exzellente Mikrovermischung.³²⁾

Die Mikroreaktionstechnik ist auch nützlich für die Herstellung moderner Funktionsmaterialien: Nanokristalle des Zeoliths Silicalit-1 wurden in einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von 1 mm bei einem Druck von etwa 1 MPa mit einer Verweilzeit von elf Minuten synthetisiert, nachdem die Syntheselösung zuvor zwei Stunden bei 100 °C gealtert worden war.³³⁾ Mit dieser Methode sollte die kommerzielle Herstellung von nanopartikulären Zeolithen deutlich kostengünstiger werden.

Polycyclische Kohlenwasserstoffe

◆ Polycyclische Kohlenwasserstoffe sind besonders unerwünschte Komponenten in Diesel- und Flugturbinenkraftstoff, da sie niedrige Cetanzahlen besitzen, bei der Verbrennung zur Rußbildung neigen und zu vergleichsweise hohen CO₂-Emissionen führen. Die hydrierende Ringöffnung polycyclischer Aromaten zu Alkanen mit derselben C-Zahl, aber erhöhter Cetanzahl bleibt ein wichtiges Ziel der modernen Katalyseforschung. Neueste Arbeiten auf diesem Gebiet befassen sich insbesondere mit der Suche nach verbesserten Ringöffnungskatalysatoren, wie Ni-Mo-Carbiden auf den Zeolithen H-Y oder H-Beta sowie Ir/H-Beta-Zeolithen, die mittels atomarer Beschichtung (atomic layer deposition, ALD) hergestellt wurden.^{34,35)}

Nicht oxidative Aktivierung von Alkanen

◆ Grundlegende Arbeiten von Gounder und Iglesia zur Umsetzung von Propan oder n-Butan zeigen die starke Abhängigkeit der Freien Enthalpie des kationischen Übergangszustands von der lokalen Umgebung.³⁶⁾ Monomolekulares Cracken und Dehydrierung laufen überwiegend an den sauren Zentren in den Achtring-Seitentaschen von Zeolith H-Mordenit ab, weil dort die Reaktanten und der Übergangszustand



nur teilweise eingeschlossen sind, was zu Entropie-Gewinnen führt, welche Enthalpie-Verluste und die Abnahme der Freien Enthalpie des Übergangszustands ausgleichen. Diese Arbeiten weisen den Weg zur Kontrolle der katalytischen Aktivität, wenn die genaue Position der sauren Zentren kontrolliert werden kann.

In weiteren Arbeiten zur Propandehydrierung wurde festgestellt, dass die Zugabe von Calcium zu einem PtSn/ZSM-5-Katalysator die Bildung von Koksablagerungen unterdrückt und einen Teil der stark sauren Zentren neutralisiert, wodurch Nebenreaktionen zurückgedrängt werden.³⁷⁾ Mit einer neuen Reaktionsführung in einer Zweizonen-Wirbelschicht ist es möglich, im oberen Teil des Reaktors n-Butan zu dehydrieren und im unteren Teil des Reaktors den Katalysator zu regenerieren.³⁸⁾ Vorteile sind, dass so Reaktion und Regenerierung kontinuierlich in einem Reaktor verwirklicht werden können und dass die Verbrennung des Koks Energie für die endotherme Dehydrierung liefert.

Rotschlamm, der als Abfall bei der Aluminiumoxidherstellung aus Bauxit anfällt, kann zur Zersetzung von Methan in Wasserstoff und ein Eisen und Kohlenstoff enthaltendes magnetisches Material verwendet werden. Damit können aus zwei Abfallprodukten zwei wertvolle Produkte gewonnen werden.³⁹⁾

Kohlenveredlung und Folgeprozesse

◆ Bei der direkten Kohleverflüssigung ermöglicht die Verwendung von HyperCoal, einer speziell vorbehandelten aschefreien Kohle, ein Zurückdrängen der Katalysatordeaktivierung sowie hohe Ölausbeuten.⁴⁰⁾ Durch Vorbehandlung der Kohle mit Ozon bei 25°C kann ebenso die Ölausbeute gesteigert werden.⁴¹⁾ Sulfatiertes Zirkoniumdioxid wurde als neuer Katalysator erfolgreich getestet: Je höher dabei die Zahl der stark sauren Zentren ist, desto höher ist die Aktivität bei der direkten Kohleverflüssigung.⁴²⁾

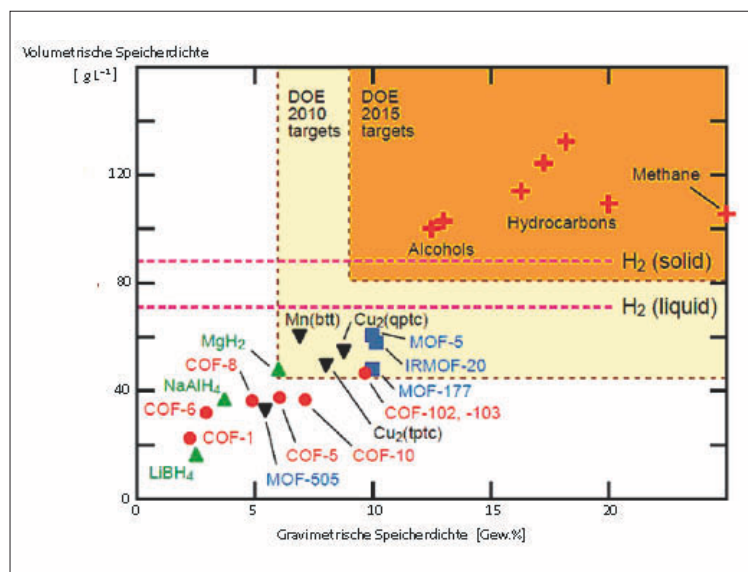


Abb. 5. Volumetrische (y-Achse) und gravimetrische Speicherdichten von Wasserstoff an unterschiedlichen Materialien.⁴⁸⁾ (Copyright 2009 ACS)

Die indirekte Kohleverflüssigung ist besonders als rohstoffübergreifende Technik interessant, weil Synthesegas aus Kohle, Erdgas, Rückständen sowie Biomasse hergestellt werden kann. Bei der sich an die Synthesegasherstellung anschließenden Fischer-Tropsch-Synthese wurde bereits erfolgreich ein Synthesegas getestet, das dem aus der Vergasung von Biomasse von der Zusammensetzung her gleicht.⁴³⁾ Durch Mikroreaktionstechnik konnte auch bei der Fischer-Tropsch-Synthese ein höherer Umsatz bei niedriger Selektivität zu Methan und gleichzeitig hoher Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und hoher Raumgeschwindigkeit erreicht werden.⁴⁴⁾

