

Technische Chemie 2011

Molekulare Modellierung hilft in der Verfahrensentwicklung. Produktionsprozesse nutzen ionische Flüssigkeiten bereits wie selbstverständlich; neuer sind sie in Solarzellen. Die industrielle Biotechnik bleibt einer der Trends in der chemischen Industrie.

Simulation von Stoffdaten

◆ Die Vorhersage von Reinstoffdaten und des thermodynamischen Verhaltens von Mehrstoffgemischen gehört zu den Grundlagen der Verfahrensentwicklung im industriellen Alltag.¹⁾ Bei der Simulation von Stoffdaten kommen bislang überwiegend phänomenologische Methoden zum Einsatz, deren Verwendung oft Grenzen gesetzt sind. Ein Ausweg könnte molekulare Modellierung (molecular modelling) sein. Sie beschreibt die Wechselwirkungen auf molekularer Ebene; phänomenologische Modelle beruhen häufig auf Exzess-Enthalpien oder thermodynamischen Zustandsgleichungen und verwenden makroskopisch messbare Eigenschaften. Aus der Beschreibung der molekularen Wechselwirkungen lassen sich auch makroskopische Stoffeigenschaften wie Dampfdrücke, Dichten, Viskositäten etc. ableiten.

Um praktikable Rechenzeiten zu erzielen, greifen molekulare Modellrechnungen auf vereinfachte semiempirische Potenzialmodelle zurück, bei denen zumeist das Lennard-Jones-Potenzial die repulsiven und dispersiven Anteile der zwischenmolekularen Wechselwirkungen beschreibt.^{2,3)} Für die semiempirischen Modelle ist eine Parametrisierung und Optimierung des Molekülmodells notwendig. Dafür kombiniert man messbare

Größen mit quantenmechanischen Ab-initio-Rechnungen, welche die Molekülgeometrien liefern.⁴⁾ Idealerweise sollte die Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften durch Kombination von Quantenchemie und statistischer Mechanik fast ohne makroskopische Messgrößen und damit mit lediglich geringem experimentellem Aufwand möglich sein.⁵⁾

Beispielsweise ließen sich durch molekulare Simulation die Stoffdaten von Cyclohexanol (Abbildung 1) ermitteln. Zur Optimierung des Modells reichten Verdampfungsenthalpie, Dampfdruck und Siededichte als makroskopische Größen.⁶⁾

Ebenso kann molekulare Modellierung zum Teil das Verhalten komplexer und großer Moleküle vorhersagen. Gute Resultate ergab beispielsweise die qualitative Vorhersage des Quellverhaltens von Hydrogelen in Abhängigkeit von

deren Struktur (Art und Menge des Quervernetzers), Temperatur und Salzkonzentration.^{7,8)}

Aufbauend auf ersten Programmen zur molekularen Modellierung könnte bei intensiver Weiterentwicklung und vereinfachter Bedienung in absehbarer Zeit ein Standardwerkzeug entstehen, das sich in der Verfahrensentwicklung bei chemischen Produktionsprozessen etabliert.⁹⁾

Bei der Vorhersage von Stoffdaten sind die Löslichkeit und das daraus resultierende Kristallisationsverhalten bei der industriellen Verfahrensentwicklung wichtig.¹⁰⁾ Für die technische Kristallisation spielen die Vorhersage von Löslichkeiten, Phasengleichgewichten und Kristallisationskinetik durch molekulare Modellierung eine zentrale Rolle.¹¹⁾

Die industrielle Gewinnung von Feststoffprodukten benötigt idealerweise ein Lösemittel, in dem die

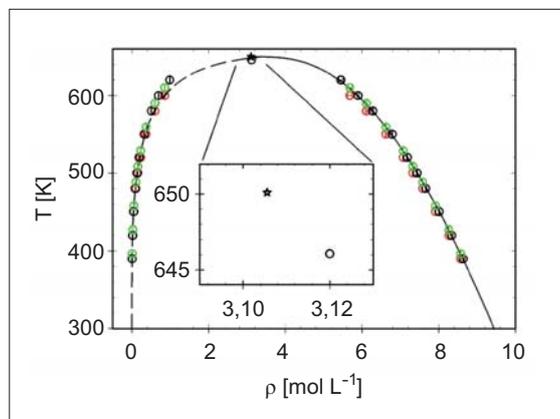


Abb. 1. Sättigungsdampfdrucke von Cyclohexanol: Die Kreise entsprechen der Evolution des Berechnungsmodells, vergrößert im Ausschnitt ist der experimentell kritische Punkt als Stern und der aus dem Modell bestimmte kritischen Punkt als Kreis zu sehen.⁵⁾

◆ Glossar

- COSMO-RS: Conductor like Screening Model for Realistic Solvents
- COSMO-SAC: Conductor like Screening Models for segment activity coefficient
- NRTL-SAC: Nonrandom Two-Liquid Segment Activity Coefficient
- UNIFAC: Universal Functional Activity Coefficient
- PC-SAFT: Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory

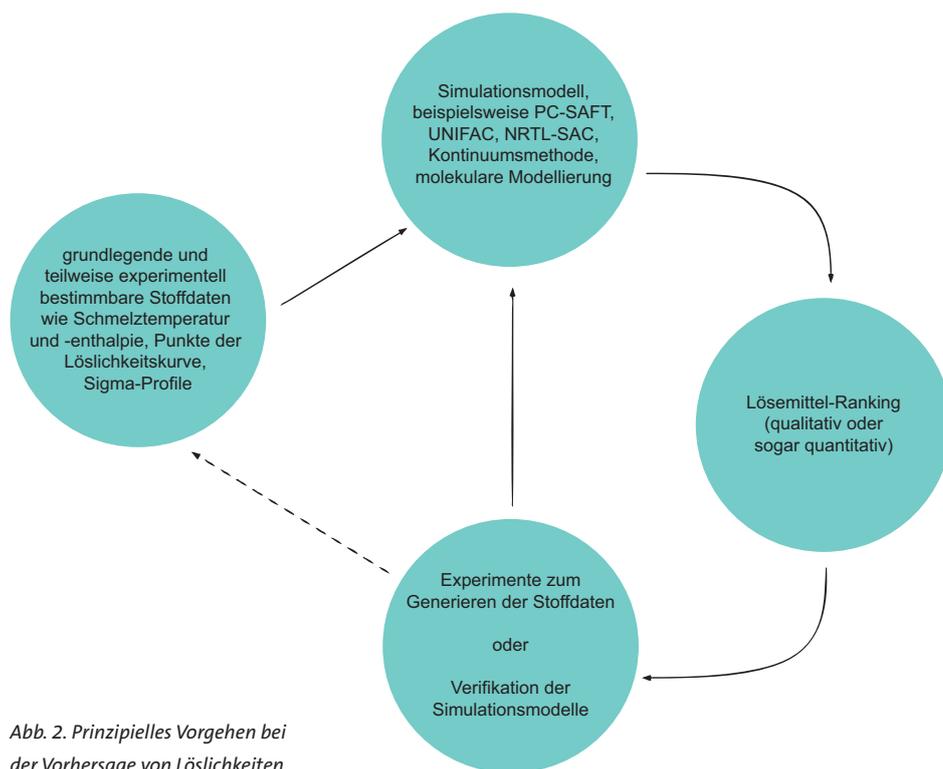


Abb. 2. Prinzipielles Vorgehen bei der Vorhersage von Löslichkeiten.

chemische Reaktion gute Ausbeuten liefern und das bei der Produktabtrennung hohe Kristallisationsausbeute und Reinheit ermöglicht.^{12,13)} Vermutlich wird das Identifizieren des Lösemittels für die beste chemische Ausbeute auf absehbare Zeit durch Literaturvergleiche sowie die Intuition des Chemikers und damit durch experimentelle Vergleiche bestimmt.

Um zumindest für die Kristallisation und Produktreinigung möglichst effizient, also schnell und kostengünstig, Verfahren zu entwi-

ckeln, ist es wichtig, das ideale Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit möglichst wenigen Experimenten zu finden. Der fast immer notwendige Kompromiss muss sowohl die maximale Reaktionsausbeute als auch Verfahrensschritte zur Aufarbeitung und Rückgewinnung des Lösemittels oder Lösemittelgemisches berücksichtigen. Das prinzipielle Vorgehen zur Simulation von Löslichkeiten zeigt Abbildung 2.

