

KATALYSE

Eine interdisziplinäre Schlüsseltechnologie zur nachhaltigen Wirtschaftsentwicklung

1. Auflage Januar 2023



getragen von



Herausgeber:

Deutsche Gesellschaft für Katalyse (GeCatS)

Verantwortlich im Sinne des Presserechts:

DECHEMA e.V.

Dr. Kathrin Rübberdt

Theodor-Heuss-Allee 25

60486 Frankfurt am Main

Erschienen im Januar 2023

Titelbilder: oben links / unten rechts: © BASF SE, oben rechts / unten links: © hte GmbH;
Hintergrundbild: © Adobe stock / rostg

Zusammenfassung	4
Einleitung	5
1 Energiewende und Wasserstoffwirtschaft	8
1.1 Wasserelektrolyse	9
1.2 E-Fuels und Wasserstoffspeicherung	11
1.3 Brennstoffzelle	14
1.4 Nutzung elektrischer Energie in chemischen Produktionsprozessen	16
1.5 Biotechnologische und photoelektrochemische Verfahren	19
2 Von fossilen Rohstoffen zu einem Kreislauf von Kohlenstoffressourcen	22
2.1 Das Leitbild der Katalyse im Kontext der Kreislaufwirtschaft	23
2.2 Katalysatoren für eine kohlenstoffeffiziente Nutzung fossiler Ressourcen	24
2.3 C ₁ -Verbindungen als Rohstoffe für Basischemikalien	26
2.3.1 Methan als Rohstoff	26
2.3.2 CO und CO ₂ als Rohstoffe für Basischemikalien	27
2.3.3 Methanol und DME als C ₁ -Intermediate chemischer Wertschöpfungsketten	28
2.4 Biomasse-Reststoffströme als Rohstoff	29
2.5 Plastikabfälle als Rohstoffe	31
2.6 Alternative Zugänge zu Schlüsselintermediaten	33
2.7 Nachhaltigkeitsbewertung	34
2.7.1 Exergie-Analyse für die Katalysator- und Verfahrensentwicklung	34
2.7.2 Ökobilanz – Life Cycle Assessment	35
3 Klima- und Umweltschutz	37
3.1 Emissionsreduktion in mobilen und stationären Anwendungen zur Abgasreinigung	38
3.2 Wasser- und Abwasserreinigung	40
4 Nachhaltige Funktionschemikalien	42
4.1 Kunststoffe	43
4.2 Wirkstoffe	46
4.3 Nahrungs- und Futtermittel	48
4.4 Düngemittel	49
5 Digitalisierung in der Katalyse	51
5.1 Die GeCatS-Initiative NFDI4Cat als Nukleus für die »Digitale Katalyse«	52
5.2 Umsetzung der FAIR-Prinzipien in der Katalyse-Community	53
5.3 Nutzung domänenspezifischer Ansätze der künstlichen Intelligenz in der Katalyse	53
5.4 Rolle der „Digitalen Katalyse“ in der Zukunft: ein Ausblick	54
6 Experimentelle und theoretische Werkzeuge für die Katalysatorforschung	56
6.1 Katalysatorsynthese im Labormaßstab und Herstellung industrieller Katalysatoren	57
6.2 Operando-Untersuchung von Katalysatoren, Röntgenmethoden und Reaktordiagnostik	62
6.3 Ab-Initio und Multiskalen-Modellierung katalytischer Reaktionen	71
6.4 Katalytische Reaktionstechnik	74
Liste der Autoren	82

Zusammenfassung

Katalyse ist ein Wissens- und Forschungsgebiet, das uns in allen Bereichen des täglichen Lebens begegnet. Sie spielt in allen Wertschöpfungsketten eine entscheidende Rolle, da sie in ca. 80% aller chemischen Prozesse genutzt wird. Die Katalyse ist daher auch eine technologische Grundlage, um die zukünftigen Herausforderungen im globalen Maßstab zu bewältigen. In den Feldern Energiewende, Welternährung, Reduktion von Emissionen, Sicherung der Wasserqualität und in vielen weiteren Feldern ist die Entwicklung von effizienten Katalysatoren von wesentlicher Bedeutung.

Die Katalyseforschung zeichnet sich dabei als ein interdisziplinäres Gebiet aus, das von vielen verwandten Disziplinen profitiert und für diese unmittelbar wesentliche Beiträge liefert. So spielen etwa die Materialwissenschaften für die Entwicklung von neuen stabilen Katalysatormaterialien, die Ingenieurwissenschaften für die Entwicklung neuer Reaktoren und Reaktorkonzepte und die Biologie für die Enzymforschung eine entscheidende Rolle, um das Feld der Katalyse weiter voranzutreiben.

Katalysatoren werden auch in den nächsten Jahren stetig weiterentwickelt. Nur durch diese Weiterentwicklung sind chemische Umsetzungen möglich, um neue Rohstoffe zu erschließen und gezielt wertschöpfende Produkte bereitzustellen. Außerdem sind effiziente und energiesparende Umsetzungen von großer Bedeutung für die Zukunft. In der vorliegenden Roadmap werden diese Trends in sechs Themenfeldern vorgestellt. Diese Themenfelder bilden die Breite der deutschen Katalyseforschung ab und sind anhand der Anwendungen der Katalyse strukturiert.



So spielen die Energiewende und die Wasserstoffwirtschaft eine herausragende Rolle in der Entwicklung von Katalysatoren. Die Katalyseforschung legt damit eine wesentliche Grundlage für den Erfolg der Energiewende. Die Umstellung der Energiegewinnung sowie die sich ändernde Rohstoffbasis von fossilen hin zu nachhaltigen und erneuerbaren Ressourcen wie die Nutzung von Biomasse, Plastikrecyclingströmen oder CO₂ als Substratbasis stellen ganz neue Herausforderungen an die Katalyse und bestimmen die zukünftige Forschung und Entwicklung.

Emissionen in Luft, Wasser und Boden sind kritisch für den Klima- und Umweltschutz. Hier ist die Katalyse essenziell zur Verringerung und Vermeidung von Emissionen in die Umwelt. Ein Schwerpunkt ist die Wasserbehandlung und die Behandlung von Abgasströmen auch für zukünftige Antriebs- und Mobilitätskonzepte.

Die moderne Gesellschaft ist angewiesen auf hochspezialisierte Funktionschemikalien, wie gewichtsreduzierte Bauteile, hochwirksame Medikamente, Nahrungsmitteladditive und effiziente Düngemittel. Innovative Katalysatoren ebnen den Weg, diese Chemikalien nachhaltig und in geschlossenen Rohstoffkreisläufen herzustellen.

Digitalisierung ist ein Thema, das auch in der Katalyseforschung eine enorme Rolle spielt. Zur Entwicklung neuer Katalysatoren und zum Verständnis ihrer Funktionsprinzipien sowie zur Anwendung von Katalysatoren ist es unerlässlich, eine Vielfalt von Werkzeugen zu nutzen. Diese reichen von innovativen Reaktoren über Untersuchungsmethoden der Operando-Spektroskopie bis hin zu theoretischen Methoden.

Einleitung

Um den globalen Herausforderungen mit nachhaltigen Entwicklungen zu begegnen, haben die Vereinten Nationen 17 globale Nachhaltigkeitsziele (Sustainable Development Goals) definiert. Zu mehreren dieser Ziele kann die Katalyse als interdisziplinäre Querschnittstechnologie und als wissenschaftliche Schlüsseldisziplin wesentliche Beiträge leisten. Dazu zählen etwa die Ziele 7 „Bezahlbare und saubere Energie“ und 12 „Nachhaltiger Konsum und Produktion“. Diese stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit katalytischen Technologien wie der elektrokatalytischen Wasserspaltung zur Herstellung von Wasserstoff mit Hilfe von Sonnen- und Windenergie oder der nachhaltigen Synthese von Kraftstoffen aus Kohlendioxid oder von Funktionschemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen. Auch die Ziele geschlossener stofflicher Kreisläufe oder einer kohlenstoffneutralen chemischen Industrie werden ohne Katalyse nicht erreichbar sein. Aber auch die Welternährung, Gesundheit, sauberes Wasser sowie klimaneutrales Handeln sind Themenfelder, in denen Katalyse essenziell ist und in der Zukunft zunehmende Bedeutung erhalten wird. All diese Themenfelder werden in dieser Roadmap abgedeckt und die Rolle der Katalyse behandelt.

Die Katalyse spielt seit langer Zeit eine zentrale Rolle in vielen industriellen Anwendungsfeldern und Produktionsbereichen. Sie wird ihre Bedeutung in der und für die Industrie als Schlüsseltechnologie zur Erzeugung von Materialien auch in der Zukunft behaupten und weiter ausbauen. Getrieben durch sich ändernde Rohstoffverfügbarkeiten, die Erfordernisse der Energiewende oder die Beiträge zum Klimaschutz entwickelt sich auch die Katalyse weiter. So entstehen über die konventionellen Disziplinen der Katalyse an Oberflächen, der molekularen Katalyse und der Biokatalyse hinaus weitere Sub-Disziplinen wie etwa die Elektro- und Photokatalyse oder die Organokatalyse. Wie hoch dynamisch das Forschungsfeld, auch in Deutschland ist, zeigt nicht zuletzt der Nobelpreis für Chemie, der im vergangenen Jahr an Benjamin List und David MacMillan für die Entwicklung der asymmetrischen Organokatalyse vergeben wurde. Und ein Zitat von Benjamin List fasst die Bedeutung der Katalyse in klare Worte: „Bei allem, was Chemiker mit Molekülen machen, kommen Katalysatoren zum Einsatz. Es ist wahrscheinlich die wichtigste Technologie der Menschheit.“².



Abbildung 1: Sustainable Development Goals, die maßgeblich von der Entwicklung von Katalysatoren abhängen¹.

¹ <https://sdgs.un.org/goals>

² Die Zeit, 09.12.2021, No. 51, S. 19-21

Die Katalyse verdankt ihre Bedeutung auch ihrer engen Verknüpfung mit mehreren Nachbardisziplinen. Zu diesen besteht eine gegenseitig befruchtende, synergistische Beziehung. So wird einerseits das Verständnis über die Wirkungsweise von Katalysatoren etwa in der Biologie, den Materialwissenschaften oder den Ingenieurwissenschaften benötigt, andererseits ist auch die Kenntnis der biologischen und ingenieurwissenschaftlichen Rahmen- und Nutzungsbedingungen eine wesentliche Grundlage, um die Wirkung von Katalysatoren in ihrem jeweiligen Anwendungsfeld zu verstehen und zu nutzen. Eine anwendungsorientierte, ressourcen- und zeiteffiziente Weiterentwicklung von Katalysatoren und katalytischen Prozessen muss dieser Interdependenz der Forschungs- und Technologiefelder Rechnung tragen und in zukünftige Entwicklungen integrieren.

Der inhaltlich-wissenschaftliche Spannungsbogen der Katalyseforschung reicht vom fundamentalen Verständnis der Katalysatorwirkung auf atomarer und molekularer Ebene über dynamische Strukturen von Feststoffen und Enzymen bis hin zu komplexen Reaktoren und Prozessen über mehrere Größenordnungen von Zeit- und Längenskalen. Trotz der vielfältigen und grundlegenden Fortschritte im Verständnis des katalytischen Wirkens ist für zahlreiche Anwendungen von Katalysatoren in der industriellen Praxis eine verlässliche Vorhersage ihrer Funktionseigenschaften nach wie vor ein herausforderndes Ziel.

Um die Entwicklung der Katalyse vor dem Hintergrund der aktuellen Herausforderungen für eine nachhaltige Entwicklung zu befördern, beschreibt die vorliegende Roadmap der Deutschen Katalyseforschung den mittelfristigen Bedarf an Forschungsgebieten und -zielen mit Blick auf längerfristige Visionen. Sie wendet sich an die deutsche Katalyse-Community, aber insbesondere auch an diejenigen Organisationen, die Forschung auf dem Gebiet der Katalyse fördern.

Die Roadmap gliedert sich in die folgenden sechs Kapitel:

» **Energiewende und Wasserstoffwirtschaft**

Das erste Kapitel beschäftigt sich mit der Rolle der Katalyse in der Energiewende und der Wasserstoffwirtschaft. Die Katalyse nimmt als Schlüsseltechnologie eine zentrale Rolle für die breite Nutzung erneuerbarer Energien in allen Sektoren ein. Durch Katalysatoren können die nachhaltigen, aber volatilen elektrischen Energiequellen wie die Wind- oder Sonnenenergie, in chemische Energie umgewandelt werden. Die Katalyse ermöglicht somit einerseits die Speicherung dieser volatilen Energieformen, z. B. in Wasserstoff oder weitere chemische Energieträgern (E-Fuels, Biofuels, LOHCs, etc.), aber auch den Einsatz elektrischer Energie in der chemischen Produktion und zur stofflichen Nutzung.



Abbildung 2: Die Themen der Roadmap der deutschen Katalyseforschung.

» Von fossilen Rohstoffen zu einem Kreislauf von Kohlenstoffressourcen

In diesem Kapitel werden die Entwicklungsziele in der Katalyse für einen nachhaltigen Umbau der heute linearen chemischen Industrie mit dem Ziel geschlossener Kohlenstoffkreisläufe beschrieben. Katalysatoren sind wesentlich, um angesichts sich dynamisch ändernder Ressourcen selektive chemo-, bio- oder auch elektrokatalytische Reaktionen zu ermöglichen. Als Kohlenstoffquellen werden fossile Rohstoffe durch erneuerbare Kohlenstoffquellen wie CO₂ und Biomasse sowie Recyclingströme, z.B. in Form von Kunststoffen, ersetzt werden. Katalysatoren ermöglichen es, die in Funktionalität und Reaktivität sehr diversen Rohstoffe selektiv umzuwandeln und effiziente Wertschöpfungsketten zu entwickeln.

» Klima- und Umweltschutz

Die Katalyse leistet einen wesentlichen Beitrag in Verfahren zur Reinhaltung von Luft, Wasser und Boden sowie zum Schutz der Umwelt. Für die Verringerung von Emissionen aus mobilen und stationären Verbrennungsquellen hat sie einen festen Platz in technischen Anwendungen. So werden etwa im Bereich Automobilabgasreinigung Katalysatoren in hohen Stückzahlen hergestellt und genutzt. Die zunehmende Einführung und Verwendung klimafreundlicherer Antriebskonzepte wie Methan-, Wasserstoff-, E-Fuel- und Hybridmotoren führt zu neuen Herausforderungen, die in diesem Kapitel ausgeführt werden.

» Nachhaltige Funktionschemikalien

In diesem Kapitel sind wichtige Felder für die nachhaltige Herstellung von Funktionschemikalien zusammengefasst. So wird die Bedeutung der Katalyse für Kunststoffe, Pharmaka, Futter- und Nahrungsmittel sowie Düngemittel dargestellt. Anwendungen dieser Chemikalien sind beispielsweise Spezialpolymere im Leichtbau oder Nahrungs- und Futtermittel, in denen Vitamine, Aromastoffe, Futterergänzungsmittel oder Lebensmittelfarbstoffe in großen Mengen eingesetzt werden. Ein weiterer wichtiger Bereich sind die Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika.

» Digitalisierung in der Katalyse

Dieses Kapitel beschreibt ein grundlegendes Umdenken im Umgang mit Daten in der Katalysatorforschung und -entwicklung, besonders im Kontext der chemischen Verfahrenstechnik und der Prozesstechnologie. Der digitale Wandel ist eine Kernherausforderung. Er setzt einen zeitgemäßen und zukunftsgerichteten Digitalisierungsansatz voraus. Der Paradigmenwechsel zur »Digitalen Katalyse« soll dabei entlang der Datenwertschöpfungskette realisiert werden, die sich parallel zur realen Wertschöpfungskette von Molekülen zu chemischen Prozessen orientiert.

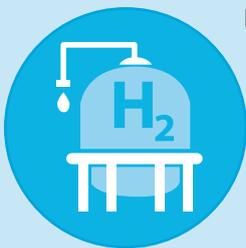
» Experimentelle und theoretische Werkzeuge für die Katalysatorforschung

Das letzte Kapitel umfasst die breite Palette an Methoden und Werkzeugen, die in allen Teilbereichen der interdisziplinär ausgerichteten Katalyse angewendet werden. Methoden und Verfahren aus der Chemie, Material- und Werkstoffwissenschaft und Biologie, Methoden der künstlichen Intelligenz und der Informatik helfen bei der Suche nach neuen Katalysatoren durch die Entwicklung datenbasierter Modelle.

Der Aufbau der Roadmap gliedert sich damit in Themenfelder, in denen Katalyse eine entscheidende Rolle spielt. Ein Einleitungsstatement und eine Vision der nächsten zehn Jahre sind jedem Kapitel vorangestellt. Inhalt und Bedeutung der Themen werden in Unterkapiteln beschrieben und im Anschluss der mittelfristige Forschungsbedarf prägnant formuliert. Damit wird aufgezeigt, welche Herausforderungen in dem jeweiligen Themenfeld bestehen, um den Erfolg der Katalysatorforschung und ihrer Weiterentwicklung auch in der Zukunft sicherstellen zu können.



1 Energiewende und Wasserstoffwirtschaft



In der Energiewende und Wasserstoffwirtschaft nimmt die Katalyse als Schlüsseltechnologie eine zentrale Rolle für die Nutzung erneuerbarer Energien in allen Sektoren ein. Durch Katalysatoren können die nachhaltigen, aber volatilen elektrischen Energiequellen wie die Wind- oder Sonnenenergie, in chemische Energie umgewandelt werden. Ohne Katalysatoren findet dies meist nicht oder nur sehr ineffizient statt. Die Katalyse ermöglicht einerseits die Speicherung dieser volatilen Energieformen, z. B. in Wasserstoff oder weiteren chemischen Energieträgern (E-Fuels, Biofuels, LOHCs, etc.), aber mittelbar auch den Einsatz elektrischer Energie in der chemischen Produktion.

Auch bei der Rückgewinnung der gespeicherten chemischen Energie als elektrische Energie, z. B. in Brennstoffzellen, sind Katalysatoren Schlüsselkomponenten. Generell sind Fragestellungen der Energiewende, des Wasserstoffkreislaufes und der Nutzung elektrischer Energie eng mit den in Kapitel 2 adressierten Fragestellungen der Rohstoffe und Kreislaufwirtschaft bzw. des Kohlenstoffkreislaufes verknüpft.

1.1 Wasserelektrolyse

Vision

- » Katalysatoren ermöglichen die effiziente Produktion von grünem Wasserstoff.
- » Unterschiedliche Wasserelektrolysetechnologien erlauben die optimierte Wasserstoffproduktion je nach lokalen Rahmenbedingungen und Anforderungen.
- » Wirtschaftlich konkurrenzfähiger grüner Wasserstoff ermöglicht die Speicherung erneuerbarer Energien und die Defossilisierung zahlreicher Industrien.
- » Die Katalysatoren selbst nutzen die Materialressourcen verantwortlich.
- » Die Wirtschaftlichkeit von Elektrolyseuren wird durch alternative anodische Reaktionen anstatt der Sauerstoffproduktion erhöht.

Grüner Wasserstoff spielt eine Schlüsselrolle in der Energiewende. Die Elektrolyse von Wasser ermöglicht es, fluktuierende erneuerbare elektrische Energie in Wasserstoff zu überführen. Dieser hat die höchste massenspezifische Energiedichte, kann als Gas gefördert und transportiert werden und ist Startpunkt für zahlreiche Technologien zur Speicherung erneuerbarer Energien und Defossilisierung verschiedener Sektoren. Die katalytische Wasserelektrolyse hat deshalb eine besondere Relevanz. Dabei besteht bei allen Elektrolyseur-Technologien noch hoher Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Dies sind u. a. die alkalische Elektrolyse (AEL), Anionentauschmembran-Elektrolyse (AEM-EL), Protonenaustauschmembran-Elektrolyse (PEM-EL) und Festoxid-Elektrolyse (SOEC). Die verschiedenen Elektrolysearten und spezifischen katalytischen Fragestellungen werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Protonenaustauschmembran-Elektrolyse (PEM-EL)

PEM-Elektrolyseure auch saure Niedertemperaturelektrolyseure genannt, erreichen eine hohe Leistungsdichte und garantieren eine hohe Dynamik im Betrieb. Diese Eigenschaften qualifizieren die PEM besonders für dezentrale Anwendungen mit häufigen Ein-/Aus-Zyklen und die Technologie ist aktuell auf dem Sprung in die Kommerzialisierung. Das saure Milieu, verursacht durch die Sulfonsäuregruppen in der Polymermembran, und die hohen Potenziale schränken die Wahl der (Katalysator) Materialien jedoch deutlich ein. Für die Wasserstoffent-

wicklung an der Kathode kommen Platin-basierte Katalysatoren zum Einsatz, während Iridium- oder Ruthenium-basierte Katalysatoren für die Sauerstoffevolution an der Anode verwendet werden. Iridiumoxid ist dabei deutlich stabiler als Rutheniumoxid und ist derzeit das Material der Wahl für kommerziell verfügbare Katalysatoren. Um eine flächendeckende Implementierung im Gigawattmaßstab zu erzielen, ist eine Reduzierung der Anodenbelastung von derzeit ca. 2 mg cm^{-2} auf $0,05 \text{ mg cm}^{-2}$ nötig, um eine iridiumspezifische Leistung von $0,01 \text{ g}_{\text{Ir}} \text{ kW}^{-1}$ zu erzielen. Dies kann nur erreicht werden, wenn die Edelmetallmengen durch weitere F&E-Anstrengungen drastisch reduziert werden. Ein Ansatz sind atomar dünne Filme der Edelmetalle, welche auf geeignete Kernmaterialien aufgebracht werden. Hierbei müssen Mischoxide zwischen Katalysator und Trägermaterial vermieden werden, um eine ausreichende Stabilität zu garantieren. Andere Ansätze nutzen Legierungen und Oberflächenmodifikationen, um die spezifische Aktivität pro Masse an Edelmetall zu erhöhen. Neben der Reduzierung der Edelmetallmenge muss ebenso die Stabilität erhöht werden. Hierbei sind die Aktivkomponenten gemeinsam mit den Trägermaterialien zu betrachten. Als Träger, welche elektrische Leitfähigkeit mit Stabilität unter den harschen Reaktionsbedingungen kombinieren, werden vor allem die sogenannte "valve metals" bzw. ihre Oxide bestehend aus Ti, Zr, Ta, Nb, oder Sn in Betracht gezogen. Insbesondere Sn-basierte Materialien, welche mit Sb oder F dotiert sind, zeigen die nötige Leitfähigkeit, kämpfen allerdings noch mit mangelnder Stabilität.

Alkalische Niedertemperaturelektrolyse

In der alkalischen Elektrolyse kann man zwei Technologien unterscheiden: Die alkalische Elektrolyse mit konzentriertem KOH als Elektrolyt (AEL) und, analog zu PEM-EL, die Anionentauschmembran-Elektrolyse (AEM-EL). Die verwendeten katalytischen Materialien sind in beiden Technologien ähnlich. Es kommen auf der Kathode und Anode Nickel-basierte Katalysatoren zum Einsatz, zum Teil mit Edelmetallen versetzt, um die Kinetik zu verbessern. AEM-EL vereint prinzipiell die Vorteile eines KOH- und PEM-Systems: Kostengünstige Katalysatoren, hohe Stabilität und die Möglichkeit, bei höheren Drücken und Stromdichten zu operieren. Die Herausforderungen liegen im Wassermanagement und in der Stabilität und Leitfähigkeit der neuen alkalischen Membranen. Trotz der Verwendung von nicht kritischen Materialien sind für die Katalysatoren weiterhin die Aktivität und Stabilität zu steigern. Strukturierte Katalysatoren für einen optimierten Gas/Flüssig-Stofftransport sind hierbei eine Stoßrichtung. Gerade für den breit angelegten GW-Einsatz der Elektrolyse sind bereits ge-

ringe Effizienzsteigerungen relevant. Ternäre und multivariäre Materialkombinationen, oft mit Nickel und Eisen, katalysieren die Wasseroxidation mit niedrigen Überpotentialen und höheren Stabilitäten, insbesondere bei hohen Stromdichten, als z.B. reines Nickel. Zudem spielt die aktive Oberfläche eine große Rolle, was bspw. durch "Raney-Ni" ähnliche Strukturen erzielt werden kann. Generell müssen skalierbare und kosteneffiziente Herstellungsstrategien und Aktivierungsprotokolle gefunden werden, um hochaktive und stabile Katalysatoren zu erzielen. Da in der AEL ein wässriger Elektrolyt verwendet wird, eignet sich die Technologie sehr gut, um an der Anode anstatt der Sauerstofffreisetzung alternative Reaktion zu nutzen. Hierdurch kann der Energiebedarf des Elektrolyseurs gesenkt und können Wertstoffe zusätzlich produziert werden. Eine Herausforderung besteht darin, die Katalysatoren für die neuen Anodenreaktionen auf die Betriebsbedingungen und Stromdichten der Wasserelektrolyse zu adaptieren.

Hochtemperaturelektrolyse

Festoxid-Elektrolysezellen (Solid Oxide Electrolysis Cells, SOECs) haben sich in jüngster Zeit als hocheffizient für die Wasserstoffproduktion herauskristallisiert. Sie werden bei hohen Temperaturen von 500 – 950 °C mit Sauerstoffionen als Ladungsträger in einem keramischen Elektrolyten betrieben. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur besteht keine Vergiftungsgefahr durch CO und SOEC können auch zur Ko-Elektrolyse, das

heißt der simultanen Umsetzung von CO_2 und H_2O in Synthesegas (CO , H_2), verwendet werden. Bei Hochtemperatur-Elektrolyseuren ist besonders interessant, dass die Gibbs'sche freie Energieänderung bzw. der elektrische Energiebedarf des Systems mit steigender Temperatur abnimmt, während das Produkt aus Temperatur und Entropieänderung bzw. der Wärmeenergiebedarf zunimmt. Somit kann ein Teil des gesamten Energiebedarfs in Form von Wärme bereitgestellt werden. Auch aus Sicht der Kinetik und der Elektrolytleitfähigkeit ist der Hochtemperaturbetrieb daher günstig. Prinzipiell können SOEC thermoneutral, exotherm und endotherm betrieben werden, was für eine thermische Kopplung mit *downstream*-Prozessen wie z. B. der Methanisierung von großem Interesse ist. Als Sauerstoff-Ionenleiter werden ZrO_2 und andere Oxide mit hoher Schmelztemperatur und Festigkeit, meist mit Y_2O_3 stabilisiert (YSZ), eingesetzt. Lanthan-Strontium-Manganat (LSM) ist das häufigste Anodenmaterial, in der Kathode wird YSZ mit Ni dotiert. Herausfordernd ist immer noch die durch thermische Spannungen verursachte Alterung der Zellen, insbesondere durch Delamination. Als Alternativen wurden jüngst auch intensiver Hochtemperatur-Protonenleiter untersucht. Gegenüber anderen Elektrolysezellen zeigt die SOEC einen sehr hohen Wirkungsgrad, kann aber keine so hohe Dynamik im Lastverhalten wie z. B. eine PEM tolerieren.

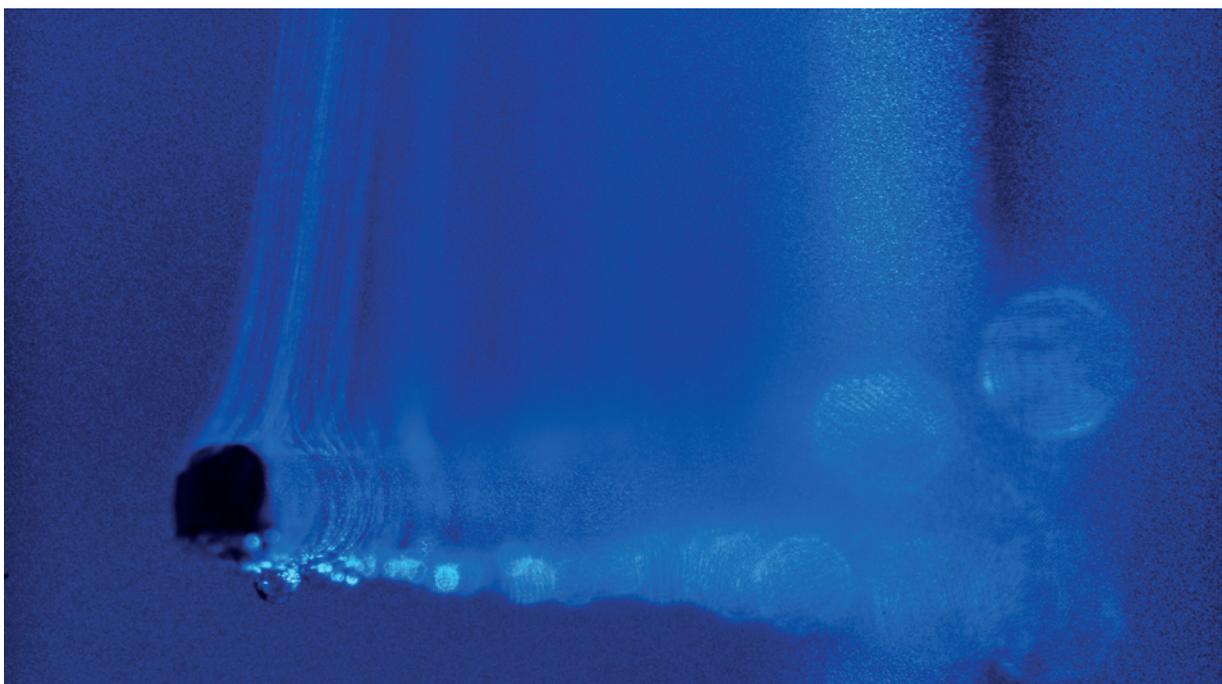


Abbildung 3: Bahnlinienvisualisierung der Blasenströmung mittels Langzeitbelichtung in der alkalischen Wasserelektrolyse an einem Nickelkatalysatordraht. (© Max Greifenstein, Andreas Dreizler, TU Darmstadt)

Forschungsbedarf

- » Für die saure Niedertemperaturelektrolyse muss der Edelmetallanteil bei gleichbleibender Leistungsfähigkeit und Stabilität drastisch gesenkt oder Edelmetalle müssen komplett substituiert werden.
- » Für die alkalische Elektrolyse ist die Aktivität und Stabilität von nicht kritischen Basismetall-Katalysatoren z. B. durch Legierung und Strukturierung zu erhöhen.
- » Für die Hochtemperaturelektrolyse sind die Materialherausforderungen an der Kontaktstelle von Katalysator und Membran zu adressieren, generell die Materialalterung zu reduzieren und die Dynamik zu erhöhen.

1.2 E-Fuels und Wasserstoffspeicherung

Vision

- » Nicht direkt genutzter grüner Wasserstoff wird in gut handhabbaren und sicheren Molekülen zur späteren Nutzung gespeichert.
- » Katalysatoren minimieren die Verluste beim Ein- und Ausspeichern des Wasserstoffes.
- » E-Fuels erlauben die direkte Nutzung der gespeicherten Energie mit bestehender hoch effizienter Verbrennungstechnologie und minimieren Emissionen.

Wasserstoff hat eine hohe massenbezogene Energiedichte, doch seine volumetrische Energiedichte ist gering und generell sind Gase schwieriger zu lagern als Flüssigkeiten oder Feststoffe. Gerade für die Langzeitspeicherung oder Anwendungen, in denen nur ein geringes zusätzliches Volumen für die Speicherung zur Verfügung steht, sind Speichermoleküle auf Wasserstoffbasis mit hoher volumetrischer Energiedichte und guter Handhabbarkeit besser geeignet. Diese chemischen Speichermedien können in drei Kategorien eingeteilt werden: i) Speichermoleküle, aus denen Wasserstoff wieder freigesetzt wird; ii) Brennstoffe (E-Fuels), welche in Verbrennungsreaktionen den durch Wasserstoff eingebrachten Energieinhalt freisetzen; iii) Chemikalien, welche stofflich in der chemischen Industrie verwendet werden, wobei der Energieinhalt des Wasserstoffes zur Defossilisierung der Produktion genutzt wird.

Die Vielfalt der chemischen Speichermoleküle ist dabei kein Nachteil, sondern eröffnet eine anwendungsspezifische Nutzung der gespeicherten Energie und ermöglicht die Kopplung des Energie- und Chemiesektors. Hierbei kommt der Katalyse eine Schlüsselrolle zu, da sie hinreichend große Ein- und Ausspeichergeschwindigkeiten und minimale energetische Verluste ermöglicht. Die große Stärke der Katalyse ist es jedoch, ein breites Spektrum an verschiedensten Speichermolekülen selektiv herzustellen. Der Forschungs- und Entwicklungsbedarf erstreckt sich somit auch über die Breite der möglichen Anwendungsszenarien und Speichermoleküle.

Wasserstoffträger

Die prominentesten Beispiele für Speichermoleküle, die je nach Anwendungsgröße, Region und den politischen Rahmenbedingungen relevant werden können, sind Ammoniak und seine Derivate, sogenannte „Liquid Organic Hydrogen Carrier“ (LOHC)-Systeme, Alkohole und Ameisensäure.

Ammoniak (NH_3) ist unter Normbedingungen gasförmig und als Speichermolekül von Interesse, da es sich bereits bei einem Druck von 9 bar verflüssigen (20°C) lässt. Bei seiner Verbrennung entstehen als Abgas hauptsächlich Stickstoff und Wasser; so kann ein CO_2 -freier Verbrennungskreislauf realisiert werden. In geringen Maßen gebildete Stickoxide können durch die Katalyse in der Emissionskontrolle sehr gut abreagiert werden. NH_3 wird derzeit nach dem Haber-Bosch-Prozess im Maßstab >100 Mio t/a hergestellt. Dabei reagieren die Gase Stickstoff und Wasserstoff bei etwa 200 bar und 450°C an einem Eisenkatalysator. Eine Herausforderung besteht darin, die Aktivität der Katalysatoren zu erhöhen, um bei niedrigeren Temperaturen und geringeren Drücken die günstigere Gleichgewichtslage nutzen zu können (siehe auch Kapitel 4.4 Düngemittel). Aktuell wird intensiv auch die elektrochemische Elektrolyse von N_2 zu NH_3 untersucht, wobei noch unklar ist, ob die Forschung ausreichend aktive, selektive und stabile Katalysatoren bereitstellen kann.

Ameisensäure und Formiate können aus CO_2 unter deutlich milderen Reaktionsbedingungen als Ammoniak hergestellt werden. Allerdings ist die Energiespeicherdichte geringer. Neben dem etablierten zweistufigen Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure können Formiate in hoher Selektivität über verschiedene katalytische Verfahren, insbesondere die chemokatalytische, biotechnologische oder auch elektrokatalytische CO_2 -Reduktion (s. auch CO_2 und Wasser-Ko-Elektrolyse' in Kapitel 1.4) erhalten werden. Die Selektivität und Stabilität der

Elektrokatalysatoren für hohe Stromdichten und somit Raum-Zeit-Ausbeuten ist hierbei weiter zu erhöhen. Weiterhin bieten Ameisensäure sowie andere elektrokatalytisch aus CO_2 zugängliche Moleküle eine exzellente Schnittstelle für die (bio)technologische Synthese (s. auch Kap. 1.4.)

Die beschriebenen Speichermoleküle werden meist aus Wasserstoff und weiteren gasförmigen Komponenten wie CO , CO_2 oder N_2 aufgebaut und bei der Wasserstofffreisetzung wieder in diese Komponenten bzw. die Verbrennungsprodukte zerlegt. Im Gegensatz hierzu wird bei den sogenannten LOHC-Systemen (liquid organic hydrogen carrier) der Wasserstoff in einer katalytischen Hydrierreaktion an meist aromatische oder heteroaromatische Trägerflüssigkeiten gebunden und durch die entsprechenden Rückreaktionen wieder freigesetzt. Die Träger sind im unbeladenen und beladenen Zustand flüssig und Wasserstoff die einzige Gaskomponente, was die Handhabung vereinfacht. Die exotherme hydrierende Beladung der Speicherstoffe erfolgt an heterogenen Ni-, Ru-, Pd- oder Pt-Katalysatoren auf dem Druckniveau der Wasserstoffherzeugung durch Elektrolyse (15-30 bar) bei 80 bis 320 °C. Die endotherme Dehydrierung zur Wasserstofffreisetzung erfolgt typischerweise bei Wasserstoffdrücken von bis zu 5 bar und Temperaturen zwischen 250 und 350 °C an geträgerten Platin-haltigen Katalysatoren. Eine besonders vielversprechende Variante

der Wasserstofffreisetzung und direkten Nutzung, die allerdings noch weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit im Bereich der Elektrokatalyse erfordert, stellen die Direkt-LOHC-Brennstoffzellen dar.

E-Fuels

Synthetische Kohlenwasserstoffe können vor allem über die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS), Methanol-Synthese und Methanisierung durch Umsetzung des Wasserstoffes mit CO oder CO_2 hergestellt werden. Alle drei Verfahren sind großtechnisch etabliert für klassisches Synthesegas. Es kann zukünftig nachhaltig durch Vergasung von Abfall und Biomasse oder durch thermisch-katalytische bzw. elektrokatalytische Umsetzung von CO_2 und H_2O gewonnen und in den etablierten Verfahren genutzt werden. Um die Nachteile der vorgelagerten Synthesegaserzeugung wie die ungünstige Gleichgewichtslage oder nicht vollständige Nutzung des CO_2 zu umgehen, besteht aktuell großer F&E-Bedarf in der direkten Nutzung von CO_2 und CO_2/CO Mischungen, gerade für die verwendeten Katalysatoren. Synthesegas bildet außerdem die Brücke zu vielen stofflichen Nutzungswegen (s. Kapitel 2.3).

Bei der FTS werden zwei verschiedene Katalysatorklassen unterschieden: Die an Co-Katalysatoren durchgeführte Niedertemperatur-FTS (20-40 bar, 200 – 230 °C) führt zu längererkettigen, wachsartigen Produkten, die an-



Abbildung 4: bioliq®-Anlage am Karlsruher Institut für Technologie zur Erzeugung von BTL (Biomass-to-Liquid)-Kraftstoffen über Synthesegas, DME und OME. (© KIT)

schließlich zu synthetischem Diesel oder Kerosin aufgearbeitet werden. Die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) bei hohen Temperaturen (Fe-Katalysatoren, 20-40 bar, >300 °C) zielt eher auf kurzketzige Kohlenwasserstoffe und Olefine als Chemierohstoffe ab. Bei der Verwendung von Fe-Katalysatoren können aufgrund der Aktivität für die Wasser-Gas-Shift-Reaktion CO_2 oder CO_2/CO Mischungen direkt verwendet werden. Eine Herausforderung stellen jedoch noch die Aktivierung des Eisenoxides wie auch die spätere Desaktivierung bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen dar. Eine Alternative zur FTS mit CO_2 ist die Synthese von Methan, bei der überwiegend Ni-Katalysatoren eingesetzt werden, welche sich durch akzeptable Kosten und eine hohe Methanselektivität auszeichnen. Die Methanisierung wird bei erhöhtem Druck (> 10 bar) und – je nach Reaktorkonzept – bei unterschiedlichen Temperaturen (250 – 600 °C) durchgeführt, wobei aus thermodynamischen Gründen nur bei niedrigen Temperaturen eine einstufige Umsetzung erreichbar ist. Sowohl beide Varianten der FTS wie auch die Methanisierung sind stark exotherm, was zusätzliche Herausforderungen an die Temperaturstabilität und Wärmeleitfähigkeit der Katalysatoren bedingt. Durchgängige Katalysatoren wie Monolithe, Schäume oder 3D-gedruckte Strukturen sind Konzepte, um die Wärmeabfuhr deutlich zu verbessern.

Neben der FTS und Methanisierung stellt die Synthese von Methanol und dessen Derivaten wie Dimethylether (DME) die dritte Säule in der Synthese von E-Fuels aus CO -, aber auch CO_2 -reichem Synthesegas dar. Sowohl Methanol als auch DME werden aktuell in Europa nicht direkt als Kraftstoff verwendet. Methanol ist jedoch einer der wichtigsten Bausteine der chemischen Industrie. Aus Methanol und DME können durch katalysierte Oligomerisierungsreaktionen Kohlenwasserstoffe (Paraffine, Olefine, Aromaten) für die Anwendung als Baustein der Chemie, aber auch als Otto-, Dieselmotorkraftstoff bzw. Kerosin hergestellt werden. Methanol und DME können als Zwischenstufe für die Herstellung neuer synthetischer Kraftstoffe wie Oxymethylenether (OME) dienen.

Bei Verwendung fossiler Rohstoffe wie Erdgas oder Kohle wird CO -reiches Synthesegas für die Herstellung von Methanol und DME genutzt. Dafür sind Katalysatoren und Reaktorkonfigurationen schon seit Jahren in sehr großen Dimensionen erprobt. Stand der Technik für die Methanolsynthese sind kupfer-basierte Katalysatoren mit den Bestandteilen Kupfer-Zink-Aluminiumoxid (CZA). Als Katalysator für die Weiterreaktion von Methanol zu DME kommen feste saure Katalysatoren wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZSM-5 oder Ferrierit zum Einsatz. Die Umsetzung von

CO_2 mit Wasserstoff zu Methanol oder DME ist mit den heute bekannten Katalysatoren zwar möglich, es werden aber nur vergleichsweise geringe Umsätze bei hohem Druck erzielt und die Langzeitstabilität bei der Anwesenheit von Wasserdampf ist geringer. Zur Steigerung der Prozesseffizienz werden aktive und stabile Katalysatoren und neue Reaktorkonfigurationen benötigt, mit denen bei thermodynamisch günstigen Bedingungen mit einem geringen Anteil an Synthesegasrückführung hohe CO_2 -Umsätze erzielt werden können.

OMEs haben dem Dieselmotorkraftstoff ähnliche Verbrennungseigenschaften. Auf Grund ihrer Struktur ist die Rußbildung bei der Verbrennung gegenüber Dieselmotorkraftstoff drastisch reduziert. Durch Einstellung der Kettenlänge des OME können die Anwendungseigenschaften angepasst werden. Stand der Technik sind für die Herstellung wenig energieeffiziente mehrstufige Prozessketten. Zur Steigerung der Prozesseffizienz sind multifunktionale Katalysatoren und Verfahren notwendig, die ausgehend von CO , CO_2 direkt mit hohen Ausbeuten zu OME-Komponenten führen.

Forschungsbedarf

- » Forschungen sollten alle realistischen Möglichkeiten und Zielmoleküle für jeweils spezifische Anwendungsszenarien abdecken.
- » Je nach Verfahren bzw. Speichermolekül ist in der Katalysatorforschung die Selektivität und Stabilität zu steigern. Ansätze zur Aktivitätssteigerung sind vor allem interessant, um Temperaturniveaus für gleichgewichtslimitierte exotherme Reaktionen abzusenken oder Temperaturniveaus im Wärmeverbund anzugleichen.

1.3 Brennstoffzelle

Vision

- » Verschiedene Brennstoffzellentechnologien erlauben die dynamische bzw. statische Bereitstellung von Elektrizität, und zwar sowohl in stationären als auch in mobilen Anwendungen.
- » Katalysatoren ermöglichen eine Minimierung der Verluste und deutlich höhere Effizienz von Brennstoffzellen im Vergleich zur Verbrennung.

Die Brennstoffzelle wandelt die in chemischen Speichermolekülen enthaltene Energie in elektrische Energie um. Je nach Brennstoffzellentyp kommen verschiedene Brennstoffe in Frage, welche für verschiedene Anwendungen wie z. B. im Transportsektor, stationär, zur Notstromversorgung oder in mobilen Kleingeräten genutzt werden können. Die zentralen Herausforderungen der Brennstoffzelle liegen v.a. 1) in der Reduktion der Kosten und der notwendigen Menge an kritischen Materialien, 2) in der Erhöhung der Leistung und 3) in der Erhöhung der Stabilität der eingesetzten Materialien. Das Herzstück der Brennstoffzelle sind Katalysatoren, die diese Herausforderungen erfüllen müssen. Je nach Brennstoffzellentyp kommen unterschiedliche katalytische Materialien zum Einsatz.