Mechanistische Untersuchungen klärten mit der Isotopen-Transientenmethode (steady-state isotopic transient kinetic analysis, SSITKA), warum bei Katalysatoren mit einer Kobalt-Partikelgröße kleiner als etwa 10 nm Aktivität und Selektivität für die Fischer-Tropsch-Reaktion abnehmen: Während die Oberflächenbedeckung mit den Zwischenstufen CH_x , OH_x und CO für größere Kobalt-Partikel konstant ist, nimmt bei kleineren Kobalt-Partikeln die Bedeckung mit H-Atomen zu. Außerdem wird ein signifikanter Anteil an CO-Molekülen irreversibel gebunden, wodurch ein Teil der Kobalt-Oberfläche blockiert wird.⁴⁵⁾

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die selektive Fischer-Tropsch-Synthese: An Ruthenium-Nanopartikeln auf Kohlenstoffnanoröhrchen konnte Synthesegas mit einer Selektivität von 60% in Dieselkraftstoff umgewandelt werden.⁴⁶⁾ Im Zuge der zunehmenden Bedeutung von Ethen und Propen können Olefine außer über Methanol (MTP- oder MTO-Verfahren) auch über die selektive Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen werden (siehe auch „Chemische Technik: Olefine synthetisieren“, diese Nachrichten S. 350). BASF entwickelt das FTTO-Verfahren (Fischer-Tropsch to olefins) weiter. Dieses Verfahren ist besonders dann geeignet, wenn auch die zusätzlich entstehenden höheren α -Olefine (C_4 bis C_6) benötigt werden.⁴⁷⁾

Speicherung von H₂

◆ Für Brennstoffzellensysteme spielt die Speicherung von Wasserstoff eine große Rolle. In diesem Zusammenhang ermöglichen MOFs und poröse kovalente organische Gerüstmaterialien (COFs) erhöhte Speicherdichten (Abbildung 5).⁴⁸⁾ Dabei lässt sich durch Lithium-Dotierung eines MOFs eine weitere Steigerung der Wasserstoffadsorptionskapazität erreichen.⁴⁹⁾

Yvonne Traa, Stuttgart



Biotechnologie: Wertstoffe aus nachhaltigen Rohstoffen

◆ Wertstoffe entstehen zunehmend aus industrieller Biotechnologie, auch weiße Biotechnologie genannt.^{50,51)} Diese Art der Wertstoffproduktion beruht auf nachwachsenden Rohstoffen und bietet damit eine Lösung für die künftige Produktion einer breiten Palette von Chemikalien. Dazu zählen nicht mehr nur Feinchemikalien mit höherer Wertschöpfung, sondern auch Grundchemikalien für Zwischen- und Endprodukte. Dafür sind die nachwachsenden Rohstoffe und die Veredelungs- und Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie anzupassen und zu verzahnen. Sie sind bisher weitgehend auf wenig oder nicht funktionalisierte petrochemische Rohstoffe ausgerichtet, die sukzessive zu Zwischen- und Endprodukten funktionalisiert werden. Demgegenüber sind nachwachsende Rohstoffe in der Regel stark funktionalisierte Einheiten (z.B. Kohlenhydrate), die mit den bisherigen Wertschöpfungsketten nicht immer kompatibel sind.⁵²⁾

Konzepte und Verfahren für eine Bioraffinerie sollen hier ein nachhalti-

ges Äquivalent zur klassischen Raffinerie schaffen (Abbildung 6).^{53,54)}

Dazu müssen die nachwachsenden Rohstoffe energie- und stoffeffizient von ihrer Matrix getrennt und zu nutzbaren Rohstoffen fraktioniert werden (z.B. Glukose, Sukrose, Stärke, Lignocellulose, Cellulose, Lignin). Hierbei spielt die Verfahrenstechnik eine Schlüsselrolle, um Energiebedarf und Abfallströme zu optimieren: Aufschluss und Prozessierung der nachwachsenden Rohstoffe erfordern zum Teil extreme pH-Werte oder hohe Temperatur und hohen Druck.⁵⁴⁾

An den Wechsel zu nachwachsenden Rohstoffen sind hohe Erwartungen geknüpft. In diesem Zusammenhang fällt immer häufiger der Begriff der wissensbasierten Bioökonomie.⁵⁵⁾ Nicht alle Versprechen werden sich dabei erfüllen lassen, und es muss kritisch hinterfragt werden, ob die Energie- und Stoffbilanzen tatsächlich zu einem positiven Effekt führen.⁵⁶⁾ Daneben ist die ethische Komponente der forcierten Nutzung nachwachsender Rohstoffe offensichtlich: Die stoffliche Umsetzung nachwachsender Rohstoffe steht häufig in direkter Konkurrenz zu deren Nutzung als Nahrungsmittel.^{57,58)}

Biotreibstoffe

◆ Die Biotreibstoffe der ersten Generation wie Biodiesel oder -ethanol, gewonnen aus Raps, Mais, Zuckerrohr oder -rübe oder Weizen, konkurrieren mit Nahrungsmitteln und werden sehr kritisch gesehen. Damit ist auch die Verfügbarkeit von Glycerol als Koppelprodukt der Biodieselgewinnung fraglich.

Daher werden Biotreibstoffe der zweiten Generation entwickelt, die auf Rohstoffe wie Biomasse oder Lignin zurückgreifen und sich so der ethischen Diskussion entziehen. Katalytische Verfahren verflüssigen Biomasse direkt oder über Synthesegas (siehe auch Chemische Technik: nachwachsende Rohstoffe, S. 351). Lignocellulose Rohstoffe liefern über mikrobielle Verfahren Ethanol.