Die Auswahl eines Vorhersagemodells hängt unter anderem da-

von ab, wie viele experimentelle Daten zur Verfügung stehen oder vorab generiert werden sollen, und von der angestrebten Vorhersagequalität. Bei der quantenchemischen Kontinuumsmethode mit COSMO-RS oder COSMO-SAC genügt bereits die Molekülstruktur, ohne zusätzliche experimentelle Daten, um die Löslichkeit qualitativ vorherzusagen.¹⁴⁾ Nimmt man zusätzlich Schmelzpunkt, Schmelzenthalpie oder einen Punkt der Löslichkeitskurve in einem beliebigen Lösemittel hinzu, erhält man eine quantitative Vorhersage des Löslichkeitsverhaltens eines Feststoffs in verschiedenen Lösemitteln. Die Berechnung der dazu notwendigen Sigma-Profile hängt oft ab von der Methode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung und kann demnach zu Abweichungen führen.

Thermodynamisch basierte Modelle wie NRTL-SAC und UNIFAC werden ebenfalls zur Löslichkeitsvorhersage eingesetzt. Dafür sind wenige experimentelle Löslichkeitspunkte in einem reinen Lösemittel oder einzelnen Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösemitteln notwendig.^{15,16)} Mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung ergaben sich viel versprechende Resultate bei der Vorhersage von Stofflöslichkeiten in reinen Lösemitteln und in Lösemittelgemischen (Abbildung 3).¹⁷⁾

Quantenmechanische Abschätzungen reduzieren wohl künftig

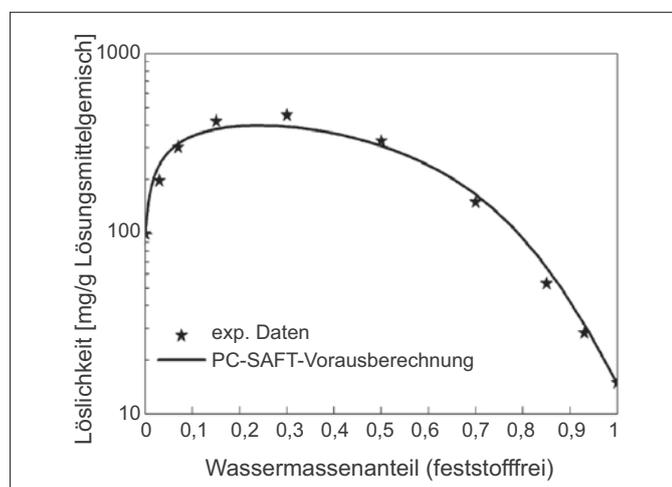


Abb. 3. Löslichkeitsvorhersage von Paracetamol bei 25°C in einem Wasser/Aceton-Gemisch bei 25°C mittels PC-SAFT im Vergleich zu den experimentellen Daten.¹⁷⁾

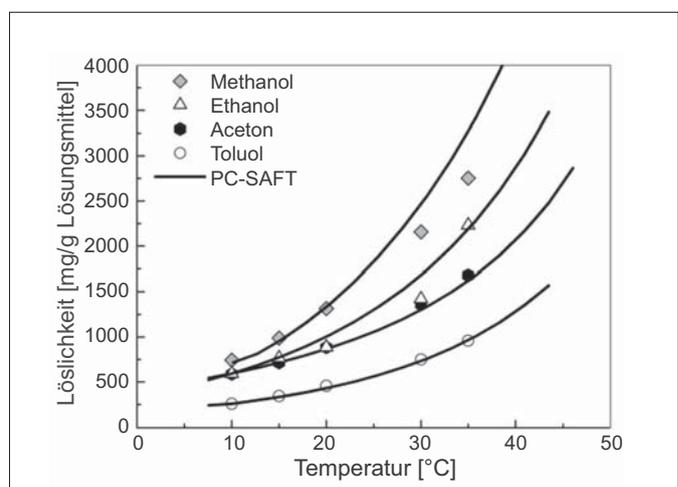


Abb. 4. Vergleich der Löslichkeitsvorhersage von Ibuprofen bei 10°C in verschiedenen Lösemitteln mittels PC-SAFT im Vergleich zu den experimentellen Daten.¹⁷⁾

die Zahl der notwendigen und aus Experimenten resultierenden PC-SAFT-Parameter.¹⁸⁾ Dies war bislang allerdings nur erfolgreich für die Vorhersage von Reinstoffparametern für Feststoffe mit C-, H- und O-Atomen sowie ohne Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen, d. h. Wasser als Lösemittel scheidet aus.¹⁹⁾ Vom Feststoff benötigte man dabei lediglich dessen Molekülstruktur und einen Löslichkeitspunkt im reinen Lösemittel. Abbildung 4 zeigt die dadurch erhaltene Löslichkeitsvorhersage von Ibuprofen in Lösemitteln.

Auch für die Kristallisation gilt, dass die Industrie einen hohen Bedarf an Vorhersagemethoden hat, um die Verfahrensentwicklung effizienter zu gestalten. Sind die notwendigen Stoffdaten vorhanden, lässt sich das Löslichkeitsverhalten zumindest qualitativ vorhersagen und damit in verschiedenen Lösemitteln vergleichen. Für quantitative Vorhersagen sind weitere experimentelle Messungen notwendig.

Aktuell werden mehrere Modelle gleichzeitig angewendet und die Resultate miteinander verglichen. Hier wünscht sich die Industrie eine weitere Reduktion bei gesteigerter Zuverlässigkeit und Robustheit der Simulationsmodelle. Das Optimum wären verlässliche Vorhersagen der Löslichkeit ohne experimentellen Input für jegliche Feststoffmoleküle, basierend auf lediglich einem Simulationsmodell.

Ionische Flüssigkeiten

◆ Ionische Flüssigkeiten werden in Produktionsprozessen eingesetzt, und es gibt vielzählige Möglichkeiten, bei denen mit ionischen Flüssigkeiten eine Prozessintensivierung denkbar wäre.²⁰⁾

Eine weitere Anwendung sind ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte in Farbstoffsolarzellen (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC, Abbildung 5, S. 522). Sonnenenergie könnte ein wichtiger Bestandteil

der zukünftigen Energieversorgung sein. Kommerziell erhältliche siliciumbasierte Module erreichen teilweise Wirkungsgrade von über 20%. Hier könnten organische Solarzellen, die zum Beispiel auf Folien aufgedampft werden, die Produktionskosten senken und den Wirkungsgrad steigern (bisher 5–12%). Ebenfalls erwartet man von den organischen Solarzellen

eine bessere Ökobilanz bei der Herstellung.

Durch die Photosynthese inspiriert ist die Idee einer nicht-siliciumbasierten Solarzelle aus nanokristallinen oxidischen Halbleiterpartikeln.^{21,22)} Bei siliciumbasierten Solarzellen ist der Halbleiter sowohl für Lichtabsorption als auch für Ladungstransport zuständig. Dagegen werden bei Farbstoffsolar-

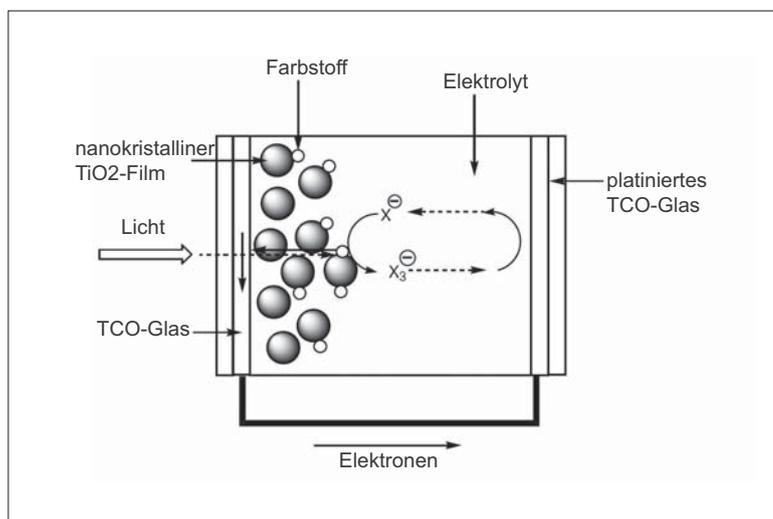


Abb. 5. Aufbau einer Dye Sensitized Solar Cell (DSSC).

zellen diese Funktionen getrennt: Ein Farbstoffkomplex mit einem Übergangsmetall, der mit der Oberfläche eines Halbleiters verknüpft ist, absorbiert das Licht, wird also durch Sonnenstrahlung angeregt. Die Ladungstrennung findet an der Kontaktfläche des Farbstoffkomplexes mit dem Halbleiter statt; die Ladungen werden durch einen Elektrolyten an ein Redoxpaar weitertransportiert. Das Redoxpaar generiert dann den Elektronen- und nutzbaren Stromfluss an einer Platinelektrode.

