

Technische Chemie 2012

Energie- und Rohstoffwandel bestimmen viele aktuelle Forschungs- und Entwicklungsthemen der technischen Chemie. Dazu gehört die Frage, wie sich biogene Rohstoffe stofflich und energetisch nutzen lassen. Welche Lösungen sind in absehbarer Zukunft technisch und ökonomisch realisierbar? Wie wird sich vor diesem Hintergrund die technische Photochemie entwickeln?

◆ Nach wie vor sind die Folgen des Energie- und Rohstoffwandels wichtige Trendgeber für die aktuellen Forschungs- und Entwicklungsthemen der technischen Chemie. Auf der Rohstoffseite werden dabei die biogenen Rohstoffe über verschiedene Verfahren für die etablierten petrochemischen Wege als C₁- oder C₂-Bausteine nutzbar gemacht. Dies ist auch vor dem Hintergrund der Erschließung von neuen fossilen Energiequellen relevant. In Folge der Sequestrierung

des CO₂ wird dieses zunehmend als Synthesebaustein attraktiv. Alternativ wird die Entwicklung von Routen zu Plattformchemikalien untersucht, die langfristig die etablierten Routen ersetzen könnten. Bei der Energietechnik beschäftigt sich die Forschung verstärkt mit der Zwischenspeicherung und Nutzung von fluktuierenden oder instationären Energiequellen und der Verstromung von biogenen Energieträgern. Zur Energiespeicherung werden zum einen Redox-

systeme für Batteriesysteme und zum anderen stoffliche Speichersysteme wie Wasserstoff, Methan oder Ammoniak bezüglich des technischen Einsatzes untersucht. Für die Wasserstoffgewinnung sind die Wasserelektrolyse zur Nutzung von Stromüberkapazitäten (Peak energy) und auch die Photo(elektro)chemie die aktuellen Trendthemen.

Synthesegaschemie

◆ Die Nutzung von Plattformchemikalien zur Herstellung einer breiten Palette an chemischen Produkten nach dem Baukastenprinzip ist derzeit in aller Munde. Die aktuelle wissenschaftliche Diskussion zielt dabei auf Stoffe ab, die aus biogenen Rohstoffen, etwa Zuckern, Cellulose und Lignin möglichst einfach zugänglich sind.^{1,2)} In nachfolgenden Schritten können diese Elemente zu verschiedensten Stoffen zusammengesetzt werden. Dieses Konzept ist für C₁-Bausteine bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts vorgeschlagen und umgesetzt worden.^{3,4)} Der ursprüngliche Ansatz beginnt mit der Umsetzung einer Kohlenstoffquelle zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Synthesegas. Dieses Synthesegas kann dann zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Die Kohlenwasserstoffe können entweder direkt genutzt oder weiter veredelt werden. Der Gesamtprozess besteht somit aus drei wesentlichen Einheiten (Abbildung 1): der Synthesegaser-

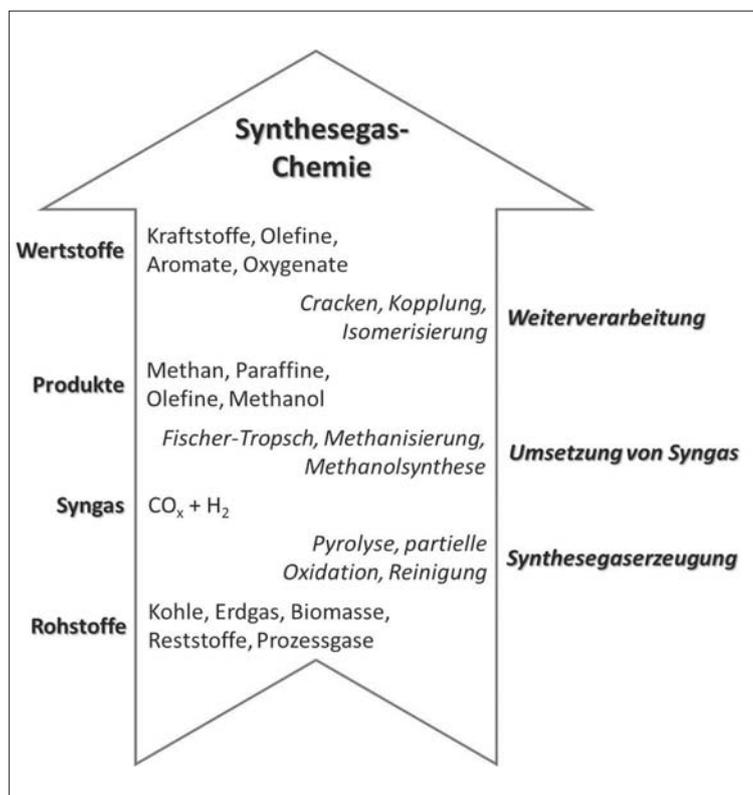


Abb. 1. Die Prozesskette von kohlenstoffhaltigen Rohstoffen über die Syngaserzeugung und -umsetzung zu den organischen Grundchemikalien und Energieträgern. (Grafik: RG)

zeugung aus einer Kohlenstoffquelle, der Hydrierung des Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen und der Auf- oder Weiterverarbeitung der Syntheseprodukte.⁵⁾

Im aktuellen Kontext lohnt ein genauerer Blick auf mögliche Kohlenstoffquellen. Neben den klassischen Kohle und Erdgas treten zunehmend alternative Quellen wie Biomasse, biologische Reststoffe, Abfallstoffe, Abgase und Prozessgase der Industrie in den Vordergrund.^{6,5,7)} Besonders interessant erscheinen kohlenstoffhaltige Prozessgase, da sie einfach aufzubereiten und oft in großen Mengen verfügbar sind. Beispiele sind Gichtgas aus dem Hochofenprozess und CO₂ aus Kraftwerksabgasen.

