

# CONNECAT

Kompetenznetzwerk Katalyse  
Competence Network Catalysis

## KATALYSE

eine Schlüsseltechnologie  
für nachhaltiges Wirtschaftswachstum

Roadmap  
der deutschen Katalysforschung

2. Auflage  
Februar 2006

gefördert durch das



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>2</b>
<b>Einleitung und Allgemeines</b> .....	<b>3</b>
<b>1. Erschließen neuer Rohstoffquellen</b> .....	<b>5</b>
1.1. Katalysatoren als Schlüssel zu etablierten und neuen Rohstoffquellen und zur besseren Nutzung von Ressourcen (Erdgas, Alkane, CO <sub>2</sub> als Chemierohstoffe).....	5
1.2. Nachwachsende Rohstoffe und Oleochemie.....	7
1.3. Erneuerbare Energien (Photovoltaik).....	9
<b>2. Mobilität und Energieumwandlung</b> .....	<b>11</b>
2.1. Kraftstoffe der Zukunft (schwefel- und aromatenarme Kraftstoffe).....	11
2.2. Abgasnachbehandlung bei Verbrennungsmotoren.....	13
2.3. Wasserstofferzeugung und –speicherung.....	15
2.4. Brennstoffzellentechnologie.....	17
2.5. Katalytische Verbrennung.....	19
<b>3. Gesundheit und Ernährung</b> .....	<b>21</b>
3.1. Feinchemikalien .....	21
3.2. Futtermittelzusatzstoffe .....	22
3.3. Enantiomerenreine Wirkstoffe.....	23
3.4. Nahrungsmittelherstellung .....	24
3.5. Düngemittel .....	25
<b>4. Polymere Hochleistungswerkstoffe und Katalyse</b> .....	<b>27</b>
4.1. Katalytische Prozesse zur Herstellung von Monomeren .....	27
4.2. Hochleistungspolymere und Composites – Maßgeschneiderte Polymere .....	28
<b>5. Schutz der Umwelt</b> .....	<b>29</b>
5.1. Katalytische Wasser- und Abwasserreinigung.....	29
5.2. Behandlung von Industrieabgasen.....	30
<b>6. Neue katalytische Verfahren und Verfahrenstechniken</b> .....	<b>31</b>
6.1. Multifunktionelle Reaktoren.....	31
6.2. Neue Reaktionsmedien.....	34
6.3. Mikrostrukturreaktoren .....	36
6.4. Neue Katalysatoren und Trägermaterialien .....	37
6.5. Elektrochemische Synthese.....	39
<b>7. Neue Untersuchungs- und Präparationstechniken</b> .....	<b>41</b>
7.1. High-Throughput-Experimentation .....	41
7.2. In-situ-Charakterisierung.....	42
7.3. Modellierung: Von quantenchemischen Rechnungen zur Reaktormodellierung.....	44

## Vorwort

Die vorliegende „Roadmap der deutschen Katalyseforschung“ wurde im Rahmen des vom BMBF initiierten Kompetenznetzwerkes Katalyse ConNeCat entwickelt. Das Dokument skizziert wichtige Anwendungsgebiete der Katalyse und zeigt bedeutende Entwicklungslinien mit hohem Innovationspotential auf. Es wurden unterschiedliche Herausforderungen für die Katalyseforschung identifiziert und Beispiele für Forschungsziele mit strategischer Bedeutung formuliert. Zahlreiche dieser Forschungslinien eröffnen im Erfolgsfall große wirtschaftliche Potentiale.

Damit stellt die Roadmap einen Leitfaden für die zukünftige Forschung und vorwettbewerbliche, öffentliche Forschungsförderung auf dem Gebiet der Katalyse in Deutschland dar und bietet einen Orientierungsrahmen für technologische Innovationen der Zukunft. Diese entstehen aus Forschungsprojekten, die sich neben einem hohem Innovationspotential durch fach- bzw. branchenübergreifende Zusammenarbeit der Projektpartner auszeichnen. In vielen Fällen werden industrielle Umsetzungen nur durch das Zusammenführen mehrerer Teildisziplinen der Katalyse und benachbarter Disziplinen wie z.B. Verfahrenstechnik oder Festkörperchemie erreicht werden.

Die 1. Version der Roadmap von Februar 2003 war Grundlage für die Themen der BMBF-Bekanntmachung „Neue katalytische Verfahren und Prozessrouten für nachhaltige Produkte und Verfahren“ im Rahmen des WING-Programmes.

Die vorliegende 2. Version der Roadmap erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und versteht sich weiterhin als Diskussionsgrundlage. Das Dokument wurde inhaltlich und sprachlich überarbeitet und aktualisiert und um die Kapitel *Neue Katalysatoren und Trägermaterialien* sowie *Elektrochemische Synthese* erweitert. Das Dokument soll auch in Zukunft kontinuierlich weiterentwickelt werden, indem bisher nicht berücksichtigte Forschungsgebiete ergänzt bzw. die bereits vorhandenen Beschreibungen an neue Entwicklungen angepaßt werden.

Einen Meilenstein für die Analyse und Bewertung aktueller Forschungsthemen im Umfeld von chemischer Technik und industrieller Biotechnologie stellt die Strategic Research Agenda (SRA) der Technologieplattform Sustainable Chemistry (SusChem) dar. Das Dokument kann über <http://www.suschem.org> heruntergeladen werden. Gemeinsam mit der vorliegenden Katalyse-Roadmap bildet die SRA, in der die Katalyseforschung einen hohen Stellenwert einnimmt, eine entscheidende Grundlage für zukünftige nationale und europäische Ausschreibungen auf dem Gebiet der Katalyse.

Das ConNeCat-Sekretariat bei der DECHEMA e.V. und der ConNeCat-Vorstand bedanken sich bei den ConNeCat-Mitgliedern für die eingereichten Überarbeitungsvorschläge und für deren freundliche Unterstützung bei der Erstellung dieses Dokumentes.

## Einleitung und Allgemeines

Die Chemie als Wissenschaft von den Stoffumwandlungen befaßt sich mit der wertschöpfenden Veredelung einfacher Rohstoffe zu komplexen Molekülen mit vielfältigen Anwendungseigenschaften. Sie bildet die Basis für die chemische Industrie, die im Jahre 2004 in Deutschland einen Umsatz von mehr als 142 Milliarden € erzielte und damit den vierten Platz in unserer Volkswirtschaft einnimmt.<sup>1</sup>

Die chemische Industrie ist ein sehr vielfältiger Industriezweig, der eine breite Palette an Produkten für die verschiedensten Lebensbereiche herstellt. Dazu gehören Vorprodukte für die Produktion in anderen Industriezweigen ebenso wie Erzeugnisse, die unmittelbar in den Bereichen Gesundheit, Umwelt und Ernährung zum Einsatz kommen. Für die industrielle Erzeugung chemischer Produkte ist der Einsatz von Katalysatoren unverzichtbar. Mehr als 80 % aller erzeugten Produkte kommen im Laufe ihrer Synthese mindestens einmal mit Katalysatoren in Berührung. Leistungsfähige Katalysatoren sind somit der Schlüssel zu einem sowohl ökonomisch als auch ökologisch optimierten Wertschöpfungsnetzwerk, das von einfachen Molekülen ausgehend Verbindungen mit teilweise hochspezialisierten funktionalen Eigenschaften und entsprechendem ökonomischem Wert erzeugt. Chemische Erzeugnisse tragen dadurch auf breiter Ebene zu einer Steigerung des Wohlstandes bei.

Auch alle Lebensvorgänge basieren auf katalytischen Stoffumwandlungen – verglichen mit der industriellen Katalyse sind die dort ablaufenden Prozesse allerdings um Größenordnungen komplexer und bisher nur in wenigen Fällen im Detail aufgeklärt. Oft sind die biologischen Prozesse im Bereich komplexerer Moleküle um ein Vielfaches effizienter als die entsprechenden technischen Verfahren. Daher werden in der chemischen Industrie auch zunehmend biokatalytische Verfahren etabliert. Die modernen Methoden der Gentechnik haben hier einen wichtigen Beitrag geleistet, ebenso Entwicklungen im Hochdurchsatzscreening, die auch in den anderen Bereichen der Katalysatorforschung wichtige Durchbrüche ermöglicht haben. Vom Fernziel einer Imitation der Natur ist die Chemokatalyse jedoch noch weit entfernt. Aber auch im Bereich der weißen oder industriellen Biotechnologie gibt es nach wie vor zahlreiche ungelöste Probleme, vor allem wenn man die Kombination von Chemo- und Biokatalyse in Kaskaden- oder Eintopfreaktionen als Ziel hat. Insgesamt bietet die moderne Katalysatorforschung zahlreiche wissenschaftlich anspruchsvolle Fragestellungen.

Katalysatorforschung ist dadurch charakterisiert, daß hier erzielte Forschungsergebnisse immer mit großen volkswirtschaftlichen Potentialen verbunden sind. Zur Realisierung dieser Potentiale muß es gelingen, einen engen Verbund zwischen den potentiellen Anwender-Industrien und den forschenden Institutionen zu etablieren. In diesem Verbund muß eine gemeinsame Informationsbasis geschaffen werden, auf der lohnende Ziele definiert und diskutiert werden können. Umgekehrt erlaubt diese Plattform die Bewertung des Potentials von Forschungsergebnissen im Lichte der dort definierten Ziele und ermöglicht so eine effektivere Steuerung des Einsatzes von öffentlichen Forschungsressourcen.

Die vorliegende, im Rahmen des Kompetenznetzwerkes Katalyse ConNeCat erarbeitete „Roadmap der deutschen Katalysatorforschung“ soll die Rolle einer solchen Diskussions-Plattform übernehmen. Nachfolgend werden einige ausgewählte wichtige Ziele stichwortartig erläutert, ausführlichere Beschreibungen enthält der Hauptteil:

- **Katalytische Aktivierung der Kohlenstoff-Wasserstoff Bindung** in Alkanen: Unter den fossil vorkommenden Kohlenwasserstoffen sind alkanhaltige Erdgase diejenigen mit den größten Reserven.<sup>2</sup> Die Umstellung der Syntheseketten der Petrochemie von Olefinen auf Alkane besäße eine ähnliche Dimension wie der seinerzeitige Wechsel von der Kohle zum Erdöl.
- **Bereitstellung von Wasserstoff als Energieträger, Ablösung der fossilen Brennstoffe bei Transport und Energie-Erzeugung.** Die Herausforderungen für die Katalyse bestehen hier sowohl bei der Wasserstoff-Erzeugung, etwa in mobilen katalytischen Reformer-Einheiten, als auch in der Umwandlung der chemischen in elektrische Energie z.B. mit Hilfe von Brennstoffzellen. Ähnliches gilt für dezentrale stationäre Anwendungen, für die in verschiedenen Studien bis zum Jahre 2013 die Neu-Installation von jährlich 500.000 Einheiten erwartet wird.<sup>3</sup>
- **Verstärkter Einsatz von katalytischen Methoden zur selektiven Umwandlung von komplexen Molekülen.** Katalytische, abfallvermeidende Prozesse sind in der Fein- und Wirkstoffchemie unterrepräsentiert, da es an entsprechend produktiven und selektiven Katalysatorsystemen fehlt. Wichtige Ansätze könnten hier die Synthese neuer molekular-definierter Metallkomplexe und die gezielte Synthese von katalytisch aktiven Zentren auf Festkörperoberflächen

<sup>1</sup> VCI, Chemische Industrie kurz gefasst, Ausgabe 2005

<sup>2</sup> H.Rempel, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Will the hydrocarbon era finish soon? 23.05.2000, DGMK

<sup>3</sup> Studien von UBS, WINGAS, Buderus und Vaillant

sein. Ebenso ist denkbar, daß die in der Materialforschung bereits weit entwickelten Nano-Synthesetechniken hier einen Beitrag leisten können. Zunehmende Bedeutung werden Reaktionen unter Ausnutzung verschiedener Katalysatoren gewinnen, z. B. von Bio- und Chemo-katalysatoren, vorzugsweise unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (Eintopfverfahren, Hybridverfahren).

- **Neuartige Reaktorkonzepte**, die sich die technische Verfügbarkeit neuer Materialien zu Nutze machen. Ein herausragendes Beispiel ist das Konzept des Membranreaktors, in dem gleichzeitig eine katalytische Reaktion und eine hochselektive Stofftrennung ablaufen, wodurch neue Chancen für gleichgewichtslimitierte Reaktionen eröffnet werden.
- Schließlich werden Katalysatoren weiterhin eine unverzichtbare Rolle beim **Umweltschutz** spielen. Zu unterscheiden ist hier zwischen Primär-Maßnahmen, mit denen die Entstehung von Abfällen durch hochselektive Reaktionslenkung vermieden wird, und Sekundärmaßnahmen, die auf die katalytische Umwandlung von Schadstoffen in umweltneutrale Verbindungen zielen. Die momentan wichtigste Aufgabe ist hier die Entwicklung von Katalysatoren, mit denen die Abgase von mager betriebenen Verbrennungsmotoren gereinigt werden können. Die Katalyse ist auch weiterhin eine Schlüsseltechnologie für eine schadstoffärmere Zukunft.
- **Entwicklung von effizienten katalytischen Brennern**, die durch Absenkung der Verbrennungstemperaturen in Hausbrandeinrichtungen die Bildung von Stickoxiden im Rauchgas zurückdrängen.

Um die genannten Ziele zu erreichen, muß eine leistungsfähige, auch materiell ausreichend ausgestattete Forschungsinfrastruktur aufrecht erhalten werden, in der im Projektverbund interdisziplinär zusammengearbeitet wird. Methodische Neuentwicklungen wie High-Throughput-Experimentation und In-situ-Charakterisierung von Katalysatoren unter realen Arbeitsbedingungen sind Bestandteil dieses Verbundes. Diese methodischen Entwicklungen dürfen aber nicht dazu führen, daß das wesentliche Ziel, die Entwicklung neuer katalytischer Systeme, den Vorrang vor der Optimierung bekannter Systeme verliert. Ersteres ist originäre Aufgabe wissenschaftlicher Institutionen, letzteres muß Schwerpunktaufgabe der Anwender-Industrien bleiben.

Das Spannungsfeld zwischen enorm verbesserten Screeningverfahren (High-Throughput-Experimentation) und der Entwicklung konzeptioneller Ansätze – in der Vergangenheit etwa „Elektronischer Faktor in der Katalyse“, „Formselektive Katalyse“, „Geometrischer Faktor in der Katalyse“, „Single Site Katalyse“, „Rationales Ligandendesign in der homogenen Katalyse“, um nur einige zu nennen – sollte zu Durchbrüchen bei den heute noch ungelösten Herausforderungen in der Katalyse führen. Wichtige technische Realisierungen oder Entwicklungen neuer Prozesse der letzten Jahre durch entsprechende Technologiequantensprünge sind: Selektive Oxidationen mit neuen Medien (Propylenoxid mit  $H_2O_2$  in der Gasphase; Degussa/Uhde), Gasphasenpolymerisation von Kautschuken an Metallocenkatalysatoren (DOW), Elektrolyse mit den Gasdiffusionselektroden (UHDE/Bayer), Prozesse mit katalytischen Mikroreaktoren und phosgenfreie Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat (Asahi).

# 1. Erschließen neuer Rohstoffquellen

## 1.1. Katalysatoren als Schlüssel zu etablierten und neuen Rohstoffquellen und zur besseren Nutzung von Ressourcen (Erdgas, Alkane, CO<sub>2</sub> als Chemierohstoffe)

In der industriellen Chemie verläuft der ganz überwiegende Teil der Stoffumwandlungen in Form katalysierter Prozesse. Technisch ausgeübte Synthesen sind Bestandteil eines sowohl ökonomisch wie auch ökologisch (Abfallminimierung) optimierten Wertschöpfungsnetzwerkes, das von einfachen Olefinen bzw. Aromaten ausgeht. Diese Moleküle werden in der ersten Veredelungsstufe aus den fossilen Rohstoffen Erdöl und zu einem kleineren Teil Erdgas gewonnen und umfassen etwa 86 % der in der Chemie verarbeiteten Rohstoffmenge. Knapp 2 % entfallen immer noch auf Kohle, die restlichen 12 %, entsprechend einer Menge von rund 2,5 Mio. Tonnen pro Jahr, werden durch nachwachsende Rohstoffe abgedeckt. Eine wesentlich über diesen Prozentsatz hinausgehende Substitution der fossilen Rohstoffe durch nachwachsende ist wünschenswert, aber nur langfristig möglich.

Auch wenn der Verbrauch der chemischen Industrie an dem nur in endlicher Menge vorhandenen fossilen Rohstoff Erdöl mit 6–7 % sehr gering ist, gibt es kostengetriebene Anstrengungen, hierzu Alternativen zu erschließen. Vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Propan oder Butan, die in den sogenannten „Natural Gas Liquids“ zur Verfügung stehen, sind eine solche Option. Ihr Einsatz scheitert zurzeit im Wesentlichen am Fehlen geeigneter katalytischer Verfahren, die mit ähnlich hohen Ausbeuten und ähnlichem spezifischen Energie- und Kapitaleinsatz die olefinbasierten Prozesse ablösen könnten.<sup>4</sup>

In ähnlicher Weise besteht ein Bedarf an innovativen katalytischen Verfahren, die den Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe aus dem im Erdgas vorhandenen Methan ermöglichen und dem heute gewählten Weg über partielle Oxidation zu Synthesegas überlegen sind. Zu berücksichtigen ist auch, daß unter den ökonomisch nutzbaren geologischen Kohlenwasserstoff-Reserven Erdgas mit Abstand die größte Menge darstellt. In einem Übersichtsbeitrag<sup>5</sup> werden Kostensenkungspotentiale von 50-80 % bei den Einsatzstoff-Kosten für eine Reihe von petrochemischen Grundprodukten aufgezeigt. Es wird gleichzeitig darauf hingewiesen, daß neben entsprechenden Katalysatoren auch innovative Verfahrenskonzepte erforderlich sind, um die mit der Rohstoff-Umstellung verbundene höhere Wärmetönung der neuen Synthesen zu beherrschen. Aber auch Weiterentwicklungen klassischer Verfahren wie der Fischer-Tropsch-Synthese sollten nicht aus den Augen verloren werden und bieten enormes wirtschaftliches Potential.

Schließlich zeichnet sich eine neue Situation bei den heute zu einem großen Teil im Kraftstoff-Pool zum Einsatz kommenden Aromaten ab. Getrieben durch eine Grenzwertgesetzgebung, die verbesserte Luftreinhaltung zum Ziel hat, sind zukünftig Szenarien denkbar, bei dem der Aromaten-Ausstoß der Raffinerien den Bedarf übersteigt. Auch hier werden neue katalytische Verfahren erforderlich sein, um die wirtschaftliche Umwandlung der eingesetzten Rohstoffe in die benötigten Zielmoleküle zu ermöglichen.