Titandioxid hat sich als Halbleitermaterial etabliert und neben dem Farbstoffkomplex und dem Redoxpaar ist auch der Elektrolyt entscheidend. In früheren Entwicklungsstadien dienten hauptsächlich organische Lösemittel wie Nitrile und cyclische Carbonate als Elektrolyte.²³⁾ Sie hatten den Vorteil niedriger Viskosität und des damit verbundenen höheren Ladungstransports. Allerdings zeigte

sich, dass organische Lösemittel aufgrund ihres hohen Dampfdrucks und der Brennbarkeit auf Dauer nicht in DSSC verwendbar sind, da es dazu einer absolut lösemitteldichten Einkapselung der Zelle bedarf.

Die Anforderungen an den Elektrolyten – nicht flüchtig und niedrig viskos – führten zu ionischen Flüssigkeiten.^{24,25)} Diese erfüllen zwar diese Eigenschaften, sind jedoch speziell bei Verwendung der DSSC im Freien noch nicht langzeitstabil. Nicht nur ionische Flüssigkeiten bereiten aufgrund des hohen ultravioletten Lichtanteils Schwierigkeiten: Längere UV-Einstrahlung kann zu unvorteilhaften Wechselwirkungen der Elektrolyten mit dem Farbstoffkomplex führen.

Frühere DSSC enthielten maximal eine ionische Flüssigkeit als Elektrolyt, wobei sich tetracyanoboratbasierte als am besten geeignet erwiesen.²⁶⁾ Die hohen Herstellkosten und die potenzielle Toxizität könnten allerdings eine breite Anwendung des Tetracyanoborats nicht nur bei DSSC verhindern.²⁷⁾ Daneben wurden weitere niedrigviskose ionische Flüssigkeiten als Elektrolyte getestet.²⁸⁾ Allerdings sind sie entweder zu viskos, oder die Effizienz der Solarzelle nimmt schon wenige Stunden nach Bestrahlung mit Sonnenlicht ab, was meist auf eine Degenerierung des Farbstoffkomplexes

hindeutet. Neuere Ansätze verwenden daher Mischungen mehrerer ionischer Flüssigkeiten. Dadurch lassen sich die Viskosität senken, der Ladungstransport erhöhen und damit der Wirkungsgrad steigern. So scheinen aktuell bei DSSC Wirkungsgrade von über 10% möglich.²⁹⁾ Dafür wurden viele Mischungen ionischer Flüssigkeiten getestet. Dennoch scheint ihre Anwendung in DSSC immer noch eingeschränkt zu sein.^{30,31)}

Kommerziell erhältlich sind Dünnschichtmodule, die kleine Mengen Silicium enthalten. In Konkurrenz zu den DSSC stehen polymer- oder oligomerbasierte organische Solarzellen [Nachr. Chem. 2012, 60, 340]. Im Vergleich zu DSSC haben diese den Vorteil, dass sie einfacher aufgebaut sind: kein Farbstoff, kein Übergangsmetall. Der Dresdner Photovoltaikanbieter Heliatek will im zweiten Halbjahr 2012 erste Produkte basierend auf oligomeren organischen Solarzellen anbieten.³²⁾ Der Vorteil von DSSC gegenüber diesen ist aber nach wie vor der höhere Wirkungsgrad. Die ersten kommerziellen DSSC für Anwendungen im Innenbereich sind seit Ende des Jahres 2011 erhältlich und liefern sogar höhere Wirkungsgrade als siliciumbasierte Dünnschichtmodule.³³⁾

Es ist anzunehmen, dass künftige Forschungen zu DSSC neue Farbstoffkomplexe (eventuell sogar übergangsmetallfreie), neue Elektrolyte, neue Redoxpaare und neue Kathodenmaterialien hervorbringen.^{34,35,36)} Ob und in welcher Anwendung sich das organische Solarzellenkonzept (oligomer- und polymerbasierte oder DSSC) durchsetzen wird, ist nicht vorherzusagen, wird sich aber in naher Zukunft am Markt zeigen.

Lothar Ott



Abb. 6. Kommerziell erhältliche Dünnschichtsolarzellen, auf einem Parkplatzdach angebracht.

(Foto: Konarka)

ACHEMA 2012
Frankfurt am Main
18 – 22 Juni 2012

Literatur

- 1) E. Hendriks, G. M. Kontogeorgis, R. Dohrn et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 11131–11141.
- 2) J. Stoll, J. Vrabec, H. Hasse, *J. Physical Chem. B* 2001, 105, 12126–12133.
- 3) J. Stoll, J. Vrabec, H. Hasse, J. Fischer, *Fluid Phase Equilibria* 2001, 179, 339–362.
- 4) M. Hülsmann, J. Vrabec, A. Maaß, D. Reith, *Computer Physics Commun.* 2010, 181, 887–905.
- 5) G. Guevara-Carrion, H. Hasse, J. Vrabec, *Topics in Current Chem.* 2012, 307, 201–250.
- 6) T. Merker, J. Vrabec, H. Hasse, *Soft Mater.* 2012, 10, 3–24.
- 7) J. Walter, T. Merker, M. Horsch, J. Vrabec, H. Hasse, *Physics* 2010, 1–16, arXiv: 1005.4202v1 [physics.comp-ph].
- 8) J. Walter, V. Ermatchkov, J. Vrabec, H. Hasse, *Fluid Phase Equilibria* 2010, 296, 164–172.
- 9) S. Deublein, B. Eckl, J. Stoll et al. *Computer Physics Commun.* 2011, 182, 2350–2367.
- 10) F. L. Nordström, A. C. Rasmuson, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2009, 36, 330–344.
- 11) H. Lorenz, J. Ulrich, *Chemie Ingenieur Technik* 2011, 83, 2089–2092.
- 12) R. Gani, C. Jiménez-González, A. ten Kate, *Chemical Engineering* 2006, 30–43.
- 13) H. Modarresi, E. Conte, J. Abildskov, R. Gani, P. Crafts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 5751–5757.
- 14) M. Durand, V. Molinier, W. Kunz, J.-M. Aubry, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 5155–5164.
- 15) A. Diedrichs, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* 2011, 309, 36–52.
- 16) B. Bouillot, S. Teychené, B. Biscans, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 1757–1769.
- 17) F. Ruether, G. Sadowski, *Chemie Ingenieur Technik* 2011, 83, 496–502.
- 18) N. Van Nhu, M. Singh, K. Leonhard, *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, 5693–5701.
- 19) J. Cassens, F. Ruether, K. Leonhard, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria* 2010, 299, 161–170.
- 20) M. Maase in *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl., Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton, Wiley-VCH Weinheim, 2008.
- 21) B. O'Reagan, M. Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737–740.
- 22) M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, B. O'Reagan, *PCT Application WO9116719*, 1991.
- 23) M. Grätzel, *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2003, 4, 145–153.
- 24) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. Grätzel, *J. Physical Chemistry B* 2003, 107, 13280–13285.
- 25) H. Matsui, K. Okada, N. Tanabe, R. Kawano, M. Watanabe, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 2004, 29, 1017–1020.
- 26) D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7732–7733.
- 27) U. Welz-Biermann, N. Ignatyev, E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *WO2004072089*.
- 28) M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* 2008, 2655–2666.
- 29) A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao et al. *Science* 2011, 334, 629–634.
- 30) Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang et al. *Nature Materials* 2008, 7, 626–630.
- 31) S. Ito, S. M. Zakeeruddin, P. Comte et al. *Nature Photonics* 2008, 2, 693–698.
- 32) www.heliatek.com/wp-content/uploads/2011/12/1112122_Pf_Heliatek-CTO-Pfeiffer-gewinnt-Zukunftspreis-des-Bundespraesidenten_DE.pdf
- 33) www.g24i.com/press,g24i-and-skyco-providing-wireless-solar-power-solutions,214.html
- 34) S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 2187–2202.
- 35) M. D. McGehee, *Science* 2011, 334, 607–608.
- 36) L. Kavan, J.-H. Yum, M. Grätzel, *Nano Lett.* 2011, 11, 5501–5506.

Industrielle Biotechnik

◆ Der Biokraftstoffsektor ist in den USA sehr dynamisch. In Europa unterstützt die Politik die Entwicklung der Bioökonomie.¹⁾

Ein prominentes Beispiel für die Marktnachfrage ist der Wettstreit von Pepsico und Coca-Cola um die Grüne Flasche: Am Markt etabliert ist eine Flasche, die am Polyethylen-terephthalat (PET) einen Ethylenanteil aus Bioethanol von 15 Gew.-% enthält [Nachr. Chem. 2012, 60, 333]. Pepsico setzt nun auf Bioterephthalat, um eine Flasche aus 100% nachwachsenden Rohstoffen zu ermöglichen, während Coca-Cola auf den Substituenten Biofurandicarbonsäure ausweicht (Abbildung 7). Die dabei benötigten Mengen sind beträchtlich: Im Jahr 2015 sind wohl über 14 Mio. Tonnen PET für Getränkeflaschen notwendig.

