

Technische Chemie 2013

Die Bereitstellung von Rohstoffen und Energieszenarien treibt die Forschung nach wie vor. Das Potenzial und die Notwendigkeit interdisziplinären Arbeitens nehmen weiter zu, um der Nachhaltigkeit in der chemischen Industrie und dem Bedarf bei der Energieversorgung gerecht zu werden. Die in der pharmazeutischen Industrie etablierte industrielle Biotechnik bewegt sich in Richtung Bulkchemikalien.

Verfügbarkeit von fossilen Rohstoffen

◆ Trotz der Diskussion zur langfristigen Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe bleiben Rohöl, Kohle und Erdgas die wesentlichen Energiequellen und Rohstoffe der chemischen Industrie und der Treibstoffproduktion. Die energie- und CO₂-effiziente Nutzung dieser Rohstoffe ist angesichts der steigenden Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre und steigender Energiepreise unerlässlich. Der CO₂-Ausstoß pro Energieeinheit beträgt 400 bis 550 g·kWh⁻¹ für Gas- sowie 750 bis 1100 g·kWh⁻¹ und 850 bis 1200 g·kWh⁻¹ für Stein- beziehungsweise Braunkohlekraftwerke. Dies zeigt, dass ein vorrangiger Einsatz von Gaskraftwerken bereits einen deutlichen Betrag leisten könnte, den mit der Energiebereitstellung verbundenen CO₂-Ausstoß zu reduzieren (Abbildung 1).¹⁾ Ergänzt durch Wasser- und Windkraft sowie Photovoltaik erscheinen auch ambitionierte Ziele der Reduktion von CO₂-Emissionen denkbar (für Deutschland etwa vom Jahr 1990 bis zum Jahr 2020 –40% Treibhausgasemissionen, bis 2050 –80% bis –95%).

Das Erdgasnetz bietet sich als Transport- und Speichermedium für regenerativ erzeugte Energie an. So ist Überschussstrom zur Wasserelektrolyse oder zur elektrokatalytischen Wasserspaltung

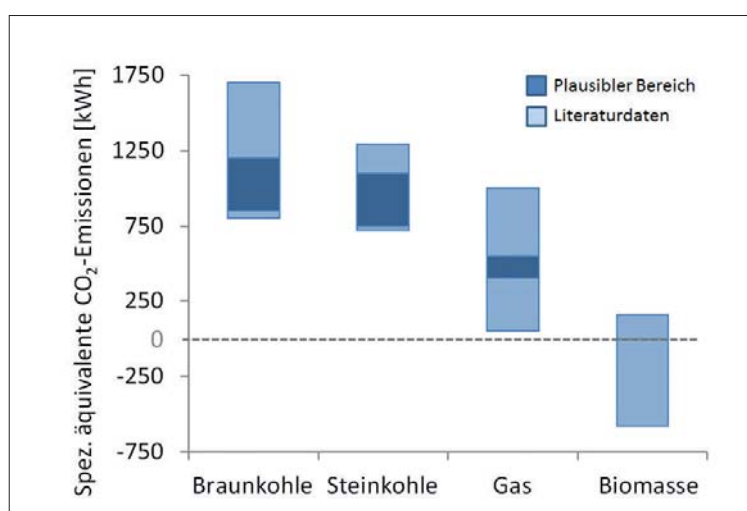


Abb. 1. Vergleich der Techniken zur Stromerzeugung bezüglich der freigesetzten CO₂-Menge je Kilowattstunde. (Abbildung in Anlehnung an Lit.¹⁾)

nutzbar. Der freigesetzte Wasserstoff lässt sich in einer katalytischen Methanisierung mit CO₂-Strömen aus Kraftwerken der Stahl- oder Zementindustrie umsetzen (synthetic natural gas).²⁾ Die Verfügbarkeit von Schiefergas (shale gas) führt dazu, dass Methan auch als Rohstoff der chemischen Industrie wieder mehr Aufmerksamkeit erfährt.

Aktivierung von Methan

◆ Neben einer Dampfreformierung gewinnt auch eine direkte Aktivierung von Methan, beispielsweise durch Oxidation zu Methanol, wieder an Bedeutung.

Hermans et al. diskutierten in einem Übersichtsartikel das Potenzial oxidativer Methoden zur Aktivierung von Methan.³⁾ Für die meisten Ansätze sind die Fortschritte der vergangenen Jahre eher als moderat zu bezeichnen. Dennoch sind insbesondere bei molekularen Katalysatoren einige Entwicklungen interessant. Periana demonstrierte an Platinkomplexen die Oxidation von Methan zu Methylbisulfat, das in einer Hydrolyse in Methanol umzusetzen ist.⁴⁾ Schwefelsäure dient dabei als Oxidationsmittel. Durch Koordination von Platin in stickstoffhaltigen kovalenten organischen Netzwerken erzielte erstmals ein

fester Katalysator dem Periana-System ähnliche Aktivität und Selektivität.⁵⁾ Das korrosive Reaktionsmedium und der hohe Energiebedarf für eine Konzentration von Schwefelsäure erfordern allerdings Entwicklungen in der Trenntechnik und neuartige Werkstoffe für den Reaktorbau, um eine großtechnische Umsetzung voranzutreiben.