Die langfristige Sicherung der Wettbewerbsfähigkeit der deutschen chemischen Industrie erfordert es, auch in Zukunft Zugriff auf die kostengünstigsten Rohstoffquellen zu besitzen. Neue Rohstoffe müssen auf Basis der daraus erzeugten Produkte ökonomische Vorteile gegenüber den etablierten Prozessen besitzen. Die Entwicklung neuer Katalysatoren und neuer katalytischer Verfahren zur hochselektiven, direkten Funktionalisierung der eher reaktionsträgen Alkane ist daher eine große wissenschaftliche Herausforderung, die in diesem Zusammenhang im Sinne der Zukunftssicherung einer wichtigen deutschen Industriebranche angenommen werden muß. Daneben bietet auch CO<sub>2</sub> Potential, verstärkt als Rohstoff für zukünftige industrielle Prozesse eingesetzt zu werden. Die Aktivierung von Kohlendioxid ist nahezu ausschließlich mit Hilfe geeigneter heterogener, homogener und biokatalytischer Schritte möglich. Interessante Zielprodukte sind u. a. Carbonsäuren, Ester, Lactone, Polyester, Polylactone, Polycarbonate, cyclische Carbonate oder Harnstoffderivate. Langfristig könnten sich hier durch Kombination mit ökonomischeren Methoden zur H<sub>2</sub>-Erzeugung und der Nutzung nachwachsender Rohstoffe neue Technologien zur Rohstoffsicherung für die Zukunft ergeben.

Exemplarisch lassen sich folgende konkrete Forschungsziele formulieren (siehe dazu auch Kapitel 4.1., „Katalytische Prozesse zur Herstellung von Monomeren“)

<sup>4</sup> Im Jahr 2000 wurden weltweit 108 Mrd. m<sup>3</sup> sogenanntes „assoziertes Gas“ abgefackelt (Quelle: Energie Informationsdienst 51/02, Seite 12)

<sup>5</sup> J.-P. Lange (Shell Amsterdam), CatTech 5 (2001) 82

- Oxidative Kopplung von Methan zu Ethen (statt Steamcracking von Ethan oder Naphtha)
- Selektivoxidation von Methan zu Methanol oder Formaldehyd
- Direktoxidation von Ethan zu Essigsäure
- Acrylsäure bzw. Acrylnitril aus Propan
- Neue Wege zur Aktivierung von CO<sub>2</sub>.

## 1.2. Nachwachsende Rohstoffe und Oleochemie

Insgesamt stammen zur Zeit etwa 12 % der in Deutschland produzierten Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen.<sup>6</sup> Erklärtes politisches Ziel der EU und USA ist eine Erhöhung auf 20-25 % bis zum Jahr 2020.<sup>7,8</sup> Es ist anzunehmen, daß neben der allgemein zunehmenden Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen als Industriechemikalien einzelne Bereiche stärker wachsen werden, wie z. B. die Verwertung von Lignocellulose aus dem Holzaufschluß.

Durch Anwendung der verschiedenen Katalysevarianten auf die unterschiedlichen biogenen Rohstoffe, insbesondere auf Fette und Öle, Zucker, Polysaccharide, Lignin und Terpene, sind substantielle Innovationssprünge zu erwarten. Der Forschungsbedarf auf diesen Gebieten ist ungewöhnlich hoch, da bisher den katalytischen Umsetzungen viel zu wenig Aufmerksamkeit und Förderung gewidmet wurde.

Derzeit dominieren noch Öle und Fette als Vorprodukte bei den nachwachsenden Rohstoffen für die Chemie – sie machen hier über 51 % der Gesamtmenge aus. Es folgt Stärke mit 27 %, Cellulose kommt auf 14 % und Zucker, der vor allem als Nährmedium für Fermentationsprozesse eingesetzt wird, liegt bei 2 %.

Prinzipiell sind zwei Wege des Einsatzes von Katalysatoren im Zusammenhang mit der Verwertung nachwachsender Rohstoffe möglich:

1. Vergasung von Biomasse und anschließende katalytische Umsetzung der C1-Bausteine (gute Kohlenstoff-Bilanz, aber hoher Energieverbrauch)
2. Direkte katalytische Umsetzung der einzelnen Naturstoffe zur Herstellung von Wertstoffen. Die Vorleistung der Natur wird bei dieser Variante besser genutzt. Die folgenden Überlegungen zum Forschungsbedarf konzentrieren sich deshalb insbesondere auf diesen Weg.

Die Oleochemie, die Chemie der Öle und Fette, ist ein bedeutender Wirtschaftsfaktor. So wurden im Jahr 2000 weltweit ca. 111 Mio. Tonnen Fette und Öle erzeugt<sup>9,10</sup>; in Deutschland betrug nach Angaben des Verbandes Deutscher Ölmühlen die entsprechende Menge 2,5 Mio. Tonnen, von denen rund 9 % zu Produkten der Oleochemie weiterverarbeitet wurden (Seifen, Waschmittel, Farben/Lacke, Hydraulik-/Schmieröl, Biokraftstoffe, Druckfarben etc.). Katalytische Innovationen in der Oleochemie bieten die Voraussetzung für den weiteren Einsatz dieser Rohstoffe. Schätzungen für Europa gehen davon aus, daß 15 % des Schmiermittelmärktes<sup>11</sup> und 40 % des Waschmittelsektors im Jahre 2010 auf nachwachsenden Rohstoffen, insbesondere auf Basis oleochemischer Produkte, beruhen könnten, wenn diese Bereiche mehr beforscht und gefördert werden. In der Vergangenheit hat sich insbesondere die organische Chemie mit den Oleochemikalien beschäftigt und zahlreiche klassische Reaktionen an der Carboxylfunktion der Fettsäuren untersucht, z.B. Veresterungen, Ethoxylierungen und Amidierungen.<sup>12</sup> Chemische Variationen an der langkettigen Alkylgruppe der Fettstoffe sind dagegen nur unzureichend bearbeitet worden. Insbesondere ungesättigte Fettrohstoffe, z.B. aus Sonnenblumen-, Soja-, Palm- oder Rapsöl, bieten sich für eine Produktveredlung an, da an den in den Molekülen vorhandenen Doppelbindungen eine umfangreiche Folgechemie möglich ist. Um zu vermarktbareren Produkten zu gelangen, ist eine enge Kooperation mit potentiellen Anwenderindustrien unbedingt erforderlich; auch sollten hier zukünftig verstärkt kostengünstige Stoffmischungen in Untersuchungen einbezogen werden.

Für die gezielte Umsetzung von Fettchemikalien ist es notwendig, daß hochselektive Katalysatoren speziell für die Oleochemie entwickelt und eingesetzt werden. Insbesondere die ungesättigten Fettstoffe erlauben grundsätzlich eine Vielfalt katalytischer Reaktionen, z.B. selektive Hydrierungen, Oxidationen, CC-Verknüpfungen mit Olefinen oder Synthesegas, Metathesen oder Hydrosilylierungen. Heterogene, homogene und Biokatalyse könnten hier auch kurzfristig wesentliche Fortschritte erzielen und zu neuen Produktklassen führen, die sich durch Nachhaltigkeit, gute Abbaubarkeit und einfache

<sup>6</sup> Wegweiser Nachhaltigkeit 2005 der Bundesregierung, Berlin (August 2005) / Verband der Chemischen Industrie / MéoConsult

<sup>7</sup> <http://www.bioproducts-bioenergy.gov/pdfs/FinalBiomassRoadmap.pdf>

<sup>8</sup> [http://www.suschem.org/media/document/38\\_2170suschemetpvisionpaperpost4march2005.pdf](http://www.suschem.org/media/document/38_2170suschemetpvisionpaperpost4march2005.pdf)

<sup>9</sup> „Wie werden Fette hergestellt und modifiziert?“, Dr.-Ing. Manfred Knuth, Brökelmann + Co. 59067 Hamm zitiert von Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, ([www.dgfett.de](http://www.dgfett.de))

<sup>10</sup> Verbrauch Pflanzlicher Öle und Fette (2001): 120.000 t in der Oleochemie, 45.000 t für Hydrauliköle / Schmierstoffe, 350.000 t für Biodiesel (Quelle: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. , [www.fnr.de](http://www.fnr.de))

<sup>11</sup> 755.000 t von insgesamt 5 Mio. t (Quelle: <http://www.high-oleic.de>)

<sup>12</sup> „Nachwachsende Rohstoffe haben für die chemische Umsetzung ungünstige Molekülstrukturen. Cellulose, Stärke und Zucker... sind „überfunktionalisiert“, d.h. sie haben viele reaktive Gruppen, an denen eine chemische Umwandlung durchgeführt werden kann. Bei den Ölen und Fetten ist es genau umgekehrt, sie sind „unterfunktionalisiert“.... So verwundert es nicht, daß bei der Verarbeitung 90% der Reaktionen an der Carboxylgruppe stattfinden und nur 10% an der langen Kohlenwasserstoffkette“ H. J. Quadbeck-Seeger in „Die Babywindel und 34 andere Chemiegeschichten, Wiley-VCH 2000, S.207



Zugänglichkeit auszeichnen. Sowohl niedermolekulare Produkte als auch Polymere auf oleochemischer Basis sollten bei Einsatz geeigneter Katalysatoren wirtschaftlich zugänglich werden.

Wichtig sind in Zusammenhang mit der Oleochemie auch neue katalytische Umsetzungen des nachwachsenden Rohstoffes Glycerin, das in großen Mengen bei der Herstellung von Biodiesel aus Raps als Koppelprodukt anfällt. Dieser kostengünstige Rohstoff sollte durch katalytische Additionen, Oxidationen oder Reduktionen in attraktivere Wertstoffe überführt werden können (Propandiol, Acrolein, etc.), wobei eine Kombination chemo- und biokatalytischer Schritte besonders attraktiv erscheint.

Für die Verwertung von Lignin liegt ein großer Bedarf darin, das Lignin selektiv katalytisch in kleinere verwertbare Bausteine zu cracken oder zu hydrocracken. Das bisher überwiegend in Ablaugen des Holzaufschlusses anfallende Lignin muß mit Hilfe katalytischer Verfahren verstärkt zur Wertstoffgewinnung genutzt werden. Im Bereich der Polysaccharide liegt die größte Herausforderung in der selektiven Oxidation der Stärke zu Dialdehyd- oder Dicarboxylstärken.

Das aktuell diskutierte Konzept der Bioraffinerie, das in unterschiedlicher Weise ausgestaltet werden kann, basiert auf der Herstellung einer Reihe von Plattformchemikalien, die durch katalytische Schritte weiterveredelt werden müssen. Hier besteht die Notwendigkeit, technisch einsetzbare Katalysatoren für eine Vielzahl „neuartiger“ Reaktionen zu entwickeln. Gleiches gilt für das Konzept "Biomass to Liquids", deren erster Schritt üblicherweise die Pyrolyse der Biomasse ist. Hier werden effiziente katalytische Verfahren eine Grundvoraussetzung für industrielle Anwendungen darstellen.

Zur Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen werden neue Biokatalysatoren benötigt, die Polymerisierungs- und Depolymerisierungsreaktionen, ebenso wie die Synthese von Kohlenhydraten, die Hydrolyse von nachwachsenden Rohstoffen, die „Biofabrikation“ (z.B. Bioproduktion von Nanomaterialien) katalysieren und die Katalyse von „chemisch schwierigen“ Reaktionen (z.B. eine enantioselektive CC-Bindungsknüpfung, CH-Bindungsaktivierung, Bayer-Villiger-Reaktionen, enantioselektive Epoxidhydrolyse / -Synthese, Hydroformylierung, Selektivoxidation) ermöglichen.

Folgende Entwicklungslinien sind auf dem Gebiet der nachwachsenden Rohstoffe von strategischer Bedeutung:

- Entwicklung spezifischer Katalysatoren zur gezielten Umsetzung der langkettigen ungesättigten Alkylketten von Fettstoffen in Kooperation mit Anwenderindustrien
- Erschließung neuer Produktklassen auf der Basis oleochemischer Grundstoffe (einschließlich Glycerin) wie z.B. biologisch abbaubare Polymere (z.B. Polyester, Polyamide, Polyurethane) oder „Öko“-Schmierstoffe
- Identifizierung von Plattformchemikalien und Entwicklung von Katalysatoren für deren Weiterveredelung im Sinne des Bioraffineriekonzeptes
- Entwicklung neuer Biokatalysatoren für die Umsetzung nachwachsender Rohstoffe

### 1.3. Erneuerbare Energien (Photovoltaik)

Aus Silan ( $\text{SiH}_4$ ) hergestelltes polykristallines Silicium ist der wesentliche Rohstoff ("Solarsilicium") für die Photovoltaik-Industrie, die über mehrere Schritte Solarmodule zur Gewinnung elektrischer Energie herstellt. Die erneuerbaren Energien sind ein dynamischer Markt mit hohem Wachstumspotential. Auf absehbare Zeit wird der überwiegende Teil der Solarmodule (mind. 70 Prozent) auf Siliciumtechnologie basieren. In den nächsten zehn Jahren ist mit einem jährlichen Marktwachstum im zweistelligen Bereich zu rechnen – erwartet wird ein Bedarf von 5.000 Tonnen Solarsilicium in diesem Jahr. Da Solarsilicium nicht die Reinheitskriterien erfüllen muß, die man an Reinstsilicium für die Halbleiterindustrie stellt, bedient man sich bislang der weniger reinen Abfallprodukte, die bei der Reinstsiliciumherstellung anfallen. Aufgrund des enormen Wachstumspotentials der Photovoltaikbranche ist jedoch eine Verknappung des Solarsiliciums abzusehen.

Um dem zu begegnen, ist es wünschenswert, die Abhängigkeit des Solarsiliciums vom Halbleitermarkt durch die Entwicklung von neuen Herstellverfahren zu verringern. Dazu wird an speziellen katalytischen Herstellverfahren gearbeitet, die auf die Reinheitsanforderungen der Solaranwendung optimiert sind.

Ein zentrales Ziel der Katalyse im Bereich erneuerbarer Energien ist die Weiterentwicklung von photoaktiven Titandioxid-Katalysatoren und langfristig die Entwicklung effizienterer Photo-Katalysatoren auf Basis neuer molekular-definierter metallorganischer Katalysatorsysteme.

Entwicklungslinien mit strategischer Bedeutung sind hier:

- Weiterentwicklung bekannter Kupfer-Katalysatoren durch Aufklärung der Mechanismen der katalytischen Reaktionen zur Herstellung von Solarsilicium
- Neue katalytische Wege zu nicht Si-basierten Solarzellen
- Entwicklung neuer molekular-definierter Photo-Katalysatoren



## 2. Mobilität und Energieumwandlung

### 2.1. Kraftstoffe der Zukunft (schwefel- und aromatenarme Kraftstoffe)

Konventionelle Kraftstoffe, das sind vor allem Otto- und Dieseldieselkraftstoff, werden mittelfristig die Hauptenergieträger für den individuellen Personenverkehr und den Gütertransport über die Straßen bleiben. Der Trend zu immer höheren Kraftstoffqualitäten, insbesondere im Hinblick auf stringenteren legislative Forderungen und den Umweltschutz, wird sich dabei kontinuierlich fortsetzen. Dies bedeutet für den Ottokraftstoff eine weitere Senkung des Schwefelgehalts bis hin zu vollkommen schwefelfreiem Benzin sowie eine deutliche Reduzierung des Aromatengehalts und in der weiteren Zukunft eventuell auch des Olefingehalts. Ähnliches gilt für Dieseldieselkraftstoff, auch hier gehen die Qualitätsanforderungen in Richtung weiter erniedrigter Schwefelgehalte, verminderter Aromatengehalte und einhergehend damit erhöhter Cetanzahlen. So ist beispielsweise ab 2009 die flächendeckende Verfügbarkeit von schwefelfreiem Kraftstoff (Benzin und Diesel, je < 10 ppm Schwefel) in Europa vereinbart (Directive 2003/17/EC).

Bereits ab 2005 verlangen die Vorschriften der Europäischen Union eine Absenkung des Aromatengehalts im Motorenbenzin auf höchstens 35 Vol.-%. Eine weitere Erniedrigung des Aromatengehalts in den Jahren nach 2005 ist absehbar. Angesichts der sehr hohen Oktanzahlen aromatischer Kohlenwasserstoffe stellt sich somit die Frage, auf welche andere Weise die von der Automobilindustrie geforderten Oktanzahlen des Ottokraftstoffs von etwa 95 erzielt werden können. Als Alternative bietet sich hier das sog. "Alkylatbenzin" an, das ebenfalls sehr hohe Oktanzahlen zwischen 90 und 100 besitzt. Hinzu kommt, daß es wasserstoffreich und schwefelfrei ist. Seine Hauptkomponenten sind hochverzweigte Paraffine. Es wird in der Raffinerie durch Umsetzung von Isobutan mit leichten Olefinen, vor allem mit Butenen, erzeugt. Traditionell werden bei diesem Verfahren konzentrierte Schwefelsäure oder wasserfreie Flußsäure als Katalysatoren benutzt. Aus mancherlei Gründen ist diese traditionelle Technologie zur Erzeugung von Alkylatbenzin unbefriedigend: Neue Verfahren, die sich umweltfreundlicher, toxikologisch unbedenklicher fester Katalysatoren bedienen, werden dringend benötigt. Solche Feststoffkatalysatoren hat die moderne Forschung bereits hervorgebracht – ihre Standzeiten sind für großtechnische Verfahren jedoch nicht ausreichend. Die Entwicklung neuer Alkylierungskatalysatoren, die alle Anforderungen für die Erzeugung von Alkylatbenzin erfüllen, stellt ein sehr lohnendes Ziel und eine große Herausforderung dar.

Auch der von der Politik aus Umweltschutzgründen geforderte höhere Anteil an nachwachsenden Rohstoffen im Kraftstoffsektor erfordert die Neu- und Weiterentwicklung katalytischer Verfahren. Hier gibt es eine enge Verzahnung mit der stofflichen Verwertung von nachwachsenden Rohstoffen z. B. auf dem Gebiet „Biomass to Liquid“ oder der Verwendung von Bioethanol (Synthese von ETBE).

Im Bereich des Dieseldieselkraftstoffs wird gleichfalls eine weitere Reduzierung des Schwefelgehalts stattfinden. Somit besteht ein anhaltender Bedarf an verbesserten katalytischen Verfahren und für die Entwicklung geeigneter Katalysatoren zur hydrierenden Entschwefelung von Dieseldieselkraftstoff. Diese sollten eine immer weitergehende Entfernung des Schwefels bis in den einstelligen ppm-Bereich bei einem möglichst geringem Anteil an Nebenreaktionen und möglichst niedrigem Wasserstoffverbrauch erlauben.