Wichtig sind neue Techniken für immer effizientere Biokatalysatoren. So betreibt Dong Energy in Dänemark eine Pilotanlage für Bioethanol, die Stroh als Substrat verwendet (Jahresproduktion von etwa 6 Mio. Liter Ethanol). Hier soll mit der gleichen Technik bis zum Jahr 2016 eine Großanlage mit bis zu 50 Mio. Litern entstehen. Auf Stroh als Kohlenstoffquelle setzt auch Süd-Chemie, die in Straubing eine Demonstrationsanlage mit einer geplanten Jahresproduktion von 1000 Tonnen für Sunliquid aus Getreidestroh baut.

Alternative C-Quellen

◆ Die Diskussion um die Konkurrenz zwischen Nahrungserzeugung und Herstellung von Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen fördert die Forschung zu alternativen C-Quellen. Eine Alternative ist die Vergasung von Biomasse, die bisher nicht genutzte Biomassebestandteile als C-Quellen zur Verfügung stellt. Das erzeugte Syngas ließe sich dann in anschließender Fischer-Tropsch-Synthese beispielsweise für die Synthese von Biokraftstoffen einsetzen.



Abb. 7. Aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellte Plant Bottle des zum Coca-Cola-Konzern gehörenden Mineralwasserherstellers Apollinaris. (Foto: Coca-Cola)

Auf diese Art gewonnene Biokraftstoffe sind unter dem Namen BtL (Biomass-to-Liquid) bekannt. Das Freiburger Unternehmen Choren plante, die erste Anlage dieser Art in Deutschland in Betrieb zu nehmen.

Einen interessanten Aspekt haben Andreas Pfennig und Mitarbeiter (jetzt TU Graz) auf der Processnet-Jahrestagung in Berlin vorgestellt: Die Herstellung von Syngas aus komplexen Molekülen (Biomasse) mit einer nachfolgenden Synthese von komplexen Molekülen ist bei einer Exergiebetrachtung nachteilig.²⁾ Besser wäre die Fraktionierung der komplexen Moleküle, um eine (Teil-)Erhaltung der Exergie zu gewährleisten. Alternativ wird die Nutzung von Syngas zum Beispiel aus der Stahlindustrie für die biokatalytische Nutzung untersucht. So bearbeitet die Arbeitsgruppe von Stefan Jennewein (Fraunhofer IME, Aachen) Optimierungsmöglichkeiten für Clostridien. Das neuseeländische

Unternehmen Lanzatech zeigte die Herstellung von Ethanol und 2,3-Butandiol mit Clostridien.³⁾ Durch die Fermentationsoptimierung wurden Zeitraumausbeuten von bis zu $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ erreicht, die bei gegebener Stabilität des Ganzzellbiokatalysators eine Kommerzialisierung realistisch erscheinen lassen.⁴⁾

Für das Problem der kurzen Katalysatorstandzeiten zeichnet sich eine Lösung ab: Auf der Dechema-Diskussionstagung „Bioverfahrenstechnik an Grenzflächen“ in Potsdam propagierten mehrere Redner biokatalytisch aktive Biofilme. Zum Beispiel berichtete ein Mitarbeiter aus der Arbeitsgruppe von Katja Bühler (TU Dortmund) über Standzeiten eines Biofilms von deutlich über zwei Monaten für die enantiomerenreine (S)-Styrolepoxidsynthese.⁵⁾ Die vorgeschlagene Skalierung der Laborexperimente in den Großmaßstab orientiert sich dabei an industriell erhältlichen Hohlmodulen.

Vom Nischenprodukt zum Bulk

◆ Die letztgenannten Beispiele zeigen, dass neben Bioethanol auch andere Moleküle nachgefragt werden, die im großen Maßstab hergestellt werden müssen. Dabei ergeben sich neue Herausforderungen an den Ganzzellbiokatalysator, da die Wertschöpfung bei der Synthese gering ist. Ein Projekt führte die Lufthansa auf der Strecke Frankfurt-Hamburg durch: Sie testete die Techniken für Biotreibstoffe, hergestellt aus Camellina-Öl, Jatropha-Öl und tierischen Fetten. Der erfolgreiche Versuch (fast 1200 Flüge) wurde aber nicht verstetigt, da eine gesicherte Biotreibstoffquelle fehlt und der Biotreibstoff drei Mal so teuer wie Kerosin ist. Ein weiteres erfolgreiches Beispiel für ein Bulkprodukt ist Milchsäure aus Mais für Polylaktat wie Ingeo vom amerikanischen Unternehmen Natureworks [Nachr. Chem. 2012, 60, 333].

Neue Beispiele für Bulkchemikalien gibt es in den USA und Brasilien: Brasilien als Standort für die industrielle Biotechnik ist ein Trend,

dem viele Unternehmen durch den Kauf von Bioethanolstandorten folgen. Zum Beispiel stellt die brasilianische Braskem ausgehend von Bioethanol Ethylen für die Polyethylensynthese her.

Für Produkte wie die Grüne Flasche braucht es die entsprechenden Biokatalysatoren. 2,5-Furandicarbonsäure (2,5-FDCA) beschrieb die amerikanische Energiebehörde im Jahr 2002 als eine der viel versprechendsten Plattformchemikalien für die Herstellung von Polymeren. Sie zeigte aber keine effektive Synthese aus nachwachsenden Rohstoffen. Eine Gruppe um Harald Ruijsenaars der niederländischen Forschungsorganisation TNO am Kluyver Center in Delft klärte nun nicht nur den Stoffwechselweg eines Bakteriums auf, das 2,5-FDCA verstoffwechselt,⁶⁾ sondern zeigte auch, dass die involvierten Enzyme für die Herstellung von 2,5-FDCA aus Hydroxymethylfurfural mit einem Ganzzellbiokatalysator einsetzbar sind.⁷⁾ Beindruckend neben den nun möglichen Syntheserouten ist die kurze Zeit, die zwischen der Identifizierung der Enzyme und der Herstellung eines aktiven Ganzzellbiokatalysators lag. Die Idee, weitere am Markt befindliche Polymere durch Bioversionen zu ersetzen, verfolgen auch andere akademische Gruppen und Unternehmen. So zeigten Ladkau et al. die Synthese von Lauro-lactam, dem Ausgangsmaterial von Polyamid 12, mit rekombinanten Bakterien in vivo.⁸⁾

Rationale Stammentwicklung

◆ Die Entwicklungszyklen von der Idee zum effektiven Ganzzellbiokatalysator sind immer noch lang, was die weitere Entwicklung der industriellen Biotechnik verzögert. Ein sich abzeichnender Trend ist die rationale Stammentwicklung. Sie erlaubt es, den Metabolismus eines Ganzzellbiokatalysators und die benötigte Regulation teilweise am Rechner auszulegen.⁹⁾ Dieser Trend wird getrieben durch die Fortschritte in der Bioanalytik (quantitative Omics-Technologien), das Verständ-

nis auf Zellebene (Systembiologie) und die Möglichkeiten der gezielten Manipulation von Zellen (synthetische Biologie).

Zwar können wir heutzutage die Komplexität einer Zelle nicht in ihrer Gesamtheit erfassen, aber wir können durch die modernen Ansätze den Lösungsraum für eine effektive Synthese von Wertstoffen deutlich einschränken. Dabei sind von besonderer Bedeutung die Ausbeute des Produkts, die spezifische Produktionsrate oder die Raum-Zeit-Ausbeute und die zu erreichenden Titer. Die Arbeitsgruppe von Christoph Wittmann von der TU Braunschweig zeigte in einem solchen rationalen Ansatz, wie mit minimalen Eingriffen aus einem Wildtypstamm von *Corynebacterium glutamicum* ein Hochleistungsproduzierer entsteht, der aus Glukose Lysin mit einer Ausbeute von $0,55 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, mit einer Rate von $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ und einem Titer von $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ herstellt.¹⁰⁾ Weitere Arbeiten wandelten einen Lysinproduzierer in einen 1,5-Diaminopentanhersteller,¹¹⁾ was nun die Synthese von Biopolyamiden ermöglicht.