Saure Niedertemperaturbrennstoffzelle

Die im Transportsektor bevorzugte Brennstoffzellentechnologie ist die Polymer-Elektrolytbrennstoffzelle (PEM-FC). Die Vorteile im Vergleich zu Batterie-basierten Systemen sind die hohe gravimetrische Leistungsdichte, hohe Reichweite, schnelle Lade- bzw. Füllzeit und leichte Eingliederung in existierende Systeme/Infrastruktur. Zudem ist eine Entkopplung von Leistungsbereitstellung und Energiespeicherung möglich, sodass bei gleichem Materialeinsatz große Energiespeichermengen möglich sind. Die geringe Betriebstemperatur

von etwa 80 °C ermöglicht einen schnellen Start und kürzere Aufwärmzeit. Durch diese Stärken stellen PEM-FCs eine wichtige Alternative zur batteriebetriebenen Mobilität vor allem für den Bereich hoher Leistungsanforderung und Reichweiten dar (z. B. Kleintransporter, Lastwagen, Busse, Züge, Schiffe). Die Systemkosten der PEM-FC sind im Vergleich zu klassischen Verbrennungsmotoren allerdings noch hoch. Insbesondere die bisher ausschließlich edelmetallhaltigen Katalysatoren stellen einen Kostentreiber dar. Im mobilen Sektor zeigen auf der Anoden- und Kathodenseite Pt-basierte Katalysatoren die höchste Leistung. Da die verwendete Platinmenge auf der Anodenseite (ca. 0,05 mg cm⁻²) im Vergleich zur Kathode klein ist, liegt der F&E-Fokus vermehrt auf der kathodischen Sauerstoffreduktionsreaktion. In den letzten Jahren gab es große Anstrengungen, die Platinmenge auf der Kathode von 0,4-0,8 mg_{Pt} cm⁻² auf ca. 0,1 mg_{Pt} cm⁻² zu reduzieren und so in den Bereich von Edelmetallmengen zu kommen, die bereits in Autoabgaskatalysatoren genutzt und wiederverwertet werden. Damit trotzdem dieselben Leistungsdichten erreicht werden, müssen die Pt-basierten Katalysatoren noch auf die Platinmasse bezogen aktiver werden. Erreichen lässt sich das z. B. über Legierung des Platins, über sogenannte shape-controlled (formkontrollierte) Strukturen, die weitestgehend hochaktive Platinoberflächen enthalten, die Verbesserung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses in Kern-Schale-Katalysatoren (Abbildung 4) und das Modifizieren der Oberfläche z. B. mit ionischen Flüssigkeiten. Degradationsprozesse und Aktivitätseinbußen bei geringen Platinbeladungen und hohen Stromdichten sind allerdings noch eine Herausforderung, um leistungsfähige Elektroden herzustellen. Zudem muss die Zugänglichkeit der aktiven Zentren bei geringer Platinbeladung sichergestellt werden. Hier ist ein tiefes Verständnis des Zusammenspiels zwischen Trägermaterial, Katalysator und Ionomer notwendig.

Neben den Möglichkeiten zur Platinreduktion über ein entsprechendes „Katalysatordesign“ des Platins ist die Substitution des Platins durch nicht kritische Elemente

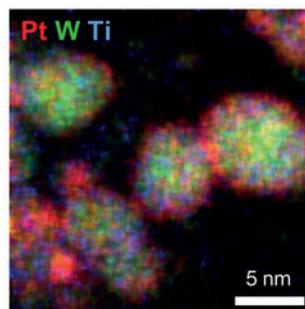
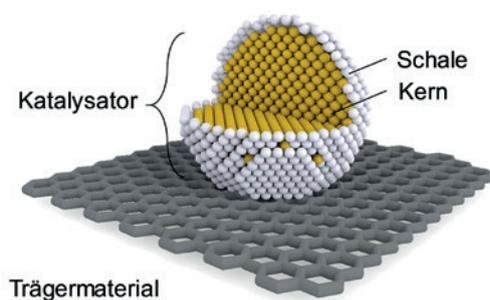


Abbildung 5: Links: Konzept zur Reduzierung der Edelmetallmenge mittels Kernen aus gut verfügbaren Materialien überzogen mit einer dünnen Edelmetallschale.

Rechts: STEM-EDX Aufnahme ausgewählter Kern-Schale-Partikel mit Platin als Schalen- und einem Wolfram/Titan-Mischcarbid als Kernmaterial.

(© Marc Ledendecker)

Gegenstand intensiver F&E-Aktivitäten. Dabei spielt vor allem die Gruppe der Metall-Stickstoff-Katalysatoren eine wichtige Rolle und obwohl diese noch nicht die Leistungsdichten von Pt-basierten Katalysatoren erreichen, konnten in den letzten Jahren große Fortschritte hinsichtlich Aktivität und Stabilität erzielt werden. Es zeigt sich jedoch, dass Aktivität und Stabilität sich gegenläufig zueinander verhalten und zukünftige Forschung dringend neue Stabilisierungsstrategien entwickeln muss. Als mögliche Degradationsursachen werden das Herauslösen von Metallbestandteilen aus dem Katalysator, hohe Bildungsraten an Wasserstoffperoxid und damit verbundene Oxidationsprozesse sowie eine Korrosion des Kohlenstoffträgers genannt. Bei den aktivsten Katalysatoren dieser Gruppe, den Eisen-Stickstoff-Katalysatoren, kann es ausgehend davon zur Fentonreaktion und Zerstörung des Ionomers/der Membran kommen. Ein Ansatzpunkt, die Stabilität zu erhöhen, ist eine deutliche Reduktion der Nebenphasen bei gleichzeitiger Steigerung der Dichte der aktiven Zentren. Eine Schlüsselrolle spielt hierbei auch der verwendete Kohlenstoff, welcher eine hohe Oberfläche mit stabiler graphitischer Struktur kombinieren muss.

Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) wird hauptsächlich im portablen Bereich eingesetzt und erreicht Wirkungsgrade von 30-40 %. Ein Vorteil ist die einfache Handhabung und Transport des flüssigen Methanols, für den die vorhandene (Tank-)Infrastruktur genutzt werden kann. Obwohl die Leistungsfähigkeit von DMFC seit Jahren steigt, müssen die Haltbarkeit gesteigert und die Kosten reduziert werden. Insbesondere Elektroden-degradation führt zu erhöhten kinetischen Verlusten und zu Verlusten im Massentransportbereich. Der hohe Preis und die geringe Verfügbarkeit der genutzten (normalerweise edelmetallhaltigen) Katalysatoren sind Herausforderungen, welche dringend angegangen werden müssen. Die Lösungsstrategien ähneln jenen für PEM-FCs. Gerade für die DMFC sind edelmetallfreie Metall-Stickstoff-Katalysatoren von hohem Interesse, da diese deutlich geringere Empfindlichkeit gegenüber Kohlenstoffmonoxid und verschiedenen Alkoholen aufweisen.

Alkalische Niedertemperaturbrennstoffzelle

Alkalische Brennstoffzellen (AFCs) können traditionell in einer Kaliumhydroxidlösung oder mittels einer Polymerelektrolytmembran als Elektrolyt betrieben werden. Durch die höheren pH-Werte können in beiden Fällen auch nicht-edelmetallhaltige Materialien verwendet werden; sie erzielen allerdings noch nicht die geforderten Strom- und Leistungsdichten. Durch die in den letzten Jahren stetige Verbesserung der Membranmate-

rialien gewinnt die alkalische Anionenaustauschmembran-Brennstoffzelle (AEMFC) immer mehr an Bedeutung. Der Aufbau ist angelehnt an PEM-Brennstoffzellen. Statt einer sauren Membran werden alkalische Membranen verwendet. Dabei betreffen offene Fragestellungen insbesondere die Membranleitfähigkeit und -stabilität sowie das Wassermanagement und die Kohlenstoffdioxidtoleranz. Eine weitere Herausforderung liegt in der Identifizierung von nicht kritischen Katalysatormaterialien, welche die nötige Aktivität und Stabilität besitzen, um die Gesamtkosten zu senken.

Solid-Oxide-Brennstoffzelle

Die Hochtemperaturbrennstoffzelle (Festelektrolytzelle, Solid-oxide fuel cell, SOFC) ist seit Jahrzehnten untersucht und der Umkehrprozess der in Kap. 1.1 beschriebenen SOEC. Es werden die gleichen kostengünstigen keramischen Materialien und Nickel verwendet und es gibt tubulare und planare, elektrolyt- und anodengestützte Bauformen. SOFCs arbeiten ebenfalls bei einer relativ hohen Temperatur (600-1000°C), was sowohl Vorteile als auch Nachteile für den Einsatz mit sich bringt. Vorteile der SOFC sind der hohe Wirkungsgrad, die Toleranz gegenüber Brennstoffverunreinigungen und die Brennstoffflexibilität, so können prinzipiell auch Kohlenwasserstoffe als Brennstoff (Erdgas, Methanol) eingesetzt werden. Mit reversibel betriebenen SOEC/SOFC-Prozessen sind Strom-zu-Strom-Wirkungsgrade bis etwa 70 % möglich. Nachteile sind die fehlende Dynamik im Gegensatz zur PEM-FC, welche dynamische Anwendungen wie bspw. in Fahrzeugen mehr oder weniger ausschließt, und die Anfälligkeit der Keramiken gegenüber thermischen Spannungen sowie die anspruchsvolle Dichtungstechnik. Die SOFC scheint momentan ihren großflächigen industriellen Durchbruch zu erleben, zunächst im Bereich der dezentralen Kraftwerkstechnik und der Stromversorgung als Auxiliary Power Unit, aber auch das Interesse an der Entwicklung von SOFC-Systemen für mobile und portable Anwendungen steigt mittlerweile. Häufig werden SOFC-Systeme noch mit konventionellen Techniken wie Gasbrennern und -turbinen verknüpft, langfristig wahrscheinlich auch mit Batterietechnologien. Interessant ist auch die Kopplung mit Biomassevergasungsanlagen.

Schmelzkarbonatbrennstoffzelle

Schmelzkarbonatbrennstoffzellen (MCFC) erreichen, ähnlich wie SOFC, deutlich höhere Betriebstemperaturen und arbeiten zwischen 575 °C und 675 °C. Sie finden ihren Anwendungsbereich im stationären Betrieb oder in der industriellen Kraft-Wärmekopplung. Als Elektrolyt wird Lithium- und Kaliumcarbonat genutzt, als Katalysatoren können edelmetallfreie Katalysatoren verwendet werden,

um die Kosten zu senken. Durch die hohen Temperaturen in der Salzschmelze zählen Degradationsphänomene der Katalysatoren zu den größten Herausforderungen.

Forschungsbedarf

- » Die Forschungskonzepte zur deutlichen Reduzierung der Edelmetallmenge bzw. der kompletten Substitution des Edelmetalls müssen intensiv weiter verfolgt werden.
- » Es werden Forschungskonzepte zur gleichzeitigen Erhöhung der Stabilität und Aktivität gebraucht.
- » Für die SOFC sind Konzepte zur Reduktion der durch thermische Spannungen verursachten Materialalterung und eine Erhöhung der Dynamik notwendig.

1.4 Nutzung elektrischer Energie in chemischen Produktionsprozessen

Vision

- » Erneuerbare elektrische Energie wird zur Defossilisierung der chemischen Industrie genutzt.
- » Ein Portfolio an Technologien erlaubt es, spezifisch Produkte mit geringem CO₂-Fußabdruck in einer Kreislaufwirtschaft wirtschaftlich herzustellen.

Neben der in Kap. 1.1 dargestellten Wasserelektrolyse gibt es weitere Möglichkeiten der Nutzung von elektrischer Energie in der chemischen Industrie, z.B. für weitere Elektrolyse- oder Elektrosyntheseverfahren, zur Anregung von Plasmen oder zur elektrischen Beheizung. Diese Technologien könnten große Teile des derzeit durch fossile Brennstoffe gedeckten Energiebedarfs der chemischen Industrie durch nachhaltig produzierte elektrische Energie decken, Rohstoffe wiederverwenden und Kohlendioxidemissionen einsparen. Eine wichtige Grundvoraussetzung zur Realisierung möglicher Emissionseinsparungen ist die Verfügbarkeit von elektrischer Energie in i) ausreichender Menge und ii) einer Kostenstruktur, die eine Herstellung von Chemikalien und Brennstoffen zu kompetitiven Konditionen zulässt. Eine besondere Herausforderung, ist die Möglichkeit der Nutzung temporär anfallenden regenerativ erzeugten „Überschuss-Stromes“. Die hiermit verbundenen Herausforderungen sind insbesondere im Bereich der instationären Betriebsführung und der Speicherung

der erzeugten Chemikalien und Brennstoffe zu sehen und stellen somit wichtig Entwicklungsziele für die Applikation der Technologien dar. Für die typischerweise auf kontinuierlichen Betrieb ausgelegte Chemie- und Brennstoffproduktion stellen sich damit neue Anforderungen an Wärmeintegration und Logistik, vor allem aber an Katalysatoren mit hoher Toleranz für einen dynamischen Betrieb. Ein weiterer zentraler Faktor bei der Elektrifizierung der Chemie- und Brennstoffproduktion ist die Konversionseffizienz elektrischer in chemische oder andere Energieformen. Die Konversionseffizienz ist dort besonders niedrig, wo besonders hochenergetische Energieformen erzeugt werden (z. B. Plasma). Der Einsatz der derzeit knappen und vergleichsweise teuren erneuerbaren elektrischen Energie ist daher vor allem für hochwertige Produkte (wie beispielsweise die Herstellung von Acetylen auf Basis plasmagestützter Verfahren) geeignet. Eine breite Nutzung erneuerbarer elektrischer Energie für die Brennstoffproduktion erfordert eine Förderung und/oder Korrekturen in der Preisstruktur, wie beispielsweise durch die Bepreisung von Kohlendioxidemissionen bzw. eines „Green Premium“ für aus nicht fossilen Ressourcen basierenden Produkten. Katalysatoren sind einerseits ein Schlüssel für die Wirtschaftlichkeit dieser neuen Verfahren, andererseits werden durch den alternativen Energieeintrag neue Anforderungen an die verwendeten Katalysatoren gestellt.

Ko-Elektrolyse von CO₂ und Wasser

Die Ko-Elektrolyse von Wasser und kathodisch zuge-mischtem CO₂ ist eine vielversprechende, wenn auch sehr herausfordernde Variante der gewöhnlichen Wasserelektrolyse und der Nutzung von Elektrizität in der chemischen Industrie. Statt reinem Wasserstoff können hier abhängig von Katalysatorsystem, Elektrodenkonfiguration oder Betriebsbedingungen eine Vielzahl an unterschiedlichen kohlenstoffbasierten Brennstoffen oder deren Vorstufen erhalten werden. Ausgehend von CO/H₂-Mischungen mit kontrollierbarer Zusammensetzung von reinem Wasserstoff über Synthesegas bis zu reinem CO lassen sich Mischungen aus Methan, Ethan, Ethylen und Propylen sowie Produktströme verschiedener Oxygenate wie Ethanol, n-Propanol, Allylalkohol, oder Acetaldehyd herstellen. Als wichtiger Vorteil gilt eine mögliche Intensivierung der Prozesskette hin zu synthetischen Brennstoffen, was wichtige Effizienzvorteile im Vergleich zur Prozesskette über die konventionelle Wasserelektrolyse bieten kann. Eine große Herausforderung besteht in der Entwicklung von selektiven Kathodenkatalysatoren zur Steuerung der konkurrierenden Reaktionswege und damit der Produktselektivität sowie der Steigerung der Energieeffizienz durch

Verringerung der Überspannungen. Auch das Design der Anode und eines geeigneten Elektrolytsystems sowie einer leistungsfähigen Anionenaustauschmembran stellt Forschung und Entwicklung noch vor große Aufgaben. Aktuelle Entwicklungsarbeiten untersuchen sowohl das konventionelle Gas-Diffusions-Elektroden-Design mit Katholyt als auch das asymmetrische zero-gap, katalysatorbeschichtete Membrankonzept (Halb-MEA-Konfiguration), welches ohne Flüssigkatholyt auszukommen versucht. Probleme wie der CO_2 -Crossover, pH-Wert-Gradienten sowie das Aussalzen von Carbonaten an der Kathode müssen gelöst werden. Vielversprechend sind neue Arbeiten, die darauf abzielen, die elektrodialytische CO_2 -Abtrennung direkt mit der Ko-Elektrolyse zu vereinen und so die Direkte-Luft-Absorption (Direct Air Capture, DAC) von CO_2 sowie dessen Umwandlung in Brennstoffe in einem kombinierten elektrochemischen Schritt zu realisieren.

Elektrobiosynthese

In der Elektrobiosynthese werden elektrochemische und mikrobielle Katalyse miteinander kombiniert. Diese Verknüpfung kann durch eine sequentielle Durchführung der einzelnen Katalyseschritte entweder in-situ, d.h. im selben Reaktionsmedium und zur gleichen Zeit, oder räumlich und zeitlich getrennt erfolgen. Eine besondere Rolle spielt die Bioelektrokatalyse, da hier Enzyme oder vorzugsweise Mikroorganismen bzw. mikrobielle Gemeinschaften sowohl biologische als auch elektrochemische Katalysatoren darstellen. Alle genannten Formen der Elektrobiosynthese ermöglichen die Nutzung eines breiten Portfolios an Ausgangsstoffen von CO_2 bis hin zu Biomasse und Abfallströmen, welche durch rein (abiotische) Katalysatoren nicht zugänglich sind. Perspektivisch ist die Erschließung eines ebenso vielfältigen Produktspektrums von Kraftstoffen bis hin zu Feinchemikalien möglich. Damit kann die Elektrobiosynthese als Baustein von Elektrobioraffinerien einen essentiellen Beitrag für die Sektoren-Kopplung liefern.

Neben der Erweiterung des Portfolios an möglichen Produkten sind die Entwicklung von Demonstratoren in einer anwendungsnahen Umgebung sowie die Analyse und Bewertung von Prozessen wichtige Schritte, um den Sprung in die Anwendung zu ermöglichen. Hierzu ist ein besseres Verständnis von Katalysatoren, bspw. von Elektrokatalysatoren in einer „biologisch kompatiblen“ Anwendungsumgebung oder von Katalysatoren bei wechselnden Lasten, notwendig. Außerdem müssen Prozesskonzepte und vor allem Reaktoren und Infrastruktur entwickelt werden, die sowohl den Anforderungen der Elektrokatalyse als auch der Biokatalyse

genügen und gleichzeitig in ein industrielles Umfeld integriert werden können. Fragestellungen betreffen einerseits die Prozessintegration und damit verbundenen -Steuerung und -regelung, aber auch die Materialbeständigkeit und Ressourceneffizienz. Für die kombinierte elektrochemische-mikrobielle Katalyse ist vor allem eine Optimierung des Gesamtprozesses (und nicht die Optimierung der individuellen Schritte) notwendig. Beispielsweise sind die mikrobielle Herstellung von organischen Säuren und die elektrochemische Konversion organischer Säuren zu Alkanen individuell Stand der Forschung, aber deren effektive Kombination bedarf noch deutlicher Entwicklungsarbeit. Dies gilt ebenso für die elektrokatalytische Synthese auf Basis von CO_2 und die biokatalytische Veredlung der entstehenden Produkte (siehe auch Kap. 1.5). Für die Bioelektrokatalysatoren ist eine deutliche Erweiterung des Syntesepotentials im Bezug auf das mögliche Produktportfolio hin zu hochwertigen Chemikalien sowie die Entwicklung von Prozessen für Rein- und Mischkulturen notwendig.

Plasma

Eine Form der direkten Nutzung elektrischer Energie ist die Erzeugung eines Plasmas, welches zur Aktivierung chemischer Reaktionen genutzt werden kann. Plasmen werden bereits heute zur Herstellung bestimmter Chemikalien industriell eingesetzt. Prominente Beispiele sind die Herstellung von Acetylen im Lichtbogen über thermisches Plasma und die Herstellung von Ozon mit nicht-thermischen Plasmaformen. Weitere Anwendungsgebiete von Plasmaverfahren sind die Herstellung von

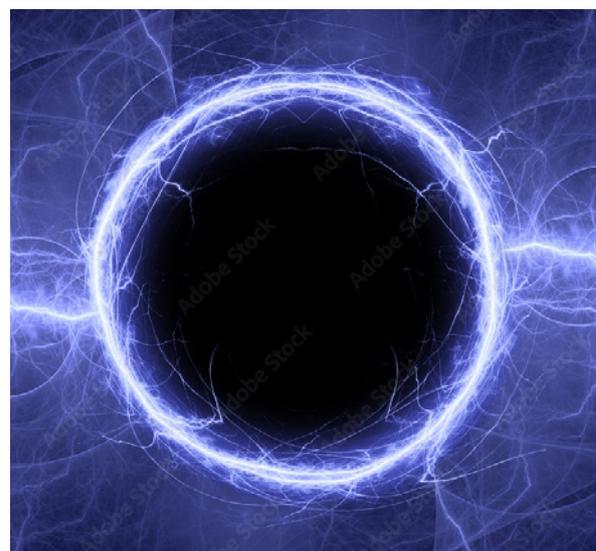


Abbildung 6: Das Leuchten eines Blitzes wird durch das gebildete Plasma verursacht. Ein mit elektrischer Energie erzeugtes Plasma stellt eine mögliche zukünftige Form der Aktivierung chemischer Reaktionen dar. (© Adobe Stock / Martin Capek)

Funktionsmaterialien wie Beschichtungen und Pigmenten sowie die Nutzung von thermischen Plasmaformen zum Recycling wertvoller Metalle.

Im Gegensatz zu diesen nicht-katalysierten Plasmaverfahren ist die Plasmakatalyse ein junges Forschungsgebiet, das die Aktivierung über thermisches oder nicht-thermisches Plasma mit Ansätzen aus dem Bereich der Katalyse kombiniert. Dabei kann der Katalysator dem Plasma nachgeschaltet (bei z.B. Lichtbogen- oder Mikrowellenplasmen) oder in die Entladungszone integriert werden (bei z.B. Barriereentladungsplasmen). Während im ersten Fall langlebige Intermediate und die hohe Temperatur für die Katalyse genutzt werden, werden im zweiten Falle auch kurzlebige Intermediate katalytisch umgesetzt. In beiden Fällen kann der Katalysator neben der Steigerung der Energieeffizienz auch die Rohstoffeffizienz durch Selektivitätslenkung steigern.

Neben den grundlagen-orientierten Forschungsfragen der Identifizierung von physikalischen und chemischen Effekten des Katalysators sowie der kooperativen Wirkung von Plasma und Katalyse, sind darüber hinaus gehende Bemühungen zur Entwicklung optimierter Reaktoren und Aktivmassen von Interesse. Eine der Herausforderungen im Hinblick auf die industrielle Anwendung ist der hohe spezifische Energiebedarf zur Erzeugung thermischer oder nicht-thermischer Plasmaformen. Dieser wirkt negativ auf die Gesamteffizienz jedes Verfahrens und die damit verbundene Kostenstruktur der hergestellten Chemikalien oder Brennstoffe. Der hohe Energiebedarf kann durch hohe Konversionseffizienz adressiert werden. Hier ergeben sich zwei Forschungsrichtungen, zum einen das Reaktordesign und die Reaktionsführung als Effizienzfaktor, zum anderen hohe Zielproduktselektivitäten, die über einen Katalysatoreinsatz adressiert werden können.

Elektrische Beheizung

Eine weitere Möglichkeit der Nutzung elektrischer Energie liegt in der Bereitstellung von Reaktionswärme für endotherme Reaktionen über induktive Verfahren oder Widerstandsbeheizung. Vorteilhaft ist dabei, dass elektrische Energie mit hohen Wirkungsgraden in Wärme umgewandelt werden kann. Bei der Verwendung elektrischer Energie zur Heizung von Katalysatorbetten gibt es unterschiedliche Ansätze zur Intensivierung des elektrischen Wärmeeintrags: Einerseits kann die Reaktorwand direkt elektrisch kontaktiert und als Heizer verwendet werden. Dies ist für einen Reihe von Anwendungen ein pragmatischer Ansatz zur thermischen Einkopplung elektrischer Energie. Allerdings sind die Isolation des

Reaktors gegenüber der Reaktorperipherie und die Vermeidung von Kurzschlüssen bei Reaktoren und Anlagen aus Metall technisch aufwändig. Ein ebenfalls vielversprechendes Konzept ist der Wärmeeintrag durch direkte Nutzung des Katalysatorbettes als Ohmsches Element und Widerstandsheizung. Gerade bei dynamischer Betriebsweise kann das vorteilhaft sein, da durch die direkte Heizung die thermische Masse, die beheizt werden muss, vermindert wird, denn der umgebende Reaktormantel muss nicht erst aufgeheizt werden. Die Herausforderungen liegen insbesondere in der ausreichenden elektrischen Leitfähigkeit des Katalysatorbettes und der Vermeidung von Kurzschlüssen. Ebenfalls wichtig ist die Vermeidung von lokalen Temperaturspitzen; besonders aussichtsreich erscheinen hier durchgängig strukturierte Katalysatorbetten auf Basis von Monolithen oder Schäumen. Gerade die Nutzung von im 3D Druck hergestellten strukturierten und direkt beheizbaren Katalysatorbetten birgt aus derzeitiger Sicht bisher ungenutzte Potentiale. Eine dritte Methode zur Einbringung von elektrischer Energie als Wärme besteht in der dielektrischen Erwärmung. Dabei werden hochfrequente elektromagnetische Wellen im Mikrowellen- (GHz, Wellenlänge im Zentimeterbereich) oder im Radiowellenbereich (MHz, Wellenlänge im Meterbereich) in einen Feststoff eingekoppelt und dort direkt in Wärme umgewandelt. Die dielektrische Erwärmung ergänzt die beiden vorgenannten Methoden dahingehend, dass auch elektrisch nicht leitfähige Materialien und Schüttbetten homogen und ‚von Innen heraus‘ erhitzt werden können. Während die Mikrowellenerwärmung feuchter Materialien schon lange Stand der Technik ist, ist die Radiowellenerwärmung weniger gebräuchlich, besitzt jedoch den Vorteil einer hohen Eindringtiefe (im Bereich von Metern) in Materialien beliebiger Feuchte. Mit beiden Methoden können hohe Gesamtwirkungsgrade (>80%) für die Umwandlung und Einbringung von elektrischer Energie in Form von Wärme erreicht werden.

Forschungsbedarf

- » Ein breites Portfolio an Katalysatoren, Methoden und Verfahrenskonzepten zur Nutzung elektrischer Energie muss entwickelt werden, um der breiten Produktpalette der chemischen Wertschöpfung gerecht zu werden.
- » Die neuen Verfahren benötigen Katalysatoren und/oder die Kombination verschiedener Arten von Katalysatoren, welche die vergleichsweise teure elektrische Energie effizient zur Synthese hochpreisiger Chemikalien nutzen.

1.5 Biotechnologische und photoelektrochemische Verfahren

Vision

- » Die solare Stromerzeugung und Wasserelektrolyse können in einem Bauteil effizient vereinigt werden.
- » In den Bereichen Biophotolyse und Biophotovoltaik wird die natürliche Photosynthese von Cyanobakterien genutzt, um mit Effizienzen bis 20% direkt H_2 zu produzieren.
- » Der CO_2 -Fußabdruck, der Ressourcenbedarf und die Kosten biotechnologischer Prozesse werden minimiert.
- » Wasserstoff kann wirtschaftlich in einem Schritt direkt aus Wasser und nur mittels Sonnenenergie gewonnen werden

Welche Bedeutung disruptive Technologien im dynamischen Feld der Energie- und Wasserstofftechnologie spielen können, hat man in der Vergangenheit besonders deutlich bei Innovationen in Biotechnologie und Photovoltaik gesehen, die einen sprunghaften Ausbau der Biogaskapazität und solaren Stromproduktion hervorgerufen haben.

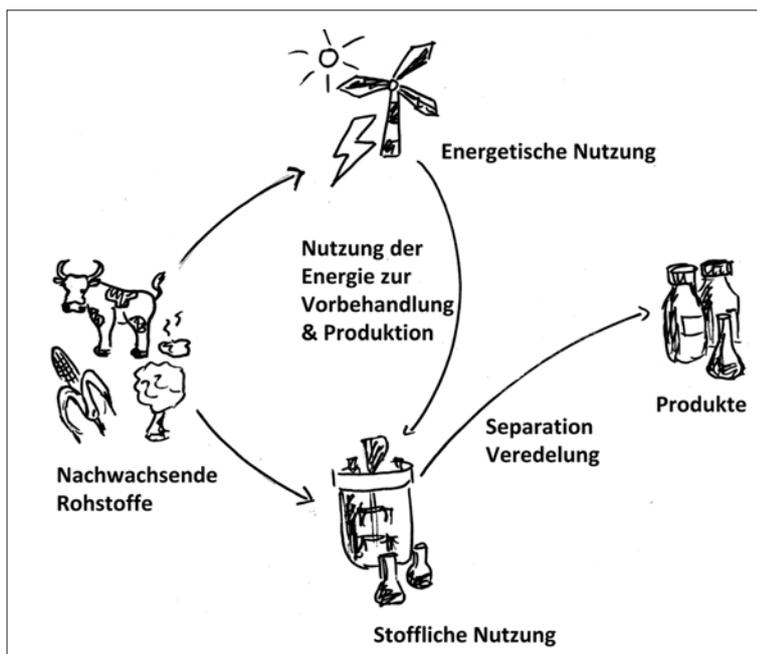


Abbildung 7: Vereinfachte Prinzipskizze des Konzepts der Elektrobioraffinerie: Synergien können durch Verknüpfung von mikrobieller und elektrochemischer Stoffumwandlung in verschiedenen Stufen erzeugt werden. (© DECHEMA/F. Enzmann)

Biotechnologische Nutzung der Solarenergie

Effiziente biokatalytische Prozesse zur Herstellung von Wasserstoff aus Wasser basieren auf dem natürlichen Photosyntheseapparat von Cyanobakterien. Deren maximaler theoretischer Wirkungsgrad liegt bei ca. 20 % für die Umwandlung der Lichtenergie in H_2 direkt am Photosystem II unter Umgehung der Biomasseproduktion. Solche Verfahren fallen unter die industrielle (weiße) Biotechnologie, deshalb spricht man auch von „weißem Wasserstoff“.

Wasserstoff wird entweder von Hydrogenasen gebildet, die Elektronen direkt aus der Primärreaktion der Photosynthese freisetzen (Biophotolyse), oder indirekt z. B. an einer Kathode nach einer anodischen Oxidation von Komponenten der primären photosynthetischen Elektronentransportkette (Biophotovoltaik). Die biotechnologische Nutzung der Solarenergie zur direkten Wasserstoffbildung zielt auf dezentrale Herstellungsprozesse mit einer Jahresproduktivität von 0,5 - 1 Tonne H_2 pro Anlage, einer minimal erforderlichen Logistik für Lagerung/Transport und einer Vor-Ort-Nutzung des Wasserstoffs, z. B. via Brennstoffzellen für Wärme oder Elektrizität.

Die Umsatzzahlen und maximalen Effizienzen der beteiligten Enzymkaskaden erlauben die Maximierung der Raumzeitausbeute für Wasserstoff bei Biokatalysator- (Biomasse-) dichten von ca. 20 g Trockengewicht / Liter Reaktionsvolumen. Um Lichtlimitationen zu vermeiden,

muss die Oberfläche unter Beibehaltung hoher Katalysatorkonzentrationen maximiert werden, z. B. in Mikrokapillaren mit immobilisierten Biokatalysatoren in Form von Biofilmen an der inneren Kapillaroberfläche. Dies ermöglicht zusätzlich eine kontinuierliche Reaktionsführung.

Die Biophotolyse liefert als Produkt eine Mischung aus Sauerstoff und Wasserstoff. Eine schnelle und effiziente Abtrennung von Sauerstoff ist essentiell, da Hydrogenasen sauerstoffsensitiv sind und ein O_2/H_2 -Gemisch ein Sicherheitsrisiko darstellt. Die Notwendigkeit geschlossener Redoxbilanzen bei kontinuierlicher Wasserstoffbildung erfordert deshalb im Reaktionsgleichgewicht physikalische Trennverfahren von H_2 und O_2 . Das Knallgasproblem wird bei der Biophotovoltaik durch die räumliche Trennung der H_2 -Bildung (Kathode) und der O_2 -Bildung (am Biokatalysator, der Cyanobakterienzelle)

vermieden. Ein Vorteil der Biophotovoltaik ist die Möglichkeit der Wasserstoffbildung bei Nacht aus zellulären Speicherstoffen (mit entsprechend niedrigerer Effizienz). Anstehende Herausforderungen sind die Erhöhung der Stabilität der Biokatalysatoren, die Steigerung der Effizienz hin zur maximalen Obergrenze von ca. 20 % bei kontinuierlicher Reaktionsführung (Stabilisierung der H_2 -Bildungsrate), die Skalierung des Prozesses unter Beibehaltung der Vorteile großer Oberflächen- zu Volumenverhältnisse (Mikroreaktionstechnik), die Kopplung einer möglichst kurzfristigen H_2 -Speicherung mit einer lokalen Nutzung sowie eine Reaktionsführung unter realen Freilandbedingungen.

Photoelektrochemische Nutzung der Sonnenenergie

Die Umwandlung von Sonnenenergie mittels Photovoltaik in Strom ist Stand der Technik. Für die Speicherung in chemischen Energieträgern bietet sie weitere Möglichkeiten: Neben der elektrokatalytischen Umwandlung der Ausgangsstoffe, die im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, kann Sonnenlicht auch direkt zur Synthese von Substanzen mit höherem Energiegehalt genutzt werden. Dies kann in photokatalytischen und photoelektrochemischen Prozessen über die Photoanregung von Ladungsträgern in Halbleitern oder molekularen Photoabsorbieren passieren oder durch die Nutzung des Sonnenlichts zur Erzeugung hoher Temperaturen (Solarthermie). In beiden Reaktionsführungen ist es das Ziel, Reaktionen zu ermöglichen, die bei Umgebungsbedingungen endergon sind, denn nur dann wird die Energie des Sonnenlichts in den erzeugten Produkten gespeichert. Derartige „uphill“-Reaktionen werden gern als „künstliche Photosynthese“ (engl. „artificial photosynthesis“) bezeichnet. Wichtige Beispiele dafür sind die Spaltung von Wasser in grünen Wasserstoff und Sauerstoff sowie Hydrier- oder Spaltreaktionen des Kohlenstoffdioxids. Im letzteren Fall kann das mengenmäßig wichtigste Treibhausgas in die chemische Produktion rückgeführt werden. Neueste Studien beschäftigen sich auch mit der direkten Reduktion von Luftstickstoff zu Ammoniak mit dem Ziel, den energie- und rohstoffintensiven Haber-Bosch-Prozess durch eine dezentrale und nachhaltige Alternative zu ersetzen. In solarthermochemischen Prozessen wird konzentrierte Solarenergie verwendet, um einen Redox-Zyklus über nichtstöchiometrische Oxide (CeO_2 , Er_2O_3 , $LaAlO_3$ - δ) zu realisieren. Die partielle Reduktion des Metalloxids unter Inertgas und die Oxidation in Anwesenheit von H_2O und CO_2 sind die Schlüsselschritte zur Erzeugung von Synthesegas.

Auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass eine industrielle Implementierung photokatalytischer, photoelektrochemischer und solarthermischer Prozesse grundlegende Umstrukturierungen in der Produktionskette bedingen würde. So müsste man den Lichteintrag auf große Flächen – oder auf kleine Flächen in konzentrierter Form – ermöglichen. Des Weiteren werden photonengetriebene Reaktionen oft in der flüssigen Phase durchgeführt.

Bisher konnten in keiner der oben genannten Reaktionsführungen Ausbeuten erhalten werden, die industriell relevant sind. Dies ist eine der größten Herausforderungen in diesem Forschungsfeld. Um signifikante Verbesserungen zu erreichen, müssen diverse Hürden genommen werden. Dazu zählen zum Beispiel die Erzeugung und Handhabung großer Stromdichten in der Photoelektrochemie sowie die effiziente Trennung der Ladungsträger in partikelbasierten Photokatalysatorsystemen. Außerdem muss ein möglichst großer Wellenlängenbereich des Sonnenlichts absorbiert werden, um ausreichend Ladungsträger zu erzeugen. Die Verbesserung der Ladungstrennung ist insbesondere in der partikelbasierten Photokatalyse eine Herausforderung, da kein äußeres elektrisches Feld zu Trennung angelegt werden kann. Hier müssen Forschungskonzepte wie zum Beispiel die Facettierung der Halbleiter-Partikel und das selektive Anbringen von Co-Katalysatoren stärker erforscht werden. Maßgeschneiderte Halbleiter-Katalysator-Komposite oder Bauelemente, die auf Basis eines Grundlagenverständnisses der Grenzflächenenergetik entworfen wurden, können zu deutlich verbesserter Ladungsträgertrennung und damit höheren Solar-zu-Produkt-Effizienzen führen. Neben der Aktivität ist auch die Stabilität der Halbleiter-Katalysator-Kompositensysteme sowie die Verfügbarkeit der eingesetzten Elemente von besonderer Bedeutung für eine spätere großskalige Nutzung in der chemischen Energiekonversion und -speicherung.

Die Entwicklung neuartiger Metalloxide mit dem Ziel einer verbesserten solarthermischen Synthesegaserzeugung unter stationärer Energiezufuhr ist nach wie vor Forschungsschwerpunkt. Ihre Effizienz/Stabilität unter intermittierender Energiezufuhr und die Integration mit nachgeschalteten Prozessen sind jedoch noch nicht bewertet worden. Die zukünftige Forschung muss sich daher mit dem fundamentalen Verständnis der Parameter befassen, die eine dynamische Integration der thermischen H_2O - CO_2 -Ko-Abspaltung mit den nachgeschalteten Synthesegas-Umwandlungsprozessen ermöglichen und eine Verbesserung in der Effizienz und Lebensdauer der Materialien erzielen.

Forschungsbedarf

- » Für die dezentrale Produktion müssen skalierbare Verfahren der Biophotolyse und Biophotovoltaik entwickelt werden.
- » In kontinuierlichen, dezentralisierten Prozessen muss die H₂-Produktion stabilisiert werden und die Licht-zu-H₂-Effizienz auf 10% erhöht werden.
- » Forschungsansätze zur Erhöhung der Solar-zu-Produkt-Effizienzen in der Photokatalyse & Photoelektrochemie durch verbesserte Katalysator-Halbleiter-Komposite sind intensiv zu verfolgen.
- » Die Forschung für stabile und energetisch sowie strukturell optimierte Anbindung von effizienten Elektrokatalysatoren an Halbleiterphotoabsorber ist zu intensivieren.
- » Die Forschung bzgl. der Skalierbarkeit der eingesetzten Materialien und Produktionsschritte sowie die Reduzierung oder Substitution von Edelmetallanteilen ist voranzutreiben.



© Pixabay / anncapictures

2 Von fossilen Rohstoffen zu einem Kreislauf von Kohlenstoffressourcen



Die Leitlinien einer nachhaltigen Entwicklung erfordern einen Umbau der heute linearen chemischen Industrie mit dem Ziel geschlossener Kohlenstoffkreisläufe. Dabei kann erneuerbare Energie als Energie-/ Heizquelle und zur Bereitstellung chemischer Redoxäquivalente z.B. in Form von Wasserstoff oder Elektronen genutzt werden. Katalysatoren sind wesentlich, um angesichts stofflich variierender Ressourcen selektive chemo-, bio- oder auch elektrokatalytische Reaktionen zu ermöglichen. Als Kohlenstoffquellen müssen fossile Rohstoffe in einer Übergangsphase so kohlenstoffeffizient wie möglich genutzt und konsequent durch erneuerbare Kohlenstoffquellen wie CO_2 und Biomasse sowie Recyclingströmen, z.B. in Form von Recyclingströmen auf Basis von Kunststoffen, ersetzt werden. Katalysatoren ermöglichen es, die in Funktionalität und Reaktivität sehr diversen Rohstoffe selektiv umzuwandeln und effiziente Wertschöpfungsketten zu entwickeln, die sich an den Bedürfnissen einer Kreislaufwirtschaft orientieren. Katalysatoren sind auch das Schlüsselement, um energieeffiziente Kohlenstoffkreisläufe zu realisieren. Insbesondere chemische Energiespeichermoleküle, die Transport und Lagerung erneuerbarer Energie erlauben, werden als Zwischenprodukte in chemischen Wertschöpfungsketten an Bedeutung gewinnen und die Kopplung von Chemie- und Energiesektor stärken. Kapitel 2 adressiert im Folgenden die Anforderungen an Katalysatoren und katalytische Verfahren zur Herstellung von Basischemikalien entsprechend dem Leitbild der Kreislaufwirtschaft und ausgehend von der dargestellten Diversifizierung der Rohstoffbasis.

2.1 Das Leitbild der Katalyse im Kontext der Kreislaufwirtschaft

Vision

- » Erneuerbare Energie dient als Quelle chemischer Redoxäquivalente, z.B. in Form von Wasserstoff, und zur Energiebereitstellung für katalytische Prozesse.
- » Katalytische Verfahren ermöglichen es, chemische Funktionalität und Oxidationsstufen von Kohlenstoffen in Stoffkreisläufen zu erhalten.
- » Erneuerbare Kohlenstoffquellen werden genutzt (z.B. biogene Reststoffströme, CO₂ etc.) und eine maximale Kohlenstoffeffizienz/Atomeffizienz von Wertschöpfungsketten wird realisiert.
- » Die Energieeffizienz katalytischer Verfahren wird maximiert.
- » Katalysatoren ermöglichen eine dynamische Gestaltung chemischer Umwandlungsverfahren.

Die Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie sind heute linear; ausgehend von vorwiegend fossilen Rohstoffen werden über eine begrenzte Zahl von Schlüsselintermediaten Produkte erzeugt, genutzt und danach „entsorgt“. Nachhaltigkeit war in der Vergangenheit meist auf die Sorge um die Verfügbarkeit, Sicherheitsaspekte im Umgang und die direkte Auswirkung auf die Umgebung (Emission, Immision, Toxizität, etc.) beschränkt. Erst die Erkenntnis, dass diese Linearität auch zu einer Akkumulation von Treibhausgasen führt und dies Klima und damit die allgemeinen Lebensbedingungen verändert, hat die Sicht auf lineare Wertschöpfungsketten verändert. Zirkulär angelegte Wertschöpfungsketten und eine insbesondere auf den Kohlenstoff bezogene energieeffiziente Kreislaufwirtschaft stehen daher als Ziele im Mittelpunkt.

Die in allen chemischen Verfahren zentralen katalytischen Prozesse sind der Schlüssel für die schrittweise Transformation zu einer Kreislaufwirtschaft. Er verlangt nichts weniger als den konsequenten Umbau existierender Wertschöpfungsketten (Agenda 2030 UN³). Neben einer oft unüberschaubaren Menge spezifischer technischer Probleme in dieser Umgestaltung stellt sich die zentrale Frage nach der Größe der Kreisläufe. In den Extremen kann Kreislauf als Wiederverwertung innerhalb einer Produktgruppe (z.B. Polymere) oder als

Kohlenstoffkreislauf (vom Funktionsmolekül zu CO₂ und zurück) gesehen werden. Da jedoch Strategien nicht nur eine technische, sondern auch systemische und soziale Aspekte berücksichtigen müssen, ist für die Katalyse die Entwicklung alternativer, CO₂-Akkumulierung minimierender Routen zu chemischen Wertstoffen ein kategorischer Imperativ. Es ist ebenso ein kategorischer Imperativ, die bei diesen Umwandlungen benötigte Energie aus erneuerbaren Quellen zu gewinnen.

Themengebiete von hoher Relevanz sind der Einsatz von erneuerbaren oder wiederverwendeten Rohstoffen in Form von Biomasse, gebrauchten chemischer Wertstoffe (z.B. Kunststoffen) und von CO₂. Besondere Bedeutung hat dabei der Polymersektor, der etwa 90% der Gesamtproduktionsmenge aller Chemikalien (auf Kohlenstoffbasis) ausmacht. Im Gegensatz zu Spezialchemikalien gelangen Polymere bis zum Endverbraucher und werden (weltweit) noch immer in ihrer Mehrheit deponiert oder unkontrolliert dispergiert. Neue Verfahren, die Polymere am Ende des Lebenszyklus als Rohstoff nutzbar machen, können diese Herausforderung im Sinne der Zirkularität adressieren.

Angesichts der Größe dieses Umbaus der Wirtschaft und der stark diversifizierten Rohstoffbasis müssen Änderungen kompatibel sein, d.h., chemische Wertschöpfungsketten sollten weitgehend erhalten und nur schrittweise umgebaut werden. Deshalb sind neue katalytische Verfahren unerlässlich, um die etablierten Schlüsselintermediate („Drop-In“ Verfahren) mit geringem CO₂-Fußabdruck weiterhin bereitzustellen.

Während „Drop-In-Verfahren“ einen schrittweisen Übergang in eine neue Ökonomie ermöglichen, sind neue katalytische Prozesse unerlässlich, um einen kohlenstoff- und energieeffizienten Zugang zu neuen Zwischenprodukten zu ermöglichen. Die veränderte und diversifizierte Rohstoffbasis, z.B. CO₂ oder Biomasse, verlangt auch eine Flexibilisierung in Hinblick auf eine gemeinsame Verarbeitung verschiedener Rohstoffquellen. Nachhaltige und sowohl technisch als auch wirtschaftlich tragfähige Prozesse verlangen Katalysatoren, die in der Lage sind, diese Umsetzungen selektiv, sowie atom- und energieeffizient und ggf. sogar bei fluktuierender Bereitstellung erneuerbarer Energie, zu ermöglichen.