Am Ende dieser Entwicklung dürfte die Erzeugung von synthetischem Dieseldieselkraftstoff aus Erdgas bzw. alternativ aus Kohle mit vorgeschalteter Vergasung stehen. Eine der denkbaren Routen umfaßt drei Prozeßstufen, nämlich die Erzeugung von Synthesegas aus Erdgas, die Fischer-Tropsch-Synthese von Synthesegas zu wachsartigen Paraffinen und schließlich deren mildes Hydrocracken zu synthetischem Dieseldieselkraftstoff. Alternativ kann nach der Synthesegas-Erzeugung dieses zunächst zu Methanol umgesetzt werden. Aus Methanol lassen sich Olefine gewinnen, die schließlich zu Dieseldieselkraftstoff oligomerisiert werden können. Er ist schwefelfrei und praktisch aromatenfrei, wasserstoffreich und besitzt hervorragende Cetanzahlen. Hier besteht die Hauptherausforderung an die Forschung darin, die Gesamt-C-Ausbeute und die Investitions-Kosten des Gesamtverfahrens u.a. durch Verbesserung der Katalysatoren soweit zu senken, daß synthetischer Dieseldieselkraftstoff zu volkswirtschaftlich vertretbaren Konditionen erzeugt werden kann. In Verbindung mit dem relativ hohen Rohölpreis und unter dem Aspekt der langfristigen Verfügbarkeit sind in jüngster Zeit vermehrt Planungs- und Investitionsvorhaben für entsprechende Großprojekte in Regionen mit erheblichen Erdgasvorräten (z.B. Qatar) bekannt gegeben worden.

Weiterhin muß der Einsatz nachwachsender Treibstoffe / Zusatzstoffe (Biodiesel, Bioethanol usw.) in der EU (Directive 2003/30/EC) von derzeit ca. 2 % auf ca. 5 % des Treibstoffpools in 2009 angehoben werden. Dies wird nicht nur erhebliche Anstrengungen im Bereich der Agrarwirtschaft, sondern auch in der Aufarbeitung erfordern. Die Biomasse-Vergasung mit nachfolgender energetischer Verwertung

oder aber mit modifizierter Synthesegaserzeugung und Fischer-Tropsch-Synthese (wie oben) muß weiter verfolgt werden, um die Abhängigkeit vom klassischen Rohstoffen zu reduzieren.

Forschungsbedarf für zukünftige Kraftstoffe besteht insbesondere auf folgenden Gebieten:

- Entwicklung verbesserter Katalysatoren für eine tiefe Entschwefelung von Dieselmotorkraftstoff und Vakuumpetroöl ohne exzessiven Wasserstoffverbrauch
- Entwicklung von festen Katalysatoren und neuen Verfahren für die Erzeugung von Alkylatbenzin
- Konzeption und Entwicklung neuartiger katalytischer Verfahren für die Umwandlung überschüssiger Aromaten in Wertprodukte
- Verbesserung der katalytischen Verfahren für die Erzeugung von synthetischen Benzin- und Dieselmotorkraftstoffen aus Erdgas
- Entwicklung abbrandverbessernder Oxygenate, z.B. Ersatz von MTBE bzw. verwandter Ether

## 2.2. Abgasnachbehandlung bei Verbrennungsmotoren

Die Atmosphäre der Erde besteht im wesentlichen aus Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlendioxid. Anthropogen verursachte Veränderungen dieser Zusammensetzung werden in der Öffentlichkeit sehr kritisch bewertet. Dabei nehmen der sogenannte Treibhauseffekt, bedingt durch eine ansteigende CO<sub>2</sub>-Konzentration, die Emission von Stickoxiden und die Partikelemission eine zentrale Rolle ein. Als Ergebnis der Kyoto-Konferenz haben sich die europäischen Fahrzeughersteller freiwillig dazu verpflichtet, den Flottenverbrauch von PKWs drastisch abzusenken. Bei gleichzeitiger Erfüllung der zukünftig verschärften Grenzwerte z.B. für NO<sub>x</sub> und Partikel (Euro V ab ca. 2009) läßt sich dieses Ziel aber nur durch die Einführung verbrauchsoptimierter Motoren und durch neue Abgasnachbehandlungssysteme erreichen. Gleichzeitig werden neue, vor allem schwefelarme Kraftstoff-Qualitäten erforderlich sein, auf die im vorigen Kapitel eingegangen wurde.

Die Entwicklung mager betriebener Otto- und direktspritzender Dieselmotoren wird in der Automobilindustrie mit höchster Priorität bearbeitet. Leider lassen sich bei den neuen Motorkonzepten die Stickoxide mit dem vom konventionellen Ottomotor bekannten Drei-Wege-Katalysator nicht wirksam reduzieren, da prinzipbedingt im Abgas dieser Motoren ein hoher Sauerstoff-Überschuß vorliegt. Neuartige Katalysatorsysteme müssen deshalb zur NO<sub>x</sub>-Minderung bei Sauerstoff-Überschuß entwickelt werden. Zusätzlich sind für den Dieselmotor CO- und HC-Oxidationssysteme und Partikelfiltersysteme zu entwickeln, die unter allen denkbaren Betriebsbedingungen einen sicheren Dauerbetrieb garantieren.

Die ideale Lösung für die nachmotorische NO<sub>x</sub>-Minderung wäre ein Spaltkatalysator, der den katalysierten Zerfall von NO in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> ermöglicht. Diese Reaktion ist thermodynamisch möglich, im realen Betrieb zeigt sich aber eine sehr rasche Deaktivierung der heute bekannten Katalysatoren. Deshalb werden heute vor allem solche Verfahren untersucht, die entweder ein zusätzliches Reduktionsmittel (SCR-Verfahren mit Ammoniak, Harnstoff bzw. diskutierte Alternativen wie z.B. Bioethanol) benötigen, oder wie beim NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator einen diskontinuierlichen Motorbetrieb mit mager/fett-Betrieb erfordern. Beide Verfahren haben Nachteile. Für das SCR-Verfahren müßte eine Infrastruktur für das Reduktionsmittel aufgebaut werden und im Falle des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators ist der Mager/Fett-Betrieb für den Dieselmotor eine extreme Herausforderung. Nachteil aller heute bekannten NO<sub>x</sub>-Speicher- und Oxidationskatalysatoren ist ihre Schwefelempfindlichkeit. Beim Partikelfilter ist aus Sicht der Katalyse die Oxidation des im Filter abgeschiedenen Rußes auch bei tiefen Temperaturen eine sehr anspruchsvolle Aufgabenstellung.

Zusammenfassend sind nach heutigem Wissenstand für die Einhaltung zukünftiger Grenzwerte aktive Abgasnachbehandlungssysteme hoher Komplexität, bestehend aus Partikelfilter- und DENOX-Katalysatorsystem mit einem daran angepaßten, ebenfalls sehr komplexen Motormanagement erforderlich. Für die Darstellung dieser Gesamtsysteme und zur Verkürzung von Entwicklungszeiten wird in Zukunft die Modellierung von Katalysatoren und kompletten Abgasanlagen basierend auf einer detaillierten Kenntnis der physikalisch-chemischen Zusammenhänge zunehmend wichtiger werden.

Es besteht deshalb hoher Forschungsbedarf im Grundlagenbereich für folgende Themenfelder:

- Darstellung von einfachen Katalysatorsystemen mit hoher Effizienz, die im sauerstoffhaltigen Abgas Stickoxide reduzieren können
- Schwefelresistente NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren mit deutlich erweitertem aktivem Temperaturfenster und sehr guter Tieftemperaturaktivität, guter Dauerhaltbarkeit und verbesserter Speicherkapazität
- Hochtemperaturstabile Katalysatorsysteme mit niedriger light-off Temperatur für verbessertes Kaltstartverhalten
- Passive Partikelfiltersysteme mit verbessertem Ruß-Oxidationspotential
- Kostenoptimierter Einsatz der verwendeten Edelmetalle, um funktions- und marktgerechte Systeme flächendeckend etablieren zu können
- Modellierung von Abgasnachbehandlungssystemen basierend auf einer detaillierten Kenntnis der physikalisch-chemischen Zusammenhänge

## **Autoabgaskatalyse - Katalytische Entfernung von NO<sub>x</sub> und Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren**

Das im Rahmen von ConNeCat strukturierte, vorwettbewerbliche BMBF-Verbundvorhaben „Autoabgaskatalyse - Katalytische Entfernung von NO<sub>x</sub> und Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren“ (Laufzeit 2002-2005), an dem sich 5 industrielle Partner sowie 4 Hochschulen beteiligten, zielte darauf ab, in einem multidisziplinären Ansatz neue Materialien und Verfahren zur katalytischen Entfernung von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) und Partikeln aus dem Dieselabgas ausfindig zu machen und Grundlagen für die Weiterentwicklung entsprechender Systeme zu legen. Die Relevanz des Vorhabens lag vor allem in der sich verschärfenden Emissionsgesetzgebung (Euro V, Euro VI) mit Hinsicht auf die speziellen Probleme der Abgasnachbehandlung an Pkw-Dieselfahrzeugen.

Das Zusammenwirken der einzelnen Arbeitspakete innerhalb der beiden Zielrichtungen verknüpfte die Komponenten molekulare Computersimulation, Katalysator-Bibliotheksdesign, Synthese und Hochdurchsatz-Vorscreening, experimentelle Bestimmung der Mikro- und/oder Globalkinetik, Reaktionssimulation, Aufskalierung von Formulierungen, Testung unter Realbedingungen, Erstellung von Katalysatorkennfeldern und Katalysatorsteuerung. Mittels Hochdurchsatz-Technologie wurden über 3000 neue katalytische Materialien hergestellt und unter dieselähnlichen Abgasbedingungen getestet. Die Ausprüfung neuer Katalysatoren wurde im zyklischen Fett-/Magerbetrieb sowie in einem kontinuierlichen Betrieb mit Sauerstoffüberschuß durchgeführt. Die besten Ergebnisse wurden an mikroporösen Materialien erzielt. Die Neuartigkeit der Katalysatoren konnte im simulierten Dieselabgas für eine bestimmte Materialklasse nachgewiesen werden. Entscheidend ist diesbezüglich die Bildung von N<sub>2</sub> in der Magerphase, die beim NO<sub>x</sub>-Speicher-katalysator nicht auftreten kann.

Mittels quantenmechanischer Berechnungen wurde ein vollständiger Satz an molekularen Sorptions- und Chemisorptionsenthalpien unter Nutzung des Softwarepakets CASTEP erstellt. Durch die Verwendung relativistischer Pseudopotentiale in Verbindung mit gradientenkorierten Dichtefunktionalen wurden Reaktionsenergien für die Wechselwirkung von O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mit den niederindizierten Rh-Oberflächen berechnet. Die erzielten Ergebnisse flossen in mikroskopische Reaktionssimulationen ein.

Als wichtige Meilensteine des Projektes konnte sowohl die Möglichkeit aufgezeigt werden, neue Materialklassen in Verbindung mit einer definierten Motorsteuerung zur NO<sub>x</sub> und Rußminderung einzusetzen, als auch die Funktionsweise dieser Materialien mittels mechanistischer Untersuchungen zu klären und mit Hilfe von Simulationsrechnungen zu beschreiben. Der wissenschaftliche Erfolg des Projekts gründete sich vor allem darauf, Arbeitsgruppen mit unterschiedlicher Expertise auf wenige, dafür aber hochkomplexe chemisch-physikalische Fragestellungen zu fokussieren.

### 2.3. Wasserstofferzeugung und -speicherung

Wasserstoff gilt als der wesentliche, umweltverträgliche Energieträger der Zukunft. Derzeit existieren weltweit zahlreiche technische Pilotversuche (Wasserstoff-Tankstelle, Demofahrzeuge, usw. bis hin zu energieautarken kleineren Inseln) und abhängig vom jeweiligen Automobilhersteller wird aktuell von größeren Flottenversuchen ab ca. 2010 ausgegangen. Unklar ist jedoch noch der Zeitpunkt einer flächendeckenden Einführung der Wasserstofftechnologie. Mittelfristig ist die Lösung der technologischen Hauptherausforderungen für die kostengünstige sowie sichere Bereitstellung und Logistik von Wasserstoff wesentlich für dessen Etablierung als zukünftiger Energieträger.

Fast alle Ansätze für Wasserstoffanwendungen in mobilen Systemen<sup>13</sup> beruhen in mindestens einem Schlüsselschritt auf katalytischen Umsetzungen. Für die on-board Erzeugung von Wasserstoff aus flüssigen Kraftstoffen gibt es zwei Ansätze, die Dampfreformierung von Methanol und die Reformierung von Benzin, die entweder autotherm oder als Dampfreformierung durchgeführt werden kann. Für den ersten Prozeß existieren bereits relativ weit entwickelte katalytische Lösungen, die jedoch eine – ebenfalls katalytische – Nachreinigung des erzeugten Wasserstoffs erfordern und somit noch erhebliches Verbesserungspotential aufweisen. Die Dampfreformierung von Benzin unter Kfz-kompatiblen Bedingungen ist derzeit Gegenstand intensiver Arbeiten. Auf diesem Gebiet sind noch echte Durchbrüche hinsichtlich der Aktivität und Standzeit der Katalysatoren erforderlich, weshalb derzeit parallel auch die autotherme Reformierung verfolgt wird.

Ein wichtiger Meilenstein auf dem Weg zur katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen an Bord von Kraftfahrzeugen könnte die Etablierung entsprechender Reformer für stationäre Anwendungen in dezentralen Systemen sein, da die Anforderungen an solche Systeme unter verschiedenen Gesichtspunkten weniger schwierig zu realisieren sind. Als Primärenergieträger kommt hier neben höheren Kohlenwasserstoffen vor allem Erdgas in Betracht. Die Reformierung von Erdgas ist deshalb besonders interessant, da die bestehende Infrastruktur für die Verteilung und Lagerung von Erdgas genutzt werden könnte. Mit einem „Reformer an der Wasserstoff-Tankstelle“ oder einem „Reformer im Heizungskeller“ könnte die Wasserstoff-Logistik zur Verwendung als Treibstoff mit mobilen Wasserstoff-Tanks (siehe unten) vorangebracht werden oder der konventionelle Brenner mit seinem weniger günstigen Wirkungsgrad und den damit verbundenen Emissionen durch eine Brennstoffzelle ohne umfassende Änderungen der Infrastruktur ersetzt werden.

Für mobile Anwendungen könnte alternativ zur on-board Erzeugung Wasserstoff direkt in geeigneten Tanks an Bord von Kraftfahrzeugen gespeichert werden. Hierzu werden derzeit die Druckspeicherung (bis 700 bar), die Flüssigspeicherung und die Speicherung in Form von Hydriden verfolgt. Die letztgenannte Alternative wirft ebenfalls interessante katalytische Fragen auf. Wegen der erforderlichen Speicherkapazität ist eine Realisierung nur auf der Basis von Leichtmetallhydriden möglich, die jedoch in jedem Falle des Zusatzes von Katalysatoren bedürfen, um die Hydride mit genügender Geschwindigkeit be- und entladen zu können. Durchbrüche auf dem Gebiet der katalytischen Wasserstoffspeicherung könnten zur flächendeckenden Einführung von Brennstoffzellenantrieben führen.

Mittel- bis langfristig könnten photokatalytische Lösungen die Erzeugung von Wasserstoff revolutionieren. Denkbar sind sowohl Feststoff-katalysierte Verfahren als auch die artifizielle Photosynthese an maßgeschneiderten, photokatalytisch aktiven Komplexen. Hier sind erste Ansätze erkennbar, aber es bedarf noch technologischer Quantensprünge. Eine unterschätzte Alternative sind bis dato homogen- oder biokatalytische Verfahren. Im Bereich der Biokatalyse konzentrierten sich Arbeiten in der Vergangenheit vor allem auf die Aufklärung der biochemischen Grundlagen und Regulationsprozesse bei Mikroorganismen, die zur Wasserstofferzeugung oder Stickstofffixierung eingesetzt werden können. Da diese Enzyme in allen Fällen einen komplexen Metall-Cofaktor im aktiven Zentrum tragen und zudem eine ausgeprägte Sauerstoff-Intoleranz aufweisen, werden sie bislang nur selten in der Biotechnologie verwendet. Großtechnisch anwendbare Lösungen liegen jedoch noch Jahrzehnte in der Zukunft.

Aus dieser knappen Auflistung wird deutlich, daß der Einstieg in eine Wasserstoff-Energiewirtschaft zumindest mittelfristig ohne erhebliche Verbesserung der katalytischen Wasserstofftechnologie stark gehemmt würde und der Katalyse in diesem Bereich somit strategische Bedeutung zukommt.

Hierzu sind im Bereich der Grundlagenforschung insbesondere folgende Entwicklungslinien wesentlich:

---

<sup>13</sup> Mobile Anwendungen von Brennstoffzellen sind nicht auf Kraftfahrzeuge beschränkt – ein ebenso umfangreicher Markt eröffnet sich für portable elektronische Geräte.



- Bereitstellung von genügend aktiven und stabilen Katalysatorsystemen für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen in dezentralen Systemen, für Heizungen oder die on-board-Erzeugung von Wasserstoff in Automobilen
- Dezentrale, klimaneutrale Wasserstofferzeugung aus Anbau-Biomasse (Rapsöl, Cellulose, Stärke, etc.) oder der Verwertung sekundärer Einsatzstoffe (Bio-Öl, Ligninabfälle, etc.) über autotherme Reformierung
- Praxistaugliche Leichtmetallhydridspeicher, die durch geeignete Katalysatoren eine für den Einsatz in Brennstoffzellen ausreichend schnelle Kinetik aufweisen
- Langfristig strategisch angelegte Forschungen zur photokatalytischen Wasserspaltung mit neuen Katalysatorsystemen, um den für die Wasserstoffwirtschaft benötigten Wasserstoff einfach bereitstellen zu können.

## 2.4. Brennstoffzellentechnologie

Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie eines Brennstoffs direkt in Elektrizität um. Aus thermodynamischen Gründen kann daher der elektrische Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle sehr viel größer sein als bei konventioneller Energieumwandlung. Thermodynamisch sind elektrische Wirkungsgrade, abhängig vom eingesetzten Anodenbrenngas ( $H_2$  bzw. Reformat bei PEM-FC<sup>14</sup>, Methanol bei DMFC<sup>15</sup>, Erdgas oder vorreformierte Kohlenwasserstoffe bei SOFC<sup>16</sup>)<sup>17</sup> und dem Brennstoffzellentyp von über 65 % möglich. Praktisch erreichbare elektrische Wirkungsgrade liegen bei 35-45 %. Werden Anwendungen betrachtet, die auch eine Nutzung der gleichzeitig erzeugten Wärme ermöglichen (Kraft-Wärme-Anlagen im stationären Bereich), so sind Gesamtwirkungsgrade von über 80 % erreichbar.

Der Einsatz von Brennstoffzellen führt immer zu einer deutlichen Reduktion der limitierten Emissionen ( $NO_x$ , CO, KW). Beim Einsatz von Wasserstoff als Brennstoff sind die lokalen Emissionen schadstofffrei. Zur Bewertung der Reduktion der klimarelevanten  $CO_2$ -Emission muß der Bilanzraum allerdings die  $H_2$ -Erzeugung mit einschließen. Hierbei schneidet die zentrale  $H_2$ -Erzeugung aus fossilen Brennstoffen aufgrund der Transport- und Speicherverluste in der Betrachtung der Energieumwandlungskette nur geringfügig besser ab als der direkte Einsatz der Kohlenwasserstoffe in Verbrennungskraftmaschinen.