Ein anderes Beispiel ist die Herstellung von Biotensiden mit Hefen oder Bakterien. So ist die Herstellung von Sophorolipiden mit der Hefe *Candida bombicola* kommerzialisiert (z. B. Ecover, Belgien). Das Produkt setzt sich am Fermenterboden als ölige Flüssigkeit ab und erlaubt so eine einfache Produktreinigung. Zur Produktoptimierung wurden Acetyltransferasen in einem Produktionsstamm deletiert, der nun acetylfreies Sophorolipid herstellt.¹²⁾

Im Jahr 2011 wurde eine weitere Biotensidgruppe, die Rhamnolipide, aus Zucker synthetisiert. Dafür wurde ein nicht-pathogener Stamm, *Pseudomonas putida* KT24440, als Wirt am Rechner optimiert. Nach den notwendigen genetischen Veränderungen wie dem Einbringen der Gene für die Rhamnolipidsynthese und dem Ausschalten von Nebenproduktwegen lief die Rhamnolipidsynthese mit nicht wachsenden Zellen mit einer Ausbeute von 32% des theoretisch möglichen Werts.¹³⁾ →

Diese Fortschritte werden die Entwicklung der industriellen Biotechnik beschleunigen. Dabei werden ökonomische wie ökologische Evaluierung während der Stamm- und Prozessentwicklung bedeutender.¹⁴⁾

Lars M. Blank

Literatur

- 1) www.bio-economy.net
- 2) P. Frenzel, S. Fayyaz, R. Hillerbrand, A. Pfennig, *Exergetic evaluation of biobased synthesis pathways, ECCE/Processnet Jahrestagung, Berlin 2011*
- 3) M. Köpke, C. Mihalcea, F. Liew, J. Tizard, *Appl. Environ. Microbiol.* 2011, 77, 5467–75.
- 4) M. Köpke, C. Mihalcea, J. C. Bromley, S. D. Simpson, *Curr. Opin. Biotechnol.* 2011, 22, 320.
- 5) B. Halan, S. Schmid, K. Buehler, *Biotechnol. Bioeng.* 2010, 106, 516.
- 6) F. Koopman, N. Wierckx, J. de Winde, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2010, 107, 4919.
- 7) F. Koopman, N. Wierckx, J. de Winde, *Biore-sour. Technol.* 2010, 101, 6291,
- 8) N. Ladkau, I. Hermann, B. Bühler, A. Schmid, *Adv. Synth. Catal.* 2011, 353, 2501
- 9) C. Vickers, L. Blank, J. Krömer, *Nature Chem. Biol.* 2010, 6, 875.
- 10) J. Becker, O. Zelder, S. Häfner, H. Schröder C. Wittmann, *Metab. Eng.* 2011, 13, 159.
- 11) S. Kind, C. Wittmann, *Appl. Microbiol. Bio-technol.* 2011, 91, 1287.
- 12) K. Saerens, L. Saey, W. Soetaert, *Biotechnol Bioeng.* 2011, 108, 2923.
- 13) A. Wittgens, T. Tiso, T. T. Arndt, P. Wenk et al. *Microb. Cell Fact.* 2011, 17, 80.
- 14) D. Kuhn, L. Blank, A. Schmid, B. Bühle et al., *Eng. Life Sci.* 2010, 10, 384.

Rohstoffwandel

◆ Fossile Rohstoffe bleiben in den kommenden Jahrzehnten die wichtigste Kohlenstoffquelle für die chemische Industrie; Gas, Kohle und Biomasse werden gegenüber Rohöl jedoch bedeutender. Dazu sind effiziente und wirtschaftliche Umwandlungstechniken notwendig. Insbesondere Non-food-Biomasse für die großtechnische Herstellung von Energie, Kraftstoffen, Biogas und Chemikalien ist eine mittel- bis langfristige Perspektive, wenn es gelingt, wettbewerbsfähige zellulosebasierte Rohstoffe und Plattformchemikalien zur Verfügung zu stellen.¹⁾

Dabei kommt der industriellen Biotechnik und der Katalyse eine große Bedeutung zur Rohstoffbereitstellung und der anschließenden Veredelung in Chemieprodukte mit hoher Wertschöpfung zu. Abbildung 8 gibt eine Übersicht über Plattformchemikalien, die über die industrielle Biotechnik zugänglich sind und über katalytische Umwandlung in Produkte mit hoher Wertschöpfung umgesetzt werden können.

Als Schlüssel für eine integrierte Produktion von Futtermitteln so-

wie Chemikalien, Materialien und Kunststoffen werden Bioaffinerien gesehen, in denen vornehmlich Holz und Reststoffe aus der Agrar- und Forstwirtschaft sowie Reststoffe aus der Nahrungsmittel- und Futtermittelindustrie, also Non-food-Biomasse, als Rohstoff zum Einsatz kommen.

Bioraffinerien

◆ Ziele der seit Mai 2010 bewilligten zweiten Projektphase für die Jahre 2010 bis 2013 des Vorhabens „Lignocellulose-Bioraffinerie“ sind die Entwicklung, der Bau und Betrieb einer Pilotanlage in Leuna, um die C₅- und C₆-Zuckerfraktionen sowie eine Fraktion an schwefelfreiem Lignin bereitzustellen und zu höherwertigen Produkten weiterzuverarbeiten.

Nach Abschluss des Basic Engineering der Pilotanlage im Jahr 2010 und des Detailed Engineering im Jahr 2011 wird die Pilotanlage im Jahr 2012 in Betrieb gehen und wöchentlich 315 kg Buchen- oder Pappelholz durchsetzen. Das Ziel dieses Projekts ist ein nachhaltiges und integriertes Verfahren zur vollständigen Umsetzung einheimischer Hölzer wie Buche und Pappel in Plattformchemikalien. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens mit Blick auf die Bereitstellung einer fermentierbaren Glucosefraktion auf Basis von Weltmarktpreisen scheint insbesondere dann gegeben zu sein, wenn für die Ligninfraktion zur Herstellung von Chemieprodukten wie duro- und thermoplastischen Kunststoffen ein Transferpreis von mehr als 500 Euro pro Tonne erzielbar ist.

Die Dechema koordiniert dieses Verbundvorhaben von 16 Partnern der chemischen Industrie, aus Forschungseinrichtungen und Hochschulen. Mit 8,5 Mio. Euro unterstützt das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz über seinen Projektträger, die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, das Vorhaben.

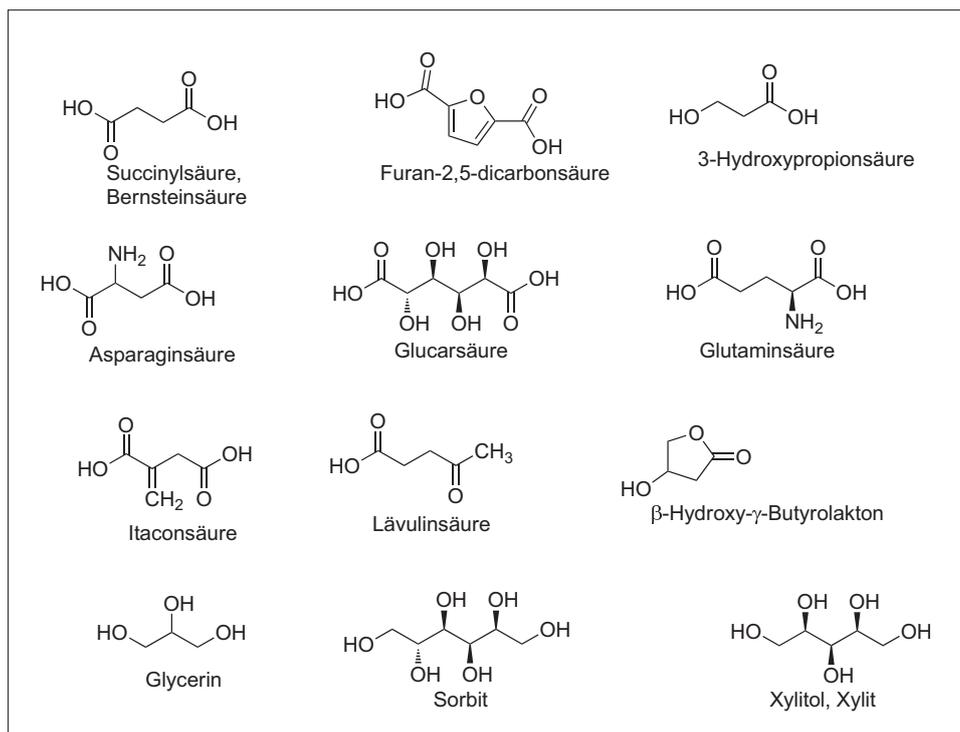


Abb. 8. Bedeutende Plattformchemikalien auf Basis von Zucker.

Als Holzaufschlussprozess wurde der Organosolvprozess zur Auftrennung weiterentwickelt. Durch den Aufschluss bei 160 bis 180 °C in Gegenwart von Schwefelsäure (bis zu 0,5 Gew.-%) und mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch im Verhältnis von 1 zu 1 bei einem vierfachen Überschuss des Lösungsmittels gegenüber der Holzfraktion wird zunächst eine Mutterlauge mit der gelösten Hemicellulose und gelöstem Lignin erhalten. Durch Herabsetzen des Ethanolanteils kann dann Lignin von der Hemicellulose getrennt werden. Die durch Filtration der Mutterlauge abgetrennte Faserfraktion wird durch Hydrolyse in C₆-Zuckermonomere umgesetzt. Diese Fraktion kann zur Herstellung von Wertstoffen durch Fermentation eingesetzt werden.²⁾ Abbildung 9 gibt eine Übersicht über den Produktstammbaum einer Holzbioraffinerie.