Neben reinem Wasserstoff kann nicht nur Methan als chemischer Energiespeicher dienen, sondern auch andere Verbindungen eignen sich, darunter Ammoniak und Methanol. Chemische Reaktionen zur Energiespeicherung bieten aufgrund der hohen volumetrischen Energiespeicherdichte ein hohes Potenzial, sowohl indirekt durch Speicherung von regenerativ erzeugtem Wasserstoff in chemischen Verbindungen als auch direkt durch den Einsatz von elektrokatalytischen Prozessen. Der zuletzt genannte Punkt findet wachsende Aufmerksamkeit und wird an Bedeutung zunehmen. So erscheinen eine elektrokatalytische Ammoniaksynthese oder eine selektive elektrokatalytische Methanoxidation interessant. Katalysatormaterialien und neuartige Reaktorkonzepte sind dabei wichtig und erfordern weitere Forschung. Kompetenzen der Elektrochemie sowie der Katalysator-, Material- und Verfahrensentwicklung sind dabei frühzeitig zusammenzuführen.

Synthesegas

◆ Neuartige Konzepte der Energiespeicherung durch chemische Prozesse und eine zunehmend breitere und flexiblere Rohstoffbasis führen auch dazu, dass die Synthesegaschemie als Brückentechnologie intensiv weiterentwickelt wird. Unabhängig von der Kohlenstoffquelle können über Synthesegas viele wesentliche Wertschöpfungsketten der chemischen und petrochemischen Industrie bedient werden. Damit wachsen aber auch die Anforder-

ungen an die Effizienz und Nachhaltigkeit dieser Techniken. So ermöglichen strukturierte bifunktionale Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese durch eine geschickte Kombination aktiver Zentren zum Kettenaufbau und zur anschließenden C-C-Bindungsspaltung ein deutlich engeres Produktspektrum.⁶⁾ Auch in der Methanolsynthese können bifunktionale Katalysatoren eingesetzt werden, um Synthesegas direkt in Dimethylether umzusetzen.⁷⁾ Weitere Fortschritte sind außerdem von maßgeschneiderten Katalysatoren zur Synthese von kurzkettigen Alkoholen und Olefinen zu erwarten. Gleiches gilt für eine Integration von Methanolsynthese mit einer anschließenden „Oligomerisierung“ zu Olefinen im MTO(methanol-to-olefine)-Prozess. Wiederum ist anzumerken, dass Materialentwicklungen gegebenenfalls kombiniert mit einem tiefgreifenden theoretischen Verständnis der Vorgänge am und Anforderungen an das katalytisch aktive Zentrum unerlässlich sind. Sie bilden die Grundlage für effizientere katalytische Transformationen und neue Verfahrenskonzepte beispielsweise in Form von Membranreaktoren.

Grundsätzlich nähern sich Energiesektor und Chemie weiter an. Damit verbunden entsteht allerdings auch Bedarf für dynamische chemische Prozesse, um die Fluktuation einer Energiebereitstellung durch regenerative Energiequellen wie Wind-, Wasserkraft und Photovoltaik gerecht zu werden. Erfahrungen aus der Autoabgaskatalyse können einen wertvollen Beitrag leisten, diesen neuartigen Anforderungen gerecht zu werden. Materialentwicklung, Katalyse und Verfahrenstechnik sind Schlüsseltechnologien, um den Herausforderungen von Rohstoffverfügbarkeit und chemischer Energieumwandlung zu begegnen.

Beitrag nachwachsender Rohstoffe

◆ Der Einsatz nachwachsender Rohstoffe zur Produktion von Chemikalien und Treibstoffen ist weiterhin ein wichtiger Forschungstrend. Die technische Umsetzung vollzieht sich allerdings nur langsam.

Während die Produktion von Bioethanol aus Rohstoffen der 1. Generation (C₆-Zucker und Stärke als Rohstoff) etabliert ist, hat der Übergang zu Cellulose aus Pflanzenresten als Ausgangsstoff bisher nicht stattgefunden. Problematisch sind dabei neben der langsamen enzymatischen Hydrolyse von Cellulose zusätzlich C₅-Zucker aus dem Hemicelluloseanteil der Lignocellulose. Die derzeit größte deutsche Demonstrationsanlage für Cellulosebioethanol nahm die Clariant Mitte 2012 in Straubing in Betrieb. Jährlich sollen dort bis zu 4500 Tonnen Reststoffe aus der Landwirtschaft, vorwiegend Stroh, zu Bioethanol raffiniert werden, um zu demonstrieren, dass das großtechnische Verfahren kommerzielles Potenzial bietet.

Sollte sich Cellulosebioethanol am Markt behaupten, wäre das ein weiterer Schritt auf dem Weg zu einer CO₂-neutralen Versorgung mit Biokraftstoffen. Allerdings verschlechtert die energieintensive Reinigung des Wasser-Ethanol-Gemisches die Gesamtbilanz. Neuartige Trennverfahren aus der Membran- oder der Adsorptionstechnik sind zu entwickeln, um nachhaltige Verfahren zu erhalten.

Plattformchemikalien aus Pflanzenresten

◆ Auch neuartige chemokatalytisch zugängliche Plattformchemikalien aus pflanzlichen Reststoffen finden weiterhin viel Aufmerksamkeit. Insbesondere 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) und Levulinsäure (LA), aber auch Zuckeralkohole wie Xylitol und Sorbitol werden als Basischemikalien

