

Das Yin und Yang in der Entwicklung von katalytischen Prozessen: Katalyseforschung und Reaktionstechnik

Gonzalo Prieto und Ferdi Schüth*

Heterogene Katalyse · Industrielle Chemie ·
Katalysatordesign · Reaktionstechnik

1. Einleitung

Während ihres gesamten 150-jährigen Bestehens, das mit dieser Sonderausgabe der Angewandte Chemie gewürdigt wird, war die BASF ein Chemieunternehmen, das in hohem Maße auf neue Entwicklungen in der Katalyse angewiesen war. Das Katalysatorgeschäft der BASF ist das Herzstück des Unternehmens, sowohl im Hinblick auf den Handel mit Katalysatoren als auch auf die innerbetriebliche Nutzung katalytischer Systeme. Während die BASF seit jeher sehr stark im Bereich der chemischen Katalyse aufgestellt war, erweiterte der Erwerb der Engelhard Corporation im Jahre 2006 das Katalyse-Portfolio deutlich auf dem Gebiet der Automobil-Abgaskatalyse und Raffineriekatalyse.

Die Katalyse ist ein wesentliches Forschungsgebiet innerhalb der BASF. Viele neue Katalysatoren waren das Resultat, wie in der Folge diskutiert werden wird. Das Ammoniaklaboratorium – benannt nach dem größten und wohl wichtigsten Prozess, der dort Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts entwickelt wurde, der Ammoniaksynthese – beherbergt den hauptsächlichen Teil der katalytischen Forschungsaktivitäten.

Entscheidend für den Erfolg der BASF und vieler anderer großer Chemieunternehmen ist nicht ein einziger Unternehmensbereich wie das Ammoniaklabor, sondern die hochintegrierte Struktur von Forschung und Entwicklung auf der einen Seite und der Produktion auf der anderen. In der homogenen Katalyse, insbesondere bei den kleineren Batch-Prozessen, sind die Reaktoren oft universell einsetzbar, und ähnliche Reaktionssysteme können für verschiedene molekulare Katalysatoren allgemein genutzt werden. Demgegenüber ist in der heterogenen Katalyse eine enge Zusammenarbeit zwischen den Katalysatorspezialisten und den die Produktionswege planenden Ingenieuren erforderlich. Wird eine hochreaktive Katalysatormasse für eine Reaktion mit einer ausgeprägten thermischen Signatur gefunden, ist diese Entdeckung von geringer Bedeutung, wenn keine Lösung für eine durchführbare Reaktionstechnik, die die Reaktionswärme zur Verfügung stellt oder abführt, entwickelt werden kann. Wenn außerdem die Form und das Poresystem der

Katalysatorpellets nicht an einen optimalen Massentransfer anzupassen sind, können die hohen Aktivitäten der aktiven Masse nicht in vollem Maß ausgeschöpft werden. Für katalytische Reaktionssysteme, die hohe Drücke für hohe Umsetzungen und annehmbare Raum-Zeit-Ausbeuten benötigen, werden geeignete Hochdruckreaktoren benötigt, um die Reaktionen auf rentable Art und Weise durchzuführen. Und hier – im Hinblick auf die Integration eines einzelnen Reaktionsschrittes in ein größeres Ablaufschema – können Katalysatoren mit exzellenter Selektivität die Auf trennung und Kosten bei der Weiterverarbeitung wesentlich reduzieren. Es ist deshalb notwendig, den Katalysator nicht getrennt, ohne Beachtung des Gesamtprozesses, zu entwickeln, sondern den Katalysator, den Reaktor und die Reaktionsbedingungen gemeinsam zu entwickeln und in das gesamte Produktionsystem zu integrieren.

Abbildung 1 zeigt schematisch die wesentlichen Wechselwirkungen zwischen Katalyse und Reaktionstechnik. Die gegenseitigen Beziehungen sind in erster Linie in den grundlegenden Gesetzen der Kinetik verwurzelt, wie der reinen Reaktionskinetik, aber auch jener von physikalischen Phänomenen wie Massen-, Wärme- und Impulsübertragung. Obwohl eigentlich katalysatorunabhängig, kann die Thermodynamik wichtige Randbedingungen für die Prozessgestaltung setzen, z.B. den Satz der Reaktionsbedingungen, die in manchen Fällen wiederum die Katalysatorauswahl beeinflussen. Darüber hinaus können betriebliche und ökonomische Faktoren eine Rolle beim Zusammenspiel von Katalysatordesign und Reaktor-/Verfahrenstechnik spielen. So könnte man einen Katalysator mit einem Arbeitsbereich bei höherer Temperatur gegenüber einem alternativen Katalysator, der dieselbe Reaktion bei niedrigeren Temperaturen katalysiert, vorziehen, falls im letztgenannten Fall die Wärmeintegration, und daher die Gesamtrentabilität des Prozesses, dadurch negativ beeinträchtigt werden, dass es keine Möglichkeit gibt, die Reaktionswärme in Heizdampf umzuwandeln, der anschließend an irgendeiner anderen Stelle im Prozess zur Erhitzung verwendet wird.

Aus diesen Gründen bestehen innige Verbindungen zwischen den inhärenten Eigenschaften von Katalysatoren und Reaktor-/Prozessdesign-Überlegungen; einige davon sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Aktivität eines Katalysators bestimmt z.B. Temperatur und Druck, bei denen die Reaktion durchgeführt werden sollte, sowie die benötigte Kontaktzeit, um einen vorgegebenen Umsatz pro Durchlauf zu

[*] Dr. G. Prieto, Prof. Dr. F. Schüth
Max Planck Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: schueth@kofo.mpg.de

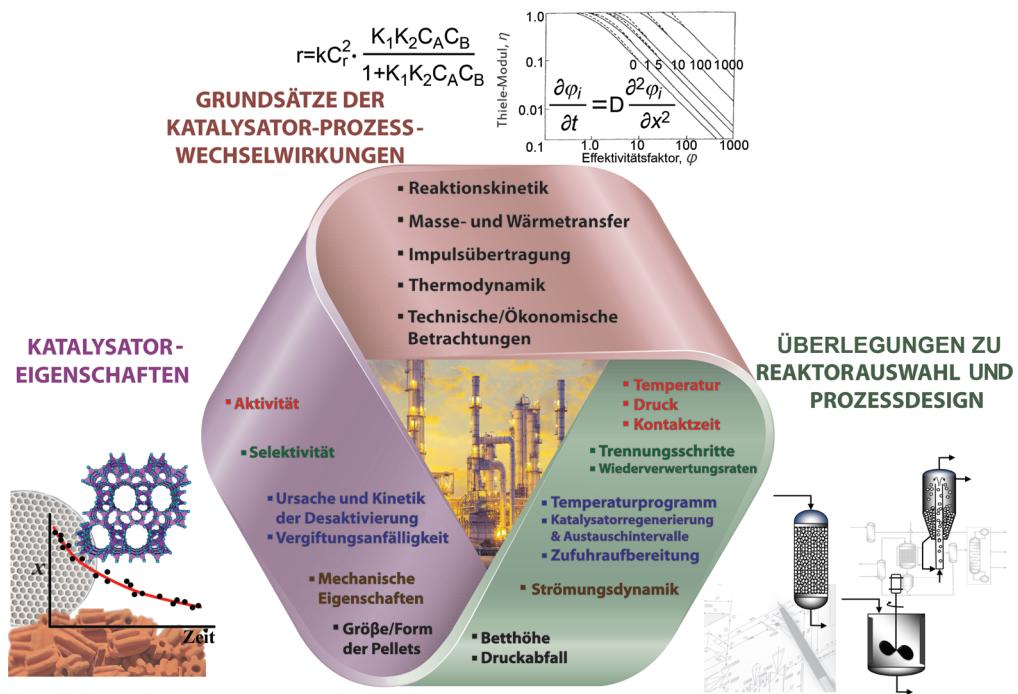


Abbildung 1. Die Vereinheitlichung der drei Aspekte der katalytischen Verfahrensentwicklung. Die Abbildung fasst einige wichtige Wechselwirkungen zwischen Katalysatorentwicklung und Reaktor-/Verfahrenstechnik sowie die zugrundeliegenden fundamentalen Phänomene zusammen.

erreichen. Die mit einem gegebenen Katalysator erreichte Selektivität hat direkten Einfluss auf die Gestaltung der Trenn- und Reinigungsschritte. Selektivitätsprobleme können auch einen vermindernden Umsatz pro Durchlauf nötig er-



Gonzalo Prieto absolvierte sein Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität von Oviedo und erhielt 2010 seinen Doktorstitel am Instituto de Tecnología Química (ITQ), Valencia (Spanien). Er erhielt den DuPont- und den National-SECAT-Studienpreis. Dann ging er als Postdoc an die Universität Utrecht (Niederlande), mit einem Gastaufenthalt an der LSU (US), als Teil des DoE Center for Atomic Level Catalyst Design. Derzeit ist er Alexander von Humboldt-Forschungsstipendiat in der Gruppe von Prof. Schüth am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung. Seine Forschung fokussiert sich auf das Design von festen Katalysatoren.



Ferdi Schüth studierte Chemie und Jura in Münster, wo er 1988 seinen Doktorstitel in Chemie erhielt. Nach seiner Habilitation 1995 bei Klaus Unger in Mainz war er Professor an der Universität Frankfurt. 1998 wurde er Direktor am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim. Er hat mehrere Auszeichnungen erhalten und ist als Vizepräsident der Max-Planck-Gesellschaft sowie Editor von *Chemistry of Materials* tätig. Seine Forschungsinteressen umfassen die Grundlagen der Bildung von Feststoffen, Katalyse, nanostrukturierte Materialien und Energiespeicherung.

scheinen lassen, was wiederum ausschlaggebend für Aspekte der Reaktortechnologie, z. B. das Rückführungsverhältnis, ist. Die Stabilität des Katalysators ist ein weiteres Schlüsselmerkmal mit weitreichenden Folgen für die Reaktorauswahl und verfahrenstechnische Konzepte. Auf der einen Seite kann schon einfach die Natur der Katalysatordesaktivierung allein entscheidend sein. Wenn z.B. starke Kohlenstoffansammelungen während der Reaktion erfolgen, könnte dies eine wesentliche Volumenänderung im festen Katalysator mit sich bringen, was nicht in Festbettreaktorkonfigurationen gelöst werden kann. Andererseits bestimmen die Desaktivierungs-Kinetik und ihr reversibler oder nichtreversibler Charakter, wie oft die Regeneration oder der Austausch eines Katalysators notwendig werden, wobei bestimmte Reaktorkonfigurationen wie der Wirbelbettreaktor eine sehr viel häufigere Renovation des Katalysators als Festbettkonfigurationen ermöglichen. Außerdem müssen die mechanischen Eigenschaften und die Form des Katalysators an die im Reaktor angetroffene spezifische Flüssig-fest-Hydrodynamik angepasst werden. In der Festbettkonfiguration sind Größe und Form des Katalysatorkörpers nicht nur bestimmt für Massetransportphänomene, sondern auch für das Druckgefälle innerhalb des Katalysatorbetts. Im Unterschied dazu ist bei Wirbelbett-, Rieselbett- und Rührreaktoren Abriebbeständigkeit ein dominierender Faktor, während die Partikelgröße des Katalysators reduziert werden muss, um eine adäquate Suspendierbarkeit des Festkörpers zu erreichen.

Sowohl Ingenieure als auch Katalyseforscher müssen sich dieser Überlegungen voll bewusst sein, und besonders Studenten beider Disziplinen sollten mit diesen Zusammenhängen und Wechselbeziehungen schon früh vertraut sein. Katalysator- und Reaktordesign sind komplexe, multivariable

Aufgaben, die sowohl skalenabhängige als auch skalenunabhängige fundamentale Prozesse umfassen, und sind damit eine besondere Herausforderung beim Entwurf von Strategien zur Prozessintensivierung.^[1] Viel kann aus der engen Verwandtschaft von Katalysatorenentwicklung und Verfahrenstechnik beim Betrachten der Entwicklung großtechnischer Verfahren gelernt werden. Interessanterweise sind die Ansprüche und Impulse zwischen diesen Gebieten nicht unidirektional. So ist es z.B. nicht immer eine Innovation auf dem Gebiet der Katalyse, aus der neue technische Lösungen resultieren; vielmehr handelt es sich um eine wechselseitige Beeinflussung, und dies oft mehrmals im Laufe der Prozessentwicklung. Es könnte der neue Katalysator sein, der neue Entwicklungen in der Reaktionstechnik induziert, aber es können auch neue Prozessoptionen auftreten, die irgendwann einmal die Nutzung von früher verworfenen katalytischen Entwicklungslinien ermöglichen oder die Suche nach neuen Katalysatoren auslösen.

Aktivität, Selektivität und Stabilität gelten als die herausragenden Leistungsmerkmale eines jeden Katalysators. Allerdings hängt ihre relative Bedeutung von einigen unterschiedlichen Überlegungen ab und kann signifikant bei verschiedenen Prozessen variieren. Wenn das gewünschte Reaktionsprodukt auch thermodynamisch das günstigste ist, werden Katalysatoren einfach genutzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen oder die Reaktionstemperaturen zu verringern. Damit werden die eigentlichen Eigenschaften des Katalysators die wichtigsten Leistungsparameter. Prozesse wie die SO₂-Oxidation (Schwefelsäuresynthese) und die Ammoniaksynthese, die in den Abschnitten 2 und 3 diskutiert werden, sind gute Beispiele. Oft wird jedoch eine Katalyse benötigt, die eine Reaktion in die Richtung eines Produktes lenkt, das thermodynamisch nicht das bevorzugte ist. In diesen Fällen, beispielsweise bei der Epoxidierung von Propylen mit H₂O₂ (siehe Abschnitt 6), wird die Selektivität der wichtigste Leistungsparameter für die Katalysatorenentwicklung, besonders wenn andere Reaktionswege zu einer weniger erstellenswerten Situation als gar keinem Umsatz führen können – nämlich beispielsweise zur vollständigen Verbrennung. Stabilität ist immer ein zentrales Merkmal eines Katalysators bei der Verwendung in großtechnischen Prozessen. In besonderen Fällen, z.B. wenn ein hoch aktiver und selektiver Katalysator entwickelt wurde, wird die Stabilität das wichtigste Erfolgsziel bei der Katalysatoroptimierung. Gegenwärtige Methanol-Syntheseprozesse auf Basis hochoptimierter Kupferkatalysatoren mögen als Beispiel dienen.

In den folgenden Abschnitten wird das Zusammenspiel von Katalyse und Reaktionstechnik am Beispiel einiger großtechnischer Katalyseprozesse diskutiert, überwiegend für solche, bei denen die Beiträge der BASF eine wichtige Rolle gespielt haben.

2. Schwefelsäureherstellung

Die Herstellung von Schwefelsäure ist einer der ältesten chemischen Produktionsprozesse.^[2] Obwohl das erste Patent bereits 1831^[2] angemeldet wurde, fällt die eigentliche Entdeckung der heterogen katalysierten Prozesse mit der Ein-

führung der Farbstoffproduktion in den 1970er Jahren zusammen, als der Bedarf an Oleum stark zunahm. Bis zu diesem Zeitpunkt reichten die Produktionskapazitäten, die mit dem alten Bleikammerverfahren erreicht werden konnten, völlig aus. Die ersten Katalysatoren für die Schwefelsäureherstellung basierten auf Platin, größtenteils auf Bimsstein- oder Asbestträgern fixiert, eine der frühesten technischen Feststoffkatalysatoranwendungen in einer großtechnisch-chemischen Produktion. Platinkatalysatoren sind jedoch sehr empfindlich gegen Katalysatorgifte. Damit wurde eine umfassende Gasreinigung nötig, bevor die Gase in das Katalysatorbett geleitet werden konnten. Die Anforderungen, die an die Reinigung gestellt wurden, waren stark von der Herkunft des Schwefeldioxids abhängig. Wurde SO₂ durch die Verbrennung von Schwefel generiert, war der Verunreinigungsgrad relativ gering. Viel problematischer war es, wenn SO₂ durch das Rösten sulfidischer Erze gewonnen wurde, da deren Staub Metalle wie Arsen enthielt, das die Platinoberflächen vergiftete. Deshalb war das Aufkommen von Vanadiumoxidkatalysatoren in den 1930er Jahren ein enormer Schritt nach vorn.