In alternativen Verfahren findet die Biomassebehandlung mit Enzymen nach einer ersten Vorbehandlung durch Säurehydrolyse oder

durch Vergasung zur Herstellung von Synthesegas statt. Das amerikanische Unternehmen Renmatrix extrahiert in einem anderen Ansatz die C₅- und C₆-Fraktion aus cellulosehaltiger Biomasse mit überkritischem Wasser. Überkritisches Wasser eignet sich darüber hinaus zur weiteren Defunktionalisierung zu industriell wichtigen Zwischenprodukten wie Alkanen, Aldehyden und Furanen, wie ein Übersichtsartikel zeigt.³⁾

Biobasierte Bernsteinsäure

◆ Der Markt für Bernsteinsäure liegt gegenwärtig bei 25 000 bis 35 000 Tausend Tonnen pro Jahr. Sie wird überwiegend auf Basis von fossilen Rohstoffen hergestellt. Zurzeit arbeiten etliche Unternehmen an ihrer Kommerzialisierung und ihren Folgeprodukten wie 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran und γ-Butyrolacton (GBL). Dazu gehören Bioamber, DSM und Roquette in ihrem Joint Venture Reverdia, Myriant mit dem Engineering-Partner Thyssenkrupp Uhde,

Mitsubishi Chemical sowie BASF und Purac in einer weiteren Partnerschaft.

DSM will im Jahr 2012 eine Produktionsanlage mit 10 000 Tonnen pro Jahr am Roquette-Standort Cassano Spinola in Italien in Betrieb nehmen. Bioamber betreibt bereits eine 3000-Jahrestonnenanlage in Pomacle, Frankreich, und beabsichtigt, im Jahr 2013 in Nordamerika eine Produktion mit einer Jahreskapazität von 34 000 Tonnen Bernsteinsäure und 23 000 Tonnen 1,4-Butandiol in Betrieb zu nehmen. In Zusammenarbeit mit Thyssenkrupp Uhde errichtet Myriant in den USA eine Bernsteinsäureproduktionsanlage mit einer Kapazität von nahezu 14 000 Jahrestonnen, die Ende 2012 ihren Betrieb aufnehmen soll.

Bernsteinsäure lässt sich biobasiert wirtschaftlicher herstellen als auf Basis von fossilen Rohstoffen und eröffnet damit Möglichkeiten zur Nutzung in neuen Anwendungsgebieten und Märkten.⁴⁾

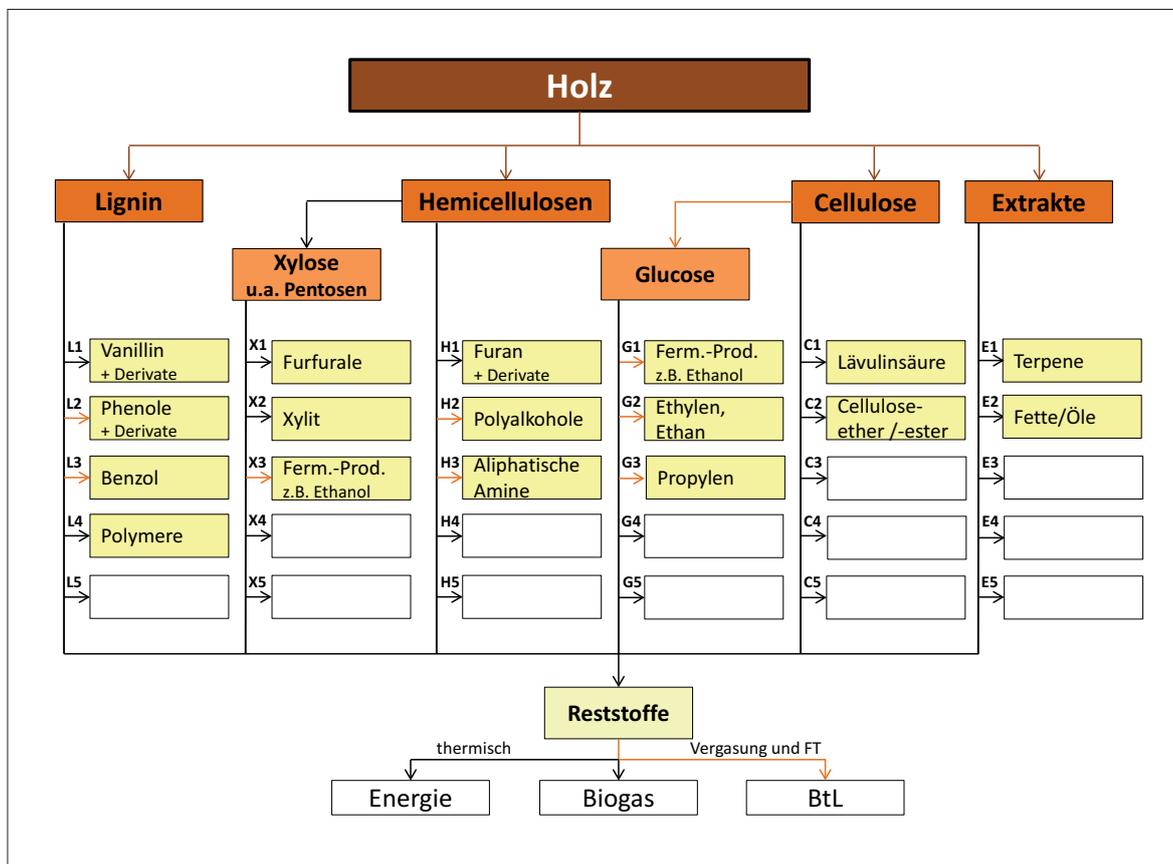


Abb. 9. Produktstammbaum einer Holzbioraffinerie.

(Quelle: Dechema)

Nachwachsende Rohstoffe und Katalyse

◆ In der Weiterverarbeitung der Kohlenhydratfraktionen aus Bioraffinieren kommt neben der Biotechnik auch der heterogenen Katalyse große Bedeutung zu. Potenzial besitzen insbesondere bifunktionelle Katalysatoren, die sowohl über die Säurefunktion zur Hydrolyse von Kohlenhydraten als auch über die Hydrierfunktion zur Hydrogenolyse verfügen. Damit kann auf Mineralsäuren zur Hydrolyse verzichtet werden. Nach dem jetzigen Stand der Technik kann unbehandeltes Fichtenholz mit Schwefelsäure und geträgertem Rutheniumkatalysator bezogen auf den Cellulose- und Hemicelluloseanteil des Holzes zu über 85% umgesetzt werden. Dabei werden Ausbeuten von C₄- bis C₆-Zuckeralkoholen von über 65% erreicht. Mit Heteropolysäuren lässt sich der Einsatz von Mineralsäuren um den Faktor fünf mindern.⁵⁾

Der für die Hydrierung benötigte Wasserstoff kann aus erneuerbaren Rohstoffen, beispielsweise durch Reformierung von Glycerin und anderen Kohlenhydraten, oder direkt aus Lignocellulose bereitgestellt werden. In einer Pilotanlage in Leuna setzt Linde Rohglycerin zu Biowasserstoff nach dem Pyroreformierungsprozess um. Dabei ergab sich schon im Pilotmaßstab ein 50%iges Treibhausgasreduktionspotenzial im Vergleich zur konventionellen Wasserstofferzeugung auf Erdgasbasis. Die optimierte Produktionsanlage weist ein Treib-

hausgaseinsparpotenzial von bis zu 80% auf. Rohglycerin wird nach Entwässerung und Entsalzung bei Temperaturen von bis zu 760°C gespalten. Das dabei entstehende Pyrolysegas mit hohem Methangehalt wird anschließend in einem Reformier bei Temperaturen von bis zu 900°C in Wasserstoff umgewandelt, der anschließend gereinigt und bei Bedarf verflüssigt wird.⁶⁾

Fermentative Herstellung von C₄- und C₅-Bausteinen

◆ Die Entwicklung von Kautschukzwischenprodukten auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen wurde auch im Jahr 2011 fortgesetzt. Aufgrund stark gestiegener Rohstoffkosten suchen Unternehmen wie Goodyear und Michelin nach Alternativen, um der hohen Volatilität der Rohstoffpreise etwas entgegenzusetzen. Biotechnikunternehmen wie Genencor, Gevo und Amyris arbeiten an auf Basis von Zucker biotechnisch hergestellten Zwischenprodukten wie Isopren zur Herstellung von synthetischem Latex sowie Isobuten und Butadien für Butylkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk. Die Kommerzialisierung dieser Produkte wird in den nächsten drei bis fünf Jahren erwartet. Goodyear ging daher im Jahr 2007 eine Partnerschaft mit Genencor ein. Deren genetisch modifizierte Mikroorganismen produzieren bis zu 60g Isopren pro Liter Zuckerlösung.