Die Synthesegaschemie kann einen wichtigen Beitrag zum künftigen Rohstoff- und Energiewandel leisten. So kann sie ein Mittel zur stofflichen Speicherung von fluktuierender, regenerativer Energie sein. In diesem Fall könnte Wasserstoff durch die Elektrolyse von Wasser mit regenerativem, elektrischem Überschuss-Strom erzeugt werden, welcher anschließend für die Hydrierung von Kohlenstoffoxiden oder der Herstellung von Ammoniak eingesetzt werden kann. Wasserstoff würde so zu Verbindungen umgesetzt, die als Energiespeicher einige Vorteile aufweisen.^{8,9)} So besteht für Methan und flüssige Kohlenwasserstoffe bereits eine Verteil- und Nutzungsinfrastuktur, die Stoffe sind handhabbar, die sicherheitstechnischen Anforderungen erprobt und die Akzeptanz in der Bevölkerung verankert. Darüber hinaus sind Technologien zur Nutzung, etwa Motoren und Triebwerke, vorhanden und technisch weit entwickelt. Daneben ist die Synthesegaschemie weiterhin für die Herstellung von Chemikalien von großer Bedeutung. Obwohl die Umsetzung von Biomasse sowie Kohlendioxid in C₁-Spezies und die nachfolgende Zusammensetzung dieser Grundelemente zu komplexen Molekülen aus thermodynamischer Sicht vermutlich fragwürdig ist, kann dieses

Vorgehen vor dem Hintergrund bestehender Anlagen, der Rohstoffverfügbarkeit und der beherrschbaren Komplexität sinnvoll sein. Auch ist die oft zitierte Biomasse keine einheitliche Stoffklasse. Sie umfasst verschiedenste Gemische mit sehr unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wie zum Beispiel grüne Biomasse, Ligninrohstoffe und Ölsaaten, die oft auch noch saisonalen Schwankungen unterworfen sind. Daher ist die robuste chemische und verfahrenstechnische Stoffumwandlung zu wenigen Plattformchemikalien eine längerfristige Herausforderung. Für Erdöl, das im weitesten Sinne auch als Biomasse anzusehen ist, nur nicht erneuerbar zur Verfügung steht, ist die großtechnische Lösung ja auch Cracken und anschließender Aufbau.

Daher wird im Zuge des Energie- und Rohstoffwandels die Synthesegaschemie mindestens eine Interimslösung für die Nutzung von Biomasse darstellen. Es ist wahrscheinlich, dass sie eine wichtigere Rolle spielen, weiterentwickelt und so auch in Zukunft als wichtige Parallel-Technologie bestehen wird.

Instationäre Prozesse

◆ Kontinuierlich arbeitende chemische Produktionsanlagen werden derzeit fast ausnahmslos stationär betrieben. Das heißt, die Änderung von Massen- und Energieströmen, sowie von Betriebsbedingungen über die Zeit ist vernachlässigbar gering. Möglich wird der stationäre Betrieb für Großanlagen, da die chemische Industrie derzeit wesentlich auf fossilen Rohstoffen und Energieträgern aufbaut, welche in gleich bleibender Qualität und Quantität verfügbar sind. Ein instationärer Betrieb wird regelmäßig vermieden, da die Prozessregelung zur Sicherstellung einer konstanten Produktqualität und einer sicheren Betriebsweise aufwendig ist. Außerdem ist für eine solche Regelung häufig ein adäquates Prozessmodell notwendig. Dennoch

spielen instationäre Prozesse auch bei großtechnischen Produktionsanlagen eine Rolle. In diesem Zusammenhang ist das An- und Abfahren der Anlagen oder die Deaktivierung des Katalysators zu nennen. Allerdings sind systematische Beschreibungen dieser Prozesse nach wissenschaftlichen Methoden nicht verfügbar.

In jüngerer Zeit rücken instationäre Prozesse auch wegen der zunehmenden Bedeutung von fluktuierenden Energiequellen wieder mehr in den Fokus der Reaktionstechnik. Langjährige praktische Erfahrungen gibt es dabei bereits im Bereich der Autoabgaskatalyse.¹⁰⁾

Für die Chemikalienproduktion gewinnt diese Art der Prozessführung durch die wachsende Bedeutung regenerativer Rohstoff- und Energiequellen an Relevanz, da sowohl Qualität als auch Mengenströme dieser Ressourcen Fluktuationen unterliegen. Ein aktuelles Beispiel ist die Erzeugung von Methan auf Basis regenerativ erzeugter, elektrischer Energie zum Zweck der Energiespeicherung.¹¹⁾ In der Prozesskette wird elektrische Energie genutzt, um mit der Elektrolyse von Wasser Wasserstoff herzustellen, welcher anschließend zur Hydrierung von CO oder CO₂ zu Methan genutzt wird. Während Wasser vermutlich konstant verfügbar ist, unterliegt die regenerativ Stromerzeugung Schwankungen, welche sich auf die Wasserstoffproduktion auswirken können. Darüber hinaus ist die fluktuierende Verfügbarkeit der Kohlenstoffquelle ebenfalls denkbar. Die technische Umsetzbarkeit des Beispiels hängt somit ganz wesentlich von der Frage ab, inwieweit die Methanisierung instationär betrieben werden kann.