In den ersten Jahren der Entwicklung des Kontaktverfahrens hatte man die zugrundeliegende Thermodynamik noch nicht vollständig geklärt.^[3] Clemens Winkler war einer der Pioniere bei der Herstellung von Schwefelsäure durch das Kontaktverfahren und trug in hohem Maße zur Entwicklung dieser Methode bei. Allerdings war er auch die Wurzel eines Missverständnisses: Aufgrund seiner frühen Publikation^[4] nahm man an, dass der Schwefelsäureprozess in konzentrierten, stöchiometrischen Gasmischungen bis zu höchstem Schwefeldioxidumsatz fortschreite, was aber dem Massenwirkungsgesetz widersprach, wie es von Guldberg und Waage acht Jahre zuvor formuliert worden war – ein Umstand, den man allerdings zu diesem Zeitpunkt nicht erkannte.^[3] Außerdem glaubte man aufgrund der Beobachtung, dass Katalysatoren besonders aktiv waren, wenn sie auf hohe Temperaturen erhitzt wurden, dass hohe Reaktionstemperaturen für gute Umsätze notwendig seien. Das Zusammenspiel von Exothermie einer Reaktion und der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten war bis zu den umfangreichen Studien von Knietsch und Mitarbeitern bei der BASF, die unter anderem erkannten, dass die Kontaktbehälter gekühlt statt erhitzt werden mussten, noch nicht völlig verstanden.^[5] Dies war ein Durchbruch in der Prozessentwicklung, und von diesem Zeitpunkt an wurde das Wärmemanagement in den Schwefelsäureanlagen zu einem entscheidenden Aspekt neben dem Schritt der Gasreinigung.

Allerdings waren die in einem Einbettreaktor erreichten Umwandlungsgrade unzureichend. Deshalb wurde eine SO₃-Absorptionszwischenstufe – die Jahrzehnte später als „Doppelabsorptionsverfahren“ wiedereingeführt wurde – schon zur Jahrhundertwende eingefügt. Durch Umwandlung der Reaktionsgasmischung beinahe bis zum Gleichgewicht im ersten Bett konnte die Umwandlung in einem zweiten Bett erhöht werden, nachdem das gebildete SO₃ aus der Produktgasmischung durch Absorption in konzentrierter Schwefelsäure entfernt worden war. Außerdem kühlte diese zwischengeschobene Absorption die Gase soweit herunter, dass der gesamte Temperaturanstieg genutzt werden konnte,

vom Beginn der Reaktion bei niedrigen Temperaturen bis zu der Temperatur, bei der das Gleichgewicht erreicht wurde.

Auch wenn diese Prozessinnovationen, wie Kühlen des Reaktors und Zwischenabsorption, die umfangreiche industrielle Synthese von Schwefelsäure ermöglichten, blieben die strengen Anforderungen an die Einlassgasreinigung ein gravierendes Problem. Dieses konnte nur durch eine neue Generation von Vanadiumoxidkatalysatoren gelöst werden. Frühe Vanadiumoxidkatalysatoren wurden schon zum Ende des 19. Jahrhunderts beschrieben, und ein Patent über einen trägerfixierten Alkalimetall-haltigen Vanadiumkatalysator wurde der BASF 1913 erteilt.^[6] Wegen seiner geringeren Empfindlichkeit gegen Vergiftungen und der erheblich geringeren Kosten ersetzte dieser Katalysator das alte, platinbasierte System in den nachfolgenden 10 bis 20 Jahren. Gleichzeitig wurde das Wärmemanagement des Prozesses verbessert, und zusätzliche zwischengeschaltete Kühlungsphasen wurden eingeführt, um die Gesamtumwandlung nahe an 100% zu bringen. Der Effekt der Nutzung mehrerer Betten (zusätzlich zu einer Zwischenabsorptionsphase) ist in Abbildung 2 dargestellt.

Der trägerfixierte, Alkalimetall-angereicherte Vanadiumoxidkatalysator ist ein interessantes und höchst ungewöhnliches Katalysatorsystem, in dem die aktive Phase unter Reaktionsbedingungen flüssig ist.^[7] Der Schlüssel für die katalytische Aktivität und die Unempfindlichkeit gegen Vergiften ist die Gegenwart geschmolzener Phasen, derer wegen die Katalyse kein Oberflächenprozess mehr ist, sondern in der flüssigen Phase abläuft, wobei unter den Reaktionsbedingungen geschmolzene Vanadium(V)-oxosulfatkomplexe gebildet werden.^[8] Die Reaktion setzte bei der Schmelztemperatur der aktiven Phase ein, was auf Möglichkeiten zur Verbesserung des Katalysators hinwies, z.B. durch Zusatzstoffe, die den Schmelzpunkt verringern. Letzteres wurde durch den Austausch von Kalium gegen Caesium erreicht, das den Schmelzpunkt von ungefähr 410°C auf ca. 380°C senkt. Eine Betrachtung von Abbildung 2 zeigt, dass ein Herabsetzen des Reaktionsbeginns um 30°C die Umwandlung im ersten Bett um ungefähr 5% erhöht und schließlich zu insgesamt deutlich geringeren SO₂-Abgasemissionen führt. Eine weitere Herabsetzung der Arbeitstemperatur der Vanadiumkatalysatoren ist mühsam, da bei niedrigeren Temperaturen die Aktivität und Stabilität des Katalysators ernsthaft gefährdet sind. Während eine ganze Reihe von Reaktionsmechanismen vorgeschlagen wurde, die entweder einen Vanadium-Redoxzyklus^[9] oder nur Vanadium(V)-Teilchen^[8] postulieren, wird die schädliche Auswirkung der niedrigen Reaktionstemperaturen relativ einvernehmlich der massiven Reduktion von Vanadiumspezies zugeschrieben, gefolgt von der Abscheidung niedervalenter Vanadiumverbindungen aus der Schmelze.^[10] Wenn niedrigere Temperaturen, besonders für das letzte Bett, angestrebt werden, müssen andere aktive Phasen genutzt werden, z.B. Rutheniumoxid.^[11] Moderne Anlagen setzen auf ein ausgewogenes Zusammenspiel zwischen den fortschrittlichsten Katalysatoren, Wärmemanagement und Absorption. Einzelheiten der Katalysatoren können zwischen den unterschiedlichen Betten variieren. Es gibt Anlagen, in denen das erste Bett aus dem konventionellen Kalium-Vanadium-Katalysator besteht, der mit einer Schicht

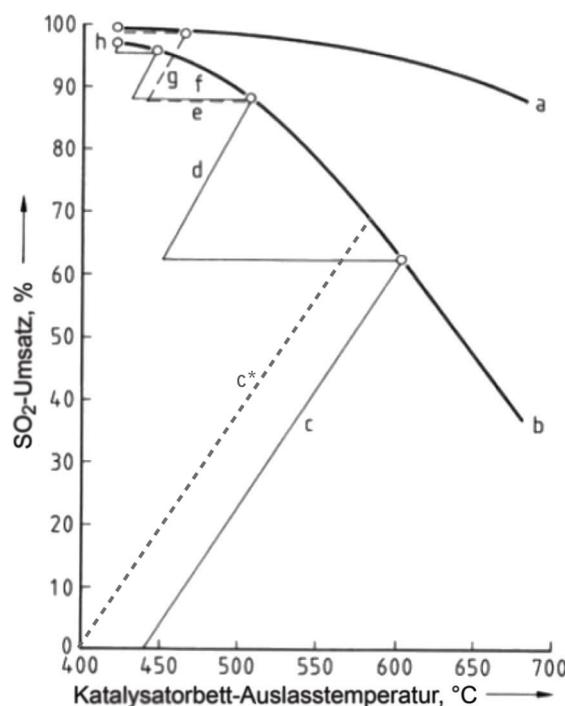


Abbildung 2. Reaktionsprofile und SO₂-Umwandlung gegen die Temperatur für 4-Bett-Normalkontakt (einfache Absorption) und (2+2)-Doppelabsorption der Schwefeldioxid-Oxidationsprozesse (Einlassgas enthält 8.5 Vol.-% SO₂). a) Gleichgewichtskurve des Doppelabsorptionsprozesses nach Zwischenabsorption; b) Gleichgewichtskurve für den Normalkontaktprozess; c) adiabatische Reaktion im ersten Bett; c*) adiabatische Reaktion im ersten Bett, falls ein Katalysator mit einer um 30°C niedrigeren Aktivitätsanfangstemperatur genutzt wird; d) adiabatische Reaktion im zweiten Bett; e) Kühlen und Zwischenabsorption; f) Kühlen; g) drittes Bett; h) viertes Bett. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [2].

des Caesium-angereicherten Katalysators bedeckt ist, der die Zündtemperatur herabsetzen soll, während das vierte und das fünfte Bett in Fünf-Phasen-Reaktoren vollständig aus dem Caesium-angereicherten System bestehen können, um maximale Umwandlung zu erzielen.^[3] Doppelabsorptionseinheiten mit fünf Betten (Zwischenabsorption nach dem dritten Bett) können eine SO₂-Gesamtumwandlung von mehr als 99.8% erzielen.

Ein oft unterschätzter technischer Aspekt in der Katalyse ist die Form des Katalysatorkörpers. Dies ist auch bei der Schwefelsäureherstellung der Fall. Anfangs wurden verschiedene Formen genutzt, unter anderem einfache zylindrische Extrudate. Heutzutage hat jedoch die Einsparung von Energie, besonders von elektrischer Energie für die Gebläse, hohe Priorität, und so wurden Katalysatorformen mit reduziertem Druckabfall entwickelt, wie ringförmige Körper oder gerippte Ringe, und unter Namen wie „Star Rings“ (BASF)^[12] oder „Daisy“ (Topsoe)^[13] vermarktet. Diese fortschrittlichen Formen verringern den Druckabfall im Katalysatorbett und zeigen eine größere Toleranz gegen Staub, sodass der Druckabfall während des Betriebes langsamer steigt. Zudem begünstigen sie den Massetransport innerhalb der Partikel.

In Situationen, in denen das Wärmemanagement wegen der hohen Exothermie einer Reaktion schwierig ist, könnte

die Nutzung von Wirbelbetten wegen deren exzellenter Wärmetransfereigenschaften sehr vorteilhaft sein. Bislang jedoch konnte die Katalysatorentwicklung nicht die Anforderungen der Betriebsbedingungen von Wirbelbetten erfüllen.^[14] Abnutzung ist ein entscheidender Faktor bei Wirbelbettbetrieb; dieses Problem konnte damals nicht gelöst werden, sofern andere wichtige Faktoren wie Porenvolumen, Porengröße und Partikelgröße innerhalb akzeptabler Grenzen liegen sollten. Zwei Pilotanlagen waren in den 1970er Jahren in Betrieb, wurden aber beide wegen technischer Probleme geschlossen.^[14] Seitdem sind keine größeren Projekte im Hinblick auf den Wirbelbettbetrieb für die Schwefelsäureproduktion in Angriff genommen worden.

Vanadiumkatalysatoren bedeuten Einschränkungen für die Prozessbedingungen, in erster Linie für die zulässige SO₂-Einlasskonzentration. Ist sie zu hoch, verliert der Katalysator an Aktivität; außerdem könnte bei hohen SO₂-Einlasskonzentrationen der adiabatische Temperaturanstieg im ersten Bett zu Temperaturen am Bettauslass führen, bei denen sich der Katalysator verschlechtert. Das Interesse an der Verwendung höherer SO₂-Konzentrationen wächst allerdings. Ein großer Teil des zu SO₃ umgewandelten SO₂ ist so genanntes metallurgisches SO₂, das gerösteten Sulfiderzen entstammt. In Hüttenwerken wird zum Rösten zunehmend Sauerstoff anstelle von Luft^[15] verwendet, was zu SO₂-Konzentrationen über 50 % führen kann. Dadurch wird es unmöglich, das optimale Verhältnis von O₂ zu SO₂ von 1:1:1 einzustellen, das für Vanadiumoxidkatalysatoren zur SO₂-Oxidation notwendig ist.^[16] Die gegenwärtige technische Lösung ist eine Verdünnung des Gases, um eine SO₂-Einlasskonzentration von ca. 8 % zu erreichen. Dies bedeutet im Gegenzug jedoch größere Fabriken und einen höheren Energieverbrauch durch Gebläse und andere Aggregate.

Um die gewünschten, hohen SO₂-Konzentrationen verwenden zu können, sind Fortschritte beim Katalysator notwendig. Vanadiumsysteme haben keine ausreichend hohe thermische Stabilität, Platin ist zu teuer, und die benötigte Gasreinigung zieht ebenfalls erhöhte Kosten nach sich. Eine Alternative könnten Eisenoxidkatalysatoren sein, von denen man seit Jahrzehnten weiß, dass sie gewöhnlich aktiv für die SO₂-Oxidation sind.^[2] Da Eisenoxide im Allgemeinen bis zu hohen Temperaturen stabil sind, wurde ihre Nutzung als aktive Phase bei SO₂-reicher Zufuhr mit einem Erfolg bis zur Größe von Pilotanlagen untersucht.^[17] Großtechnische Einheiten wurden bislang nicht gebaut, da nicht alle Eigenschaften des Katalysators zufriedenstellend optimiert werden konnten. Es wird immer noch nach neuen Katalysatormaterialien und -zusammensetzungen geforscht, inklusive Studien zu Hochdurchsatzmethoden.^[18] Vorläufig bleiben aber Variationen der langbekannten Vanadiumkatalysatoren die „Arbeitspferde“ der Industrie. Sollten jedoch neue Katalysatoren für die SO₂-Oxidation gefunden werden, könnte dies völlig neue Verfahrensoptionen für die Schwefelsäureindustrie bedeuten.

3. Ammoniaksynthese

Die Herstellung von Ammoniak aus den Elementen ist wohl der wichtigste technische Katalyseprozess, der je erfunden wurde, da die Nahrungsmittelproduktion für die gesamte Weltbevölkerung auf Stickstoffdünger angewiesen ist. Die Ammoniaksynthese ist eine prototypische Fallstudie für die enge Wechselwirkung von Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik, und dies konnte nicht besser gezeigt werden als durch die Vergabe zweier Nobelpreise an die beiden Schlüsselfiguren in dieser Entwicklung, nämlich an Fritz Haber im Jahre 1918 für die Synthese von Ammoniak aus den Elementen und an Carl Bosch von der BASF im Jahre 1931 (zusammen mit Friedrich Bergius) für ihre Verdienste bei der Entdeckung und Entwicklung von chemischen Hochdruckprozessen (für die der Ammoniakprozess ein herausragendes Beispiel war). Der technische Ammoniakprozess feierte kürzlich seinen hundertsten Geburtstag (Abbildung 3), da



Abbildung 3. Essbares „Ammoniakmolekül auf einer Oberfläche“, serviert zur 100-Jahr-Feier der Ammoniaksynthese bei der BASF. Die blaue Kugel stellt das Stickstoffatom dar, die unteren drei weißen Kugeln die Wasserstoffatome, die obere weiße Kugel das freie Elektronenpaar.

nur wenige Jahre nach den ursprünglichen Entdeckungen von Fritz Haber 1913 die erste Anlage in Betrieb genommen wurde.