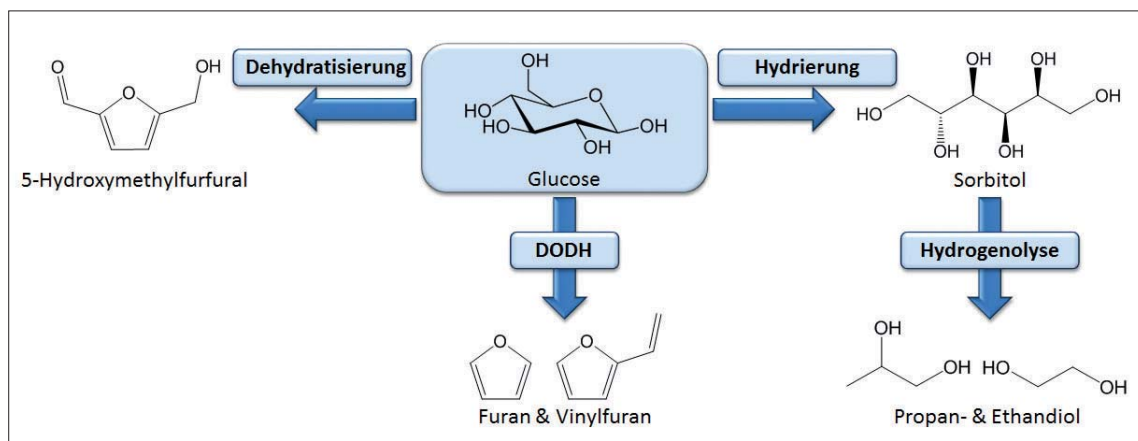


Abb. 2. Ausgewählte Möglichkeiten der chemo-katalytischen Deoxygenierung am Beispiel von Glucose (DODH – Deoxydehydration).

zukünftiger Wertschöpfungsketten diskutiert. Zahlreiche Veröffentlichungen zeigten erste vielversprechende katalytische Verfahren, um diese Verbindungen aus Zuckern oder direkt aus Cellulose zugänglich zu machen. Ausichtsreiche Ansätze für 5-HMF basieren allerdings auf Fructose als Substrat und auf molekularen Säuren als Katalysatoren.⁸⁾ Hohe Ausbeuten an 5-HMF sind beispielsweise in DMSO oder Sulfolan und Mischungen dieser hochsiedenden Lösungsmittel mit Aceton oder Dioxan möglich.⁹⁾ Zusätzlich wurden in ausgewählten ionischen Flüssigkeiten hervorragende Ausbeuten von bis zu 92% erreicht.¹⁰⁾ Wenig diskutiert wird dagegen die Abtrennung von 5-HMF aus derartigen Prozessen. Der hohe Siedepunkt und die begrenzte Temperaturstabilität von 5-HMF erschweren eine Destillation, während niedrige Verteilungskoeffizienten eine effiziente Extraktion erschweren.

Für die Extraktion von 5-HMF aus Sulfolan gaben Caes und Raines Wasser zum System und nutzten mit 2-Butanol modifiziertes Methylisobutylketon als organische Phase. Dennoch ergab sich für 5-HMF nur ein maximaler Verteilungskoeffizient von 1,4.¹¹⁾ Reaktionen in Wasser liefern vorwiegend geringe Selektivitäten zu 5-HMF, da Folgereaktionen zu Huminen dort verstärkt auftreten. Daher werden zweiphasige Systeme diskutiert, in denen 5-HMF di-

rekt extrahiert wird und Folgereaktionen so verhindert werden. Werden anorganische Salze zugegeben, ist es möglich, den Aussalzeffekt zu nutzen und eine wässrige Phase mit Tetrahydrofuran oder Aceton als Extraktionsmittel zu kombinieren.¹²⁾ So lässt sich bei 53% Umsatz eine Selektivität zu 5-HMF von 83% und ein Verteilungskoeffizient von über 7 erreichen.¹³⁾ Das hohe Korrosionspotential der konzentrierten Salzlösungen und die Beschränkung auf Fructose als Substrat begrenzen die kommerzielle Nutzbarkeit.

Nur wenige Veröffentlichungen diskutieren bisher eine kontinuierliche Prozessführung als ersten Schritt zu einer industriellen Umsetzung. Mit molekularen Säuren arbeitet Avantium derzeit an einer Pilotanlage, um 5-HMF in einem Wasser-Alkoholgemisch zu produzieren.¹⁴⁾ Langfristig sollen pflanzliche Reststoffströme als Ausgangsstoff dienen. Dieser Ansatz erleichtert es, 5-HMF zu isolieren, da in Gegenwart von Alkoholen Alkoxy-methylfurfural das Produkt ist, das im nächsten Schritt durch Oxidation in potenzielle Monomere für die Polymerproduktion umgesetzt werden kann.

Aelling und Hermans demonstrierten die kontinuierliche Produktion von 5-HMF mit bis zu 92% Ausbeute über 96 Betriebsstunden in einer Laboranlage.¹⁵⁾ Dafür nutzten sie den sauren Ionenaustauscher Amberlyst 15 als Katalysator und 1,4-Dioxan mit klei-

nen Mengen DMSO als Lösungsmittel. Das System erscheint insgesamt interessant, erfordert aber wasserfreie Fructose als Substrat und verschiebt damit die energieintensive Trennaufgabe in der Prozesskette nach vorne. Der Exzellenzcluster Tailor-Made Fuels from Biomass (TMFB) betrachtet unter anderem die Integration verschiedenster Prozessschritte, um insgesamt zu einer effizienten Produktion neuartiger Plattformverbindungen wie 5-HMF, LA oder Itaconsäure zu gelangen.^{16–18)} Der Bilanzraum reicht dabei vom Lignocelluloseaufschluss bis zur Herstellung möglicher Treibstoffkomponenten wie 2- und 3-Methyltetrahydrofuran, Lactonen und 2,5-Dimethylfuran.^{19,20)}

Prozesse in der Bioaffinerie

◆ In chemischen Bioaffinerien dominieren andere Reaktionsbedingungen und Prozesse als in petrochemischen Raffinerien. Damit stellen sich bei Trenntechnik und Katalysatorentwicklung völlig neue Herausforderungen.