Modellierung und Simulation

◆ Die mathematische Modellierung und Simulation von chemischen Prozessen spielt sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der industriellen Praxis eine wesentliche Rolle.¹²⁾ Das Werkzeug wird

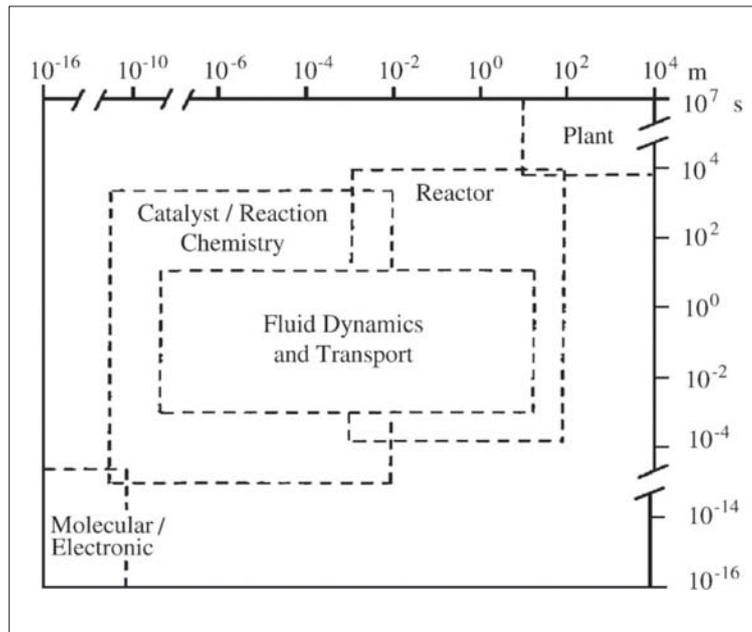


Abb. 2. Größenordnungen von Zeit- und Längenmaßstäben für die Beschreibung komplexer chemischer Prozesse.¹⁶⁾

beispielsweise für die Auswertung von experimentellen Daten, für die Reduktion des experimentellen Aufwands in der Prozessentwicklung und Maßstabsübertragung und für die Auslegung sowie Optimierung von chemischen Reaktoren und ganzen Prozesssträngen erfolgreich eingesetzt. Neben diesen klassischen Einsatzgebieten ermöglicht die Modellierung und Simulation das Verständnis von hochkomplexen Prozessen in verschiedenen Zeit- und Längenmaßstäben.^{13,14)} Dafür werden Modelle für Teilaspekte erstellt und für die Beschreibung des Gesamtprozesses sinnvoll zusammengefügt. Diese Methodik erlaubt die Kombination von empirischen, sowie rigorosen Modellen und damit die skalenübergreifende mathematische Beschreibung komplexer Vorgänge in chemischen Reaktoren (Abbildung 2).¹⁵⁾

Darüber hinaus werden neuartige Ansätze für den modellgestützten Reaktorentwurf erarbeitet. Eine innovative Methode stellt Freund vor.¹⁷⁾ Entgegen klassischer Auslegungskonzepte wird bei dieser Methode zunächst die Reaktionsführung optimiert und dabei äußere Zwänge vernachlässigt. Dadurch sind die Freiheitsgrade größer und die Reaktorauslegung wird zu-

nächst nur durch die intrinsischen Eigenschaften der chemischen Reaktion bestimmt. Dann werden Steuergrößenprofile in realistischen Grenzen optimiert. Letztlich wird aus den ermittelten optimalen Steuergrößenprofilen ein technisch realisierbares Reaktorkonzept abgeleitet. Die bisherigen Ergebnisse sind sehr vielversprechend und die Methode konnte an bekannten technischen Beispielen verifiziert werden.

Energiespeicher

◆ Für die effektive Nutzung von fluktuierenden Energieerzeugern und -abnehmern kommt effizienten Energiespeichersystemen eine Schlüsselrolle zu. Ohne ausreichende Pufferkapazitäten ist vor allem das Stromnetz nicht effektiv und stabil zu betreiben. Aber auch der Wärmespeicherung kommt eine immer größere Bedeutung zu. Aufgrund der großen Diskrepanzen zwischen Angebot und Nachfrage wird dies schon seit den 1950er Jahren untersucht. Die zunehmende Nutzung von fluktuierenden Energiequellen (Wind, Wasser, Solar) verschärft das Problem. Neben den mechanisch-physikalischen Energiespeichern wie Pumpspeichern und Druckluftspei-

chern werden zunehmend auch Batterien und stoffliche Energiespeicher⁸⁾ untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Charakteristika bezüglich der Randbedingungen wie Ansprechzeiten, Energieerhaltung, Kapazität, Wirkungsgrad etc. werden mit großer Wahrscheinlichkeit Hybridsysteme zum Einsatz kommen, bei denen allerdings auch das sichere und effiziente Lastmanagement und die Energieumwandlung zwischen den Speicherformen eine komplexe Herausforderung darstellen.¹⁸⁾ Bei der Realisierung sind sozioökonomische Aspekte wie die Gefahrenpotenziale für Mensch und Umwelt, die Lebensdauer sowie die Rezyklierbarkeit zu beachten.