Die frühe Entwicklung der Ammoniaksynthese profitierte ungemein von den bei Schwefeldioxid gemachten Lektionen. Knetsch, der bei der BASF Pionierarbeit bei der Entwicklung der Schwefelsäureproduktion leistete, lieferte den Entwurf für den ersten Ammoniakreaktor und wurde sogar in der Nobelpreisrede von Bosch erwähnt.^[19] Während sich die Entwicklung des Schwefelsäureprozesses bis zu einem gewissen Grad durch falsches Verständnis der Thermodynamik der Reaktion verzögerte, war bei der Ammoniaksynthese die Analyse der Thermodynamik des Systems der Ursprung für die Entwicklung und somit der Schlüssel für Habers bahnbrechende Arbeit. Die zukunftsweisende Veröffentlichung von Haber und Le Rossignol^[20] – bereits dreieinhalb Jahre nach der Fertigstellung der Arbeit infolge der kommerziellen Verwertung veröffentlicht – ist eine der eindrucksvollsten

Veröffentlichungen, die die Verfasser kennen. Sie umfasst die Thermodynamik, neu entwickelte Hochdrucktechnologien, die Wiederaufbereitung sowie die Kinetik der Ammoniaksynthese für verschiedene Katalysatoren – und dies mit den begrenzten experimentellen Möglichkeiten, die um 1910 zur Verfügung standen – und diskutiert damit als erste das Gleichgewicht der Ammoniaksynthese für verschiedene Bedingungen. Basierend auf den früheren Messungen von Haber und van Oordt^[21] kamen die Autoren zu dem Schluss, dass tiefe Temperaturen und hohe Drücke günstig sind und eine Abtrennung des gebildeten Ammoniaks sowie eine Wiederaufarbeitung der nicht umgesetzten Ausgangsgase in einem technischen Prozess notwendig sind.

Es war daher klar, dass für die Planung eines technischen Verfahrens ein effizienter Katalysator nötig sein würde, da ein ausschließlich thermisch bestimmter Prozess oder ein Prozess auf Basis eines wenig aktiven Katalysators bei Temperaturen würde ablaufen müssen, wo das Gleichgewicht so ungünstig ist, dass die Ausbeute sehr unbefriedigend wäre. Haber und besonders Mittasch von der BASF starteten anschließend ein sehr umfassendes Katalysator-Screening-Programm, um einen Katalysator mit ausreichender Aktivität zu finden, der als Grundlage für einen technischen Prozess fungieren könnte. Anfangs stand Osmium an der Spitze der Liste der möglichen Katalysatormaterialien und wurde in frühen Experimenten auch eingesetzt. Dabei gab es verschiedene Probleme – zusätzlich zur möglichen Bildung von OsO₄⁻, die sich am besten durch ein Zitat aus dem Nobelpreisvortrag von Bosch ausdrücken lassen: „Die beiden Röhren, hergestellt von Mannesmann, hatten jede 80 Stunden lang ihren Dienst getan, dann zerbrachen sie. Hätten wir sie anstelle mit unserem neuen Katalysator mit Osmium beladen, wäre die Weltversorgung mit diesem seltenen Metall, die wir bereits aufgekauft hatten, verschwunden.“^[19] Solch ein Katalysatormaterial war mit Sicherheit nicht die Grundlage für eine weltweit verbreitete Technologie, zu der sich die Ammoniaksynthese entwickeln sollte.

Diese Erkenntnis war der Grund für das Programm der Katalysatorsuche – man könnte es tatsächlich ein Hochdurchsatzprogramm nennen –, das sowohl in Habers Labor als auch bei der BASF durch Mittasch, in dessen Labor insgesamt ca. 20000 Experimente durchgeführt wurden, angestoßen wurde.^[19] In seiner Veröffentlichung von 1913 beschreibt Haber Experimente mit Katalysatoren auf Grundlage von Cer, Mangan, Wolfram, Uran, Ruthenium und Osmium.^[20] Die entscheidende Entdeckung des Eisenkatalysators, der aus einer Gallivare-Magnetitprobe stammte, machte aber Mittasch, der sich nach anfänglich breiterem Screening schnell auf Eisenverbindungen konzentriert hatte. Dieses aus Gallivare stammende Eisenoxid hatte bereits die meisten der wesentlichen Eigenschaften, die den heutigen Ammoniakkatalysator charakterisieren: Zusätzlich zum Eisen enthielt es sowohl Kalium, das als effizienter „elektronischer Promotor“ gilt, als auch Erdalkalimetalle (Ca) oder Aluminiumverbindungen für die Rolle des „Struktur-Promotors“. Heutzutage wird die Katalysatorvorstufe durch Zusammenschmelzen von Eisenoxid mit Kaliumoxid und Aluminium- und/oder Manganoxid hergestellt, im Anschluss zerkleinert und unter Synthesebedingungen reduziert. Die genaue Natur des Am-

niakkatalysators und die Funktion der verschiedenen Komponenten, die Vorbehandlung und der Aktivierungsprozess waren Gegenstand Tausender Publikationen und Überblicksartikel^[22–25] und müssen daher hier nicht im Detail diskutiert werden. Das entscheidende Resultat für die Prozessentwicklung war die Verfügbarkeit eines Katalysators, der auf reichlich vorhandenen Rohstoffen beruhte und prinzipiell die Synthese von Ammoniak unter Bedingungen ermöglichte, die 1910 zumindest durchführbar erschienen, selbst wenn sie noch nie zuvor industriell angewendet worden waren.

Dies verschob die wesentlichen Hürden zur Prozessentwicklung und den technischen Anforderungen. Ersteres betraf die Qualität des eingespeisten Gases. Um den Katalysator zu schützen, müssen alle sauerstoffhaltigen Verbindungen, besonders Kohlendioxid und Wasser, bis in den ppm-Bereich hinein entfernt werden, da sie als Inhibitoren für den Ammoniakkatalysator wirken^[26,27] und möglicherweise nach längerem Kontakt zu einer irreversiblen Desaktivierung des Katalysators führen.^[28] Für eine kurze Zeit wurde der Wasserstoff durch Niedrigtemperaturdestillation gereinigt,^[19] aber bald schon wurde ein katalytischer Prozess entwickelt, in dem das Synthesegas durch Dampfreformierung einer Reihe von Behandlungen ausgesetzt wurde, einschließlich der Wassergas-Shift-Reaktion und einer abschließenden Methanisierung. Die Beschaffung von ausreichend reinem Wasserstoff ist immer noch ein entscheidender Faktor in einer Ammonianlage.

Die zweite Reihe von Herausforderungen an die Reaktionstechnik betraf die Hochdruck-/Hochtemperaturausrüstung. Hier mussten Lösungen für viele Details gefunden werden, wie Dichtungen, Ventile oder das Wiederaufbereitungssystem. Die schwierigste Aufgabe jedoch war die Wahl des richtigen Baumaterials für den Konverter selbst, und bei der Suche nach den Ursachen für Fehlschläge wurde das ganze Forschungsgebiet der Werkstoffwissenschaften erweitert, z.B. beim Phänomen der Wasserstoffversprödung, das der Grund dafür war, warum die ersten Röhren zerbrachen. Diese Röhren wurden aus hochbelastbarem Stahl gefertigt, und der darin enthaltene Kohlenstoff wurde bei den hohen Wasserstoffdrücken zu Methan hydriert, was zur Versprödung führte. Die Lösung bestand im Auskleiden der drucktragenden Stahlröhren mit einer dünnen Schicht weichen Stahls. Dieser weiche Stahl war zwar etwas durchlässig für Wasserstoff, dieser wurde aber durch Löcher in den drucktragenden Röhren abgeführt. Diese Vorgehensweise löste zunächst das Problem. Die Arbeiten zur Wasserstoffversprödung führten jedoch auch zur Entwicklung neuer Stahlqualitäten, und als ein Resultat daraus wurden relativ bald Legierungen verfügbar, die den Bedingungen in einer Ammonianlage standhielten, sodass heute kein Auskleiden der Druckbehälter mehr nötig ist.^[29]

Im Nachhinein ist es sehr überraschend, dass die Hürden beim Katalysatordesign und der Verfahrenstechnik in nur wenigen Jahren überwunden werden konnten und die erste Produktionsanlage 1913 in Auftrag gegeben wurde. Die Reaktoren wurden schnell größer (Abbildung 4) und hatten schon nach zehn Jahren wirklich beeindruckende Dimensionen erreicht (Abbildung 5). Auch wenn seit dem frühen Entwicklungsstadium wesentliche Fortschritte bei der Anla-

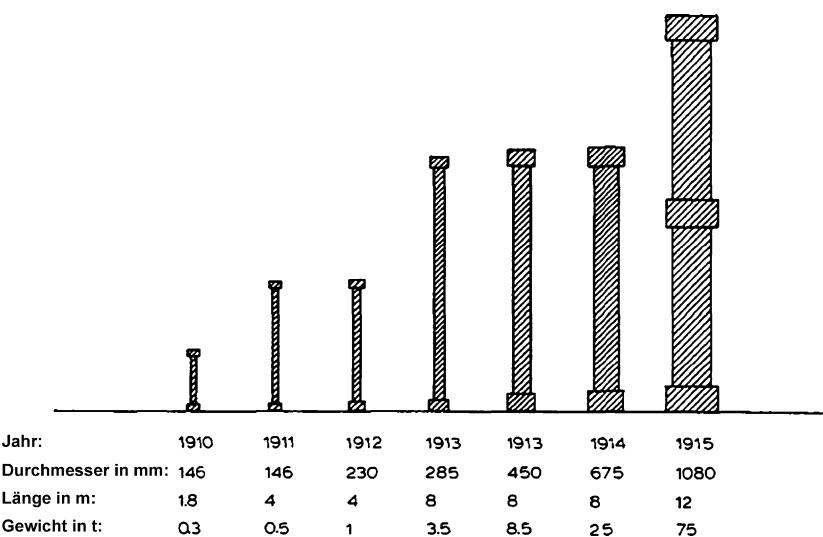


Abbildung 4. Größenentwicklung der Ammoniaksynthesereaktoren in den ersten Jahren der Herstellung (aus dem Nobelpreis von Bosch). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [19].



Abbildung 5. Photographie eines Ammoniaksynthesereaktors von 1925, jetzt ausgestellt vor dem BASF-Gesellschaftshaus.

genplanung und den einzelnen Komponenten gemacht worden sind, bleibt das Gesamtkonzept im Wesentlichen immer noch das der ersten Anlagen, in denen Katalysatoren und

Prozess gut aufeinander abgestimmt waren. Die Mehrzahl der gegenwärtigen Anlagen nutzt weiterhin das Eisenkatalysatorsystem. Trotzdem war schon in den ersten Jahren ein alternatives, gut funktionierendes Katalysatormaterial gefunden worden, nämlich Rutheniumsysteme wie Ru/MgO.^[20,22] Ruthenium hat entscheidende Vorteile: Es ist weniger anfällig gegen Vergiften und es ermöglicht die Synthese bei deutlich geringeren Drücken von < 100 bar; dagegen benötigt das Eisensystem Drücke von 150–200 bar.

Trotzdem ruhten die Arbeiten an Rutheniumkatalysatoren wegen des hohen Metallpreises zunächst für Jahrzehnte und wurden erst in den 1970er Jahren durch die Pionierarbeiten von Aika und Mitarbeitern (umfassend behandelt in Lit. [30]) wieder aufgenommen. Das Ruthenium wird auf Kohlenstoff fixiert und mit Alkali- oder Erdalkalimetalloxiden angereichert. Solche Katalysatoren bilden die Grundlage für einen neuen Ammoniakprozess, den Kellogg Advanced Ammonia Process (KAAP).^[31,32] Dieser Prozess arbeitet mit Drücken um 90 bar, was zu niedrigeren Investitionskosten führt.^[33] Der Rutheniumkatalysator soll 20-mal aktiver sein als konventionelle, Eisen-basierte Ammoniakkatalysatoren, und der geringere Arbeitsdruck ermöglicht die Nutzung eines nur einstufigen Synthesegaskompressors. Außerdem sind Röhren- und Wanddicke geringer. Dagegen stehen die höheren Katalysatorkosten, die durch den stark schwankenden Rutheniumpreis eine zusätzliche Unsicherheit darstellen. Außerdem ist auch die Methanisierung des Kohlenstoffträgers bei den Arbeitsbedingungen der Ammoniaksynthese ein Problem.^[34] KAAP-Ammoniakkonverter bestehen aus vier Radialstrombetten mit Zwischenkühlern. Das erste Bett besteht aus einem konventionellen Eisenkatalysator, während die drei anderen Betten mit dem Rutheniumkatalysator bestückt sind.^[35] Die ersten Anlagen mit Rutheniumkatalysatoren nahmen die Arbeit 1998 auf, und schon jetzt laufen sieben Anlagen. Die Forschung an Rutheniumkatalysatoren wird fortgeführt, sodass weitere Verbesserungen im Herstellungsprozess erwartet werden können. Muhler und Mitar-

beiter^[36] berichteten von einem Barium-angereichertem Ru/MgO-Katalysator, der – da er keinen Kohlenstoff enthält – nicht das Problem der Methanisierung erfährt. Der Bariumzusatz wurde vorgeschlagen, um die Zahl der B5-Orte zu erhöhen, die als aktive Zentren für die Ammoniaksynthese beschrieben worden waren.^[37] Vor kurzem wurde von einem sehr interessantem Rutheniumkatalysator berichtet, bei dem das Ruthenium auf einem Elektridträger fixiert ist (Abbildung 6).^[38] Das Elektrid ist eine Verbindung, die in Käfigen gefangene Elektronen enthält, die in der Kristallstruktur gebildet werden. Es handelt sich um eine stabile Verbindung mit der empirischen Formel $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]_4^+ [e^-]_4$.^[39] Dieser Träger ist ein exzellenter Elektronendonator und kann reversibel Wasserstoff in den Hohlräumen einlagern. Dies verringert die Anfälligkeit des Rutheniumkatalysators gegen die Vergiftung durch Wasserstoff. Daraus resultierte ein hochaktiver Ammoniaksynthekatalysator mit einer Turnover-Frequenz, die 10-mal höher ist als für alle bislang beschriebenen Katalysatoren.

Ob solche Katalysatoren unter den Bedingungen der technischen Ammoniaksynthese stabil und brauchbar sein werden, wird sich zeigen – die Entdeckung dieser Klasse von Katalysatoren könnte allerdings neue Entwicklungen in der Reaktionstechnik auslösen. Auf der anderen Seite können Ziele für die weitere Katalysatorenentwicklung von den Bedingungen hergeleitet werden, unter denen ein verbesserter Gesamtprozess arbeiten könnte: Erhebliche Energieeinsparungen (ungefähr 1 GJ t^{-1} Ammoniak) könnten erzielt werden, wenn der Arbeitsdruck auf den Druck der Synthesegasstufe verringert werden könnte. Dies würde jedoch auch niedrigere Temperaturen erfordern, um eine ausreichend hohe Umwandlung zu erreichen.^[27] Ein Katalysator, der dies ermöglicht, müsste eine um zwei Größenordnungen höhere Aktivität haben als die Magnetitsysteme; dies ist jedoch eine sehr anspruchsvolle Aufgabe für die Katalysatorenentwicklung. Neue Katalysatorgenerationen wie das Elektrid-basierte System können diese Aktivität erreichen. Theoretische Ansätze zur Vorhersage von Katalysatoren mit hoher Aktivität können eine solche Entwicklung unterstützen, und erste Schritte in diese Richtung wurden bereits unternommen.^[40]

Wie in der Einleitung ausgeführt, entscheiden außer der Aktivität aber auch viele andere Faktoren, ob solche Laborergebnisse in die industrielle Praxis übertragen werden können.