Die heutige Raffinerie beruht im Wesentlichen auf Gasphasenprozessen bei hohen Temperaturen. Dabei werden unpolare Verbindungen umgesetzt und gegebenenfalls funktionalisiert. Nachwachsende Rohstoffe, vor allem in Form von Biopolymeren wie Cellulose, Hemicellulose und Lignin, werden dagegen in Flüssigphasenprozessen in meist polaren Lösungsmitteln um-

gesetzt. Die Rohstoffe weisen bereits einen hohen Funktionalisierungsgrad auf. Dadurch gewinnen Verfahren zur selektiven katalytischen Defunktionalisierung, insbesondere zur Deoxygenierung nachwachsender Rohstoffe, drastisch an Bedeutung (Abbildung 2). In vielen Fällen treten wässrige Stoffströme auf, aus denen Intermediate nur unter hohem Energieaufwand isoliert werden können. Die Entwicklung von Katalysatoren, insbesondere heterogenen Katalysatoren, die den Anforderungen einer Prozessführung unter hydrothermalen Bedingungen gewachsen sind, wird damit ein sehr wichtiger Punkt. Bei der Dehydratisierung von Zuckern erreichen saure Ionenaustauscher gute Ergebnisse. Sie deaktivieren unter hydrothermalen Bedingungen allerdings sehr schnell.²¹⁾ Stabilität und Aktivität lassen sich bei maßgeschneiderten sauerfunktionalisierten Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren beispielsweise durch den Anteil des Quervernetzers optimieren.²²⁾

Ein Schwerpunkt der Katalysatorentwicklung für biogene Rohstoffe liegt auf der selektiven katalytischen Deoxygenierung. Sie ist nach Dehydratisierung und Hydrierung (Hydrogenolyse) auch durch eine Deoxydehydration (DODH) zu erzielen.^{23,24)} Damit gewinnen wasserstabile saure Katalysatoren, bifunktionale Trägerkatalysatoren mit Säure- und Hydrierfunktion sowie neuartige Metallkatalysatoren an Bedeutung. Um wissenschaftlich postulierte und im Labor demonstrierte katalytische Transformationen in kommerziell nutzbare Technologien umzusetzen, ist es unabdingbar, frühzeitig Prozessketten und Trennoperationen zu betrachten. Die Integration von chemischer Reaktion und Trennoperation birgt in der bio- und chemokatalytischen Bioraffinerie ein großes Potenzial und bringt Katalyse und chemische Verfahrenstechnik noch enger zusammen.

Regina Palkovits, RWTH Aachen
palkovits@itmc.rwth-aachen.de

Literatur

- 1) H.-J. Wagner, M. K. Koch, BWK-Merkblatt 2007, 59, 44–52.
- 2) J. Kopyscinski, T. J. Schildhauer, S. M. A. Biolaz, Fuel 2010, 89, 1763–1783.
- 3) C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, ChemSusChem 2012, 5, 1668–1686.
- 4) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble et al., Science 1998, 280, 560–564.
- 5) R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, Angew. Chem. 2009, 121, 7042–7045.
- 6) Q. Zhang, J. Kang, Y. Wang, ChemCat-Chem 2010, 2, 1030–1058.
- 7) R. Ahmada, M. Hellinger, M. Buchholz et al., Catal. Commun. 2014, 43, 52–56.
- 8) A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, Green Chem. 2011, 13, 754–793.
- 9) a) Y. Nakamura, S. Morikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980, 53, 3705–3706; b) R. M. Musau, R. M. Munavu, Biomass 1987, 13, 67–74; c) X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 9234–9239.
- 10) a) J. B. Binder, R. T. Raines, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1979–1985; b) S. Hu, Z. Zhang, Y. Zhou et al., Green Chem. 2008, 10, 1280–1283; c) C. Moreau, A. Finiels, L. Vanoye, J. Mol. Catal. A 2006, 253, 165–169.
- 11) B. R. Caes, R. T. Raines, ChemSusChem 2011, 4, 353–356.
- 12) a) Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, Nature 2007, 447, 982–985; b) E. O. Eisen, J. Joffe, J. Chem. Eng. Data 1966, 11, 480–484; c) T. C. Tan, S. Aravinth, Fluid Phase Equilib. 1999, 163, 243–257; d) R. E. Treybal: Liquid Extraction, McGraw Hill, New York, 1963.
- 13) Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, Top. Catal. 2009, 52, 297–303.
- 14) G.-J. M. Gruter, E. de Jong, E. Biofuels Technol. 2009, 1, 11–17.
- 15) C. Aelling, I. Hermans, ChemSusChem 2012, 5, 1737–1742.
- 16) R. Rinaldi, P. Engel, J. Büchs, A. Spieß, F. Schüth, ChemSusChem 2010, 3, 1151–1153.
- 17) a) T. Klement, J. Büchs, Bioresour. Technol. 2013, 135, 422–431; b) G. Jäger, J. Büchs, Biotechn. J. 2012, 7, 1122–1136.
- 18) a) R. Carrasquillo-Flores, M. Kälström, F. Schüth, J. Dumesic, R. Rinaldi, ACS Catalysis 2013, 3, 993–997; b) J. Hilgert, N. Meine, R. Rinaldi, F. Schüth, Energy Environ. Sci. 2013, 6, 92–96.
- 19) F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt et al., Angew. Chem. 2010, 122, 5642–5646.
- 20) M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger et al., Energy Fuels 2011, 25, 5549–5561.
- 21) L. Weisgerber, S. Palkovits, R. Palkovits, Chem. Ing. Tech. 2013, 85, 1–5.
- 22) F. H. Richter, K. Pupovac, R. Palkovits, F. Schüth, ACS Catal. 2013, 3, 123–127.
- 23) A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, Angew. Chem. 2012, 124, 2614–2654.
- 24) M. Shiramizu, F. D. Toste, Angew. Chem. 2012, 124, 8206–8210.