Die Bedeutung der verschiedenen Typen von Brennstoffzellen ist abhängig von deren Anwendungsfeldern, die man in die folgenden drei Kategorien einteilen kann: Stationäre Anwendungen (SOFC, PEM), portable Anwendungen (primär DMFC, aber auch PEM) und mobile Anwendungen (PEM). Seit ca. 2002 rückt dabei immer mehr die Miniaturisierung der Brennstoffzelle und deren Module (z.B. Reformereinheit) zum Einsatz in portablen Geräten wie Mobiltelefone, Laptops, MP3-Player, Camcorder und digitale Kameras etc. in den Mittelpunkt.

Im folgenden werden die Potentiale und Probleme der vier wichtigsten Brennstoffzellentypen kurz dargestellt:

Als besonders aussichtsreich gilt die Entwicklung von PEM-Brennstoffzellen; diese arbeiten bislang in der Regel bei 80°C. Sowohl die Anoden- als auch die Kathodenreaktion erfordern Katalysatoren aus der Gruppe der Platinmetalle zur Durchführung der elektrokatalytischen Prozesse. Der praktische Betrieb von PEM-Brennstoffzellen erfordert die Einbindung in ein komplexes katalytisches System (siehe auch Kapitel 2.3.). Zur Erhöhung des Reformierwirkungsgrades muß sich eine bei niedrigerer Temperatur betriebene CO-Konvertierungsstufe anschließen. Der so erzeugte Roh-Wasserstoff muß nachgereinigt werden, da die Anodenkatalysatoren nur begrenzt CO-tolerant sind (selektive katalytische Oxidation von CO zu  $CO_2$ , selektive Methanisierung oder physikalische Verfahren). Wird verdünnter Wasserstoff, etwa bei Verwendung von Reformatgas eingesetzt, kann der Wasserstoff in der Brennstoffzelle nur mit 80-90 % umgesetzt werden. Das Abgas der Brennstoffzelle enthält dann noch Rest-Wasserstoff und gegebenenfalls Methan, das katalytisch nachverbrannt wird; diese Wärme wird in der Regel zur Heizung des Reformers genutzt.

SOFC-Brennstoffzellen werden derzeit primär für stationäre Anwendungen entwickelt; wegen der hohen Betriebstemperatur (800°C) ist hier insbesondere die Herausforderung, die thermische Zyklisierbarkeit zu gewährleisten. Eingesetzt werden hier hauptsächlich Nickelkatalysatoren, mit denen sowohl Methan als auch CO als Anodenbrenngas umgesetzt werden können. Die Verwendung höherer Kohlenwasserstoffe erfordert eine Vorreformierung, da die direkte Beaufschlagung zu einer Rußbildung am Anodenkontakt führt. Inzwischen existieren SOFC-Systeme (z.B. FZ Jülich), welche Methan als Brenngas direkt umzusetzen vermögen und mit 5,4 kW Leistung dem erklärten Ziel von 20 kW zur autarken Stromversorgung z. B. eines Mehrfamilienhauses bereits nahe kommen.

Mit der DMFC-Brennstoffzelle werden derzeit etwa 10fach geringere Leistungsdichten als mit  $H_2$ -PEM Brennstoffzellen erreicht. Hauptschwierigkeit ist hier auf der Materialseite der noch zu hohe „crossover“ des Methanols zur Kathode, auf der Katalysatorseite das noch zu niedrige erzielte Anodenpotential und die CO-Toleranz, um mit geringeren Wasser/Methanol-Verhältnissen arbeiten zu können. Bei Anwendungen in portablen Geräten liegen die Leistungen derzeit im 100 mW-Bereich (z. B. Toshiba).

Die „Bio-Brennstoffzelle“ stellt die neuste Entwicklung auf dem Gebiet der Brennstoffzellentechnologie dar. Zum einen entsteht Wasserstoff bei der anaeroben, bakteriellen Zersetzung von organischen Ma-

<sup>14</sup> Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell (meist nur als PEM bezeichnet)

<sup>15</sup> Direct Methanol Fuel Cell

<sup>16</sup> Solid Oxide Fuel Cell

<sup>17</sup> a.) J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Wiley 2003; b.) L. Carette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells – fundamentals and applications, *Fuel Cells* **2001**, 1, 5 - 39

terial im Abwasser (Pennsylvania State University), zum anderen wird Alkohol enzymatisch reformiert und erzeugt so den Wasserstoff für eine miniaturisierte Brennstoffzelle (Saint Louis University). Beide Brennstoffzellen sind noch fern jeder Marktreife.

Folgende Entwicklungslinien sind auf diesem Gebiet von strategischer Bedeutung:

- Anodenkatalysatoren mit erhöhter CO-Toleranz bei Betriebstemperaturen von 80-120°C (auf der Materialseite werden Membranen entwickelt, welche die sukzessive Anhebung der Betriebstemperaturen, von derzeit 80°C auf 120-130°C ermöglichen; Zwischenschritt 90- 95°C)
- Selektive Gasreinigungskatalysatoren (Methanisierung, selektive Oxidation) bei niedrigeren Betriebstemperaturen (< 120°C)
- Katalysatoren für ein einstufiges, Niedertemperatur-Wassergas-Shift-Modul für die PEM-Brennstoffzelle
- Luftbeständige CO-Konvertierungskatalysatoren mit hoher spezifischer Aktivität bei niedrigen Betriebstemperaturen (200°C)
- Langzeitstabile Anodenkatalysatoren mit deutlich reduzierter Neigung zur Kohlenstoffabscheidung für den Einsatz höherer Kohlenwasserstoffe in der SOFC
- Stabilität nanostrukturierter Katalysator- und Elektrodenmaterialien für die Miniatur-DMFC
- Signifikante Erhöhung des Wirkungsgrades von DMFC bei gleichzeitiger Reduktion des Edelmetallgehaltes.
- Legierungskatalysatoren zur Reduktion der Kathodenüberspannung
- Entwicklung alternativer, Edelmetall-freier Katalysator- und Werkstoffmaterialien zur kostengünstigeren Produktion von Brennstoffzellen
- Optimierung der Lastwechsel-Stabilität bzw. des Verhaltens auf Änderungen der Kraftstoffreinheit der Katalysatoren im Reformiermodul für Anwendungen im Kraftfahrzeug
- Entwicklung von effektiveren und stabileren Bio-Katalysatoren für die Bio-Brennstoffzelle

## 2.5. Katalytische Verbrennung

Die katalytische Verbrennung ist eine heterogen katalysierte Gasphasenreaktion und gehört seit der Erfindung des Döbereiner'schen Feuerzeuges zu den „Klassikern“ der heterogenen Katalyse. Im Gegensatz zur homogenen Gasphasenreaktion beim Verbrennungsvorgang in Flammen befinden sich bei der heterogen katalysierten Verbrennung die reagierenden Stoffe (Gase) und der Katalysator (Feststoff) in verschiedenen Phasenzuständen. Die Oxidationsreaktionen laufen an der aktiven Katalysatoroberfläche, d.h. an der Phasengrenze ab.

In den letzten drei Jahrzehnten wurde mit besonderer Intensität an der Entwicklung katalytischer Verbrennungskonzepte gearbeitet. Dabei standen die Entwicklung neuer Katalysator- und Trägermaterialien sowie die anwendungsbezogene Gestaltung des Brennerdesigns im Vordergrund. Aktuelle Herausforderungen der Entwicklung katalytischer Brenner sind die Steigerung der Leistungsfähigkeit, die Verbesserung der Langzeitstabilität und die Reduktion der Kosten. Wichtige Produkte bei der Anwendung der heterogenen Katalyse für Verbrennungsprozesse sind Infrarot-Strahler sowie Brennkammern für stationäre Gasturbinen und Flugtriebwerke. Nur wenige Konzepte haben jedoch das Ziel der Markteinführung erreicht. Dies sind in der Hauptsache robuste, einfache Systeme, die als katalytischer Strahlungsbrenner ausgeführt, auf eine vollständige Vormischung von Brenngas und Luft verzichten.

Eine bedeutende, bereits im Markt eingeführte Anwendung der katalytischen Verbrennung ist die Reinigung industrieller Abgase, die mit brennbaren Schadstoffen bis ca. 10 g/Nm<sup>3</sup> belastet sind. Sie kommt vorwiegend in Fällen eines niedrigen Schadstoffgehaltes zum Einsatz, bei denen für die rein thermische Verbrennung zusätzlicher Brennstoff zugeführt werden müßte (siehe Kapitel 5.2.). Die Betriebsbedingungen im Hinblick auf Brennstoff, Konzentration und Temperatur unterscheiden sich allerdings von denen reiner Energieumwandlungssysteme.

Die katalytische Verbrennung bietet wichtige Vorteile gegenüber der Flammenverbrennung in bezug auf schadstoffarme Umsetzung und hohe Wirkungsgrade. Im Einzelnen sind das: thermodynamisch bedingt praktisch keine Bildung von Stickoxiden durch niedrige Reaktionstemperaturen, geringe Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoff-Emissionen, hoher Wirkungsgrad bei hohem Brennstoffumsatz von über 99,9 %, gute Stabilität der Umsetzung bei Schwankungen der Gaszufuhr, große Variationsbreite der Luftzahl, niedrige Betriebstemperaturen.

Oxidationsreaktionen werden am besten durch Metalle der Platingruppe katalysiert, die jedoch sehr teuer sind. Bei der Suche nach billigeren Katalysatormaterialien zeigte sich, daß auch mit Oxiden und Mischoxiden recht gute katalytische Aktivitäten erzielbar sind. Zur Erzielung großer Oberflächen mit geringer Materialmenge werden die Katalysatorpartikel fein verteilt auf Träger aufgebracht. Die Trägerstrukturen bestehen u.a. aus Aktivkohle, Kieselgur, Tonerde oder Aluminiumoxid mit großen inneren Oberflächen und hohen Porositäten. Eine der großen Herausforderungen liegt hier darin, die hohen spezifischen Oberflächen bei den in der Energieumwandlung teilweise auftretenden hohen Temperaturen (Gasturbine) auch im Langzeitbetrieb stabil zu halten. Ansätze wie z. B. Bariumhexaaluminat ( $\text{BaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ ) und andere Spinellstrukturen, die isomorph zum  $\gamma$ -Aluminiumoxid aufgebaut sind, Mullit, ( $3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ )-basierende Mischoxide oder gemischte Al-Zr-Oxide, welche z.B. durch Y- oder La-Dotierung zusätzlich stabilisiert werden, sind längst literaturbekannt und Themen aktueller Weiterentwicklungen.

Bedeutende Entwicklungsfelder von strategischer Bedeutung im Bereich der katalytischen Verbrennung sind:

- Entwicklung von robusten Katalysatoren zur Verbrennung von Methan bei niedrigen Temperaturen
- Katalysatoren für den Einsatz in Startbrennern für die Benzin- und Dieselreformierung, die sehr robust und unempfindlich gegen Katalysatorgifte wie Schwefel oder schwefelhaltige Verbindungen sind
- Entwicklung von kompakten Brennern, die möglichst geringe Mengen an Edelmetallen sehr effektiv zur Katalyse einsetzen
- Entwicklung von Katalysatoren bzw. Trägermaterialien, die hohe spezifische Oberflächen bei Einsatztemperaturen  $>1100^\circ\text{C}$  über lange Zeiträume aufweisen
- Stabilisierung der Dispersion der aktiven Zentren bzw. Unterdrückung der Agglomeration und der Sinterprozesse



## 3. Gesundheit und Ernährung

### 3.1. Feinchemikalien

Feinchemikalien zählen derzeit, aber auch zukünftig zu den wichtigsten Zwischenprodukten der chemischen Industrie und der Life Science-Industrie. Durch entsprechende Modifizierungen wird aus den Grundprodukten der chemischen Industrie, die in Mengen > 100.000 t/a produziert werden, eine Vielzahl von Fein- bzw. Spezialchemikalien hergestellt. Feinchemikalien finden aufgrund ihrer Funktionalität Anwendung als Polymeradditive und -stabilisatoren, sie werden als Farbstoffe, Vitamine, Aromastoffe sowie in vielen weiteren Anwendungen genutzt. Darüber hinaus sind sie wichtige Vorprodukte für fast alle bekannten Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika. Derzeit werden weltweit mehr als 10 Mio. Tonnen an Feinchemikalien pro Jahr produziert. Auf die Bereiche Futtermittelzusatzstoffe und enantiomerenreine Wirkstoff-Vorprodukte wird in den Kapiteln 3.2. und 3.3. detaillierter eingegangen.

Während effiziente katalytische Prozesse im Bereich der Erdölverarbeitung sowie der sogenannten Basis-Chemikalien in großem Maßstab technisch durchgeführt werden (Crack-Prozesse, Oxo-Reaktionen, Oxidationen, Hydrierungen), sind direkte effiziente katalytische Verfahren zu einer nachhaltigen Produktion von Feinchemikalien bis dato nur unzureichend in Produktionsprozessen umgesetzt. Unter anderem spielt dabei eine Rolle, daß Spezialchemikalien häufig nur für eine begrenzte Zeit und in vergleichsweise kleinen Mengen am Markt abgesetzt werden können. „Time to market“ besitzt in diesem Segment daher ein ungleich größeres Gewicht als die Ausarbeitung eines bis ins Letzte ausbeuteoptimierten Herstellverfahrens.

In der Regel werden auch heute noch in vielen Feinchemikaliensynthesen seit über 100 Jahren etablierte klassische organische Reaktionen wie Nitrierungen, Friedel-Crafts-Reaktionen und Halogenierungen unter Anfall stöchiometrischer - häufig überstöchiometrischer - Mengen an Salzabfällen durchgeführt. Weiterhin ist die organische Feinchemikaliensynthese teilweise durch umständliche Schutzgruppentechniken (z.B. Halogenierungen, Dehalogenierungen), die zur regioselektiven Einführung einer Funktionalität notwendig sind, gekennzeichnet. Daher führen die etablierten Produktionsprozesse oft zu mehreren Tonnen Abfall pro Tonne Zielprodukt. Bei Wirkstoffprodukten fällt mitunter mehr als das 100fache an Abfall im Vergleich zum Wirkstoff an.<sup>18</sup>

Es besteht somit ein starker Entwicklungsbedarf an innovativen und rasch universell einsetzbaren katalytischen Methoden für neue umweltfreundliche Herstellprozesse. Besonders herauszuheben sind:

- Neue Lösungsansätze bei der direkten regio- und zum Teil diastereo- oder enantioselektiven Einführung bestimmter Funktionalitäten (Hydroxy-, Amino-, Carbonyl-, und Carboxylgruppen)
- Vermeidung oder zumindest Verringerung von Nebenprodukten bei vielfach angewendeten konventionellen Reaktionen (z.B. Friedel-Crafts-Reaktionen)
- Entwicklung von Katalysatoren – homo- und heterogenen Übergangsmetallkatalysatoren, Biokatalysatoren, Organokatalysatoren – zur Realisierung von Transformationen, die ohne Katalysator nicht gelingen
- Ausarbeitung von Synthese-Verfahren, in denen biokatalytische mit konventionell durchgeführten Katalysestufen vorteilhaft kombiniert werden
- Verstärkte Anwendung von Techniken, wie z. B. Hochdurchsatz-Screening (siehe 7.1), die eine schnellere Produktions- und Markteinführung (time-to-market) ermöglichen
- Einführung neuer Reaktortechnologien, wie z.B. Mikrostruktur-Reaktoren (siehe 6.3), welche eine höhere Effizienz und die Möglichkeit zur Kostenreduktion bieten können
- Reduzierung der Synthesestufen durch Einsatz multifunktionaler Katalysatoren

<sup>18</sup> a) R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1233-1246; b) R. A. Sheldon *J. Mol. Cat.* **1996**, 107, 75-83.

### 3.2. Futtermittelzusatzstoffe

Die täglich um rund 200.000 Menschen wachsende Weltbevölkerung<sup>19</sup> bedingt einen steigenden Bedarf an Protein, der entweder über einen gezielten Ausbau der Tierbestände oder durch verstärkte Nutzung pflanzlicher Proteinquellen bereitgestellt werden kann.

Eine moderne Tierzucht verlangt zunehmend eine stärkere Berücksichtigung ökologischer Faktoren und zwingt mehr und mehr zu einer bedarfsangepassten Versorgung mit hochwertigen Mischfuttermitteln. Zur gezielten ressourcenschonenden Veredelung von nährstoffarmen Nebenprodukten, wie z.B. Rapsschrot, Sojaschrot, Weizenkleie, Molke, müssen diesen aus ernährungsphysiologischen oder diätetischen Gründen bestimmte Ergänzungsstoffe zugesetzt werden. Neben Stoffen, welche die Beschaffenheit und Handhabbarkeit beeinflussen, Mineralien und Spurenelementen sind dies vor allem bedarfskalkulierte Mengen an Aminosäuren und Vitaminen.

Zu den wichtigsten Aminosäuren, die in größeren Mengen bei der Tierernährung eingesetzt werden, zählen D,L-Methionin, L-Lysin HCl und L-Lysin Sulfat sowie L-Threonin. Von diesen werden jährlich weltweit insgesamt ca. 1,5 Mio. Tonnen hergestellt. Die technischen Verfahren zur industriellen Produktion von D,L-Methionin gehen ausnahmslos alle von den gleichen Rohstoffen Acrolein, Methylmercaptan, Cyanwasserstoff und Ammoniak (oder Ammoniumcarbonat) aus, deren großtechnische Herstellung ohne den Einsatz hocheffizienter heterogener Katalysatoren nicht denkbar wäre. Die gleichfalls wichtigen Aminosäuren L-Lysin und L-Threonin werden üblicherweise fermentativ aus Glucose gewonnen, wobei im Rahmen des Fermentationsvorganges enzymkatalysierte Teilschritte eine wichtige Rolle spielen.

Die mengenmäßig wichtigsten Vitamine, die als Futtermittelzusatzstoffe benötigt werden, sind die wasserlöslichen Vitamine B1, B2, B5, B6 und das fettlösliche Vitamin E. Dominierend sind chemische oder biotechnologische, bzw. auch kombinierte Herstellverfahren. Das zur Stoffklasse der Chromanole gehörende Vitamin E, bestehend aus einem Phenolderivat und einer isoprenoiden Seitenkette, wird dabei, je nach Hersteller, in einer Reihe von säure- oder basenkatalysierten Kondensationsreaktionen und teilweise metallkatalysierten Schritten aus kleinen Molekülbausteinen zusammengesetzt.

Wichtige für Futtermittelzusatzstoffe notwendige Entwicklungslinien von strategischer Bedeutung sind:

- Einsparung von Synthesestufen durch Verwendung neuartiger Katalysatoren. Konsequente Einführung von katalytischen Syntheseschritten anstelle von nichtkatalysierten Umsetzungen zur Verbesserung der ökonomischen und ökologischen Kennzahlen bei den praktizierten chemischen Prozessen
- Im Fall von Methionin eine Optimierung der chemischen Formulierung der verwendeten Katalysatoren im Hinblick auf eine weitere Steigerung der Produktausbeuten und der Katalysatorstandzeiten
- Die effiziente Herstellung von Aminosäuren und Vitaminen auf biotechnologischem Wege

---

<sup>19</sup> Population Reference Bureau, Washington D.C., 2002; Weltbevölkerung in 2002: 6.2 Mrd. Menschen

### 3.3. Enantiomerenreine Wirkstoffe

Die Entwicklung von neuen Wirkstoffen im Pharma- und Agrobereich ist von wesentlicher Bedeutung für unser Gesundheitssystem und die Ernährung einer weiter wachsenden Weltbevölkerung. Beispielsweise kann das Problem der vermehrt auftretenden Resistenzen gegen antibiotische Wirkstoffe nur durch neue innovative Antibiotika gelöst werden. Da die Mehrzahl der neuen Wirkstoffe chirale Verbindungen sind, ist die (enantio)selektive Herstellung eines Enantiomeren ein wichtiges Ziel der Wirkstoffproduktion. Unter den verschiedenen Möglichkeiten, Wirkstoffe enantiomerenrein herzustellen, ist die asymmetrische Katalyse in vielen Fällen das ökonomisch und ökologisch vorteilhafteste Verfahren. Die Bedeutung dieses vergleichsweise jungen Forschungsgebietes wurde durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises 2001 hervorgehoben.