Alternative Biomassequellen als Energieträger gibt es zurzeit kaum. Trotz Fortschritten der klassischen Pflanzenzüchtung und der grünen Biotechnologie scheinen pflanzliche Systeme wegen ihrer geringen photosynthetischen Effizienz nur begrenzt verbesserbar zu sein. Nach Konversion der Biomasse zu Biotreibstoffen stehen lediglich etwa 0,2 % der eingestrahelten Jahresenergie des Sonnenlichts zu Verfügung.⁵⁹⁾ Hier besteht Konkurrenz zur technischen Lichtenergieumwandlung wie der Photovoltaik, die schon heute eine etwa 100- bis 150-fach effizientere Energiekonversionsrate zeigt. Allerdings verfügen Pflanzen, indem sie Biomasse bilden, über ein System, das Kohlenstoff und Energie mittelfristig speichert, für das es bislang keine technische Alternative gibt.⁶⁰⁾

Biomaterialien und Zwischenprodukte

◆ Momentan werden etwa 7 % des Erdöls stofflich für chemische Produkte genutzt, etwa 93 % dagegen für energetische Zwecke und Mobilität.⁵²⁾ In Zukunft sind nachwachsende Rohstoffe zur stofflichen Nutzung für chemische Produkte unausweichlich, die energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist

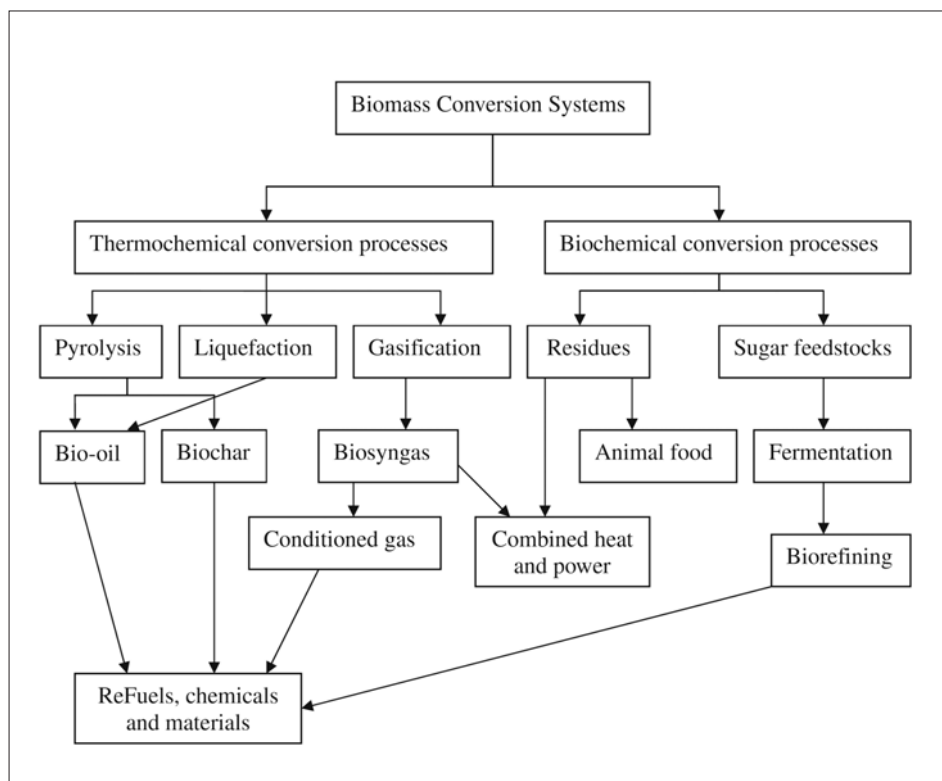


Abb. 6. Bioraffineriekonzept: Biomasse lässt sich thermo- oder biochemisch wandeln.⁵³⁾

(Copyright 2009 ACS)

dagegen wohl durch andere nachhaltige Optionen ersetzbar. Für die stoffliche Nutzung sind petrochemische und biobasierte Raffineriekonzepte zu vernetzen.

Feinchemikalien wie Vitamine, Aminosäuren oder Chiralika als Synthesebausteine sind biotechnische Beispiele für die ökonomische Stoffgewinnung durch mikrobielle Kultivierungsverfahren oder Biokatalyse. Bei Bulkprodukten ist der Kostendruck größer. Allerdings gibt es mit L-Lysin oder L-Glutamat Beispiele für Produkte zwischen 900 und 1500 kt pro Jahr,⁶¹⁾ die mit Produktionskosten von wenigen Euro pro kg auskommen.

Ein neues Verfahren nutzt die Technik zur L-Lysin-Gewinnung, um 1,5-Diaminopentan herzustellen. Dies gelingt durch rekombinante Überexpression des Enzyms L-Lysin-Decarboxylase. Dieses Enzym überführt das intrazellulär gebildete L-Lysin durch eine Decarboxylierung in 1,5-Diaminopentan.⁶²⁾ Das Diamin ist als Monomer für Polyamide nutzbar, und möglicherweise liegen die Produktionskosten in der Größenordnung wie die von L-Lysin.

Ein neu konstruierter *Escherichia coli* (*E. coli*)-Stamm scheidet etwa $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 1,4-Diaminobutan ins Medium aus.⁶³⁾ Das Diamin ist ein nachhaltiger Rohstoff für die Produktion von Nylon-4,6. Der *E. coli*-Stoffwechsel nutzt L-Glutamat als Vorläufer für die mehrstufige Biosynthese von 1,4-Diaminobutan. Wie beim 1,5-Diaminopentan, bei dem auf langjährige Technik und Wissen der L-Lysin-Produktion zurückgegriffen wird, kann auch in diesem Fall auf das Wissen über den mikrobiellen Stoffwechsel aus der L-Glutamat-Produktion für die intrazelluläre Precursorbereitstellung zurückgegriffen werden.

1,5- und 1,4-Diaminopentan zeigen, wie ökonomisch etablierte biotechnische Produkte als Ausgangspunkt nutzbar sind, um mit neuen Produkten Märkte für nachhaltige Materialien zu erschließen. Bereits vor einigen Jahren galten einige biologische Metabolite als In-

termediate für eine ganze Palette von chemischen Zwischen- und Endprodukten.⁶⁴⁾ Darunter sind L-Lysin und L-Glutamat in der Kategorie der C₆- bzw. C₅-Komponenten. Der Schlüssel hierzu liegt bei der Molekularbiologie, die biologische Systeme modifiziert und bei der Bioverfahrenstechnik, welche die Biosyntheseleistung effizient in Produktionsprozesse umsetzt.