Alles zusammen bedeutet, dass ein Baukasten katalytischer Prozesse entwickelt und schrittweise in der Produktion zum Einsatz kommen muss. Da gleichzeitig

³ <https://unric.org/de/17ziele>

der Energieeintrag für die chemischen Prozesse aus erneuerbarer Energie gewonnen werden soll, wird es in der Übergangszeit zu einer Vielzahl von Formen des Energieeintrags bei zugleich deutlicher Diversifizierung der Einsatzstoffe kommen. Es soll an dieser Stelle betont werden, dass dieser Übergang sich über mindestens einen Zeitraum von 30 - 50 Jahren erstrecken wird.

Die derzeit genutzten fossilen Kohlenstoffquellen sind vorwiegend Kohle, Erdöl, und Erdgas und in steigendem Ausmaß biogene Rohstoffe. Alle Rohstoffe sind global verfügbar, lokale Vorkommen führen aber zu starken Preisunterschieden und damit zu präferenzierter Nutzung (z.B.: China: Kohle, USA: Shale-Gas). Fossile Kohlenstoffressourcen sind in ausreichendem Ausmaß für mehrere 100 Jahre verfügbar, ihre unlimitierte Nutzung mit etablierten Technologien wird allerdings nicht zu einer Reduktion der Treibhausgasemissionen führen.

Es ist wichtig, in der Konzeption einer zirkulären Wirtschaft Sektoren der chemischen Industrie und der Energiewirtschaft zu vernetzen („Sektorkopplung“), also in einem gemeinsamen, übergreifenden Ansatz zu optimieren. Die Speicherung der aus erneuerbaren Quellen gewonnenen Energie in chemischen Verbindungen verlangen die energetische und stoffliche Kopplung von Industriesegmenten. Dadurch entstehen neue Potentiale, aber potenziell auch temporäre Engpässe. Beispiele sind die geringe räumliche Dichte der Energieerzeugung und die zeitliche Fluktuation der Energiegewinnung sowie die verglichen mit fossilen Kohlenstoffquellen alternative Dynamik der Verfügbarkeit biogener Rohstoffe.

Schnell umsetzbare Übergangstechnologien, sind von besonderer Bedeutung für die rasche Reduktion klimarelevanter Emissionen. Diese müssen einen signifikanten Vorteil gegenüber existierenden Technologien in Bezug auf Energieeffizienz und spezifischen CO₂-Emissionen haben. Solche Übergangstechnologien sind noch nicht komplett klimaneutral und werden partiell auf fossilen Rohstoffen beruhen. Der Ansatz ist besonders interessant, wenn vorhandene Infrastruktur genutzt werden kann. Beispiele für solche Technologien sind die Herstellung und Nutzung von Wasserstoff basierend auf Methanpyrolyse mit Kohlenstoffabscheidung (türkiser Wasserstoff), Bioethanol der ersten Generation oder Methoden zur Sorption von CO₂ aus Abgasen (Carbon Capture and Sequestration). Idealerweise wird mit dem letztgenannten Ansatz bereits in signifikanter Menge CO₂ zu chemischen Zwischenprodukten umgesetzt (CCU, „carbon capture and use“).

2.2 Katalysatoren für eine kohlenstoffeffiziente Nutzung fossile Ressourcen

Vision

- » Fossile Rohstoffe werden in Übergangstechnologien mittels leistungsstarker Katalysatoren und katalytischer Verfahren kohlenstoffeffizient genutzt.
- » Katalytische Umwandlungen erfolgen unter Einsatz von grünem Wasserstoff und erneuerbarer Energie.
- » Katalysatoren ermöglichen den schrittweisen Umbau von petrochemischen und Raffinerieverfahren durch (1) zunehmenden Einsatz erneuerbarer Kohlenstoffquellen in etablierten Verfahren und (2) den Einsatz alternativer Konversionsverfahren erneuerbarer Rohstoffe in der Raffinerie und der Petrochemie.
- » Endotherme und exotherme katalytische Prozesse werden gekoppelt mit dem Ziel hoher Energieeffizienz.

Rohöl (und in geringerem Ausmaß) Erdgas sind bisher die bevorzugten Ausgangsstoffe in Petrochemie und Erdölindustrie, um kohlenstoffhaltige Wertstoffe zu synthetisieren. Anlagen zur Konversion dieser Rohstoffe sind weltweit ebenso vorhanden wie hocheffiziente Logistik- und Verteilungsnetzwerke. Die Verarbeitung in Raffinerien ist im Hinblick auf Energie und stoffliche Nutzung des Rohöls weitgehend optimiert. Das Ziel einer typischen komplexen Raffinerie ist es, die Größe der kohlenstoffhaltigen Moleküle auf ein bestimmtes Produktspektrum zu verteilen und ein H/C-Verhältnis von etwa 2 einzustellen. Dieses Ziel wird durch eine Umverteilung von Wasserstoff zwischen Molekülen („hydrogen addition“) und durch Eliminieren von Kohlenstoff („carbon rejection“) erreicht. Der aus dem Rohöl eliminierte Kohlenstoff wird verbrannt und die Wärme genutzt. Raffinerien haben durch die vielseitigen Anlagen das Potential, zu einem wichtigen Teil des Umbaus zu werden. Drei Aspekte sind dabei wesentlich:

- 1 es wird keine fossile Energie für die Wandlungsprozesse genutzt (Ersatz durch Elektrifizierung auf Basis regenerativer Energie),
- 2 „grünen Wasserstoff“ wird für die Erhöhung des H/C-Verhältnisses verwendet und
- 3 Kohlenstoff wird maximal erhalten.

So moderat diese Änderungen klingen, sie erfordern eine radikale Umgestaltung der katalytischen Verfahren der Raffinerie. So muss die Eliminierung von Kohlenstoff (und dessen Oxidation) in Verfahren wie dem katalytischen Spalten (Fluid Catalytic Cracking) durch Addition von Wasserstoff (Hydrocracking mit angepassten Katalysatoren) ersetzt werden. Das Potential, die spezifischen CO₂-Emissionen der Produkte zu reduzieren, ist signifikant.

Raffinerien können zudem in Verbindung mit grünem Wasserstoff zu zentralen Knotenpunkten in zukünftigen Kohlenstoffkreisläufen werden. Die Möglichkeit, schrittweise rückgeführte Kohlenstoffströme zu verwenden, ist im Prinzip nur durch die (energetischen) Kosten für den Transport der Rohstoffe begrenzt. Bei chemischen Wertstoffen wie Polyolefinen ist deren chemische Zusammensetzung mit einem H/C-Verhältnis von 2 für das gesamte Produktspektrum ideal. Bei biogenen Stoffen (Klärschlamm, Biomasse), die durch Pyrolyse oder hydrothermale Verfahren aufbereitet werden müssen, wird konzeptionell der eingebrachte Kohlenstoff als Speicher für grünen Wasserstoff benutzt, elektrische Energie wird über den Umweg der Wasserelektrolyse in chemischen Bindungen gespeichert.

Es ist aber denkbar, dass die klassische Kopplung der Petrochemie an die Raffinerie-Industrie über Naphtha als Zwischenschritt schwächer und/oder durch eine direkte Verarbeitung von Ethan und Propan (aus Shale-

Gas) ersetzt wird. Im Gegensatz dazu kann die direkte kostengünstige Herstellung kleiner Olefine und hochwertiger Aromatenschnitte eine zunehmend wichtige Rolle spielen.

Als Übergangstechnologie und standortabhängig ist es auch möglich, CO₂ direkt zu Kohlenwasserstoffen (z.B. Fischer-Tropsch-Verfahren) umzuwandeln bis hin zu einem Spektrum von Drop-In-Produkten. Allerdings sei an die enormen Dimensionen beim Wandel zu einer CO₂-neutralen Wirtschaft erinnert: Der Ersatz von 10 % der jährlich verbrauchten Menge an fossiler Energie entspricht etwa 75,000 Windrädern, d.h. mehr als der doppelten jetzt installierten Menge. Da der gesamte Ersatz der fossilen Energie einen Windpark von der Größe Baden-Württembergs brauchen würde, ist es vorhersehbar, dass Deutschland kohlenstoffhaltige Energieträger importieren wird und Raffinerien sich zwar verändern, aber weiter zentraler Bestandteil der Infrastruktur sein werden.

Die zukünftigen Herausforderungen für die Öl-verarbeitende Industrie liegen daher in der direkten Nutzung von nachhaltig hergestelltem Wasserstoff, dem schrittweise wachsenden Anteil neuer Kohlenstoffquellen wie Biomasse und Kunststoffabfällen und der abnehmenden Nutzung von Erdgas und Erdöl. Abhängig von den veränderten Rohstoffquellen werden die heute gängigen Verfahren neu skaliert und zumindest in Teilen neu entwickelt werden müssen.



Abbildung 8: Illustration eines schrittweisen Übergangs zu neuen Rohstoffen. (© LIKATNordlicht)

Das heute für viele Raffinerien zentrale „Fluid Catalytic Cracking, FCC“ ist ein wichtiges Element solcher Überlegungen. In der jetzigen Form wird die Energie zum Spalten der Kohlenwasserstoffe aus der Verbrennung eines Teils des Einsatzstoffs im Regenerator gewonnen. Um im Prozess emittiertes CO₂ zu reduzieren, müsste z.B. eine elektrische Widerstandsheizung eingesetzt und abgeschiedener Kohlenstoff mit Wasser und Sauerstoff zu Synthesegas umgewandelt werden. Dieses Synthesegas kann wiederum in der Alkohol- oder Fischer-Tropsch-Synthese genutzt werden. In einem solchen Konzept können Pyrolyseöle aus biogenen Quellen oder Polymerabfällen das konventionell eingesetzte Vakuum-Gasöl schrittweise ersetzen. Vor allem für sauerstoffhaltigere Einsatzstoffe kann auch an stärker reduzie-

rende Atmosphären im Riser-Reaktor gedacht werden, um Kohlenstoffablagerungen zu reduzieren. Im FCC sind entsprechend (Zeolith-)Katalysatoren mit minimaler Verkokungstendenz erforderlich, z.B. durch hierarchische Porensysteme und angepasste Säurezentren oder auch eine integrierte Redoxaktivität.

Ein zweiter großer Bereich ist das Hydrotreating⁴. Bestimmen heute Schwefel und Stickstoff als Heteroatome die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren, so liefern z.B. biogene Kohlenstoffquellen vermehrt sauerstoffhaltige Moleküle (z.B. aus hydrothermalen Verfahren oder milden Pyrolysen). Sulfidische Katalysatoren hoher Stabilität auch bei geringen Schwefelgehalten im Feed sind dafür ebenso erforderlich wie mono- und bimetallische Katalysatoren hoher Leistungsfähigkeit in der Hydro-Deoxygenierung bei zugleich geringer Tendenz zu C-C-Bindungsspaltungen. Katalytisches Reformieren von Kohlenwasserstofffraktionen (Benzinschnitt) ist weiterhin eine wichtige Quelle für Aromaten und zur Isomerisierung. Kleinere Prozesse, wie die Oligomerisierung von Alkenen, die Alkylierung und die Hydro-Isomerisierung von Alkanen bleiben in zukünftigen Raffinerien wichtig.

Forschungsbedarf

- » Katalysatoren und katalytischen Verfahren für neue Hydrocracking-Technologien zum maximalen Einsatz erneuerbaren Wasserstoffs und minimalem Kohlenstoffverlust sind zu entwickeln.
- » Hydrotreating⁴-Katalysatoren sind zu optimieren, um eine hohe Selektivität und Aktivität für C-O-, C-N- oder C-S-Bindungsspaltungen schon bei geringen Temperaturen bei zugleich geringer Tendenz zur C-C-Bindungsspaltung und zur Verkokung zu erzielen.
- » Zeolithe und andere festen Säurekatalysatoren sind für modifizierte FCC-Verfahren mit flexiblen Einsatzstoffen bei geringer Verkokung (Kohlenstoffbildung am Katalysator) zu optimieren.

2.3 C₁-Verbindungen als Rohstoffe für Basischemikalien

Vision

- » Eine selektive katalytische CO₂-Hydrierung zu C₁₊-Produkten der verschiedenen Reduktionsstufen entsprechend CO, Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol und Methan ist möglich.
- » C₁-Energiespeichermoleküle (Wasserstoffspeicher) sind auch wichtige Intermediate chemischer Wertschöpfungsketten und verbinden so Energie- und Chemiesektor.
- » Eine direkte chemo-, bio- oder elektrokatalytische Aktivierung von Methan zu C₁-Verbindungen höherer Oxidationsstufe oder C₂₊-Produkten ist möglich.
- » Wertschöpfungsketten können durch verschiedene C₁-Quellen flexibel bedient werden.

2.3.1 Methan als Rohstoff

Methan, insbesondere als chemischer Energieträger aus der Hydrierung von CO/CO₂ oder auch in Form von Biomethan, wird für den Import grüner Energie eine wichtige Rolle spielen. Das bereits etablierte Erdgasnetzwerk ist direkt für grünes Methan nutzbar. Als Kohlenstoffquelle chemischer Wertschöpfungsketten wird Methan nach wie vor ein wichtiger Baustein für die Herstellung von Synthesegas bleiben. Daneben werden Routen wie Mixed oder Dry Reforming, die eine CO₂-Einspeisung erlauben, an Bedeutung gewinnen. Solche Prozesse erlauben eine stofflich hoch-effiziente Konversion von CO₂, sind jedoch in der Menge beschränkt. Gerade bei Mixed oder Dry Reforming kann die Elektrifizierung der Reaktoren einen signifikanten Beitrag zur Reduktion der CO₂-Emissionen liefern.

Auch die katalytische Partialoxidation besitzt ein hohes Potential im Bereich der Reduktion von CO₂-Emissionen, erfordert allerdings noch Optimierung. Die direkten chemokatalytischen oxidativen Umsetzungen von Methan zu Methanol oder Formaldehyd bleiben „*Dream Reactions*“ und erfordern grundlegende theoretische und experimentelle Untersuchungen. Auch elektrokatalytische Verfahren zur Methanaktivierung sollten intensiv betrachtet werden. Die chemokatalytische Methanaktivierung durch oxidative Kupplung zu Ethylen und Ethan ist aussichtsreich, wo-

⁴ Hydrotreating schließt ein Entfernen von Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff durch hydrierende Spaltung ein.

bei integrierte reaktionstechnische Ansätze wesentlich sind. Dabei hat sich die Anwendung Daten-getriebener Verfahren als wichtiges Werkzeug erwiesen.

Die einstufige (oxidative oder nicht-oxidative) Herstellung von Benzol und anderen aromatischen Molekülen aus Methan hat ebenso wie die oxidative Kopplung hohe ökonomische Hürden. Wesentliche Entwicklungsziele sind aktive und stabile Katalysatoren in Kombination mit einer abgestimmten energetischen und stofflichen Prozessintegration.

Forschungsbedarf

- » Selektive molekulare oder feste Metallkatalysatoren zur Direktoxidation von Methan z.B. zu Methanol, Formaldehyd, müssen entwickelt werden.
- » Neue katalytische und reaktionstechnische Ansätze werden intensiv untersucht, um aus Methan C_{2+} -Produkte (Ethylen, Aromaten, etc.) zu erhalten, mit Fokus auf Katalysatorstabilität/-selektivität.
- » Es werden neuartige Katalysatoren und Verfahren zur Nutzung der in Methan enthaltenen Reduktionsäquivalente (Dehydrierung und Methanspaltung) unter minimalem Energieeinsatz mit maximaler Selektivität zu Wertprodukten entwickelt.
- » Im Fokus neuer Forschungskonzepte stehen katalytische Verfahren zur Methanaktivierung unter Einsatz eines alternativen Energieeintrags (z.B. Elektro-, Photo- und Plasmakatalyse)

2.3.2 CO und CO₂ als Rohstoffe für Basischemikalien

Synthesegaschemie ist als Konversionstechnologie in der chemischen und Energieindustrie fest etabliert. Viele Konversionstechnologien sind weitgehend ausgereift und gehören zu den Standardverfahren. Die hohe spezifische Prozesseffizienz führt zu niedrigen spezifischen Emissionen gekoppelt mit hohen Produktausbeuten und Selektivitäten. Allerdings unterliegen klassische Oxo-Prozesse (Hydroformylierung, Essigsäureherstellung) einem zunehmenden Kostendruck. Neue Ansätze der Carboxylierungen setzen hier an, da sowohl der niedrige Rohstoffpreis des Kohlendioxids als auch seine einfache Handhabbarkeit eine technisch niedrige Einstiegshürde bedeuten. Großvolumige Chemikalien, die mittels Carboxylierungsreaktionen hergestellt werden können, machen Carbon Capture & Utiliation (CCU) attraktiv. Neben der etablierten Carboxylierung aromatischer Substrate stellt die Carboxylierung von Olefinen eine große Herausforderung dar. Fortschritte bei der Herstellung von Na-Acrylat mit homogener Katalyse belegen das Potential. Für eine „Carboxylierungsplattform“ für weitere wichtige chemische Intermediate werden neue, leistungsstarke Katalysatoren benötigt.

Auch die Carbonylierungen bergen ein großes Potential, z.B. zur selektiven Carbonylierung von Alkenen, Aromaten und Oxygenaten wie Methanol, DME und Methylacetat. Speziell bei Carbonylierungsreaktionen spielt die Energieeffizienz der Herstellung über alle Stufen eine wichtige Rolle. Hebel für einen niedrigen spezifischen Energieeinsatz im Prozess sind niedrige Drücke, der Einsatz von Gasphasencarbonylierungs-Technologien (Beispiel BP-Prozess DME zu AcOH, neue Ansätze im Bereich der Gasphasen-Hydroformylierung durch SILP (supported ionic liquid phase technology) und Übergangsmetallphosphide) und ein niedriger Energieeinsatz bei der Produktabtrennung. Neue Entwicklungsfelder der Hydroformylierung

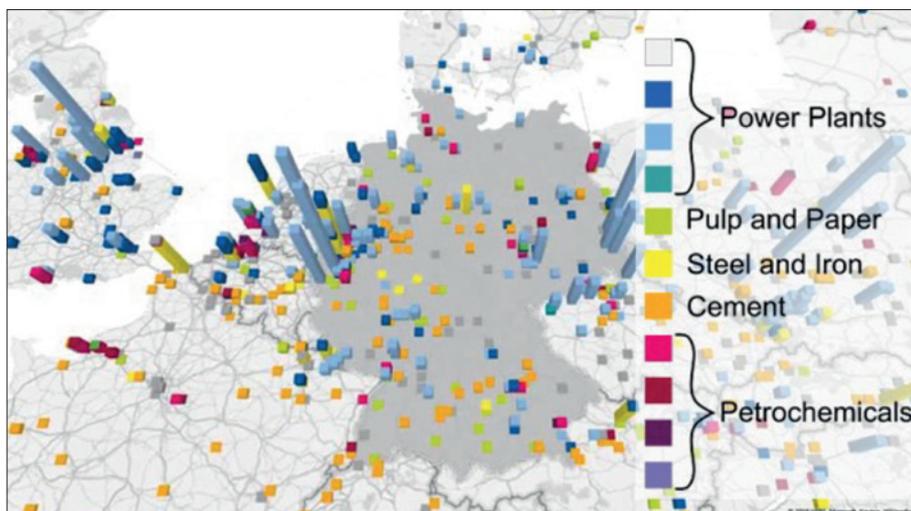


Abbildung 9: CO₂-Emissionen verschiedener Sektoren.⁵

⁵ Copyright © 2016, American Chemical Society; adapted from: N. von der Assen, L.J. Müller, A. Steingrube, P. Voll, A. Bardow, Environ. Sci. Technol., 2016, 50 (3), 1093–1101.

liegen in der Erweiterung des Portfolios an Technologien zur Hydroformylierung mit Mischungen aus CO_2/H_2 (im Sinne eines CCU), Gemischen von Olefinen und der Hydroformylierung „neuer“ Produkte aus den Bereichen der Feinchemikalien und Wirkstoffe (siehe Kapitel 4).

Auch die katalytische Direktumwandlung von Synthesegas zu Oxygenaten und Olefinen, insbesondere auch höheren Alkoholen (C_3 bis C_8) und Olefinen (C_2 bis C_4) erfordert signifikante Entwicklungen bzgl. selektiver, aktiver und stabiler Katalysatoren. Auch CO_2/H_2 sowie gemischte Einsatzströme $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ müssen berücksichtigt werden.

Die Synthesegasfermentation als biokatalytische Umsetzung von synthesegasreichen Abgasströmen oder Produktströmen der CO_2 -Ko-Elektrolyse ist aussichtsreich. Insbesondere eine energieeffiziente katalytische Verwertung von Abgasen zu hochwertigen Produkten oder chemischen Energieträgern bietet einen hohen Anreiz für neue Entwicklungen.

Forschungsbedarf

- » Neue Ansätze im Bereich der homogenen Katalyse werden verfolgt, mit Fokus auf neuen Leitstrukturen in der Carboxylierungschemie.
- » Neue Ansätze für Reaktionstechnik und Katalyse im Bereich Gas- und Flüssigphasen-Niederdruck-carbonylierung sind notwendig.
- » Die Plattformtechnologie „Hydroformylierung“ wird erweitert, um neue anspruchsvolle Synthone durch neue, gut zugängliche Ligandensysteme zu adressieren.
- » Neue Ansätze im Bereich der Direktkonversion von Synthesegas zu höheren Alkoholen und kleinen Olefinen werden konsequent verfolgt.
- » Die Biokatalyse-Plattform zur „Synthesegasfermentation“ soll systematisch erweitert werden.
- » Es werden Anstrengungen unternommen, um neue Wege zu kleinen Molekülen mit Funktion als Energieträger unter Nutzung neuer effizienter Technologien auf Basis homogener und heterogener Katalyse zu etablieren.

2.3.3 Methanol und DME als C_1 -Intermediate chemischer Wertschöpfungsketten

Methanol und Dimethylether besitzen aufgrund der derzeit verfügbaren Technologien zur Herstellung und ihrer exzellenten Integrationsmöglichkeiten in Wertschöpfungsketten in der chemischen und Energieindustrie einen immensen Wert für nachhaltige und zirkuläre Ansätze. Gerade die Möglichkeit der Konversion von CO_2 zu Methanol und DME über eine Reihe von etablierten Technologien senkt die technologische Hürde zu ihrer Herstellung und steigert die potenzielle Verfügbarkeit. Sowohl Methanol als auch DME sind gut transportabel und lagerbar und daher exzellente Speichermedien für periodisch anfallende Energiemengen (siehe Kapitel 1). Sowohl Methanol als auch DME werden durch saure und formselektive Katalysatoren (Zeolithe) in Olefine, Aromaten, und Alkane (Treibstoffe) umgesetzt. Die entstehenden Produkte sind sowohl für die Chemie als auch die Raffinerie-Industrie relevant. Vorteilhaft gegenüber der Fischer-Tropsch (FT)-Technologie sind die geringere Anlagengröße, die zum Erreichen der Wirtschaftlichkeit benötigt wird und die hohe Flexibilität zur selektiven Produktherstellung. FT-Anlagen benötigen in der Regel sehr große Anlagen und häufig die Kopplung mit einem weiteren Aufarbeitungsschritt (Hydrocracker, Reformer, Platformer). Die hochselektiven Methanol- und DME-Downstream-Prozesse sind dagegen auch bei kleinen und mittleren Skalen potenziell wirtschaftlich und erlauben eine der benötigten Größe angepasste Integration. Auch ein dezentraler Betrieb ist denkbar. Prozesse zur direkten Umsetzung von Synthesegas zu Olefinen unterliegen ähnlichen Randbedingungen wie der FT-Prozess. Die bekannten Prozesskonzepte sind im Hinblick auf das Produktspektrum und die nötige Rückintegration des anfallenden CO_2 kaum flexibel.

Auch weitere katalytische Funktionalisierungen ausgehend von Methanol und DME zu halogenhaltigen Ausgangsstoffen wie Methylchlorid für Nischenanwendungen, Methylamin, Methanthiol und Methylformiat sind möglich.

Forschungsbedarf

- » Die Entwicklung und das molekulare Verständnis von Katalysatoren und katalytischen Verfahren für eine Umwandlung von MeOH und DME zu Olefinen, Aromaten und Alkanen werden vorangetrieben.
- » Nachhaltige Konzepte zur chemischen Veredlung von Methanol und DME werden entwickelt.

2.4 Biomasse-Reststoffströme als Rohstoff

Vision

- » Reale Biomasse-Reststoffströme können in katalytischen Verfahren umgewandelt werden.
- » Stabile Katalysatorsysteme für Reaktionen in wässrigen Medien sind verfügbar.
- » Die Rolle des Lösungsmittels in heterogen katalysierten Flüssigphasenreaktionen ist verstanden.
- » Biomasse dient als funktionelle Kohlenstoffquelle, die durch selektive katalytische Transformationen in existierende und neue Wertschöpfungsketten integriert wird.
- » Die molekularen Grundlagen der selektiven katalytischen Deoxygenierung multifunktionaler Biomasse-Intermediate sind verstanden.
- » Katalysatoren zur selektiven chemo- und elektrokatalytischen Partialoxidation Biomasse-basierter Intermediate sind verfügbar.
- » Katalysatoren für eine selektive katalytische Umwandlung von Biomasse-basierten Intermediaten in stickstoffhaltige Verbindungen sind etabliert.

Biomasse bietet als erneuerbare Kohlenstoffquelle eine große Strukturvielfalt für einen Zugang zu maßgeschneiderten Monomeren und das Potential geschlossener CO₂-Kreisläufe. Durch den Einsatz biogener Reststoff-

ströme kann eine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion vermieden werden. Bei der Rohstoffversorgung chemischer Prozesse sind allerdings regionale und saisonale Schwankungen der Biomasseproduktion ebenso zu berücksichtigen wie ein begrenzter Radius des wirtschaftlichen Rohstofftransports.

In Biomasse liegt CO₂ aus der Atmosphäre bereits durch Photosynthese in Pflanzenmaterial umgewandelt gebunden und chemisch teilreduziert vor. Wissenschaftlich und technisch herausfordernd sind vor allem der hohe Anteil an Sauerstoff, Stickstoff und in geringem Masse an Schwefel. Der deutlich höhere Oxidationsgrad benötigt die Einbringung von H₂ in einem frühen Stadium der Umsetzung und die Vermeidung hoher Temperaturen, um Kondensationsprozesse zu minimieren. Die Pyrolyse ist ein etabliertes Verfahren, um den Wassergehalt in Biomasseströmen zu reduzieren und Biomasse als Rohstoffstrom zu erschließen (Bioöle). Die weitere Verarbeitung mittels Hydrotreating (Hydrodeoxygenierung) zu Kohlenwasserstoff- oder Oxygenatgemischen wurde im letzten Jahrzehnt ausführlich untersucht, wobei es vor allem im Bereich hochaktiver sulfidischer Katalysatoren (z.B. NiW-Sulfide) Forschungsbedarf gibt. Alternativ werden Bioöle zu Synthesegas umgesetzt (z.B. bioliq®) und können dann mithilfe (konventioneller) Synthesegas-Katalyse in Wertschöpfungsketten integriert werden.

Effiziente Technologien zur Gewinnung definierter Rohstofffraktionen aus Lignocellulose sind die Voraussetzung zur Entwicklung neuer Wertschöpfungsketten ausgehend von Biomasse.



Abbildung 10: Bioraffinerien werden ein elementarer Bestandteil einer zukünftigen chemischen Kreislaufwirtschaft sein.
(© Adobe Stock / Andrei Merkulov)

Ausgehend von Einzelfractionen (Lignin, Cellulose, Hemicellulose) können biotechnologische oder chemokatalytische Verfahren zum Einsatz kommen, um selektiv Schlüsselintermediate zu gewinnen. Besonders wichtig ist die Hydrolyse und Fermentation von Celluloseströmen zu Bioethanol (Dehydrierung zu Bio-Ethen). Kommerziell werden biotechnologische Verfahren zur Herstellung ausgewählter Säuren (Fettsäuren, Aminosäuren sowie Monomere wie Milch-, Bernstein- oder Itakonsäure) sowie Diolen (z.B. 1,3-Propandiol, 2,3-Butandiol) eingesetzt. Entwicklungspotentiale liegen besonders in kontinuierlichen Verfahren auch mit integrierter Stofftrennung, um z.B. Herausforderungen der Produktinhibierung zu adressieren. Darüber hinaus ist ein sogenanntes *Metabolic Funneling*, also die Möglichkeit, mit biotechnologischen Verfahren aus verschiedensten Kohlenstoffquellen selektiv einzelne Zielprodukte herzustellen, von Bedeutung für eine diversifizierte Rohstoffbasis.

Cellulose und Hemicellulose können chemokatalytisch zu den Polyolen Sorbitol und Xylitol umgesetzt werden. Mittels selektiver Hydrodeoxygenierung sind Ethylen- und Propylenglykol oder mittels Dehydratisierung z.B. Isosorbid als Monomere zugänglich. Herausfordernd bleiben selektiven Hydrierung und Hydrodeoxygenierungen, wie sie z.B. notwendig sind, um 5-Hydroxymethylfurfural, Furfural oder Sorbitol/Xylitol zu 1,2- oder 1,5-/1,6-Diolen umzusetzen. Auch die selektive Hydrierung von Carbonsäuren erfordert die Entwicklung neuer leistungsstarker Katalysatoren, die auch bei milden Reaktionsbedingungen den selektiven Zugang zu Aldehyden und Alkoholen erlauben. Oxidationen von Cellulose und Hemicellulose machen Ameisensäure zugänglich.

Eine große Bandbreite von Hydroxycarbonsäuren, deren dehydratisierten Derivaten und von Dicarboxylsäuren können durch Kombination von chemokatalytischen und biokatalytischen Verfahren hergestellt werden. Sie stellen vielversprechende Monomere dar. Die selektive Reduktion eröffnet den Zugang zu z.B. Diolen. Die häufig verwendete Acrylsäure wird dabei bevorzugt hergestellt aus 3-Hydroxypropionsäure durch Dehydratisierung, aus Glycerol durch Dehydratisierung zu Acrolein und anschließender selektiver Oxidation, oder aus Milchsäure durch Dehydratisierung über mit Alkali-Kationen ausgetauschte Zeolithe. Auch die selektive Oxidation von Schlüsselintermediaten wie beispielsweise von Zuckern, Glycerin oder 5-Hydroxymethylfurfural erfordert leistungsstarke Katalysatoren für selektive Umwandlungen zu Aldehyden und Säuren bei milden Bedingungen in Gegenwart vieler ähnlicher funktionaler Gruppen. Neben Sauerstofffunktionen sind effiziente katalytische

Umwandlungen zu stickstoffhaltigen Produkten unerlässlich, beispielsweise zu Diaminen, Monomeren wie Acrylnitril oder Pyrrolidonen.

Ebenfalls von hoher Relevanz ist ein katalytischer Zugang zu Aromaten aus Lignocellulose bzw. reinem Lignin über pyrolytische und hydrogenolytische Wege. Substituierte Phenole sind durch milde saure oder basische Hydrolyse zugänglich. Katalysatoren, die eine ausreichende Selektivität zu ausgewählten Produkten ermöglichen, sind ein wichtiges Forschungsziel.

Wesentliche Herausforderungen von Biomasse als Rohstoff sind die selektive Transformation, die Verarbeitung in Flüssigphasenprozessen aufgrund begrenzter thermischer Stabilität und hoher Polarität sowie der vielfach hohe Energiebedarf von Trennverfahren aufgrund stark polarer Produkte und wässriger, im Falle biotechnologischer Verfahren auch mineralstoffhaltiger, Stoffströme. Technologisch ist es notwendig

- 1 frühzeitig in der Wertschöpfungskette die Polarität der Produkte zu reduzieren oder
- 2 katalytische Verfahren im Sinne reaktiver Trennverfahren zu entwickeln, die diese Herausforderungen adressieren oder
- 3 geeignete Verfahren für eine Kopplung mit wässrigen, ggf. salzhaltigen Stoffströmen zu etablieren.

Für letztgenannten Aspekt stellen elektrochemische Verfahren einen interessanten Ansatz dar, der es erlaubt, zum einen wässrige elektrolythaltige Stoffströme direkt weiterzuverarbeiten und zum anderen erneuerbare Energie direkt in chemische Wertschöpfungsketten einzukoppeln. Durch Kopplung abgestimmter anodischer und kathodischer Reaktionen werden sogenannte 200%-Reaktionen möglich, die an beiden Elektroden wirtschaftlich interessante Zielprodukte in hoher Effizienz liefern.

Über ein Jahrzehnt weltweiter Forschung im Bereich der Umsetzung biogener Rohstoffe zu Chemikalien und Energieträgern haben zur Entwicklung einer beeindruckenden Vielfalt an Reaktionsrouten und Katalysatoren geführt, die in weit mehr als 2000 Übersichtsartikeln dokumentiert sind. Die große Herausforderung liegt in der selektiven Umsetzung zu Zielmolekülen aus einem Gemenge von Ausgangsstoffen. Das Verständnis der Komplexität, der Verschränkung der (Kinetik der) Umsetzung und die Stabilität der Katalysatoren sind die größten Herausforderungen. Datenwissenschaften und

künstliche Intelligenz sind wichtige Werkzeuge zur konzeptionellen Weiterentwicklung.

Forschungsbedarf

- » Die Entwicklung neuer selektiver Katalysatoren und Verfahren zur Deoxygenierung von Biomassekomponenten wird konsequent verfolgt.
- » Die Entwicklung von Katalysatoren für die selektive Hydrierung und Oxidation von Plattformchemikalien unter milden Bedingungen, insbesondere auch in protischen Lösungsmittelsystemen soll intensiviert werden.
- » In reaktiven katalytischen Verfahren soll die katalytische Umwandlung und Stofftrennung integriert werden.
- » Es werden analytische und theoretische Methoden zum Verständnis der molekularen Vorgänge an Katalysatoroberflächen in Flüssigphasen und elektrochemischen Prozessen etabliert.
- » Ein Forschungsfokus liegt auf der engen Verzahnung und ggf. Integration biotechnologischer, chemokatalytischer und ggf. elektrokatalytischer Verfahren.
- » Entwickelt werden sollen Katalysatoren für selektive elektrokatalytische Konversionen, möglichst in Form von kombinierten anodischen und kathodischen Reaktionen im Sinne von 200% Reaktionen.
- » Es erfolgt eine frühzeitige Bewertung des ökonomischen und ökologischen Potentials neuer katalytischer Umwandlungen.

2.5 Plastikabfälle als Rohstoffe

Vision

- » Katalytische Recyclingverfahren für Kunststoffe ermöglichen, auch gemischte und verunreinigte Kunststofffraktionen selektiv in definierte chemische Bausteine umzuwandeln und zugleich die chemische Struktur und Funktionalität möglichst zu erhalten.
- » Pyrolyseverfahren sind technisch einfache, universelle und rohstofftolerante Prozesse. Zukünftige Pyrolyseverfahren ermöglichen darüber hinaus einen maximalen Erhalt der chemischen Funktionalität der Einsatzstoffe, z.B. in Form katalytischer Pyrolyse.
- » Katalysatoren zur Weiterverarbeitung von Pyrolyseölen ermöglichen es, Pyrolyseöle als Rohstoffe in Wertschöpfungsketten einzubringen.
- » Neue katalytische Verfahren zum chemischen Recycling erlauben es, aus Plastik die ursprünglichen Monomere oder alternative Produkte möglichst höherer Wertschöpfung zu gewinnen (Open-Loop-Recycling).

Vor rund 70 Jahren wurden Kunststoffe zum industriellen Massenprodukt. Plastikprodukte spielen in vielen Lebensbereichen und Industriesektoren eine zentrale Rolle. Aktuell wird eine stetig wachsende Bandbreite synthetischer Polymere entwickelt und produziert, um den vielfältigen Ansprüchen von Industrie und Konsumenten gerecht zu werden. Als endliche Ressource für diese widerstandsfähigen Materialien dienen überwiegend fossile Rohstoffe. Erst in jüngster Zeit wurden wenige biobasierte Alternativen industriell erprobt. Nach wie vor ist die beständig steigende Produktion und Verwendung synthetischer Polymere jedoch so lange nicht nachhaltig, wie effiziente Recyclingprozesse für diese Materialien fehlen. Bisher konnten lediglich 9% der seit 1950 angefallenen 8,3 Milliarden Tonnen synthetischer Polymere recycelt werden.⁶ Das Resultat ist ein enormes Wachstum von Plastikmüll sowie dessen Akkumulation in der Umwelt. Für die nachhaltige Lösung dieses aktuellen und hochrelevanten Problems sind neuartige Katalysatoren und leistungsstarke katalytische Prozesse unerlässlich, um Polymere als nachhaltige Rohstoffquelle einer ressourceneffizienten Kreislaufwirtschaft unter Einbeziehung von erneuerbarer Energie und weiteren Kohlenstoffquellen zu etablieren.

⁶ R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Sci. Adv.* 2017, 3, e1700782.

Die Herausforderungen für die Etablierung einer solchen zirkulären Wirtschaftsform für Polymerabfälle liegen zum einen im (teilweisen) Ersatz petrochemischer Edukte, zum anderen in der echten geschlossenen Führung von kohlenstoffhaltigen (Abfall)Stoffströmen unter minimalem Verlust kohlenstoffhaltiger Bausteine. Schlüssel für eine erfolgreiche Umstellung sind der minimale Einsatz von Energie und chemischen Energieäquivalenten bei der Konversion von Abfallströmen, die der chemischen Industrie für die Wiederverarbeitung zur Verfügung stehen, sowie die minimale Emission treibhausrelevanter Gase.

Eine zentrale Bedeutung bei der Rezyklierung von Kunststoffabfällen haben Pyrolysetechnologien. Diese sind insbesondere geeignet, um Kunststoffabfälle in hoch aliphatische oder aromatische Pyrolysate umzuwandeln. Die Aufreinigung solcher Pyrolysate und das Entfernen von Heteroatomen sind herausfordernd. Neue Ansätze zur katalytischen Hydroxyprolyse stecken noch in der Konzeptphase, haben aber ein großes Potential, die Anzahl notwendiger Konversionsschritte und Technologien zu reduzieren.

Gerade im Bereich der Heteroatom-haltigen Polymere, die in der Regel durch Polykondensation aus Heteroatom-haltigen Monomeren hergestellt werden, ist die Einführung der Heteroatome in die jeweiligen Monomerstrukturen sehr energieintensiv. Daher müssen zukünftige Konzepte des chemischen Recyclings darauf abzielen die jeweiligen funktionellen Gruppen im Molekül bei der Depolymerisation zu erhalten. Voraussetzung sind definierte Kunststofffraktionen.

Für gemischte und stark verunreinigte Abfallströme, die zum Beispiel aus dem Bereich der Kompositmaterialien oder stark heterogenen Abfällen wie Leichtschredderfraktionen und Abfällen aus dem Bereich des Baustoffrecyclings anfallen, stellt sich eine andere Herausforderung. Solche Abfallströme sind in der Regel nicht einfach aufzuarbeiten, da sie sowohl von der Art als auch von der Zu-

sammensetzung ihrer Einzelkomponenten sehr stark variieren und hohe Anteile an anorganischen Komponenten enthalten. Pyrolysate aus solchen Abfallströmen können in der Zusammensetzung je nach Quelle stark variieren und hohe Anforderungen an die Aufarbeitung stellen.

Forschungsbedarf

- » Es sollen robuste Katalysatoren zur katalytischen Pyrolyse gemischter Kunststoffabfallfraktionen entwickelt werden.
- » Die Forschung soll die Entwicklung selektiver Katalysatoren zur katalytischen Pyrolyse zu definierten Produktgemischen unter maximalem Erhalt chemischer Funktionalität vorantreiben.
- » Es werden Anstrengungen unternommen, Katalysatoren und katalytische Verfahren zur Aufreinigung von Pyrolyseöl zu etablieren. Hierbei liegt ein besonderer Fokus auf der energieeffizienten Entfernung von störenden Heteroatomen. Im Detail unterscheiden sich die jeweiligen Pyrolyseölströme in der Zusammensetzung je nach Ausgangsstoffen und Herstellungsverfahren. Die Herausforderung an die Katalyse ist, hier für die jeweiligen Stoffströme adaptierte Lösungen zur Verfügung zu stellen.
- » Entwickelt werden Katalysatoren und katalytischen Verfahren zur Spaltung Heteroatom-haltiger Polymere unter Erhalt der Heteroatome bzw. der Monomerfunktionalität. Hierbei liegt der besondere Fokus auf einer hohen Selektivität in der Spaltung bei einem möglichst geringen spezifischen Energieeinsatz.
- » Es sollen Konzepte für Katalysatoren und katalytische Transformationen zum chemischen Recycling verschiedener Kunststofffraktionen zu Monomeren oder höherwertigen Produkten vorangetrieben werden, entsprechend dem Konzept des Open-Loop- Recyclings.



Abbildung 11: Effiziente Verfahren zum Recycling auch gemischter Kunststofffraktionen sind von großer Bedeutung für eine tragfähige chemische Kreislaufwirtschaft. (© Pixabay / pasja1000)

2.6 Alternative Zugänge zu Schlüsselintermediaten

Vision

- » Schlüsselintermediate chemischer Wertschöpfungsketten sind aus verschiedenen Rohstoffen abhängig von zeitlicher und räumlicher Rohstoff- und Energieverfügbarkeit zugänglich.
- » Selektive Katalysatoren zur C-C-Bindungsknüpfung ausgehend von verschiedenen nachhaltigen C_1 -Intermediaten sind verfügbar.
- » Experimentelle und theoretische Methoden zur Aufklärung der molekularen Oberflächenreaktionen bilden die Grundlage für die verständnisbasierte Katalysatorentwicklung.

Alternative Zugänge zu Basischemikalien können aufgrund eines besseren spezifischen CO_2 -Fußabdruckes und einer hohen energetischen Effizienz in Zukunft an Bedeutung gewinnen. Insgesamt lassen sich solche neuen Prozesse nur sehr schwer in einen gemeinsamen Kontext betten, da zum einen die Rohstoffbasis divers ist und sich zum anderen die zugrundeliegenden chemischen und katalytischen Konversionstechnologien fundamental unterscheiden. Ein gemeinsames Merkmal solch alternativer Routen ist, dass in der Regel die Knüpfung von einer oder mehreren C-C-Einfach- oder Doppelbindungen eine Rolle spielt.

Die elektrochemische (kathodische) CO_2 -Aktivierung, die zu kleinen Olefinen und Oxygenaten wie Methylformiat oder Oxalaten führt, wird im Rahmen der Rezyklisierung von Klimagasen unter der direkten Nutzung von elektrischer Energie wieder intensiv diskutiert. Gerade die Erhöhung der spezifischen Energieeffizienz durch Kopplung mit einer geeigneten Oxidationsreaktion wie beispielsweise Methan zu Methanol an der Anode kann zu einer sogenannten 200%-Zelle führen.

Acetylen kann im Rahmen der Energiewende als „grüner“ Rohstoff über das „E-Fuel“ Methan und eine Kopplung mit erneuerbarer Energie im Hüls-Lichtbogenverfahren oder durch Partialoxidation und Nutzung des Koppelproduktes Synthesegas im Verbund zu einem Revival der Acetylenchemie als „grüner“ Alternative zu konventionellen Routen auf Basis von Olefinen führen.

Die Synthesegasfermentation zu Ethanol und die Fermentation von Methanol und Ethanol zu höheren Alkoholen

und Säurederivaten kann ebenfalls als Plattformtechnologie im Kontext der energieeffizienten Aufarbeitung von Treibhausgasen ohne die Notwendigkeit aufwändiger Aufreinigung an Bedeutung gewinnen. Da solche Technologieplattformen in der Regel Punktquellen entsprechender Größe und einer entsprechenden Abgaszusammensetzung benötigen, sind sie als B2B-Lösungen oder im Rahmen der Sektorkopplung zu bewerten.

Katalyse für komplexe Kondensationsreaktionen kann ebenfalls eine Technologieplattform eröffnen. Katalytische Kondensationsreaktionen können interessante kompetitive Ansätze bieten, um chemische Intermediate auf Basis von Rohstoffen, die mit geringem CO_2 -Fußabdruck energetisch hoch effizient hergestellt werden können, gegenüber den klassischen petrochemischen Wertschöpfungsketten zu positionieren. Beispiele für solche Ansätze sind u.a. die Verwendung katalytischer Guerbet-Technologien, wie die Umsetzung von Ethanol zu 1-Butanol in der Gasphase, sowie die Umsetzung von Essigsäure und Formaldehyd zu Acrylsäure über VPO-Katalysatoren.

Forschungsbedarf

- » Es sollen systematisch Katalysatoren und katalytische Verfahren zur chemo-, bio- oder elektrochemischen C-C-Bindungsknüpfungen ausgehend von verschiedenen C_1/C_2 -Intermediaten entwickelt werden.
- » Ein Forschungsschwerpunkt soll auf der Entwicklung von Katalysatoren für die Weiterverarbeitung von Produkten/Produktmischungen aus der (Synthesegas)Fermentation liegen.