Industrielle Biotechnik

Biotechnische Verfahren

◆ Die Entwicklung der Gentechnik, der zunehmende Wunsch nach Verwendung nachwachsender Rohstoffe und nach einem grünen, nachhaltigen Profil für künftige chemische Prozesse trieben die industrielle Biotechnik voran. In der pharmazeutischen Industrie ist sie für die Produktion von Chemikalien etabliert; ihre weitere Implementierung bewegt sich derzeit entlang der Wertschöpfungskette zur Bulkchemikalienproduktion.

Die Gestaltung vieler neuer Prozesse beruht auf einem integrierten Ansatz von Biokatalyse und Verfahrenstechnik.¹⁾ Ursache hierfür ist zumeist, dass biokatalytische Verfahren von den Kosten des downstream processings (etwa Produktisolierung, Aufreinigung) geprägt sind. Speziell die Forderung nach hohen Ausbeuten, hohen Produktivitäten des Biokatalysators, hohen Raum-Zeit-Ausbeuten und hohen Produktkonzentrationen bestimmen die Entwicklung von ökonomisch sinnvollen Bioprozessen.

Chemische Produkte aus wässrigen Phasen, wie sie vielfach in Fermentationen oder enzymatischen und Ganzzell-Reaktionen vorliegen, zu gewinnen, ist häufig schwierig und kostenintensiv. Der Grund hierfür sind die geringen Konzentrationen der Produkte. Höhere Konzentrationen inhibieren oder deaktivieren häufig, speziell in der Enzymkatalyse. Daraus resultierten Methoden, die Produkte und Nebenprodukte während der Reaktion entfernen (in situ product removal, ISPR). Solche ISPR-Methoden werden auch in Zukunft weiterentwickelt.

Die Prozessintegration, die Grundoperationen kombiniert, ist bei biotechnischen Prozessen komplex. Wenn sie jedoch gelingt, werden Unternehmen mehr Produkte

auch im niedrigpreisigen Segment biotechnisch herstellen. Eine wichtige Technik sind hierbei membranbasierte Grundoperationen, weil damit Enzyme oder Zellen zu kompartimentieren und zu rezyklieren sind.²⁾ Zusätzlich lassen sich Membrankontakoren für eine Flüssig-Extraktion aufbauen, die für ISPR oder eine blasenfreie Begasung sorgt.^{1,3,4)} Prozessintegration führt zudem zu milden Reaktionsbedingungen bei pH-Wert, Druck und Temperatur. Dies beeinflusst die Materialwahl bei der Konstruktion von Bioreaktoren, da dann günstigere Materialien als etwa Edelstahl in Frage kommen, beispielsweise Kunststoffe.

Neben etablierten biotechnischen Verfahren werden derzeit auch Ideen angegangen, die in den Fachgesprächen der Initiative Biotechnologie 2020+ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) diskutiert wurden. Dazu gehören:

- Produktionsverfahren für kleine Mengen,
- Produktion biobasierter Produkte in großen Mengen und
- Rezyklierung von Wertstoffen sowie Abbau von Schadstoffen.

Die zu Grunde liegenden Ansätze stützen sich häufig auf Ergebnisse der Biotechnik benachbarter Fachdisziplinen und sind an sich nicht neu. Vielmehr ist die Übertragung von Konzepten wie der Miniaturisierung und Modularisierung von chemischen Produktionsprozessen auf biotechnische Verfahren als ein langanhaltender Trend zu sehen. Ähnliches gilt für die Produktion biobasierter Produkte und die Rezyklierung von Wertstoffen oder dem Abbau von Schadstoffen. Die Bioprozessentwicklung verbessert nicht nur bestehende Verfahren, sondern generiert auch neue Produkte.

Produktionsverfahren für kleine Mengen

◆ Zu den Ideen für Produktionsverfahren für kleine Mengen gehört der universelle Syntheseautomat.

Ein solcher Syntheseautomat arbeitet auf Basis standardisierter und austauschbarer Mikroreaktionsmodule, etwa einem Reaktionsmodul „Protein-Synthese“, einem Modul „Enzym als Katalysator“ und einer Einheit für die Produktprüfung. In einem solchen Automaten führen immobilisierte Enzyme oder Sequenzen von Enzymen definierte Syntheseschritte durch. Die Zielsubstanz entsteht in den Mikroreaktionsmodulen, die mit der entsprechenden Mess-, Steuer- und Regeltechnik zu einer Syntheseroute kombiniert sind.⁵⁾

Das Prinzip des modularen Aufbaus von Syntheseapparaten dient bereits der chemischen Forschung und Entwicklung bei einer Reihe von chemischen Verbindungen. Es findet in den Märkten der Feinchemie und bei pharmazeutischen Produktion Anwendung. Außerdem werden erste Fallstudien wie F³ Factory, Polycat oder Copiride für die Anwendung dieser Konzepte in industriellem Maßstab publiziert.⁶⁾ Ein Kernelement dieser Produktionskonzepte sind mikro- und millistrukturierte Apparate, welche die Produktion in kontinuierlichen Fließsystemen aufgrund ihrer herausragenden Stofftransporteigenschaften ermöglichen. Derartige modulare Systeme für die chemische Synthese vereinfachen zudem das Scale-up vom Labor zur Produktion.⁷⁾