In einer weiteren Partnerschaft arbeiten Gevo und Lanxess an der

Herstellung von Isobuten. Gevo hat Hefezellen entwickelt, die Isobutanol auf Basis von Zucker herstellen, wobei die Nebenproduktbildung von Ethanol und Essigsäure deutlich vermindert ist. Für das Jahr 2012 plant Gevo die Inbetriebnahme einer Produktionsanlage mit einer Kapazität von 120000 Tonnen pro Jahr durch Umrüstung einer bestehenden Ethanolfermentationsanlage. Lanxess bearbeitet die katalytische Dehydratisierung von Isobutanol zu Isobuten. Die Bedeutung dieser Kooperation zeigt sich in der Investition, die Lanxess mit 27 Mio. US-Dollar an Gevo getätigt hat, um der stärkste Investor zu sein.

Die Bedeutung von fermentativ hergestellten C₄-Bausteinen zeigt sich an der Absicht von BP und Dupont über ihr Butamax-Joint-Venture die Kommerzialisierung von C₄-Alkoholen umzusetzen.

Der französische Reifenhersteller Michelin bearbeitet zusammen mit Amyris die fermentative Herstellung von Isopren auf Basis von Zucker. Dabei setzt Amyris auf die Farnesene-Technikplattform, die für Zwischenprodukte für die Schmier- und Reinigungsmittelindustrie entwickelt wurde. Hierbei geht es um die Herstellung von Terpenen über einen Isoprenoid-Stoffwechselweg mit *E. coli*. Inzwischen wurden diese Stoffwechselwege auf Hefezellen übertragen, die geeigneter für eine industrielle Großproduktion erscheinen.

Neben der Partnerschaft mit Michelin gründete Amyris weitere Kooperationen: mit Total (Kraftstoffe), Procter & Gamble (Körperpflegeprodukte), Kuraray (Elastomere durch Copolymerisation mit Farnesene) und Givaudan (Inhaltsstoffe für Kosmetika und Geruchsstoffe).

Superabsorber auf Basis nachwachsender Rohstoffe

◆ Gegenwärtig wird Acrylsäure als Monomer für Superabsorber, Polymere und andere Produkte jährlich mit einer Produktions-

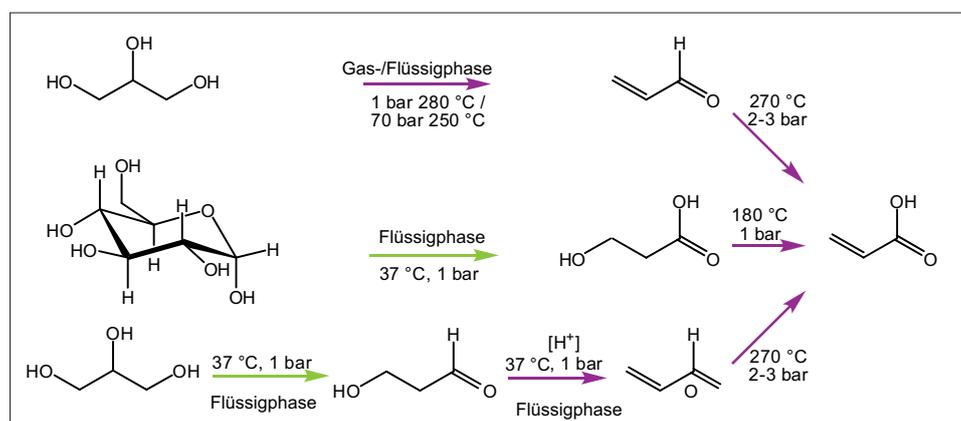


Abb. 10. Acrolein und Acrylsäure auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

(Quelle: Evonik)

menge von deutlich über 3 Mio. Tonnen hergestellt. Bei weitem überwiegt dabei die Produktion über die Oxidation von Propen an Mischmetalloxidkatalysatoren über Acrolein zu Acrylsäure.

Alternative Routen zu Acrolein und Acrylsäure auf Basis von Kohlenhydraten und natürlichen Ölen und damit auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind denkbar und werden intensiv bearbeitet. Dabei werden Kohlenhydrate zunächst fermentativ zu Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure) oder 3-Hydroxypropionsäure umgesetzt und anschließend homogen oder heterogen katalytisch zu Acrylsäure dehydratisiert. Auf Basis von Glycerin, einem Koppelprodukt der Biodieselherstellung, ist Acrolein über 3-Hydroxypropionaldehyd in einer enzymatischen Umsetzung zugänglich. Homogen oder heterogen katalytisch kann Glycerin aber auch in der Flüssig- beziehungsweise Gasphase zunächst zu Acrolein und dann in einem weiteren Schritt über katalytische Dehydratisierung zu Acrylsäure umgesetzt werden. An geträgerten Wolframoxidkatalysatoren sind dabei wässrige Glycerinlösungen

in der Gasphase bei 260°C und Normaldruck bei vollständigem Umsatz mit bis zu 80%iger Ausbeute zu Acrolein umsetzbar.⁷⁾ Eine Übersicht der Routen zeigt Abbildung 10.

Direkte Aminierung von Alkoholen

◆ Die für eine stoffliche Verwertung zur Verfügung stehende Biomasse besteht zu einem großen Teil aus Kohlenhydraten und anderen hydroxyfunktionalisierten Verbindungen wie Fetten und Ölen. Demgegenüber benötigen viele Märkte der chemischen Industrie (Polymer-, Lack-, Schmierstoff- und Öladditiv-Produktion) stickstoffhaltige Komponenten, insbesondere (primäre) Amine. In Literatur und Technik sind Methoden bekannt, um sauerstoffhaltige in stickstoffhaltige funktionelle Gruppen umzuwandeln. Technische Relevanz besitzt nahezu ausschließlich die Gewinnung von Aminen aus Alkoholen, die gemäß Constable et al. jedoch in vielen Fällen nur mit unbefriedigender Atomökonomie verläuft.⁸⁾ Durch den zumeist hohen Funktionalisie-

ungsgrad biogener (Poly-)Alkohole und die damit verbundene geringe thermische Stabilität gestatten klassische, bei hohen Temperaturen betriebene Aminierungsverfahren oder gar Gasphasenprozesse nur geringe Selektivitäten zu den gewünschten Aminen, insbesondere wenn primäre Amine (durch Reaktion von Alkoholen mit Ammoniak) hergestellt werden sollen. Einen Meilenstein auf dem Weg zur atomökonomischen Flüssigphasen-Aminierung stellen die Arbeiten von Gunanathan und Milstein. Sie beschreiben die direkte einstufige Aminierung zum Teil mit Heteroatomen substituierter primärer aliphatischer und benzyliischer Alkohole durch Umsetzung mit überschüssigem Ammoniak an einem Pincer-Katalysator in einem Lösungsmittel.^{9,10)}

Als Katalysator dient der luftstabile acridinylbasierte Komplex Carbonylchlorohydrido-[4,5-(diisopropylphosphinomethylacridin o)ruthenium(II)], und es werden Ausbeuten zwischen 78 und 96% erzielt. Die Patentliteratur beschreibt darüber hinaus chinolinylbasierte Pincer-Liganden mit vergleichbaren Ausbeuten.¹¹⁾ →