2.7 Nachhaltigkeitsbewertung

Vision

- » Entwicklungsziele der Katalyse und der katalytischen Verfahren werden auf Basis einer Sensitivitätsanalyse priorisiert.
- » Das Potential neuartiger katalytischer Reaktionspfade wird frühzeitig hinsichtlich Energieeffizienz und Nachhaltigkeit betrachtet.
- » Katalysator und Verfahren werden synergistisch entwickelt.

2.7.1 Exergie-Analyse für die Katalysator- und Verfahrensentwicklung

Ein aktueller Schwerpunkt in der Verfahrens- und Katalysatorentwicklung sind energieintensive chemische Transformationsreaktionen, die z. B. für die Herstellung von Chemikalien oder synthetischen Kraftstoffen aus Kohlendioxid notwendig sind. Die nachhaltige Herstel-

lung von Produkten mit hohem Energieinhalt erfordert eine hohe exergetische Effizienz, d. h. geringe Verluste im Vergleich zur thermodynamisch reversiblen Umwandlung. Die Exergie-Analyse ist eine etablierte Methodik zur Bewertung von Energiesystemen. Dabei ist die Exergie die maximale Arbeit, die durch das Gleichgewicht eines Systems mit der Umgebung erzeugt werden kann. Exergieanalysen berechnen die Exergiedissipation bzw. die Umwandlung in Anergie und definieren damit den rationalen Wirkungsgrad im Sinne des Carnot'schen Kreisprozesses, d. h. wie nahe die Umwandlungen an der Reversibilität sind.

In der Katalysator- und Verfahrensentwicklung kann die Exergie-Analyse eine wichtige Rolle bei einer numerischen Analyse spielen, um: I) eine Auswahl zwischen Zielprodukten und Reaktionswegen zu treffen; II) eine Bewertung des Katalysatortyps (z. B. homogen, heterogen) vorzunehmen; und iii) das gewünschte Ziel der Katalysatoroptimierung (z. B. Selektivität vs. Umsetzung vs. Verweilzeit vs. Katalysatorstabilität) festzulegen. In diesem Sinne ist sie eine unterstützende Methode zu modellbasierten rationalen Entscheidungen, die weniger Aufwand als eine rigorose mathematische Modellierung erfordert. Die Exergie-Analyse ist auch anwendbar, wenn nur wenig experimentelle Daten vorliegen. Sie verwendet wichtige Reaktionscharakteristika (Stöchiometrie, Gleichgewichtsberechnung oder gegebene Selektivität/Umsetzung aus experimentellen Daten) zusammen mit thermodynamischen Daten (Enthalpie, Entropie) sowie die spezifischen Energiebedarfe. Zur Erhebung der Datensätze, die für die Durchführung einer Exergie-Analyse notwendig sind, ist eine enge Zusammenarbeit zwischen Katalysatorexperten und Verfahrenstechnik erforderlich. Die Exergie-Analyse ist vom Berechnungsaufwand überschaubar und kann in Szenario- und Sensitivitätsanalysen in Bezug auf die zu treffenden Entscheidungen eingesetzt werden.

Die Exergie-Analyse kann manchmal sogar Engpässe eines Verfahrens identifizieren und zur Verbesserung der Katalysator- und Verfahrensgestaltung beitragen. Dies ist nicht immer möglich, da I) manchmal eine Ineffizienz in einem Umwandlungsschritt zu einer Exergiedissipation in einem anderen Schritt führen kann und somit nicht klar ist, welcher Schritt verbessert werden muss; II) Schritte über Wärme- und Massenintegration gekoppelt sind. Für Energiesysteme wurden viele Konzepte und Methoden vorgeschlagen, darunter auch die erweiterte Exergie-Analyse, um solche Herausforderungen zu überwinden. Auch eine Kopplung mit Methoden der Verfahrensmodellierung (Intermediate-Fidelity-Modelle,

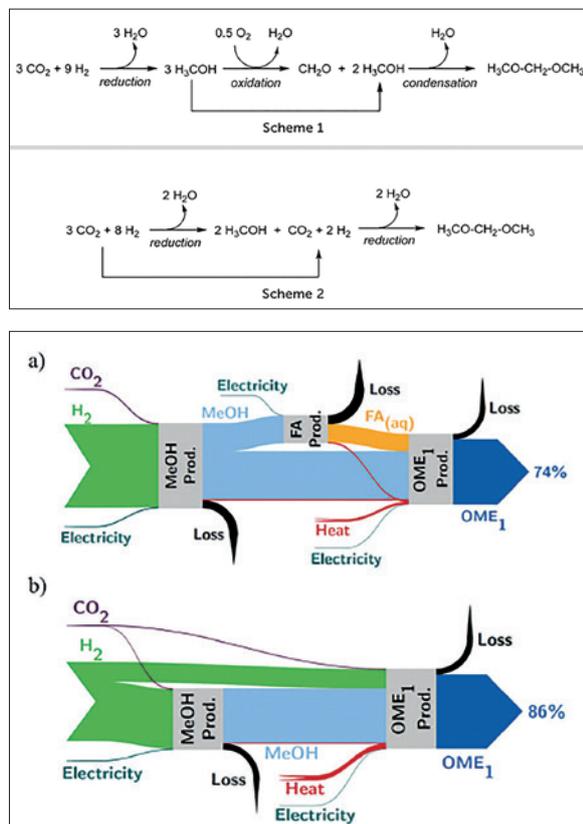


Abbildung 12: Vergleich von zwei Routen der OME₁ (oxymethylene ethers) Production (oben) und die die entsprechenden Exergieflüsse (Sankey-Diagramm, unten). (© Deutz et al. 2018 (<https://dx.doi.org/10.1039/c7ee01657c>))

z. B. idealisierte Reaktormodellierung) ist möglich. Darüber hinaus kann die Exergie-Analyse im Sinne einer technoökonomischen Betrachtung um wirtschaftliche Überlegungen erweitert werden.

Forschungsbedarf

- » Es soll eine Validierung der Methoden der Exergie-Analyse für Produkt- und Verfahrensauswahl und Katalysatordesign erfolgen.
- » Im Fokus soll die Erweiterung der Methoden zur Kopplung der Exergie-Analyse mit anderen Intermediate-Fidelity-Modellen (z. B. idealisierte Reaktormodellierung) stehen.

2.7.2 Ökobilanz – Life Cycle Assessment

Die Ökobilanz (Life Cycle Assessment, LCA) bestimmt die potenziellen Umweltauswirkungen von Produkten und Prozessen. Da die Entwicklung von Katalysatoren häufig durch die Verringerung des Energiebedarfs und der Umweltauswirkungen motiviert ist, ist die Ökobilanz wichtig, um diese Vorteile und mögliche Kompromisse zu quantifizieren. Das namensgebende Merkmal der LCA ist, dass sie den gesamten Lebenszyklus von der Rohstoffgewinnung über die Produktion und Nutzung bis hin zum Recycling und zur Entsorgung am Ende der Lebensdauer berücksichtigt. Gleichzeitig decken die betrachteten Umwelteinflüsse Auswirkungen vom Klimawandel

bis hin zu Toxizität oder Lärm ab. Die Ökobilanz wird von der Produktentwicklung bis zur Vermarktung eingesetzt und bildet zunehmend die Grundlage für Normen und Vorschriften.

Die Ökobilanz wurde in den 1990er Jahren in der ISO 14040/14044 standardisiert. Die ISO-Normen bieten einen ausgereiften Rahmen für die Umweltbewertung und deren Dokumentation. Dennoch bleiben viele methodische Entscheidungen offen, so dass Ökobilanzstudien oft schwer vergleichbar sind. Studien können sogar zu qualitativ unterschiedlichen Ergebnissen führen, z. B. die Angabe positiver oder negativer Kohlenstoff-Fußabdrücke für denselben chemischen Produktionsprozess. Daher wurden gezielte LCA-Richtlinien für den Chemiesektor und sogar für spezifische Produkte und Prozesse entwickelt, z. B. für die Kohlenstoffabscheidung und -nutzung. Die ganzheitliche Perspektive der LCA ermöglicht eine ausgewogene Bewertung der Nachhaltigkeit chemischer Prozesse, z. B. durch die Identifizierung von Zielkonflikten zwischen reduzierten Auswirkungen auf den Klimawandel und erhöhter Landnutzung und potenziellen Toxizitätsauswirkungen durch die Landwirtschaft für einige biobasierte Chemikalien. Dadurch lenkt die Ökobilanz die Technologieentwicklung in Richtung Umwelt-Hotspots.

Die größte praktische Herausforderung der Ökobilanz ist der umfangreiche Datenbedarf: Wärme- und Massenbilanzen sind über den gesamten Lebenszyklus erforderlich, um alle Ströme von und in die Umwelt zu berücksichtigen. Diese Daten sind am besten für ausgereifte, in der Industrie eingesetzte Technologien verfügbar. Ökobilanzdatenbanken sammeln diese Informationen, decken aber dennoch nur einen kleinen Teil der chemischen Industrie mit ihrer großen Vielfalt an Produkten und Prozessen ab. Daten über die Herstellung und Verwendung von Katalysatoren sind in der Regel am meisten geschützt und daher am wenigsten verfügbar. Es wurden Methoden zum Schließen von Datenlücken entwickelt, die jedoch die Unsicherheit der LCA-Ergebnisse erhöhen. Die für die Ökobilanz erforderlichen Daten fehlen insbesondere in den frühen Entwicklungsstadien, in denen das Potenzial, die Technologie in Richtung ökologisch vorteil-

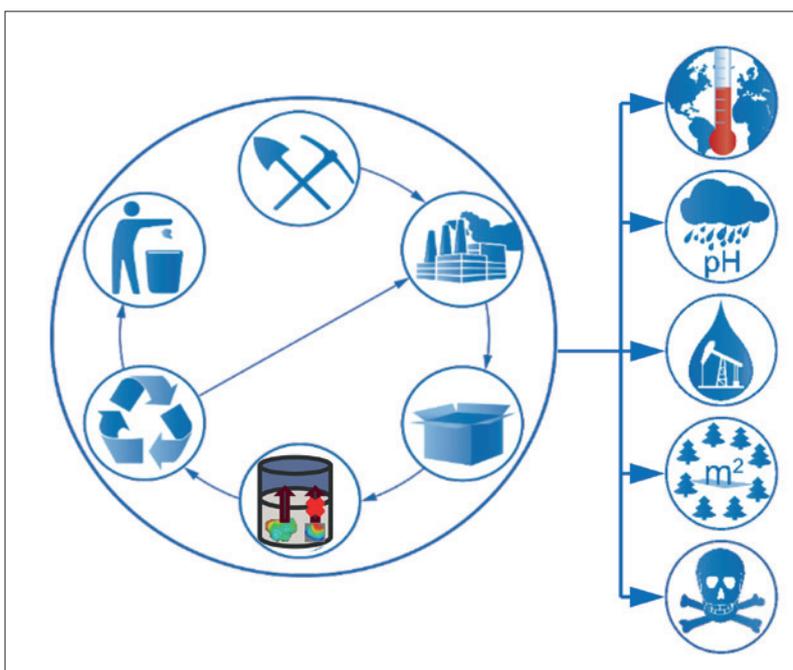


Abbildung 13: Ökobilanz, die den Lebenszyklus von der Wiege bis zur Bahre und die daraus resultierenden Umweltauswirkungen vom Klimawandel bis zur Toxizität zeigt.

hafter Lösungen zu lenken, am größten ist. Daher sind LCA-Methoden für neu entstehende Technologien ein wichtiger Schwerpunkt der aktuellen Forschung. Bei der Katalyse ist dieser Mangel an Daten und Wissen über den gesamten Lebenszyklus bei alternativen Rohstoffen und Energiequellen besonders gravierend. In diesem Fall befinden sich nicht nur der Katalysator und die entsprechenden Prozesse in der Entwicklung und sind noch nicht bekannt, sondern auch die Lieferkette für den alternativen Einsatzstoff. Neuere Bemühungen in der Ökobilanzierung zielen darauf ab, konsistente Szenarien für solche Hintergrundprozesse zu erstellen. Für das Ende der Lebensdauer neuartiger katalytischer Strukturen und Chemikalien fehlen in der Regel Informationen über die potenzielle Freisetzung, den Verbleib und die Auswirkungen in der Umwelt und auf die menschliche Exposition.

LCA wird manchmal mit Nachhaltigkeit gleichgesetzt. LCA konzentriert sich jedoch auf die Umweltauswirkungen und auf den regulären Betrieb. Daher werden Umweltrisiken und Sicherheit nicht berücksichtigt, ebenso wenig wie wirtschaftliche und gesellschaftliche Dimensionen. Die Integration aller ökologischen, sozialen und wirtschaftlichen Auswirkungen über den gesamten Lebenszyklus ist das Ziel der Ökobilanzierung (Life Cycle Sustainability Assessment, LCSA), die derzeit ein sehr aktives Forschungsgebiet ist.

Forschungsbedarf

- » Eine Entwicklung von LCA-Methoden und -Werkzeugen für neu entstehende chemische Technologien, die die während der Katalysator- und Verfahrensforschung erzeugten Daten nutzen können, von Hochdurchsatz-Experimenten bis hin zur computergestützten Chemie, ist mit hoher Priorität voranzutreiben.
- » Es ist notwendig Methoden zum Schließen der Rückkopplungsschleife von LCA zur Katalyse- und Verfahrensforschung durch Verknüpfung von Umweltauswirkungen mit Freiheitsgraden im Katalysatordesign zu entwickeln.
- » Eine Weiterentwicklung von Methoden zur schnellen Bewertung neuartiger Katalysatorstrukturen und chemischer Produkte im Hinblick auf die Exposition des Menschen sowie die Freisetzung, den Verbleib und die Auswirkungen auf die Umwelt muss vorangetrieben werden.
- » Standardisierte Arbeitsabläufe und Entscheidungshilfen für die Nachhaltigkeitsbewertung bei der Katalysator- und Verfahrensentwicklung müssen etabliert und durch Integration von LCA mit ergänzenden Ansätzen zur Berücksichtigung von Risiken, ökologischen, ökonomischen und sozialen Auswirkungen berücksichtigt werden.
- » Nutzung vorhandener Daten: Es sollen Methoden entwickelt werden, die den Technology Readiness Level und verfügbare vorhandene Daten berücksichtigen.
- » Numerische Methodenentwicklung: Numerische Optimierungen mit eingebetteter Exergie-Analyse sollen für rationale Entscheidungen in der Prozess- und Katalysatorentwicklung nutzbar werden.



3 Klima- und Umweltschutz

© Pixabay / geralt



Die Katalyse leistet einen wesentlichen Beitrag in Verfahren zur Reinhaltung von Luft, Wasser und Boden sowie zum Schutz der Umwelt. Für die Verringerung von Emissionen aus mobilen und stationären Verbrennungsquellen nimmt sie einen festen Platz in technischen Anwendungen. Im Bereich Automobilabgasreinigung werden Katalysatoren in großen Stückzahlen verwendet. Die zunehmende Einführung und Verwendung klimafreundlicherer Antriebskonzepte wie Methan-, Wasserstoff-, E-Fuel- und Hybridmotoren führt zu neuen Herausforderungen. Auch im Rahmen der Energiewende, in Haushalten, Restaurants sowie in der Reinigung von Ab- und Grundwasser spielen Katalysatoren eine wesentliche Rolle. Die Bedeutung der Katalyse in Klima- und Umweltschutz spiegelt sich auch in dem wachsenden Bewusstsein für schadstofffreies Produkt- und Prozessdesign und steht damit in unmittelbarem Zusammenhang mit den Themen der Energiewende und Wasserstoffwirtschaft sowie der Rohstoffe, Kreislaufwirtschaft und CO₂-Umsetzung und -Nutzung.

3.1 Emissionsreduktion in mobilen und stationären Anwendungen zur Abgasreinigung

Vision

- » Katalysatoren sind Kernkomponenten in modernen Abgasreinigungsverfahren.
- » Für mobile und stationäre Anwendung stehen unterschiedliche und angepasste Verfahren und Katalysatoren zur Verfügung.
- » Treiber der weiteren Forschung und Entwicklung sind die sich ändernde Rohstoffbasis, neue Quellen für Emissionen und stringenter gesetzliche Rahmenbedingungen.

In den letzten Jahrzehnten wurden viele sehr effiziente katalytische Methoden für die Reinigung von Abgasen aus Verbrennungsmotoren in mobilen und stationären Anwendungen entwickelt. Dadurch konnten deren Emissionen von Kohlenmonoxid, un- und teilverbrannten Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Partikeln massiv gesenkt werden. Die dazu etablierten Techniken, (Diesel-)Oxidationskatalysatoren, Dreiwegekatalysatoren, NO_x -Speicher-katalysatoren und SCR-Katalysatoren, sind millionenfach zuverlässig im Einsatz. In jüngster Vergangenheit konnten auch die Herausforderungen bei der Aufarbeitung des Reduktionsmittels Ammoniak aus einer Harnstoff-Wasser-Lösung für die selektive katalytische Reduktion (SCR) von Stickoxiden für mobile Anwendungen erfolgreich bewältigt werden. Moderne Abgasreinigungsanlagen bestehen heute in der Regel aus einer Kombination von mehreren der genannten Tech-

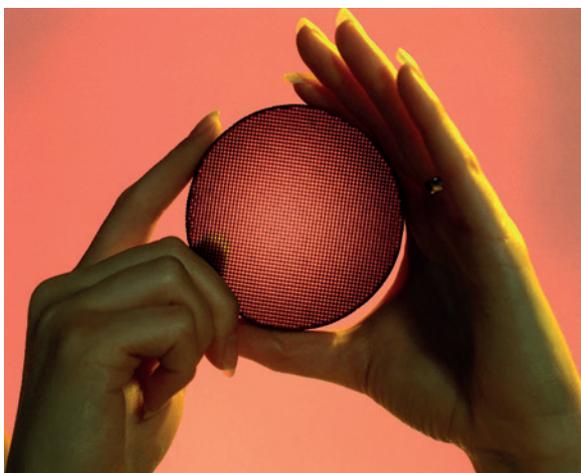


Abbildung 14: Ausschnitt aus einem Katalysatormonolith für die Automobilabgasreinigung. (© Pixabay / NASA-Imagery)

nologien. Mit den zu erwartenden Veränderungen hin zu klimafreundlicheren Kraftstoffen wie Methan, Methanol, Wasserstoff und sogenannte E-Fuels wird sich der Fokus der Forschung verschieben, um neue Herausforderungen zu bewältigen. Diese sind die Reduzierung von Emissionen von gesundheitsgefährdenden Schadstoffen wie zum Beispiel Aldehyden und HCN in sehr kleinen Konzentrationen und von klimaschädlichen Komponenten im Abgas wie beispielsweise CH_4 und N_2O . Zur Lösung sind neue Technologien und Katalysatoren gefragt. Weiterhin kommen Edelmetalle zum Einsatz – mehr als die Hälfte der abgebauten Edelmetalle (30% Pt, 70% Pd, 80% Rh), was trotz Recycling kritisch ist. Da der Kraftstoff (H_2 , E-Fuel) auch zukünftig mit Luftsauerstoff verbrannt werden wird, bleibt die Problematik der Stickoxidemissionen erhalten.

Gasmotoren

Hoher Motorwirkungsgrad, vergleichsweise geringe Schadstoffemissionen und günstige Kohlendioxid-Emissionen machen mager verbrennende Erdgasmotoren zu einer attraktiven Alternative gegenüber herkömmlichen Diesel- oder Ottomotoren. Allerdings führt die unvollständige Verbrennung in Erdgasmotoren zur Emission geringer Mengen von Methan. Methan hat ein starkes Treibhauspotenzial und erfordert daher zwingend ein effizientes Abgasnachbehandlungssystem. Katalysatoren auf Palladiumbasis gelten bei der Niedertemperatur-Methanumwandlung als am effektivsten, leiden aber unter der Inhibierung durch das Verbrennungsprodukt Wasser und unter der Vergiftung durch schwefelhaltige Verbindungen, die typischerweise im Gasstrom vorhanden sind. Rationales Design des Katalysators in Verbindung mit den jüngsten Fortschritten im Katalysatorbetrieb und in der Prozesssteuerung, insbesondere kurze fette Perioden für die Regeneration des Katalysators, lassen hoffen, dass diese Hürden überwunden werden können. Die Verfügbarkeit eines langlebigen und hocheffizienten Abgasnachbehandlungssystems kann den weit verbreiteten Einsatz von Erdgasmotoren mit magerer Verbrennung fördern, was ein wichtiger Schritt zur Verringerung von CO_2 -Emissionen aus fossilen Treibstoffen sein könnte.

Wasserstoffmotoren

Auf dem Weg zur vollständigen Dekarbonisierung von Verbrennungsmotoren ist ein weiterer Schritt die Verwendung von Wasserstoff als kohlenstofffreiem Kraftstoff für Magerverbrennungsmotoren, in denen NO_x der wesentliche Umweltschadstoff ist, der während des Verbrennungsprozesses neben sehr geringen Mengen an CO, Kohlenwasserstoffen und Asche aus den Schmierstoffen entsteht. Beim Wasserstoffmotor können die

NO_x -Emissionen durch Motorsteuerungsmethoden deutlich reduziert werden; allerdings ist ein effizientes Abgasnachbehandlungssystem weiterhin erforderlich, um die verschärften Vorschriften zu erfüllen. Da H_2 bereits aus dem Kraftstofftank zur Verfügung steht, wäre seine Verwendung als Reduktionsmittel ein eleganter Weg zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO_x , insbesondere wenn die Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie N_2O auf dem Katalysator, unterdrückt werden kann. Eine weitere große Herausforderung bei der H_2 -SCR von NO_x stellt der benötigte mehrfache Überschuss des Reduktionsmittels H_2 dar, welches unter den sauerstoffreichen Bedingungen größtenteils zu Wasser oxidiert wird. Die Suche nach selektiveren Katalysatoren ist hier definitiv lohnenswert.

Hybridmotoren

Der zunehmende Einsatz von hybriden Antriebskonzepten wie die Kombination von Elektromotor mit einem Verbrennungsmotor führt zu neuen Anforderungen an die Abgasreinigungskatalysatoren, da diese in hybriden Konzepten wesentlich häufiger die Kaltstartphase und sehr instationäre Betriebsbedingungen durchleben, was ihre Alterung beschleunigen kann.

Konventionelle Benzin- und Dieselmotoren

Die fortschreitende Absenkung der gesetzlich zulässigen Emissionsgrenzen, die Berücksichtigung weiterer chemischer Verbindungen als zu überwachende Schadstoffe (z.B. N_2O , CH_4 , HCHO), die Anforderungen an das Monitoring und die geforderten (z.B. in Euro 7) sehr niedrigen Emissionsgrenzen selbst unter extremen Betriebsbedingungen erfordern eine weitere Optimierung der bestehenden Katalysatorsysteme, insbesondere hinsichtlich Alterung, Toleranz gegen Vergiftung und nutzbarer Abgaszusammensetzungen (etwas mit Bezug auf Sauerstoff- und Wassergehalt). Zudem kommen Katalysatoren in den Fokus, die auf weitere Reduktionsverfahren speziell zugeschnitten sind, u.a. um den gesamten Lastpunktbereich der Motoren abzudecken und/oder neue Reduktionsmittel zu nutzen (H_2 -assisted NH_3 -SCR, NSR-SCR).

Stationäre Abgasreinigungssysteme

Neben den Motoren in mobilen Anwendungen spielen Abgasreinigungssysteme auch in stationären Anlagen eine wesentliche Rolle. Für chemische Anlagen und Produktionsprozesse stellt die katalytische Emissionskontrolle eine zentrale Aufgabe dar. Abgase stationärer Verbrennungsanlagen fallen in unterschiedlichen Mengen, Konzentrationen und auf unterschiedlichsten Dimensionen der Verfahren an (Kraftwerke, Kleinf Feuerungsan-

lagen, Haushalte, etc.). So ist Erdgas als Brennstoff im Sinne einer Brückentechnologie für die elektrische Energiebereitstellung nach wie vor von großer Bedeutung. Gesetzliche Auflagen in Haushalten (Erdgasheizung), Restaurants usw. werden in Zukunft zu weiteren Entwicklungen katalytischer Technologien führen. Hierfür müssen Katalysatoren sowie katalytische Verfahren nachhaltig und mit hohen Ansprüchen an die Langzeitstabilität erarbeitet werden.

In allen Bereichen der Emissionsreduktion wird die Untersuchung von Katalysatoren unter dynamischen Nutzungsbedingungen (Operando-Spektroskopie) und einer theoretischen Vorhersage und Modellierung wichtiger. Dabei bieten neue Entwicklungen zur Untersuchung unter herausfordernden Bedingungen der Abgasreinigung das Potential einer verständnisbasierten Katalysatorentwicklung.

Forschungsbedarf

- » Zu entwickeln sind neue Katalysatoren für die Oxidation von Methan in wasser- und sauerstoffreichen Abgasen bei niedrigen Temperaturen.
- » Es sollen selektivere Katalysatoren für die Wasserstoff-SCR von Stickoxiden unter den Bedingungen des Wasserstoffmotors entwickelt werden.
- » Eine Verbesserung der Langzeitaktivität und Toleranz bestehender Katalysatoren gegenüber extrem vielen An-/Abfahrzyklen für konventionelle und hybride Antriebe ist notwendig.
- » Erarbeitet werden sollen langzeitstabile Katalysatoren für den Betrieb von mobilen Hochlastdieselmotoren und stationären Emissionsquellen.
- » Es sind kostengünstigere Katalysatormaterialien durch Verringerung des Edelmetallanteils erforderlich.
- » Spektroskopische Methoden zur operando-Untersuchung der Katalysatoren in Abgasreinigungssystemen sollen weiterentwickelt werden.
- » Eine Verfolgung der katalytisch aktiven Zentren bei den starken und dynamischen Änderungen der Reaktionsbedingungen soll möglich sein.

3.2 Wasser- und Abwasserreinigung

Vision

- » Spurenstoffe werden aus kontaminierten Wasserströmen durch potenzialgesteuerte Adsorption/Desorption an elektrisch leitfähigen Aktivkohlen entfernt und elektro-chemisch/elektro-katalytisch zerstört.
- » Maßgeschneiderte Zeolithe adsorbieren selektiv Schadstoffe aus belasteten Wässern und können vor Ort durch katalytische Oxidation oder Reduktion regeneriert werden.

Wasser stellt nicht nur das wichtigste Lebensmittel dar, sondern ist darüber hinaus in der Landwirtschaft Voraussetzung für die Sicherung unserer Ernährung. Aufgrund der steigenden Weltbevölkerung, des verbesserten Lebensstandards und der Klimaveränderungen wird der Bedarf an sauberem Wasser in Zukunft ansteigen und zu einer massiven Verknappung führen. Daher ist der vorsorgende Schutz der Ressource Wasser, in Deutschland insbesondere des Grundwassers, von fundamentaler Bedeutung für unsere Lebensqualität. Bereits heute sind zahlreiche Oberflächen- und Grundwässer mit einer Vielzahl von anthropogenen Substanzen belastet, darunter Nitrat, Pflanzenschutzmittel und deren Metabolite sowie

pharmakologisch und endokrin wirksame Substanzen. In jüngster Zeit rückt die Stoffklasse der per- und polyfluorierten Tenside wegen ihrer verbreiteten Anwendung und ihrer extrem hohen Persistenz in der Umwelt verstärkt in den Blickpunkt. Ihre vollständige Zerstörung, d.i. ihre Mineralisierung, erfordert nach dem Stand der Technik den Einsatz aggressiver Reagenzien und stabiler Katalysatoren.

Elektrosorption und Elektrokatalyse

Bei der Entwicklung von Wasserreinigungsverfahren muss unterschieden werden zwischen hoch und komplex belasteten Industrieabwässern mit eher punktuellm Anfall und dem diffusen Eintrag großer Wassermengen über belastete Flächen, z.B. in der Landwirtschaft. Erstere sind physikalisch-chemisch behandelbar, letztere praktisch nicht. Voraussetzung für eine effiziente chemisch-katalytische Behandlung von Spurenstoffen im $\mu\text{g/l}$ -Bereich ist ihre vorherige Anreicherung. Dafür haben sich Aktivkohlen bewährt. Adsorption kann Schadstoffe zwar entfernen und aufkonzentrieren, aber nicht zerstören. Dafür müssen die beladenen Aktivkohlen i.d.R. off-site thermisch regeneriert oder verbrannt werden. Ein neuer Ansatz zielt auf die Kombination einer potenzialgesteuerten Adsorption von (polaren) Schadstoffen an elektrisch leitfähigen Aktivkohlen mit nachfolgender On-site-Desorption und elektrokatalytischer Zerstörung. Angetrieben wird dieser kombinierte Prozess durch Strom aus regenerativen Quellen.



Abbildung 15: Klärwerk zur Abwasserreinigung. (© Pixabay / kubinger)

Heterogene Katalyse in Wasser

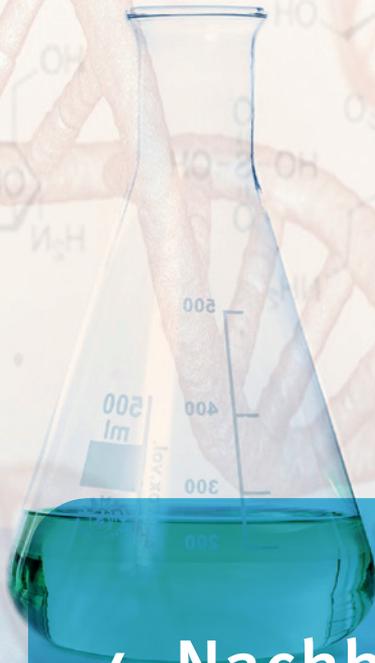
Ein Ziel der Technologieentwicklung sollte es sein, die Erfolge der Katalyse bei der Reinigung von Gasen auf die Reinigung von Wasser zu übertragen. Allerdings steht der in der Gasphasenkatalyse verfügbare Parameter Reaktionstemperatur für die Katalyse in der Wasserphase praktisch nicht zur Verfügung. Alle chemischen Reaktionen müssen bei Temperaturen um 15°C hinreichend schnell ablaufen. Hinzu kommt als Herausforderung eine sogen. Wassermatrix, das sind reaktive Wasserinhaltsstoffe (z.B. Chlorid oder gelöste Huminstoffe), die in viel höheren Konzentrationen vorliegen als die zu eliminierenden Schadstoffe. Ein Ansatz, diese Herausforderungen zu meistern, besteht in der Anwendung chemisch stabiler, maßgeschneiderter Adsorbentien mit katalytischer Funktion. Im Unterschied zu Aktivkohlen können Zeolithe beide Anforderungen erfüllen. Sie adsorbieren oft selektiver und sind selbst gegenüber starken Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid und Persulfaten hinreichend stabil. Durch Einbau geeigneter Fremdatome (z.B. Fe oder Cu) können spezifische katalytische Funktionen implementiert werden. Der fehlende Freiheitsgrad *Reaktionstemperatur* kann durch den Parameter *Reaktionsdauer* kompensiert werden: Werden katalytisch aktive Zeolithpartikel als eine Form von chemischen Mikroreaktoren in einen Grundwasserleiter injiziert, erreicht man wegen der Aquifermächtigkeiten und der meist geringen Grundwasserfließgeschwindigkeiten sehr große ‚Reaktoren‘ und lange Kontaktzeiten (Reaktionszeiten) zwischen Schadstoff und Katalysator. Dieser In-situ-Ansatz zur Grundwasserbehandlung bietet nicht nur Kostenvorteile, er schont auch die Umwelt.

Forschungsbedarf

- » Neue Elektrodenmaterialien zur potenzialgesteuerten Elektrosorption von polaren Schadstoffen kombiniert mit ihrer reduktiven oder oxidativen Zerstörung sind zu entwickeln. Ziel sind kostengünstige und ressourcenschonende elektrokatalytisch aktive Materialien jenseits der Benchmark bordotierte diamantbeschichtete (BDD) Elektroden.
- » Zur Zerstörung perfluorierter Tenside sind (photo-)chemische und (elektro-)katalytische Methoden und Verfahren zu entwickeln, die mit weniger Ressourcen- und Energieeinsatz auskommen und auch unter In-situ-Bedingungen und in Gegenwart von realen Wassermatrizes funktionieren.



© Pixabay / PhotoMIX Company



4 Nachhaltige Funktionschemikalien



Funktionschemikalien (Performance Chemicals) sind ein bedeutendes Feld der chemischen Industrie und der chemischen Forschung. Die notwendigen Innovationen reichen von kleinskaligen Wirkstoffen bis zu großskaligen Polymeren. Ebenso wichtig sind Innovationen in der Herstellung dieser Materialien. Die Bandbreite dieser hochspezialisierten Produkte mit hoher Wertschöpfung und Kundennutzen ist groß und die Produktionsmengen sehr unterschiedlich. Anwendungen sind beispielsweise Spezialpolymere im Leichtbau oder Nahrungs- und Futtermittel, in denen Vitamine, Aromastoffe, Futterergänzungsmittel oder Lebensmittelfarbstoffe in großen Mengen eingesetzt werden. Ein weiterer wichtiger Bereich sind die Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika. Die Gesamtproduktion der Performance Chemikalien wächst stetig und die Wertschöpfung nimmt ständig zu. Während für großskalige Basischemikalien reife katalytische Systeme existieren, sind die Produktionsmengen von Performance Chemicals meist kleiner, sodass Nachhaltigkeit und Effizienz oft verbesserungsfähig sind. Grund hierfür sind vor allem kurzfristige Markteinführungen, vergleichsweise kurze Produktlebensdauern und sich stetig verändernde Märkte. Aus diesem Grund werden robuste und schnell verfügbare Produktionsweisen bevorzugt, bei denen die Rohstoffe aber nicht ideal genutzt werden. Die Katalyse spielt bereits eine zentrale Rolle und kann mit entsprechender Forschung die Rohstoff- und Energieeffizienz bei der Produktion der Performance Chemicals noch deutlich verbessern.

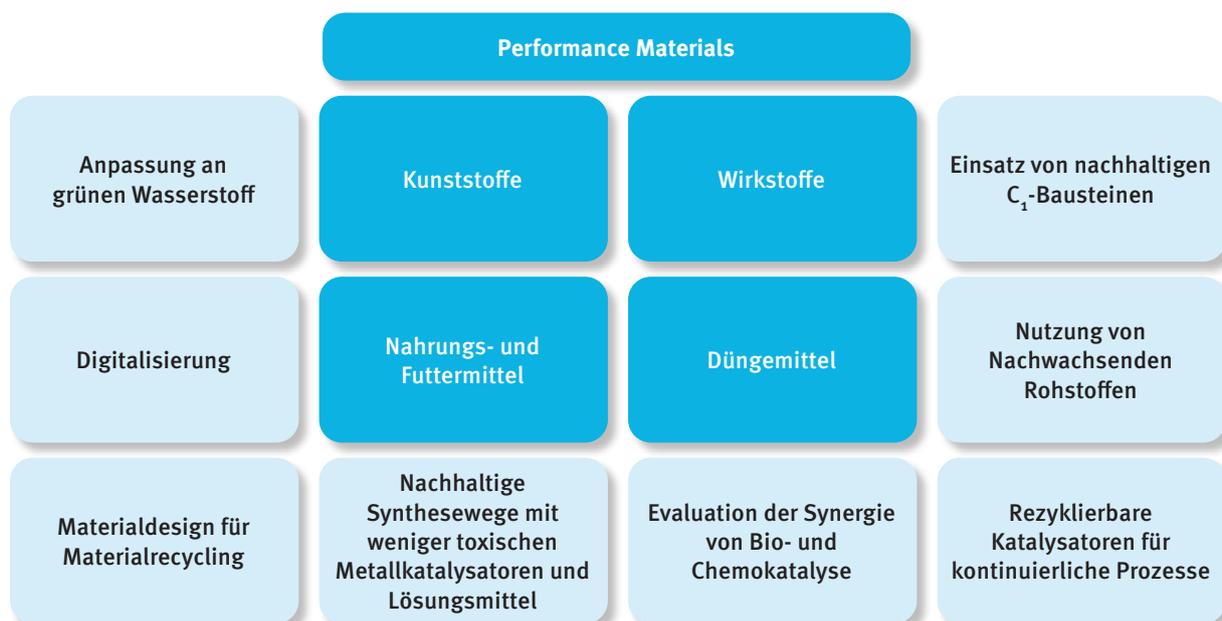


Abbildung 16: Performance Materials.

Auch heute werden noch in vielen Performance-Chemicals-Synthesen seit über 100 Jahren etablierte klassische organische Reaktionen wie Nitrierungen, Friedel-Crafts-Reaktionen und Halogenierungen unter Anfall stöchiometrischer Mengen an Salzabfällen durchgeführt. Katalyse spielt dabei eine wichtige Rolle, da mit ihr bedeutend komplexere Produkte hergestellt werden können. Die organische Feinchemikaliensynthese erfordert teilweise umständliche Schutzgruppentechniken (z.B. Halogenierungen, Dehalogenierungen) zur regioelektiven Einführung einer Funktionalität. 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. Ein wichtiger Aspekt ist dabei der Ersatz von bedenklichen Lösungsmitteln wie halogenierten Lösungsmitteln durch unbedenkliche Lösungsmittel.

Die Katalysatorforschung muss skalierbare synthetische Umsetzungen in allen genannten Bereichen entwickeln, um nachhaltige Produktionsformen in die Anwendung zu tragen. Eine einfache Abtrennbarkeit und Recyclierbarkeit der Katalysatoren und Reduktion der Synthesestufen auch bei anspruchsvollen Einsatzstoffen wie nachwachsenden Rohstoffen sind entscheidend. Im Umfeld der Performance Chemicals werden biokatalytische und homogen katalysierte Reaktionen vor allem für selektive Funktionalisierungen eingesetzt. Heterogen katalysierte Reaktionen sind vor allem Gasphasenhydrierungen und Säure/Base-Katalyse. Die flexible Kombination dieser

Reaktionen spielt eine übergeordnete Rolle in verknüpften Produktionsprozessen.

4.1 Kunststoffe

Vision

- » Die erwartete Milliarde Tonnen Kunststoffe pro Jahr sind weniger von Petro-Grundstoffen abhängig, sondern von erneuerbarem Wasserstoff, CO_x-basierten Grundstoffen wie Methanol und nachwachsenden Rohstoffen und Abfallmaterialien.
- » Die Entwicklung und Nutzung von bioabbaubaren Kunststoffen nimmt an Bedeutung zu.
- » Katalyse eröffnete nicht nur die Synthese neuer z.B. bioabbaubarer Kunststoffe, sondern ermöglicht auch, neue Anwendungen für diese Kunststoffe zu erschließen.
- » Die Kreislaufwirtschaft spielt eine große Rolle bei der Synthese von Polymeren, dazu wird das Design für das Recycling und der Einsatz von typenreinen Kunststoffen von Bedeutung sein.
- » In der Entwicklung neuer Kunststoffe sind frühe Machbarkeitsstudien mit einem Scale-up von Bedeutung, um früh große Mengen an den neuen Kunststoffen prüfen zu können.

Polymere sind Schlüsselkomponenten in so gut wie jeder modernen Technologie. Hochentwickelte Technologien in den Bereichen Kommunikation, Mobilität, Energiespeicherung, Trinkwassergewinnung und Nahrungserzeugung sowie allgemein der global gestiegene Lebensstandard treiben das Produktionsvolumen. Es wird erwartet, dass sich die Polymerproduktion in den kommenden 25 Jahren auf eine Milliarde Tonnen verdreifacht. Anders als in anderen Sektoren werden sich der Ressourcenverbrauch und die Emissionen stark erhöhen, wenn die Entwicklung linear extrapoliert wird.

Der mögliche Beitrag dieses Sektors auf dem Weg zu einer Gesellschaft mit geringem Ressourcenverbrauch und niedrigen Emissionen ist deshalb hoch und muss sowohl auf nationaler als auch auf europäischer und globaler Ebene berücksichtigt werden. Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie, um die Rohstoffbasis zu erneuern, Materialien neuen Anwendungen zuzuführen und Kunststoffe wiederzuverwenden.

Im Hinblick auf die Rohstoffbasis sind katalytische Ansätze über die etablierten Pfade der heutigen großskaligen petrochemischen Erzeugung von Monomeren hinaus notwendig. Mit zunehmender Einbeziehung erneuerbarer Energien, Biotechnologie und Kreislaufwirtschaft wird sich die Palette der Basischemikalien für Polymere verändern. Statt fossiler Rohstoffe werden Wasserstoff aus Elektrolyse mit erneuerbaren Energien, kleine biogene Moleküle wie organische Säuren oder Amine, CO₂-basierte Massengüter wie etwa Methanol,

Methanal, Ameisensäure oder direkt Olefine eine größere Rolle spielen. Das könnte in Form von neuen Routen zu etablierten Monomeren, etwa durch elektrokatalytische oder biotechnologische Produktion, geschehen, aber im Besonderen durch Katalyse zur Produktion von neuen Monomeren, die für rezyklierbare Kunststoffe benötigt werden (bspw. Dicarboxylate aus nachwachsenden Rohstoffen). Effiziente katalytische Verfahren, um solche Monomere aus Abfallstoffen - besonders aus dem landwirtschaftlichen Sektor, und in geringerem Umfang aus fossilen Rohstoffen herzustellen, sind wünschenswert. Eine etablierte Route ist die Produktion von Polyethern aus CO₂ und Alkenyloxiden. Analog dazu kann Katalyse eine Schlüsselrolle in der Modifikation von natürlichen Polymeren wie Zellulose, Stärke, Chitin oder Lignin spielen, um neue Produkte oder nachhaltigere Routen zu etablierten Produkten zu begründen. Katalysatoren können darüber hinaus auch eingesetzt werden, um neue Anwendungen zu erforschen.

Es gibt einen Paradigmenwechsel von fossilen „cradle-to-grave“-Ansätzen von Einwegprodukten hin zu Wiederverwendung, Wiederherstellung und nachwachsenden Rohstoffen, also zu einer Kreislaufwirtschaft und einem „cradle-to-cradle“-Ansatz. Kunststoffe für Recycling zu entwerfen ist ein offenes, weites Feld. Einzelpolymerwerkstoffe anstatt Mehrkomponentenwerkstoffe können das Recycling erleichtern. Um die erwünschte Leistungsfähigkeit in einem Einzelpolymerwerkstoff zu erreichen, müssen die Materialeigenschaften designt werden, wie im Beispiel der „all-polyethylene composites“. Beson-



Abbildung 17: Kunststoffgranulat zur Herstellung von hochleistungsfähigen Bauteilen. (© Pixabay / feiern1)

ders sind aber Polymerketten wünschenswert, die für chemisches Recycling besser zugänglich sind als die inerten, reinen Kohlenwasserstoffketten der traditionellen Polyolefine. Dies erfordert einerseits effiziente Polymerisationen, um die Monomere umzuwandeln und dabei wünschenswerte Materialeigenschaften zu erzielen, andererseits aber auch Möglichkeiten, Polymere mit wünschenswerten Materialeigenschaften jenseits der traditionellen Methoden zu erzeugen. Beispiele hierfür sind der Einbau von Kohlendioxid oder Aldehyden in lineare Ketten.

Der Umgang mit Kunststoffen nach ihrer Verwendung wird ebenso ausschlaggebend sein. Anstelle von Deponierung, Verbrennung oder Umwandlung zu flüssigen Treibstoffen müssen höherwertige Lösungen ins Auge gefasst werden. Katalytische Hydrierung oder Oxidation können zum Beispiel die Umwandlung von Nebengruppen oder inerten Kohlenwasserstoffketten zu wertvollen Chemikalien von geringem Molgewicht wie etwa (Di-)Carbonsäuren, Aminen oder Alkoholen ermöglichen. Ein Beispiel für die zahlreichen Herausforderungen auf diesem Gebiet ist das vollständige Recycling von Polyurethanen. Biologisch abbaubare Polymere mit unkritischen Abbauprodukten könnten eine Schlüsselrolle auf diesem Feld spielen, da sie nicht nur in der Natur abgebaut werden können, sondern darüber hinaus, auch als Gemisch, eine vielseitige Rohstoffbasis für die fermentative Produktion neuer Startmaterialien sein könnten. Die Nachhaltigkeit bei Erzeugung und Verwendung geht einher mit der Leistungsfähigkeit der Materialien. Eine Polymerisationskatalyse, die neue ökologisch sinnvolle Anwendungen ermöglicht, ist schon an sich wünschenswert.