Statt klassisch über Mutation und Selektion optimiert in zunehmendem Maße genetisches Design die heute verwendeten Produktionsstämme (Metabolic Engineering).⁶⁵⁾ Ein Grund für diesen Wechsel ist das zunehmende Verständnis der Funktion und Regulation des biochemischen Reaktionsnetzwerks. Dieses Verständnis ist nicht zuletzt durch die Omikstechniken entstanden, die Informationen aus den biologischen Ebenen des Genoms, Transkriptoms, Proteoms, Metaboloms und des Fluxoms (intrazelluläre Stoffflüsse) bereit stellen.⁶⁶⁾

Parallele Bioprozessentwicklung im Mikromaßstab

◆ Die experimentelle Charakterisierung biologischer Systeme in Kultivierungsversuchen muss Schritt halten mit den verbesserten Techniken der Molekularbiologie, die

schneller neue Systeme mit hoffentlich verbesserten Produktionseigenschaften konstruieren.

Zur Charakterisierung dienen miniaturisierte Bioreaktorkonzepte, die Prozesse stark parallelisiert untersuchen.⁶⁷⁾ Aktuelle Techniken bilden die Kultivierung im Bioreaktor bis zu einem Maßstab von weniger als 1 mL unter bioverfahrenstechnisch kontrollierten Bedingungen ab.^{68,69)} Zusammen mit der Integration in Laborrobotereinheiten für automatisierte Probennahme oder Dosierung von Flüssigkeiten wird damit der Weg zur hochparallelen Bioprozessentwicklung beschritten (Abbildung 7).⁷⁰⁾ Von diesem Feld ist in den nächsten Jahren eine Revolution in der Bioprozessentwicklung zu erwarten, da der Durchsatz an biologischen Systemen drastisch erhöht werden kann und gleichzeitig durch biologische und technische Replikate statistisch gesicherte Ergebnisse liefert.

Dennoch handelt es sich bei Kultivierungen im Mikromaßstab immer noch um eine Population einer großen Zahl von Einzelzellen, von denen nur ein gemitteltetes Mischsignal im Prozess erfasst wird. In explorativen Studien geht die Miniaturisierung weiter bis auf das Niveau der Einzelzelle. Der technische Schlüssel für solche Untersuchungen liegt in der Mikrofluidik. Hier lassen sich einzelne Zellen z.B. durch elektrische



Abb. 7. Beispiel eines teilweise automatisierten parallelen Mikrokultivierungssystems im Mikrotiterplattenmaßstab. Die Anbindung an das Laborrobotersystem erhöht die Automatisierungseffizienz.⁶⁹⁾

(Foto: Jochen Büchs)

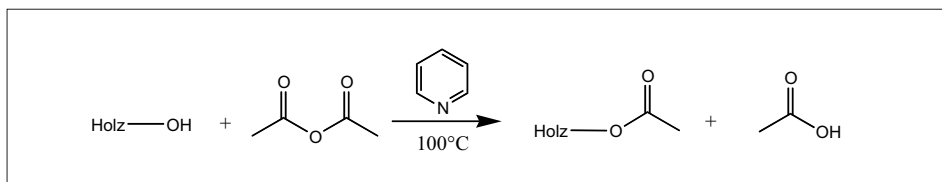


Abb. 8. Acetylierung des Holzes mit Essigsäureanhydrid.

Käfige einsperren und mit mikrofluidischen Bauteilen manipulieren.⁷¹⁾

Intrazelluläre Vorgänge sind häufig über fluoreszierende Farbstoffe oder Proteine wie das grün fluoreszierende Protein mit mikroskopischen Verfahren zugänglich. Die Populationsanalyse mit fluoreszenzaktivierter Zellsortierung (fluorescence activated cell sorting, FACS) ist seit Jahren Stand der Technik. Allerdings werden es die in der Entwicklung befindlichen Techniken zur Einzelzellanalyse erlauben, die Stoffwechselleistung der einzelnen Zelle detailliert zu beobachten und Rückschlüsse zur Optimierung der Produktionseigenschaften von Wertstoffen zu ziehen.

Marco Oldiges, Jülich

Die Chemie des Holzes: Werkstoffdesign der Natur

◆ Die langweiligste Art sich mit Holz zu beschäftigen, ist die, es zu verbrennen. Holz ist ein von der Natur optimierter Verbundwerkstoff. Damit ist es ein ideales Baumaterial für Gebäude, Brücken oder Möbel. Deshalb ist es aber auch so knifflig, Holz zu zerlegen und zu analysieren.

Holzchemie umfasst vieles: die Chemie am Holz wie die Holzmodifikation, die Chemie des Holzes, also

den chemischen Aufbau der Holzbestandteile und deren Wechselwirkung, oder die Chemie, die man braucht, um das Holz in seine Bestandteile zu zerlegen wie bei der Zellstoffherstellung und in der Holz(bio-)raffinerie.

Holzmodifikation

◆ Holz dient seit Urzeiten als Baumaterial und hat viele Vorteile: Es ist natürlich und klimaschonend, es hat eine hohe spezifische Festigkeit, Holzhäuser haben kürzere Bauzeiten und vieles mehr. Es gibt aber auch ein paar Nachteile: Holzeigenschaften verschlechtern sich dann, wenn Holz intensiver Feuchtigkeit oder UV-Strahlung ausgesetzt ist oder von Pilzen befallen wird. Dem lässt sich mit Holzschutzmitteln entgegenwirken, die aber zunehmend unpopulär werden. Eine Alternative bietet die Holzmodifikation vor der Verarbeitung: Kommerziell eingesetzt werden derzeit Hitzebehandlung oder die Acetylierung der freien OH-Gruppen wie beim Accoya-Holz, das auf einer Derivatisierung des Holzes mit Essigsäureanhydrid beruht (Abbildung 8 und 9).

Acetyliertes Holz ist im Allgemeinen gegenüber unbehandeltem Holz weniger hydrophil, dimensionsstabiler (weniger Schrumpfen oder Quellen), weniger empfindlich gegen UV-Strahlung und mechanisch fester. Darüber hinaus ist acetyliertes Holz kompatibler zu Polymersystemen wie Holz-Polymer-Verbunden (wood polymer composite, WPC) und resistent gegen Pilze.