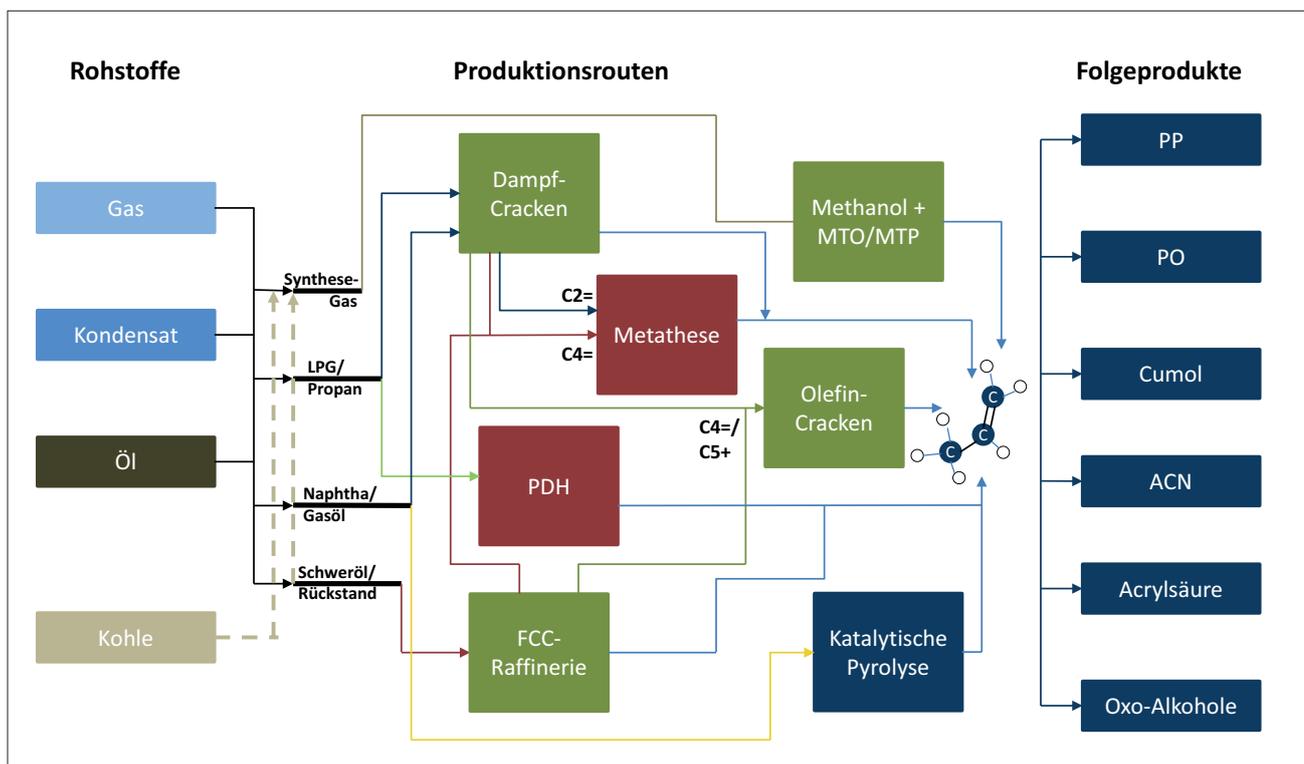


Abb. 11. Produktionsrouten von Propen und dessen Folgeprodukte.

(Quelle: Uhde)

Martin et al. stellen nun aus dem aus Sonnenblumenöl zugänglichen Nonadecan-1,19-diol mit dem Milstein-Katalysator ein biobasiertes C19-Diamin her.¹²⁾ Biobasierte Diamine dienen als Quervernetzer für „grüne“ Kunststoffe. Die effiziente Aminierung sekundärer Alkohole ist realisierbar nach dem von Vogt et al. und Beller et al. unabhängig voneinander entwickelten Verfahren mit Rutheniumkatalysatoren.^{13,14)} Dieser Syntheseweg hat im Vergleich zu anderen Methoden für Amine großes Potenzial, da Alkohole zum einen gut verfügbar sind und zum anderen nur Wasser als Nebenprodukt der Reaktion entsteht.

Dieses Verfahren wurde im vergangenen Jahr verbessert, und durch Kombination mit Xantphos als Ligand wurde beispielsweise das im industriellen Maßstab aus D-Glucose zugängliche sekundäre Diol Isosorbid zum Diamin umgewandelt.¹⁵⁾ Durch Kombination von Ru mit Bis(dicyclohexylphosphino)ethan gelang kürzlich auch die Aminierung hydroxyfunktionalisierter Carbonsäureamide, und es ist zu vermuten, dass dies auch in diesem Jahr nicht die letzten Veröffentlichungen zur Flüssigphasenaminierung biobasierter Rohstoffe bleiben werden.¹⁶⁾ Einen erweiterten Überblick zum Thema bieten Beller et al.¹⁷⁾

Propen-on-demand

◆ Der zu erwartende zunehmende Einsatz von leichteren Kohlenwasserstofffraktionen in Crackern führt dazu, dass Propen und Buten zunehmend wertvollere Zwischenprodukte werden und in Konsequenz daraus auch viele Folgeprodukte wie Acrylsäure und 1,4-Butandiol. Das bietet Möglichkeiten für Synthesegas- oder biobasierte Routen.

Mehr Bedeutung bekommen Prozesse, die ausgehend von Synthesegas via Methanol das Zielprodukt Propen herstellen (MTP-Verfahren von Lurgi), über Metathese aus Ethen und 2-Buten oder aber

über Propandehydrierung. Gegenwärtig haben diese Propen-on-demand-Herstellprozesse einen Marktanteil von 7% an der globalen Propenherstellung, mit steigender Tendenz. Abbildung 11 (S. 529) gibt eine Übersicht über die Produktionsrouten von Propen und dessen Folgeprodukte.

Im Gegensatz zum konventionellen Steamcracken von Naphtha wird beim MTP-Verfahren die Kohlenstoffkette des Propylens aus dem C₁-Baustein Methanol aufgebaut. Der Vorteil liegt darin, dass das Methanol aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen wie Erdgas, Kohle und künftig auch Biomasse über das Zwischenprodukt Synthesegas hergestellt werden kann, so dass ein rohölunabhängiger Weg zum Propylen möglich ist. Die ersten Anlagen hierzu hat Lurgi in China im Jahr 2011 in den kommerziellen Betrieb überführt. Das MTP-Verfahren ist ein gutes Beispiel dafür, wie Katalysator- und Verfahrensentwicklung Hand in Hand gehen, um die Herausforderungen des Rohstoffwandels zu meistern.

Der Star-Prozess von Thyssenkrupp Uhde erzeugt Propen durch thermische und oxidative Dehydrierung von Propan. Im Jahr 2010

wurde dieser Prozess mit einer Jahreskapazität von 350 000 Tonnen für einen Kunden in Port Said, Ägypten, erstmalig kommerzialisiert. Bei diesem Prozess geschieht die Propandehydrierung in einem zweistufigen Verfahren in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff an einem geträgerten Platin-Zinn-Katalysator bei Absolutdrücken von etwa 6 bar. Der Betrieb mit Wasserdampf setzt den Partialdruck der Kohlenwasserstoffe herab, was den Propanumsatz erhöht. Der zugeführte Sauerstoff reagiert mit Wasserstoff aus der Dehydrierreaktion zu Wasser. Dies steigert die treibende Kraft für die Dehydrierreaktion und liefert die benötigte Energie für die endotherme Dehydrierreaktion.¹⁸⁾

Thomas Tacke

Literatur

- 1) www.dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/Positionspaper_Rohstoffbasis+im+Wandel.pdf
- 2) J. Michels, K. Wagemann, *Bioprod. Bioref.* 2010, 4, 263–267.
- 3) G. H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* 2011, 83, 1390–1398.
- 4) *Chemical Week* 2011, May 2/9.
- 5) R. Palkowits, *Chemie Ingenieur Technik* 2011, 83, 411–419.
- 6) W. Korn, *TCM Symposium, Ames/Iowa*, 23. September 2010.
- 7) DE 102007004351 (Evonik Degussa) 2007
- 8) D. J. C. Constable, P. J. Dunn, J. D. Hayler et al., *Green Chem.* 2007, 9, 411–420.
- 9) C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem.* 2008, 120, 8789–8792.
- 10) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* 2011, 44, 588–602.
- 11) D. Milstein, C. Gunanathan, *WO 2010018570 (Yeda Research and Development)* 2010.
- 12) G. Walther, J. Deutsch, A. Martin et al., *ChemSusChem* 2011, 4, 1052–1054.
- 13) D. Pinggen, C. Müller, D. Vogt, *Angew. Chem.* 2010, 122, 8307–8310.
- 14) S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* 2010, 122, 8303–8306.
- 15) S. Imm, S. Bähn, M. Zhang et al., *Angew. Chem.* 2011, 123, 7741–7745.
- 16) M. Zhang, S. Imm, S. Bähn, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11197–11201.
- 17) S. Bähn, S. Imm, L. Neubert et al., *ChemCatChem* 2011, 3, 1853–1864.
- 18) ThyssenKrupp *techforum* Januar 2011.

Lothar Ott, Jahrgang 1976, ist seit dem Jahr 2009 Gruppenleiter für Innovation und externe Zusammenarbeit in der chemischen Forschungsabteilung von Lonza in Visp. lothar.ott@lonza.com



Lars M. Blank ist seit Mitte 2011 an der RWTH Aachen Professor für Angewandte Mikrobiologie. Arbeitsschwerpunkt ist die rationale Ganzzellbiokatalysatorentwicklung für die Herstellung von chemischen Produkten. lars.blank@rwth-aachen.de



Thomas Tacke, Jahrgang 1962, beschäftigt sich seit mehr als 25 Jahren bei der Degussa, jetzt Evonik Industries, in Hanau mit der Entwicklung und Kommerzialisierung von technischen Katalysatoren. Nach leitenden Tätigkeiten in F+E und Produktion und Technik ist er seit dem Jahr 2011 als Vertriebsleiter Katalysatoren tätig. thomas.tacke@evonik.com