Diese beträchtlichen Herausforderungen erfordern die gesamte Palette von Übergangsmetallkatalyse, Säure-/Basenkatalyse, Oxidations- und Hydrierungskatalyse, Organokatalyse, kooperativen Effekten, Biotechnologie, Elektrokatalyse und andere über den derzeitigen Stand der Technik noch hinausgehende Verfahren. Insbesondere neue und herausfordernde Ansätze müssen zunächst im Labormaßstab untersucht werden und sind nicht für eine wirklichkeitsnahe Lebenszyklusanalyse geeignet. Aber auch in diesen Fällen sollte eine realistische Perspektive für die Skalierbarkeit gegeben sein, die bspw. hohe Energieverbräuche, die Verwendung von giftigen Chemikalien, mehrere Reaktionsschritte, nicht rezyklierbare stöchiometrische Reagenzien oder unverhältnismäßig teure Katalysatoren ausschließt. Zusammengefasst sollten die Prinzipien der Grünen Chemie befolgt werden.

Ein zusätzlicher Fokus liegt auf der technischen und wirtschaftlichen Machbarkeit sowie ökologischen Vorteilen, die alle gegeben sein müssen. Das Benchmarking neuer Materialien beginnt sehr früh. Daher müssen, um die Vermarktbarkeit unter Beweis zu stellen, wenigstens technische Mengen (einige hundert kg bis Tonnen) mit hoher Verlässlichkeit hergestellt werden. Die Maßstabsvergrößerung wird so von Anfang an immer wichtiger für neue Polymermaterialien. Alles in allem kann dies ein sehr langer Prozess sein. Es kann Jahre dauern, bis ein neues Produkt tatsächlich auf den Markt kommt.

Forschungsbedarf

- » Effiziente katalytische Routen zu aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren und Diolen aus pflanzenbasierten Rohstoffen sind zu erarbeiten.
- » Zu entwickeln ist die katalytische Herstellung von(rezyklierbaren) Polymeren und Monomeren aus Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid.
- » Die katalytische Umwandlung von Polymerabfällen zu wertvollen Produkten wie (Di-) Carbonsäuren, (Di-) Alkoholen oder (Di-)Aminen ist zu entwickeln.
- » Maßgeschneiderte Polymere sind durch den Einsatz von Katalysatoren zu entwickeln, die neue Rohstoffkombinationen zu umweltfreundlichen und kosteneffizienten Strömen umsetzen können.
- » Zur Senkung von Nebenprodukten und Energieverbrauch hin zu umweltfreundlichen Technologien sind (ungefährlichere) Katalysatoren zu entwickeln.
- » Die wenigen katalytischen Prozesse, die zu einer ausgeglichenen Kostenbilanz für Hochleistungspolymere führen, sind auszuweiten.
- » Für die effiziente Modifikation von natürlichen Polymeren wie Zellulose, Stärke, Chitin oder Lignin sind katalytische Verfahren zu entwickeln.

4.2 Wirkstoffe

Vision

- » In der Wirkstoffforschung werden ausentwickelte Methoden zu Late-stage-Funktionalisierung angewendet.
- » In der Wirkstoffproduktion werden weniger und ungiftigere Katalysatormetalle in ungiftigen Lösungsmitteln verwendet.
- » Die Katalysatoren sind dabei selektiver, tolerant gegen viele funktionelle Gruppen, stabiler im Einsatz und recyclingfähig.
- » Katalyse wird neben der Anwendung in der Pharmakaproduktion auch im Bereich der Agrochemikalien eingesetzt, da die Katalysatorsysteme günstiger und ungiftiger geworden sind.
- » Metallo-Enzym-Systeme werden in der Wirkstoffproduktion eingesetzt und in Kaskadenreaktionen eingebunden.

Die Entwicklung neuer Wirkstoffe im Pharma- und Agrobereich ist von wesentlicher Bedeutung für die Gesundheitsversorgung und die Ernährung einer wachsenden Weltbevölkerung. Beispielsweise können nur neue innovative Wirkstoffe das Problem der vermehrt auftretenden Resistenzen gegen vorhandene Antibiotika, aber auch gegen Pflanzenschutzmittel durch neue bzw. mutierte Pathogene lösen.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden bei der Suche nach neuen Wirkstoffen vorwiegend auf bekannte oder

bestehende Strukturen aufgebaut, um gezielt einzelne (target oriented) oder möglichst diverse (diversity oriented) Wirkstoffkandidaten zu erzeugen. Seit kurzem ist zudem ein verstärkter Trend hin zu „late-stage functionalization“ (LSF) von bekanntermaßen aktiven Strukturen zu beobachten. Diese ressourcensparende Vorgehensweise führte zu einer sichtbaren Verschiebung der Forschungsaktivitäten an den Hochschulen. Die Anforderungen an katalytische Reaktionen für die LSF sind von Grund auf anders, als es für Totalsynthesen optimal wäre. Die ideale Reaktion zur Derivatisierung eines Wirkstoffes aktiviert möglichst viele unterschiedliche C-H-Positionen innerhalb eines hochgradig funktionalisierten Moleküls und fügt dort neue, biologisch relevante funktionelle Gruppen ein. Ein komplexes Produktgemisch kann sogar vorteilhaft sein, wenn dieses chromatographisch aufgetrennt werden kann und dann gleich mehrere potenziell interessante Derivate des Wirkstoffes z. B. mit Halogen-, Fluoralkyl/alkoxygruppen liefert. Die Chemoselektivität ist bei dieser Art der Wirkstoffsuche entscheidend. Es ist offensichtlich, dass solche Verfahren zur industriellen Synthese einzelner Wirkstoffe meist ungeeignet sind. Sobald ein neuer Wirkstoff durch LSF identifiziert wurde, muss womöglich die gesamte Synthese neu konzipiert werden, wobei wiederum möglichst selektive, nachhaltige und abfallminimierte katalytische Verfahren benötigt werden. In diesem Bereich sind deutliche Fortschritte erzielt worden: Hocheffiziente Katalysatoren zur Aktivierung von unreaktiven Abgangsgruppen in Kreuzkupplungsreaktionen sind mittlerweile kommerziell verfügbar, auch in industriellen Maßstäben. Die Effizienz der teuren Edelmetallkatalysatoren ist jedoch allenfalls zur Herstellung teurer Pharmaka ausreichend. Für Anwendungen insbesondere im Pflanzenschutz wäre die Entwicklung von ungiftigen und kos-



Abbildung 18:Medikamente in Form von Tabletten, Kapseln und Dragees. (© Fotolia / npps48)

tengünstigen nicht-Edelmetall-Katalysatoren etwa auf Eisen- oder Cobalt-Basis ein wichtiges Forschungsziel. Auch bei der enantioselektiven Synthese sind die Herausforderungen noch weitgehend unverändert.

Der Bedarf an zukünftiger Forschung unterscheidet sich daher stark zwischen der Wirkstoffsuche und der Wirkstoffproduktion. Für die Produktion rücken Aspekte der Nachhaltigkeit immer stärker in den Vordergrund, insbesondere die Verminderung des Bedarfs an hochpreisigen oder toxischen Metallen. Die Preisexplosion von Rhodium in den letzten drei Jahren und neuerdings auch von Iridium aufgrund des Rückgangs von Lagerstätten sowie der kontinuierliche Preisanstieg von Palladium zeigen die geringe Verfügbarkeit dieser Metalle und verstärken die Notwendigkeit, nachhaltig damit umzugehen. Durch den Preisanstieg werden plötzlich Produktionsprozesse unrentabel. Insbesondere bei der homogenen Katalyse sollte ein Forschungsschwerpunkt darin liegen, neue Methoden und Katalysatoren mit höherer Effizienz (TON > 1000) zu entwickeln oder Edelmetalle durch leicht verfügbare bzw. ungiftige Metalle zu ersetzen sowie das Katalysator-Recycling weiter zu verbessern. Im Bereich der leicht verfügbaren Metalle kommt es auf die Robustheit der Chemie und auf ein umfassendes Verständnis der katalytischen Mechanismen an, um die Anwendungsbreite der Methoden zu vergrößern und Probleme im Produktionsprozess zu vermeiden. Alternativ könnten außerdem künstliche, effiziente Metallo-Enzyme entwickelt werden, um Edelmetall-Katalysatoren in Prozessen zu ersetzen. Ein weiterer Aspekt in der Katalyseentwicklung ist der Ersatz von etablierten, aber toxischen Lösungsmitteln durch unbedenkliche Lösungsmittel, die derzeit nicht in der Produktion eingesetzt werden. Weiterhin besteht Bedarf an preiswerten und robusten Methoden zur enantioselektiven Synthese, da nicht nur Pharmaka, sondern auch moderne Pflanzenschutzmittel immer häufiger teils sogar mehrere chirale Zentren enthalten. Für die Produktion von Pflanzenschutzmitteln wären außerdem effizientere Methoden für Carbonylierungen und CH-Aktivierungen eine wertvolle Bereicherung.

Im Bereich der Wirkstoffforschung stehen nicht so sehr Aspekte der Effizienz im Vordergrund als solche der chemischen Vielfalt, guter Vorhersagbarkeit von Reaktionen sowie Verfügbarkeit und Anwenderfreundlichkeit der Katalysatoren. Idealerweise sollten Katalysatoren stabil gegenüber Luft und Feuchtigkeit sein und eine möglichst große Zahl funktioneller Gruppen tolerieren. Beispiele für erwünschte Selektivität wären die Umsetzung einzelner Carbonylgruppen in Gegenwart anderer Carbo-

nylgruppen, die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Halogenen und Schutzgruppen, breitere und besser vorhersagbare Anwendungen der CH-Aktivierung, der photochemischen und elektrochemischen Katalyse. Neue Methoden sollten sich dadurch auszeichnen, dass ihre Anwendbarkeit nicht nur an minimalistischen Modellsystemen, sondern auch an divers funktionalisierten wirkstoffartigen (drug like) Molekülen demonstriert wird. Zur Verbesserung der Vorhersagbarkeit katalytischer Reaktionen könnten sich umfassende öffentliche Datenbanken, Open-Source-Anwendungen und auch maschinelles Lernen eignen.

Die Erweiterung des Methodenspektrums ist sowohl für die Wirkstoffforschung als auch für die Produktion weiterhin wichtig. Innovative Konzepte wie Mehrkernkatalysatoren und gekoppelte Kaskadenreaktionen aus biologischer und nichtbiologischer Katalyse könnten genauso wie Fortschritte bei der katalytischen Amidbildung und zur reduktiven Aminierung mit Ammoniak zu zahlreichen neuen Anwendungen führen.

Forschungsbedarf

- » Hocheffiziente Katalysatoren und robuste Prozessschritte (TON > 1000) sind zur Minimierung von Edelmetallmengen, Abfall und Energiebedarf zu entwickeln.
- » Katalysatoren und Methoden für u.a. Carbonylierungen, Amidkupplungen, CH-Aktivierungen, enantioselektive Reaktionen sind weiter zu verbessern.
- » Umweltfreundliche LSM-Systeme sind umfanglich zu nutzen.
- » Der Einfluss von Solventssystemen in der Katalyse sollte besser verstanden werden.
- » Leicht verfügbare und ungiftige Metalle für Katalysatoren sind bei der Herstellung von Wirkstoffen zu nutzen.
- » Das Recycling von Katalysatoren ist insgesamt zu verbessern.
- » Künstliche Metallo-Enzyme sind zu entwickeln, um die Anwendbarkeit der Biokatalyse zu erweitern.

4.3 Nahrungs- und Futtermittel

Vision

- » Die Produktion von Nahrungs- und Futtermitteln erfolgt nachhaltiger mit weniger giftigen Lösungsmitteln und mit weniger Prozessschritten.
- » Katalysatoren basieren auf Nicht-Edelmetallen und sind ungiftig.
- » Die Kombination von fermentativen Prozessen mit chemo-katalysierten Prozessen ist weit vorangeschritten.

Nahrungs- und Futtermittelzusatzstoffe sind wichtig, um gegen Nahrungsengpässe anzugehen. Einen entscheidenden Beitrag zur Herstellung dieser Stoffe leistet die Katalyse.

Die feinchemische Industrie, die sich mit der Synthese von Nahrungs- und Futtermittelzusatzstoffen beschäftigt, befindet sich in einer stetigen Transformation, um immer nachhaltigere und effizientere Prozesse zu implementieren und so dem Druck nach niedrigeren Produktionspreisen und den Kundenwünschen nach nachhaltigeren Produkten zu entsprechen. Verbindungen wie Vitamine oder farbgebende Substanzen werden nicht nur im Nahrungs- und Futtermittelsektor verwendet, sondern finden auch als Additive Verwendung in der pharmazeutischen Industrie oder bei Körperpflegeprodukten. Dieser breite Anwendungsbereich führt zu einer Produktpalette, deren Komponenten in verschiedensten Qualitäten angeboten werden müssen, um die spezifischen Kundenwünsche zu berücksichtigen. Des-

halb werden viele Verbindungen über unterschiedliche Prozesse hergestellt, die wiederum von verschiedenen Ausgangsstoffen ausgehen. Beispiele hierfür sind etwa chemische Synthese, Fermentation oder Extraktionen ausgehend von verschiedensten Rohstoffen. Eine wichtige Substanzklasse sind Aminosäuren, für die ein steigender Bedarf in der pharmazeutischen Industrie und den Nahrungs- und Futtermittel-Branchen prognostiziert wird. Die Synthese von Aminosäuren wird vorwiegend mit biotechnologischen Methoden durchgeführt.

Der Konflikt zwischen dem stetig steigenden Produktionsvolumen auf der einen Seite und der notwendigen Reduktion des Gesamtvolumens an Treibhausgasen – insbesondere CO_2 – kann nur aufgelöst werden, wenn «neue» Technologien entwickelt werden und so erneuerbare Rohstoffe effizient nutzbar gemacht werden. Nur mit einer Kombination aus verschiedensten Konzepten wird dies gelingen. Die Katalyse hat hierfür einen zentralen Stellenwert.

Einen steigenden Einfluss hat die Biotechnologie. Dies betrifft vollfermentative Prozesse, welche finale Produkte liefern, Intermediate höherer Komplexität, die mittels «klassischer» chemischer Synthese zum gewünschten Produkt überführt werden können, und die Produktion von billigen Rohstoffen. Insbesondere Hybridprozesse – die Kombination von Biotechnologie und chemischer Synthese – bergen hohes Potential.

Die Wertschöpfung aus Abfallströmen – wie aus Lignin – wird an Bedeutung gewinnen. Die Umsetzung mittels katalytischer Methoden hin zu Verbindungen mit höherer Komplexität und Reinheit und ermöglicht den Ersatz fossiler Rohstoffe.



Abbildung 19: Synthetisch hergestellte Futtermittel sind wichtig für die Welternährung. (© Pixabay / guv059)

Es herrscht ein konstanter Bedarf nach neuen oder verbesserten metallkatalysierten Verfahren, die höhere Selektivität, einschließlich Enantio- und Diastereoselektivität, ermöglichen, bestehende Synthesewege verkürzen und/oder die Verwendung von neuen Rohstoffen zulassen. Darüber hinaus finden Katalysatoren, die auf häufig vorkommenden Elementen basieren, vermehrt Einsatz, um giftige oder wenig verfügbare Metalle zu vermeiden. Auch reaktivere Katalysatoren und/oder Katalysatoren mit höheren Recyclisierungsraten

ermöglichen effizientere Produktionsprozesse, die ökologische Auswirkungen reduzieren.

Auch der Einfluss von Elektrochemie in Verbindung mit nachhaltiger Energie und die Entwicklung von neuem Elektrodenmaterial werden voraussichtlich an Bedeutung gewinnen.

Zusätzlich wächst der Druck aus ökologischer Sicht spezifische Reagenzien und Lösungsmittel in Produktionsprozessen zu substituieren und Verunreinigungen zu reduzieren, wie zum Beispiel halogenierte Lösungsmittel. Das eröffnet Einsatzmöglichkeiten für neue und/oder alternative Lösungsmittel wie etwa superkritische Flüssigkeiten. In diesem Zusammenhang werden Katalysatoren benötigt, die sich den veränderten Rahmenbedingungen anpassen.

Big Data wird seinen Einfluss auch im Bereich der Katalyse ausweiten und dazu beitragen, effizientere Katalysatoren zu entwickeln. Das Messen von mehr, verlässlicheren und genaueren Daten mittels Online-Monitoring, Flow-Technologie und der Verwendung von Screeningsystemen mit hohem Durchsatz wird in diesem Zusammenhang mit der Entwicklung neuer Software immer wichtiger.

DFT-Berechnungen werden in Zukunft ein tieferes Verständnis von Katalysatoren erlauben, das nicht nur fundamentale Aspekte wie z.B. den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion, sondern auch komplexe Reaktionswege und Mechanismen umfasst. Ein anderer Anwendungsbereich wird das Modellieren von homogenen, aber auch heterogenen Katalysatoren (Oberflächen) sein. Programme, die dies zufriedenstellend erlauben, befinden sich noch in den Kinderschuhen, aber es wird davon ausgegangen, dass diese sich schnell weiterentwickeln. Quantum Computing and Maschine Learning werden hierbei eine immer wichtigere Rolle spielen.

Forschungsbedarf

- » Der Trend zu kontinuierlichen Prozessen wird anhalten. Hierfür werden robustere Katalysatoren mit einem höherem Recyclisierungsgrad benötigt.
- » Mehr nicht-toxische Katalysatoren, die auf häufig vorkommenden Elementen basieren, sind zu entwickeln, um Produktionskosten weiter zu verringern.
- » Die Digitalisierung ist auszubauen, um ein genaueres Modellieren von Reaktionen und Prozessen zu ermöglichen, wird wichtig sein.

4.4 Düngemittel

Vision

- » Die Katalysatorsysteme für die Ammoniaksynthese benötigen weniger Druck und Temperatur und somit weniger Energie.
- » Die Katalysatoren für Ammoniak sind an erneuerbare Wasserstoffquellen wie elektrochemisch erzeugten Wasserstoff angepasst worden.
- » Neue Katalysatorsysteme aus der homogenen, biologischen und elektrochemischen Katalyse haben einen hohen technischen Reifegrad erreicht.
- » Die Entwicklung eines Katalysators für die selektive Zersetzung von Ammoniak wurde erreicht, um die Möglichkeiten der Energiespeicherung von Ammoniak zu bewerten.

Ammoniak ist eine der wichtigsten anorganischen Grundchemikalien und der Schlüssel zur industriellen Stickstoffchemie. Mehr als 85 % der weltweiten Ammoniakproduktion wird für die Herstellung von synthetischen Stickstoffdüngern verwendet. Synthetische Düngemittel sind für die Hälfte der weltweiten Nahrungsmittelproduktion verantwortlich; ohne sie wäre es nicht möglich, die heutige Weltbevölkerung zu ernähren. Mit einer weltweiten Produktion von ca. 144 Megatonnen pro Jahr (2018) hat Ammoniak nach Schwefelsäure die zweitgrößte Produktionsmenge aller anorganischen Grundchemikalien. Mit einer wachsenden Weltbevölkerung wird die Nachfrage nach Ammoniak in den nächsten fünf Jahren (2020-2025) voraussichtlich um etwa 12,9 % steigen.

Darüber hinaus könnte Ammoniak in Zukunft als potenzieller Wasserstoffträger zur Speicherung von Wasserstoff noch mehr an Bedeutung gewinnen, was allerdings auch einen effizienten Weg zur Rückgewinnung des Wasserstoffs durch Ammoniakzersetzung erfordert. Ein Ziel der aktuellen Forschung ist daher, einen geeigneten Katalysator für die Ammoniakspaltung zu finden. Bisher fehlt ein im industriellen Maßstab einsetzbarer Katalysator.

Obwohl der Prozess der Ammoniaksynthese bereits hoch entwickelt ist, gibt es immer noch Raum für Verbesserungen, da aufgrund des sehr großen weltweiten Produktionsvolumens selbst kleine Verbesserungen große wirtschaftliche Auswirkungen haben. Etwa 1-2 % der weltweiten Energieproduktion werden für die Ammoniakproduktion verwendet, was sie zum größten Energieverbraucher weltweit macht.

Daher wären selbst eine geringfügige Senkung der benötigten Prozessenergie sowie der Prozesskosten wünschenswert. Dies könnte durch die Verbesserung bestehender Katalysatoren oder die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme erreicht werden, um die Gesamtleistung zu verbessern und die hohen Temperaturen und Drücke zu senken, die derzeit für einen effizienten Prozess erforderlich sind.

Gleichzeitig müssen die Umweltauswirkungen der Ammoniakproduktion angesichts der Umstellung unseres Energiesystems verringert werden. Insbesondere die derzeitigen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff stoßen große Mengen an CO_2 aus und basieren fast vollständig auf fossilen Brennstoffen. Für eine umweltschonende Ammoniakproduktion muss der Wasserstoff aus CO_2 -neutralen Quellen gewonnen werden, z.B. durch Wasserspaltung mit Strom aus erneuerbaren Energien. Diese veränderte Rohstoffversorgung erfordert jedoch eine Anpassung der herkömmlichen Katalysatoren und Verfahrenskonzepte.

Alternative Wege zur Ammoniakproduktion wie die homogene Katalyse, die biologische Produktion und die elektrochemische Synthese sind ebenfalls Gegenstand aktueller Forschungen. Diese Ansätze in der Katalyse müssen so ausgebaut werden, dass sie eine hohe Reaktivität und Selektivität aufweisen und für eine großtechnische Anwendung geeignet sind.

Die wichtigsten Entwicklungen, die für die Herstellung und Nutzung von Ammoniak von strategischer Bedeutung sind, sind folgende:

Forschungsbedarf

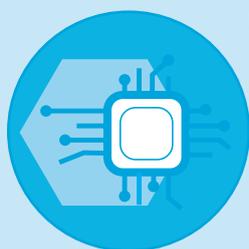
- » Die Leistung von Katalysatoren für die Ammoniak-synthese ist zu optimieren, um den Energiebedarf des industriellen Prozesses durch Senkung der erforderlichen Temperatur und des Drucks zu verringern.
- » Die Modellierung des Reaktionsmechanismus und die Vorhersage der Katalysatorzusammensetzung ist auf der Grundlage theoretischer Berechnungen mit physikalischen und chemischen Eigenschaften für ein besseres Verständnis der Reaktion und möglicher neuer katalytischer Systeme anzustreben.
- » Umweltauswirkungen der Ammoniakproduktion sind durch Nutzung erneuerbarer Energien für den Produktionsprozess, insbesondere für die Wasserstofferzeugung, zu verringern.
- » Ammoniak-Zersetzungskatalysatoren sind für die großtechnische Anwendung zu entwickeln, um den Kreislauf für die Verwendung von Ammoniak als Wasserstoffträger im industriellen Maßstab zu schließen.
- » Alternative Wege sind für die Ammoniak-synthese (homogene Katalyse, biologisch, elektrochemisch) mit neuen Entwicklungen/Katalysatoren in einem für die Anwendung relevanten Aktivitätsbereich zu identifizieren.
- » Katalysatoren für die Herstellung und Reinigung des Ammoniak-synthese-Einsatzgases sind zu optimieren. Der Schwerpunkt liegt hier auf der Gewinnung eines schadstoff- und coproduktfreien Stroms zur Optimierung des Druckabfalls im Reaktor und zur Wiederverwendung des verbrauchten Katalysators.



Abbildung 20: Effektive Düngemittelherstellung ist entscheidend für die Erzeugung von Nahrungsmitteln.
(© Fotolia / doris oberfrank-list)



5 Digitalisierung in der Katalyse



Um den digitalen Wandel im Technologiefeld Katalyse weiter voran zu treiben, ist ein grundlegendes Umdenken für den Umgang mit Daten in der Katalyseforschung und -entwicklung, der chemischen Verfahrenstechnik und der Prozesstechnologie erforderlich. Um einen zeitgemäßen und zukunftsgerichteten Digitalisierungsansatz umzusetzen, müssen die verschiedenen Disziplinen in der Katalyseforschung und -technologie mit der Unterstützung von Datenwissenschaftlern und Mathematik/Informatik auf gemeinsamen (virtuellen) Arbeitsplattformen kooperieren und Forschungsdaten nachhaltiger und effizienter nutzen können. Voraussetzung dafür ist die Entwicklung und Anwendung gemeinsamer Datenformate und -standards. Kernelemente dieser Datenformate und Plattformen sind zum einen die Entwicklung gemeinsamer, innerhalb der Fachgemeinschaften akzeptierter Ontologien und Metadatenformate, mit denen die wesentlichen Datentypen nachhaltig beschrieben werden können, und zum anderen die Schaffung einer gemeinsamen Forschungsdateninfrastruktur. Sie muss nutzerzentriert attraktiv sein, damit sie aktiv von der Forschungsgemeinschaft für Forschungsarbeiten und Entwicklungszwecke in allen Aspekten genutzt wird. Das Hauptziel liegt darin, mit Hilfe dieser Werkzeuge das domänenspezifische Technologiefeld Katalyse in den Bereichen Forschung und Entwicklung neu zu definieren. Der Paradigmenwechsel zur »Digitalen Katalyse« soll dabei entlang der Datenwertschöpfungskette realisiert werden, die sich parallel zur realen Wertschöpfungskette „von Molekülen zu chemischen Prozessen“ orientiert.

5.1 Die GeCatS-Initiative NFDI4Cat als Nukleus für die »Digitale Katalyse«

Vision

- » In der Katalyse-Community wird ein nachhaltiges Forschungsdatenmanagement etabliert.
- » Gemeinsame Datenstandards und eine gemeinsame Forschungsdateninfrastruktur werden genutzt.
- » Forschungsdaten werden für die Community verfügbar, analysierbar und wiederverwendbar (FAIR Prinzipien)
- » Durch Digitalisierung wird das Wissen innerhalb der Katalyse vernetzt.
- » Angewandtes Forschungsdatenmanagement und Datenwissenschaften in der Katalyse sind in die Lehre und Bildung (Chemie, Chemieingenieurwesen, Chemieinformatik) integriert.

Eine zentrale Rolle zur Etablierung der »Digitalen Katalyse« spielt das von GeCatS im Jahr 2019 initiierte Konsortium NFDI4Cat⁷. Als Konsortium innerhalb der deutschen Initiative zur Etablierung der nationalen Forschungsdateninfrastruktur (NFDI) widmen sich Forschende verschiedenster Disziplinen seit 2020 der Realisierung der genannten Kernziele für die Forschungsgemeinschaft im Technologiefeld Katalyse. Ziel des Konsortiums ist es, neben der Etablierung akzeptierter Datenstandards und der Errichtung einer funktionalen Daten-Infrastruktur auch eine „Research-Data-Management-School of Catalysis“ aufzubauen und den Nutzern verfügbar zu machen. Sie soll der Zielgruppe die Wichtigkeit eines integrierten und nachhaltigen Ansatzes zum Umgang mit Forschungsdaten auf Organisationsebene, aber auch nationaler und internationaler Ebene, vermitteln. Im NFDI4Cat-Konsortium werden weiterhin Aspekte wie die Vertraulichkeit von Daten und der Schutz des geistigen Eigentums betrachtet. Hierbei ist es von enormer Bedeutung, akademische und industrielle Interessen differenziert zu werten und zugleich universelle Lösungsansätze zu bieten, um einerseits das geistige Eigentum und die daraus resultierende Wettbewerbsfähigkeit zu schützen, und andererseits zum Veröffentlichen und Teilen von Daten auf breit zugänglichen Plattformen zu motivieren. Dabei wird NFDI4Cat dazu beitragen, so-

nannte Belohnungsmodelle („Reward Models“) zu entwickeln, um Forschenden Anreize zu geben, Daten in digitalen Formaten zur Verfügung zu stellen. Beispielsweise könnten Bemühungen zur Datenbereitstellung quantitativ durch die Vergabe von zitierbaren digitalen Objektbezeichnungsnummern oder qualitativ bei Einstellungsprozessen oder bei der Bewerbung für Personal- und Sachmittel berücksichtigt werden⁸. Weiterhin wird im Rahmen von NFDI4Cat erörtert, inwiefern eine gewisse Pufferzeit („Retention“) zwischen der Datengeneration und dem Teilen der Daten nützlich sein kann (insbesondere für Daten, die mit öffentlichen Mitteln generiert wurden), um den Datenerzeugern Kontrolle über die intellektuelle Arbeit mit ihren Daten zu verschaffen. Nur so können Datenerzeuger, unabhängig ob in einem akademischen oder einem industriellen Umfeld, aus Forschungsdaten einen Mehrwert ziehen und aktiv an der Datenökonomie partizipieren.

Forschungsbedarf

- » Es sollen einheitliche Konventionen, Vokabularen, Metadatenformate und Ontologien für Forschungsdaten der Katalyse entwickelt werden.
- » Eine hierarchische Repositorien-Struktur für experimentelle und theoretische Daten im Katalysekontext ist bereitzustellen.
- » Werkzeuge zur Unterstützung eines Forschungsdatenlebenszyklus (d.h. automatische Überprüfung der Einheitlichkeit, Richtigkeit, Vollständigkeit und Reproduzierbarkeit der Daten) sollen bereitgestellt werden.
- » Die Entwicklung von Community-akzeptierten Datenmanagementplänen ist voranzutreiben.
- » Reward-(Belohnungs-)Modelle und Retentionszeiträume, um das Teilen von Daten zu unterstützen und dem Datenerzeuger eine Verwertung der im Forschungsprozess erzeugten Daten zu ermöglichen, müssen diskutiert werden.

⁷ Website <http://gecats.org/NFDI4Cat-p-20002609.html>, access date 2021-02-08

⁸ C. Wulf, M. Beller, T. Boenisch, O. Deutschmann, S. Hanf, N. Kockmann, R. Kraehnert, M. Oezaslan, S. Palkovits, S. Schimmler, S. A. Schunk, K. Wagemann, D. Linke, A Unified Research Data Infrastructure for Catalysis Research – Challenges and Concepts, ChemCatChem 2021, 13, 1–15.

5.2 Umsetzung der FAIR-Prinzipien in der Katalyse-Community

Vision

- » Forschungsdaten werden unter Berücksichtigung der FAIR-Prinzipien erhoben und bereitgestellt.
- » Rechtliche Grundlagen von geistigem Eigentum und Aspekte der Vertraulichkeit von Daten stehen nicht im Konflikt mit den FAIR-Prinzipien.
- » Nur eine umsichtige Umsetzung von Datenmanagementplänen im Einklang mit den FAIR-Prinzipien kann die Grundlage für eine nachhaltige digitale Wertschöpfungskette im Bereich der »Digitalen Katalyse« legen.

Das NFDI4Cat-Konsortium greift als Basis für die grundlegenden Entwicklungen im Bereich der »Digitalen Katalyse« auf die sogenannten FAIR-Prinzipien zurück (Abbildung 21). Diese Prinzipien sollen dazu beitragen, die Daten für die Forschungsgemeinschaft besser nutzbar zu machen.



Abbildung 21: Darstellung der FAIR-Prinzipien zum Umgang mit Forschungsdaten.

Die FAIR-Prinzipien formulieren Grundsätze, die für den Umgang mit nachhaltig nutzbaren Forschungsdaten erfüllt sein müssen. Von Bedeutung ist hierbei die Auffindbarkeit (Findable) der Daten, um sicherzustellen, dass Daten und Metadaten sowohl durch Menschen als auch Maschinen gefunden werden können. Dies kann beispielsweise durch die Vergabe eines Identifikators wie der Digital-Object-Identifier (DOI)-Nummer realisiert werden. Weiterhin sollen Forschungsdaten archiviert und zugänglich (Accessible) gemacht werden, wobei die dafür genutzten Protokolle offen, frei und universell implementierbar sein sollen. In diesem Kontext geht es auch darum, dass Metadaten über die Lebensdauer von Forschungsdaten hinaus verfügbar gemacht werden. Außerdem basieren die FAIR-Prinzipien auf der Interoperabilität (Interoperable) der Daten, um sicherzustel-

len, dass Daten den Standards der Katalyse-Community entsprechen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Wiederverwendbarkeit (Reusable) von Daten für weitere Forschungsprojekte, wobei eine detaillierte Dokumentation der Forschungsdaten zur universellen Nachvollziehbarkeit gewährleistet sein muss. Erste Erfolgsbeispiele für die Anwendung der FAIR-Prinzipien zeigen sich in der Nutzung von digitalen Laborjournalen, Online-Inventarsystemen und intelligenten Prozessleitsystemen, welche jedoch nur beschränkt auf einzelne Forschungsgruppen oder -institutionen genutzt werden.

Forschungsbedarf

- » Die Vereinbarkeit der FAIR Prinzipien im Kontext von geistigem Eigentum und in Hinblick auf die datenökonomische Nutzung von Daten soll untersucht werden.
- » Geeignete Werkzeuge, um das Teilen der Daten nach den FAIR Prinzipien zu unterstützen, sollen etabliert werden.

5.3 Nutzung domänenspezifischer Ansätze der künstlichen Intelligenz in der Katalyse

Vision

- » Eine Analyse von Forschungsdaten aus allen Domänen der Katalyse durch Algorithmen aus dem Fachgebiet der künstlichen Intelligenz wird Standard.
- » Künstliche Intelligenz wird für Vorhersagen über nicht explorierte Versuchsräume genutzt.
- » Domänenspezifische Algorithmen für die Katalysewissenschaften auf Basis von künstlicher Intelligenz, die eine Analyse von historischen (teils nicht in digitaler Form erhältlichen) Datensätzen erlauben – insbesondere auch von Datensätzen in Textform – wurden entwickelt.

Neben den erwähnten Zielen und Arbeitsfeldern ist eines der wichtigen Entwicklungsgebiete die Nutzung von künstlicher Intelligenz (K.I. synonym mit engl. artificial intelligence – A.I.) für die Forschung und Entwicklung innerhalb des Wissenschafts- und Technologiefeldes der »Digitalen Katalyse«. Die größte Herausforderung liegt hierbei in der komplexen Natur von Katalysatoren, katalytischen Reaktionen und Prozessen, welche oftmals

eine an den Einzelfall adaptierte Anwendung künstlich intelligenter Systeme verlangt. Daher ist die Entwicklung Katalyse-spezifischer K.I.-Werkzeuge basierend auf Daten, die das NFDI4Cat-Konsortium bereitstellt, eines der Hauptziele der Digitalisierungsbewegung im Wissenschafts- und Technologiefeld Katalyse. Solche Werkzeuge können Analysemethoden und/oder Simulationsverfahren sein, mit denen Datenmengen effizient analysiert und auch Vorhersagen über nicht explorierte Versuchsräume getroffen werden können. Neben der Funktion des Datenschatzes von NFDI4Cat als Expertensystem eignen sich auch die Daten aus anderen konsistenten und qualitativ hochwertigen Datensammlungen hervorragend, um die Entwicklungen von solchen K.I.-Werkzeugen fachspezifisch voranzutreiben. Allerdings müssen nicht nur ausreichend große Datenmengen, sondern auch qualitativ hochwertige Daten zu Verfügung stehen. Die Datenqualität kann beispielweise durch eine umfangreiche Katalysatorcharakterisierung, ein großes Parameterspektrum und/oder Reproduzierbarkeitsstudien gewährleistet werden. In diesem Zusammenhang spielt auch die Hochdurchsatzforschung eine bedeutende Rolle, große Datenmengen sehr verlässlich und reproduzierbar generieren kann.

Neben der Nutzung z.B. für Simulationsverfahren im Technologiefeld Katalyse kann K.I. auch bei der Umwandlung von historischen, Papier-basierten Datensätzen in zugängliche, wertvolle und nutzbare Datenformate durch die maschinelle Verarbeitung natürlicher Sprache genutzt werden. In dem Kontext der Sprach- und Textverarbeitung kann K.I. auch dazu beitragen Informationen aus Publikationen, Patenten oder internen Berichten zu sammeln, zu abstrahieren und in einem universell einsetzbaren und zugänglichen Datenformat aufzuarbeiten. So lässt sich enormes Wissen für die Katalyse-Community generieren.

Forschungsbedarf

- » Es sollen Katalysedaten zur Entwicklung und Etablierung Katalyse-spezifischer K.I.-Werkzeuge (domänenspezifische K.I.-Werkzeuge für das Forschungsfeld Katalyse) genutzt werden.
- » Die Entwicklung geeigneter Werkzeuge zur Überprüfung von Datenqualität in Bezug auf numerische und inhaltliche Datenstandards ist notwendig.
- » Eine Entwicklung und Nutzung von domänenspezifischen K.I.-Werkzeugen für die Sprach- und Texterkennung für die Katalysewissenschaften soll erfolgen.

5.4 Rolle der „Digitalen Katalyse“ in der Zukunft: ein Ausblick

Vision

- » Eine gesamtheitliche digitale Wertschöpfungskette vom Molekül bis hin zum chemischen Prozess für Verfahren, die Katalyse als integralen Bestandteil enthalten, ist implementiert.
- » Forschungsdaten sind digital in Modelle für die Reaktor- und Verfahrenstechnik für katalytische Verfahren integriert.
- » Eine effiziente und gemeinschaftsweit nutzbare Dateninformationsarchitektur für die Katalysforschung existiert.
- » Hochautomatisierte und intelligente Lösungen für den Laborbetrieb sind verfügbar.
- » Die gesamte Katalyse-Community im akademischen und industriellen Umfeld ist vernetzt.

Die »Digitale Katalyse« wird eine herausragende Rolle spielen und zu enormen Fortschritten in der Wissensdomäne führen. Kernziel ist dabei, auch die Fortschritte in mikroskopischen und spektroskopischen Techniken sowie in der theoretischen Chemie und im zunehmenden grundlegenden Verständnis der Mechanismen katalytischer Reaktionen in der gesamten digitalen Wertschöpfungskette nutzbar zu machen. Eine zentrale Herausforderung besteht in der schnellen Übertragung der auf der mikroskopischen und der Laborskala gewonnenen Erkenntnisse auf die makroskopische, reale technische Skala durch datengetriebenes Arbeiten. Dies ist ein wichtiges Anliegen, da sich in technischen Reaktoren die Struktur des Katalysators deutlich von Modellsystemen unterscheiden kann, sich der Zustand und die Struktur des Katalysators unter den Reaktionsbedingungen ändern können und Katalysatoren mit Stoff- und Wärmetransportprozessen interagieren können. Eine mögliche Methode zur Verknüpfung von mikro- und makroskopischen Katalysatorsystemen ist die Implementierung von Molekülmodellen in Simulationen. Allerdings ist dieser Ansatz derzeit sowohl technisch als auch rechnerisch anspruchsvoll. In naher Zukunft werden die Digitalisierung und Methoden der künstlichen Intelligenz neue Perspektiven für die schnelle Integration neuartiger Katalysatoren in technische Anwendungen eröffnen. Eine erste Vision ist die digitale Integration von Katalysatordaten in Modelle für die Reaktor- und Verfahrenstechnik. Es müssen Rechenplattformen etabliert werden, die die experimentellen und theoretischen Informationen

über das katalytische System im Kontext des Labors und des technischen Reaktors und Prozesses automatisch archivieren. Insbesondere die Effekte des Stoff- und Wärmetransports sowie die spezifischen Betriebsbedingungen müssen schnell analysiert und verstanden werden. Diese Effekte sind sehr spezifisch für die Art des Reaktors, die Prozesse und die verwendeten Bedingungen. Daher können Berechnungswerkzeuge schnelle Analysen und Vergleiche der kinetischen Daten unterstützen, die aus einer Vielzahl von experimentellen Studien in verschiedenen Aufbauten und unter einer breiten Palette von Bedingungen resultieren.

Ein weiterer wichtiger Aspekt im Bereich der »Digitalen Katalyse« ist die Verwendung von digitalen Methoden zur Entwicklung von flexiblen und intelligenten Labor- und Anlagenautomationstechniken. Ziel ist es, Prozesse und Aufgaben hocheffizient und hochautomatisiert ablaufen zu lassen.



Abbildung 22: Werkzeuge der künstlichen Intelligenz werden für das Forschungsfeld Katalyse intensiv genutzt. (© Pixabay / geralt)

Zur Digitalisierung in der Katalyse wurden bereits mehrere Initiativen gestartet, in denen derzeit Computerwerkzeuge entwickelt werden. Einige sehr wertvolle Insellösungen sind myhte – für die Material-, Katalysator- und Prozessentwicklung⁹, NOMAD – für den Aufbau von Materialkarten aus der Theorie¹⁰, CaRMen – für die Archivierung, Analyse und Ableitung von Reaktionskinetiken^{11, 12} und OntoCape – Ontology in Process Engineering¹³.

Der Aufbau einer effizienten und gemeinschaftsweit nutzbaren Informationsarchitektur für die Katalyseforschung ist eine gewaltige Aufgabe, die weit über die Archivierung von Informationen in wohldefinierten Formaten hinausgeht. Das endgültige Ziel der Digitalisierung in der Katalyse ist es, eine fortschrittliche Kombination und einfache Wiederverwendung von Informationen und Daten aus vielen Quellen zu ermöglichen sowie eine schnelle, aber zuverlässige Umwandlung in Anwendungswerkzeuge zu gewährleisten, um allen Beteiligten einen Mehrwert zu bieten. Bisher wurden sehr wertvolle funktionale, zweckgerichtete Digitalisierungs-Nischenwerkzeuge entwickelt, die sich jedoch typischerweise auf begrenzte Anwendungsbereiche konzentrieren. Die wissenschaftliche Community beginnt nun, Brücken über Längen-, Zeit- und Komplexitätsskalen zu bauen, wobei spezifische Forschungsgemeinschaften allmählich die verstreute Landschaft bestehender Insellösungen überwinden. Der Bau dieser Brücken, von denen sich viele noch im Anfangsstadium befinden, steht auch im Fokus der Katalyse-Community, um von der molekularen Ebene bis zur Reaktor- und Prozessebene und zurück Daten effizient und nutzbringend zu transportieren.

Die Digitalisierung innerhalb des Wissenschafts- Technologiefeldes der Katalyse erfordert einen grundlegenden Wandel im Umgang mit Daten der Katalyseforschung und -entwicklung sowohl auf technischer als auch sozialer Ebene. Dabei nimmt das NFDI4Cat-Konsortium eine bedeutende Stellung ein, um Leitlinien und Lösungsansätze

für einen Übergang zur »Digitalen Katalyse« zu schaffen. Die Entwicklungen im Bereich der Digitalisierung im Kontext der »Digitalen Katalyse« bieten nicht nur die Chance, aus Daten hocheffizient Wissen zu generieren, sondern eröffnen auch ein großes Vernetzungspotential im akademischen und industriellen Umfeld, welches den Weg für eine neue Art und Qualität der Zusammenarbeit im nationalen und globalen Kontext ebnet.