Im Bereich der asymmetrischen Katalyse dominieren aktuell homogen- und biokatalytische Methoden. Industriell angewendet werden bis dato besonders asymmetrische katalytische Hydrierungen und biokatalytische kinetische Racematspaltungen. Die Mehrzahl der bekannten asymmetrischen Katalysereaktionen genügt derzeit hinsichtlich Katalysatorstandzeit (TON) und -aktivität (TOF) jedoch noch nicht industriellen Ansprüchen. Daher sind hier zukünftig weitere Verbesserungen notwendig.

Neben der eigentlichen Herstellung von Wirkstoffen, bekommen katalytische Verfahren eine stark zunehmende Bedeutung für die innovative Wirkstoffentwicklung. Bislang lediglich im Bereich der Bulk- und Feinchemie genutzte katalytische Reaktionen werden zur Modifizierung bekannter Wirkstoffleitstrukturen genutzt. Hier sind insbesondere metallorganisch katalysierte CC-Kupplungsreaktionen zu nennen. Es ist vorauszusehen, daß der vermehrte Einsatz von Katalysatoren einerseits die Wirkstoffproduktion andererseits aber auch das Finden neuer Wirkstoffe positiv beeinflussen wird.

Folgende Entwicklungslinien sind im Bereich chiraler Wirkstoffe von großer Bedeutung:

- Entwicklung von hochselektiven und gleichzeitig kostengünstigen Liganden sowie neuartigen biomimetischen Katalysatoren für die asymmetrische Katalyse
- Entwicklung von allgemein anwendbaren chiralen Chemo- und Biokatalysatoren für asymmetrische Oxidations- und Carbonylierungsreaktionen
- Entwicklung von Katalysatoren für enantioselektive reduktive Aminierungen
- Entwicklung neuer Methoden zur dynamisch-kinetischen Racematspaltung



### 3.4. Nahrungsmittelherstellung

Enzyme als Biokatalysatoren werden in vielfältiger Weise bei der Produktion von Lebensmitteln, wie Stärkeprodukten, Brot, Zuckerarten, Obstsaften, Wein u.a. eingesetzt. Die Wirtschaftlichkeit dieser Herstellungsverfahren hängt von der Effizienz der eingesetzten Enzyme ab. Sie entfalten ihre Wirkung bzw. Syntheseleistung unter besonders milden Bedingungen. Bakterien, wie *Bacillus*-Arten, und andere Mikroorganismen, die den für die Nahrungsmittelindustrie wichtigen GRAS<sup>20</sup>-Status haben, werden für die Produktion einer Vielzahl von Enzymen, Antibiotika und Vitaminen genutzt. Zu nennen sind Amylasen für die Stärkeverarbeitung oder das Backgewerbe, Glucose-Isomerase, Glycosyltransferasen, Pektinasen für die Fruchtsaftindustrie. Die Immobilisierung der Enzyme erweitert die Einsatzmöglichkeiten und die Wirtschaftlichkeit dieser Biokatalysatoren in etablierten Verfahren und eröffnet Perspektiven für weitere Applikationen.

Auch bei der Herstellung von Lebensmitteln werden an die Reaktionsführung neue Anforderungen, wie etwa verbesserte Wirtschaftlichkeit, höhere Ausbeute und Qualität, umweltverträgliche Reaktionsbedingungen (energieschonende Verfahren, Vermeidung von Lösungsmitteln), sowie hohe Selektivität gestellt. Diese Anforderungen lassen sich typischerweise durch katalytische Prozeßschritte erfüllen. Die Biokatalyse leistet hierzu signifikante Beiträge.

Für die gezielte Erforschung, Entwicklung und technische Optimierung von Produktionsprozessen ist die Weiterentwicklung von Biokatalysatoren essentiell. Das Screening nach bisher unbekanntem Enzymen, insbesondere nach thermostabilen, stellt einen vielversprechenden Weg zu neuen Enzymen dar. Gentechnische Entwicklungen, die Anwendung rekombinanter Methoden, eröffnen für die gezielte Weiterentwicklung ein interessantes Spektrum an Möglichkeiten. Sie könnten in Zukunft erweiterte Synthesepotentiale erschließen, indem Enzyme durch gerichtete und/oder statistische Mutagenese neue Substrate zu neuen Produkten umsetzen.

Neue Produkte, wie Oligosaccharide (komplexe Zucker), sind von hoher Bedeutung als Komponenten im Lebensmittelbereich, z.B. im schnell wachsenden Sektor des Functional Food. Ihre Synthese und Weiterentwicklung ist äußerst aufwendig. Die Gewinnung aus einfachen Rohstoffen, wie Galactose, Saccharose und Stärke mittels Biokatalyse ist nur eingeschränkt möglich. Nur enzymatische Synthesewege kommen im Lebensmittelbereich in Frage. Es fehlen geeignete Glycosyltransferasen hierzu.

Die genetische Modifizierung bekannter Enzyme sollte neue Wege der Synthese von Oligosacchariden und verwandter Bereiche eröffnen. Hierzu ist vor allem die Kenntnis des Erbgutes zielführend, z.B. um Limitierungen bei der Sekretion, dem Ausschleusen der gewünschten Aktivitäten ins Wachstumsmedium, gezielt zu beheben. Eine gentechnische Optimierung der Enzymproduzenten bedarf also für vielfältigste Anwendungen der Kenntnis der zu verändernden Gene. Enzyme für die Lebensmittelindustrie könnten so rationeller und wirtschaftlicher produziert werden.

Bei der Verwendung von Enzymen zur Herstellung von Nahrungsmitteln muß aber auch, zumindest in der EU, das Lebensmittelrecht beachtet werden. Da Enzyme zunehmend rekombinant in Mikroorganismen hergestellt werden und diese dadurch meist den GMO-Status<sup>21</sup> erhalten, müssen Lebensmittel, die solche Enzyme enthalten, unter Umständen auch entsprechend deklariert werden. Das kann, zumindest in einigen europäischen Ländern, zu schlechter Akzeptanz bei den Verbrauchern führen.

Wichtige Entwicklungslinien von strategischer Bedeutung sind hier:

- Screening nach neuen Enzymen (neue Reaktionswege, höhere Stabilität)
- Gentechnische Modifizierung und Optimierung von Biokatalysatoren
- Entwicklung neuer enzymatischer Reaktionswege zur Synthese neuer Produkte, z.B. Oligosaccharide

---

<sup>20</sup> GRAS (FDA Terminus): General recognition and safety: For general recognition, there must be an expert consensus that the substance is safe for use as a component of food, and this expert consensus of safety must be based on either (a) generally available data and information to show common use of the substance in animal feed prior to 1958 or (b) scientific procedures, which require the same quantity and quality of scientific data needed for FDA approval of the substance as a food additive. In addition, this information must be published in the scientific literature.

<sup>21</sup> GMO: Genetisch modifizierter Organismus; siehe dazu die Richtlinie 2001/18/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. März 2001 und die Verordnungen (EG) des Europäischen Parlaments und des Rates Nr. 1829/2003 vom 22. September 2003.

### 3.5. Düngemittel

Der Welt-Düngemittelmarkt hat eine außerordentlich große Bedeutung, da 2/3 der Menschheit von Nahrungsmitteln leben, die mit mineralischer Düngung erzeugt wurden. Wesentliche Bestandteile moderner Düngemittel werden über katalytische Prozesse hergestellt. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ist einer der wichtigsten Grundstoffe zur Herstellung von stickstoffhaltigen Düngemitteln. Mehr als 80 % der Welt-Ammoniakproduktion werden zur Düngemittelherstellung verwendet. Aus dem Wachstum der Menschheit von derzeit 1,3 % jährlich<sup>19</sup> ist auch eine notwendige Steigerung der Düngemittelproduktion abzuleiten. Der Weltmarkt an anorganischen Düngemitteln liegt bei ca. 118 Mio. t Stickstoff (N) entsprechend etwa 143,7 Mio. t Ammoniak für das Jahr 2002.

Zur Herstellung der Ausgangsstoffe Wasserstoff und Stickstoff und für die Ammoniaksynthese selbst werden eine Vielzahl von Katalysatoren benötigt. Der Energiebedarf bei der Ammoniaksynthese ist sehr groß: Etwa 1 % der in der Welt erzeugten Energie wird zur Herstellung des dazu notwendigen Wasserstoffs benötigt, womit die Ammoniakproduktion einer der größten einzelnen Energieverbraucher der Welt ist. Obwohl die Katalysatoren bereits weitestgehend optimiert sind, sind Neuentwicklungen dann interessant, wenn dadurch der Energiebedarf und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses weiter verbessert werden. Da es sich hier um sehr große Produktionsmengen handelt, sind schon kleine Verbesserungen von enormer wirtschaftlicher Bedeutung. Ein Vergleich der Katalysatormengen zeigt, daß die Konvertierungsreaktion von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid den größten Katalysatorbedarf hat und am teuersten ist. Daher wäre es sinnvoll, auf diesem Gebiet weitere Forschungsaktivitäten zu starten.

Andere Methoden der Stickstoffzufuhr basieren auf Reaktionen, die durch Enzyme katalysiert werden. So wird daran gearbeitet, eine Stickstoff-Fixierung mit Hilfe von Nitrogenase-Enzymen durchzuführen, die Luftstickstoff direkt im Boden bzw. in der Pflanze umsetzen sollen. Bisher ist dieser Prozeß aber noch weit entfernt von der Effizienz, die für eine vollständige Düngung erforderlich wäre.

Auch gänzlich neue Katalysatorsysteme sind denkbar, die eine direkte Stickstoff-Fixierung bei Normaldruck und Raumtemperatur erlauben würden. Diese Konzepte sind aber selbst im Labormaßstab noch nicht umgesetzt.

Bedeutende Entwicklungslinien von strategischer Bedeutung bei der Düngemittelherstellung sind:

- Entwicklung von Katalysatoren, die eine energieschonendere und wirtschaftlichere Ammoniaksynthese ermöglichen
- Entwicklung von Katalysatoren für die Konvertierungsreaktion von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid
- Ammoniaksynthese mit Katalysatorsystemen, die Nitrogenase nachahmen und die Reaktion bei Normaldruck und Raumtemperatur erlauben
- Ammoniaksynthese nach dem Vorbild der Natur, d.h. die Nutzung von Enzymen für die Stickstoff-Fixierung vor Ort



## 4. Polymere Hochleistungswerkstoffe und Katalyse

### 4.1. Katalytische Prozesse zur Herstellung von Monomeren

Polymermaterialien werden in nahezu allen industriellen Sektoren verwendet, darüber hinaus aber auch zur Herstellung von Konsumgütern wie z.B. Farben und Lacken, Wasch- und Reinigungsmitteln, Reifen, Filmmaterialien, Textilien, optischen und magnetischen Informationsspeichern, Brillen und Kontaktlinsen, Sportartikeln, Bekleidung, Automobil-Kunststoffen, Dämm- und Schaumstoffen, Computer Hardware u.v.a.m.. Dies bedeutet, daß in der überwiegenden Zahl der Industriesektoren der wirtschaftliche und technologische Fortschritt entscheidend vom technologischen Vorsprung im Bereich der Polymermaterialien abhängt. Dieser wiederum ist wesentlich bestimmt durch den Fortschritt katalytischer Verfahren.

Polymere sind aus einfachen chemischen Verbindungen aufgebaut, die entweder im Erdöl schon vorhanden sind oder durch katalytische Verfahren daraus und in Zukunft auch aus Erdgas bzw. möglicherweise auch aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Olefine (Ethen, Propen, Buten, Butadien) werden entweder direkt durch katalytische Verfahren zu Polymermaterialien umgesetzt, oder aus diesen und anderen einfachen Verbindungen werden kompliziertere Bausteine hergestellt, die dann zu hochspezialisierten Wertstoffen überwiegend katalytisch polymerisiert werden.

Eine wichtige Rolle spielen dabei Co-Polymere. Durch die gemeinsame Polymerisation eines Grundbaustein-Moleküls, z.B. eines Olefins mit einem oder mehreren Modifier-Molekülen kann die Anwendungsbreite des Polymers enorm gesteigert werden. Darüber hinaus kann durch die Entwicklung bestimmter Polymer/Co-Polymer-Verbindungen das Material auf ein bestimmtes Anforderungsprofil hin genau gestaltet werden. Mit der Entwicklung der Polymer/Keramik- und der Polymer/Metall-Nano-Komposite ist das Anwendungspotential noch weiter angewachsen. Einen vorläufigen Höhepunkt stellt die Entwicklung von sog. Funktionsmaterialien dar, beispielsweise von leitenden Polymeren, die elektrischen Strom leiten oder bei Anlegen einer elektrischen Spannung Licht aussenden.

Die Polymerindustrie steht heute vor grundsätzlichen Herausforderungen:

- Für die einfachen Grundverbindungen gilt es neue Wege zu erschließen, auf denen die bisherige Abhängigkeit vom Öl umgangen werden kann (siehe auch Kapitel 1.1.).
- Nachwachsende Rohstoffe, z.B. auf Zellulosebasis, können durch katalytische Verfahren so modifiziert werden, daß sie als Isolier- und Dämmstoffe oder im Farb- oder Klebstoffbereich eingesetzt werden können.
- Eine wichtige Aufgabe besteht darin, biologisch abbaubare Polymermaterialien zu entwickeln.
- Die Verfahrenstechnik steht vor der Aufgabe, aus Gründen des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit möglichst viele katalytische Flüssigphasenprozesse durch lösungsmittelfreie Gasphasenprozesse zu ersetzen, welche die Entwicklung ganz neuer Katalysatorsysteme erfordern.

Daraus ergeben sich folgende Entwicklungslinien für die Katalyse auf diesem Gebiet:

- Entwicklung neuer Verfahren und Katalysatoren zur Herstellung von Monomerbausteinen auf neuer Rohstoffbasis (z.B. Methan → Synthesegas → Methanol → Olefine)
- Neue Verfahren und Katalysatoren für die heterogen-katalysierte Festbetsynthese von Dimethylcarbonat für die Polyurethanindustrie ausgehend von Erdgas
- Neue Verfahren und Katalysatoren für eine weniger energieintensive Umwandlung (Reduktion des Dampf/Öl-Verhältnisses) von Erdgas- oder Erdöl-basierten Alkanen zur Erzeugung von Olefinen für die Polymerindustrie (katalytisches Steamcracken, Dehydrierung von C2- bis C5-Alkanen oder von Ethylbenzol, oxidative Dehydrierung)
- Neue Verfahren und Katalysatoren für einen weniger energieintensiven Einbau von Stickstoff in Erdgas-basierte Kohlenwasserstoffe (Acrylnitril, Caprolactam, Amine, Imine, Anilin)
- Neue Verfahren und Katalysatoren für die heterogen-katalysierte Direktumwandlung von Mono- und/oder Di-Alkyларomaten in die entsprechenden Säuren oder Ester (z.B. p-Xylol in Terephthalsäure)

## 4.2. Hochleistungspolymere und Composite – Maßgeschneiderte Polymere

Auf Grund der kostengünstigen Herstellung und Verarbeitung – gekoppelt mit der enormen Vielfalt in den Materialeigenschaften – gewinnen Polymer-Werkstoffe einen immer größeren Anteil in unterschiedlichsten Anwendungsbereichen. Ein solcher Zuwachs ist nur möglich durch verfeinerte Produktionsmethoden und die Synthese maßgeschneiderter Polymerstrukturen. Gerade der gezielte Aufbau neuer Polymerstrukturen erfordert die Anwendung katalytischer Prozesse.

Neue Verfahren der katalytischen Polymerisation eröffnen Wege zu neuartigen, ausgesprochen umweltfreundlichen Produkten. Die Herstellung von wäßrigen Dispersionen nanoskaliger Polymerpartikel durch katalytische Polymerisation ermöglicht im Gegensatz zu bestehenden radikalischen Verfahren ein Maßschneiden der Polymermikrostruktur und damit der Materialeigenschaften, beispielsweise in umweltfreundlichen wasser-basierenden Beschichtungen und Anstrichen (vgl. auch Kapitel 5 - Schutz der Umwelt und Kapitel 6.2 - neue Reaktionsmedien). Eine Voraussetzung ist die Entwicklung wasserstabiler Katalysatoren.

Schon heute lassen sich mit Hilfe von Ziegler-, Metallocen- und anderen „single-site“-Katalysatoren Polyolefine herstellen, die eine gewünschte Mikrostruktur mit isotaktischen, syndiotaktischen oder ataktischen Sequenzen aufweisen und dadurch in ihren Eigenschaften stark variieren. Die Entwicklung verbesserter Katalysatoren, die z.B. temperaturstabiler, alterungsbeständiger und auch preiswerter sind, ist eine Herausforderung für die Zukunft.

Um mechanische Eigenschaften von Polymergemischen zu verbessern, müssen verbesserte Katalysatoren für Copolymerisationen erarbeitet werden. Wünschenswert ist zum einen die Kombination von unpolaren mit polaren Monomeren wie z.B. Ethen oder Propen mit Acrylaten, Amiden, Vinylestern. Lösungen dafür deuten sich durch Einsatz von Katalysatoren auf Basis später Übergangsmetalle an. Zum anderen eröffnen die jüngsten Erfolge bei der alternierenden Copolymerisation von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden zu Polycarbonaten vielversprechende Perspektiven für die Entwicklung von neuartigen Polymeren. Für diese können sowohl verbesserte mechanische Eigenschaften als auch ökologische Abbaubarkeit in Kombination mit zusätzlichen positiven Eigenschaften, wie z.B. einer verminderten Entflammbarkeit, in Aussicht gestellt werden. Dabei ist der Einsatz von CO<sub>2</sub> als chemischer Baustein ökologisch wie ökonomisch als vorteilhaft zu betrachten. Durch die Verwendung anderer organischer Monomere bzw. Co-Monomere und Veränderung des CO<sub>2</sub>-Anteils sind vielfältige Variationen und Innovationen denkbar. Diese Entwicklungen sind jedoch alle stark abhängig von den Fähigkeiten des einzusetzenden Katalysators, dem folglich eine Schlüsselfunktion zukommt.