Obwohl seit über 60 Jahren daran geforscht wird, ist der genaue Mechanismus, mit dem die Acetylierung das Holz vor dem Abbau durch Pilze schützt, nach wie vor unbekannt. Hypothesen wurden aufgestellt: Die Substraterkennung

durch die entsprechenden Enzyme wird unterbunden, die Zellwandfeuchte wird reduziert oder die Mikroporen in der Zellwand werden verschlossen. Erschwerend kommt hinzu, dass sich acetylierte Hölzer verschiedener Spezies unterschiedlich verhalten. Beim Kautschukbaum *Hevea brasiliensis* besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Substitutionsgrad der Hydroxylgruppen und vermindertem Abbau durch Braunftäupilze. Dieser Zusammenhang ist bei anderen Hölzern aber nicht erkennbar.⁷²⁾

Nachteile der Acetylierung sind: Die bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid freigesetzte Essigsäure verursacht unangenehmen Geruch im Produkt und Korrosion an den Metallteilen der Anlagen. Ähnliches gilt für Acetylchlorid zur Acetylierung. Abhilfe bei Geruch und Korrosion könnte die Umesterung mit Vinylacetat schaffen (Abbildung 10).⁷³⁾

Neben Silylierung und Furfurylierung als Alternativen zur Acetylierung werden auch kovalent gebundene Organoborverbindungen untersucht, welche die flammhemmenden Eigenschaften von Holz verbessern und zusätzlich Schutz gegen Käfer, Würmer oder andere Insekten bieten. Sie haben noch dazu den Vorteil, dass sie nicht mit der Zeit ausgewaschen werden wie die bisher eingesetzten anorganischen Borverbindungen.⁷⁴⁾

Analytik von Holz und Holzinhaltstoffen

◆ Welchen Einfluss hat der Anteil an kristalliner Zellulose auf die Eigenschaften von Zellstoff (Zellulose I) oder Regeneratfasern (Zellulose II)? Neben Weitwinkelröntgenstreuung (wide angle X-Ray scattering, WAXS) wird hier hochauflösende Kernresonanzspektroskopie (cross-polarisation magic angle spinning ¹³C nuclear magnetic resonance, CP-MAS ¹³C-NMR) eingesetzt. Lange Zeit wurden der amorphe und kristalline Anteil aus dem relativ gut aufgelösten C4-Signal zwischen 89 und 84 ppm durch Integration der



Abb. 9. Brücke aus acetyliertem Holz (Accoya-Holz)

in Sneek, Niederlande.

(Foto: Achterbosch Architecture)

Peakflächen mit festen Integrationsgrenzen bestimmt. Da aber keine Grundlinientrennung erreicht wurde, waren Fehlinterpretationen möglich. Verbesserung brachten Methoden, die auf Dekonvolvierung der Festkörperspektren von Zellulose basieren.⁷⁵⁾ Wünschenswert sind ähnliche Modelle für Zellulose-II-Spektren.

Die Monomerenverteilung der Kohlenhydrate im Holz liefert nach zweistufiger Totalhydrolyse mit Schwefelsäure eine Chromatographiemethode (high performance anion exchange chromatography pulsed amperometric detection, HPAEC-PAD). Die Gruppe um Kiemle und Stipanovic hat ¹H-NMR als alternative Detektionsmethode nach der zweistufigen Totalhydrolyse untersucht und findet gut reproduzier- und vergleichbare Ergebnisse zur HPAEC-PAD. Vorteil der NMR-Methode ist, dass nicht nur die Zuckerzusammensetzung, sondern auch gleichzeitig der Anteil an Zuckerabbauprodukten wie Essigsäure, Furfural, Hydroxymethylfurfural und Methanol bestimmbar ist. Bei der chromatographischen Methode sind dafür gesonderte Analysenschritte notwendig. Verbesserungspotenzial liegt für beide Zugänge bei den Massenbilanzen, die derzeit bei maximal 90 % liegen.

Wie verändert sich die Ligninstruktur vom Holz (natives Lignin) während der weiteren Prozessierung beispielsweise bei der Zellstoffherstellung? Ein Verständnis dieser Prozesse eröffnet die Chance auf optimale Prozessführung, und das besonders dann, wenn die stoffliche Nutzung aller Holzfraktionen angestrebt ist.⁷⁶⁾

Für die Isolierung und Analytik von Lignin gibt es seit langer Zeit etablierte nasschemische Methoden. Diese Isolierung des Lignins verändert allerdings die Ligninstruktur. Etabliert haben sich hier als bestmögliche Prozesse das Milled Wood Lignin (MWL)⁷⁷⁾ und Cellulolytic Enzyme Lignin (CEL).⁷⁸⁾ Nachteile sind der Energieeintrag während der vorangehenden Kugelmahlung des Holzes, der zu Reaktionen im Lignin

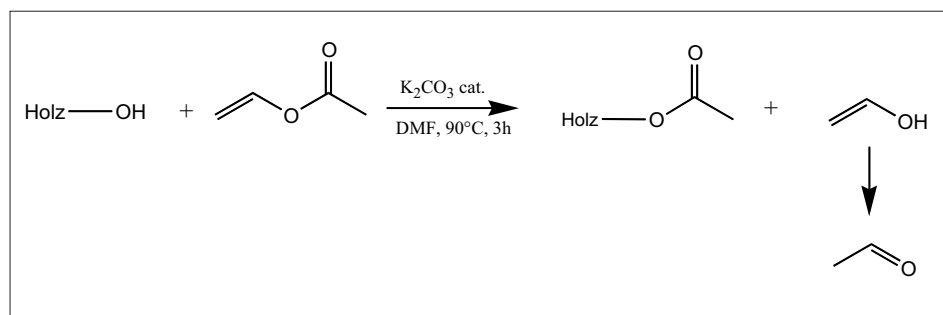


Abb. 10. Acetylierung von Holz mit Umesterung mit Vinylacetat.

führt, die Ausbeuteverluste während der mehrstufigen Isolierung und chemische Veränderungen. Neuere Methoden wie Dissolved Wood Lignin (DWL)⁷⁹⁾ und insbesondere Enzymatic Mild Hydrolysis Lignin (EMAL)⁸⁰⁾ versprechen eine etwas bessere Annäherung an die native Ligninstruktur, haben aber auch noch Verbesserungspotenzial.