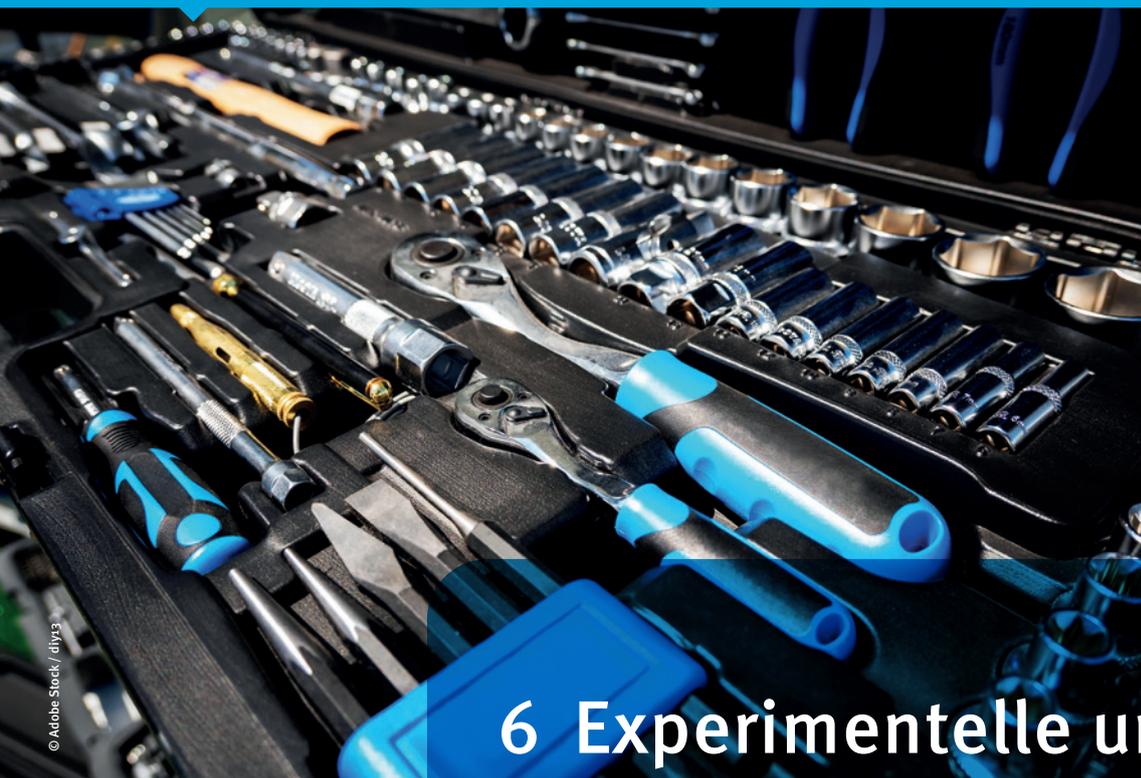
⁹ Website <https://www.hte-company.com>, access date 2021-02-08

¹⁰ Website <https://www.nomad-coe.eu/the-project/centre-of-excellence>, access date 2021-02-08

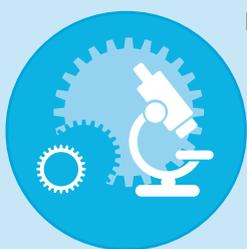
¹¹ H. Gossler, L. Maier, S. Angeli, S. Tischer, O. Deutschmann, CaRMen – A tool for analyzing and deriving kinetics in the real world. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20, 10857–10876

¹² Website <https://www.detchem.com/software/carmen>, access date 2021-02-08

¹³ Website <https://www.avt.rwth-aachen.de/cms/AVT/Forschung/Software/~ipts/OntoCape>, access date 2021-02-08



6 Experimentelle und theoretische Werkzeuge für die Katalyseforschung



Die Katalyse ist in allen Teilbereichen sowohl in der Forschung als auch in der Anwendung sehr stark interdisziplinär ausgerichtet. Als Querschnittsdisziplin benötigt die Katalyse eine breite Palette an Methoden und Werkzeugen. Zur Entwicklung und Herstellung neuer und verbesserter Katalysatoren kommen Methoden und Verfahren der Chemie, Material- und Werkstoffwissenschaft und Biologie zum Einsatz. Methoden der künstlichen Intelligenz und der Informatik helfen bei der Suche nach neuen Katalysatoren durch die Entwicklung datenbasierter Modelle, die Katalysatorstruktur und Reaktivität in Beziehung setzen. Um das Wirkprinzip von Katalysatoren auf atomarer Ebene zu verstehen und wissenschaftlich neue Katalysatoren zu entwickeln, wird eine Vielzahl an physikalisch-chemischen Messmethoden benötigt, deren Ergebnisse unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Berechnungen interpretiert und in molekulare Reaktionsabläufe übersetzt werden können. Zur praktischen Anwendung der Katalyse werden Reaktoren benötigt, also Apparate, in denen katalytische Reaktionen in industriellem Maßstab durchgeführt werden können. Reaktor, Katalysator sowie Stoff- und Wärmetransport müssen aufeinander abgestimmt sein und bilden eine Einheit. Hierfür werden Methoden der Ingenieurwissenschaften benötigt. Oft sind es neu entwickelte oder angepasste Methoden oder die Verbindung von bisher weitgehend isoliert betrachteten Werkzeugen, die neue Forschungsrichtungen und Anwendungen in der Katalyse erschließen. Beispiele hierfür sind die Kombination von Katalysatorsynthese und datengetriebener Modellierung oder die operando-Spektroskopie direkt in katalytischen Reaktoren. Einige ausgewählte Werkzeuge aus diesem „Werkzeugkasten“ werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.

6.1 Katalysatorsynthese im Labormaßstab und Herstellung Industrieller Katalysatoren

Vision

- » Das Feld der Katalysatorsynthese in den Disziplinen homogene, heterogene und Biokatalyse profitiert in der Breite durch die Trends Digitalisierung und Automatisierung.
- » Digitale Methoden nehmen eine Schlüsselstellung als beschleunigender Fortschrittsmotor ein und werden als universelles Werkzeug genutzt, um Problemstellungen anzugehen, die in der Vergangenheit kaum lösbar waren.
- » Sowohl homogene, heterogene als auch Biokatalyse profitieren von verbesserten Simulationsverfahren und vereinheitlichten Datenformaten, die eine ganzheitliche Analyse bekannter und neuer synthetischer Ansätze einschließlich der Aktivierung von Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen erlauben.
- » Neue analytische Verfahren ermöglichen ein vertieftes Verständnis der bei der Katalysatorsynthese ablaufenden Vorgänge.
- » Elektronische Laborjournale und automatisierte Synthesen führen zu reproduzierbaren und skalierbaren Rezepturen, die auch auf der Laborskala Apparate und Verfahren nutzen, die einer reaktionstechnischen Beschreibung im Sinne von „Unit Operations“ genügen.
- » Die Community verwendet aktiv Mittel zur Standardisierung in Kombination mit digitalen Werkzeugen und kann dadurch die Komplexität in Katalysatorsynthese und Anwendung auf allen Stufen besser beherrschen.

Während die Herstellung molekularer Katalysatoren und biokatalytisch aktiver Enzyme und Organismen im Wesentlichen verfahrenstechnische Herausforderungen birgt, steht bei der Synthese fester Katalysatoren die exakte synthetische Kontrolle von „Aktivzentren“ im Vordergrund. In allen Teilgebieten der Katalysatorsynthese bieten datenbasierte Ansätze neue Perspektiven.

Molekulare Katalysatoren

Katalysator-Synthese und die Produktion von molekularen Katalysatoren sind aus derzeitiger Sicht Technologien, die einen hohen Reifegrad erreicht haben. Gerade bei der Umsetzung von Theorie-basierten „Design-Konzepten“ für molekulare Aktivkomponenten ist ein hoher Entwicklungsstand erreicht worden, der es heute erlaubt, eine Vielzahl an komplexen synthetisch-katalytischen Herausforderungen zu adressieren. Herausforderungen, die für den Bereich der homogenen Katalyse nach wie vor nur in Teilen angegangen wurden oder ungelöst sind, können wie folgt gefasst werden:

ten“ für molekulare Aktivkomponenten ist ein hoher Entwicklungsstand erreicht worden, der es heute erlaubt, eine Vielzahl an komplexen synthetisch-katalytischen Herausforderungen zu adressieren. Herausforderungen, die für den Bereich der homogenen Katalyse nach wie vor nur in Teilen angegangen wurden oder ungelöst sind, können wie folgt gefasst werden:

- » **Ersatz teurer und seltener Metalle durch preiswertere und nachhaltige Alternativen.** Beispiele sind hier insbesondere im Bereich der Edelmetall-katalysierten Reaktionen zu finden. Obwohl die eingesetzten Katalysatormengen in der Regel vergleichsweise klein sind, ist ihr Einfluss auf Prozesskosten und Nachhaltigkeitsaspekte nicht zu vernachlässigen.
- » **Ersatz aufwendiger Syntheserouten zu komplexen Liganden durch nachhaltigere und preiswertere Syntheseverfahren.** Die spezifischen Kosten der Liganden-Synthese sind in der Regel ein relevanter Faktor bei molekularen Katalysatoren. Alternative preiswertere Liganden-Strukturen oder kostengünstigere Synthesevarianten können Beiträge zur Kostenstruktur und Nachhaltigkeit liefern.
- » **Digitale Ansätze in der Synthese molekularer Katalysatoren.** Die Nutzung von Methoden der künstlichen Intelligenz kann den Zugang zu neuen molekularen Katalysatoren mit unerwarteten Eigenschaften erschließen oder unkonventionelle Reaktionswege aufzeigen und auf diese Weise ebenso zum Ersatz teurer oder seltener Metalle durch preiswertere und nachhaltige Alternativen beitragen wie zur Substitution kostspieliger Liganden. Eine datenbasierte innovative Entwicklung und Optimierung der Synthese molekularer Katalysatoren erfordert die vermehrte Einführung automatisierter Syntheseverfahren auch im Labormaßstab, die hier bisher nur selten genutzt werden (siehe Kapitel 5. Digitalisierung in der Katalyse).

- » **Einsatz von intelligenten Robotik-Systemen in der automatisierten Synthese.** Durch die Einführung entsprechender Hard- und Software sollten chemische Robotik-Systeme (in kleinem Maßstab) in die Lage versetzt werden, frei im chemischen Raum zu agieren und Lösungsmittel, Einsatzstoffe oder Reaktionsbedingungen zu variieren. Konfigurierte Syntheseroboter sind bereits jetzt verfügbar. Für die Steuerung chemischer Syntheseprozesse auf Basis von „Feedback Loops“ und den Einsatz selbstlernender Algorithmen ist es jedoch erforderlich, eine Vielzahl von spektroskopischen Methoden und Techniken zur Erfassung

physikalisch-chemischer Messwerte einzusetzen oder zu entwickeln und in die Software zu integrieren. Damit werden Analysen komplexer Reaktionsgemische, Prozesskontrolle und Steuerung ermöglicht. Im Ergebnis stehen Synthesekonzepte, die nachhaltiger, kostengünstiger, sicherer, reproduzierbar und mit geringerem Aufwand auf industrielle Maßstäbe skalierbar sind.

- » **Entwicklung neuer verfahrenstechnischer Ansätze für Liganden- und Katalysatorsynthese.** Bei der Synthese molekularer Katalysatoren ist nach wie vor in Labor und Technik die Batch-Synthese der favorisierte Weg. Neue Konzepte wie die Flow-Chemie sind bisher kaum erprobt und bieten eine Reihe potenzieller Vorteile und ein breites Anwendungspotential, insbesondere auch bei Fragen der Auf-Skalierung.

Biokatalysatoren

Biokatalysatoren kommen je nach Anwendungsgebiet als Enzyme, Ganzzell-Katalysatoren oder Organismen zum Einsatz. Im Entwicklungszyklus ausreichend aktiver und stabiler Biokatalysatoren spielen in der Regel zwei Elemente eine wesentliche Rolle: Zum einen das Screening nach neuen Enzymen oder Mikroorganismen für eine spezifische chemische Zielreaktion oder ein spezifisches „Anwendungs-Target“. Durch Ansätze zu Struktur-Wirkungsbeziehungen können zum anderen datenbasierte Verfahren zum Einsatz kommen, die sich beispielsweise Inhalten von Sequenz-Datenbanken bedienen. Für die Synthese und Herstellung von Biokatalysatoren gibt es eine Reihe von Herausforderungen, die perspektivisch als Arbeitsfelder formuliert werden können:

- » **Erweiterung des Portfolios an Enzymen und Ganzzellorganismen, die einer industriellen Nutzung zugeführt werden.** Derzeit werden von etwa 10.000 natürlichen Enzymen nur 100 im industriellen Maßstab hergestellt und genutzt. Ein ähnliches Potential liegt bei Mikroorganismen für die Ganzzellkatalyse vor – von 4,5 Millionen Arten sind erst etwa 100.000 bekannt. Hier bietet sich ein breiter Spielraum für neue Entwicklungen in der Biokatalyse im Sinne neuer Zielreaktionen und neuer Anwendungsfelder.
- » **Neue Strategien zur Herstellung maßgeschneiderter Enzyme für die Biokatalyse.** Neue maßgeschneiderter Enzyme können zum einen über I) die Identifikation neuer Wildtyp-Mikroorganismen, durch II) die Übertragung kodierender DNA-Fragmente in bereits existierende Produktionsstämme oder III) die gezielte Veränderung und Optimierung bekannter Enzyme erfolgen. Bei der gezielten Veränderung bekannter

Enzyme sind nach wie vor zwei Verfahren im Fokus, die sich ergänzen: Zum einen rationale Designansätze, die auf ortsspezifische Mutagenese abzielen, zum anderen kombinatorische Ansätze, die auf zufälliger Mutagenese basieren.

- » **Neue Ansätze zur Prozessintensivierung in der Katalysatorherstellung für die Biokatalyse.** Die Herausforderungen insbesondere der industriellen Herstellung enzymatischer oder zellulärer Katalysatoren für die Biokatalyse liegen oft in kleinen Ausbeuten und aufwendiger Produktaufarbeitung; beide Faktoren können die Raum-Zeit-Ausbeute begrenzen und wirken negativ auf Ökonomie und Nachhaltigkeitsaspekte des Verfahrens. Neue Ansätze im Bereich der Prozessintensivierung wie intelligente Prozessführungsstrategien, integrierte Produktaufarbeitungen oder die Rezyklisierung von Biokatalysatoren können hier neue Felder eröffnen.

Feststoff-Katalysatoren

Feststoff-Katalysatoren spielen für eine Vielzahl von Katalyse-Disziplinen eine zentrale Rolle. Neben der klassischen „thermischen“ Katalyse seien beispielhaft die Elektrokatalyse und die Photokatalyse genannt. Typischerweise liegen diese Katalysatoren im festen Aggregatzustand vor. Forschungsarbeiten der letzten zwei Jahrzehnte haben gezeigt, dass sich die aktive Form des Katalysators unter Reaktionsbedingungen ausbildet. Zudem unterliegt das Katalysatormaterial dynamischen Veränderungen in Abhängigkeit von den Prozessparametern. Die oft hohen Reaktionstemperaturen in der klassischen „thermischen“ heterogenen Katalyse sind die Ursache dafür, dass von diesen Veränderungen nicht nur die Phasengrenze, sondern in der Regel auch das Volumen des Festkörpers betroffen ist (Abbildung 23).

Als Paradigma lässt sich somit die Natur des „aktiven Zentrums“ an der Katalysatoroberfläche verstehen, welches nicht direkt mit Methoden der präparativen anorganischen Chemie synthetisierbar ist, sondern erst aus einem geeigneten Vorläufer (Precursor) unter Formierungs- und Reaktionsbedingungen ausgebildet wird. Sowohl die atomare Struktur als auch die Dynamik des aktiven Zentrums sind unter Reaktionsbedingungen analytisch nur schwer zugänglich und daher im Detail wenig bekannt. Darüber hinaus sind die Kinetik der katalysierten Reaktion und die Kinetik der Katalysatorumwandlung über das lokale chemische Potential im Reaktor und dessen zeitliche Variation eng miteinander verknüpft. Aufgrund der Verschränkung der beiden kinetischen Prozesse sind Struktur-Funktions-Beziehungen in der heterogenen Katalyse komplex und generell nicht

durch rein lineare Prozesse zu beschreiben. Zukünftige Synthesekonzepte erfordern daher eine integrierte Betrachtungsweise, die beim Design des Katalysatormaterials unter Beachtung der Dynamik auch die Auswahl optimaler Reaktionsbedingungen und möglicher Reaktortechnologien von Anfang an mit einbezieht.

In der Synthese fester Katalysatoren sind folgende methodische Herausforderungen zu adressieren:

» **Neue Design-Konzepte beziehen die chemischen Prozesse bei der Umwandlung des Produktes einer Materialsynthese in den aktiven Katalysator ein.** Die Thermodynamik und Kinetik der anorganischen Synthese eines Festkörpers und dessen Umwandlung in den aktiven Katalysator (Formierung) müssen auf Grund der Dynamik von Katalysatoren in Zukunft ebenso umfassend untersucht werden wie die katalytische Reaktion selbst. *Operando*-Methoden in Mikroskopie (Abbildung 23), Spektroskopie und anderen Verfahren der Strukturaufklärung haben in den vergangenen Jahren ein enormes Potenzial bei der Aufklärung des aktiven Zustandes eines Katalysators gezeigt und müssen umfassend eingesetzt werden. Wenn die dabei gewonnenen Erkenntnisse rückgekoppelt in die Entwicklung von Synthese-Toolboxen einfließen, die sowohl neue als auch klassische Präparationstechniken umfas-

sen, können zielgerichtet Materialien synthetisiert werden, die die besten materialchemischen Voraussetzungen für die Formierung eines leistungsstarken Katalysators aufweisen.

- » **Die Synthese von Katalysatoren muss skalierbar durchgeführt werden.** Kleine Chargengrößen in akademischen Studien bergen Schwierigkeiten bei der Übertragung auf größere Maßstäbe. So laufen wissenschaftliche Studien an vielversprechenden Materialien oder spezifischen Nanostrukturen mitunter ins Leere, da sie wegen fehlgeschlagener Maßstabsvergrößerung für katalytische Anwendungen unter realen Bedingungen nicht in Betracht gezogen werden können. Die Synthese von Feststoff-Katalysatoren im akademischen Laboratorium sollte im Gramm-Maßstab mit validierten und skalierbaren „Unit Operations“ durchgeführt werden, sodass auch alle Untersuchungen, einschließlich der funktionalen Charakterisierung, an einer Charge erfolgen können. Damit erhöht sich auch die Validität von Charakterisierungsdaten. Für eine erfolgreiche Skalierung ist die im folgenden Punkt erläuterte Digitalisierung der Synthese von besonderer Bedeutung.
- » **Die Synthese von Katalysatoren muss reproduzierbar durchgeführt werden.** Wenn alle möglichen physikalischen und chemischen Größen während einzelner Syn-

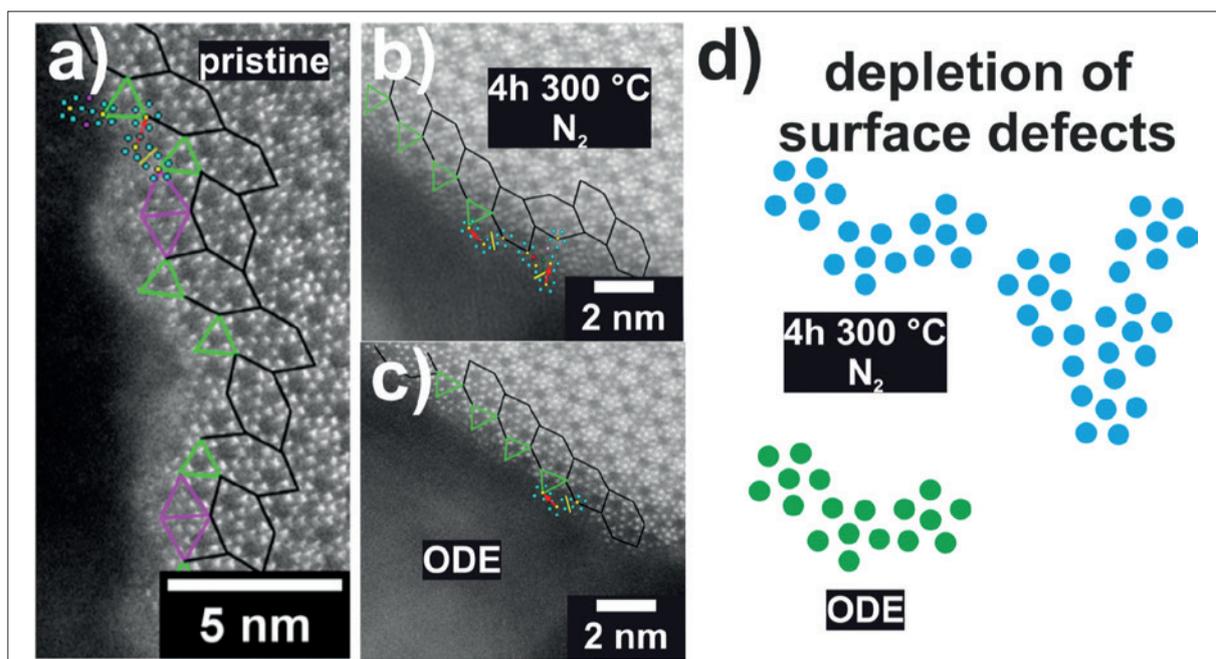


Abbildung 23: Dynamik eines kristallinen, defektreichen Mischmetalloxid-Katalysators ((Mo,V)O_x - M₁ Phase) für die oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen, untersucht mittels hochaufgelöster quasi-in-situ Dunkelfeld-Rastertransmissionselektronenmikroskopie an identischen Stellen des a) hydrothermal synthetisierten Materials, b) nach thermischer Behandlung in N₂-Atmosphäre bei 300 °C für 4 h, und c) nach oxidativer Dehydrierung von Ethan (ODE); Die verschieden farbigen geometrischen Figuren sollen die Veränderungen von Strukturmotiven der M₁ Phase veranschaulichen; In d) ist die Umwandlung von Oberflächendefekten während der Reaktion schematisch dargestellt. (© Trunschke/Schunk)

theseschritte, wie z.B. der Fällung oder Imprägnierung, gemessen werden, können diese zum Verständnis und zur Kontrolle der Synthese beitragen. Ein solches Vorgehen wird die Reproduzierbarkeit der Katalysatorsynthese verbessern und der Weiterentwicklung von *in-situ*-Techniken in der präparativen anorganischen Chemie und Materialwissenschaft neue Impulse verleihen. Mit dem Einsatz von Sensorik und Spektroskopie muss die Entwicklung von Hard- und Software zur Erfassung aller bei der Katalysatorsynthese anfallenden Daten und Metadaten in maschinenlesbaren Standards einhergehen. Dies führt zu einer automatisierten und digitalen Katalysatorsynthese (siehe Kapitel 5. Digitalisierung in der Katalyse). Eine besondere Herausforderung bei der Digitalisierung der Synthese stellen solche Arbeitsschritte dar, die bisher in der akademischen Forschung überwiegend manuell durchgeführt werden, wie z. B. Filtration, Waschen, Trocknen oder Formgebung. Alle Arbeitsabläufe sowie alle verwendeten Materialien und Apparaturen müssen stringent unter Verwendung von elektronischen Laborbüchern oder Datenbanksystemen dokumentiert werden.

» **Künstliche Intelligenz zur Beherrschung der Komplexität in der Synthese fester Katalysatoren.** Neben verbesserten Methoden in der quantenchemischen und Multiskalen-Simulation heterogener Festkörper in katalytischen Reaktionen sind insbesondere auch datengetriebene Ansätze von zunehmender Wichtigkeit, die auf der Analyse von experimentellen und analytischen Daten basieren. Die Potentiale, die aus der

Kombination beider digitaler Ansätze erwachsen, liegen insbesondere in unerwarteten Korrelationen, die beispielsweise mit Hilfe von Algorithmen aus dem Gebiet der künstlichen Intelligenz gefunden werden sollen (siehe Kapitel 5. Digitalisierung in der Katalyse). Die mittels Datenanalyse gewonnenen Informationen geben wichtige Zielgrößen für die Katalysatorsynthese vor (Abbildung 24). Eine entscheidende Voraussetzung für die Anwendung künstlicher Intelligenz in der Katalysatorsynthese ist die oben angesprochene Aufzeichnung aller Prozessparameter während der Synthese und Formierung des Katalysators und die Archivierung der Daten in maschinenlesbarer Form.

Neben den oben genannten methodisch-konzeptionellen Herausforderungen gibt es in der heterogenen Katalyse auf technischer Ebene eine Reihe von Themenfeldern auf dem Gebiet der Nachhaltigkeit, die Lösungen erforderlich machen:

» **Entwicklung und Verbesserung von Verfahren zur Katalysatorherstellung im Sinne der Energie- und Kosteneffizienz.** Auch die Herstellung fester Katalysatoren ist mit klimaschädlichen Emissionen und Abfallströmen behaftet. Zwar liegen in der Regel vor allem die spezifischen Emissionen bei der Katalysatorherstellung weit unter den Einsparungen an spezifischen Emissionen, die durch die Verwendung des Katalysators im Verfahren erreicht werden können. Dennoch müssen im Sinne nachhaltiger Produktionsverfahren und eines holistischen Betrachtungsansatzes auch

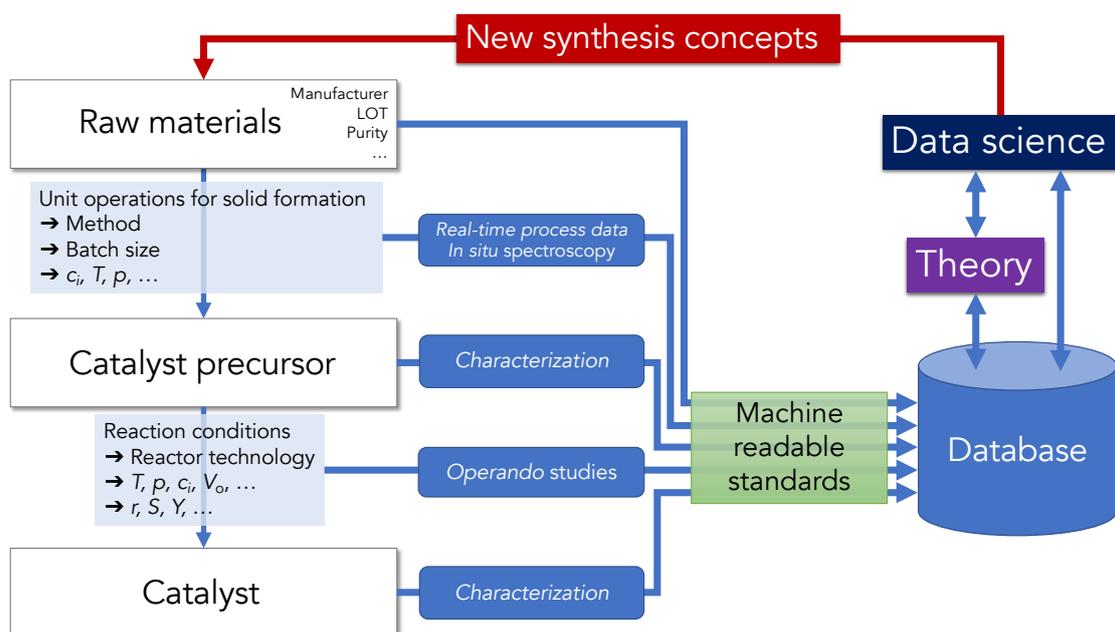


Abbildung 24: Digitale Katalysatorsynthese. (© Trunschke/Schuck)

hier mögliche Potentiale ausgeschöpft werden. Themen, die insbesondere im Rahmen der industriellen Katalysatorherstellung neue Impulse benötigen, sind die Minimierung von spezifischen umweltschädlichen Emissionen und Abfallströmen durch:

- I) Effizienz im Energieeinsatz
- II) Vermeidung von Wert-Verlusten durch
 - a) komplexe, schwierig skalierbare Rezepturen (mangelnde Reproduzierbarkeit im industriellen Maßstab, Probleme der Darstellbarkeit in industriellen Assets)
 - b) kleine Wertproduktausbeuten (durch spezifische Verluste in der Herstellung)
 - c) teure Additive und Reagenzien (z.B. Template oder Fällmittel)
 - d) bessere/neue analytische Möglichkeiten der „in-line“-Verfolgung der Katalysatorsynthese und Produktion

» **Ersatz teurer und seltener Metalle in Feststoff-Katalysatoren.** Neue Impulse können von der Entwicklung neuer Konzepte zum Ersatz teurer Metalle durch preiswertere Ersatzstoffe ausgehen. Alternativ sollten weiterhin Konzepte für die bessere Nutzung des spezifischen teuren Metallanteiles in Katalysatoren entwickelt werden. Stichworte wie Dispersionserhöhung, die eine Opportunität für neue Herstellverfahren, -chemie oder alternative Trägermaterialien bietet, haben hier genauso ihren Platz wie Ansätze zur Optimierung des Stofftransportes, die durch die Entwicklung neuer Verformungsverfahren wie den 3D-Druck vorangebracht werden können.

Ein neuer Ansatz im Rahmen der Entwicklung von Konzepten zur Etablierung einer „zirkulären Ökonomie/ Kreislaufwirtschaft“ (siehe Kapitel 2. Von fossilen Rohstoffen zu einem Kreislauf von Kohlenstoffressourcen) ist die konzeptionelle Übertragung auf das Feld der heterogenen Katalyse. Die Aufarbeitung von Katalysatorabfallströmen und „spent catalysts“ wird schon sehr lang für die Wiedergewinnung edler Metalle praktiziert, ist aber neu für Basis-Metallkatalysatoren. Gerade bei den Metallen Nickel und Kobalt bieten sich neue Integrationskonzepte von „Abfallströmen“ von Katalysatoren in entstehende Wertschöpfungsketten rund um die Themen „urban mining“ und Batterie-Recycling an. Andere alternative Ansätze sind neue Konzepte, die eine prinzipielle Rezyklierbarkeit des Materials bereits als Prinzip in der Herstellung verankern („design to recycle“). Als gedankliche Alternative dazu können Konzepte eines

„second life“ für Katalysatormaterialien in katalytischen und nicht-katalytischen Verfahren mit anderen Ansprüchen sinnvoll sein. Im Sinne einer zirkulären Wirtschaft und der Schonung materieller Ressourcen sind solche Konzepte zukunftsweisend.

Forschungsbedarf

» Synthese molekularer Katalysatoren

- Neue digitale Ansätze in der homogenen Katalyse sind zu erarbeiten, die auf Basis analytischer Daten und mittels Simulationen die Identifizierung neuer Leitstrukturen ermöglichen.
- Teure oder seltene Metalle in der homogenen Katalyse sind zu ersetzen.
- Neue und effiziente Syntheseverfahren von Liganden-Systemen sollen ermöglicht werden.

» Synthese von Biokatalysatoren

- Suche nach neuen Enzymen und Ganzzellorganismen für die industrielle Biokatalyse mit Hilfe neuer experimenteller und digitaler Verfahren.
- Es sollten digitale Methoden zur Herstellung maßgeschneiderter Enzyme genutzt werden.
- Neue Ansätze in der Biokatalyse zum Thema „Prozessintensivierung“ sind zu entwickeln.

» Synthese fester Katalysatoren

- Vertiefung einer integrierten Betrachtungsweise von Materialsynthese und Formierung von Feststoff-Katalysatoren unter Nutzung moderner Methoden der Datenanalyse und -Speicherung bei der Digitalisierung der Katalysatorsynthese.
- Entwicklung neuer analytischer und sensorischer Verfahren, mit denen die Synthese fester Katalysatoren besser erfasst werden kann.
- Entwicklung und Nutzung neuer digitaler Werkzeuge, die eine stringente Dokumentation von Synthese- und Analysedaten in maschinenlesbarer Form erlauben.
- Entwicklung eines konsequenten interdisziplinären (Ingenieurwissenschaft / Anorganische Chemie) Ansatzes zur Vereinheitlichung und digitalen Beschreibung von „Unit Operations“ in Labor und Technik mit dem Ziel verbesserter Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit bei der Herstellung fester Katalysatoren.
- Entwicklung neuer Ansätze im Forschungsfeld der zirkulären Ökonomie bei Katalysatorherstellung und Recycling.

6.2 Operando-Untersuchung von Katalysatoren, Röntgenmethoden und Reaktordiagnostik

Vision

- » Die wissensbasierte Entwicklung neuer katalytischer Prozesse erfordert ein Verständnis der Struktur-Wirkbeziehung von Katalysatoren sowohl unter idealisierten Laborbedingungen als auch in technischen Reaktoren mit ausgeprägten räumlichen und zeitlichen Gradienten.
- » Hochempfindliche und selektive operando-Methoden erlauben die Untersuchung aktiver Zentren in heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen, aber auch in flüssiger Phase, z.B. in photokatalytischen und elektrokatalytischen Reaktoren.
- » Verschiedene operando-Methoden, die hinsichtlich Orts- und Zeitauflösung aneinander angepasst sind, werden in ein und demselben Experiment miteinander kombiniert und liefern ein ganzheitliches Bild über den Ablauf der katalytischen Reaktion und die Funktion des Katalysators. Röntgenmethoden sind besonders gut geeignet, um Katalysatoren unter industriell relevanten Reaktionsbedingungen zu untersuchen, und erlauben die Untersuchung von Katalysatoren über alle katalyserelevanten Längen- und Zeitskalen.
- » Bildgebende Verfahren der operando-Röntgenmikroskopie und operando-Röntgentomographie liefern chemische und strukturelle Informationen des Katalysators in 2D und 3D mit hoher Zeitauflösung.
- » Labor- und Synchrotronquellen sind für die industrielle und akademische Katalyseforschung gleichermaßen zugänglich und stellen Infrastruktur und Personal zur Untersuchung katalytischer Reaktionen und der Auswertung der Messdaten zur Verfügung.
- » Auf dem Gebiet der Reaktordiagnostik werden geeignete Operando-Methoden zur Untersuchung von Katalysatoren in Reaktoren vom Labor- bis zum Produktionsmaßstab eingesetzt. Durch minimal-invasive und nicht-invasive Messverfahren werden Konzentrations- und Temperaturverteilungen im Reaktor ausgemessen und mit den lokalen, spektroskopisch bestimmten Katalysatoreigenschaften verknüpft.
- » Zur Messung von stationären und instationären Konzentrations-, Strömungs- und Temperaturfeldern in katalytischen Reaktoren kommen bildgebende Methoden wie die Kernspintomographie zum Einsatz.

Operando-Untersuchung von Katalysatoren

Unter der operando-Untersuchung von Katalysatoren versteht man die Analyse struktureller und elektronischer Eigenschaften eines Katalysators bei gleichzeitiger Messung seiner katalytischen Reaktivität (Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie, Selektivität und Produktausbeute). Operando-Methoden sind unverzichtbare Werkzeuge, um Struktur-Reaktivitätsbeziehungen von Katalysatoren zu verstehen und neue Katalysatoren zu entwickeln. Diese wissensbasierte Katalysatorentwicklung wird zunehmend wichtiger und ersetzt konventionelle Methoden, die auf Versuch und Irrtum beruhen. Klassische operando-Methoden wie FTIR, Raman, UV-vis, magnetische Resonanz (EPR und NMR), X-ray-Photoelektronenspektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie haben in den letzten zwei Jahrzehnten eine enorme Entwicklung erfahren. So wurden u.a. eine Vielzahl von Reaktionszellen entwickelt, mit denen ganz verschiedene Reaktionsklassen untersucht werden können.

Die zunehmende Bedeutung der Katalyse für den Energie- und Rohstoffwandel hat dazu geführt, dass sich der Fokus von operando-Methoden im Laufe der Zeit von der klassischen Gasphasenkatalyse hin zu Reaktionen in kondensierter Phase, Photokatalyse und Elektrokatalyse verschoben hat. Die Analyse von Oberflächenprozessen und die Detektion einzelner Atome in Anwesenheit polarer Medien und elektrischer Felder stellen neue Anforderungen an operando-Methoden- und Reaktionszellen. Da heterogene Katalyse meist ein Oberflächenphänomen ist, müssen operando-Methoden empfindlich genug sein, die Oberfläche des Katalysators zu spektroskopieren. Während FTIR-Spektroskopie eine etablierte Methode ist, um die Struktur von Metall- und Metalloxidoberflächen bis hin zu einzelnen Atomen mit CO als Sondenmolekül zu untersuchen, wurden zur Untersuchung von Katalysatoren in flüssiger Reaktionsumgebung (z.B. Elektroden) Methoden wie Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) oder Infrared Absorption Spectroscopy in Attenuated Total Reflection (SEIRAS-ATR) entwickelt. Diese Methoden sind um Größenordnungen empfindlicher als die konventionellen Spektroskopien und erlauben das selektive Monitoring von Fest-Flüssig-Grenzflächen, Elektrodenoberflächen und Oberflächenintermediaten. Für UHV-Methoden wie XPS und TEM wurden spezielle Probenhalter entwickelt, um Katalysatoren unter atmosphärennahen Bedingungen untersuchen zu können (Near Ambient Pressure NAP). Moderne NAP-XP-Spektrometer wurden entwickelt, die Labormessungen erlauben und nicht mehr an ein Synchrotron gebunden sind. Auch stehen inzwischen NAP-HR-TEM-Geräte zur

Verfügung. Hochentwickelte, chipartige Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) können in die Probenhalter dieser NAP-HR-TEM eingesetzt werden und erlauben als katalytische Nanoreaktoren Drücke bis Atmosphärendruck, Temperaturen bis 1000°C oder sogar elektrokatalytische Reaktionsbedingungen in flüssiger Phase. Auch in der Magnetischen Resonanzspektroskopie hat der Trend zur Miniaturisierung Einzug gehalten und zur Entwicklung von EPR- und NMR-Tischgeräten geführt. Diese Evolution setzt sich fort, z.B. durch Integration eines EPR-Resonators auf einen einzelnen mm-großen Chip (EPRoC).

Um das komplizierte Wechselspiel zwischen verschiedenen Spezies und Reaktionsschritten in katalytischen Prozessen aufzuklären und die Limitierung einzelner spektroskopischer Methoden auszugleichen, ist eine Kopplung verschiedener operando-Methoden erforderlich. Idealerweise werden die verschiedenen operando-Methoden simultan zur selben Zeit am selben Experiment eingesetzt, um sicherzustellen, dass die verschiedenen Spektren unter exakt identischen Bedingungen und exakt identischer katalytischer Reaktivität aufgenommen werden. Eine Vielzahl von Methodenkopplungen wurden in dieser Art und Weise bereits realisiert, z.B. XRD/XAS/Raman, Raman/FTIR, NMR/UV-vis und jüngst auch EPR/UV-vis/ATR-IR/XANES/EXAFS (Abbildung 25). Ein häufiges Problem dieser Multi-Methodenexperimente sind die stark unterschiedlichen Zeitaufösungen und

Empfindlichkeiten der einzelnen Methoden. Um Zeitauflösung und Empfindlichkeit zu erhöhen, muss weiter an der Verbesserung der Spektrometer gearbeitet werden.

Um Ergebnisse aus operando-Experimenten auf technische Katalysatoren übertragen zu können, muss sichergestellt sein, dass die Kinetik und katalytische Reaktivität des untersuchten Katalysators der in einem realistischen katalytischen Reaktor entsprechen. Da die Reaktionsbedingungen in operando-Zellen oft erheblich von einem Labor-Plug-Flow-Reaktor abweichen (Probenmenge und Form des Katalysators, Druck, Temperatur, Strömung, Gradienten etc.), ganz zu schweigen von den Bedingungen in einem polytropen industriellen Reaktor, steht die Forschung auf dem Gebiet der operando-Spektroskopie zukünftig vor einer Reihe von Herausforderungen.

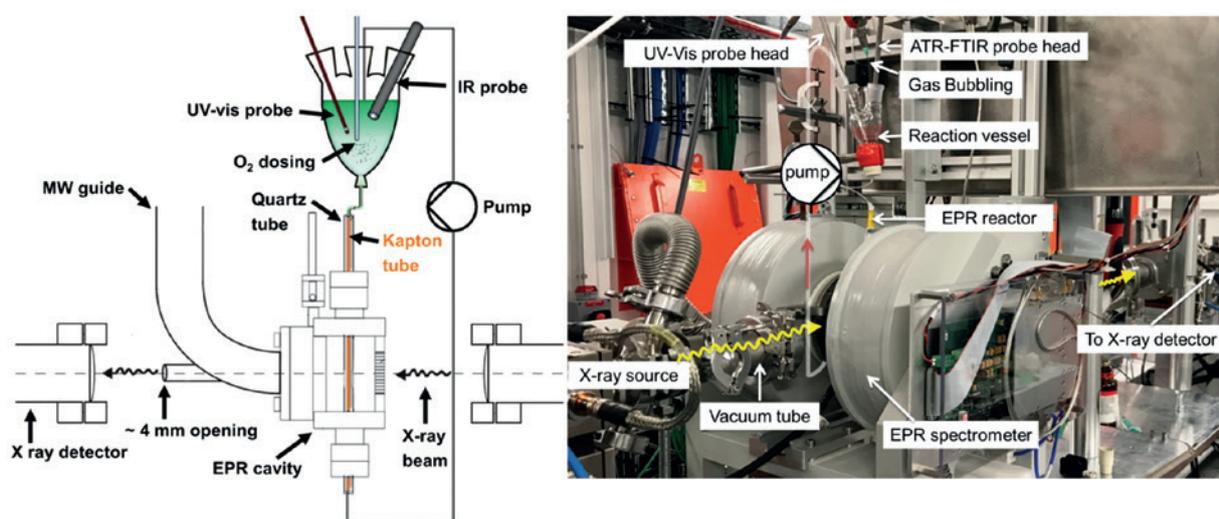


Abbildung 25: Simultane operando EPR/UV-vis/ATR-IR/EXAFS/XANES Spektroskopie zur Untersuchung der homogenen Selektiv-oxidation von Alkoholen. (© Brückner¹⁴)

¹⁴ J. Rabeah et al. 2020; Chem. Eur. J. 2020, 26, 7395 – 7404. <https://doi.org/10.1002/chem.202000436>.

Forschungsbedarf

- » Die Kluft zwischen industriellen Reaktionsbedingungen und operando-Experimenten im Labormaßstab muss geschlossen werden, indem sichergestellt wird, dass die Operando-Experimente unter kinetisch relevanten Bedingungen ohne nennenswerten Einfluss von Stoff- und Wärmetransport durchgeführt werden.
- » Die derzeitige Zeitauflösung von Operando-Methoden, die im Bereich Milli- bis Mikrosekunden liegt, muss weiter erhöht werden, um in die Zeitskala elementarer Reaktionsschritte (Nano- bis Pikosekunden) vorzudringen.
- » Die örtliche Auflösung einiger Operando-Methoden muss gesteigert werden, um Zusammenhänge zwischen örtlichen Inhomogenitäten innerhalb einzelner Katalysatorpartikel bzw. entlang des Katalysatorbettes und der katalytischen Reaktivität aufzuklären. Während das bei manchen operando-Methoden bereits gelingt, z.B. in der kernmagnetischen Resonanz oder in Röntgen- und Elektronenstrahl-basierten Methoden, müssen andere Methoden, z.B. die EPR Spektroskopie, für diese Anwendungen erst noch weiterentwickelt werden.
- » Es muss Software entwickelt werden, die Datenaufnahme, Speicherung und Auswertung mit Methoden des maschinellen Lernens verbindet, um Experimente zu automatisieren und um die enormen Datenmengen auswerten zu können, die aus einer hohen Orts- und Zeitauflösung von operando-Messungen resultieren. Diese Datenauswertung sollte auf Standard-PCs möglich sein (siehe Kapitel 5. Digitalisierung in der Katalyse).

Röntgenmethoden

Eine besonders große und wichtige Gruppe von operando-Methoden basiert auf Röntgenstrahlung, da Röntgenstrahlung Materie vergleichsweise gut durchdringen und man sozusagen in katalytische Reaktoren hineinsehen kann. Damit gelingt es, die Struktur und die Dynamik von Katalysatoren im Reaktor zu untersuchen. Ausgehend von Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Spectroscopy XAS), die sich in XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) und EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) aufteilt, wurde eine Bandbreite von

weiteren Röntgen-Spektroskopiemethoden entwickelt und immer neue Methoden kommen hinzu. Photon-in/Photon-out-Methoden wie Resonant Inelastic X-Ray Scattering (RIXS), X-Ray Emission Spectroscopy (XES) und X-Ray Raman Spectroscopy haben inzwischen einen festen Platz im Arsenal der operando-Methoden für die Charakterisierung von Katalysatoren gefunden. XAS zeichnet sich besonders durch eine breite Anwendbarkeit aus und liefert Strukturinformationen sowohl von amorphen und kristallinen Materialien als auch von Spezies in flüssiger Phase. Fast alle Elemente des Periodensystems sind mit XAS zugänglich. Während XAS über alle Atome einer Probe mittelt und daher als Bulk-Methode anzusehen ist, existieren komplementäre Methoden mit hoher Oberflächenempfindlichkeit. Dazu zählen XAS, XRD und PDF in streifendem Einfall (grazing-incidence) oder X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). XAS liefert entscheidende Informationen über einen Katalysator unter Reaktionsbedingungen, die benötigt werden, um die Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators verstehen zu können. Dazu zählen die Struktur und die lokale Umgebung des aktiven Zentrums und dessen Oxidationszustand, die chemische Natur der Nachbaratome sowie deren Bindungsabstände und Winkel, die Bildung von Legierungen und die Interaktion von Phasen. Andere Röntgenmethoden liefern Informationen über Partikelgrößen, Partikelformen, Fehlordnungen auf der Nanoebene, Legierungsbildung, Metall-Träger-Wechselwirkungen und adsorbierte Spezies. XAS lässt sich mit anderen operando-Methoden kombinieren und die hohe Eindringtiefe von Röntgenstrahlung gestattet die Untersuchung von Katalysatoren in gasförmiger und flüssiger Reaktionsumgebung selbst bei extremen Drücken, tiefen oder hohen Temperaturen, in Plasmen oder während elektrochemischer Potentialzyklen. Es können

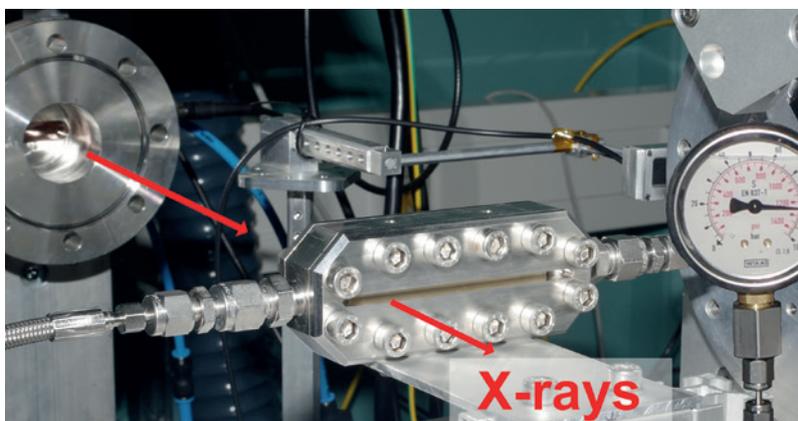


Abbildung 26: In situ-Reaktorzelle für die Operando-XAS-Untersuchung der Direkt-synthese von Peroxiden bei hohen Drücken (Aufbau an der CAT-ACT Beamline des KIT Synchrotrons). Das Manometer auf der rechten Seite zeigt den Reaktordruck. (© Sheppard/Grunwaldt)

Reaktionszellen verwendet werden, die industriellen Reaktoren nachempfunden sind und unter industriellen Bedingungen betrieben werden. Die Zeitskala, auf der Röntgenmethoden eingesetzt werden können, reicht von Attosekunden (Beobachtung von Ladungstransferprozessen mittels Freie-Elektronen-Lasern) bis zu Wochen und Monaten (Beobachtung von Katalysatordeaktivierungsprozessen an Synchrotron- und Laborquellen).