Bei den elektrischen Energiespeichern sind die Anforderungen je nach Anwendungsfall sehr unterschiedlich. Für ortsfeste Anwendungen, die zur Bewältigung von Spitzenabnahme und -angebot benötigt werden, sind die spezifischen Investitionskosten ein entscheidendes Kriterium. Schätzungen geben bei Energiedichten des Gesamtsystems von weniger als 100 Wh·kg⁻¹ als obere Schranke zehn US-Dollar (etwa sieben Euro) pro Kilogramm an, was momentan nur Bleiakkumulatoren (zirka 30 Wh·kg⁻¹) erreichen.¹⁹⁾

Weiterhin wird die Frage aufgeworfen, ob mit höheren Speicherdichten die Lebensdauer nicht überproportional abnimmt. Daher werden für ortsfeste Anwendung mit Standzeiten von mehr als fünf Jahren eher geringere Energiedichten relevant. Für mobile Anwendungen werden Energiedichten von mehr als 400 Wh·kg⁻¹ angestrebt. Diese erscheinen vor allem auf Basis von Metall/Luft-Akkumulatoren realistisch, deren nicht wiederaufladbaren Pendanten als Primärzellen zum Beispiel als Zn/Luft-Systeme weit verbreitet sind. Für die Entwicklung geeigneter Apparate sind dabei die Details für robusten und langlebigen Einsatz problematisch, wie die Interaktion mit Kohlendioxid und Wasser. Auf der Materialseite gibt es schon seit

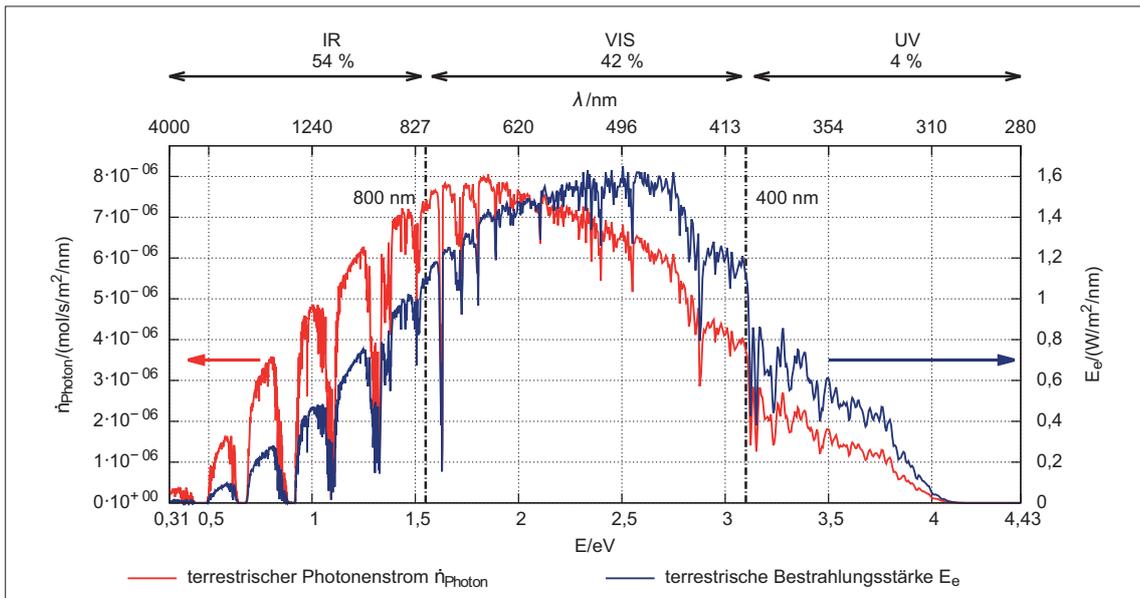


Abb. 3. Photonenstrom der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche (nach ISO 9845–1) und Anteil des Photonenstroms am gesamten Photonenstrom als Funktion der Photonenenergie, der Wellenlänge sowie die häufig angegebene Bestrahlungsstärke bei der jeweiligen Energie der Photonen. (Grafik: DZ)

fast 20 Jahren Systeme, die unter Laborbedingungen eingesetzt werden, deren praktische Umsetzung jedoch anspruchsvoll ist. Eine kommerzielle Umsetzung ist trotz mehrfach investiertem Millionenkapital (jüngst sechs Mio. US-Dollar für EOS Energy Storage) bisher nicht verfügbar.

Bei der stofflichen Speicherung werden Ersatzstoffe für die fossilen Energieträger diskutiert, für die bereits eine Infrastruktur und Erfahrungen bestehen. Diese sind Wasserstoff, Methan und höhere Kohlenwasserstoffe, Methanol und Ethanol.⁸⁾ Die Verwendung von Ammoniak wird ebenfalls diskutiert.⁹⁾

Technische Photochemie

◆ Abseits der Forschungen zu neuen photochemischen Synthesewegen stehen aus technischer Sicht gegenwärtig drei Schwerpunkte im Fokus der Aktivitäten: die photokatalytische Wasserspaltung, Photomikroreaktoren und Advanced Oxidation Processes.