Der Ammoniaksyntheprozess ermöglicht einen interessanten Vergleich: Zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts verlief die Entwicklung der Ammoniaksynthese aus dem Labor bis hin zur industriellen Verwirklichung überraschend schnell. Die entscheidende Arbeit von Haber an der Ammoniaksynthese begann ungefähr 1906, er trat 1908 an die BASF heran, 1913 wurde die erste Anlage in Auftrag gegeben und in Betrieb genommen. Dies ist ein äußerst kurzer Zeitraum, wenn man bedenkt, dass anfangs die Thermodynamik nicht bekannt war, keine Katalysatoren zur Verfügung standen und auch die Reaktionstechnik für den Prozess praktisch völlig neu entwickelt werden musste. Heutzutage erfordert die Umsetzung eines völlig neuen Prozesses einen Zeitraum, der leicht deutlich mehr als zehn Jahre in Anspruch nehmen kann, trotz aller Fortschritte, die wir beim Verständnis von Grundlagen der Katalyse, der Technik, In-situ-Spektroskopie, Strömungssimulationen, Hochdurchsatzexperimenten und anderen modernen Methoden gemacht haben. Es ist interessant, kurz zu analysieren, warum heutzutage die Zeiträume zwischen Entdeckung und Umsetzung wesentlich länger sind. Zunächst ist es immer einfacher, Neuerungen einzuführen, wenn sich ein Gebiet gerade in einer frühen Entwicklungsphase befindet. Die technologischen Fortschritte können wirksam eingesetzt werden, um hohe kommerzielle Gewinne zu erzielen. Heutzutage haben viele Prozesse der chemischen Industrie einen hohen Reifegrad erreicht, und selbst wenn kleine Verbesserungen wegen der hohen Volumina einen großen Unterschied machen können, ist der Wettbewerb, dem ein neuer Prozess gegenübersteht, viel schärfer als in früheren Zeiten. Für viele Produktionswege sind mehrere alternative Technologien verfügbar. Zweitens gibt es für die chemische Produktpalette, die heute produziert wird, bereits laufende Anlagen, viele von ihnen vollständig abgeschrieben, und damit muss ein neuer Prozess weit überlegen sein, um mit bereits etablierten und gut optimierten bestehenden Prozessen konkurrieren zu können. Drittens sind die Unterschiede

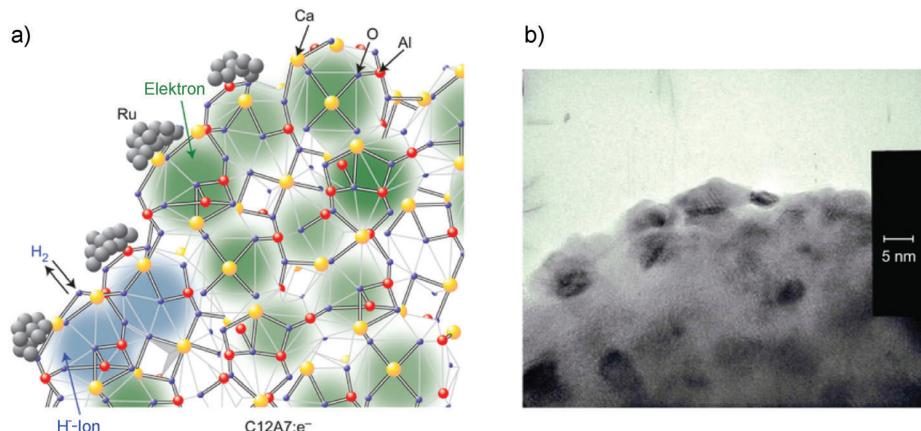


Abbildung 6. Elektrid-fixierter Rutheniumkatalysator für die Ammoniaksynthese. A) Schematisches Modell von Ru-Nanoclustern, fixiert auf der Oberfläche eines C12A7:e- -Elektrids; B) TEM-Aufnahme eines Katalysators mit 0.3 Gew.-% Ruthenium. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [38].

zwischen verschiedenen Prozessen häufig relativ klein und können entscheidend von den Rohstoffpreisen abhängen. Diese werden zunehmend weniger vorhersagbar – man muss sich nur den stark schwankenden Rohölpreis der letzten Jahre ansehen. In einem derzeit unsicheren Umfeld besteht eine gewisse Abneigung gegenüber hohen Investitionen in neue Technologien – es sei denn, die neue Technologie spricht genau diese Problematik an –, was die Entscheidungsfindung für Investitionen in neue Technologie verlängert. Viertens ist der Rechtsrahmen, der die chemische Produktion regelt, viel komplexer geworden, und damit ist die Bürokratie, bevor man einen neuen Prozess aufnimmt, viel umständlicher als in der Anfangszeit der chemischen Industrie. Es ist das Zusammenspiel von verschiedenen Faktoren, das die Umsetzung von völlig neuen Prozessen so schwierig gestaltet. In der Katalyse sind die interessantesten Neuheiten oft „drop-in“-Lösungen, bei denen ein verbesserter Katalysator in existierenden Anlagen mit nur kleineren Änderungen an der restlichen Anlage genutzt werden kann. Wenngleich auch dies ein Risiko ist (der Katalysator könnte möglicherweise nicht wie erwartet bei der großtechnischen Realisierung funktionieren), sind die Gesamtinvestition und damit das verbundene finanzielle Risiko doch viel kleiner als für die Umsetzung eines völlig neuen Prozesses. Letztere kann allgemein nur dann erwartet werden, wenn eine neue Technologie einer bereits vorhandenen deutlich überlegen ist. Es ist auch äußerst hilfreich, wenn der Markt expandiert, sodass eine neue Technologie nicht ältere Prozesse verdrängen muss, sondern wachsende Produktionskapazitäten für einige Erzeugnisse benötigt werden, was sowieso Investitionen in neue Anlagen nach sich ziehen wird.

4. Methanolsynthese

Die Methanolsynthese ist ein weiteres Musterbeispiel, wie Katalysatorenentdeckung und Reaktionstechnik Seite an Seite zu einer Verbesserung der Gesamtprozessleistung führten. Im Fall der Methanolsynthese waren die Einflussfaktoren neue Entwicklungen in der Verfahrenstechnik, da das erforderliche aktive Katalysatormaterial bereits in den 1920er Jahren bekannt war. Die industrielle katalytische Methanolsynthese begann mit der Arbeit von Mittasch und Pier bei der BASF.^[41] Pier nutzte einen Versuchsaufbau aus der Ammoniaksynthese, aber anstelle von Ammoniaksynthesegas setzte er als Ausgangsgas eine Mischung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff ein. Im Originalpatent ist bereits eine ganze Reihe von Katalysatoren erwähnt, einschließlich solcher, die auf Chromoxid und Kupfer beruhen; sogar eine Kupfer-Zink-Legierung wird als aktiv beschrieben. Die Reaktion ist ebenfalls exotherm, verläuft mit Volumenabnahme und ist gleichgewichtslimitiert. Da hier ebenfalls die Thermodynamik betroffen ist, finden sich viele Ähnlichkeiten zur Ammoniaksynthese.

Der Schlüssel für die Prozessentwicklung war der Umgang mit Gasen unter Hochdruck, und im Fall der Methanolsynthese ging die Reaktionstechnik der Katalysatorenentwicklung voraus. Mit der zur Verfügung stehenden Ausrüstung wurden verschiedene Kontaktmassen getestet und

mehrere aktive Verbindungen identifiziert. Wie bei der Entwicklung des Ammoniakkatalysators spielte Alwin Mittasch auch hier eine entscheidende Rolle.^[42] Er hatte schon Methanolsyntheseaktivität für einige Verbindungen bei der Durchführung der Experimente zur Entwicklung des Ammoniakkatalysators beobachtet. Im Fall der Methanolsynthese waren es im Wesentlichen die Reaktionsbedingungen, die letztlich die Wahl des Katalysators für den ersten Methanolprozess bestimmten. Die schwierigste Aufgabe im Hinblick auf den Katalysator war zur damaligen Zeit, eine Resistenz gegen Katalysatorgifte zu erzielen. Das Synthesegas wurde aus Kohle oder Braunkohle gewonnen und enthielt damit Chlor und Schwefel, die nachteilig für die meisten der untersuchten aktiven Massen waren.^[43] Der beste Kompromiss zwischen Aktivität und Giftanfälligkeit wurde mit einem ZnO/Cr₂O₃-System gefunden, das jedoch Betriebsdrücke von 250–350 bar und Temperaturen von 320–450°C benötigte. Trotzdem war wegen der vorangegangenen Arbeit zur Hochdrucksynthese von Carl Bosch und seinem Team bei der BASF die Technologie vorhanden, unter solchen Bedingungen zu arbeiten, und damit wurden Prozesse auf Basis des ZnO/Cr₂O₃-Katalysators mehr als 40 Jahre lang zur Standardtechnologie.

Dies änderte sich, als in den 1960er Jahren ICI einen neuen Prozess einföhrte, der auf einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator basierte.^[44] Diese Katalysatoren bilden immer noch das Rückgrat der heutigen Methanolindustrie. Zahlreiche Studien sind publiziert worden, in denen die verschiedenen Faktoren, die zu Aktivität und Stabilität beitragen, erläutert wurden. Allerdings gibt es immer noch kontroverse Meinungen zu vielen Aspekten dieses Systems. Es scheint nun klar zu sein, dass metallisches Kupfer, das typischerweise >50 Gew.-% bei der technischen Katalysatorformulierung ausmacht, die überwiegend katalytisch aktive Spezies ist. Eine Aufgabe von ZnO ist es, für eine gute Dispersion des Kupfers zu sorgen. Die Aufgabe von ZnO geht jedoch über die eines Trägers weit hinaus. Es wurde berichtet, dass ZnO eine mechanische Spannung in den Kupferpartikeln erzeugt und damit ihre Aktivität erhöht.^[45] Außerdem scheinen für eine hohe Aktivität Stufen auf der Kupferoberfläche nötig zu sein, bevorzugt in der Nähe der positiv polarisierten ZnO_x-Spezies.^[46] Al₂O₃, gegenwärtig in kommerziellen Katalysatoren üblicherweise in Mengen <15 Gew.-% enthalten, wird als Strukturpromotor betrachtet, der zur Katalysatorstabilität unter Reaktionsbedingungen beiträgt, wahrscheinlich indem er das Sintern der Kupfernanoartikel unterbindet, das als Hauptursache für die Katalysatordesaktivierung angesehen wird.^[47] Zusätzlich können verschiedene weitere Additive die Aktivität oder Stabilität der Methanolsynthesekatalysatoren beeinflussen.^[48]

Der Zustand des Katalysators unter Reaktionsbedingungen kann als Reaktion auf Veränderungen in der Gasphasenzusammensetzung variieren. Sowohl durch EXAFS^[49] als auch durch In-situ-TEM^[50] konnte diese dynamische Katalysatorreorganisation beobachtet werden. Reduzierende Atmosphären begünstigen beiderseitige Benetzungsphänomene zwischen Cu- und ZnO-Phasen, während bei stark reduzierenden Bedingungen Messing gebildet wird. Viele Vorschläge zur Präparation von Methanolsynthesekatalysatoren sind

gemacht worden, die gängigste Methode ist jedoch die Ko-präzipitation von Cu-Zn-Al-Hydroxycarbonaten, den Katalysatorvorstufen, aus Metallnitratlösungen. Die Parameter während der Fällung der Hydroxycarbonate sowie die anschließende Alterung, Kalzinierung und Reduktionsbehandlungen beeinflussen sehr stark die Eigenschaften der endgültigen Katalysatoren, und die genauen Prozeduren sind wohlgehütete Betriebsgeheimnisse der Katalysatorhersteller. Wenn auch gut optimiert und bewährt, hat dieser Syntheseweg doch ein erhebliches Defizit: die Entstehung von signifikanten Mengen an nitratkontaminiertem Abwasser und die damit verbundenen Kosten der Aufarbeitung vor der Entsorgung. Dies motiviert die gegenwärtigen Versuche, alternative Synthesewege mit dem Ziel zu entwickeln, die Bildung von Abwasser zu verringern oder zu eliminieren und dabei gleichzeitig die Nano- und Mikrostrukturen zu erhalten, die für Hochleistungskatalysatoren notwendig sind.^[51]

Trotz ihrer späten industriellen Anwendung wusste man seit langem – nämlich seit den 1920er Jahren –, dass Kupferkatalysatoren für die Methanolsynthese aktiv sind. Die Hauptgründe, die zu ihrer Einführung in die industrielle Praxis führten, waren nicht so sehr neue Katalysatorformulierungen – obwohl der Zusatz von Aluminium- oder anderen feuerfesten Oxiden zur Verzögerung der Desaktivierung beitrug und deshalb die Lebensdauer eines Katalysators verlängerte –, sondern der Wechsel des Ausgangsstoffes zu Erdgas sowie Fortschritte in der Reinigungstechnik, die die Konzentrationen von Chlor und Schwefel im Synthesegas auf sehr niedrige Mengen ($H_2S < 100 \text{ ppb}$) reduzierten.^[52] Schwefelverbindungen werden aus dem Erdgas normalerweise durch den Claus-Prozess entfernt. Die Schwefelkonzentration wird weiter durch eine Wassergas-Shift-Reaktion oder durch Wäschen wie die Rectisol-Wäsche verringert, wobei durch Waschen mit Methanol die Schwefelkonzentration auf ungefähr 100 ppb gesenkt wird. Heutzutage gibt es viele verschiedene Synthesegasreinigungsprozesse, von denen jeder dem spezifischen Anwendungsgebiet angepasst ist.^[53] Zusätzlich hat die ZnO-Komponente des Katalysators einige selbstschützende Eigenschaften, da sie mit den Schwefelverunreinigungen zu ZnS reagiert. Chlorverbindungen führen zu beschleunigter Katalysatordesaktivierung, da Zink und Kupfer Chloride mit niedrigen Schmelzpunkten und verstärkter Mobilität bilden, die zu einem beschleunigten Sintern des Kupfers und damit zum Verlust von aktiver Oberfläche führen.^[54] In modernen Gasreinigungseinheiten werden auch die Chlormengen zu akzeptablen Konzentrationen herabgesetzt, sodass heutzutage Methanolkatalysatoren auf Basis von Kupfer und Zink eine Lebensdauer von zwei bis vier Jahren haben (beides wegen Verbesserungen bei der Katalysatorherstellung und den Prozessbedingungen).^[43]

Da die Methanolbildung eine gleichgewichtslimitierte Reaktion ist, nutzen viele Prozessentwürfe mehrere Katalysatorbetten ähnlich der Schwefeldioxidoxidation, entweder mit externer Kühlung zwischen den Betten oder mit interner Kühlung durch Einleiten von kaltem Synthesegas.^[55] Es gibt jedoch auch Flüssigphasenprozesse wie LPMEOH, entwickelt von Air Products.^[43] Hier wird der konventionelle Kupferkatalysator in Pulverform in einer hochsiedenden Flüssigkeit suspendiert, sodass keine neuen Katalysatorent-

wicklung notwendig war. Der Vorteil des Flüssigphasenprozesses ist die verbesserte Wärmeübertragung, die höhere Umsatzzraten ermöglicht und es erlaubt, das Rückführungsverhältnis niedriger als in konventionellen Gasphasenprozessen zu halten. Außerdem ist der Flüssigphasenprozess kompatibel mit der Nutzung von Kupfernanoartikeln als Katalysator, die nicht für den Gasphasenbetrieb geeignet wären. Für suspendierte Kupfernanoartikel wurde eine Methanolsyntheseaktivität für Temperaturen bis hinab zu 170°C gefunden.^[55,56] Derzeit ist die Stabilität solcher kolloidalen Katalysatoren sicherlich unzureichend; wegen des bei niedrigeren Temperaturen günstigeren Gleichgewichtes könnten Flüssigphasenprozesse jedoch in Zukunft interessant werden, falls Katalysatoren entwickelt werden können, die eine höhere Aktivität bei Temperaturen unterhalb von denjenigen in Gasphasenprozessen (ca. 240°C) aufweisen.