Im Vergleich zur chemischen Synthese ist eine enzymatische Synthese davon geprägt, dass Biokatalysatoren nur begrenzt stabil und aktiv sind. Dies verlangt, dass sowohl Reaktionsbedingungen als auch Abtrennverfahren einem ausgewogenen Verhältnis von Stabilität und Aktivität Rechnung tragen.⁸⁾ Weiterhin ist die Reaktionsführung an das Enzym oder die Reaktion anzupassen. Dies illustriert den Vorteil modularer Bauweise. Eine Diskussion des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses – das häufig als großer Vorteil von Mikroreaktoren gilt – zeigt, dass die auf einer Mikroreaktorwand zur Verfügung stehende Oberfläche um Größenord-

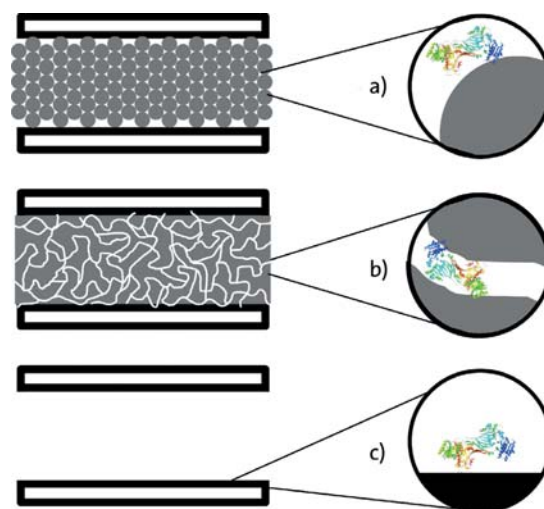


Abb. 3. Mikroreaktoren mit immobilisiertem Enzym, basierend auf a) der Einbringung von Partikeln, b) monolithischen Strukturen und c) der Immobilisierung an der Reaktorwand.

nungen niedriger ist, als die eines porösen Partikels, das üblicherweise Enzyme immobilisiert. Daher sind für biokatalytische Verfahren neue, an die Eigenschaften von Biokatalysatoren adaptierte Reaktoren zu entwickeln. Eine Möglichkeit, hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse zu erreichen, sind monolithische Strukturen. Sie müssen aus Materialien bestehen, wie sie bereits über Jahre bei Immobilisierungen von Enzymen auf Partikeln eingesetzt wurden, etwa aus Polymethacrylat (Abbildung 3). Zudem sind Kompartimentierung und ISPR-Methoden von Interesse.

Produktion biobasierter Produkte in großen Mengen

◆ Die Produktion biobasierter Produkte in großen Mengen umfasst Themen wie das biomimetische Solarpanel, die Biobrennstoffzelle, den universellen Produktionsorganismus oder die Herstellung von Flüssigkraftstoffen. Bei Letztgenanntem sind Pflanzen und einige Bakterien von Interesse, da sich mit ihnen aus einfachen Kohlenstoffverbindungen langkettige Kohlenwasserstoffe synthetisieren lassen. Im idealen Fall entstünden so die Kohlenwasserstoffe auf Basis von Methan oder Kohlenstoffdioxid mit Sonnenlicht oder Abwärme anderer Prozesse.⁵⁾ →

Ob nun diese Kohlenwasserstoffe als Flüssigkraftstoffe eingesetzt werden oder ob sie als Biochemikalien einer weiteren stofflichen Nutzung zugeführt werden sollten, ist eine viel diskutierte Frage. Eine Gegenüberstellung des Weltenergiebedarfs ($5,45 \cdot 10^{20} \text{ J} \cdot \text{a}^{-1}$) und des Energiegehalts der weltweit neu generierten Biomasse (an Land und oberirdisch) im Jahr 2011 zeigt, dass Biomasse 45% des Energiebedarfs theoretisch deckt.⁹⁾ Vor dem Hintergrund der Konkurrenz von Tank und Teller zeigt dieses Zahlenpiel, dass Biomasse kein Allheilmittel für den Kraftstoffmarkt sein wird. Nichtsdestotrotz bieten biotechnische Ansätze den Vorteil einer Produktion von Wertstoffen auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen. Die Energie für die überwiegende Zahl derartiger Synthesen liefert letztlich das Sonnenlicht.

Algen sind in der Regel photosynthetisch aktive Mikroorganismen, die nicht über Pflanzenorgane verfügen wie die höheren Pflanzen. Sowohl prokaryotische Cyanobakterien – gemeinhin als Blaualgen bezeichnet – als auch eukaryotische Mikroalgen gelten als vielversprechende Organismen für eine

nachhaltige Synthese von Bulkprodukten bei Lebens- und Futtermitteln, Chemikalien und Kraftstoffen.¹⁰⁾ Cyanobakterien sind Wirtsorganismen für die Herstellung von kleinen Molekülen wie Ethanol, Butanol, Fettsäuren und anderen organischen Säuren, die sekretiert werden können.^{11–13)}

Eukaryotische Mikroalgen sind interessant für Produkte, bei denen die zelluläre Lagerung von Bedeutung ist wie bei Proteinen, Lipiden, Stärke und Alkanen. Mikroalgen besitzen aufgrund ihres hohen Ölgehalts und ihrer schnellen Wachstumsrate ein großes Potenzial als Ausgangsmaterial für Triglyceride. Dieser Ölgehalt erreicht im Fall von Mikroalgen Werte von bis zu 60 Gew.-%, durchschnittlich liegt er zwischen 20 und 50 Gew.-%. Für die Entwicklung von neuen und vielversprechenden Produktionslinien sind jedoch die Stämme sowohl von Cyanobakterien als auch von eukaryotischen Mikroalgen zu verbessern. Dabei gilt es, die Produktivität zu erhöhen und die Sekretion zu optimieren.¹⁴⁾ Nichtsdestotrotz sind diese Algen interessant, da ihre Kultivierung nicht in Konkurrenz zu Anbauflächen für Lebensmittel steht.