Ein besonderes Augenmerk liegt bei allen Schwerpunkten auf der Verschiebung der Absorptionsspektren der Photokatalysatoren zu größeren Wellenlängen, um die effiziente Nutzung des elektromag-

netischen Spektrums der Sonne zu ermöglichen. Hintergrund dieser Bestrebungen ist, dass der momentan hauptsächlich nutzbare ultraviolette Bereich lediglich etwa 4% des globalen Photonenstroms umfasst, während 42% im sichtbaren Bereich liegen (Abbildung 3).²⁰⁾

Photokatalytische Wasserspaltung

◆ Für die photokatalytische Zersetzung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff werden hauptsächlich zwei Strategien verfolgt. Zum einen die Wasserspaltung an einem

Katalysator und zum anderen Wasserspaltung durch Zwei-Photonen-Anregung an zwei unterschiedlichen Photokatalysatoren (Z-Schema).^{21,22)} Die unterschiedlichen Ansätze zeigt Abbildung 4 schematisch unter weitgehender Beachtung der Stöchiometrie.

Für die technische Realisierung muss bei einem Einzelkatalysator die Bandlücke ausreichend klein sein, damit er sichtbares Licht absorbiert ($< 3,0$ eV). Der Katalysator muss bei Bestrahlung gegen Oxidation stabil (Maximierung der Zyklenzahl; turnover number, TON)

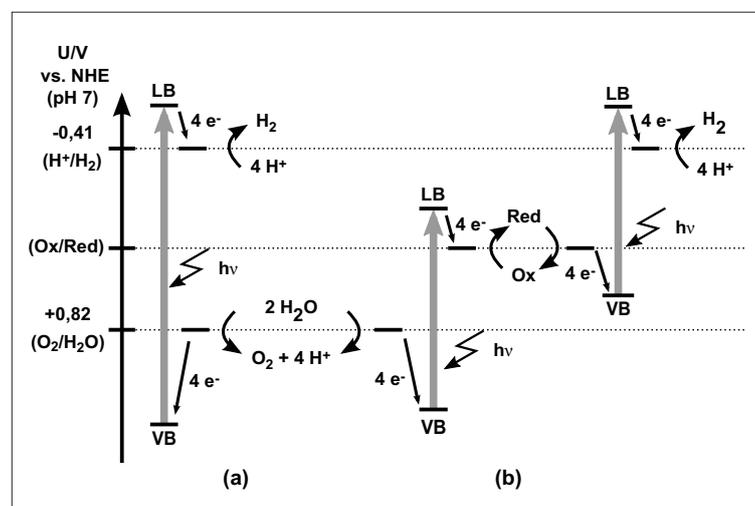


Abb. 4. Für die photochemische Wasserspaltung notwendige Potentiale des Valenz- und Leitungsbandes und Stöchiometrie. a) Ein-Katalysator-System; b) Z-Schema. (Grafik: DZ)

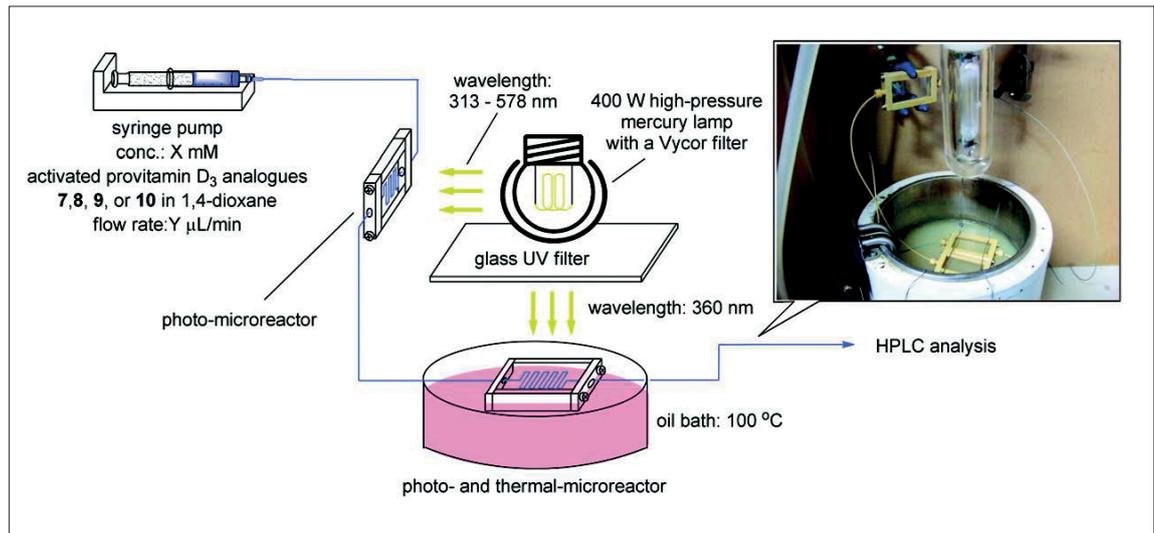


Abb. 5. Zweistufige, kontinuierliche Synthese von aktiviertem Vitamin D₃ in mikrostrukturierten (Photo-)Reaktoren.⁴⁴⁾

und Leitungs- sowie Valenzband müssen für die Generierung von H₂ und O₂ geeignet sein.

Für die Spaltung nach dem Z-Schema müssen die beiden Photokatalysatoren über einen Redox-Mediator gekoppelt werden (z.B. I⁻/IO₃⁻). Am Reduktionskatalysator (z.B. SrTiO₃:Cr, organische Farbstoffe) wird das Wasser durch ein Photoelektron zu Wasserstoff reduziert und das Elektron durch den Mediator nachgeliefert. Am Oxidationskatalysator (z.B. WO₃) wird der oxidierte Mediator durch ein Photoelektron reduziert und der

Katalysator kann anschließend als Oxidationsmittel für die Wasseroxidation wirken.