4.1. Exkurs: Katalysatoren und Reaktionstechnik in Hochdurchsatzexperimenten^[57]

Methanolsyntheskatalysatoren sind ein Beispiel dafür, wie Hochdurchsatzexperimente (HTE) in der heterogenen Katalyse genutzt wurden.^[58] Ein Hochdruck/Hochdurchsatz-Kanalreaktor wurde in dieser Studie verwendet, um das Synthesefeld für Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren zu erkunden. Abbildung 7 illustriert die Zusammenhänge zwischen Fällungsbedingungen der Katalysatorvorstufe mit der Aktivität, BET-Oberfläche und Kupferoberfläche. Um die Katalysatorleistung zu untersuchen, wurde ein Reaktor verwendet, der den konventionellen Kolbenstromreaktoren weitgehend entspricht. Er besteht aus einem gewöhnlichen Zuführungsrohr, einem passiven Gasverteilungssystem, 49 parallelen Kanälen und einem Multiport-Ventil, um eine schnelle sequentielle Analyse zu gewährleisten.

Ähnlich zur Industriepraxis sind bei Hochdurchsatzexperimenten im Labormaßstab^[59] Katalysatorsynthese und -bildung eng mit dem Reaktordesign verbunden. Anfangs wurden bei den Hochdurchsatzexperimenten zwei verschiedene Konzepte verfolgt: Eine Entwicklungsreihe beruhte auf der Nutzung von massiv parallelisierten Synthese- und Auswertungssystemen, wobei das Syntheseformat durch die Anforderungen der katalytischen Tests bestimmt wurde. Bei diesem Ansatz werden Katalysatoren in winzigen Mengen auf flachen Substraten vorbereitet; dies ist für das massiv parallelisierte Auslesen der katalytischen Aktivität erforderlich. Beispiele dafür sind thermobildgebende Verfahren, wo kleine Feststoffproben üblicherweise mithilfe von Sol-Gel-Techniken auf Schieferplatten präpariert wurden,^[60] oder raster-massenspektrometrische Techniken, bei denen das zugeführte Gas durch bewegliche Kapillaren zum Katalysatorort auf dem Substrat gebracht wird und die Produktgase durch ein Massenspektrometer geleitet werden.^[61] Alternativ kann auch die Substratplatte mit den Katalysatoren vor einer befestigten Kapillare bewegt werden.^[62] Solche Techniken ermöglichen eine extrem schnelle Beurteilung der katalytischen Eigenschaften der Feststoffe auf dem Substrat, allerdings behindern Probleme wie Massentransferlimitierungen, Abweichungen von der Isothermie oder Skalierbarkeit der Ka-

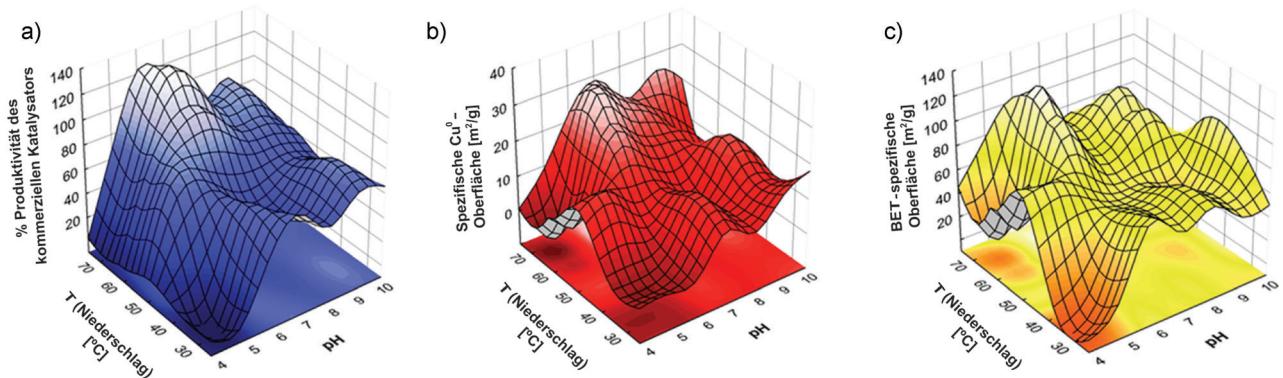


Abbildung 7. Aktivität (a), Kupferoberfläche (b) und BET-Oberfläche (c) für eine Reihe von Cu/ZnO/Al₂O₃-Methanolsynthesekatalysatoren, für welche die Vorstufen durch Kopräzipitation bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen hergestellt wurden. Die katalytische Aktivität ist auf einen kommerziellen Methanolsynthesekatalysator als Maßstab normiert. Adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [58].

talsatorsynthese die Übertragung der Ergebnisse auf die technische Katalyse.

Somit verfolgte man fast gleichzeitig eine zweite Entwicklungsreihe katalytischer Hochdurchsatzexperimente, wobei sich die Anforderungen der technischen Prozesse in der Synthese des Katalysatormaterials und den für das Screening der katalytischen Leistung angewendeten Techniken widerspiegeln.^[58,63–65] Die Reaktoren waren parallele Röhrenreaktoren mit den ungefähren Dimensionen von Laborreaktoren, d.h. inneren Durchmessern von einigen Millimetern und einer Bettlänge von einigen Zentimetern. Einige Dutzend solcher Kanäle können in einen gewöhnlichen Reaktorblock mit gewöhnlichen Gaseinlässen integriert werden (Abbildung 8). Die aus den Parallelreaktoren ausströmenden Gase wurden üblicherweise sequenziell über Multiport-Ventile in schnelle Analysegeräte eingespeist. In einigen Fällen wurde Parallelanalytik genutzt, z.B. IR-FPA-Detektoren mit Multikanalküvetten^[66] oder photoakustische Nachweisgeräte.^[67] Allerdings sind konventionelle Analysemethoden vielseitiger, und somit werden heutzutage üblicherweise IR-spektroskopische Methoden oder (mikro)gaschromatographische Techniken in Industrielabotorien eingesetzt.^[68,69] Um die Zuverlässigkeit der Resultate zu maximieren, muss man große Sorgfalt walten lassen, z.B. während der Befüllung der miniaturisierten Reaktoren mit Katalysator. Katalysatoren werden normalerweise gepresst und zu einer Siebfaktion gemahlen, um geeignete Strömungsdynamik zu erreichen. Die Homogenität in der Packung des Katalysators sowohl innerhalb eines Bettes als auch zwischen verschiedenen Betten ist von größter Bedeutung. Das Gleiche gilt für die Integration von Katalysator und inerten Verdünnern in Reaktionen mit stark thermischer Signatur. Gegenüber dem oben beschriebenen, massiv parallelisierten Ansatz haben diese Methoden den Nachteil eines geringeren Durchsatzes, aber die Ergebnisse haben eine größere Relevanz für die industrielle Katalyse. In Industriuprojekten ist eine Datenqualität vergleichbar derjenigen aus Pilotanlagenreaktoren erreicht worden.

Die vorangegangene Diskussion zeigt, dass bei Hochdurchsatzexperimenten Reaktortechnologie, analytische Systeme und Katalysatoren eng miteinander verbunden sind.

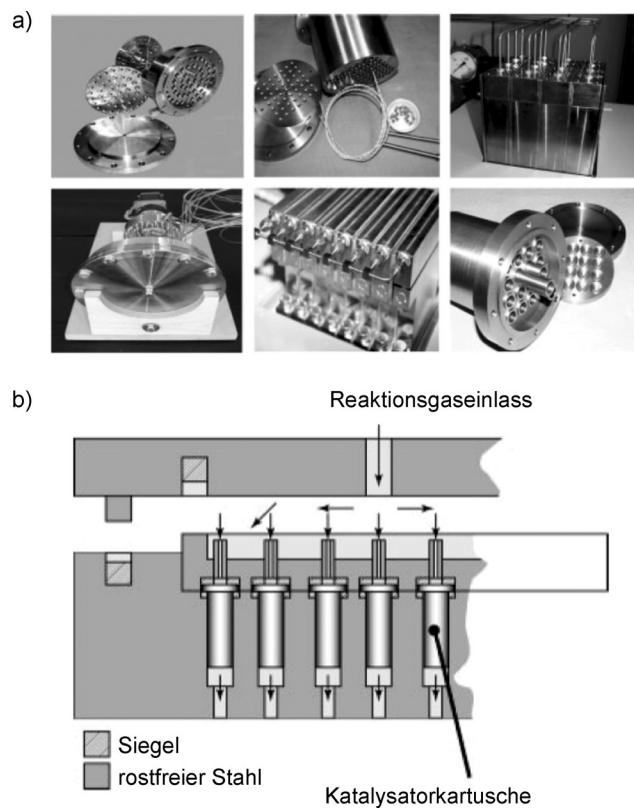


Abbildung 8. Hochdurchsatzexperiment(HTE)-Reaktoren. A) Photographien von verschiedenen HTE-Reaktoren, entwickelt am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung und bei der hte AG; B) schematische Zeichnung eines HTE-Reaktors für Hochdruckreaktionen entsprechend dem Photo in der unteren Reihe links aus (a). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [59].

Falls ein maximaler Grad der Parallelisierung erwünscht ist, muss man die Reaktortechnologie den Bedürfnissen der massiv parallelisierten Analysesysteme anpassen, und folglich ist auch das Syntheseformat des Katalysators weit von konventionellen Katalysatorpräparationen entfernt. Falls man aber andererseits nahe an den industrietypischen Reaktoren und ihren verfahrenstechnischen Lösungen bleiben möchte,

können konventionelle Katalysatorarten verwendet werden, jedoch ist dann der Grad der Parallelisierung begrenzt – wenngleich einige Dutzend Parallelreaktoren in industriellen Laboratorien Routine sind. Etwa 15 Jahre nach den ersten Veröffentlichungen zum Einsatz von Hochdurchsatztechniken in der heterogenen Katalyse scheint es, dass sich der Markt für den zweiten Ansatz entschieden hat, der als erstes von der hte Aktiengesellschaft (Heidelberg) kommerziell eingesetzt wurde. Derzeit fußen die meisten industriellen Hochdurchsatzprojekte damit auf der Nutzung von Katalysatormorphologien und Reaktorkonfigurationen (z.B. Festbettreaktoren), die eindeutig eher dem entsprechen, was in der industriellen Praxis üblich ist. Somit sind Übertragbarkeit und Maßstabsvergrößerung von Hochdurchsatzexperimenten erleichtert, wenn auch zu Lasten der Parallelisierung. BASF war eine der ersten Förderer und Investoren der heutigen Aktiengesellschaft hte. 2012 wurde die Gesellschaft von BASF übernommen und ist heute eine 100-prozentige Tochter, die vornehmlich den Bedürfnissen der BASF in Bezug auf hte Technologie, aber auch laufenden Projekten mit externen Partnern nachkommt.

5. Fluid Catalytic Cracking

Der Prozess des katalytischen Crackens bildet den Kern der Raffinerieindustrie, wo er seit 80 Jahren eine zentrale Rolle als primärer Umwandlungsprozess spielt.^[70] Moderne Fluidized-Catalytic-Cracking(FCC)-Prozesse finden in über 400 Raffinerien weltweit statt und verarbeiten täglich Millionen von Kubikmetern Kohlenwasserstoff-haltiger Rohstoffe. Zusätzlich ist die historische Entwicklung dieses Prozesses sowohl ein Paradebeispiel für die Auswirkungen heterogener Katalyse auf die Ölindustrie als auch eine grundlegende Lektion in chemischer Reaktortechnologie, da sie der Ursprung mehrerer Reaktorkonzepte ist, die für verschiedene katalytische Prozesse auch weiterhin genutzt werden.

In der zweiten Dekade des zwanzigsten Jahrhunderts bedeutete die Einführung des thermischen Burton-Oil-Crackverfahrens einen deutlichen Fortschritt im Hinblick auf frühere Techniken, die vom Steinkohleteer-Cracken abgeleitet waren. Es ermöglichte die Verbesserung der Ausbeuten an Benzinprodukten, die zunehmend als Kraftstoffe verlangt wurden. Trotz früherer Versuche, AlCl_3 als Homogenkatalysator beim Erdölcracken anzuwenden, betrachtet man die Einführung des Houdry-Prozesses in den 1930er Jahren als den Beginn des katalytischen Crackens von Öl. Bei der Testung von Proben der Firma Filtrol (die sich zu jener Zeit auf die Entfärbung von Schmieröl spezialisiert hatte) entdeckte Houdry als erster die herausragenden Eigenschaften der säuregelagerten Tone als feste Crackkatalysatoren, die die Ausbeute und Qualität der Benzinproduktfraktion aus der Ölverarbeitung steigerten. 1936 erneuerte Socony-Vacuum eine thermische Crackeinheit in Paulsboro (New Jersey, USA) zur Verwendung des Houdry-Prozesses. Diese Anlage könnte man als erste kommerzielle katalytische Ölcrackeinheit bezeichnen. Seitdem ist dieser Prozess eine Nische für bemerkenswerte Neuerungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse und der Reaktortechnologie, die Auswirkungen

auch auf die Entwicklung einer Reihe anderer katalytischer Prozesse hatte.

Crackkatalysatoren haben sich seit der ersten Umsetzung des Houdry-Prozesses drastisch weiterentwickelt. Kurz nach der ersten Anwendung von säuregelagerten Tonen als feste Katalysatoren wurden synthetische amorphe Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Katalysatoren entwickelt, um zusätzliche Kontrolle über strukturelle und katalytische Eigenschaften zu erhalten.^[71] Anfangs wurden die Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Materialien mit einem Aluminiumoxidegehalt von bis zu 15 Gew.-% hergestellt. Später, in der Mitte der 1950er Jahre, führte American Cyanamid Materialien mit höherem Aluminiumoxidegehalt von bis zu 25 Gew.-% ein. Diese Materialien haben größere Poren und zeigen eine höhere massenspezifische katalytische Aktivität als ihre Pendants mit niedrigerem Al-Gehalt. Das Aufkommen der Wirbelschichtreaktoren in den 1950er Jahren erforderte Katalysatoren in Form abriebresistenter Mikrokugeln. Dies führte zu Sprühgetrocknungstechniken, die angewendet wurden, um Katalysatoren auf Basis von Siliciumdioxid-Aluminiumdioxid als aktive Hauptkomponente zusammen mit einer Tommatrix (üblicherweise Kaolin) und Bindemittelzusätzen herzustellen.

Der revolutionärste Fortschritt beim katalytischen Cracken und ein wichtiger Meilenstein in der Geschichte der Katalyse war die Einführung des ersten Zeolithkatalysators durch Mobil in den frühen 1960er Jahren. Der anfangs ausgewählte Zeolith X wurde kurz danach durch Zeolith Y ersetzt, der bis heute als aktive Hauptkomponente für Crackkatalysatoren unerreicht ist. Arbeiten von Rosinski und Plank bei Mobil^[72] waren maßgeblich für die Einführung der Seltenerd-ausgetauschten Zeolithe, die die katalytische Aktivität und die Stabilität der Zeolithkomponente unter Dampfbehandlungsbedingungen während der Katalysatorregenerierung verbessern. Nur vier Jahre nach dem Erscheinen des ersten Zeolith-basierten FCC-Katalysators auf dem Markt wurden sie bereits von 85 % der vorhandenen Einheiten genutzt, eine bemerkenswert schnelle Anpassung für eine traditionell eher vorsichtige Industrie.