Das Auflösen von gemahlenem Holz in DMSO oder ILs mit anschließender Charakterisierung im NMR ist eine Methode, die noch in den Kinderschuhen steckt. Sie könnte aber nicht nur das Ligninisolierungsproblem lösen, sondern auch die Nachteile der etablierten Ligninanalytik. Diese basiert Gutteils auf mehrstufigen Abbaumethoden. Hierbei kommt es zu solchen Ausbeuteverlusten, dass es fraglich ist, ob das, was letztendlich analysiert wird repräsentativ für das Lignin oder die Ligninfraktion ist, von der man ausgegangen war. Ein weiterer Nachteil ist, dass oft überhaupt nur ein Teil des Lignins mit der gewählten Methode analysiert werden kann. So sprechen auf die Kaliumpermanganatoxidation nur Ligninbausteine mit freien phenolischen OH-Gruppen an. NMR-Spektroskopie wird hier schon seit geraumer Zeit als Alternative aufgebaut und weiterentwickelt wie die NMR-Da-

tenbank von Ligninmodellen von Ralph et. al.⁸¹⁾ und die ³¹P-NMR-Arbeiten von Argyropoulos.⁸²⁾

Holzchemie: ionische Flüssigkeiten

◆ Die erste publizierte ionische Flüssigkeit (ILs) für Zellulose war 1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid (Abbildung 11, [AMIM]Cl).⁸³⁾ Allerdings sind die meisten ILs mit spärlichen Halogenanionen für den großtechnischen Einsatz korrosiv, haben Schmelzpunkte über Raumtemperatur und bilden oft hochviskose Lösungen.⁸⁴⁾ Notwendig sind ILs, die Zellulose und verwandte Materialien unter milden Bedingungen lösen und niedrigviskose Lösungen ergeben. Ersetzt man in 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ([BMIM]Cl) das Chlorid durch Formiat, lässt sich 10%ige Zellulose statt bei 85 °C bei 35 °C lösen.⁸⁵⁾ Allerdings sind IL-carboxylate nicht besonders thermostabil. Hier sollen ILs mit Alkylphosphat oder Alkylphosphit helfen.⁸⁶⁾

Da ILs temperatur- und chemostabiler und vor allem weniger empfindlich gegenüber metallischen Verunreinigungen sind als das in der Regeneratfaserherstellung verwendete N-Methylmorpholin-N-oxid (Abbildung 11, NMMO), werden sie

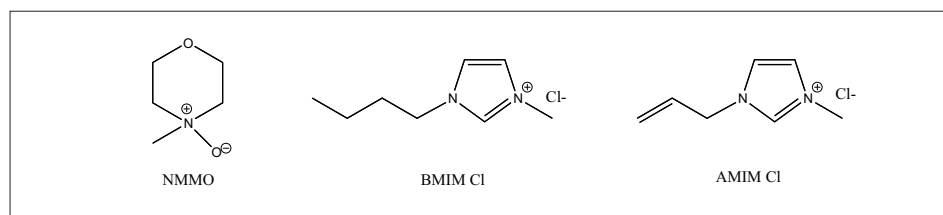


Abb. 11. Strukturen von NMMO (N-Methylmorpholin-N-oxid), Allyl-3-methylimidazoliumchlorid (AMIM Cl) und BMIM Cl (1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid).

als Alternativen untersucht. Ein ökonomisches Rückgewinnungskonzept gibt es allerdings nicht. Wünschenswert wären zudem selektive Lösungsmittel für die Hauptkomponenten des Holzes (Zellulose, Hemizellulose und Lignin), erzielbar durch Kombination von Kation und Anion der ILs.

Holzaufschluss

◆ Den Holzaufschluss mit ILs hat das Pilotprojekt „Lignocellulose-Bioraffinerie“ untersucht.⁸⁷⁾ Basierend auf Literaturdaten wurden [EMIM]Acetat, [EMIM]Cl, 3-Dimethylimidazolium-dimethylphosphat und AMIM als Aufschlussmedien mit verschiedenen Wärmeeintragsarten (Ölbad, Mikrowelle oder Ultraschall) im Labormaßstab getestet. Allerdings sind die Kosten für die ILs für den Holzaufschluss derzeit noch zu hoch.

Kommerziell am weitesten verbreitet ist der Kraftprozess zur Zellstoffherstellung. Für die Herstellung von Chemiezellstoff hat aber noch der Sulfatprozess die Nase vorn.

Chemiezellstoff ist die Basis von Zellulosederivaten (Ether und Ester) und -regeneraten (Fasern und Filme). Im Rahmen der weltweiten Bioraffinerieaktivitäten rücken allerdings auch wieder die Holzaufschlüsse mit organischen Aufschlusschemikalien in den Vordergrund. Insbesondere die Treibstoffethanolherstellung lässt sich erst dann wirtschaftlich betreiben, wenn zumindest alle drei Hauptkomponenten des Holzes verwertet werden können. Der Vorteil dieser Verfahren ist, dass schwefelfreies Lignin anfällt, das in verschiedensten Anwendungen zum Einsatz kommen kann.

Aber auch bei den konventionellen Zellstoffherstellungsverfahren steht die Nutzung aller Holzkomponenten im Vordergrund. Bei der Papierzellstoffproduktion nach dem Kraftprozess ist vor allem die Vergasung von Schwarzlauge ein Thema, ein Nebenprodukt der Zellstoffherzeugung, das Lignin, Holzabbau-Produkte und Aufschlusschemika-

lien enthält. Bei der Chemiezellstoffherstellung ist beim Sulfatverfahren die Nebenproduktverwertung von Essigsäure, Furfural, Xylose, Lignosulfonaten, Vanillin usw. etabliert, der Vorhydrolyse-Kraftprozess erfordert aber Verfahrensmodifikationen für eine gute Nebenproduktausbeute. Untersucht werden in diesem Zusammenhang alkalische Vor- und Nachbehandlungen zu einer weitgehend selektiven Isolierung der Hemizellulosen. Diese können mit Ultrafiltration aus der Natronlauge entfernt und stofflich verwertet werden, während die nun hemizellulosenarme Natronlauge wieder im Kochprozess eingesetzt wird. Alternativ kann die hemizellulosenreiche Natronlauge aber auch in eine angeschlossene Produktionslinie für Papierzellstoff gefahren werden, wo sie zu besserer Ausbeute und besseren Zellstoffeigenschaften beiträgt.⁸⁸⁾