Neben der photochemischen ist die photoelektrochemische Wasserspaltung Gegenstand der Forschung. Die photoelektrochemische Wasserspaltung ist in drei Varianten realisierbar. Zum einen können jeweils n- oder p-Halbleiter als photochemische Anode bzw. Kathode mit einer Gegenelektrode gekoppelt werden. Alternativ können zwei photochemische Halbleiter-Elektroden gegeneinander verschaltet werden. Während bei den ersten beiden Varianten eine Spannung angelegt werden muss, ist dies für die dritte Variante nicht nötig. Allerdings müssen für letzteren Fall die Potentiale der gekoppelten Katalysatoren kompatibel sein.²³⁾

Die Entwicklung von energetisch und stofflich effizienten Systemen zur photokatalytischen Wasserspaltung läuft demnach auf eine Optimierung von Transportprozessen und Photonen/Elektronen-Wechselwirkungen hinaus.²⁴⁾ Auf molekularer Ebene sind in den letzten Jahrzehnten die Grundsteine für effiziente Photokatalysatoren durch die Anpassung von Absorptionscharakteristika und die Verhinderung von Rekombinationsprozessen gelegt worden. Beispielsweise Nanopartikel, beschichtete Nanoröhren und sehr

dünne Filme scheinen Erfolg versprechend.²⁵⁻³⁰⁾ In diesem Zusammenhang sind auch die Anpassung der Bandlücken und der Lage des Valenz- und des Leitungsbandes zu nennen, welche etwa durch Dotierung, Kopplung mit Chromophoren oder Morphologieanpassung realisiert werden. Bei der Kopplung von Halbleitern mit organischen Chromophoren können ebenfalls erhebliche Fortschritte bei der Oxidationsstabilität und der spezifischen Anpassung an die Anforderungen der Photokatalyse verzeichnet werden.^{31,32)}

Für die technische Durchführung sind zusätzlich zur molekularen Optimierung und Materialherstellung makroskopische, energetische und ökonomische Aspekte zu beachten.³³⁾ In diesem Zusammenhang ist unter anderem der Stofftransport des Mediators zwischen den Elektroden zu nennen, der auch bei großen Photoströmen, das heißt sehr effizienten Katalysatoren und großer Bestrahlungsstärke, sichergestellt sein muss. Auch die effiziente Einkopplung der Photonen in den Reaktor muss gewährleistet sein.³⁴⁾ Weiterhin ist eine hohe Langzeitstabilität der gesamten Photolysezelle auch unter technischen Randbedingungen erforderlich (Ablagerungen, Transmission der Fenster, Leaching, oxidativer Abbau etc.). Für eine wirtschaftliche Anwendung muss der Photo-

GDCh-Kurs
Prozess-Spektroskopie
 Einführung in die spektroskopischen Methoden der Prozessanalytik (395/13)
 5. - 7. November 2013, Berlin
 Dr. Michael Maiwald
Highlights:
 UV/VIS-, Fluoreszenzspektroskopie
 Raman-, IR-, NIR-Spektroskopie
 Online-NMR-, Time-Domain-NMR-Spektroskopie
 Massenspektrometrie
 Röntgenfluoreszenzanalyse
Anmeldung/Information:
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
 Fortbildung
 Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

katalysator auch gegenüber Verunreinigungen im Wasser (z. B. Cl^-) tolerant sein. Dies ist für die direkte Nutzung von Meerwasser wichtig, da in Gegenden, die für die Nutzung von Sonnenstrahlung besonders geeignet sind, Trinkwasser häufig nicht zur Verfügung steht und eine Reinigung weiteren Aufwand erfordert. Zusätzlich zur eigentlichen Anpassung des Katalysators kann eine Toleranz gegenüber Verunreinigungen auch durch die Beeinflussung von Stofftransportprozessen (z. B. elektrostatische Abschirmung von Ionen) gewährleistet werden.³⁵⁾

Die Forschungsaktivitäten zu Photokatalysatoren sind mittlerweile recht weit voran geschritten. Allerdings sollten, insbesondere mit Fokus auf eine ressourcenschonende Ausrichtung der wissenschaftlichen Aktivitäten, auch die technisch-orientierten Aspekte der photokatalytischen Wasserspaltung nicht aus den Augen gelassen werden.³⁶⁾ Eine Intensivierung der Forschungsarbeiten mit Schwerpunkt auf der methodischen Untersuchung und Weiterentwicklung des eigentlichen Photoreaktors im apparativen Sinn erscheint damit notwendig.