In den frühen 1980er Jahren war die FCC-Technologie weit verbreitet, und der Katalysatormarkt hatte ein Finanzvolumen von über 130 Millionen Dollar pro Jahr. Dominiert wurde der Markt von Anbietern wie Grace, Filtrol und En-

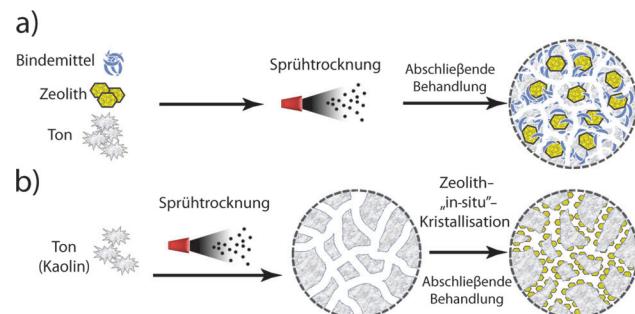


Abbildung 9. Illustrative Schemata für eine allgemeine Syntheseroute zur Herstellung industrieller FCC-Katalysatoren. A) Sprühgetrocknete Konformation von Mehrkomponenten-FCC-Partikeln; B) der Engelhard-Ansatz für In-situ-Zeolithkristallisation.

gelhard. Katalysatorherstellungsverfahren von Grace und Filtrol nutzten die Sprühtrocknung einer Suspension, die ex ante kristallisierten und Seltenerd-ausgetauschten Zeolith, behandelten Ton und Bindemittelzusatz enthielt (Abbildung 9). Die resultierenden Mikrokugeln wurden abschließenden thermischen Behandlungen unterzogen, um ihre mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Die Synthese-strategie von Engelhard unterschied sich davon grundsätzlich. Kaolin-Ton wurde zunächst sprühgetrocknet und anschließend kalziniert, um mechanisch robuste und poröse Kaolin-mikrokugeln zu erhalten. In einem Folgeschritt wurden Silicium- und Aluminiumzusätze zugeführt, und der Zeolith wurde hydrothermal in situ auf den Porenwänden der Ton-partikel kristallisiert (Abbildung 9). Ionenaustausch und thermische Behandlungen führten zum fertigen FCC-Katalysator.

Die Entwicklung von festen Katalysatoren mit immer höheren Aktivitäten und verschiedenen Selektivitäten für unterschiedliche Produktpaletten hat im Laufe der Zeit für eine synergetische Evolution des Crackreaktordesigns gesorgt. Wegen der besonders schnellen Desaktivierung des Katalysators in Crackvorgängen wurde die Reaktorkonzeption weitgehend durch die Konkurrenz zwischen Cracken und Verkokungsreaktionen und der Wärmeintegration zwischen diesen endo- und exothermen Reaktionen bestimmt. Der ursprüngliche Houdry-Prozess fand in einem Festbettröhrenreaktor statt, der mit millimetergroßen Katalysatorpellets gefüllt war. Ein Salzschmelzen-Wärmeaustauschsystem übernahm die Wärmeintegration, während eine Schwingrektoreinheit ein Hin- und Herschalten zwischen Betrieb und Katalysatorregeneration innerhalb von Minuten ermöglichte, ein Zeitrahmen, der mit der Desaktivierungsgeschwindigkeit des Tonkatalysators kompatibel war. Die Hauptbedenken gegen dieses Design betrafen die Veränderungen in der effektiven Kontaktzeit während der voranschreitenden Desaktivierung und die uneinheitliche Temperaturverteilung während des regenerativen Verbrennungszyklus. Als Reaktion auf diese Bedenken wurden Schwebebettreaktoren im so genannten Thermoform-Catalytic-Cracking(TCC)-Prozess einführt. Mit dieser Technik konnte eine eher konstante Re-

aktant-Katalysator-Verweildauer erreicht werden. Wie für die vorherige Festbettkonfiguration lag die Größe der Katalysatorpartikel allerdings im Millimeterbereich; dies führte zu Beschränkungen beim Wärme- und Massentransfer während der Kohleverbrennung und begrenzte damit die Regenerations temperatur, vergrößerte den Regenerator und damit das am Katalysator anhaftende Volumen.^[73] Dies war zwar damals nicht so wichtig wie heute, allerdings verringert ein großer Katalysatorbestand insbesondere die Flexibilität des TCC-Prozesses zur Reaktion auf Fluktuationen bei den Rohstoffarten oder Produktmarktszenarien.

Zum Teil mit der Absicht, einen Prozess zu entwickeln, der weder Lizenzgebühren nach sich zog noch die Patente zu den Festbett- und Schwebebett-Houdry-Prozessen verletzte, kam ein Konsortium von amerikanischen Unternehmen auf die Idee, eine Reaktortechnologie zu entwickeln, die mit einem Pulverkatalysator arbeitet.^[71] Das Resultat waren die ersten Wirbelschichtreaktoren, die Mitte der 1940er Jahre eingeführt wurden, Namensgeber des FCC-Prozesses, wie wir ihn heute kennen (Abbildung 10). Dieses Reaktordesign fußt auf sphärischen Katalysatormikropartikeln, üblicherweise mit Größen von 10 bis 150 µm, die beim Kontakt mit dem zugeführten Kohlenwasserstoffgemisch zu fließen beginnen. Die Zirkulationsgeschwindigkeiten des festen Katalysators können gegenüber denen des Schwebebettvorgängers verbessert werden, während die mikrometergroßen Katalysatorpartikel wegen der verbesserten Massen- und Wärme transferkinetik eine schnellere Regeneration erlauben. Außerdem ermöglichen die exzellenten Wärmetransfereigenschaften der festen Wirbelschichten einen nahezu isothermen Betrieb bei höheren Reaktionstemperaturen – und kürzeren Kontaktzeiten – bei gleichzeitigem effizientem Erhitzen der eingespeisten Stoffe durch die Katalysatorpartikel, die den Regenerator verlassen. Folglich begann die FCC-Technologie bald, die bisherigen Verfahren zu ersetzen. Einen zusätzlichen Anschub lieferte die Substitution von amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumdioxid-Katalysatoren durch Zeolithkatalysatoren. Die höhere Aktivität und schnellere Desaktivierung der Zeolithe machten einen Betrieb mit kürzeren Verweilzeiten und einem schnellen Reaktions-/Regenerati-

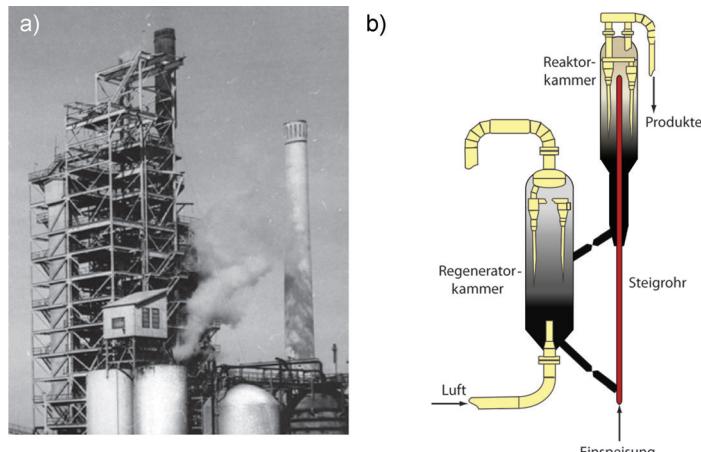


Abbildung 10. a) Photographie einer der ersten FCC-Einheiten, installiert in den USA in den 1940er Jahren. b) Schematische Repräsentation einer modernen Steigleitreaktor-FCC-Einheit.

onszyklus wünschenswert – Merkmale, die ein Wirbelbettreaktor bietet. Ferner führen kontinuierliche Verbesserungen in der Katalysatoraktivität dazu, dass die Crackreaktion schließlich in der Steigleitungs-Übertragungsleitung abgeschlossen wird, die den Regenerator und die Reaktorbehälter miteinander verbindet. Dies ergab wieder neue Ansätze für die Reaktortechnologie, wie das Design der Steigleitungs-Crackwirbelbettreaktoren, in denen die Steigleitung verlängert ist und die ursprüngliche Reaktorkammer nur Wirbelkammern und Stripper-Einheiten beherbergt, durch die der verbrauchte Katalysator in Richtung des Regenerators zirkuliert (Abbildung 10). Mit diesem neuen Design, das in modernen FCC-Einrichtungen in großem Umfang eingesetzt wird, sind Kontaktzeiten < 5 s üblich, d.h. Größenordnungen kürzer als mit den ursprünglichen Festbettreaktorkonfigurationen. Dies ist ein weiteres Beispiel für die Katalysator-Reaktor-Koevolution, die notwendig ist, um industrielle Katalyseprozesse zu entwickeln und zu optimieren.

Gegenwärtig ist der FCC-Prozess eine ausgereifte Technologie, auch wenn zu unterschiedlichen technischen Aspekten immer noch kontinuierliche Innovationen zu finden sind, überwiegend angetrieben durch die Weiterentwicklung von Modellierungs- und Simulationsmöglichkeiten. Zudem erfordert die Anpassung an die Weiterentwicklung bei Ausgangsstoffen und Produkten weitere Forschung auf dem Gebiet der Reaktionstechnik, um Katalysatorinnovationen zu begleiten. Ein Paradebeispiel sind leichte Olefine, insbesondere Propylen, deren Bedarf als petrochemische Rohstoffe heutzutage ständig steigt. Dies führte zu einer wachsenden Zahl an Raffinerien, die darauf abzielen, mit ihren FCC-Einheiten höhere kurzkettige Olefinprodukte zu produzieren, um die Erträge zu maximieren. Während Katalysatorhersteller neue Formulierungen für hohe Propylenausbeuten anbieten, die z.B. höhere Konzentrationen olefinbildender Kokatalysatoren (wie den Zeolith ZSM-5) enthalten, erfordern höhere Ausbeuten an C₄-Schnitt auch neue Designs (oder Veränderungen) an mehreren Untereinheiten des FCC-Reaktors, um die höhere Propylenausbeute zu erzielen.^[74] Zusätzlich zum Neudesign des Reaktors könnten auch nachgelagerte Einheiten Anpassungen erfordern, um mit den höheren Flussraten leichter Olefinprodukte zurechtzukommen und damit den Gesamtprozess zu unterstützen.

Die Adaptionen des FCC-Prozesses, die durch die Veränderungen der Rohstoffverfügbarkeit und Produktmärkte angetrieben werden, bieten zugleich Motivation für Forschungen auf dem Gebiet der Katalysatorenentwicklung. 2011 belief sich das Marktvolumen der FCC-Katalysatoren auf ca. 32 % des Raffineriesektors und ca. 10 % des gesamten Katalysatormarktes, mit jährlichen Einnahmen von ungefähr zwei Milliarden Dollar und einer prognostizierten Wachstumsrate von ca. 3 % in diesem Jahrzehnt.^[75] Durch den Erwerb der Engelhard Corporation im Jahr 2006 wurde die BASF einer der drei Hauptanbieter für FCC-Katalysatoren weltweit. Gegenwärtig bemüht sich die BASF, ihre Position im strategischen FCC-Sektor zu stärken und neue Katalysatortechnologien einzuführen. Illustrativ für diese Aktivitäten sind der Aufbau eines FCC-Erprobungs- und Forschungslaboratoriums bei der hte Aktiengesellschaft und die strategische Allianz mit Shell 2013, um FCC-Katalysatoren für die glo-

balen Raffinerietätigkeiten der englisch-niederländischen Ölgesellschaft zu liefern.^[76]

Wichtige Sparten der Katalysatorenentwicklung zielen auf das Design neuer Katalysatoren ab, die in der Lage sind, die Ausbeute an Propylen zu maximieren, oder als Antwort auf die Instabilität des Seltenerdmarktes einen niedrigeren Lanthanoidgehalt aufweisen.^[77] Zusätzlich widmen sich Forscher der Entwicklung neuer Strategien zur Kontrolle über die sekundäre Mesoporosität in der aktiven Zeolithphase, wodurch eine effizientere Verarbeitung von schwereren Rohstoffen möglich wird. Diese Ansätze beschränken sich nicht nur auf die Dampfbehandlung und auf Demetallierungsstrategien, die intuitiv besser für die großtechnische Produktion geeignet sind. Kürzlich berichteten Forscher von Rive Technology, einem Spin-off-Unternehmen des Massachusetts Institute of Technology (USA), in Zusammenarbeit mit Grace über die Maßstabsvergrößerung einer Katalysatorherstellung auf Basis von mesoporösem Zeolith Y, das durch eine Synthese erhalten wird.^[78] Ein weiteres wichtiges Ziel der aktuellen Forschung und Entwicklung besteht darin, eine bessere Kontrolle über die räumliche Verteilung der unterschiedlichen Katalysatorkomponenten innerhalb der Katalysatormikrokugeln zu erreichen. Albemarle, ein weiterer FCC-Katalysatoranbieter, entwickelt derzeit in Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe von Weckhuysen von der Universität Utrecht Strategien, die auf (korrelierenden) mikrospektroskopischen Methoden basieren, um die räumliche Verteilung der unterschiedlichen Katalysatorkomponenten, aber auch die bevorzugten Giftablagerungsorte innerhalb der FCC-Partikel zu visualisieren.^[79] Ähnlich gelagert ist eine der neuesten Innovationen aus dem FCC-Katalysator-Portfolio der BASF, die so genannten Multi-Stage-Reaktionskatalysatoren (MSRCs). Dieses Verfahren soll in der Lage sein, verschiedene Funktionalitäten innerhalb der Katalysatorpartikel räumlich kontrolliert einzuführen. Solch eine Katalysatorenfertigung kann es ermöglichen, die Reihenfolge der aufeinanderfolgenden Crackreaktionen zu steuern, oder in einem effektiveren Schutz der aktiven Komponente vor Metallvergiftung resultieren.^[80]

6. Direkte Epoxidierung von Propylen mit Wasserstoffperoxid

Nahezu sämtliches für chemische Zwecke produzierte Propylen wird als Zwischenprodukt in anderen chemischen Herstellungsprozessen verbraucht. Propylenoxid (PO), das man durch die Epoxidierung von Propylen erhält, ist eine der meistgefragten organischen Chemikalien mit einer weltweiten Marktkapazität über 7 Mt pro Jahr. PO ist eine reaktive und vielseitige Verbindung, die als Ausgangsstoff für die Produktion von Polyether-Polyolen für Urethane, Propylen-glycol und Glycolether dient, die ihrerseits als Startmaterialien für die Produktion einer weiteren Reihe von Chemikalien und Polymeren fungieren.