Hedda Weber, Linz

Literatur

- 1) www.uhde.eu/cgi-bin/byteserver.pl/archive/upload/uhde_brochures_pdf_en_12.00.pdf; vom 29.10.2009.
- 2) Qu Ling, Teng Jiawei, Wang Yangdong, Liu Su, Li Yanan, DGMK-Tagungsberichte 2009–2, ISBN 978–3–936418–93–4, 19.
- 3) Chemical Week 23.2.2009, 16.
- 4) M. Tarmasso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4410501, October 18, 1983
- 5) www.chemie.de/news/d/85239, vom 28.10.2009.
- 6) www.process.vogel.de/anlagen_apparatebau/engineering_dienstleistung/articles/141114 vom 28.10.2009.
- 7) S. Paresher, M. Rueter, B. Zhou, US Patent 7045481, May 16, 2006.
- 8) www.peroxygen-chemicals.com/pdf/elements17_deu.pdf vom 28.10.2009.
- 9) www.chemie.de/news/d/pdf/news_chemie.de_58354.pdf vom 29.10.2009.
- 10) www.basf.com/group/pressemitteilung/P-09–154, vom 29.10.2009.
- 11) J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, M. Haruta, Angew. Chem. 2009, 121, 8002.
- 12) R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, Angew. Chem. 2009, 21, 7042.
- 13) M. Kleinert, T. Barth, Chem. Eng. Technol. 2008, 31, 736.
- 14) P. de Wild, R. van der Laan, A. Klokhorst, E. Heeres, Environ. Prog. Sustainable Energy, 2008, 28, 461.
- 15) J. B. Binder, R. T. Raines, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1979.
- 16) S. Hu, Z. Zhang, B. Han, H. Fan, W. Li, J. Song, Y. Xie, Green Chem. 2008, 10, 1280.
- 17) E. Tarrnin, I. S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen, C. H. Christensen, ChemSusChem, 2008, 75.
- 18) E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. Gärtner, J. A. Dumesic, Science, 2008, 322, 417.
- 19) R. M. West, E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, Catal. Today, 2009, 147, 115.
- 20) www.axens.net/upload/news/fichier/chemical_engineering.pdf vom 30.10.2009.
- 21) O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, DGMK Tagungsbericht – „Future Feedstocks for Fuels and Chemicals“, 2008, 19.

Frank Rößner promovierte und habilitierte nach dem Chemiestudium in Woronesh/Sowjetunion an der Universität Leipzig. Anschließend arbeitete er in der Forschungsabteilung von Hoechst. Seit 1996 ist er Professor für Technische Chemie in Oldenburg. Arbeitsschwerpunkt ist die Entwicklung heterogener Katalysatoren für nachwachsende Rohstoffe und chemische Zwischenprodukte. frank.roessner@uni-oldenburg.de.



Yvonne Traa studierte Chemie an der Universität Stuttgart, wo sie 1999 im Fachgebiet Technische Chemie promovierte. Auslandsaufenthalte absolvierte sie an der University of Cape Town, an der Cardiff University und am Worcester Polytechnic Institute. 2008 habilitierte sie sich in Technischer Chemie an der Universität Stuttgart. Seit 2008 ist sie Herausgeberin der Zeitschrift „Microporous and Mesoporous Materials“. yvonne.traa@itc.uni-stuttgart.de.



Marco Oldiges studierte Chemie in Bonn und promovierte 2004 im Forschungszentrum Jülich. Seitdem leitet er die Arbeitsgruppe Bioprozesse und Bioanalytik (vormals Fermentationstechnik). Im Jahr 2007 erhielt er den Hochschullehrernachwuchspreis der Dechema. Hauptarbeitsgebiete sind die Metabolom- und ¹³C-Stoffflussanalyse als Werkzeuge für eine effiziente Bioprozessentwicklung. m.oldiges@fz-juelich.de.



Hedda Weber arbeitete nach dem Studium der Technischen Chemie und anschließender Promotion in bioorganischer Chemie (TU Graz) als Postdoc an der McGill University in Montreal und dann als Senior Postdoc an der TU Graz. Seit 2001 arbeitet sie für das Kompetenzzentrum Holz als Bereichsleiterin für Holz- und Zellulosechemie. h.weber@kplus-wood.at.