Photomikroreaktoren

◆ Bei der Durchführung von photochemischen Prozessen sind Strahlungsgradienten im Reaktionsraum problematisch, da nur durch eine möglichst homogene Ausleuchtung eine hohe Reaktionskontrolle gewährleistet werden kann. Für diese Anforderungen sind mikrostrukturierte Reaktoren besonders geeignet, da die bestrahlten Fluidschichten dünn sind. In Kombination mit leistungsstarken Lichtquellen können daher auch optisch dichte Lösungen hoher Konzentration effizient bestrahlt werden, ohne dass übermäßig starke Gradienten auftreten.^{37,38)} Die Arbeiten mit solchen mikrostrukturierten Photoreaktoren konzentrieren sich gegenwärtig darauf, die prinzipielle Durchführ-

barkeit von ausgewählten Reaktionen zu zeigen.^{39–41)} Der Fokus dieser Arbeiten im Rahmen der Mikroreaktionstechnik oder auch der Flow Chemistry liegt auf der Herstellung von biologisch aktiven Substanzen für Pharmazeutika, etwa des Antimalariamittels Artemisinin.^{42,43)}

Schwerpunkt dieser Arbeiten sind Geräte für den Laborgebrauch und damit kleine Maßstäbe (Abbildung 5).^{41,44,45)} Aufgrund der zunehmenden Akzeptanz von Photomikroreaktoren im Syntheselabor ist davon auszugehen, dass die Zahl der Reaktionen, die in derartigen Geräten demonstriert werden, zunimmt. Ähnlich wie bei der Wasserspaltung ist die Übertragung in den technischen Maßstab allerdings bisher nicht realisiert worden.

Advanced Oxidation Processes

◆ Advanced Oxidation Processes (AOP) können vorteilhaft für die Reinigung von Trink- und Abwasser eingesetzt werden.⁴⁶⁾ Mit diesen Verfahren lassen sich auch Schadstoffe wie Pharmazeutika oder Pestizide, die mit biologischen Verfahren nicht bzw. nur teilweise abgebaut werden können, mineralisieren.⁴⁷⁾ Der photochemische Abbau durch Bestrahlung von Photokatalysatoren wie TiO_2 oder ZnO mit UV-Licht kann hierbei auch mit weiteren Methoden kombiniert werden. Hierzu zählen die Zugabe von Wasserstoffperoxid oder dem Fenton-Reagenz, die Nutzung von Ultraschall sowie elektrochemischen Verfahren. Eine Herausforderung ist die Entfernung von Pharmazeutika aus Abwässern, da diese biologisch aktiven Substanzen meist in geringen Konzentrationen (typischerweise im ppm- bis ppb-Bereich) in den Abwässern vorliegen.^{48,49)}

Ähnlich wie bei der photokatalytischen Wasserspaltung kann die Energieeffizienz des Gesamtsystems verbessert werden, indem Photokatalysatoren verwendet werden, die auch den sichtbaren Teil

des Lichtes nutzen.^{50,51)} Interessant erscheinen auch Untersuchungen, die den photochemischen Abbau von Verunreinigungen mit biologischen Reinigungsmethoden kombinieren. Insbesondere eine ausreichende Toleranz der Biomasse gegenüber zusätzlich eingesetzten starken Oxidationsmitteln, wie H_2O_2 , ist nicht zwangsläufig zu erwarten.⁵²⁾ Sowohl ökonomisch als auch ökologisch attraktiv sind Ansätze, die Möglichkeiten suchen, die Energie der chemischen Bindungen der Schadstoffe nutzbar zu machen.⁵³⁾

Verglichen mit den beiden bereits betrachteten Gebieten der technischen Photochemie ist die technische Ausrichtung der Advanced Oxidation Processes aufgrund der Anwendungsrelevanz am größten.⁵⁴⁾ Allerdings ist auch hier wieder festzustellen, dass eine Intensivierung der methodischen Untersuchung und Optimierung der eigentlichen Photoreaktoren wünschenswert wäre.



Robert Güttel, Jahrgang 1980, studierte Verfahrenstechnik an der TU Dresden und promovierte im Jahr 2009 an der TU Clausthal. Nach einem Forschungsaufenthalt am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung habilitiert er seit Ende des Jahres 2010 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der TU Clausthal.



Dirk Ziegenbalg, Jahrgang 1985, studierte Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, wo er auch promovierte. Seit Ende des Jahres 2012 habilitiert er am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart.



Lasse Greiner, Jahrgang 1971, studierte Chemie an der Universität Bonn und promovierte im Jahr 2002 am Institut für Biotechnologie, Forschungszentrum Jülich. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of Kingston-upon-Hull war er ab 2003 Gruppenleiter am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen. In den Jahren 2010 bis 2012 leitete er die technische Chemie am Dechema-Forschungsinstitut (ehemals Karl-Winnacker-Institut).
lasse.greiner@gmail.com