Die Epoxidierung von Propylen zu Propylenoxid wird im großtechnischen Maßstab bereits seit mehr als hundert Jahren durchgeführt, und die historische Entwicklung dieses Prozesses bietet ein weiteres prototypisches Beispiel dafür, wie

Fortschritte in der heterogenen Katalyse zur Verbesserung der Effektivität beigetragen haben und somit die Umweltbelastung durch die chemische Industrie reduziert haben.^[81] Der erste Industrieprozess zur Propylenepoxidierung, der heute noch verwendet wird, basiert auf der nichtkatalytischen Dehydrochlorierung von Chlorhydrinen in flüssiger Phase. Ein großes Problem bei dieser Methode ist die Koproduktion von großen Mengen an Chlorsalzläcken, deren Entsorgung sehr aufwendig ist. In den frühen 1970er Jahren wurden neue chemische Prozesse auf Basis von Sauerstoff als Oxidationsmittel und organischen Hydroperoxiden als intermediären Sauerstoffträgern großtechnisch eingesetzt. In diesen Prozessen werden zunächst in einem ersten Schritt organische Hydroperoxide durch partielle Oxidation von z.B. Isobuten oder Ethylbenzol synthetisiert und danach als Propylenepoxidierungsreagentien entweder mit löslichen Metallkomplexen oder mit festen Katalysatoren eingesetzt. Trotz der katalytischen Natur des zweiten Schrittes erhält man als Nebenprodukte stöchiometrische Mengen von *tert*-Butylalkohol oder 1-Phenylethanol, wobei letzterer anschließend zu Styrol dehydratisiert wird. Zur Eliminierung von Nebenprodukten hat Sumitomo zu Beginn dieses Jahrtausends einen Prozess entwickelt, der auf demselben Konzept beruht, allerdings mit Cumolhydroperoxid als Zwischenstufe. In diesem Prozess ist das Nebenprodukt der Propylenepoxidierung Cumylalkohol, der gut dehydratisiert, wieder zu Cumol hydriert werden und anschließend dem Prozess wieder beigefügt werden kann. PO entsteht als einziges Produkt, wobei nur geringe Verluste von Cumol kompensiert werden müssen.

Feste Katalysatoren für den Propylenepoxidierungsschritt in Prozessen, die auf organischen Hydroperoxiden basieren, bestehen üblicherweise aus amorphen, mesoporösen Titanosilicaten.^[82] Die Oberfläche dieser Katalysatoren ist im Allgemeinen durch Silylierung passiviert, um eine hydrophobe Umgebung in der Nähe der aktiven Ti-Positionen zu schaffen.

Dies verbessert die Selektivität bezüglich PO, indem dessen schnelle Desorption begünstigt wird, und verhindert Nebenreaktionen, besonders die Ringöffnung zu Propylenglycol, die an den sauren Oberflächenpositionen katalysiert werden kann.

Trotz der jahrzehntelangen, erfolgreichen Nutzung organischer Hydroperoxyde ist der direkte Einsatz von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Epoxidierungsreagens sowohl unter wirtschaftlichen als auch unter ökologischen Gesichtspunkten äußerst wünschenswert. In den letzten Jahren wurden großtechnische Prozesse für die direkte Epoxidierung von Propylen mit H_2O_2 (als HPPO-Prozesse bezeichnet) dank bemerkenswerter Durchbrüche in der heterogenen Katalyse verwirklicht, unterstützt von Reaktortechnologie und Prozesskonzeption.

In den frühen 1980er Jahren berichteten Forscher von Eni über die Synthese von Titansilicalit-1 (TS-1),^[83] einem kristallinen Titanosilicat mit einer Zeolithstruktur vom MFI-Typ. TS-1 erwies sich als effizienter Feststoffkatalysator für die Epoxidierung von Propylen mit H_2O_2 , das die Reaktion in flüssigem Medium bei milden Temperaturen ($< 60^\circ C$) ermöglicht, wobei prinzipiell nur Wasser als Nebenprodukt auftritt (Abbildung 11). Diese Entdeckung lieferte einen wichtigen Anreiz für die Entwicklung eines kommerziellen HPPO-Prozesses. Wegen der Besonderheiten gegenüber herkömmlichen Epoxidierungstechnologien wegen des neuartigen Zeolithkatalysators und des Gebrauchs von H_2O_2 als Oxidationsmittel waren signifikante, parallele Forschungs- und Entwicklungsarbeiten am Katalysator, der Reaktortechnologie und der Verfahrenstechnik notwendig, um die bahnbrechende Entdeckung der Eni-Forscher in großtechnische chemische Prozesse umzusetzen.

TS-1 ist aus SiO_4^- und TiO_4^- -Tetraedern zusammensetzt, die ein dreidimensionales mikroporöses System mit geraden Kanälen ($0.53 \text{ \AA} \times 0.56 \text{ \AA}$) bilden, die sich mit sinusförmigen

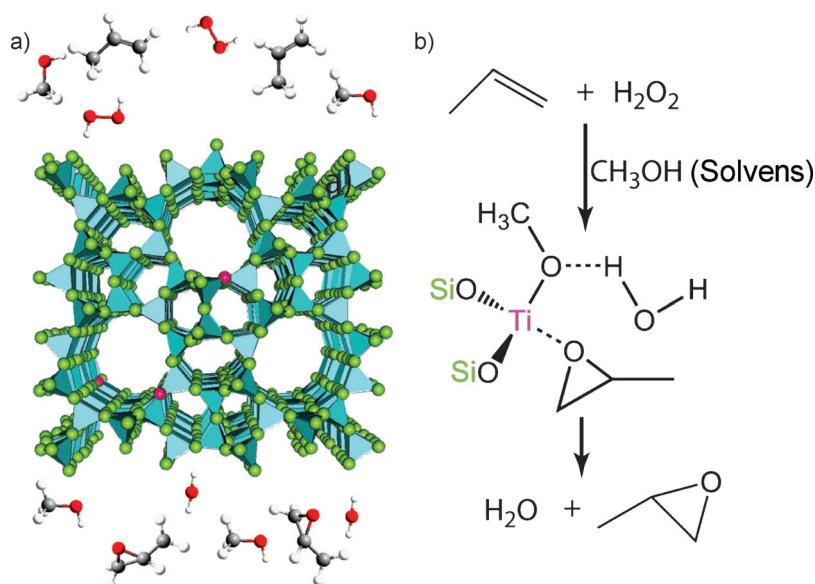


Abbildung 11. a) Strukturmodell des Propylenepoxidierungskatalysators TS-1, adaptiert mit Genehmigung von Geoffrey Price.^[84] b) Schematische Repräsentation eines postulierten Reaktionsmechanismus an Ti-Gerüstatomen, adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [97].

Kanälen ($0.51 \text{ \AA} \times 0.55 \text{ \AA}$) schneiden.^[85] Selbst wenn der tatsächliche Reaktionsmechanismus noch diskutiert wird, besteht doch ein genereller Konsens, dass die Epoxidierungsfunktionalität den tetraedrisch koordinierten Ti^{IV} -Atomen im Zeolithgerüst zu verdanken ist (Abbildung 11). Unter Standardsynthesebedingungen ist der maximale Ti-Gehalt im Gerüst auf zwei bis drei Ti-Atome pro Elementarzelle begrenzt, während sich ein etwaiger Überschuss an Ti als zusätzliche Gerüstspezies TiO_x und als TiO_2 -Niederschlag absetzt, Spezies, die als nachteilig für die katalytische Leistung galten. Zusätzlich schafft das vollständig koordinierte Gerüst des Zeoliths eine eingeschränkte, hydrophobe Umgebung in der Nachbarschaft der aktiven Zentren, die (in Analogie zur Oberflächensilylierung in amorphen, mesoporösen Feststoffkatalysatoren für konventionelle Epoxidierungsprozesse) eine zentrale Rolle bei der Verbesserung der PO-Selektivität spielt.^[85] Demgegenüber sind Defekte des Zeolithgerüsts unerwünscht, da ihr leicht saurer Charakter Nebenreaktionen fördert, die die PO-Ausbeute verringern und zur Katalyse-Desaktivierung beitragen. Wegen der Wahrscheinlichkeit von Diffusionslimitierungen bei der Flüssigphasenkatalyse gelten auch die Zeolithkristallgröße und/oder das Vorhandensein sekundärer Mikroporosität seit langem als katalytisch relevante Strukturmerkmale. Solch eine multivariable Landschaft veranlasste umfassende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, um die Struktur von TS-1-Katalysatoren für die Propylenepoxidierung zu optimieren und die Syntheseprozeduren kompatibel mit einer großtechnischen Produktion zu machen.

Die Standardsyntheseprozess für TS-1 umfasst die Hydrothermalbehandlung der vorhydrolysierten Ti- und Si-Vorstufe in der Gegenwart von Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH) als strukturbestimmendem Partner. Obwohl Si- und Ti-Alkoxide ideale Vorstufen in einer solchen Sol-Gel-Syntheseroute sind, hat man sich darauf fokussiert, sie durch alternative, billigere Verbindungen wie TiOCl_3 oder sogar Rutil (für Ti) und pyrogenes oder kolloidales SiO_2 (für Si) zu ersetzen.^[86] Aus denselben Gründen haben Forscher bei Evonik eine Syntheseroute entwickelt, die auf Spraypyrolyse von flüchtigen TiCl_4 - und SiCl_4 -Vorstufen basiert, gefolgt von einer Hydrothermalbehandlung der resultierenden Mischoxide in Gegenwart von TPAOH.^[87] Wie für die Kristallisation anderer Zeolithe, die Heteroatome in Gitterpositionen einbauen, ist die Abwesenheit von Alkalimetallkationen im Synthesegel essenziell.^[86] Dies ist auch ein Problem für die großtechnische Produktion von TS-1 wegen der hohen Kosten Alkalimetall-freier TPAOH-Lösungen. Ein alternativer Ansatz wurde von der Gruppe um Müller bei der BASF entwickelt.^[88] Hierbei wird Tetrapropylammoniumbromid (TPABr) als strukturbestimmender Partner verwendet, das man Alkalimetall-frei preiswerter beziehen kann als TPAOH. In diesem Fall benötigt das Synthesegel signifikante Mengen von NH_4OH als Base.

Um die Zugänglichkeit zu den Titanpositionen im Gerüst zu verbessern, sind Synthesemethoden entwickelt worden, die die Zeolithkristallgröße bis hin zum Sub- μm -Bereich minimieren. Die Gruppe von Tatsumi (Tokio) erzielte z. B. TS-1-Nanokristalle durch Steuern der Kristallisationskinetik;^[89] Serrano et al.^[90] nutzten Silanisierung von Zeolithkeimen, um

das Kristallwachstum zu begrenzen. Forscher bei der BASF haben die Anwendung kugelförmiger Polyacrylatdispersionen patentiert, um einheitliche TS-1-Nanokristalle zu erhalten;^[91] Ryoo und Mitarbeiter^[92] synthetisierten TS-1-Nanoblätter durch ein moduliertes, strukturdirezierendes Agens mit langen Alkylketten. Wege, um Mesoporosität entweder durch Template oder Demetallierung einzuführen, sind ebenfalls publiziert worden.^[86] Man ging aber davon aus, dass die ultimative katalytische Leistungsfähigkeit für die Propylenepoxidierung aus dem Zusammenspiel zwischen Zugänglichkeit der aktiven Ti-Gerüstpositionen und der Hydrophobie der Zeolithe resultieren sollte, wobei die Hydrophobie in unerwünschter Weise bei der Abnahme der Kristallgröße oder dem Auftreten von Mesoporosität anwächst, da diese Vorgänge üblicherweise zu einer höheren Dichte der Gitterfehler und der Oberflächensilanolgruppen führen. Für die industrielle Anwendung muss die aktive Komponente von TS-1 in die makroskopischen Körper überführt werden, inklusive eines Bindemittels. Acidität im Bindematerial sollte vermieden werden, um säurekatalysierte Sekundärreaktionen zu verhindern, die wiederum die PO-Selektivität verringern.^[93]

Auf dem Weg zum industriellen Einsatz sind Katalysatorentwicklung sowie Reaktions- und Verfahrenstechnik Hand in Hand gegangen. 2002 baute EniChem (heute Polimeri Europa) eine Prototypanlage in Italien, um die Anwendung von TS-1-Katalysatoren in einem möglichen kommerziellen Prozess zu testen. Bald danach initiierten Evonik (früher Degussa) zusammen mit dem Maschinenbauunternehmen Uhde sowie Dow Chemicals und die BASF zunächst unabhängig voneinander und nach 2003 in einem Gemeinschaftsprojekt Forschungs- und Entwicklungsprogramme für die Konzeption und Umsetzung eines industriellen HPPO-Prozesses. Von der Katalysatorstruktur und -funktionalität bis hin zur Natur des Oxidationsmittels wurden bei dem neuen Prozess signifikante Veränderungen gegenüber den vorhandenen Verfahren eingeführt, die während der Prozesskonzeption sorgfältig berücksichtigt werden mussten. Die Wahl des Lösungsmittels und die Optimierung des Verhältnisses von Lösungsmittel zu Reaktanten bei der Materialzufuhr erwiesen sich als essenziell, um einen Betrieb in einer einzelnen flüssigen Phase zu erreichen und die Segregation von hydrophobem Propylen und hydrophilem H_2O_2 zu vermeiden.^[94]

Die Propylenepoxidierung ist eine bemerkenswert exotherme Reaktion ($\Delta H_r^0 \approx -213 \text{ kJ mol}^{-1}$). Folglich ist beim Reaktordesign der Wärmetransfer von äußerster Wichtigkeit. Dies ist zwar ein allgemeines Merkmal aller Epoxidierungsprozesse, jedoch beim HPPO-Prozess besonders ausgeprägt. Anders als organische Hydroperoxide, die als Oxidationsmittel in klassischen PO-Herstellungsprozessen verwendet werden und thermisch relativ stabil sind (sie werden durch partielle Oxidationsreaktionen bei Temperaturen zwischen 150 und 200°C synthetisiert^[81]) zersetzt sich H_2O_2 bereits leicht bei moderaten Temperaturen. Die effektive Aktivierungsenergie für die Zersetzung von H_2O_2 auf $(\text{Ti})\text{SiO}_2$ -Oxid (ca. 40 kJ mol^{-1} ^[95]) ist höher als die für die Propylenepoxidierung (ca. 26 kJ mol^{-1} ^[96]). Dies lässt darauf schließen, dass ein Anstieg der Reaktionstemperatur die unerwünschte Zersetzung des Reaktanten begünstigt. Zusätzlich fördern

höhere Temperaturen die Ringöffnung, die sich negativ auf die PO-Selektivität auswirkt. Die Reaktion wird deshalb bei milden Temperaturen (Berichten zufolge $< 60\text{--}80^\circ\text{C}$) durchgeführt, wobei es entscheidend ist, einen Temperaturanstieg im Reaktor und besonders die Entstehung von Hotspots zu verhindern.^[97]

Diese Überlegungen erforderten eine spezielle Reaktorkonzeption und Reaktortechnologie für den HPPO-Prozess. Während Rührkesselreaktoren in dem Stadium der Katalysatorenentwicklung und der Optimierung der Reaktionsbedingungen eingesetzt wurden, werden Festbett-, Rieselbett- oder Wärmeaustauschreaktorkonfigurationen für den großtechnischen, kontinuierlichen Betrieb bevorzugt. Bei der Nutzung ummantelter Multiröhrenreaktoren, wie sie oft für die Propylenepoxidierung mit organischen Hydroperoxiden beschrieben wurden, fanden Forscher der Degussa heraus, dass man eine adäquate Verdünnung des TS-1-Katalysators mit inertem Material braucht, um die Bildung von Hotspots während des Betriebes zu vermeiden.^[98] Nach ähnlichen Vorgaben haben Dow und BASF zusammen mehrere Reaktorkonfigurationen, unter Integration von Reaktionen mit Plattenwärmeaustauschern, entwickelt, um isothermen Betrieb während des HPPO-Prozesses zu erreichen.^[99] Mit demselben Ziel des verbesserten Wärmetransfers haben Forscher der BASF Prozeduren für die direkte Kristallisation des TS-1-Zeolithkatalysators auf der Oberfläche von thermisch leitfähigen Metallnetzen patentiert.^[100] Unter Verwendung eines zweistufigen Reaktorkonzeptes mit zwischengelagertem Wärmeaustausch und PO-Trennschritten (Abbildung 12) zeigt der von Dow und BASF gemeinsam entwickelte HPPO-Prozess eine nahezu quantitative H_2O_2 -Umwandlung mit einer PO-Selektivität $> 94\%$.^[94] Es sollte bemerkt werden, dass die obigen Diskussionen über Katalysatoren und Reaktordesign auf wissenschaftlichen Publikationen und Patentliteratur beruhen, während sich der abschließende Kommerzialisierungsprozess und betriebsinterne Katalysatoren von dem unterscheiden können, was öffentlich bekannt ist.