Bisher ist es nicht möglich, Copolymerisate aus zwei und mehr Bausteinen mit einer definierten Abfolge miteinander zu verknüpfen. Die Natur zeigt uns, welche außerordentlichen Möglichkeiten sich dadurch z.B. bei den Polypeptiden aus nur 20 Aminosäuren erschließen. Da in der Technik über 100 Monomere zur Verfügung stehen, könnten bei entsprechender Fähigkeit zur gezielten Verknüpfung dieser Bausteine Polymere mit noch nicht absehbaren Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten entstehen. Zweifellos sind solche nur langfristig zu realisierenden Copolymerisationen nur mit Hilfe von neuartigen Katalysatoren möglich. Ansätze zur Entwicklung von derartigen Katalysatoren basieren auf dem Prinzip der Selbstorganisation.

Neue Hochleistungspolymere können schließlich dadurch hergestellt werden, daß Nanofasern und -partikel in die Polymermatrix eingearbeitet werden. Eine sich abzeichnende Technik besteht darin, solche Nanopartikel mit funktionellen Gruppen zu versehen und katalytisch zu polymerisieren oder lösliche Katalysatoren auf die Oberfläche der Teilchen aufzuziehen und damit Olefine und Vinylmonomere zu polymerisieren. So können die Füllstoffe nicht agglomerieren und führen zu selbstverstärkenden Kunststoffen. Die Einarbeitung von Metall- oder Magneteilchen sollte interessante Materialien für die Elektroindustrie liefern.

Wichtige Entwicklungslinien auf dem Gebiet maßgeschneiderter Hochleistungs-Polymere sind:

- Entwicklung neuer Katalysatoren für die Copolymerisation von funktionalisierten mit nichtfunktionalisierten Monomeren zur Herstellung von maßgeschneiderten Materialien
- Verbesserung von Katalysatoren, die die Herstellung von Materialien mit definierter Mikrostruktur erlauben
- Katalytische Einarbeitung von Nanopartikeln in die Polymermatrix zur Herstellung von Hochleistungspolymeren und Composites
- Entwicklung von Katalysatoren auf polymerer Basis mit modellierter dreidimensionaler Struktur zur gezielten Copolymerisation mehrerer Monomere
- Entwicklung von Polymer-Träger-Compositen mit Porenstrukturen, die konvektiv durchströmbar sind und als strukturierte Bauteile für Reaktoren mit polymerphasegebundenen Katalysatoren verwendet werden.

## 5. Schutz der Umwelt

### 5.1. Katalytische Wasser- und Abwasserreinigung

Wasser stellt nicht nur das wichtigste aller Lebensmittel an sich dar, sondern ist darüber hinaus in der Landwirtschaft unabdingbare Voraussetzung für die Sicherung der menschlichen Ernährung. Aufgrund der steigenden Weltbevölkerung und des verbesserten Lebensstandards, wird der Bedarf an sauberem Wasser in Zukunft dramatisch zunehmen und zu einer massiven Verknappung führen. Daher ist der Schutz der Ressource Wasser von fundamentaler Bedeutung für die Existenz der Menschheit.

Bereits heute sind zahlreiche Oberflächen- und Grundwässer mit einer Vielzahl von Substanzen, z.B. mit Pflanzenschutzmitteln und deren Metaboliten, (halogenierten) Kohlenwasserstoffen, Nitrat sowie pharmakologisch und endokrin wirksamen Substanzen belastet. Diese Situation wird sich in den nächsten Jahren und Jahrzehnten eher verschärfen. Neben einer intensivierten Landwirtschaft sind auch unzureichend wirksame kommunale und industrielle Abwasserreinigungsverfahren Verursacher des Problems. Die heutigen Wasser- und Abwasseraufbereitungstechnologien müssen verbessert werden, um den zukünftigen steigenden Anforderungen gewachsen zu sein. Die Versorgung mit einwandfreiem Trinkwasser und damit die Lebensgrundlage ist in vielen Ländern akut gefährdet. Es besteht daher ein großer Bedarf an neuen, innovativen Technologien zur Wasser- und Abwasserreinigung.

Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung kommen dafür im Wesentlichen katalytische Technologien (Bio- und Chemokatalyse) in Betracht, da nur diese die notwendige hohe Spezifität und Selektivität bei gleichzeitiger Energie- und Ressourcenschonung bieten. Es gilt, die Erfolge der Katalyse bei der Reinigung von Gasen auf die Reinigung von Wasser auszudehnen, also ebenso effiziente katalytische Wasser- und Abwasserreinigungstechnologien zu entwickeln. Dies wäre nicht nur ein unverzichtbarer Bestandteil zur Sicherung unserer Lebensgrundlage Wasser, sondern würde in diesem bislang vernachlässigten Marktbereich auch zur Stärkung des Standorts Deutschland beitragen und helfen, die deutsche Position in Innovation und Umweltschutz weiter auszubauen.

Herausforderungen von strategischer Bedeutung sind hier:

- Erhöhung der Selektivität und Langzeitstabilität von Katalysatoren zur Nitratreduktion in Grund- und Abwasser
- Optimierung von Katalysatoren zur Hydrodechlorierung chlorierter Kohlenwasserstoffe
- Entwicklung von Katalysatoren zur Oxidation von Ammoniak/Ammonium zu Stickstoff bei niedrigen Temperaturen und Drücken in wässrigen Systemen
- Entwicklung von Katalysatoren zum Abbau von Pharmazeutika in Krankenhausabwässern

## 5.2. Behandlung von Industrieabgasen

Der weltweite Energieverbrauch steigt dramatisch und hat sich seit 1970 etwa verdoppelt. Da die Energie überwiegend aus den fossilen Brennstoffen Kohle, Öl und Gas gewonnen wird, hat dieser Zuwachs eine dramatische Zunahme des Treibhausgases CO<sub>2</sub> zur Folge. Steigt die Weltbevölkerung mit gleicher Geschwindigkeit weiter, wird sich - trotz aller Anstrengungen in Europa - das in Kyoto gesetzte Ziel der Verringerung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes nur erreichen lassen, wenn alle Nationen dem Beispiel Deutschlands und einiger westeuropäischer Länder folgen.

Die chemische Industrie in Deutschland hat u.a. durch den Einsatz von modernen katalytischen Prozessen den Energieverbrauch pro Produktionseinheit in dem gleichen Zeitraum, also seit 1970, etwa halbiert. Damit leistet die Katalyse einen wesentlichen Beitrag zum vorbeugenden Umweltschutz.

Noch bekannter als die Rolle der Katalyse beim vorbeugenden Umweltschutz aber ist der Einsatz katalytischer Verfahren als Sekundärmaßnahme. Mit Katalysatoren zur Luftreinhaltung werden seit vielen Jahren die verschiedensten Emissionen reduziert - vor allem aus dem Bereich Transport und Verkehr (Autoabgaskatalysator, siehe Kapitel 2), aus Kraftwerken (Rauchgasentschwefelung und -entstickung), aber auch aus diversen industriellen und gewerblichen Anwendungen (z.B. Kuhställen, Hühnerfarmen, Hähnchenbratereien, Fischverarbeitungsbetrieben etc.). Heute ist in den meisten Fällen die Erreichung oder Unterschreitung gesetzlicher Grenzwerte bzgl. der Emissionen organischer Lösemittel, Stickoxiden, SO<sub>2</sub>, Dioxinen oder Kohlenmonoxid das Ziel. Hier kann man auf jahrzehntelange Erfahrungen in der Anwendung bewährter Katalysatorsysteme zurückgreifen.

Aufgrund der Klimaveränderung treten zukünftig mehr und mehr die sogenannten Treibhausgase in das Blickfeld der Öffentlichkeit. Hierzu gehören neben Kohlendioxid beispielsweise auch Methan und Lachgas (N<sub>2</sub>O). Beide Gase entfalten ein Vielfaches der Treibhauswirkung im Vergleich zu Kohlendioxid, sind jedoch mengenmäßig weniger bedeutend. Moderne Katalysatorentwicklungen bieten ein erhebliches Potential, zur nachhaltigen Reduzierung auch dieser Treibhausgas-Emissionen beizutragen.

Jüngere Entwicklungen von Katalysatoren für die Behandlung von Industrieabgasen zeigen, daß es im Labormaßstab möglich ist, Schadstoffe ohne Zusatzenergie zu eliminieren. Es liegt ein erhebliches Innovationspotential darin, solche Katalysatoren zur Marktreife zu entwickeln, da in der Folge mit minimalem Energieaufwand Schadstoffemissionen beseitigt werden könnten.

Zukünftige strategische Entwicklungslinien auf dem Gebiet der Abgasnachbehandlung sind:

- Energieeffiziente katalytische Reduzierung der Treibhausgase (z.B. Methan, N<sub>2</sub>O)
- Abgasreinigungskatalysatoren mit ausreichender Aktivität bei tiefen Temperaturen möglichst nahe an Raumtemperatur
- Entwicklung von NO-Spaltkatalysatoren, die im Kraftwerksbereich die Nutzung von Ammoniak als Reduktionsmittel überflüssig machen würden

## 6. Neue katalytische Verfahren und Verfahrenstechniken

### 6.1. Multifunktionelle Reaktoren

Die Kombination von Reaktionsstufe und selektiver Stofftrennung in einem Apparat, dem multifunktionalen Reaktor, beschäftigt die Forschung bereits seit einigen Jahrzehnten, weil man sich hiervon in bestimmten Fällen deutliche Effizienzsteigerungen erhofft. Diese Prozeßintensivierung kann nicht nur zu einer Kosteneinsparung auf Verfahrensebene führen, sondern auch zu einem besonders kompakten Anlagendesign.

#### Membranreaktoren und katalytische Membranen

Neuen Schwung hat dieses Gebiet in den vergangenen Jahren vor allem durch Verbesserungen auf der Seite der Membranen erhalten. Spezielle Polymere und neue anorganische Materialien sowie technologische Fortschritte bei modernen Beschichtungsverfahren und in jüngster Zeit auch die Mikrostrukturtechnik haben hierzu beigetragen.

Einige Beispiele mit großer technologischer und ggf. wirtschaftlicher Bedeutung seien im Folgenden genannt.

##### *Integrierte Wasserstoffabtrennung (Reinigung) im Membranreformer*

Vor allem für Niedertemperatur-Brennstoffzellen ist die stationäre und mobile Erzeugung von hochreinem Wasserstoff im Klein- und Kleinmaßstab interessant (siehe Kapitel 2.4.). On-board Anwendungen in Fahrzeugen könnten von einer Reformierung von Methanol oder Benzin in Membranreaktoren mit integrierter Wasserstoffreinigung über selektive Metallmembranen besonders profitieren, weil durch den Wegfall einzelner Verfahrensstufen eine sehr kompakte Bauweise möglich wäre. Es gibt vielfältige Bemühungen, solche Reformer zu realisieren und inzwischen auch erste Prototypen. Die Herausforderungen liegen primär auf der Seite der Membranen und betreffen das Trennverhalten, die Langzeitstabilität und die Kosten. Auch bei der Integration von Katalysator und Membran zu einer kompakten Einheit sind noch große Anstrengungen erforderlich.

##### *Erzeugung von Synthesegas mit integrierter Luftzerlegung im Festoxidmembranreaktor*

Bei der Entwicklung einer neuen Generation von Verfahren zur Umwandlung von Erdgas in flüssige Treibstoffe setzt man heute im ersten Schritt, der partiellen Oxidation zu Synthesegas, stark auf Membranreaktoren mit gemischt leitenden keramischen Membranen. Der Kostenvorteil von etwa 20-25 % bezogen auf das Gesamtverfahren erklärt sich vor allem aus dem Wegfall der teuren kryogenen Luftzerlegung. Die Membran gestattet es – ohne Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Stickstoff – die Oxidation mit Luftsauerstoff durchzuführen, da sie nur für Sauerstoffionen (und elektronische Ladungsträger) durchlässig ist. Wenngleich auch hier große Herausforderungen vor allem auf der Seite der Membranentwicklung und im Bereich des Reaktordesigns liegen, so spielt doch die Katalyse in zweierlei Hinsicht eine entscheidende Rolle. Zum einen wird die Geschwindigkeit des Ein- und Ausbaus von Sauerstoff in die keramische Membran durch oberflächenkatalytische Prozesse beeinflusst, zum anderen bestimmt die Aktivität des Partialoxidationskatalysators den Sauerstoffpartialdruck auf der Reaktionsseite, von dem wiederum die Stabilität des Membranmaterials abhängig ist.

##### *Durchführung von Mehrphasenreaktionen im katalytischen Membrankontaktor*

Stofftransporthemmungen zwischen reagierenden Phasen wie auch innerhalb poröser Feststoffkatalysatoren begrenzen bei Mehrphasenreaktionen oft die Aktivität und die Selektivität zu den erwünschten Produkten. Katalytische Porenmembranen können hier eingesetzt werden, um Stofftransporthemmungen weitgehend auszuschalten. Die katalytische Membran wird entweder von der Reaktionsmischung durchströmt oder sie dient dazu, bei kurzen Transportwegen von der Phasengrenze zur aktiven Oberfläche, eine definierte Kontaktzone zwischen zwei fluiden Phasen zu erreichen. Auch hierbei sind die Porenstruktur der Membran und die Anordnung des Katalysators innerhalb der Kontaktzone entscheidend für den Erfolg des Konzeptes.

Aus oben beschriebenen Punkten lassen sich folgende Entwicklungsziele ableiten:

- Neue, kostengünstige Präparationstechniken für multifunktionale katalytisch aktive Membranen
- Aufklärung des wahren Reaktionsablaufs und der daraus resultierenden Kinetik, denn nur auf dieser Basis lassen sich das Potential eines Membranreaktors realistisch beurteilen und mögliche Aktivitäts- und Selektivitätssteigerungen aufgrund des Membrantransportes vorhersagen



- Entwicklung vor allem selektiverer Katalysatoren, die es erlauben, die Vorteile der im Reaktor integrierten Membrantrennung, z.B. durch Einstellen längerer Kontaktzeiten bei gleichgewichts-limitierten Reaktionen, auszuschöpfen
- Entwicklung langzeitstabiler Katalysatoren, die wegen der hohen Kosten insbesondere der anorganischen Membranen gerade dann, wenn Katalysator und Membran eine Einheit bilden, aus wirtschaftlichen Gründen unverzichtbar sind
- Entwicklung selektiver Membranen mit einer hohen Permeabilität, die auch bei hohen Temperaturen, z.B. im Membranreformer eingesetzt werden können

### CaMeRa (Catalytic Membrane Reactor)

Seit Oktober 2003 arbeiten 12 Partner unter der industriellen Führerschaft der Uhde GmbH, von Bayer (Bayer Technology Services, BTS), und der Borsig GmbH im BMBF-Vorhaben „Toolbox – Keramische Membranen für die Katalyse“ unter dem Dach des ConNeCat an der Entwicklung neuer keramischer Membranen und Module sowie Katalysatoren zur Unterstützung katalytischer Reaktionen.

- Es ist gelungen, Perowskit-Hohlfasern als O<sub>2</sub>-leitende Membran mit einer Membranfläche zu Permeatorvolumen von ca. 500 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> durch einen ökonomischen Spinnprozeß bei Kosten von < 1000 €/m<sup>2</sup> zu entwickeln.
- Diese Hohlfasermembranen können zur Erzeugung O<sub>2</sub>-angereicherter Luft (40-50% O<sub>2</sub>) angewandt werden, wie sie z.B. für die Erzeugung des Synthesegases für die Ammoniaksynthese oder zur Katalysatorregenerierung eingesetzt wird.
- Durch Katalysator-unterstützte Partialoxidation von Erdgas nach  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$  kann mit einer CO-Selektivität von 97% bei 98% Methanumsatz Synthesegas (CO, H<sub>2</sub>) erzeugt werden.
- Für die Selektivhydrierung mehrfach ungesättigter Verbindungen konnte gezeigt werden, daß die katalytisch mit Pd-Nanopartikeln funktionalisierten Membranbündel im Porendurchflußbetrieb verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten und Selektivitäten besitzen.
- Zur Dimerisierung von Propen wurden geträgerte Membranen auf Basis ionischer Flüssigkeiten hergestellt. In gegenwärtigen Arbeiten wird die Lewis-Acidität der reaktiven ionischen Flüssigkeit für den Kontakt mit dem basischen Trägermaterial eingestellt.

## Reaktivdestillation und adsorptive Reaktoren

Die simultane Durchführung von Reaktion und Stofftrennung ist besonders vorteilhaft bei solchen Reaktionen, bei denen aufgrund der Lage des chemischen Gleichgewichtes die Edukte nicht vollständig in die gewünschten Produkte umgesetzt werden. Durch die simultane Abtrennung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsraum gelingt auch in diesen Fällen eine fast vollständige Umsetzung in einem einzigen Apparat. Die Reaktivrektifikation, eine Kombination von chemischer Reaktion und destillativer Stoffabtrennung in einem Verfahrensschritt, ist in den letzten Jahren verstärkt untersucht worden.

Verglichen mit konventionellen Verfahren können die Investitions- und Betriebskosten durch die reaktive Rektifikation gesenkt, der Reaktionsumsatz, die Selektivität und der Stoffübergang i. d. R. dagegen verbessert werden. Heute sind weltweit eine ganze Reihe kommerziell betriebener Reaktivrektifikations-Verfahren in Betrieb, unter denen die Methylacetat-Synthese ein gutes Beispiel für die Reduzierung von Verfahrensschritten durch Einführung eines reaktiven Trennverfahrens ist. Eine einzige reaktive Rektifikationskolonne ersetzt hierbei einen Reaktor und neun nachfolgende Destillationskolonnen, die im konventionellen Verfahren zur Aufarbeitung des Produktes benötigt werden. Die Entwicklung reaktiver Rektifikationsverfahren ist und bleibt dennoch eine Herausforderung. Eines der größten Probleme ist die richtige Wahl der Kolonneneinbauten für homogen und heterogen katalysierte Prozesse.

Die Verbindung der adsorptiven Stofftrennung mit der heterogenen Katalyse führt zum adsorptiven Reaktor. Mit Hilfe einer integrierten Trennfunktion lässt sich simultan zur Reaktion ein Produkt adsorptiv entfernen oder ein Edukt als Adsorbat vorlegen. Im ersten Fall steht die Steigerung reaktionstechnischer Kennzahlen, wie Umsatz und Selektivität, im Vordergrund, während im zweiten Fall neben der Selektivitätslenkung die Nutzung von Edukten trotz ihrer starken Verdünnung im Zulaufstrom die Motivation für ein adsorptives Reaktorkonzept liefert. In der Regel vermindert die Adsorption mehr als einer Komponente die Effektivität adsorptiver Reaktoren, so daß die Auswahl des geeigneten Adsorpti-

onsmittels hinsichtlich der Selektivität, jedoch ohne seine Kapazität außer acht zu lassen, eines der wichtigsten Auslegungskriterien für adsorptive Reaktoren darstellt.

### **Kopplung von Reaktor und Wärmetauscher (Wandreaktor)**

Durch Kopplung von exothermen und endothermen Reaktionen in einem Wärmetauscher-Reaktor läßt sich eine autotherme Reaktionsführung realisieren, wodurch damit Energieverluste reduziert werden. Hierbei werden z.B. die Rohre eines Rohrbündelwärmetauschers mit einer katalytischen Schicht beschichtet und alternierend mit den Reaktanten beschickt. Im Vergleich zu herkömmlichen katalytischen Reaktoren ist die Volumenaktivität aufgrund der dünnen katalytischen Schicht und durch die schnellere Katalysatordeaktivierung geringer. Daher ist die Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme in Hinblick auf zukünftige Anwendungsfelder für die Katalyse von großer Bedeutung.