Literatur

- 1) A. Corma, S. Iborra, A. Velyt, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411.
- 2) R. Palkovits, *Angew. Chem.* 2010, 122, 4434.
- 3) F. Fischer, H. Tropsch, *Verfahren Zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege*, 1925.
- 4) P. Sabatier, J. B. Senderens, *Acad. Sci.* 1902, 314, 514.
- 5) G. Schaub, R. Edzang, *Chem. Ing. Tech.* 2011, 83, 1912.
- 6) H. Kölbel, *Chem. Ing. Tech.* 1957, 29, 505.
- 7) Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, *ChemCat-Chem* 2010, 2, 1030.
- 8) F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* 2011, 83, 1984.
- 9) F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 6278.
- 10) W. Hauptmann, A. Schuler, J. Gieshoff, M. Votsmeier, *Chem. Ing. Tech.* 2011, 83, 1681.
- 11) M. Sterner, M. Specht, *Solarzeitalter* 2010, 1, 51–58.
- 12) I. E. Grossmann, A. W. Westerberg, *Aiche J.* 2000, 46, 1700.
- 13) J. C. Charpentier, T. F. McKenna, *Chem. Eng. Sci.* 2004, 59, 1617.
- 14) J. Li, J. Zhang, W. Ge, X. Liu, *Chem. Eng. Sci.* 2004, 59, 1687.
- 15) W. Marquardt, *Chem. Eng. Res. Des.* 2005, 83, 561.
- 16) J.-C. Charpentier, *Chem. Eng. Sci.* 2002, 57, 4667.
- 17) H. Freund, A. Peschel, K. Sundmacher, *Chem. Ing. Tech.* 2011, 83, 420.
- 18) Q. Xie, Y. Wang, M. Pedram, Y. Kim, D. Shin, N. Chang, in *ASP-DAC*, 2012, 627–632.
- 19) J. F. Whitacre, T. Wiley, S. Shanbhag et al. *J. Power Sources* 2012, 213, 255.
- 20) ISO 9845–1 *Solar Energy – Reference Solar Spectral Irradiance at the Ground at Different Receiving Conditions – Part 1: Direct Normal and Hemispherical Solar Irradiance for Air Mass 1,5*, International Organization For Standardization, 1992.
- 21) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol., C* 2010, 11, 179–209.
- 22) S. I. Allakhverdiev, V. Thavasi, V. D. Kreslavski et al. *J. Photochem. Photobiol., C* 2010, 11, 101–113.
- 23) E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero, *Photochem. Photobiol.* 2011, 87, 946–964.
- 24) T. Hisatomi, T. Minegishi, K. Domen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2012, 85, 647–655.
- 25) T. W. Hamann, *Dalton Trans.* 2012, 41, 7830–7834.
- 26) A. Hellman, R. G. S. Pala, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 12901–12907.
- 27) Y. J. Hwang, C. H. Wu, C. Hahn, H. E. Jeong, P. Yang, *Nano Lett.* 2012, 12, 1678–1682.
- 28) N. Karousis, A. S. D. Sandanayaka, T. Hasobe, S. P. Economopoulos, E. Sarantopoulou, N. Tagmatarchis, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 109–117.
- 29) K. Maeda, *J. Photochem. Photobiol., C* 2011, 12, 237–268.
- 30) P. D. Tran, L. H. Wong, J. Barber, J. S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 5902–5918.
- 31) P. D. Frischmann, K. Mahata, F. Wurthner, *Chem. Soc. Rev.* 2013, DOI 10.1039/C2CS35223K.
- 32) K. Woronowicz, S. Ahmed, A. A. Biradar, A. V. Biradar, D. P. Birnie, T. Asefa, R. A. Niederman, *Photochem. Photobiol.* 2012, 88, 1467–1472.
- 33) J. R. Swierk, T. E. Mallouk, *Chem. Soc. Rev.* 2013, DOI 10.1039/C2CS35246J.
- 34) A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons Ltd, 1991.
- 35) G. F. Swiegers, D. R. MacFarlane, D. L. Officer et al. *Aust. J. Chem.* 2012, 65, 577–582.
- 36) C. Huang, W. Yao, A. T-Raissi, N. Muradov, *Sol. Energy* 2011, 85, 19–27.
- 37) M. Oelgemöller, *Chem. Eng. Technol.* 2012, 35, 1144–1152.
- 38) M. Oelgemöller, O. Shvydkiv, *Molecules* 2011, 16, 7522–7550.
- 39) O. Shvydkiv, C. Limburg, K. Nolan, M. Oelgemöller, *J. Flow Chem.* 2012, 2, 52–55.
- 40) A. Yavorsky, O. Shvydkiv, C. Limburg, K. Nolan, Y. M. C. Delaure, M. Oelgemöller, *Green Chem.* 2012, 14, 888–892.
- 41) A. Yavorsky, O. Shvydkiv, K. Nolan, N. Hoffmann, M. Oelgemöller, *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 278–280.
- 42) F. Lévesque, P. H. Seeberger, *Org. Lett.* 2011, 13, 5008–5011.
- 43) F. Lévesque, P. H. Seeberger, *Angew. Chem.* 2012, 124, 1738–1741.
- 44) S. Fuse, Y. Mifune, N. Tanabe, T. Takahashi, *Org. Biomol. Chem.* 2012, 10, 5205–5211.
- 45) R. A. Maurya, C. P. Park, D.-P. Kim, Beilstein *J. Org. Chem.* 2011, 7, 1158–1163.
- 46) T. Oppenlaender, *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- 47) M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras et al. *Appl. Catal., B* 2012, 125, 331–349.
- 48) J. Kockler, D. Kanakaraju, B. Glass, M. Oelgemöller, *J. Sustainable Sci. Manage.* 2012, 7, 23–29.
- 49) G. Laera, M. N. Chong, B. Jin, A. Lopez, *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 7012–7015.
- 50) S. Kim, S.-K. Lee, *J. Photochem. Photobiol., A* 2009, 203, 145–150.
- 51) S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 2009, 147, 1–59.
- 52) G. Laera, D. Cassano, A. Lopez, A. Pinto, A. Pollice, G. Ricco, G. Mascolo, *Environ. Sci. Technol.* 2011, 46, 1010–1018.
- 53) Y. Liu, J. Li, B. Zhou, X. Li, H. Chen et al. *Water Research* 2011, 45, 3991–3998.
- 54) M. Mohajerani, M. Mehrvar, F. Ein-Mozaffari, *Can. J. Chem. Eng.* 2012, 90, 719–729.

Für Neugierige:

Der GDCh-Newsletter



Nützliche Informationen aktuell im 2-Wochen-Rhythmus.

Lesen und bestellen Sie den Newsletter hier:
www.gdch.de/newsletter