Im Forschungsgebiet der Algenbiotechnik ist ein weltweiter Trend zu beobachten, der sich mit der Entwicklung zur Produktion von Bulkchemikalien mit Algen befasst.¹⁵⁾ Hierzu tragen verschiedenste Disziplinen bei, die unterschiedliche Herausforderungen der Technologieentwicklung adressieren. Wijffels et al. forderten im Jahr 2010 bei der Entwicklung von derartigen Prozessen folgendes zu berücksichtigen:

- Systembiologie
- metabolische Flussanalyse
- Stammentwicklung
- Auslegung und Betrieb von Photobioreaktoren
- Scale-up
- Bioraffinerie
- integrierte Prozessketten
- Systemdesign, Logistik und Ökobilanz

Viele dieser Punkte finden sich so oder in leicht abgewandelter Form bereits in der Entwicklung mikrobieller und enzymatischer Prozesse wieder. Bisher haben jedoch nur wenige Spezies prokaryotischer Algen (etwa *Spirulina sp.*) und eukaryotischer Algen (etwa *Chlorella vulgaris*) industrielle Anwendung gefunden. Dabei dienen sie hauptsächlich zur Produktion von Futterproteinen, Nutrazeutika wie Chlorophyll, Carotinoidpigmenten und mehrfach ungesättigten Fettsäuren.^{16,17)}

Vor allem der Punkt der integrierten Prozessketten sei hier noch einmal hervorgehoben, da auch im Bereich der Algenbiotechnik sowohl die der Kultivierung vor- wie auch nachgelagerten Prozesse (up- and downstream processing) von großer Bedeutung sind, um ökonomisch sinnvolle Verfahren zu etablieren. Viele Methoden – beispielsweise zur Gewinnung von Lipiden aus Mikroalgen – wurden in den letzten Jahren evaluiert.¹⁸⁾ Zu ihnen zählen die Ölgewinnung durch Pressen, Flüssig-flüssig-Extraktion mit Lösungsmitteln, Ultraschalltechniken oder die Extraktion mit überkritischen Lösungsmitteln. Die Kosten der Gewinnung von Lipiden aus Mikroalgen basierend auf Trocknung, Zellaufschluss und Lipidgewinnung belaufen sich dabei auf 20 bis 30% der Gesamtkosten.¹⁹⁾

Rezyklierung von Wertstoffen und Abbau von Schadstoffen

◆ Das Feld des Recyclings von Wertstoffen und des Abbaus von Schadstoffen beschäftigt sich mit Ideen zur Rückgewinnung des Wertstoffs Phosphat, der Remediation von Böden, der biomimetischen Meerwasserentsalzung oder der Rohstoffgewinnung.^{5,20)} Speziell letzteres ist von zentralem Interesse für die Biohydrometallurgie.

Seit weit über einem halben Jahrhundert nutzt die Bergbauindustrie Biohydrometallurgie, um Metallanteile aus sulfidischen Mi-



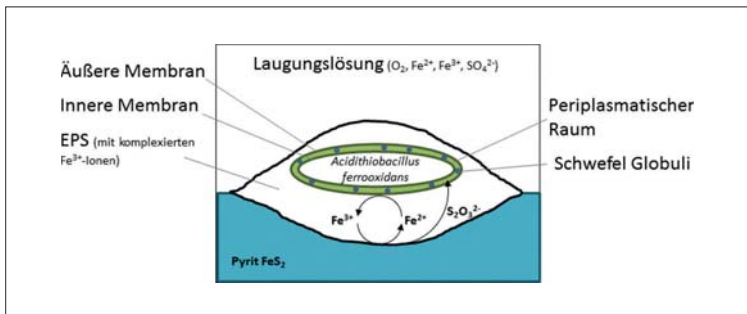


Abb. 4. Modell für den durch *Acidithiobacillus ferrooxidans* katalysierten Auslaugungsprozess: Eine Bakterienzelle, die in ihrer Schicht aus extrazellulären polymeren Substanzen eingebettet ist und über elektrostatische Interaktion an Pyrit haftet.

neralien zu extrahieren. Doch hat sich in den letzten Jahrzehnten das kommerzielle Interesse an der Technik ausgeweitet, da die Biohydrometallurgie Erzlagerstätten mit sinkendem Metallgehalt nutzbar macht. Dies ist vor allem von Interesse, da hochgradigere und einfach abzubauen Erzlagerstätten sich in Zukunft erschöpfen werden. Darüber hinaus tragen steigende Energiepreise und eine steigendes Bewusstsein für nachhaltige Prozesse dazu bei, neue Verfahren zu evaluieren. In der Praxis führt diese Technik häufig zu geringeren Kosten als herkömmliche Extraktionsverfahren und eignet sich auch für die Behandlung von Materialien, die sonst als Abfall gelten.²¹⁾