Die Weiterentwicklung von Röntgenmethoden zur operando-Untersuchung von Katalysatoren zielt darauf ab, aktive Zentren während der Bildung, Reaktion und Desaktivierung ortsaufgelöst und mit der erforderlichen Zeitauflösung zu beobachten. Neue und leistungsfähigere Röntgenquellen liefern Strahlungsdichten, die den oben genannten „photonen-hungrigen“ Methoden, die zur Beobachtung der aktiven Zentren nötige Zeitauflösung verleihen und es ermöglichen, oberflächenempfindliche Methoden wie XPS und „bulk“-Methoden wie XAS zu verschmelzen. Röntgenmethoden allgemein und insbesondere XAS haben sich zu unverzichtbaren Werkzeugen der Katalyseforschung entwickelt, wobei der Stand der Technik wie folgt zusammengefasst werden kann:

- » Röntgen-spektroskopische Verfahren gestatten die Untersuchung von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen mit hoher Empfindlichkeit und auf allen relevanten Zeitskalen. Sie liefern Informationen über nahezu alle Elemente des Periodensystems in aktiven Zentren, Katalysatorträgern, adsorbierten Spezies und Katalysatorgiften.
- » Röntgenmethoden liefern quantitative Informationen über die Konzentration, elektronischen Zustände und die lokale Geometrie und Atomumgebung in aktiven Zentren und Liganden.
- » In den letzten Jahren wurden zahlreiche neue Röntgenmethoden in die Katalyse eingeführt.
- » Standard-XAS ist eine Bulk-Methode. Um die aktiven Zentren von nicht-beteiligten Atomen unterscheiden zu können, müssen Experiment und Katalysator auf diese Fragestellung angepasst sein. Eine selektive Detektion aktiver Zentren gelingt z.B. durch Kombination von Photon-in/Photon-out-Methoden, Modulation-Excitation Spectroscopy (MES), Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS) und Messung bei streifendem Einfall.
- » XAS ist sehr flexibel und kann auch bei industriell relevanten Temperatur-, Druck- und Strömungsbedingungen angewendet werden.

Forschungsbedarf

- » Synchrotronquellen der nächsten Generation müssen genutzt werden, um höhere Zeitaufösungen zu erzielen und die Anwendung von „Photonen-hungrigen“ Methoden zu ermöglichen (z.B. valence-to-core XES, X-ray Raman Spektroskopie, zeit- und ortsaufgelöste Messungen).
- » Die Empfindlichkeit der Methoden zum Nachweis von Spezies in geringen Konzentrationen, Oberflächenzentren und Oberflächenadsorbaten muss erhöht werden.
- » Neue Reaktionszellen müssen entwickelt werden, die die Untersuchung der Dynamik aktiver Zentren durch operando-Messungen ermöglichen.
- » Orts- und zeitaufgelöste Messungen müssen an katalytischen Reaktoren im Betrieb durchgeführt werden.
- » Es müssen katalytische und spektroskopische Experimente designed werden, die die Kopplung von komplementären Messmethoden gestatten.
- » Einzelne Katalysatorpartikel müssen mit lokaler Röntgen-Spektroskopie und Aktivitätsmessungen untersucht werden.
- » Methoden wie z.B. Modulation-Excitation Spectroscopy (MES), Site-Selective EXAFS, Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS) müssen entwickelt werden, um verschiedene chemische Spezies desselben Elements unterscheiden zu können (z.B. im aktiven Zentrum und im unbeteiligten Material).
- » Röntgen-Bildgebungs- und Streumethoden müssen um XAS / XES erweitert werden, um chemische Informationen zu erhalten, z.B. in X-ray Spectro-tomography, Anomalous X-ray Diffraction (AXRD) and anomalous Small Angle X-ray Scattering (ASAXS).

Bedarf an Forschungsinfrastruktur

- » Der Zugang zu Synchrotronquellen und Katalyseexperimenten muss für Nicht-Spezialisten erweitert werden, inklusive des erforderlichen wissenschaftlichen Supports (z.B. speziell auf Katalyse ausgerichtete Beamlines, Beamlines für die Industrie).
- » Bezahlbare Laborspektrometer für Röntgenabsorption und -emission müssen entwickelt werden.
- » Es muss eine Digitalisierung der Datenauswertung erfolgen, durch qualitätsgesicherte Daten-Standards, XAS/XES-Datenbanken, vereinheitlichte Auswertemethoden auf Abruf durch den Nutzer, Standardisierung der Probenumgebung und Entwicklung standardisierter Protokolle für Messabläufe, Daten-Speicherung, Auswertung und den Nachweis von Strahlschäden.

Röntgen-Mikroskopie und Tomographie

Feste Katalysatoren besitzen einen sehr vielfältigen und oft hierarchischen Aufbau, bei dem Struktur und chemische Funktion eng miteinander verbunden sind. Daher ist es entscheidend, die Struktur und das chemische Verhalten eines Katalysators auf allen relevanten Längen-Skalen zu verstehen, vom industriellen Reaktor (Meter-Skala) bis hin zum aktiven Zentrum (sub-nm-Skala). Ideal wäre es, die aktiven Zentren des Katalysators über alle Komplexitätsskalen hinweg untersuchen zu können. Charakterisierungsmethoden, die orts aufgelöste Informationen liefern, wie z.B. mikroskopische Methoden, sind hier der Ansatz der Wahl. So ist z.B. die Elektronenmikroskopie eine etablierte Methode, um Katalysatoren mit extrem hoher Ortsauflösung auf der nano-Skala zu untersuchen. Leider gelingt das nur für Modellsysteme in Messbereichen von wenigen hundert Nanometern und es ist technisch enorm schwierig, Materialien in-situ zu untersuchen.

Röntgen-Mikroskopie (X-ray microscopy – XRM) und Röntgen-Tomographie sind ebenfalls mächtige Charakterisierungswerkzeuge, die eine komplementäre Ortsauflösung bieten und in jüngster Zeit auch in der Katalyseforschung vermehrt eingesetzt werden. Moderne Synchrotron-Quellen liefern Röntgenstrahlung höchster Brillanz und eröffnen völlig neue Möglichkeiten. So gestattet z.B. die Röntgen-Tomographie die nicht-invasive Abbildung des Inneren von Katalysatormaterialien wie z.B. die Porenstruktur, Phasen und Grenzflächen. Da Röntgenstrahlen

Materie gut durchdringen können, gelingen solche Untersuchungen sowohl in Reaktoren als auch in Einzelpellets.

Da Röntgenstrahlen mit Materie auf ganz verschiedene Arten wechselwirken (z.B. Absorption, Fluoreszenz, Streuung, Beugung, Phasenverschiebung), eröffnen sich für die Charakterisierung von Katalysatoren eine Reihe analytischer Möglichkeiten. Röntgen-Mikroskopie und -Tomographie verbinden bekannte röntgenanalytische Verfahren wie z.B. XAS und XRD, liefern aber 2D- und 3D-Informationen und erlauben somit die chemische Bildgebung.

Die Röntgen-Mikroskopie deckt mit einer Auflösung von 10-20 nm den wichtigen Bereich zwischen Elektronenmikroskopie und optischer Mikroskopie ab. Im Gegensatz zu Elektronen und sichtbarem Licht können harte Röntgenstrahlen Materie jedoch sehr gut durchdringen, sodass auch größere Proben wie z.B. technische oder industrielle Katalysatoren untersucht werden können.

Neben der Röntgenmikroskopie gibt es weitere spezielle röntgenanalytische Verfahren, die ebenfalls eine sehr hohe Ortsauflösung haben und für die Katalyse wichtige Informationen liefern. Dazu gehören z.B. das Scanning Coherent Diffraction Imaging (Ptychographie) mit einer routinemäßig erzielbaren Ortsauflösung < 20 nm und das Full-Field Contrast Imaging, das an Proben im Mikrometermaßstab Ortsauflösungen von bis zu 50 nm erreicht. Beide Methoden sind hervorragend dazu geeignet, um z.B. die Porenstruktur von Katalysatoren in 3D abzubilden, die für den Stoff- und Wärmetransport und die Erreichbarkeit der aktiven Zentren entscheidend ist. Da die Porenstruktur in 3D abgebildet wird, liefern diese bildgebenden Verfahren viel mehr Informationen als klassische Sorptions- und Porosimetrie-messungen. Neben dem Porennetzwerk werden Feinstrukturen, Grenzflächen und Heterogenitäten in 3D sichtbar, was z.B. bei der Untersuchung von Elektrodenmaterialien, gemischten Metalloxiden, geträgerten Nanopartikeln und Solarzellen enorm wichtig ist.

Ein bahnbrechender Fortschritt für die Katalyseforschung ist die Kombination von Röntgenmikroskopie und -Tomographie mit operando-Methoden. Hierbei können bei realistischen Reaktionsbedingungen eine Vielzahl von Strukturdaten des Katalysators in 3D gemessen werden, wie z.B. Gradienten im Oxidationszustand (3D XAS) oder die Verteilung kristalliner Phasen (3D XRD) und simultan dazu die katalytische Aktivität und Selektivität der Probe. Solche

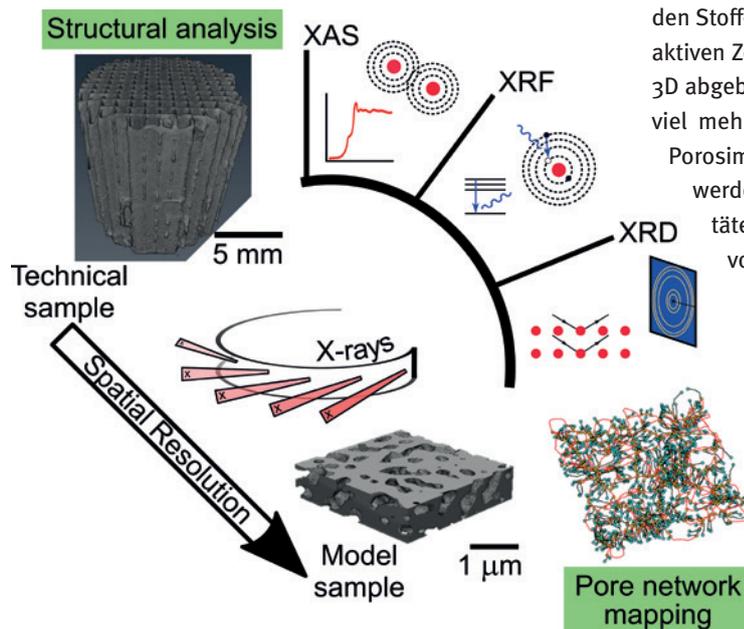


Abbildung 27: Charakterisierungsmöglichkeiten durch Röntgenmikroskopie und Röntgentomographie im Überblick. Synchrotronquellen erlauben die Untersuchung sowohl von Modellkatalysatoren als auch von technischen Katalysatoren unter Nutzung verschiedener Kontrastmechanismen. (© Sheppard/Grunwaldt)

Datensätze eignen sich hervorragend zur Ableitung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

Durch die Entwicklung von Großforschungs-Röntgenquellen der nächsten Generation, wie z.B. PETRA IV auf nationaler Ebene oder ESRF-EBS auf europäischer Ebene, werden sich die experimentellen Möglichkeiten der Röntgenbildgebung in den nächsten Jahren dramatisch verbessern. Es besteht die Hoffnung, dass es möglich sein wird, Katalysatorpartikel oder sogar kleine Reaktoren mit Ortsauflösungen im Bereich von 1 nm zu untersuchen. Durch Methoden der schnellen Bildgebung können dynamische Effekte auf Zeitskalen $\ll 1$ s aufgelöst werden, wie z.B. Gradienten im Reaktor bei periodischer Modulation der Feedzusammensetzung und Temperatur. Gegenstand der Forschung ist es derzeit, Methoden zu entwickeln, die in einem möglichst großen Messvolumen sowohl eine hohe Ortsauflösung als auch eine hohe Zeitauflösung erreichen. Da die Leistungsgrenzen röntgenanalytischer Verfahren nur an Synchrotronquellen ausgereizt werden können, muss die Katalysegemeinschaft darum kämpfen, an den Synchrotronquellen der nächsten Generation stark vertreten zu sein, und sich bereits heute intensiv in die Entwicklung dieser Großforschungsanlagen einbringen.

Der Stand der Technik kann wie folgt zusammengefasst werden:

- » Synchrotron-basierte Röntgenmikroskopie und Tomographie ermöglichen es, konventionelle röntgenanalytische Methoden flexibel zur chemischen Bildgebung einzusetzen.
- » XRD-Tomographie erlaubt es, z.B. strukturell komplexe kristalline Materialien in 3D aufzulösen, und XAS-Tomographie macht die Verteilung verdünnter oder Minoritätsspezies sichtbar, die mit Bulk-XAS quasi unmessbar sind.
- » Durch Kopplung von Röntgenmikroskopie und -Tomographie mit modernen operando-Methoden können Struktur-Reaktivitätsbeziehungen in 2D oder 3D abgeleitet werden.
- » Beispiellose Fortschritte in Röntgenmikroskopie und -Tomographie werden mit der Entwicklung von Synchrotron-Röntgenquellen der nächsten Generation möglich, wie z.B. ESRF-EBS und PETRA IV in Hamburg. Mit diesen Strahlungsquellen wird es möglich sein, in größeren Messvolumen mit höherer Orts- und Zeitauflösung zu messen als bisher.

Forschungsbedarf

- » Die Auflösung von Röntgen-Mikroskopie und Röntgen-Tomographie muss bis auf die Skala von 1 nm erhöht werden.
- » Die reine Bildgebung muss durch Kontrastmechanismen wie Absorption, Fluoreszenz, Beugung und Phasen-Kontrast um eine „Chemische Bildgebung“ erweitert werden, und zwar auf allen Längenskalen von mm bis nm mit einer Ortsauflösung $\ll 10$ nm.
- » Die Identifikation und Lokalisierung von Katalysatorbestandteilen müssen in einer einzigen Messung erfolgen, unabhängig davon, ob es sich um amorphe, kristalline oder metallische Materialien handelt.
- » Tomographische Spektroskopie- und Streumethoden sowie die dazu erforderlichen Messzellen müssen für operando-Bedingungen entwickelt werden, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in 2D und 3D untersuchen zu können.
- » Zwischen In situ-TEM und Operando-XRM muss eine Brücke geschlagen werden, um die Untersuchung ausgewählter Proben auf allen Komplexitätsskalen der Katalyse zu ermöglichen.
- » Die Bildgebung der hierarchischen Struktur technischer Katalysatoren muss mit multimodalen Bildgebungsverfahren erfolgen.
- » Robuste Analyse-Tools müssen entwickelt werden, um chemische Informationen aus Hochdurchsatz- und multimodalen Bildgebungsdaten zu extrahieren.

Experimentelle Reaktordiagnostik

Katalytische Reaktoren, insbesondere Festbettreaktoren, bei denen der Katalysator im Reaktor fixiert ist und von einer ein- oder mehrphasigen Reaktionsmischung durchströmt wird, zeichnen sich durch ausgeprägte räumliche Konzentrations- und Temperaturgradienten aus. Werden die Reaktoren instationär betrieben, ändern sich diese Gradienten auch noch als Funktion der Zeit. Da sich Katalysatoren dynamisch auf das lokale chemische Potential im Reaktor einstellen, liegt streng genommen an jedem Punkt im Reaktor ein anderer Katalysator mit anderer Struktur und Reaktivität vor. Oftmals manifestiert sich diese Katalysatordynamik bereits durch Farbveränderungen des Katalysators als Funktion der Ortskoordinate im Reaktor (Abbildung 28).

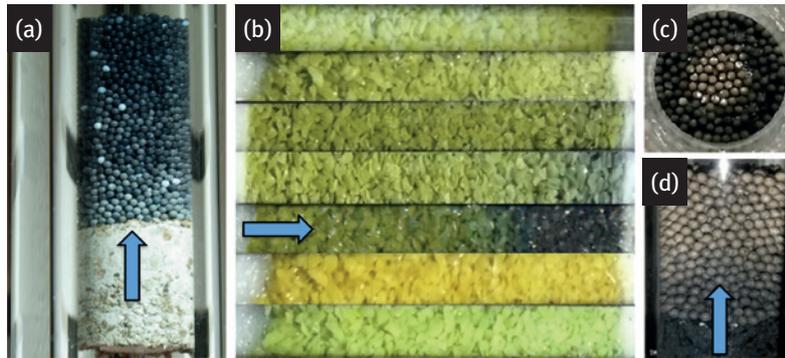


Abbildung 28: Farbgradienten von Katalysatoren in Labor-Festbettreaktoren als Folge der dynamischen Anpassung des Katalysators an das lokale chemische Potential im Reaktor. Oxidative Dehydrierung von Ethan zu Ethylen an (a) $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und (b) $\text{VO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) CO_2 Reformierung von Methan an $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (© Horn)

Die Produktausbeute am Ausgang eines katalytischen Reaktors wird durch die Reaktivität des Katalysators an jedem einzelnen Punkt im Inneren des Reaktors bestimmt. Durch die dynamischen Änderungen der Reaktivität des Katalysators als Funktion des lokalen Konzentrations-, Temperatur- und Strömungsfeldes ergibt sich eine Rückkopplung, die sich bisher weder mathematisch hinreichend genau beschreiben noch experimentell durch operando-Methoden ausmessen lässt. Dadurch wird die Entwicklung katalytischer Prozesse enorm erschwert und erfordert bis heute ein langsames und oft Jahre dauerndes Vortasten von Laborexperimenten über Pilot- und Demonstrationsanlagen bis hin zu Produktionsanlagen.

Um existierende katalytische Prozesse zu optimieren und neue katalytische Prozesse schneller zu etablieren, ist es erforderlich, die Temperatur-, Konzentrations- und Strömungsfelder in katalytischen Reaktoren aufzulösen und mit der lokalen Struktur und Reaktivität des Katalysators zu korrelieren. Das muss sowohl durch Modellierung erfolgen (siehe Abschnitt 6.3. Ab-Initio- und Multi-skalen-Modellierung katalytischer Reaktionen), als auch

messtechnisch. Klassische operando-Experimente können das nicht leisten, da operando-Spektroskopiezellen in der Regel so gebaut sind, dass sie optimal an die spektroskopische Methode angepasst sind (z.B. IR, Raman, UV-Vis, EPR, NMR, XAS, XRD etc.) und gradientenfrei (gradientenarm) kinetische Daten ohne den Einfluss von Transportprozessen liefern.

Das relative junge Forschungsgebiet der experimentellen Reaktordiagnostik hat sich daher zum Ziel gesetzt, spektroskopische und bildgebende

Messverfahren auf möglichst realistische Reaktoren anzuwenden und die räumlichen und zeitlichen Veränderungen des Katalysators gemeinsam mit den Konzentrations-, Temperatur- und Strömungsgradienten auszumessen. Das kann sowohl minimalinvasiv über eine orts- und zeitaufgelöste Probenahme im Reaktor erfolgen (Abbildung 29) als auch nicht-invasiv über bildgebende Verfahren wie z.B. die Kernspintomographie (Abbildung 30). Minimalinvasive Verfahren, die z.B. auf beweglichen Probenahmekapillaren und faseroptischen Sonden beruhen, haben den Vorteil, dass sie prinzipiell auch in technischen Reaktoren aus Stahl und bei beliebigen Temperaturen und Drücken eingesetzt werden können. Auch die Messung von Konzentrations- und Spektroskopieprofilen in porösen Einzelpellets wurde bereits erfolgreich demonstriert. Neben der vielfältigen Anwendbarkeit sind kapillarbasierte Methoden der Reaktordiagnostik vergleichsweise preiswert. Nachteilig ist, dass sie die Gradienten im Reaktor durch den Einfluss der Kapillare und Probenahme etwas verfälschen, nur eindimensionale Informationen liefern und komplette Reaktorscans recht lange dauern, da der Reaktor z.B.

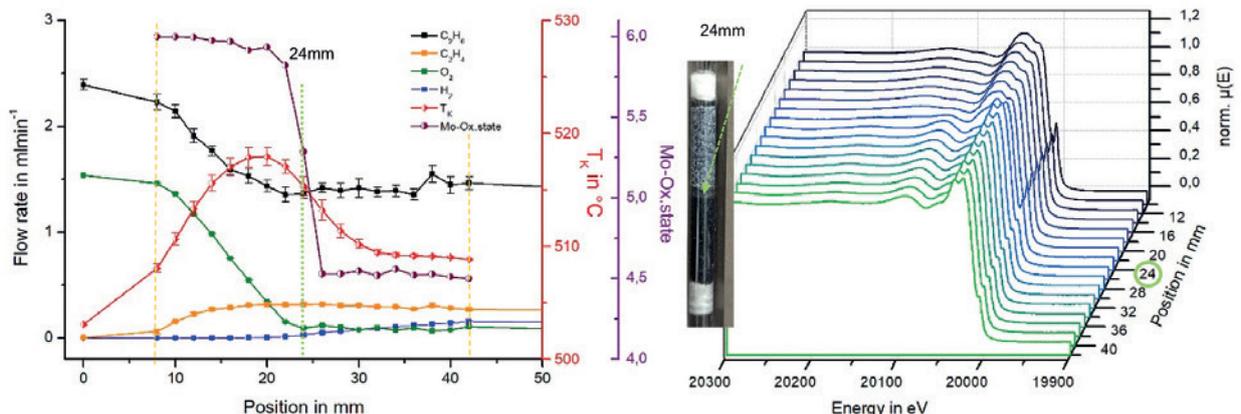


Abbildung 29: Ortsaufgelöste Konzentrations-, Temperatur- und XANES Profile in einem katalytischen Labor-Festbettreaktor während der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethylen. (© Horn)

entlang der zentralen Achse Punkt für Punkt abgefahren werden muss.

Nichtinvasive und bildgebende Verfahren wie z.B. die Kernspintomographie liefern 2D- bzw. 3D-Informationen aus dem Inneren des Reaktors, z.T. in Echtzeit, ohne die Prozesse im Reaktor durch die Messung zu stören. Leider sind die Anforderungen bildgebender Messverfahren an den zu untersuchenden katalytischen Reaktor sehr hoch und erfordern aufwändige konstruktive Anpassungen, z.B. durch Verwendung nicht-magnetischer Konstruktionsmaterialien in Kernspintomographen. Auch sind den untersuchbaren Reaktionsbedingungen oft enge Grenzen gesetzt, entweder durch den physikalischen Mechanismus der Bildgebung (z.B. NMR-aktive Kerne, erforderliche Spindichten, maximale Temperaturen) oder einfach durch die konstruktive Unvereinbarkeit hoher Temperaturen und Drücke mit den empfindlichen und extrem teuren Scannern.

Forschungsbedarf

- » Es muss versucht werden, weitere operando-Methoden an realistische katalytische Reaktoren anzupassen.
- » Um reaktordiagnostische Methoden an industriellen Reaktoren anzuwenden, müssen Forschende aus Industrie und Akademia eng miteinander kooperieren.
- » Die Anwendung reaktordiagnostischer Methoden muss auf heterogen katalysierte Flüssigphasen- und Mehrphasenreaktionen erweitert werden.
- » Mit dem Ziel der Echtzeitbildgebung müssen 2D- und 3D-Messungen in realistischen Reaktoren und technischen Einzelpellets mit höchstmöglicher Zeitauflösung durchgeführt werden.
- » Künstliche Intelligenz und Methoden des maschinellen Lernens müssen auf orts- und zeitaufgelöste Reaktormessungen angewendet werden, um Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Katalysatormaterialien abzuleiten.
- » Die experimentell beobachtete Katalysatordynamik muss zur rigorosen mathematischen Modellierung katalytischer Reaktoren in Multiskalen-Simulationen rückgekoppelt werden.

Echtzeit-Magnetresonanztomographie von mehrphasigen und reaktiven Strömungssystemen

Der derzeitige Übergang von fossilen zu erneuerbaren Rohstoffen und der Vorstoß in Richtung erhöhter Ressour-

cen- und Energieeffizienz erfordert eine immer detailliertere Prozesskontrolle und damit ein vertieftes Verständnis der in katalytischen Systemen ablaufenden Transport- und Reaktionsprozesse. Die Magnetresonanztomographie (MRT) ist ein Bildgebungsverfahren, das räumlich und zeitlich aufgelöste Messungen der inneren Struktur und Funktion von dreidimensionalen Proben ermöglicht. Die MRT wird zurzeit hauptsächlich in der medizinischen Bildgebung eingesetzt, findet aber zunehmend auch in den Ingenieurwissenschaften Verwendung.

Die MRT nutzt starke Magnetfelder kombiniert mit Hochfrequenzfeldern und Magnetfeldgradienten. Im Vergleich zu anderen tomografischen Verfahren ist die MRT weitaus vielseitiger: Neben der lokalen Verteilung der Phasen (d.h. Flüssigkeiten, Feststoffe und Gase) innerhalb der Probe kann sie eine Reihe von Probeneigenschaften wie Strömung, Temperatur und chemische Reaktionen quantifizieren (siehe Abbildung 30).

Ein Nachteil der MRT war bis vor kurzem die geringe zeitliche Auflösung von mehreren Minuten pro Bild. In den letzten Jahren konnte die zeitliche Auflösung der MRT durch Einführung einer Reihe von Scan-Beschleunigungstechniken drastisch erhöht werden, was den Weg für Echtzeitmessungen einer Vielzahl von Prozessparametern im Bereich der Katalyse-Forschung ebnet. Im Folgenden werden diese Prozessparameter kurz erläutert.

- » **Räumliche Phasenverteilung.** Die am einfachsten zugängliche Messgröße ist die räumliche Verteilung der MRT-aktiven Phasen im Probenvolumen. Diese Art von Messung kann mit hoher zeitlicher Auflösung von unter 10 ms pro 2D-Schnitt durch das Probenvolumen gemacht werden. Flüssigkeiten lassen sich am einfachsten abbilden, allerdings können auch Festkörper und Gase abgebildet werden.
- » **Fluss.** Unter Verwendung geeigneter Flusskodierungsgradienten kann die MRT zur Geschwindigkeitsmessung der Phasen im Reaktor verwendet werden. Mit Strömungs-MRT-Techniken können Flussfelder in Mehrphasen-Strömungssystemen wie z.B. Wirbelschichten, Blasensäulen und Rieselbettreaktoren vermessen werden. Jüngste Fortschritte bei der Scan-Beschleunigung haben die zeitliche Auflösung der Strömungs-MRT in Gas-Feststoff-Systemen um mehr als vier Größenordnungen erhöht.

- » **Temperaturverteilung im Reaktor.** Die MRT kann als nicht-invasives Thermometer eingesetzt werden, um z.B. hot spots oder cold spots in Reaktoren zu finden

und zu vermessen. Die MR-Thermometrie nutzt die temperaturabhängige (NMR)-Frequenzverschiebung bestimmter MRT-aktiver Substanzen wie z.B. Wasser, Glycerin oder Ethylenglykol. Eine thermische Messgenauigkeit von ± 2 °C und ein Temperaturbereich von 0 - 160 °C sind bereits bei einer räumlichen Auflösung von bis zu $1 \times 1 \times 1$ mm³ und einer Meßzeit von wenigen Sekunden bei einem Systemdurchmesser von bis zu 100 mm möglich. Weitere Steigerungen des Temperaturbereichs und der räumlich-zeitlichen Auflösung sind machbar und sollten weiter beforscht werden.

- » **Chemische Reaktionen.** Die MRT ist methodisch eng angelehnt an die NMR-Spektroskopie. Eine Kombination der Bildgebungsgradienten der MRT mit den spektroskopischen Ansätzen der NMR ermöglicht die räumliche Auflösung von chemischer Probeninformation. Daraus ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, wie z. B. die räumlich aufgelöste Verfolgung von chemischen Übergängen. Zusätzlich können Unterschiede in den NMR-Relaxationsparametern (T_1 und T_2) von Edukten und Produkten dazu verwendet werden, Reaktionsfronten räumlich und zeitlich aufzulösen, z.B. bei Reaktionen, bei denen der Oxidationszustand verändert wird, oder bei Polymerisationsreaktionen.

Limitationen: Neben den genannten Vorteilen bringt die MRT jedoch auch einige Einschränkungen mit sich. Die

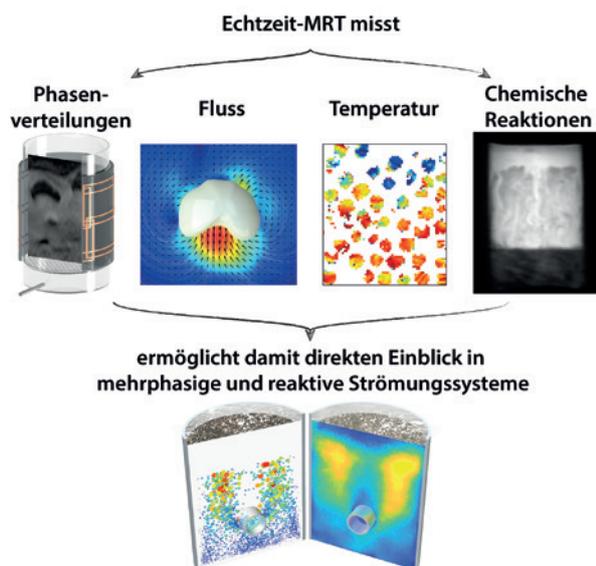


Abbildung 30: Überblick über einige Katalyse-relevante Messgrößen der MRT. Feststoffverteilung in einer Gas-Feststoff-Wirbelschicht (o.l.). Geschwindigkeitsverteilung der Feststoffphase um eine Gasblase (oben 2.v.l.). Mit MR-Thermometrie gemessene Temperaturverteilung in einem Festbett (o.3.v.l.). MR-Detektion einer autokatalytischen flüssig-flüssig Reaktionsfront (o.4.v.l.). Gasblasenverteilung und Partikelgeschwindigkeiten in einer Wirbelschicht mit Einbauten (u.l.). (© Penn)

wohl stärkste Einschränkung im Bereich der Katalyse-Forschung ist die Tatsache, dass die Probenmaterialien nicht ferromagnetisch und idealerweise nicht elektrisch leitfähig sein dürfen. Ein weiterer Nachteil der Technik ist, dass die Kosten für MRT-Experimente relativ hoch sind und die Technik daher meist nur dann sinnvoll ist, wenn die gewünschten Messgrößen nicht mit anderen Methoden messbar sind. Stand der Technik:

- » Die MRT ermöglicht die nicht-invasive Messung einer Reihe von Systemparametern, die für die Katalyse-Forschung relevant sind.
- » Die MRT kann die räumliche Verteilung und den Fluss von Phasen, Temperaturverteilungen sowie chemische Reaktionen räumlich und zeitlich auflösen.
- » Jüngste Durchbrüche mit Scan-Beschleunigungstechniken haben die zeitliche Auflösung der MRT um mehrere Größenordnungen erhöht und die Technik von einem zeitlich gemittelten zu einem Echtzeit-Paradigma weiterentwickelt.
- » Die Katalyse-Forschung profitiert bereits heute von der MRT. Um ihre Bedeutung für das Feld weiter zu erhöhen, müssen folgende Aspekte weiter beforscht werden:

Forschungsbedarf

- » Der Temperaturbereich der MR-Thermometrie muss erweitert werden, um ein breiteres Spektrum an katalytischen Reaktionen untersuchen zu können.
- » Fast alle MR-Systeme sind für medizinische Anwendungen oder für die chemische Strukturanalyse gebaut. Um das Potenzial der MRT in der Katalyse-Forschung weiter auszuschöpfen, müssen die Ingenieurwissenschaften ihre eigenen MR-Hardware-Plattformen entwickeln und etablieren, welche an typische Reaktorgeometrien und -materialien angepasst sind. Dazu gehört der Bau von hochwertigen Niederfeld-Magnetsystemen, die kostengünstigere Plattformen bieten und den Zugang zu dieser Schlüsseltechnologie erweitern.
- » Weitere Steigerungen der räumlichen und zeitlichen Auflösung werden durch die Entwicklung von hochleistungsfähigen MR-Kontrastmitteln sowie durch die Implementierung von Scan-Beschleunigungstechniken wie Multiband-Imaging und Bildrekonstruktion auf Basis von Deep-Learning-Ansätzen erwartet.

6.3 Ab-Initio und Multiskalen-Modellierung katalytischer Reaktionen

Vision

- » Quantenchemische Rechnungen liefern ein atomares und molekulares Bild katalytischer Reaktionen und erlauben die mechanistische Interpretation kinetischer und spektroskopischer Daten.
- » In einer digitalisierten Prozessindustrie ermöglichen quantenchemische Rechnungen mit Vorhersagepotential zunehmend die in-silico-Identifikation und das Design neuer oder verbesserter Katalysatormaterialien.
- » Durchbrüche auch hinsichtlich des atomaren Verständnisses von Katalysatorveränderungen unter Reaktionsbedingungen gelingen durch enge Verknüpfung mit Verfahren des maschinellen Lernens.
- » Neue Methoden und Algorithmen erlauben die Modellierung von Solvationsprozessen, elektrischen Potentialen und nicht-adiabatischen Prozessen, wie sie in der Elektro- und Photokatalyse auftreten.

Auch mit sehr aufwendigen experimentellen Methoden können viele Details katalytischer Reaktionen nicht ermittelt werden, insbesondere nicht unter Bedingungen, wie sie in industriellen Reaktoren vorliegen. Das Verständnis des Katalysatorverhaltens auf atomarer und molekularer Ebene ist jedoch essentiell, um Selektivität und Ausbeute hinsichtlich eines gewünschten Produktes gezielt verbessern zu können. In der heterogenen

Katalyse kommt hinzu, dass sich die katalytischen Zentren in der Regel an der inneren Oberfläche poröser Feststoffe befinden. Hier sind zusätzlich noch Phänomene wie Mehrkomponentenadsorption und Diffusion in den Poren zu beschreiben. All diese Vorgänge laufen in verschiedenen Phasen ab (Gas, Feststoff, Flüssigkeit und an Phasengrenzen) und erstrecken sich über mehrere Zeit- und Längenskalen (s. Abbildung 31). Die Zeitskalen reichen von Femtosekunden für die Elementarschritte am aktiven Zentrum bis zur Katalysatordeaktivierung, die für industrielle Katalysatoren oft auf der Skala von Monaten oder Jahren auftritt. Die Längenskalen erstrecken sich von Nanometern (aktives Zentrum) bis zu Metern (technische Reaktoren). Für alle Zeit- und Längenabschnitte müssen angemessene Methoden angewandt werden, die nahtlos zu einer Multiskalenmodellierung zusammengefügt werden müssen.

Auf atomistischer Skala sind quantenchemische Rechnungen fester Bestandteil der Katalyseforschung. Mit einer für unabhängige Vorhersagen genügenden Genauigkeit werden entsprechende Rechnungen traditionell genutzt, um ein mechanistisches Verständnis herzustellen oder spektroskopische Daten zu modellieren und zu interpretieren. Über die letzte Dekade hat sich dieses Spektrum stark in Richtung einer computergetriebenen Identifikation neuer Katalysatormaterialien erweitert. Die rasante Entwicklung in diesem Bereich beruht auf der stetig wachsenden Funktionalität, Leistungsfähigkeit und Verfügbarkeit quantenchemischer Computerprogramme, den explosiven Entwicklungen im Bereich des maschinellen Lernens sowie der inzwischen fast routinemäßig eingesetzten Verknüpfung mit ab-initio-Thermodynamikkonzepten und vereinfachter mikrokinetischer Modellierung. Letztere erlauben eine erste approximative Berücksichtigung der Reaktionsbe-

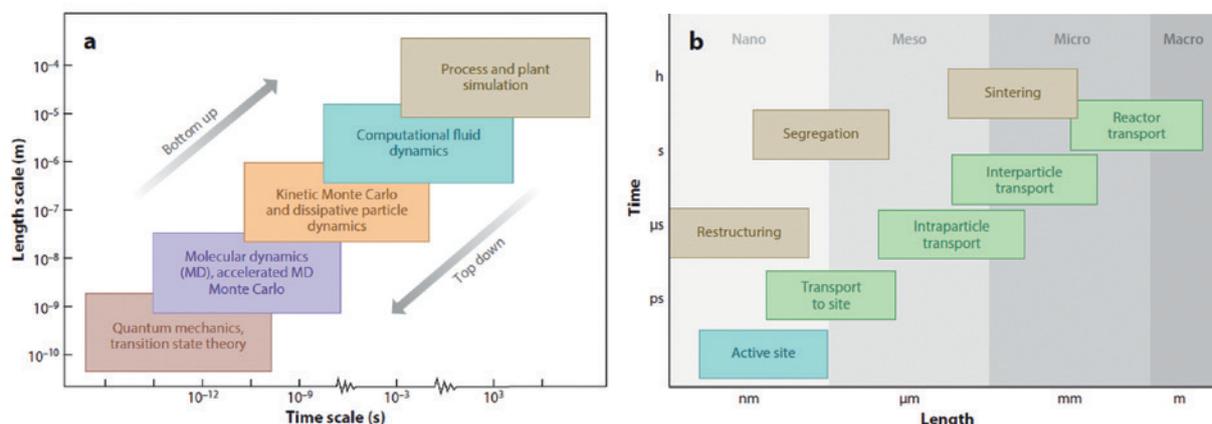


Abbildung 31: Für die Modellierung von katalytischen Reaktionen relevante Längen- und Zeitskalen. a) Modellierungsverfahren zur Multiskalen-Modellierung katalytischer Reaktionen und Reaktoren. b) Beispiele für zu modellierende Teilprozesse. (© Keil)

dingungen z.B. bei Stabilitätsbetrachtungen bzw. die Ermittlung von Aktivitätstrends innerhalb einer gegebenen Materialklasse und die damit verbundene Bestimmung vielversprechender Kandidaten für eine genauere Untersuchung.

Für heterogen katalysierte Reaktionen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) weiterhin das dominante Arbeitspferd. Die DFT ist eine quantenmechanische sogenannte „First-principles-Methode“, die darauf beruht, dass die elektronische Gesamtenergie des Grundzustandes eines Moleküls eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt ist. Die Methode fußt auf Pseudoeigenwertgleichungen, die numerisch gelöst werden. Für eine Vielzahl katalytisch interessanter Materialien oder Fragestellungen führen DFT-Simulationen mit geeigneten Funktionalen oft zu ausreichender Genauigkeit der zu berechnenden Größen (z.B. Energien). Für Materialien mit stärker lokalisierten Bindungen sind Hybrid-Funktionalen zunehmend etabliert. Trotz kontinuierlicher Leistungssteigerungen der Softwarepakete und wachsender Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Computer-Architekturen ist der hohe Rechenaufwand jedoch eine unverändert kritische Hürde für höherstufige Funktionale bzw. für hochgenaue korrelierte Wellenfunktions- oder Quanten-Monte-Carlo-Verfahren. Ihr Einsatz beschränkt sich daher oft auf dedizierte Validierungen oder auf Systeme, bei denen die quantenmechanische Beschreibung wie in der homogenen Katalyse auf wenige aktive Zentren beschränkt ist oder durch Einsatz geeigneter Clustermodelle oder QM/MM-Einbettungsverfahren beschränkt werden kann. Gerade für die Chemie seltener Erden, für die Berechnung elektronisch angeregter Zustände oder elektronisch-nichtadiabatischer Prozesse in der Photo(elektro)katalyse ist nach wie vor starke methodische Entwicklungsarbeit erforderlich.

Rechenzeit-Limitierungen entstehen allerdings selbst bei hocheffizienten semi-lokalen DFT-Rechnungen. Oft

liegt das nicht daran, dass eine einzige Rechnung besonders aufwändig wäre, sondern dass eine Vielzahl entsprechender Rechnungen durchgeführt werden muss – sei es für das Abtasten riesiger Material- oder Konfigurationsräume oder für die Bestimmung der Reaktionsenergetik großer Reaktionsnetzwerke mit einer immensen Anzahl möglicher Elementarschritte. Dies befeuert aktuell breite Entwicklungen hinsichtlich des Einsatzes von maschinellem Lernen (ML), insbesondere von sogenannten Surrogatmodellen.

Entsprechende Modelle liefern Daten-basiert denselben (oder gut genäherten) Output wie die eigentlichen quantenchemischen Rechnungen, mit denen sie trainiert wurden - nur um ein Vielfaches schneller. Dieser Output kann das Lernen diskreter Größen wie Adsorptionenthalpien oder Bandlücken betreffen, oder es kann wie bei sogenannten ML-Potentialen um das Erlernen gesamter Potentialenergieflächen gehen. Im Aufwand eher mit klassischen Kraftfeldern vergleichbar, versprechen solche prädiktiven ML-Potentiale signifikante Fortschritte bei der Behandlung dynamischer Phänomene und nicht zuletzt bei der Untersuchung von operando-Veränderungen aktiver Katalysatoren.

Surrogatmodelle sind jedoch nur ein Beispiel für eine Vielzahl möglicher Einsatzgebiete und Verbindungsmöglichkeiten von ML und traditioneller ab-initio-basierter molekularer Modellierung und Simulation. In den letzten Jahren hat sich eine komplett neue und interdisziplinäre Community herausgebildet, die entsprechende methodische Entwicklungen vorantreibt und die neuen Möglichkeiten in beeindruckenden Pionier-Anwendungen demonstriert. Zentrale Fragen auch der nächsten Jahre betreffen geeignete Repräsentationen, die durch Enkodierung physikalischer Gesetzmäßigkeiten ein dateneffizientes Lernen ermöglichen, sowie die Anforderungen an die zum Lernen eingesetzten simulierten (in Zukunft aber auch mit Messungen kombinierten) Datensätze. Hier

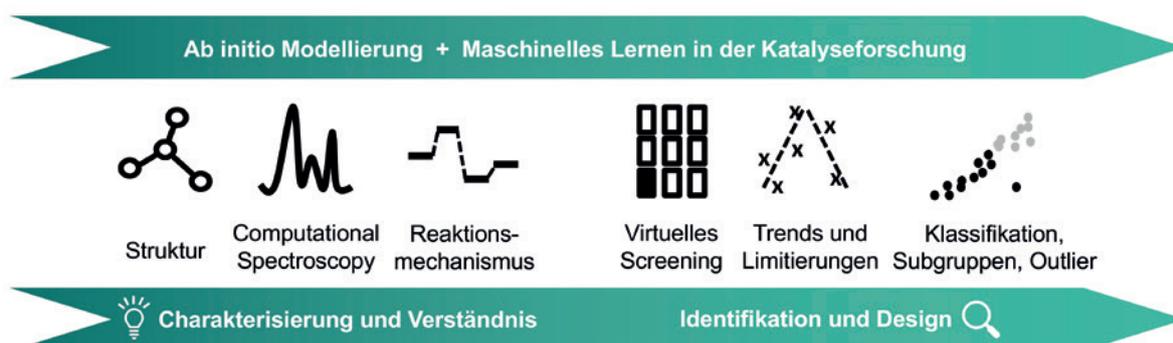


Abbildung 32: Anwendungen theoretischer Modellierungsmethoden in der Katalyse. (© Reuter)

ergibt sich ein entsprechend starker Überlapp bzw. sogar eine Vorreiterrolle für die allgemeineren Anstrengungen im Bereich der Digitalisierung der Katalyse, z.B. innerhalb von NFDI-Initiativen wie NFDI₄Cat oder FAIRmat.

Quantenchemische Rechnungen ermitteln die elektronische Energie der Moleküle am absoluten Temperaturnullpunkt. Diese muss noch um die Nullpunktschwingungsenergie korrigiert werden. Für Wechselwirkungen mit langer Reichweite führt man bei DFT-Rechnungen oft noch einen nicht-klassischen Dispersionsenergieterm ein, der auf Fluktuationen der Elektronendichte beruht. Mit Hilfe der statistischen Mechanik können die quantenmechanischen Energien auf reale Bedingungen im Reaktor, insbesondere dessen Temperatur, umgerechnet werden. Dazu ermittelt man Enthalpien, freie Energien, Kraftkonstanten, Schwingungsfrequenzen und Zustandssummen. Die Suche nach den aktiven Zentren als Funktion der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Reaktantenzusammensetzung) sowie Phasenübergänge auf den Katalysatoren können sehr aufwendig werden. Hinzu kommen dann noch elektronische Wechselwirkungen zwischen den Katalysatoren und deren Trägermaterialien. Auch hier werden häufig vereinfachende heuristische Annahmen getroffen.