- 22) S. Mikkonen, *Hydrocarbon Processing*, 2008, 63.
- 23) B. M. Bell, J. R. Briggs, R. M. Campbell, S. M. Chambers, P. D. Gaarenstroom, J. G. Hippler, B. D. Hook, K. Kearns, J. M. Kenney, W. J. Kruper, D. J. Schreck, C. N. Theriault, C. P. Wolfe, *Clean*, 2008, 36, 657.
- 24) J. Riedel, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, F. Roessner, P. Adryan, *Offenlegungsschrift DE 102008015756*, 08.10.2009.
- 25) J. Choi, H.-K. Jeong, M. A. Snyder, J. A. Stoecker, R. I. Masel, M. Tsapatsis, *Science*, 2009, 325, 590.
- 26) E. V. Perez, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, I. H. Musselman, *J. Membr. Sci.*, 2009, 328, 165.
- 27) A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64, 3448.
- 28) K. Akamatsu, Y. Ohta, T. Sugawara, N. Kanno, K. Tonokura, T. Hattori, S. Nakao, *J. Membr. Sci.*, 2009, 330, 1.
- 29) H. Voß, A. Diefenbacher, G. Schuch, H. Richter, I. Voigt, M. Noack, J. Caro, *J. Membr. Sci.*, 2009, 329, 11.
- 30) N. Pomerantz, Y. H. Ma, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 4030.
- 31) J. Fischer, C. Liebner, H. Hieronymus, E. Klemm, *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64, 2951.
- 32) Q.-A. Wang, J.-X. Wang, W. Yu, L. Shao, G.-Z. Chen, J.-F. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 5004.
- 33) Y. Pan, J. Yao, L. Zhang, J. Ju, H. Wang, N. Xu, *Chem. Eng. Technol.*, 2009, 32, 732.
- 34) K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2009, 304, 77.
- 35) H. Vuori, R. J. Silvennoinen, M. Lindblad, H. Österholm, A. O. I. Krause, *Catal. Lett.*, 2009, 131, 7.
- 36) R. Gounder, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1958.
- 37) L. Bai, Y. Zhou, Y. Zhang, H. Liu, M. Tang, *Catal. Lett.*, 2009, 129, 449.
- 38) M. P. Lobera, C. Téllez, J. Herguido, M. Menéndez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 6573.
- 39) M. Balakrishnan, V. S. Batra, J. S. J. Hargreaves, A. Monaghan, I. D. Pulford, J. L. Rico, S. Sushil, *Green Chem.*, 2009, 11, 42.
- 40) K. Koyano, T. Takanohashi, I. Saito, *Energy & Fuels*, 2009, 23, 3652.
- 41) B. N. Kuznetsov, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, 34, 7057.
- 42) Z. Wang, H. Shui, Y. Zhu, J. Gao, *Fuel*, 2009, 88, 885.
- 43) N. Escalona, C. Medina, R. García, P. Reyes, *Catal. Today*, 2009, 143, 76.
- 44) C. Cao, J. Hu, S. Li, W. Wilcox, Y. Wang, *Catal. Today*, 2009, 140, 149.
- 45) J. P. den Breejen, P. B. Radstake, G. L. Bezeemer, J. H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 7197.
- 46) J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem.*, 2009, 121, 2603.
- 47) E. Schwab, A. Weck, J. Steiner, K. Bay, in: *DGMK-Tagungsbericht 2009–2* (Hrsg.: S. Ernst, R. Buzzone, W. Leitner, J. A. Lercher, J. Lichtscheidl, F. Nees, E. Santacesaria), *DGMK, Hamburg*, 2009, 25.
- 48) H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 8875.
- 49) D. Himsl, D. Wallacher, M. Hartmann, *Angew. Chem.*, 2009, 121, 4710.
- 50) www.dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/PP_wbt_2008.pdf.
- 51) www.europabio.org.
- 52) Leitner W., in *Die Zukunft der Energie* (Hrs.: P. Gruss, F. Schüth), Verlag C.H. Beck, München, 2008, 246.
- 53) Demirbas A., *Energy Conversion and Management*, 2009, 50, 2782.
- 54) A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney et al. *Science*, 2006, 311, 484.
- 55) www.europabio.org/articles/cologne_per.pdf.
- 56) I. D. Pimente, A. Marklein, M. A. Toth, M. N. Karpoff, G. S. Paul et al. *Human Ecology*, 2009, 37, 1.
- 57) D. Kennedy, *Science*, 2007, 316, 515.
- 58) D. Tilman, R. Socolow, J. A. Foley, J. Hill, E. Larson et al. *Science*, 2009, 325, 270.
- 59) H. Michel, in *Die Zukunft der Energie* (Hrs.: P. Gruss, F. Schüth), Verlag C.H. Beck, München, 2008, 71.
- 60) R. Schlögl, F. Schüth, in *Die Zukunft der Energie* (Hrs.: P. Gruss, F. Schüth), Verlag C.H. Beck, München, 2008, 246.
- 61) R. Takors, B. Bathe, M. Rieping, S. Hans, R. Kelle, K. Huthmacher, *J. Biotech.*, 2007, 129, 181.
- 62) M. Voelkert, O. Zelder, B. Ernst, W. K. Jeong, *Patent application WO 2009092793(A2)*, *Method for fermentatively producing 1,5-diaminopentane*.
- 63) Z. G. Qian, X. X. Xia, S. Y. Lee, *Biotechn. Bioeng.*, 2009, 104, 651.
- 64) *Top Value Added Chemicals From Biomass / Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas* (www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf).
- 65) J. H. Park, S. Y. Lee, *Current Opinion Biotechn.*, 2008, 19, 454.
- 66) J. H. Park, S. Y. Lee, T. Y. Kim, H. U. Kim, *Trends Biotechn.*, 2008, 26, 404.
- 67) J. I. Betts, F. Baganz, *Microbial Cell Factories*, 2006, 5.
- 68) M. Funke, S. Diederichs, F. Kesy, C. Müller, J. Buchs, *Biotechn. Bioeng.*, 2009, 103, 1118.
- 69) F. Kesy, E. Zang, C. Faulhammer, R. K. Tan, J. Buchs, *Microbial Cell Factories*, 2009, 8.
- 70) R. Huber, D. Ritter, T. Hering, A. K. Hillmer, F. Kesy, C. Müller, L. Wang, J. Buchs, *Microbial Cell Factories*, 2009, 8.
- 71) H. Kortmann, P. Chasanis, L. M. Blank, J. Franzke, E. Y. Kenig, A. Schmid, *Lab on a Chip*, 2009, 9, 576.
- 72) C. A. S. Hill, S. F. Curling, J. H. Kwon, V. Marty, *Holzforchung*, 2009, 63, 619.
- 73) M. Jebrane, G. Sèbe, *Holzforchung*, 2007, 61, 143.
- 74) J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Holzforchung*, 2009, 63, 627.
- 75) G. Zuckerstätter, G. Schild, P. Wollboldt, T. Röder, H. K. Weber, H. Sixta, *Lenzinger Berichte*, 2009, 87, 38.
- 76) M. Leschinsky, H. Sixta, R. Patt, *Bioresour. Res.*, 2009, 4, 687.
- 77) A. Björkman, Sven. Papperstidn., 1956, 59, 477.
- 78) H. Chang, E. Cowling, W. Brown, *Holzforchung*, 1975, 29, 153.
- 79) M. Fasching, P. Schroeder, R. P. Wollboldt, H. K. Weber, H. Sixta, *Holzforchung*, 2008, 62, 15.
- 80) L. Zoia, M. Orlandi, D. S. Argyropoulos, *J. Agricult. Food Chem.*, 2008, 56, 10115.
- 81) S. A. Ralph, J. Ralph, L. L. Landucci, *NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds*. November 2004. <http://ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=10491>.
- 82) *Advances in Lignocellulosics Characterization*, (Hrsg. Argyropoulos, D.S.) Tappi Press, Atlanta, 1999 und neuer.
- 83) S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, G. Wu, *Green Chem.*, 2006, 8, 325.
- 84) F. Hermanutz, F. Meister, E. Uerdingen, *Chem. Fibers Int.*, 2006, 6, 342.
- 85) Y. Fukaya, A. Sugimoto, H. Ohno, *Biomacromolecules*, 2006, 7, 3295.
- 86) Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno, *Green Chem.*, 2008, 10, 44.
- 87) J. Michels, Pilotprojekt „Lignocellulose-Bioraffinerie“, *Schlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben* (FKZ: 22027405, 22014106, 22014206, 22014306, 22014406, 22001307) erhältlich unter www.nachwachsenderohstoffe.de.
- 88) H. Sixta, G. Schild, *Lenzinger Berichte*, 2009, 87, 26.