## 6.2. Neue Reaktionsmedien

Eine Vielzahl von katalytischen Prozessen erfordert die Verwendung von Lösungsmitteln, um die Ausgangsstoffe mit dem Katalysator in Kontakt zu bringen. Häufig werden hierfür organische Lösungsmittel genutzt, deren Einsatz jedoch aus ökologischer, toxikologischer und sicherheitstechnischer Sicht mit erheblichen Problemen behaftet sein kann. Die Wahl des Lösungsmittels ist von wesentlicher Bedeutung für die chemische Reaktion und ihre technische Umsetzung in einem katalytischen Prozeß. Das Lösungsmittel kann auf molekularer Ebene in den Katalysekreislauf eingreifen und so die Aktivität und Selektivität entscheidend beeinflussen. Mechanistisch ist hierzu in der Regel wenig bekannt. Stoff- und Wärmetransport im Reaktor hängen ebenfalls unmittelbar mit der Art des Solvens zusammen. Die vollständige Abtrennung der Lösungsmittel aus den Produkten und ihre Rückführung in einen Stoffkreislauf oder ihre Entsorgung tragen ferner maßgeblich zu den Prozeßkosten bei. Der Suche nach neuen Lösungsmittelkonzepten kommt daher bei der Entwicklung nachhaltiger katalytischer Prozesse eine besondere Bedeutung zu.

Als neuartige Lösungsmittelkonzepte für die Katalyse sind die unten aufgeführten Systeme aus wissenschaftlicher und anwendungstechnischer Sicht von besonderem Interesse. Daneben gibt es weitere interessante Strategien zur Vermeidung organischer Lösungsmittel, wie z.B. den Einsatz thermoregulierter Systeme, bei denen sich Trennprozesse durch Temperaturveränderung induzieren lassen.

- **Wasser** ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht ein bevorzugtes Lösungsmittel, viele organische Substanzen sind darin jedoch nur begrenzt löslich. Dieser „Nachteil“ kann in der sog. Zweiphasenkatalyse zur Katalysatorabtrennung genutzt werden.
- **Ionische Flüssigkeiten** sind niedrigschmelzende Salze aus organischen Kationen und geeigneten Anionen, die im Temperaturbereich ( $>RT$ ) typischer organischer Reaktionen flüssig sind. Sie besitzen keinen meßbaren Dampfdruck, was für innovative Trennmethoden genutzt werden kann. Da sie vollständig aus geladenen Teilchen aufgebaut sind, können auf molekularer Ebene starke Wechselwirkungen resultieren. Ionische Flüssigkeiten mit schwach koordinierenden Anionen besitzen eine relativ hohe Polarität bei gleichzeitig geringer Nucleophilie, was sie von herkömmlichen Lösungsmitteln unterscheidet, und neue Reaktionen ermöglichen kann.
- **Überkritische Fluide** besitzen einzigartige physikalisch-chemische Eigenschaften, die in erster Näherung als eine Kombination der Eigenschaften von Gas- und Flüssigphase beschrieben werden können. Überkritisches Kohlendioxid und überkritisches Wasser sind aus ökologischer und ökonomischer Sicht besonders interessant. Überkritisches Kohlendioxid findet bereits großtechnische Anwendung in der Extraktion von Naturstoffen (Entkoffeinierung von Kaffee und Tee).
- **Oligo- und Polyethylenglykole** sind biologisch gut abbaubare, untoxische polare Reaktionsmedien für homogene und zweiphasige Umsetzungen, die bis dato nur unzureichend eingesetzt werden.
- **Cyclische Carbonate** dienen als mittelpolare Medien für homogenkatalysierte Reaktionen, wie z.B. Hydroformylierungen. Mit mittelpolaren Medien läßt sich die Mischungslücke zwischen polaren und unpolaren Lösungsmitteln schließen. Hieraus lassen sich **thermomorphe Lösemittelsysteme** zusammenstellen. Sie verhalten sich beispielsweise unter bestimmten Reaktionsbedingungen einphasig und nach Abkühlen zweiphasig. Hierdurch können Stofftransportlimitierungen durch Phasengrenzen bei der Reaktion vermieden, aber gleichzeitig die Trennung von Phasen mit Wertstoff und mit homogenem Katalysator bei der Aufarbeitung ermöglicht werden (Beispiel: Codimerisierung von Fettstoffen mit Ethen in Dioxan und Propylencarbonat)

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Systeme unterscheiden sich zum Teil beträchtlich von denen etablierter organischer Lösungsmittel. Daraus resultiert ein hoher Forschungsbedarf bei der Entwicklung katalytischer Prozesse in diesen Medien. Gleichzeitig eröffnen sich neue Perspektiven für die homogene, heterogene und enzymatische Katalyse in Wissenschaft und Technik. Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet erfordert daher in besonderer Weise eine Balance zwischen grundlegenden wissenschaftlichen Fragestellungen und technischer Innovation.

Konkret lassen sich folgende Entwicklungsziele ableiten:

- Darstellung spezifischer Katalysatoren, die den Anforderungen der neuen Reaktionsmedien angepaßt sind
- Neue verfahrenstechnische Konzepte zur Rezyklierung von Katalysatoren
- Verständnis der Wechselwirkung von Katalysator und Lösemittelsystem auf molekularer Ebene, u.a. durch In-situ Spektroskopie
- Neue oder verbesserte Stoffumwandlungen durch Einsatz von funktionalen Reaktionsmedien

### **Regulierbare Systeme für die Mehrphasenkatalyse**

Das ConNeCat Leuchtturmprojekt „*Regulierbare Systeme für die Metallorganische Mehrphasenkatalyse*“ erforschte von 2002 bis 2005 innovative Technologien zur Immobilisierung und Rezyklisierung metallorganischer Katalysatoren auf Basis maßgeschneiderter Lösungsmittelsysteme (*smart solvents*) und Liganden (*smart ligands*).

Die entwickelten wissenschaftlich-technischen Konzepte zeichnen sich dadurch aus, daß sich durch systematische Veränderung der chemischen Struktur oder der Prozeß-Parameter das Wechselspiel zwischen Reaktionsführung und Abtrennung in integrierten Verfahrensschritten kontrollieren läßt. Als regulierbare Lösungsmittelsysteme wurden vor allem überkritische Fluide, ionische Flüssigkeiten und thermoregulierte Solventien untersucht. Das Katalysator-Design konzentrierte sich auf fluorierte, polyether-substituierte und ionische Ligandensysteme. Auf Basis der Forschungsarbeiten konnte ein Portfolio sich ergänzender und teilweise komplementärer Techniken erstellt werden, aus dem nun für eine potentielle Anwendung der am besten geeignete Ansatz ausgewählt werden kann.

Die Konsortiumsstruktur aus acht Arbeitsgruppen an Hochschulen und Forschungsgruppen mit vier begleitenden Industriepartnern erwies sich als ideal für die Bearbeitung der vorwettbewerblichen, aber klar anwendungsorientierten Fragestellung geeignet. Die Einrichtung des DECHEMA-Arbeitskreises „Advanced Solvent Systems for Technical Applications“, die Etablierung der internationalen Konferenzreihe „Green Solvents for ....“, sowie vielfältige Folgeprojekte im Bereich der Grundlagenforschung (z.B. DFG Schwerpunktprogramme und Graduiertenkollegs) und anwendungsbezogenen Forschung (z.B. im WING-Programm des BMBF) belegen den Leuchtturmcharakter des Projekts, das nachhaltig zur Stärkung des Katalysestandorts Deutschland im internationalen Wettbewerb beigetragen hat.

### 6.3. Mikrostrukturreaktoren

Wirtschaftlichkeit, Umweltverträglichkeit und Arbeitssicherheit sind drei Aspekte von katalytischen Verfahren in der chemischen Produktion, die durch den Einsatz von Mikroverfahrenstechnik verbessert werden können. Hierbei werden Reaktoren, Mischer und andere Apparate eingesetzt, die mit Mikrostrukturierungstechniken hergestellt wurden. Insbesondere die *Mikrostrukturreaktoren* werden seit etwa einem Jahrzehnt intensiv untersucht.

Neu ist hieran, daß die Ausgangsstoffe (Gase bzw. Flüssigkeiten) durch Kanäle geleitet werden, deren Durchmesser den Bruchteil eines Millimeters beträgt. Dies erlaubt eine außerordentlich effiziente Abfuhr bzw. Zufuhr von Wärme. Darüber hinaus sind Explosionen in solchen Kanälen physikalisch unmöglich. Ein weiterer Vorteil ist, daß diese Reaktoren außergewöhnlich klein und leicht sind.

Gegenwärtig werden zahlreiche industriell relevante Anwendungen untersucht. So könnten Mikrostrukturreaktoren helfen, im Automobil den Wasserstoff für die Brennstoffzelle aus Methanol herzustellen, d.h. bei der *on-board*-Erzeugung von Wasserstoff. Industrielle Realität ist es bereits teilweise, die Kinetik wichtiger Reaktionen in Mikrostrukturreaktoren zu untersuchen und mit den Ergebnissen die Produktionsabläufe zu optimieren. Ein weiteres Feld ist die Suche ("*screening*") nach besseren Katalysatoren, die durch eine Parallelisierung in Mikrostrukturreaktoren möglich ist.

Vorrangig sind bis dato in Mikrostrukturreaktoren heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen untersucht worden. Einige Arbeiten widmen sich aber auch dem Einsatz von Mikrostrukturen für Gas-Flüssig-Reaktionen oder Reaktionen in der Flüssigphase. Die Ergebnisse weisen auch dort auf deutliche Vorteile einer gezielten Miniaturisierung hin.

Über diese Beispiele hinaus, zeichnen sich weitere innovative Anwendungen in der Katalyse ab. So wird die Einkopplung von Plasma in Mikrostrukturen untersucht, ein Katalysator-*Screening* unter sich zeitlich ändernden Bedingungen oder die punktgenaue Messung und Regelung in Mikrosystemen. Hier sind noch umfangreiche Entwicklungsarbeiten zu leisten, um das Anwendungspotential und die Übertragbarkeit in die industrielle Praxis auszuloten.

Neben der Mikroreaktionstechnik sollte ein zukünftiger Schwerpunkt auch bei der Entwicklung mikrotechnischer Bauteile für die Aufarbeitung (Extraktion, Destillation etc.) liegen.

Bedeutende Entwicklungslinien mit strategischer Bedeutung auf diesem Gebiet sind:

- Identifizierung und Quantifizierung von Potentialen durch Verwendung mikroverfahrenstechnischer Bauteile und konsequente Integration mikrostrukturierter Bauteile in technische Produktionsanlagen der chemischen Industrie
- Die zügige Lösung offener Probleme, die einer solchen Integration noch entgegenstehen (Verbindungstechnik, Katalysatoreinbringung, Bauteil-Standzeiten, Prozeßregelung)
- Charakterisierung von Mischern, Wärmetauschern, Mikroreaktoren, um Auslegungsdaten zu schaffen.
- Generelle Methoden der Katalysatorbeschichtung mikrostrukturierter Bauteile
- Der Übergang vom quantitativen („kleiner“) zum qualitativen Unterschied von herkömmlichen Reaktoren durch Demonstrationsprozesse, die durch den Einsatz mikrostrukturierter Komponenten überhaupt erst möglich werden
- Erarbeitung einer Entscheidungsmatrix, die dem Anwender erlaubt, das Potential für seine Anwendung abzuschätzen

Das wirtschaftliche Potential der Mikrotechnik läßt sich nur verwirklichen, wenn mikrostrukturierte Bauteile, Katalysatorentwicklung und Nanotechnologie interdisziplinär genutzt werden.

## 6.4. Neue Katalysatoren und Trägermaterialien

Neue Verfahren und Katalysatoren sind insbesondere für die Lösung sogenannter "Dream Reactions", wie die Direktaminierung von Benzol zu Anilin, die Direktoxidation von Benzol zu Phenol oder von Propen zu Propylenoxid und von Toluol zu Kresolen bedeutsam. Hierdurch können unerwünschte Koppelproduktionen wie die SMPO von Propen zu Styrol und Propylenoxid vermieden werden.

Das Potential neuer Materialien für den Einsatz als Katalysatoren wird bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Eine Vielzahl neuer Materialien wird präpariert (siehe z.B. die Zeitschrift Chemistry of Materials) und potentielle Anwendungen in der Katalyse prognostiziert, aber nicht wirklich evaluiert. Dazu gehört der Bereich der nanoskaligen Katalysatoren, aber auch viele andere Materialien wie MOFs, Carbon Nanotubes, Sulfate der Seltenen Erden, Dendrimere, neuartige Übergangsmetallkomplexe, etc... Die aus der Abgastechnik bekannten monolithischen Strukturen werden dagegen intensiv als Katalysatorträger für heterogen katalysierte Reaktionen untersucht.

### Strukturierte Katalysatoren und Trägermaterialien

Monolithreaktoren besitzen sowohl für heterogen katalysierte Gas-Feststoff- als auch für Gas-Flüssigkeit-Feststoff-Reaktionen im Vergleich zu traditionellen Mehrphasenreaktoren wesentliche Vorteile. Sie können mit geringeren Druckverlusten als herkömmliche Festbettreaktoren betrieben werden. Bei Prozessen, welche mit der Umwälzung großer Gasmengen (beispielsweise Hydrierungen) einhergehen, kann sich die Druckverlustsenkung in deutlich niedrigeren Investitions- und Betriebskosten für den Kompressor niederschlagen. Im Vergleich zu Slurry-Reaktoren wird die aufwändige Katalysatortrennung vermieden. Im Vergleich zu Rieselbettreaktoren kann durch die in Monolithen realisierbare Gas-Flüssig-Pfropfenströmung eine einheitliche Benetzung des Katalysators sichergestellt und die Ausbildung von Totzonen vermieden werden. Dies erhöht die Katalysatorstandzeit. Experimentelle Untersuchungen und rechnerische Modellierung zeigen ein besseres Verhalten in Bezug auf Stofftransport, Selektivität und Umsatz. Die Leistungssteigerung ist im Wesentlichen auf den intensiven Kontakt der Phasen in der Monolithstruktur und die kurzen Diffusionswege aufgrund des dünnen Flüssigkeitsfilms zurückzuführen. Da sich in Monolithreaktoren sehr dünne Katalysatorschichten realisieren lassen, ist eine Selektivitätssteigerung durch die Vermeidung von Folgereaktionen möglich. Bei schnell ablaufenden Reaktionen sinken dadurch außerdem die Kosten für die teilweise sehr teuren Edelmetall-Katalysatoren. Bei stark exothermen Reaktionen kann sich jedoch eine effiziente Wärmeabfuhr als problematisch und limitierend erweisen.

Neben dem Einsatz von katalytisch aktiven Monolithen gibt es eine Reihe interessanter Arbeiten zur Verwendung von schaumartigen Katalysatorstrukturen oder katalytisch aktiven Fasern und Geweben.

### Kohlenstoff-Nanoröhren (Nanotubes)

In neuer Zeit werden vermehrt Kohlenstoff-Nanotubes (CNT) als Katalysatorträger und als Katalysator selbst untersucht. Im Gegensatz zu herkömmlichen Kohlenstoffträgern wie z.B. Aktivkohle, können Nanotubes reproduzierbar in den textuellen und chemischen Eigenschaften hergestellt und getunt werden. Dank ihres fullerenartigen Aufbaus weisen CNT eine besondere elektronische Struktur auf, die über Metall-Träger-Wechselwirkungen Einfluß auf die aufgetragene katalytische Komponente nimmt. Auch weisen CNT eine höhere Abriebstabilität auf. Kohlenstoff-Nanotubes können auch selbst katalytisch aktiv sein, z.B. in der oxidativen Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Es finden zahlreiche Untersuchungen statt, Leitruß als Polymerfüllstoff durch CNT zu substituieren, da erwartet wird, daß die Perkolationsschwelle aufgrund der graphitähnlichen Struktur bei niedrigeren Gewichtsanteilen erreicht werden kann, was zusätzlich die mechanischen Eigenschaften des Komposits verbessert. Für die hierzu notwendige großtechnische Produktion gewinnt die katalytische Herstellung immer mehr an Bedeutung, da im Gegensatz z.B. zur Laserablation als alternative Herstellmethode, wesentlich höhere Selektivitäten und Raumzeitausbeuten erreicht werden.

In den näheren Focus rücken zunehmend auch anorganische Nanotubes beispielsweise aus SiC, die durch Behandlung von CNT mit SiO-Dampf erhalten werden können. Diese zeigen als Träger für NiS<sub>2</sub> bei der katalytischen Oxidation von H<sub>2</sub>S zu Schwefel eine vergrößerte Schwefeltoleranz und katalytische Leistung gegenüber konventionell geträgerten Katalysatoren.

### Metallorganic-Frameworks (MOFs)

Auf dem Gebiet der metallorganischen Gerüstsubstanzen (metal organic frameworks = MOFs) fand in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung statt. Mittlerweile sind über tausend verschiedene MOFs strukturell bekannt. Diese hochporösen kristallinen Materialien mit zum Teil extrem hohen Oberflächen (bis zu einigen 1000 m<sup>2</sup>/g) sind wegen ihrer breiten Variationsmöglichkeit von Porosität

und Oberfläche potenziell nicht nur zur Gasspeicherung sondern auch als mögliche Katalysatoren oder Trägermaterialien von Interesse. Durch Variation von Metallion und verbrückendem organischen Molekül ist es prinzipiell möglich, eine Vielfalt von katalytisch aktiven Zentren zu generieren. Bislang ist aber über katalytische Eigenschaften - z. B. Stabilität unter Reaktionsbedingungen - der MOFs noch relativ wenig bekannt, so daß sich hier ein hochinteressantes Arbeitsgebiet entwickeln kann.

### **Katalyse mit Organo-Katalysatoren**

Die Hälfte aller Bio-Katalysatoren (Enzyme) enthalten kein Metall im katalytisch aktiven Zentrum. Niedermolekulare Aminosäuren, aber auch organische Carbenprecursoren rücken in jüngster Zeit als einfache Nachbildung solcher metallfreien Zentren in den Fokus der organischen Synthesechemie. Die häufig ungiftigen und einfach zu synthetisierenden Katalysatoren haben auch industrielles Potential z.B. für die direkte Aldolreaktion, intermolekulare Michaelreaktionen und zahlreiche asymmetrische Reaktionen (Mannichreaktion,  $\alpha$ -Hydroxylierung und -Alkylierung, sowie Cyclisierung und Hydrierung von Aldehyden). Organisch katalysierte Reaktionen erreichen oft hohe Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse, allerdings werden in der Regel große Katalysatormengen benötigt.