Bei der Verknüpfung mit ab-initio-Thermodynamik und Mikrokinetik als erster Stufe einer Multiskalenmodellierung besteht das Hauptproblem in der weitgehend ungelösten Rückkopplung der untersuchten Reaktionsbedingungen und -prozesse auf die zugrundeliegenden quantenchemischen Rechnungen. So werden zum Beispiel für ausgedehnte Elektrokatalysatoren Solvatationseffekte und der Einfluss des angelegten Potentials auf die Elektronenverteilung bisher, wenn überhaupt, nur stark approximativ berücksichtigt. Ebenso muss die atomare Struktur der aktiven Zentren in der reaktiven Umgebung angenommen oder über den Vergleich diverser Strukturmodelle indirekt bestimmt werden. Die Verlässlichkeit einer derartigen Bestimmung hängt dabei nicht nur von den berücksichtigten Strukturmodellen ab, sondern auch davon, inwiefern sich die reale, ggf. semi-amorphe Struktur innerhalb handhabbarer Simulationszellen abbilden lässt. Entsprechende Rückkopplungs-Limitierungen stehen auch hinter dem bisher kaum verfolgten, aber im Nachhaltigkeitskontext dringend benötigten Einsatz ab-initio-basierter Modellierungs- und Simulationsansätze für zentrale Fragen der Katalysatoralterung und -regenerierung.

Da Reaktionen häufig in porösen Katalysatorträgern ablaufen, müssen auch die Mehrkomponenten-Diffusion

und -Adsorption der Reaktanten und Produkte mittels Molekulardynamik und Monte-Carlo-Simulation berechnet werden. Sie bestimmen die tatsächliche lokale Zusammensetzung des Reaktionsgemisches an den aktiven Zentren, was für den Ablauf der katalysierten Reaktionen entscheidend ist. Bei Reaktionen in Fest-Flüssig-Phasen sind Diffusionsvorgänge in flüssiger Phase und auf der Katalysatoroberfläche zu berechnen. Die unterschiedlichen Simulationen auf den verschiedenen Zeit- und Raumskalen sind durch verbindende Theorien zu verknüpfen, wobei Daten der niederen Ebene auf die höhere Ebene übertragen werden.

Abschließend muss noch der Gesamtreaktor, einschließlich der darin ablaufenden Strömungsverhältnisse, berechnet werden. Dazu können molekulare Simulationsprogramme mit Fluidynamik-Programmen (CFD) oder - in einfacheren Fällen - mit klassischen pseudo-homogenen und heterogenen Reaktormodellen gekoppelt werden.

Forschungsbedarf

- » Methodische (Weiter-)Entwicklungen sind erforderlich, um stärker korrelierte Materialien sowie elektronisch angeregte oder elektronisch nicht-adiabatische Prozesse in der Photo(elektro)katalyse berechnen zu können.
- » Die Verzahnung von ab-initio- und ML-Ansätzen muss insbesondere für die heterogene Katalyse weiter ausgebaut werden.
- » Die Reaktionsbedingungen müssen in die quantenchemischen Rechnungen rückgekoppelt werden, insbesondere hinsichtlich der elektrochemischen Umgebung in der Elektrokatalyse oder der Auswirkungen auf die Struktur der aktiven Zentren.
- » Eine volle zeitlich und örtlich aufgelöste Simulation von katalytischen Vorgängen muss angestrebt werden.
- » Für Quantum Computing müssen neue Algorithmen und Computer-Hardware entwickelt werden.

6.4 Katalytische Reaktionstechnik

Vision

- » Die Entwicklung neuer und verbesserter katalytischer Verfahren setzt die Verfügbarkeit und den optimalen Betrieb katalytischer Reaktoren voraus. So ermöglicht z.B. der instationäre Betrieb katalytischer Reaktoren die flexible Ausnutzung fluktuierender Rohstoff- und Energieangebote und liefert bessere Produktausbeuten als stationär arbeitende Reaktoren.
- » Licht und Strom werden verstärkt als Energieträger, aber auch für die Synthese genutzt. Sie erlauben die klimaneutrale Herstellung chemischer Produkte z.B. durch Umsetzung von CO_2 , H_2O und N_2 und ersetzen kostspielige mehrstufige Synthesen durch effiziente photo- und elektrokatalytische Verfahren.
- » Neue Photo- und Elektrokatalysatoren basieren auf häufig vorkommenden und preiswerten Elementen und sind in angepasste photo- und elektrokatalytische Reaktoren integriert.
- » Der Einsatz von Membranen in katalytischen Reaktoren führt zu höheren Produktausbeuten durch Verschiebung der Gleichgewichtslage bei thermodynamisch limitierten Reaktionen oder durch Erhöhung der Selektivität durch verteilte Dosierung von Reaktanden bei Konsekutivreaktionen wie z.B. Selektivoxidationen oder Hydrierungen.
- » Durch die Entfernung von inhibierenden Reaktionsprodukten aus der Reaktionsmischung über Membranen erhöht sich die Katalysatorstandzeit und der Trennaufwand downstream des Reaktors verringert sich, was zu erheblichen Energieeinsparungen katalytischer Prozesse beiträgt.

Periodischer Betrieb katalytischer Reaktoren

Es ist seit langem bekannt, dass sich feste Katalysatoren im Verlauf von chemischen Reaktionen nicht in einem stationären Zustand befinden. Allerdings verfügen wir noch immer über unzureichende Möglichkeiten, die sich dynamisch ändernden Katalysatorzustände quantitativ zu beschreiben und vorherzusagen. Deshalb können wir dynamische Betriebsweisen nicht ausreichend gezielt ausnutzen, um den Betrieb katalytischer Reaktoren weiter zu verbessern.

Kontinuierlich durchströmte katalytische Reaktoren werden in der Regel so ausgelegt, dass sie unter stationären Zulaufbedingungen gewünschte Zielgrößen ma-

ximieren. Allerdings sind auf Grund der Desaktivierung von Katalysatoren sowie auftretender Fluktuationen von Eingangs- und Betriebsparametern ein instationärer Betrieb und zeitliche Veränderungen der Reaktorleistung unvermeidlich. Um dennoch weitgehend konstante Produktivitäten und Produktqualitäten sicherzustellen, werden häufig graduelle Erhöhungen der Reaktionstemperatur sowie spezifische regelungstechnische Eingriffe genutzt.

Die Anwendung von aufgeprägten (d.h. erzwungenen) dynamischen Betriebsweisen durch periodische Veränderungen von Eingangsgrößen wurde bereits vor mehr als 50 Jahren vorgeschlagen. Obwohl es inzwischen eindrucksvolle theoretische Belege dafür gibt, dass dadurch substantielle Verbesserungen gegenüber der konventionellen quasi-stationären Betriebsweise erreichbar sind, wird ein periodischer Reaktorbetrieb in der chemischen Industrie in der Regel nur dann in Betracht gezogen, wenn ein stationärer Betrieb nicht realisierbar ist. Beispiele sind Desaktivierungs-/Regenerationszyklen bei schnell deaktivierenden Katalysatoren, Chemical-Looping-Prozesse und Strömungsumkehrreaktoren (Matros-Prinzip). Diese stark begrenzte Anwendung periodisch angeregter Reaktionsprozesse überrascht, wenn man die zahlreichen erfolgreich eingesetzten zyklischen Adsorptionsverfahren zur Trennung von Gemischen betrachtet, wie zum Beispiel PSA-Verfahren (Pressure Swing Adsorption) oder SMB-Verfahren (Simulated Moving Bed).

Als die beiden wesentlichen, eine weitere Verbreitung periodischer Betriebsweisen verzögernden Faktoren gelten in der Regel die mit einem größeren apparativen Aufwand verbundene erhöhte Prozesskomplexität sowie die unzureichende theoretische Vorhersagbarkeit der Prozessergebnisse (z.B. der zu erwartenden Mittelwerte der Produktivität). Bei der Bereitstellung der Ausrüstung und Automatisierungstechnik, die für eine Implementierung von erzwungenen periodischen Prozessführungsstrategien erforderlich sind, wurden allerdings in den letzten Jahren signifikante Fortschritte erzielt und frühere Limitierungen abgebaut.

Aber auch hinsichtlich der theoretischen Analyse erzwungener periodischer Prozesse wurden in jüngster Vergangenheit substantielle Fortschritte erzielt. Das gilt besonders für die NFR-Methode (Nonlinear Frequency Response), die sich zu einem äußerst leistungsstarken und gut verfügbaren Werkzeug entwickelt hat, um zeitliche Mittelwerte der Stoffmengenströme am Reaktorausgang effizient vorherzusagen.

Abbildung 33 illustriert als attraktives und mit der NFR-Methode analysierbares Beispiel eine aufgeprägte simultane Modulation von zwei Reaktoreingangsrößen, $x(t)$ und $z(t)$. Außer der geeigneten Auswahl von Frequenzen und Amplituden kann zur Steigerung der Reaktorleistung als weiterer Freiheitsgrad eine Phasenverschiebung genutzt werden. Der zyklische Betrieb führt dann nach Verstreichen einer Anfahrphase zu periodischen Verläufen am Reaktorauslauf, z.B. bezüglich einer spezifisch wählbaren Größe $y_i(t)$. Die Abbildung zeigt weiterhin den zeitlichen Mittelwert der Ausgangsgröße, $y_{i,p,av}$, gemeinsam mit dem korrespondierenden Wert des stationären Betriebes, $y_{i,s}$, bei dem permanent die Mittelwerte der beiden Eingangsgrößen zugeführt werden. Eine wesentliche Erkenntnis der theoretischen Arbeiten ist die Tatsache, dass sich unabhängig von der Kinetik der ablaufenden Reaktionen für jedes Reaktionssystem durch Anpassung der Phasenverschiebung Verbesserungen erzielen lassen. Die NFR-Methode gestattet bei Bereitstellung eines validen kinetischen Modells die Identifikation der besten Anregungsparameter sowie eine Abschätzung der Größe des Verbesserungspotentials.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass die Nutzung erzwungen periodischer Betriebsweisen ein signifikantes und bisher nach wie vor nicht ausreichend genutztes Potential für heterogene katalysierte Reaktionen bereitstellt.

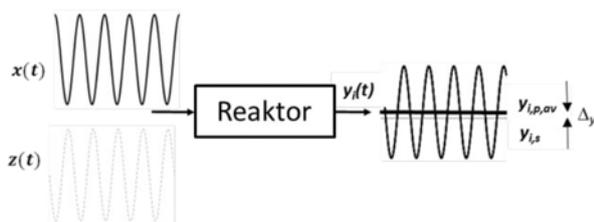


Abbildung 33: Illustration des erzwungen periodischen Betriebs eines Reaktors für den Fall, dass zwei Eingangsgrößen $x(t)$ und $z(t)$ unter Nutzung einer Phasenverschiebung periodisch moduliert werden. Eine charakteristische Ausgangseigenschaft, $y_i(t)$, liefert dann einen zeitlichen Mittelwert des periodischen Betriebs $y_{i,p,av}$, der sich mit dem Wert des entsprechenden stationären Betriebs (Nutzung der zeitlichen Mittelwerte der beiden Eingangsgrößen), $y_{i,s}$, vergleichen lässt. Abhängig von den Anregungsparametern des periodischen Betriebs kann die markierte und zu bewertende Differenz, Δy , positiv oder negativ sein. (© Seidel-Morgenstern)

Forschungsbedarf

- » Das Verständnis der Dynamik heterogen katalysierter Reaktionen muss weiter verbessert werden.
- » Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten und des Reaktorverhaltens für industriell relevante katalytische Prozesse sind zuverlässige kinetische Modelle erforderlich.
- » Für die Parametrisierung dynamischer Modelle müssen High-Resolution- und High-Throughput-Experimente durchgeführt und ausgenutzt werden.
- » Konzepten und Methoden des Machine Learning müssen eingesetzt werden.
- » Verschiedene Modulationen von Reaktoreingangsgrößen müssen bewertet werden.
- » Eine Vereinfachung und weitere Verbesserung der Verfügbarkeit der NFR-Analyse ist erforderlich (Bereitstellung einfach zu nutzender Software-Tools).
- » Zur Demonstration des Potentials der dynamischen Betriebsweisen und zur Validierung der theoretischen Konzepte müssen experimentelle Studien durchgeführt werden.

Photokatalyse und photokatalytische Reaktoren

Photokatalytische Reaktionen nutzen sichtbares und ultraviolette (UV) Licht, um chemische Reaktionen anzuregen. Anders als bei der herkömmlichen thermischen Katalyse erfolgt der Energieeintrag durch die Absorption von Licht mit einer geeigneten Wellenlänge durch ein absorbierendes Material, z.T. in Kombination mit adsorbierten Reaktanden. Abhängig vom eigentlichen katalytischen System kann das absorbierende Material die entstehenden angeregten Elektronen und Löcher auf ein katalytisches Material (Co-Katalysator) übertragen oder Reduktions- und Oxidationsreaktionen auf seiner Oberfläche direkt katalysieren. Die Reaktionen können photonengetrieben (endergonische Reaktionen, z.B. Wasserspaltung) oder photoinduziert (exergonisch, z.B. Schadstoffabbau) sein. Die Photosynthese in grünen Pflanzen ist das bekannteste Beispiel für einen photonengetriebenen photokatalytischen Prozess, bei dem Kohlendioxid und Wasser in Kohlenhydrate und Sauerstoff umgewandelt werden.

Die Nutzung von Licht zur Steuerung von Reaktionen weist mehrere einzigartige Merkmale auf. Licht kann als spurloser Reaktionspartner betrachtet werden, der während der Reaktion verbraucht wird und entweder

durch Absorption oder bei Beendigung der Bestrahlung verschwindet. Die Quantisierung des Lichts sowie die elektronische Struktur der absorbierenden Materialien führen zu einer sehr definierten Aktivierung, die oft hohe Selektivitäten ermöglicht. Der sehr hohe Energiegehalt der Photonen führt dazu, dass bei der Absorption von Licht elektronisch angeregte Substanzen entstehen. Sie können chemische Reaktionen eingehen, welche mit der Chemie des Grundzustands und damit mit der klassischen Katalyse unmöglich sind. Licht ist durch die Sonneneinstrahlung prinzipiell im Überfluss vorhanden, was photokatalytische Reaktionen zu einer wichtigen nachhaltigen Technologie zur Bewältigung der globalen Herausforderungen des Klimawandels und der Energie-wende macht. Lichtgetriebene Reaktionen wurden bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts von G. Ciamician als die Zukunft der chemischen Industrie untersucht. In der Vergangenheit standen direkte photochemische Umwandlungen, insbesondere die Anregung und Umwandlung organischer Moleküle oder von Sauerstoff/Ozon, im Mittelpunkt der Forschungsbemühungen. In jüngster Zeit verlagert sich der Schwerpunkt auf photokatalytische Prozesse, bei denen die Umwandlung der Reaktanten mit dem Transfer von Ladungsträgern zum oder vom angeregten Photokatalysator einhergeht. Die Entwicklung und Verwendung sowohl heterogener als auch homogener Photokatalysatoren hat im letzten Jahrzehnt besonders an Aufmerksamkeit gewonnen. Die Photokatalyse eröffnet dabei neue Synthesewege, die für die technische Anwendung sehr attraktiv sind und es ermöglichen, lange mehrstufige Synthesen durch viel kürzere photochemische Wege zu ersetzen. Ein weiteres wichtiges Forschungsgebiet ist die photokatalytische Umwandlung von kleinen Molekülen wie Wasser, Kohlendioxid oder Stickstoff. Unabhängig von der Art des Photokatalysators eröffnen solche Reaktionen neue chemische Wege, die dringend erforderlich sind, um von fossilen auf biobasierte Rohstoffe umzustellen.

Abgesehen von der Verwendung von Titandioxid zur Schadstoffentfernung ist die kommerzielle Verwendung von Photokatalysatoren selten. Im Vergleich zu thermischen Katalysatoren müssen Photokatalysatoren nicht nur geeignete (Oberflächen-) katalytische Eigenschaften aufweisen, sondern auch geeignete Lichtabsorptionseigenschaften und eine geeignete Positionierung ihres höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten elektronischen Zustands (Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum in Halbleitern). Außerdem müssen die angeregten Ladungsträger eine lange Lebensdauer aufweisen. Die am meisten untersuchten halbleitenden Oxide TiO_2 oder ZnO haben den Vorteil, dass sie kos-

tengünstig und vergleichsweise stabil sind. Jedoch absorbieren sie nur UV-Licht und haben für viele relevante Reaktionen keine katalytisch aktiven Stellen. Dies macht den Einsatz von Co-Katalysatoren erforderlich, die oft auf teuren und seltenen Elementen basieren. Alternativen auf der Basis von weithin vorhandenen Elementen befinden sich gegenwärtig in der Entwicklung. Bei der molekularen Photokatalyse werden in der Regel zwei metallorganische Komplexe in Kombination verwendet, ein Lichtabsorber und der eigentliche Katalysator. Hier besteht die Herausforderung darin, gut verfügbare Elemente in beiden einzusetzen.

Trotz der hohen Relevanz der photochemischen Reaktionstechnik für die Entwicklung hoch leistungsfähiger und effizienter photochemischer Prozesse sind nur sehr wenige reaktionstechnische Untersuchungen veröffentlicht. Die Reaktionstechnik von photokatalytischen Reaktionen wird einerseits durch die Wechselwirkung von Licht mit Materie bestimmt. Andererseits sind die gleichen Aspekte von Bedeutung, die auch für die thermische Katalyse relevant sind, vor allem der Wärme- und Stofftransport und damit die Synchronisation der Zeitskalen der verschiedenen Prozesse. Dies macht die Entwicklung von Hochleistungsreaktoren noch komplexer. Reaktoren müssen zum einen so konstruiert werden, dass Licht eindringen und den Katalysator erreichen kann, und zum anderen muss auch die Wechselwirkung des Katalysators selbst mit dem Licht berücksichtigt werden. Daher gibt es verschiedene Reaktordesigns, die z. B. auf die Verwendung von suspendierten oder immobilisierten Katalysatoren und Lichtquellen ausgerichtet sind. Suspendierte Photokatalysatoren weisen häufig eine höhere Aktivität auf als immobilisierte Analoga, erfordern jedoch eine anschließende Abtrennung des Katalysators von der flüssigen Phase. Diese nachgeschaltete Aufarbeitung kann suspendierte Katalysatoren für die Anwendung unattraktiv machen.

Während die Nutzung von Sonneneinstrahlung oft das ultimative Ziel darstellt, werden die meisten aktuellen Studien mit künstlichen Lichtquellen durchgeführt, die mit Sonnenlicht vergleichbar sein können oder auch nicht. Da die Intensität des Sonnenlichts, d. h. die Konzentration der Photonen, nicht sehr hoch ist, stellt die Skalierung von Solarphotoreaktoren eine Hürde dar. Die Skalierung der Empfängerfläche ist ein sehr wichtiger Ansatz. Außerdem werden photokatalytische Reaktionen in der Regel unter gleichmäßiger Bestrahlung durchgeführt, was die Verwendung künstlicher Lichtquellen sehr attraktiv macht. Im Hinblick auf die Reaktionstechnik bieten künstliche Lichtquellen wie Quecksilberdampf-

lampen oder LEDs die Vorteile hoher und gleichmäßiger Photonenflüsse und definierter spektraler Eigenschaften. Durch die Weiterentwicklung der LED-Technologien werden sowohl die absolute Lichtleistung als auch die Effizienz bei der Umwandlung von elektrischer Energie in Photonen deutlich erhöht. Die schmalbandige monochromatische Lichtemission (ca. 20nm spektrale Breite) ermöglicht zudem eine effiziente Nutzung der erzeugten Photonen. Diese Vorteile machen LEDs zunehmend zur bevorzugten Lichtquelle.

Während mehrere „reine“ photochemische Prozesse wie Photopolymerisationen, Photochlorierungen oder die Synthese von Vitamin D industrielle Anwendung gefunden haben, sind photokatalytische Umwandlungen mit Ausnahme von Luft- und Wasserreinigungsverfahren in der Industrie noch nicht weit verbreitet. Der Grund dafür ist vor allem die höhere Komplexität der Verfahrensentwicklung. Aufgrund der fehlenden Erfahrung mit der Entwicklung industrieller photochemischer Prozesse in Verbindung mit den höheren technischen Anforderungen werden photochemische Verfahren oft als risikoreichere Alternative zu thermischen Verfahren angesehen. Tatsächlich wird eine solche wirtschaftliche Bewertung oft nicht durch harte wissenschaftliche Fakten gestützt, sondern basiert auf einer veralteten und verbesserungsbedürftigen Wissensbasis.

Der Technological Readiness Level (TRL) von photokatalytischen Prozessen liegt für die meisten Reaktionen bei 3 bis 5. In einigen aktuellen Arbeiten konnte allerdings für Anwendungen mit Kapazitäten $> 1.000 \text{ t a}^{-1}$ auch schon TRL 8 bis 9 und damit die industrielle Umsetzung erreicht werden. Verglichen mit der Elektrokatalyse ist der allgemeine TRL von lichtgetriebenen Reaktionen niedriger. Angesichts des großen Potentials besteht ein hoher Bedarf an Förderung, um ein der Elektrokatalyse vergleichbares TRL zu erreichen und die Wettbewerbsfähigkeit Deutschlands bei dieser Technologie zukünftig zu erhalten und auszubauen.

Generell können lichtgetriebene Reaktionen als praktikable und äußerst attraktive Option betrachtet werden, um die Herausforderungen einer sich verändernden Rohstoffbasis und der Begrenzung des Klimawandels zu bewältigen und damit die Energiewende zu ermöglichen. Um das volle Potenzial dieser Technologie auszuschöpfen, muss der nächste Schritt darin bestehen, das grundlegende Verständnis auf die Anwendung zu übertragen. Dies erfordert intensive und gemeinsame Forschung an der Schnittstelle zwischen Materialdesign, Chemie und Reaktionstechnik. Auf dem Weg zu

nachhaltigen photokatalytischen Prozessen lässt sich der Forschungsbedarf wie folgt zusammenfassen:

Forschungsbedarf

- » Der Anwendungsbereich photokatalytischer Reaktionen und photokatalytisch aktiver Materialien muss erweitert werden, sowohl für homogen als auch für heterogen katalysierte Reaktionen.
- » Die Integration von anspruchsvoller online-Analytik, in situ oder sogar operando, ist für ein besseres Verständnis des katalytischen Prozesses erforderlich.
- » Für die technische Umsetzung sind Scale-up-Konzepte von großer Bedeutung und müssen entwickelt werden.
- » Die Modularisierung von photochemischen Reaktoren muss in Angriff genommen werden, um die Nachfrage nach Systemen mit hoher Produktivität und Skalierbarkeit zu unterstützen.
- » Photokatalytische Reaktionen müssen an die Forderung nach einem flexiblen und toleranten Betrieb angepasst werden, der auf einem rigorosen Verständnis der zugrunde liegenden Effekte beruht.
- » Alle oben genannten Punkte müssen durch eine spezielle Reaktionstechnik unterstützt werden, die neue/zusätzliche Freiheitsgrade nutzt, die sich beispielsweise durch Rapid-Prototyping-Technologien wie die additive Fertigung ergeben.

Elektrokatalytische Reaktionstechnik

In den letzten Jahrzehnten wurden große Anstrengungen unternommen, um den steigenden Anforderungen an saubere und emissionsfreie Energieumwandlungs- und speichertechnologien gerecht zu werden. Zum Erreichen dieser Ziele spielt die elektrochemische Reaktionstechnik eine zentrale Rolle. Elektrochemische Verfahren tragen dazu bei, die chemische Industrie zu elektrifizieren und werden idealerweise durch erneuerbar erzeugten Strom angetrieben. Da die Menge an erneuerbar erzeugten Strom in Deutschland begrenzt ist, müssen die Verfahren mehr denn je nach dem Grundsatz „Effizienz zuerst“ betrieben werden. Eine weitere Herausforderung ist die notwendige Flexibilisierung der Prozesse, welche es ermöglicht, auf zeitliche Fluktuationen in der Stromverfügbarkeit zu reagieren.

Das Konzept der Elektrokatalyse befasst sich mit der Untersuchung der Adsorptionseigenschaften der Elek-

trodenoberfläche in Verbindung mit der Untersuchung der Kinetik und des Mechanismus der elementaren Prozesse, die an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ablaufen. Ein grundlegendes Verständnis der elektrokatalytischen Prozesse mit dem Fokus auf der Grenzflächenelektrochemie und den Materialeigenschaften hilft bei der Entwicklung von neuartigen und verbesserten Elektrokatalysatoren. Um elektrochemisch-technische Reaktoren und Prozesse im Industriemaßstab zu ermöglichen, wird die Suche nach kostengünstigeren, breit verfügbaren, hochaktiven und langlebigen Elektrodenmaterialien die Forschung im Bereich der Elektrokatalyse in den nächsten Jahren weiter beschäftigen. In-situ und operando spektroskopische und mikroskopische Techniken ermöglichen wichtige Einblicke in die Reaktionsprozesse auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen. Zum Beispiel können Veränderungen in der Struktur und Zusammensetzung von Elektrokatalysatormaterialien unter quasistationären und dynamischen Bedingungen untersucht werden, um ihre materialspezifischen und elektrokatalytischen Eigenschaften weiter anzupassen. Die nächste Generation an Elektrokatalysatoren wird verbesserte Material-, Leitfähigkeits-, Katalyse- und Massentransporteigenschaften mit sich bringen.

Der Weg zu Reaktoren und Prozessen für die elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung erfordert jedoch auch die Entwicklung der Grenzflächenstruktur von Elektrodenmaterialien, um die elektronischen und ionischen Transportverluste zu minimieren. Ein tieferes Verständnis und die Optimierung der elektrochemischen Reaktionsgrenzfläche helfen dabei, die im Labor

untersuchten Elektrokatalysatormaterialien in technische Elektrodenmaterialien wie Gasdiffusionselektroden zu übertragen (Abbildung 35). Wasserstoff ist ein Beispiel dafür, dass eine elektrochemische Reaktion sehr komplex sein kann. Die Wasserstoffwirtschaft (siehe Kapitel 1. Energiewende und Wasserstoffwirtschaft) wird zwangsläufig von zwei Reaktionen bestimmt: der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) und ihrer Umkehrreaktion, der Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) in einem wässrigen System. Die HER spielt eine Schlüsselrolle in zahlreichen technologisch wichtigen Bereichen wie der Wasser- und Chloralkali-Elektrolyse, der Metallabscheidung, der Korrosion und der Kraftstoffherstellung z.B. durch CO_2 -Elektroreduktion. Seit mehr als 70 Jahren wird die HER als grundlegendes Modellreaktionssystem verwendet, um die katalytischen Eigenschaften von Elektrodenmaterialien mit kinetischen Raten für die Bildung und Oxidation von molekularem Wasserstoff unter sauren und alkalischen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Der enorme Verlust der elektrokatalytischen Aktivität der Platinmetallgruppe für HER/HOR vom sauren zum alkalischen Milieu ist bis heute nur unzureichend verstanden. Andere Beispiele für elektrochemische Reaktionen, bei denen die Elektrokatalyse vielversprechende alternative und effizientere Wege bieten kann, sind unter anderem: elektrochemische CO_2 -Umwandlung in wertvolle Produkte wie Synthesegas, Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw., elektrochemische N_2 -Reduktion zu Ammoniak, elektroorganische Synthese und mehr.

Zusätzlich müssen auch der Stofftransport in der Zelle, die Widerstände der Zellkomponenten und die Skalierbarkeit der Verfahren eingehender beleuchtet werden, um zu einem tragfähigen Konzept zu gelangen. Die Entwicklung der Sauerstoffverzehrkathode für die Chlor-Alkali-Elektrolyse durch Covestro stellt einen Meilenstein in der Entwicklung von



Abbildung 34:
Photokatalytischer Reaktor
im Labor. © LIKAT/Nordlicht

Gasdiffusionselektroden für industrielle Anwendungen dar. Durch das innovative Fallfilmkonzept wurde ein Weg gefunden, einen stabilen Betrieb des Reaktors zu ermöglichen, ohne dass die Gasdiffusionselektrode geflutet wird. Ähnliche Herausforderungen werden sich für die Skalierung der CO_2 -Reduktion oder auch der elektrochemischen Ammoniaksynthese stellen. Neben der Gasdiffusionselektrode ist die Ionenaustauschermembran ein zentraler Baustein eines elektrochemischen Reaktors. Für die CO_2 -Reduktion ist beispielsweise die Anwendung einer Anionenaustauschermembran besonders wünschenswert, da diese ein Zelldesign ohne Elektrolytkanäle ermöglicht und somit die Energieeffizienz positiv beeinflusst. Allerdings limitiert die nicht ausreichende Selektivität der Membran den Durchbruch der Technologie. Die Anionenaustauschermembran kann auch die Wasserelektrolyse revolutionieren, da mit der Entwicklung einer stabilen, leistungsfähigen Membran Iridium als Anodenkatalysator durch besser verfügbare Metalle wie Nickel ersetzt werden könnte. Auch im Bereich der Kationentauscher- und Bipolarmembran ist weiterer Forschungsbedarf gegeben, um Selektivität, Stabilität und Leitfähigkeit zu optimieren.

Bioraffinerien können einen Beitrag dazu leisten, fossile Rohstoffe durch erneuerbare zu ersetzen. Die Kopplung von Elektrochemie und Bioraffinerie kann dabei die Vorteile beider Technologien verbinden. So können beispielsweise Produkte aus einer Fermentation direkt in einem elektrochemischen Prozess zu Wertstoffen weiterverarbeitet werden. Hierzu ist insbesondere der Stofftransport an der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche eine zentrale Herausforderung: Die Produktkonzentration in Fermentationsbrühen ist häufig relativ niedrig. Um dennoch eine hohe Stromdichte in einem Folgeprozess zu erhalten, kann der Stofftransport durch strukturierte 3D-Elektroden positiv beeinflusst werden. Die additive Fertigung ermöglicht dabei neue Ansätze zur Elektroden- und Reaktorgestaltung wie in Abbildung 36 dargestellt.

Prozesse wie das selektive Lasersintern (SLS) können ungeahnte Möglichkeiten in Hinblick auf die Elektrodengeometrie eröffnen, sodass der Stofftransport an der Grenzfläche von Elektrolyt und Elektrode vervielfacht werden kann. Mit neuen Verfahren in der additiven Fertigung lässt sich zusätzlich die Porosität der Elektroden gezielt steuern und dadurch größere aktive Oberflächen erreichen. Eine anschließende Funktionalisierung der Oberfläche ist beispielsweise durch Beschichtung zugänglich. Des Weiteren machen additive Fertigungsverfahren es möglich, vollkommen neue Reaktorkonzepte zu entwickeln, die nicht mehr von planaren oder tubulären Elektroden und Membranen abhängen.

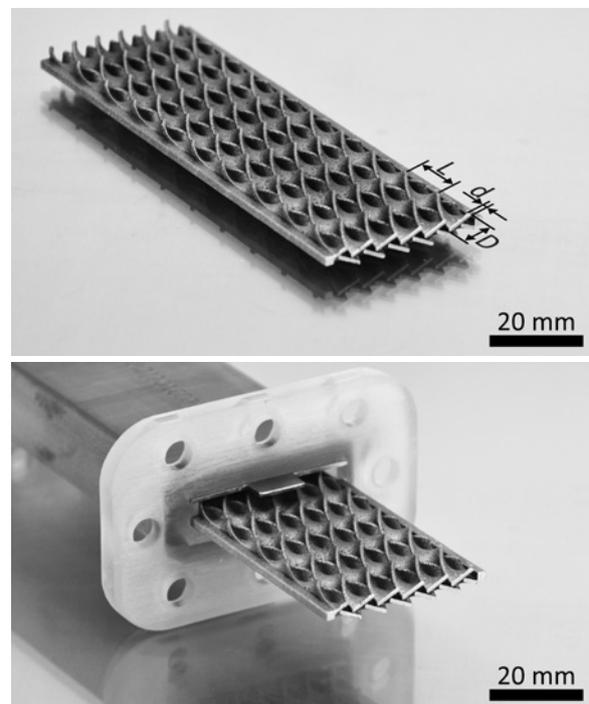


Abbildung 36: Als statischer Mischer ausgeführte Elektrode, welche mittels 3D Druck hergestellt wurde. (© Richter)

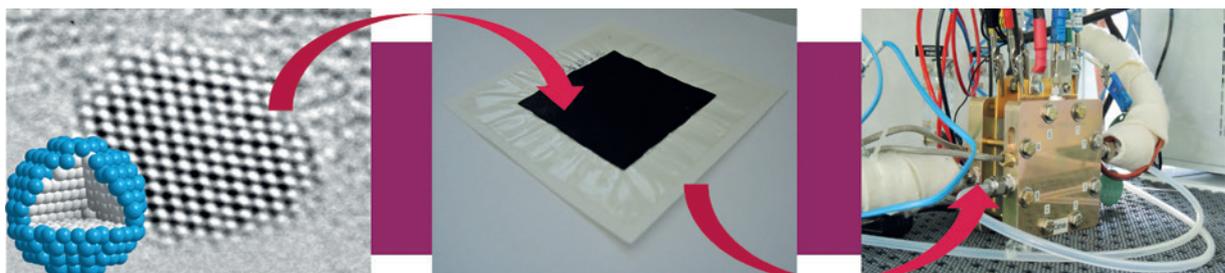


Abbildung 35: Betrachtung von material- und ingenieurwissenschaftlichen Aspekten für elektrochemische Reaktionen von der Nano-Skala bis in den Zell-Maßstab hinein. Links: Hochaufgelöstes Transmissionselektronenmikroskopiebild eines Katalysatorpartikels mit einer Kern-Schale-Struktur; Mitte: Katalysator-beschichtete Membran; Rechts: elektrochemische Testzelle. (© TU Braunschweig, Institut für Technische Chemie - Technische Elektrokatalyse)

Zusammenfassung Stand der Technik:

- » Elektrokatalyse und elektrochemische Reaktionen sind die Haupttreiber sowohl für elektrochemische Energiesysteme als auch für die elektrochemische Herstellung von Chemikalien.
- » Die Verbindung von Materialeigenschaften und Reaktor- bzw. Prozesskenngrößen ist der Schlüssel zu einem optimierten Reaktordesign im technischen Maßstab.

Forschungsbedarf

- » Die Optimierung des elektrochemischen Reaktors muss ganzheitlich, d.h. unter Berücksichtigung der Elektroden, Membranen und Prozessparameter (z.B. p, T) erfolgen.
- » Eine Skalierbarkeit von Gasdiffusionselektroden und Reaktoren muss angestrebt werden.
- » Die Stabilität, Leitfähigkeit und Selektivität von Ionenaustauschermembranen muss verbessert werden.
- » Elektrochemische Prozesse müssen in Bioraffinerien integriert und mit lokalen Quellen für CO_2 und N_2 verbunden werden.
- » Der Stofftransports in einem elektrochemischen Reaktor und innerhalb der Gasdiffusionselektrode muss verstanden werden.

Membran-Reaktoren in der Katalyse

Die Trennung der Reaktionsprodukte nach katalytischen Syntheseverfahren ist in heutigen Prozessen der Synthese nachgeschaltet (downstream) und benötigt in vielen Fällen mehr Zeit und Energie als die katalytische Reaktion selbst. Membrantrennverfahren verbrauchen deutlich weniger Energie als thermische Trennverfahren und sind daher kostengünstiger. Wenn die Prozessbe-

dingungen und die Membranmaterialien es gestatten, ist es gegebenenfalls möglich, die Membrantrennung direkt in den Reaktor zu integrieren und so die katalytische Reaktion mit der Stofftrennung zu koppeln. Solche "Membran-Reaktoren" ermöglichen es, das chemische Gleichgewicht der Reaktion zu verschieben, wodurch höhere Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten erzielt werden können. Strategien hierfür sind z.B. die selektive Abtrennung eines Reaktionsproduktes im Reaktor oder die örtlich verteilte Zudosierung eines Reaktanten über die Membran.

Obwohl diese Prinzipien gut bekannt sind, werden Membranreaktoren in der Industrie bisher kaum eingesetzt. Anwendungsmöglichkeiten würden sich aber vor allem für katalytische Reaktionen bieten, die unter harschen Bedingungen ablaufen und für die anorganische Membranen zum Einsatz kommen würden. Vielversprechende Reaktionen, die in Membran-Reaktoren durchgeführt werden können, sind z.B. die Synthese von Energieträgern wie Methan oder Methanol aus erneuerbarem Wasserstoff und Kohlendioxid im Rahmen von PtG/PtL/PtX/PtCh-Prozessen. Bei diesen Reaktionen entsteht als unerwünschtes Nebenprodukt Wasser, das über eine wasserselektive Membran direkt nach der Entstehung aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. Dadurch verschiebt sich zum einen das Gleichgewicht auf die Seite des gewünschten Reaktionsprodukts und zum anderen wird die Desaktivierung der Katalysatoren minimiert, z.B. Cu/ZnO für die Methanolsynthese, die durch Wasser angegriffen werden. In Modellierungsarbeiten wurden die Vorteile von Membranreaktoren für die Methanolsynthese bereits nachgewiesen. Ein weiteres Beispiel für eine vielversprechende Anwendung von Membranreaktoren ist die Wasserdampfpreformierung von Methanol mit Abzug von Wasserstoff durch die Membran. Beide Prozesse sind in Abbildung 37 schematisch dargestellt.

Eine Herausforderung für den Einsatz von Membranen in katalytischen Reaktoren ist die Harmonisierung der Katalysatorleistung und der Trennleistung der Membran. Hier-

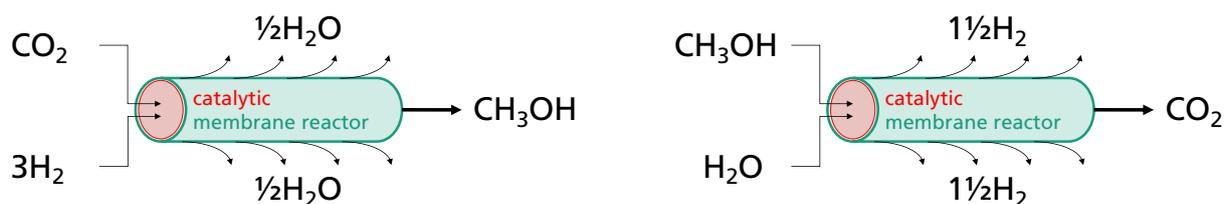


Abbildung 37: Anwendung von Membranreaktoren für die Methanolsynthese (links) und die Wasserdampfpreformierung von Methanol (rechts). (© Fraunhofer IKTS / J. Richter)

zu ist vor allem ein naher Kontakt zwischen Katalysator und Membran nötig. Als erster Schritt in einer Reaktorentwicklung kann der Katalysator in Form eines Festbettes innerhalb der Membran positioniert werden. In einem zweiten Schritt kann der Katalysator als dünne Schicht auf die Membran aufgebracht werden. Der beste Kontakt zwischen Katalysator und Membran entsteht, wenn der Katalysator direkt in die Membran eingebracht wird, d.h. wenn mit einer katalytisch aktiven Membran gearbeitet wird. Alle drei Prozessvarianten werden gegenwärtig in laufenden Forschungsprojekten untersucht.

Während die Katalysatoren für viele Prozesse bereits ausentwickelt sind, erfüllen die verfügbaren Membranmaterialien noch nicht alle Anforderungen, wie z.B. eine hohe Selektivität für die Produkttrennung oder Edukt-Zuführung oder eine ausreichende Stabilität gegenüber den Prozesstemperaturen, -drücken und -medien. Im Bereich der porösen Membranen zeigen anorganische Molekularsiebe auf porösen keramischen Trägermaterialien bereits vielversprechende Ergebnisse. Eine weitere Alternative sind "dichte" Membranen, bei denen der Stofftransport z.B. auf der Leitfähigkeit von Sauerstoffionen oder Protonen beruht. Ein industriell relevantes Beispiel ist die kontrollierte und gleichmäßige Zufuhr von Sauerstoff aus Luft über eine Membran in einem Reaktor für die katalytische Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen, z.B. Methan, zu Synthesegas. Die Herstellung von Synthesegas durch katalytische Partialoxidation von Methan ist ein wichtiger Prozessschritt bei der industriellen Herstellung künstlicher Treibstoffe und Chemikalien.

Zusammenfassung Stand der Technik:

- » Durch Kopplung katalytischer Reaktionen mit membranbasierten Trennverfahren wie z.B. der selektiven Abtrennung eines Reaktionsprodukts oder der selektiven Zuführung eines Reaktanten kann die Effizienz katalytischer Prozesse gesteigert werden.
- » Das Prinzip katalytischer Membranreaktoren ist seit langem bekannt, wird aber industriell bisher kaum eingesetzt, da die erhöhte Produktionseffizienz die zusätzlichen Kosten für die Entwicklung und den Einsatz von Membranen noch nicht aufwiegt.
- » Vielversprechende und stabile Membranmaterialien wurden entwickelt, die auf die jeweiligen katalytischen Prozesse angepasst werden können.
- » Durch den Einsatz von Membranen können neue hochintegrierte Reaktoren und Anlagen entwickelt werden.

Forschungsbedarf

- » Es müssen Wege gefunden werden, um die katalytischen Prozesse und die Stofftransportprozesse über die Membran optimal aneinander anzubinden.
- » Katalysatorformulierungen müssen entwickelt werden, mit denen Membranen leicht beschichtet werden können.
- » Die Selektivität der Membran muss auf den jeweiligen katalytischen Prozess anpassbar sein.
- » Der Einsatzbereich von katalytischen Membranreaktoren muss erweitert werden, z.B. auf Syntheseprozesse in der Fein- und Spezialitätenchemie.
- » Die Palette der verfügbaren Membrangeometrien muss erweitert werden und muss von Monolithen bis hin zu Kapillaren reichen
- » Die Skalierbarkeit von Membranen und katalytischen Membranreaktoren muss insbesondere in Richtung einer Maßstabsvergrößerung bei wirtschaftlich vertretbaren Kosten verbessert werden.

LISTE DER AUTOREN

Die Deutsche Gesellschaft für Katalyse GeCatS bedankt sich bei:

Chalachew Asmelash	RWTH Aachen
André Bardow	ETH Zürich
Matthias Beller	Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock
Werner Bonrath	DSM Nutritional Products, Kaiseraugst/CH
Dirk Brohm	Bayer, Leverkusen
Angelika Brückner	Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock
Olaf Deutschmann	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Dmitri Doronkin	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Bastian Etzold	TU Darmstadt (<i>Mitglied Core Team Roadmap</i>)
Roger Gläser	Universität Leipzig (<i>Leitung Core Team Roadmap</i>)
Lukas Gooßen	Ruhr Universität Bochum
Jan-Dierk Grunwaldt	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Christoph Gürtler	Covestro Deutschland AG, Leverkusen
Robert Güttel	Universität Ulm
Schirin Hanf	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Falk Harnisch	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Leipzig
Jan Philipp Hofmann	TU Darmstadt
Raimund Horn	TU Hamburg (<i>Mitglied Core Team Roadmap</i>)
Christina Jungfer	DECHEMA e.V., Frankfurt
Frerich Keil	TU Hamburg
Robert Keller	RWTH Aachen
Elias Klemm	Universität Stuttgart
Frank-Dieter Kopinke	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH (UFZ), Leipzig
Ulrike Kramm	TU Darmstadt
Marc Ledendecker	TU München
Johannes Lercher	TU München
John Linkhorst	RWTH Aachen
Roland Marschall	Universität Bayreuth
Stefan Mecking	Universität Konstanz
Michel A.R. Meier	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Alexander Mitsos	RWTH Aachen
Mehtap Özasan	TU Braunschweig
Regina Palkovits	RWTH Aachen (<i>Mitglied Core Team Roadmap</i>)
Alexander Penn	TU Hamburg
Karsten Reuter	Fritz-Haber-Institut Berlin
Jörg Richter	Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS, Hermsdorf
Holger Ruland	Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion (MPI-CEC), Mülheim an der Ruhr
Jörg Sauer	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Andreas Schmid	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Leipzig
Stephan Schunk	hte GmbH, BASF SE, Universität Leipzig
Andreas Seidel-Morgenstern	Otto-von-Guericke Universität Magdeburg
Thomas Sheppard	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Klaus-Peter Straßer	TU Berlin
Jennifer Strunk	Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock
Joachim Telser	Bayer, Leverkusen
Annette Trunschke	Fritz-Haber-Institut Berlin
Thomas Turek	TU Clausthal
Andreas Vorholt	Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion (MPI-CEC), Mülheim an der Ruhr (<i>Mitglied Core Team Roadmap</i>)
Peter Wasserscheid	FAU Erlangen-Nürnberg
Matthias Wessling	RWTH Aachen
Dirk Ziegenbalg	Universität Ulm



DECHEMA
Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.
Theodor-Heuss Allee 25
60486 Frankfurt am Main
Telefon: 069 7564-0
E-Mail: gecats@dechema.de

www.gecats.de