Die industriellen Anwendungen der Biohydrometallurgie sind üblicherweise in zwei Kategorien aufgeteilt: Biolaugung (bioleaching) und Biooxidationsprozesse. Erstere bezieht sich auf die Solubilisierung von unedlen Metallen wie Zink, Kupfer und Nickel. Die zweite, die Biooxidation, setzt Edelmetalle frei – in der Regel Gold und Silber, die in Sulfidmineralien wie Pyrit (FeS₂) und Arsenopyrit (FeAsS) eingeschlossen sind. Die chemische Reaktion des Auflösungsprozesses findet außerhalb der Zellen (außerhalb der äußeren Membranen des Mikroorganismus) in einer Mikroumgebung statt, die aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) besteht (Abbildung 4). Diese Mikroumgebung enthält Substanzen wie Polysaccharide, Fettsäuren und Eisen(III)-Ionen.

Ein detailliertes Verständnis der Interaktion von Mikroorganismen in Laugungsprozessen ist in Hinblick auf die Rohstoffgewinnung von großer Bedeutung für die zukünftige Prozessoptimierung. Hierzu zählen die Aufklärung der Rolle bekannter bakterieller Kommunikationsmechanismen und die Identifizierung noch unbekannter, potenzieller Zell-Zell-Kommunikationssignale.²²⁾

Lutz Hilterhaus, Hamburg,
Lutz.Hilterhaus@tuhh.de

Regina Palkovits, Jahrgang 1980, studierte an der Technischen Universität Dortmund Chemieingenieurwesen. Ihre Dissertation fertigte sie in der Arbeitsgruppe von Ferdi Schüth am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung an. Nach einem Postdoc bei Bert Weckhuysen (Utrecht) kehrte sie 2008 als Gruppenleiterin zurück. Seit dem Jahr 2010 ist sie Professorin an der RWTH Aachen, wo sie zunächst eine W2-Professur für nanostrukturierte Katalysatoren übernahm und seit 2013 den Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie leitet. Zu ihrer Forschung gehören heterogene Katalysatoren sowie Methoden zur Umwandlung von Biomasse in Ausgangsstoffe der chemischen Industrie und Biotreibstoffe.



Lutz Hilterhaus, geboren im Jahr 1978, studierte an der Universität Münster Chemie. Seine Dissertation fertigte er in der Arbeitsgruppe von Andreas Liese an der TU Hamburg-Harburg an. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Uwe Bornscheuer (Greifswald) kehrte er nach Hamburg zurück, wo er seit dem Jahr 2009 die Forschungsgruppe Microbiotechnology leitet. Er befasst sich mit enzymatischen Mikroreaktoren, Enzymimmobilisierung und lösungsmittelfreier Biokatalyse.



Literatur

- 1) J. M. Woodley, M. Breuer, D. Mink, Chem. Eng. Res. Design. 2013, 91, 2029–2036.
- 2) K. Götz, A. Liese, M. Ansoorge-Schumacher, L. Hilterhaus, Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013, 97, 3865–3873.
- 3) D. Kaufhold, F. Kopf, C. Wolff et al. Chem. Ing. Techn. 2013, 85, 476–483.
- 4) C. Abels, F. Carstensen, M. Wessling. J. Membr. Sci. 2013, 444, 285–317.
- 5) Nächste Generation biotechnologischer Verfahren: Bilanz und Ausblick der Initiativen Biotechnologie 2020+, 2013, www.biotechnologie2020plus.de
- 6) R. Franke, B. Hamers, F. Stenger, M. Becker. Chim Oggi-Chem. Today 2013, 31, 26–29.
- 7) T. Bieringer, S. Buchholz, N. Kockmann Chem. Eng. Technol. 2013, 36, 900–910.
- 8) A. Liese, L. Hilterhaus, Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 6236–6249.
- 9) C. Wandrey, Bioenergy and Biorefinery (Vortrag), 17th German-Japanese Workshop on Enzyme Technology, Hamburg, 2013.
- 10) O. Bernard, J. Proc. Control, 2011, 21, 1378–1389.
- 11) Z. Gao, H. Zhao, Z. Li, X. Tan, X. Lu, Energy Environ. Sci. 2012, 5, 9857–9865.
- 12) S. Atsumi, W. Higashide, J. C. Liao, Nature Biotechnol. 2009, 27, 1177–1182.
- 13) D. C. Ducat, J. A. Avelar-Rivas, J. C. Way, P. A. Silver, Appl. Environ. Microbiol. 2012, 78, 2660–2668.
- 14) R. H. Wijffels O. Kruse, K. J. Hellingwerf, Curr. Opin. Biotechnol. 2013, 24, 405–413.
- 15) R. H. Wijffels, M. J. Barbosa, M. H. M. Eppink, Biofuels bioprod. Bioref. 2010, 4, 287–295.
- 16) P. I. Gomez, I. Inostroza, M. Pizarro, J. Perez, AoB Plants. 2013, 5, 1–7.
- 17) R. T. Lorenz, G. R. Cysewski, Tibtech 2000, 18, 160–167.
- 18) O. Bernard, J. Proc. Control, 2011, 21, 1378–1389.
- 19) C. Zhao, T. Brück, J. A. Lercher, Green Chem. 2013, 15, 1720–1739.
- 20) K. M. A. Gartland, F. Bruschi, M. Dundar et al. Curr. Opin. Biotechnol. 2013, 24, 56–513.
- 21) C. L. Brierley, J. A. Brierley, Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013, 97, 7543–7552.
- 22) M. Vera, A. Schippers, W. Sand, Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013, 97, 7529–7541.