## 6.5. Elektrochemische Synthese

Die elektrochemische Verfahrenstechnik wird z.Zt. überwiegend durch die Produktion der Grundchemikalien  $\text{Cl}_2$  / NaOH im Rahmen der Chlor-Alkali-Elektrolyse beherrscht. Elektroorganische Synthesen konnten sich bis auf die Herstellung von Adipodinitril (Monsanto-Verfahren) im größeren Maßstab nicht etablieren. Dies sollte einen besonderen Anreiz zur Entwicklung entsprechender Prozesse darstellen.

Im Rahmen der Entwicklung innovativer elektrokatalytischer Verfahren sind z. B. folgende Ansätze denkbar:

- Organische Synthesen von Feinchemikalien mit hoher Wertschöpfung
- Elektro-enzymatische Reaktionen

Bei allen Reaktionen sollte grundsätzlich geprüft werden, ob neben klassischen, d.h. zweidimensionalen Elektroden auch dreidimensionalen Gasdiffusionselektroden (GDE) mit einer großen inneren Oberfläche eingesetzt werden können. Ihr Einsatz würde neben den klassischen Vorteilen, wie z. B. die Einsparung von Elektroenergie, die Möglichkeit des Einsatzes von Gasen als Edukt ermöglichen.





## 7. Neue Untersuchungs- und Präparationstechniken

### 7.1. High-Throughput-Experimentation

High-Throughput-Experimentation ist im Bereich der Katalyseforschung eine noch vergleichsweise junge methodische Entwicklung (erste Aktivitäten in der zweiten Hälfte der 90er Jahre). Der Begriff faßt Techniken zusammen, die die Forschung bei der Herstellung und Austestung von Katalysatoren erheblich beschleunigen und so der schnelleren Entwicklung neuer und effizienterer Prozesse dienen. Ein Teil der Konzepte ist aus der Pharmaforschung bekannt, für Anwendungen in der Katalyse müssen jedoch teils vollkommen neue Lösungen entwickelt werden. Obwohl revolutionäre Durchbrüche in großen Prozessen, die durch diesen Ansatz eröffnet worden sind, noch ausstehen, gibt es eine Reihe mittlerer und kleiner Prozesse, in denen sich durch einen Hochdurchsatzansatz entdeckte Katalysatoren in der Pilotphase oder sogar schon im Produktionseinsatz befinden. Der Wert dieser Methode kristallisiert sich damit zunehmend heraus.

Die wesentlichen Komponenten, die zum Erfolg dieses Konzeptes beitragen, sind Hochdurchsatzsynthese und -testung, effizientes Datenmanagement und Automatisierung. Die ersten beiden Punkte sind bereits teilweise beherrscht. Es gilt noch, komplexere Verfahren der Katalysatorsynthese auf Hochdurchsatzverfahren zu übertragen, da beispielsweise die Synthese geeigneter Liganden für homogene Katalysatoren andere Umsetzungen erfordert als die kombinatorische Synthese potentieller Wirkstoffe in der Pharmaforschung. Hier, und auch beim High-Throughput-Screening homogener Übergangsmetallkatalysatoren, sind verstärkte Untersuchungen erforderlich. Generell ist aber ein hoher Stand der Technik bereits erreicht. Allerdings tritt bei der Hochdurchsatzsynthese und -testung aufgrund der oft geringen verwendeten Mengen ein Problem besonders scharf hervor, das allen katalytischen Arbeiten immanent ist, das des Scale-up. Lösungen oder Teillösungen hierfür würden nicht nur im Bereich des High-Throughput-Experimentation wichtig sein, sondern auf die Katalyseforschung generell ausstrahlen. Eine Herausforderung liegt auch darin, Methoden des High-Throughput-Experimentation in produktionsnähere Bereiche, d.h. die Pilotphase, einzuführen, um auch in diesem Bereich kostengünstiger und effizienter arbeiten zu können.

Weniger problematisch ist auch der Bereich der Automatisierung. Vielfach sind Komponenten kommerziell verfügbar oder es sind Entwicklungslinien erkennbar, die zu industriell einsetzbaren Verfahren führen können. Schwierig ist bisher noch das automatisierte Handling von Feststoffen, das für eine durchgängige Prozeßautomatisierung benötigt wird. Tragfähige Konzepte hierfür sind nicht nur für die Katalyseforschung wichtig, sondern könnten auch in anderen Bereichen der Technik nutzbringend eingesetzt werden.

Pionierarbeit ist noch bei der Entwicklung geeigneter Datenmanagement-Systeme zu leisten. Die „Mechanik“ der Datenerfassung und Speicherung ist zumindest in Prototypen gelöst, zumal dazu teils adaptierte Konzepte aus der Pharmaforschung genutzt werden können. Grundlegende Arbeit ist aber noch bei der angemessenen Repräsentation von Katalysatoren in Datenbanken, bei der Entwicklung angepaßter Datenanalysesysteme und bei Methoden zum intelligenten, softwaregestützten Bibliotheksdesign zu leisten. Hier sind bisher bestenfalls rudimentäre Ansätze erkennbar, obwohl diese Technologiekomponente in der Zukunft für den breiten Erfolg des Konzeptes mitentscheidend sein wird.

Für die Weiterentwicklung der High-Throughput-Technik stellen sich folgende Herausforderungen:

- Entwicklung intelligenter Datenmanagement-Systeme
- Entwicklung von Synthesestrategien für die automatisierte Katalysatorsynthese
- Einsatz von High-Throughput-Technologien in späteren Stadien der Prozeßentwicklung
- Entwicklung von operando-Methoden der Katalysatorcharakterisierung für High-Throughput-Experimentation
- Entwicklung von Techniken zur schnellen Bestimmung von optimalen Reaktionsbedingungen (vs. Hochdurchsatztechniken zur Katalysator-"Entdeckung" (Hits) in den vergangenen Jahren)

## 7.2. In-situ-Charakterisierung

Die In-situ-Charakterisierung von Katalysatoren ermöglicht es, mit modernsten experimentellen Methoden Einblicke in die ablaufenden Vorgänge an einigen wenigen bewährten Katalysatoren zu erlangen. Erst auf Grundlage dieses deutlich vertieften wissenschaftlichen Verständnisses wird in vielen Fällen ein rationales und wissensbasiertes Katalysator-Design möglich. Dieses trägt entscheidend zur Entwicklung von verbesserten oder ganz neuen Katalysatoren für eine vorgegebene Anwendung bei.

Mit dem Begriff "In-situ-Charakterisierung" ist die direkte Beobachtung des arbeitenden Katalysators mittels beliebiger physikalisch-chemischer Methoden gemeint. Eine besonders stürmische Entwicklung vollzieht sich derzeit auf dem Gebiet der In-situ-Charakterisierung von Feststoff-Katalysatoren, d.h. im Bereich der heterogenen Katalyse. Eine direkte Beobachtung katalytischer Vorgänge in homogener gasförmiger oder flüssiger Phase ist schon seit längerer Zeit Stand der Technik. Damit hängt zusammen, daß man die Mechanismen der homogenen Katalyse vielfach im Detail kennt, obwohl auch hier neue, verbesserte Untersuchungsmöglichkeiten weiter zur Aufklärung homogenkatalytischer Vorgänge beitragen können. Erst allmählich wird es mit Hilfe von modernsten Festkörper-Spektrometern möglich, auch feste Katalysatoren während ihres Einsatzes mit hinreichender Empfindlichkeit zu beobachten. Dadurch läßt sich heute ein umfangreiches Detailwissen gerade über die Mechanismen und Struktur-Wirkungsprinzipien in der heterogenen Katalyse gewinnen. Besonders wichtig bei der Interpretation der Ergebnisse ist eine Kopplung von in situ-Methoden mit gut ausgearbeiteten on-line-Produktanalytiken (operando-Spektroskopie), da man nur unter dieser Voraussetzung sicher sein kann, den Katalysator tatsächlich im arbeitenden Zustand zu untersuchen.

Für die In-situ-Charakterisierung fester Katalysatoren steht heute eine breite Palette an Meßtechniken zur Auswahl. Beispiele sind die Infrarot (IR)-Spektroskopie, die Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren (UV-VIS) Bereich, die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Spektroskopie, die kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektroskopie, die verschiedenen Varianten der Röntgenabsorptions-Spektroskopie, die Diffraktion von Synchrotron- oder Neutronenstrahlung, die inelastische Neutronenstreuung und viele andere mehr. Welche dieser In-situ-Techniken man zweckmäßigerweise anwendet, hängt von der genauen katalytischen Fragestellung ab. Die meist experimentell anspruchsvollen Techniken weisen überwiegend den Vorzug auf, daß sie die Charakterisierung fester Katalysatoren bei realen Temperaturen und Drücken erlauben, wie sie bei der heterogenen Katalyse angewandt werden. Allerdings steht für die meisten der oben genannten Techniken eine konsequente Integration in die Katalysatorforschung noch aus, in der Regel sind nur punktuelle Anwendungen – wenn überhaupt – beschrieben. Häufig leidet der Einsatz solcher Techniken daran, daß hierzu fest installierte Experimente an Großforschungseinrichtungen wie Synchrotron-Strahlungsquellen oder Forschungsreaktoren erforderlich sind, was nur in den wenigsten Fällen gegeben ist.

Auf dem Gebiet der operando-Methoden gab es in den letzten Jahren große Fortschritte. So wurden z.B. erstmals operando-XPS-Untersuchungen der Oxidation von n-Butan zu MSA unter einigen mbar Gesamtdruck realisiert.

Die Fragestellungen, die sich durch In-situ-Charakterisierung fester Katalysatoren beantworten lassen, sind sehr vielfältig. So lassen sich detaillierte Informationen über die Natur der katalytisch aktiven Zentren des Feststoffs unter Reaktionsbedingungen gewinnen. Eine weitere wichtige Anwendung ist die direkte Detektion von Zwischenstufen der katalysierten Reaktion an der Feststoffoberfläche. Von ebenso großer Bedeutung für die industrielle Katalyse ist die Aufklärung von Ursachen für die Deaktivierung fester Katalysatoren. Zahlreiche weitere Anwendungsfelder der In-situ-Charakterisierung fester Katalysatoren ließen sich aufzählen.

Man darf erwarten, daß sich durch die konsequente Anwendung der In-situ-Charakterisierung fester Katalysatoren im laufenden Jahrzehnt unser wissenschaftliches Verständnis der heterogenen Katalyse in nie dagewesener Weise vertieft und präzisiert. Es ist evident, daß dieser Wissenszuwachs unmittelbar zu einem rationalen Design neuer leistungsfähigerer Katalysatoren führen wird.

Wichtige Entwicklungslinien mit strategischer Bedeutung liegen bei der In-situ-Charakterisierung vor allem bei:

- Weiterentwicklung von In-situ-spektroskopischen Charakterisierungstechniken für feste Katalysatoren unter praxisrelevanten Bedingungen (Druck, Temperatur, durchströmte Reaktoren)
- Implementierung von Zentren für instrumentell anspruchsvolle Techniken der In-situ-Charakterisierung fester Katalysatoren, beispielsweise dedizierte NMR-Systeme oder fest installierte Experimente an Synchrotron-Strahlungs- oder Neutronenquellen
- Adaption spektroskopischer operando-Methoden für die Untersuchung von Feststoff-/Flüssigphasen-Reaktionen bzw. von Feststoff-/Gas-/Flüssigphasenreaktionen, auch oberhalb

von Atmosphärendruck (bisher ist die überwiegende Mehrheit der in situ- und operando-Untersuchungen auf Gasphasenreaktionen an festen Katalysatoren unter Normaldruck bzw. im Vakuum beschränkt)

- Erhöhung der Zeit- und Ortsauflösung spektroskopischer operando-Methoden (Kopplung von operando-Spektroskopie/Mikroskopie). Dies erfordert die intensive Zusammenarbeit mit Spektrometerherstellern
- Simultane Kopplung mehrerer operando-Methoden zur gleichzeitigen Untersuchung einer Probe unter identischen Bedingungen. Dies erhöht die Breite und die Relevanz der erhaltenen Informationen aus spektroskopischen operando-Methoden
- Entwicklung neuer In-situ-Methoden zur Aufklärung homogenkatalytischer Vorgänge

### 7.3. Modellierung: Von quantenchemischen Rechnungen zur Reaktormodellierung

Theoretische Verfahren sind in der Katalyse auf vielen Ebenen seit Jahren etabliert. Schon in der Anfangsphase der Katalyse wurden mikrokinetische Modelle formuliert, hinzu kamen in der Folge insbesondere im Zusammenhang mit der steigenden Leistungsfähigkeit von Computern fluiddynamische Simulationen und quantenchemische Rechnungen. Von einer durchgängigen Modellierung eines Reaktors, in dem katalytische Reaktionen ablaufen, kann allerdings noch keine Rede sein.

Auf der Ebene der katalytischen Reaktion selbst sind durch die seit etwa 10 Jahren verfügbaren Dichtefunktional-Verfahren erhebliche Fortschritte im fundamentalen Verständnis katalytischer Schritte erzielt worden. Quantenchemische Rechnungen haben eine Qualität erreicht, mit der nicht mehr nur im Nachhinein experimentelle Befunde gedeutet werden können, sondern echte Vorhersagen möglich sind. Wegen der begrenzten Zahl der am Aktivzentrum beteiligten Atome ist die Vorhersagekraft der Modelle in der homogenen Katalyse höher als in der heterogenen Katalyse, aber auch in diesem Bereich sind in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte erzielt worden. Die mit Abstand am häufigsten verwendete Methode ist die Dichtefunktionaltheorie. Genaue ab initio Methoden sind für Validierungen wichtig, aber wegen des hohen Rechenaufwands bei realen Systemen erst selten einsetzbar, während die effizienten semiempirischen Verfahren bei Übergangsmetallen noch hinsichtlich ihrer Zuverlässigkeit zu verbessern sind.

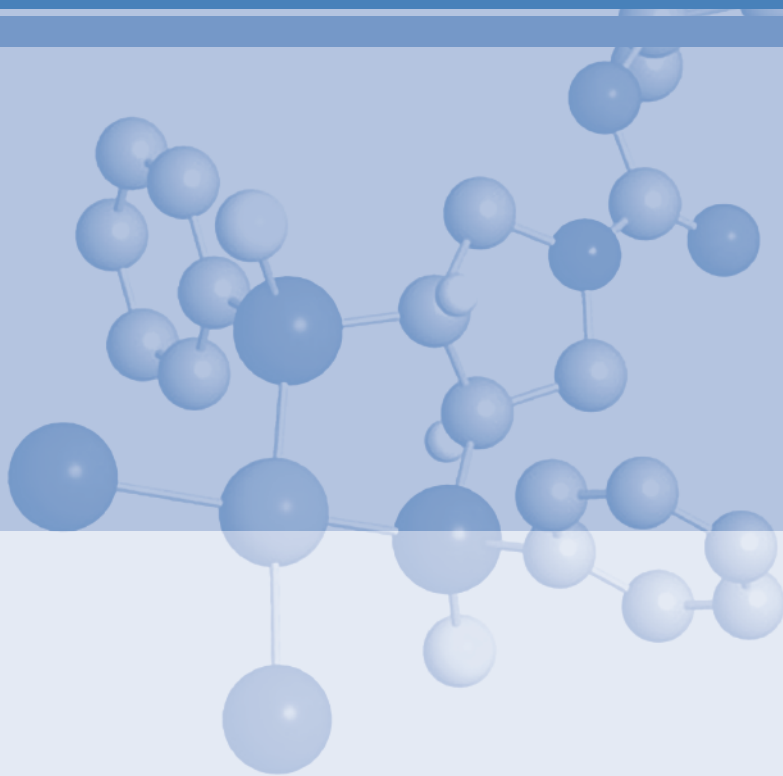
Die Ermittlung mikrokinetischer, auf einer detaillierten Kenntnis der Reaktionsmechanismen beruhenden Modelle profitiert bereits von quantenchemischen Rechnungen, auch wenn man hier noch vielfach auf umfangreiche experimentelle Untersuchungen angewiesen ist. Die für die Auslegung von Reaktoren verwendeten Kinetiken enthalten in der Regel noch empirische Gleichungsansätze; dies hängt auch damit zusammen, daß hier die Reaktion meistens durch Stoff- und Wärmetransporteffekte überlagert wird. Nutzte man früher häufig analytische Näherungslösungen, so werden heute vollständige Modelle ausschließlich durch numerische Integration der entsprechenden Gleichungssysteme gelöst.

Auf der Ebene des Reaktors schließlich haben fluiddynamische Simulationsverfahren, die mittlerweile mit Desktop-Computern vorgenommen werden können, die Auslegung von Reaktoren in den letzten 10 Jahren revolutioniert. So ist es jetzt möglich, lokal dreidimensional die Strömungsverhältnisse in Reaktoren zu modellieren. Herkömmlich wurden meist Finite Element-Verfahren verwendet, nun steht mit Lattice-Boltzmann-Methoden eine Alternative zur Verfügung, die für die Modellierung komplexer Geometrien sehr vielversprechend zu sein scheint, da hier der Rechenaufwand nicht mit der Komplexität der Strömungsverhältnisse steigt.

Die Entwicklung in den nächsten zehn bis zwanzig Jahren ist schwierig vorauszusehen, da nicht klar ist, ob die Rechenleistung weiter mit der gleichen Geschwindigkeit steigen wird wie in den vergangenen Jahrzehnten. Mindestens ebenso wichtig wie die Zunahme der Rechenleistung sind aber weiter- und neuentwickelte theoretische Methoden, die oftmals zu qualitativen Fortschritten und sprunghaften Leistungssteigerungen bei der Beschreibung von Reaktionen und Reaktoren führen und hierdurch neue Anwendungsfelder eröffnen. Eine solche Entwicklungslinie ist die Kopplung von quantenchemischen Verfahren mit Molekülmechanik-Ansätzen (QM/MM-Kopplung), wodurch es möglich ist, mit guter Genauigkeit bereits jetzt komplexe Systeme wie das aktive Zentrum von Enzymen in einer Wasserumgebung zu berechnen. Hiermit könnten auch Prozesse wie feststoffkatalysierte Reaktionen in flüssiger Phase einer theoretischen Berechnung auf hohem Niveau zugänglich werden.

Folgende Entwicklungslinien können identifiziert werden:

- Theoretisches Verständnis katalytischer Prozesse durch quantenchemische Behandlung und Simulation genügend großer Modellsysteme mit der notwendigen Präzision
- Theoretische Beschreibung von komplexen katalytischen Systemen durch QM/MM-Kopplung
- Integration von quantenchemischen Verfahren und Thermodynamik/Statistischer Mechanik zum Verständnis des Katalysators unter Reaktionsbedingungen
- Integration von quantenchemischen Verfahren, Mikrokinetik und Reaktormodellierung zur durchgängigen theoretischen Beschreibung katalytischer Prozesse



**DECHEMA**

Gesellschaft für  
Chemische Technik und  
Biotechnologie e.V.

ConNeCat-Sekretariat bei der DECHEMA  
Gesellschaft für Chemische Technik  
und Biotechnologie e.V.  
Theodor-Heuss Allee 25  
60486 Frankfurt am Main

Telefon: 0049-69-7564-452  
Telefax: 0049-69-7564-117

E-Mail: [connecat@dechema.de](mailto:connecat@dechema.de)  
Internet: [www.connecat.de](http://www.connecat.de)