Die mikroporöse Struktur des TS-1-Katalysators sollte eher zur Desaktivierung neigen als der mesoporöse $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2$ -Katalysator, der in konventionellen Prozessen zur PO-Produktion verwendet wird.^[101] Nebenreaktionen wie die Hydrolyse von PO können in der Bildung von Polyglycoolen oder 2-Methoxypropanol resultieren. Nebenreaktionen des Lösungsmittels Methanol können auch Methylformiat bilden. Einige dieser Produkte verbleiben wahrscheinlich in den Zeolithkanälen und führen zu Blockierung von Poren und zur Katalysatordesaktivierung. Deshalb müssen im Zusammenhang mit der Reaktorkonzeption geeignete Regenerierungsprozesse entwickelt werden. In diesem Zusammenhang berichtet Evonik, dass Rückflussbetrieb mit H_2O_2 die vollständige Wiederherstellung der ursprünglichen katalytischen Aktivität ermöglicht.^[102] Alternativ wurden von der BASF Patente eingereicht, die die kontrollierte Oxidation organischer Reste im Strom von verdünntem Sauerstoff oder alternativen Oxidationsmitteln wie O_3 oder Stickoxiden beschreiben.^[103]

Jahrelange Fortschritte in Katalysatorenentwicklung, Reaktortechnologie und Verfahrenstechnik haben den HPPO-

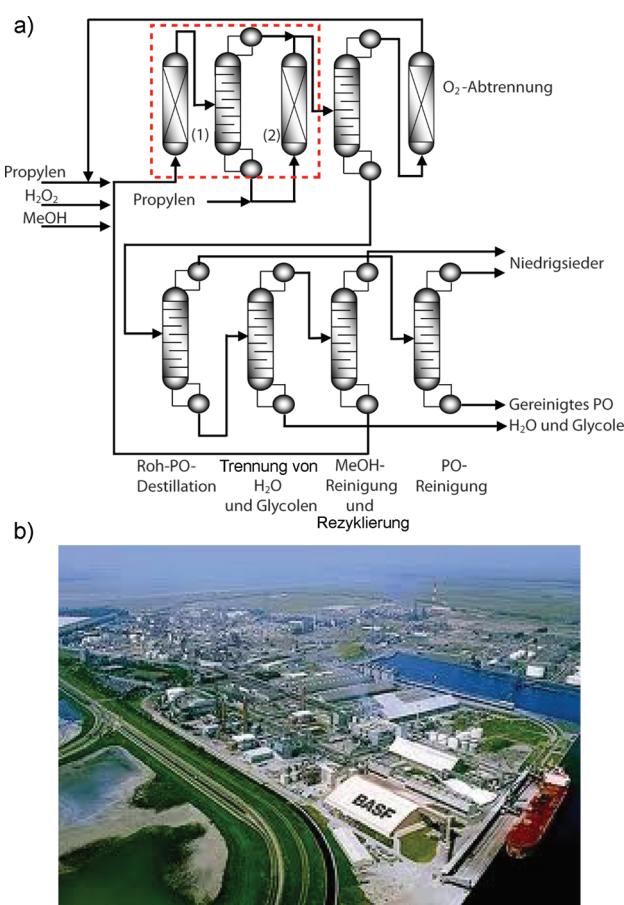


Abbildung 12. a) Flussdiagramm des von Dow und BASF entwickelten HPPO-Prozesses, adaptiert aus Lit. [94]. Der Zwei-Reaktoren-Kern des Prozesses ist rot umrandet. b) Blick auf den BASF-Komplex in Antwerpen (Belgien).

Prozess zu einem großtechnischen Prozess gemacht. Seit 2008 hat das koreanische Unternehmen SKC über 100 Mt PO pro Jahr in Ulsan (Südkorea) unter Verwendung der von Degussa-Evonik und von Uhde entwickelten HPPO-Technologie produziert. Kurz danach haben Dow und die BASF eine HPPO-Anlage in Antwerpen (Belgien) eröffnet. Diese Anlage enthält eine großtechnische Einheit mit einer Produktion von 230 kt H_2O_2 pro Jahr unter Verwendung von Solvays Anthrachinon-Prozess bei einer nominalen PO-Kapazität von 300 Mt pro Jahr.^[94] 2011 wurde eine noch größere Anlage, die mit derselben Technologie arbeitet, in Map Ta Phut (Thailand) in Betrieb genommen. Eine weitere HPPO-Anlage ist gegenwärtig in Jubail Industrial City (Saudi-Arabien) im Bau.

Verglichen mit klassischen HPPO-Prozessen vermeiden moderne Technologien die Notwendigkeit, Nebenprodukte zu verarbeiten, und vereinfachen die Trennung und Produktreinigungsschritte wegen der hohen Selektivität des Reaktionsschrittes, wodurch die Anforderungen an die Ausrüstung gesenkt und geringere Kapitalinvestitionen erforderlich werden. Die Abwassermenge wird um 70–80 % verringert,^[94] was weiter dazu beiträgt, die Betriebsgröße/-fläche und die Kapitalkosten zu reduzieren. Außerdem eliminiert die Produktion von Wasser als einzigm Nebenprodukt den Bedarf an zusätzlichen stabilen Märkten zur Kommerzialisierung

anderer Nebenprodukte. Gegenwärtig werden über 1 Million Propylenoxid pro Jahr mit der HPPO-Technologie hergestellt, und man erwartet, dass dieser Prozess in den kommenden Jahren einen weiter wachsenden Anteil an der weltweiten PO-Produktion haben wird, und zwar auf Kosten derjenigen Technologien, die zu Nebenprodukten führen, insbesondere des klassischen Chlorhydrin-basierten Prozesses (Abbildung 13).

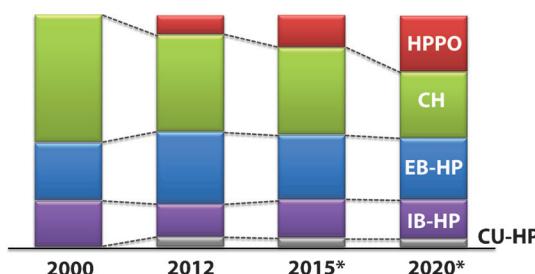


Abbildung 13. Vorausgesagte Entwicklung der relativen weltweiten Kapazität der bekannten Propylenepoxidierungsprozesse. *: extrapolierte Werte. HPPO: direkte Epoxidierung von Propylen mit Wasserstoffperoxid; CH: Chlorhydrin-basierter Prozess; EB-HP: Ethylbenzolhydroperoxidprozess; IB-HP: Isobutenhydroperoxidprozess; CU-HP: Cumolhydroperoxidprozess. Adaptiert aus Lit. [104].

Ein sehr begehrtes Ziel außerhalb der HPPO-Technologie bleibt die Entwicklung effizienterer Propylenepoxidierungsprozesse, die entweder auf einer (In-situ-)Synthese von H_2O_2 aus H_2 und O_2 mit anschließender Propylenepoxidierung beruhen oder auf der direkten Epoxidierung von Propylen mit O_2 (in Analogie zum vorhandenen Prozess für Ethylen) aufbauen. Derzeit gibt es signifikante Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in dieser Richtung. Dabei sind Neuerungen auf dem Gebiet der festen Katalysatoren (z. B. basierend auf der fortgeschrittenen Kontrolle über die Größe von Metallclustern im Sub-nm-Bereich^[105] oder über die nanoskalige räumliche Aufteilung verschiedener katalytischer Funktionalitäten^[106]) zwar kontinuierliche, bescheidene Schritte nach vorne, sie reichen aber noch nicht aus, um kommerzielles Interesse zu rechtfertigen. Für den Fall, dass ein zukünftiger Durchbruch in der heterogenen Katalyse einen solchen Prozess in erreichbare Nähe bringen würde, wird die Reaktortechnologie unzweifelhaft eine entscheidende Rolle bei der kommerziellen Realisierung spielen. Dies schließt die Bereitstellung sicherer Ansätze für Reaktionen wie die direkte Oxidation von H_2 oder Propylen mit O_2 ein.

7. Abschließende Bemerkungen

Großtechnische Industrieprozesse haben niemals nur einen einzigen Ursprung. Sie können verwirklicht werden, weil verschiedene Disziplinen mit vereinten Kräften arbeiten, um zum Erfolg zu kommen. Bei der Entwicklung katalytischer Prozesse sind Katalyseforschung und Reaktionstechnik zwei untrennbare Elemente, die zusammenkommen müssen, bevor ein industrieller Prozess implementiert wird. Oft eröffnet ein neuer Katalysator neue Prozessmöglichkeiten, so wie TS-

1, der die Entwicklung der HPPO-Prozesse startete; die Situation kann aber auch umgekehrt sein. Die katalytischen Hochdruckprozesse der frühen Dekaden des 20. Jahrhunderts waren alle auf die Hochdrucktechnologie, die man für die Ammoniaksynthese entwickelt hatte, angewiesen, und nur wegen der Verfügbarkeit der Werkzeuge und Techniken, um diese Bedingungen handzuhaben, konnten neue Katalysatoren zur kommerziellen Verwertung gebracht werden. Dieses Yin und Yang der katalytischen Prozessentwicklung ist ein integrales und integrierendes Element der chemischen Industrien, wobei Wissenschaft und Technik Hand in Hand gehen, und je früher die Interaktion zwischen den Disziplinen beginnt, umso einfacher wird die Prozessentwicklung in späteren Phasen sein. Forschung und Entwicklung bei der BASF sind ein Paradebeispiel für die Fruchtbarkeit dieses Ansatzes, und was für das Unternehmen 150 Jahre lang vorteilhaft gewesen ist, wird seinen Wert auch in den kommenden Jahrzehnten nicht verlieren.

G.P. dankt für die Finanzierung durch die Alexander von Humboldt-Stiftung und die Europäische Kommission unter dem 7. Rahmenprogramm der EU (PIEF-GA-2013-625167).

Eingegangen am 14. Oktober 2014
Online veröffentlicht am 10. Februar 2015

- [1] a) *Re-Engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification* (Hrsg.: A. Stankiewicz, J. A. Moulijn), Marcel Dekker, New York, **2004**; b) J. Gascon, J. R. van Ommen, J. A. Moulijn, F. Kapteijn, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, DOI: 10.1039/C4CY01406E.
- [2] H. Müller in *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg.: G. Bellussi), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 141–211.
- [3] L. J. Friedmann, S. J. Friedmann, *AIChE Clearwater Convention*, Paper 8.2.7, AIChE Boca Raton, Florida, **2008**. <http://www.aiche-cf.org/Clearwater/2008/Paper2/8.2.7.pdf>.
- [4] C. Winkler, *Dinglers Polytech. J.* **1875**, 218, 128.
- [5] R. Knietsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 4069–4115.
- [6] Deutsches Patent (BASF AG), DE 291 792, **1913**.
- [7] N. Neth, G. Kautz, H.-J. Huster, U. Wagner, *Chem. Ing. Tech.* **1979**, 51, 825.
- [8] A. Christodoulakis, S. Boghosian, *J. Catal.* **2003**, 215, 139–150.
- [9] P. Mars, J. G. H. Maessen, *J. Catal.* **1968**, 10, 1–12.
- [10] S. G. Masters, A. Chrissanthopoulos, K. M. Eriksen, S. Boghosian, R. Fehrman, *J. Catal.* **1997**, 166, 16–24.
- [11] T. R. Felthouse, A. Bino (Mscs. Inc.), WO 2007/035949A2, **2007**.
- [12] http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/contact/contact_catalysts_basf.htm, letzter Zugriff am 1. Oktober 2014.
- [13] <http://www.topsoe.com/products/vk-38-daisy>, letzter Zugriff am 1. Oktober 2014.
- [14] F. Näumann, M. Schulz in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2623–2635.
- [15] P. E. Queneau, *Metall. Trans.* **1977**, 8, 357–369.
- [16] J. Adlkofer, E. Diekmann, E. Winkler, *Sulphur* **1993**, 229, 50–52.
- [17] A. Wingen, N. Anastasievic, A. Hollnagel, D. Werner, F. Schüth, *J. Catal.* **2000**, 193, 248–254.
- [18] a) J. Loskyll, K. Stöwe, W. F. Maier, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, 12, 054101–054109; b) J. Loskyll, K. Stöwe, W. F. Maier, *ACS Comb. Sci.* **2013**, 15, 464–474.

- [19] C. Bosch, *Nobel Lecture, May 21st, 1932, Nobel Lectures, Chemistry 1922–1941*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1966**, S. 197–241.
- [20] F. Haber, R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem.* **1913**, *19*, 53–108.
- [21] F. Haber, G. van Oordt, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1905**, *44*, 341–378.
- [22] R. Schlögl in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2501–2575.
- [23] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004–2008; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2050–2055.
- [24] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524–3535; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578–3590.
- [25] T. Kandemir, M. E. Schuster, A. Senyshyn, M. Behrens, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12723–12726; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12955–12959.
- [26] D. W. Allen, W. H. Yen, *Ammonia Plant Saf.* **1973**, *15*, 96.
- [27] M. Appl, *Ammonia, 2. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg.: G. Bellussi), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 139–225.
- [28] „Poisoning of ammonia synthesis catalysts“: P. E. H. Nielsen in *Ammonia: Catalysis and Manufacture* (Hrsg.: A. Nielsen), Springer, Berlin, **1995**, S. 191–198.
- [29] M. Appl, *Ammonia, 3. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg.: G. Bellussi), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 227–261.
- [30] a) K.-I. Aika, K. Tamaru in *Ammonia: Catalysis and Manufacture* (Hrsg.: A. Nielsen), Springer, Berlin, **1995**, S. 103–148; b) O. Hinrichsen, *Catal. Today* **1999**, *53*, 177–188.
- [31] P. J. Shires, J. R. Cassata, B. G. Mandelik, C. P. van Dijk, US 4479925A, **1984**.
- [32] G. S. Benner, J. R. Le Blanc, J. M. Lee, H. P. Leftin, P. J. Shires, C. P. van Dijk, US 4568532A, **1986**.
- [33] <http://www.kbr.com/Technologies/Process-Technologies/KBR-Advanced-Ammonia-Process/>, letzter Zugriff am 3. Oktober 2014.
- [34] Z. Kowalczyk, J. Sentek, S. Jodzis, R. Diduszko, A. Presz, A. Terzyk, Z. Kucharski, J. Suwalski, *Carbon* **1996**, *34*, 403–409.
- [35] A. K. Rhodes, *Oil Gas J.* **1996**, *94*, 37–41.
- [36] H. Bielawa, O. Hinrichsen, A. Birkner, M. Muhler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1061–1063; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1093–1096.
- [37] S. Dahl, E. Törnqvist, I. Chorkendorff, *J. Catal.* **2000**, *192*, 381–390.
- [38] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S. W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 934–940.
- [39] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, H. Hayashi, T. Kamida, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* **2003**, *301*, 626–629.
- [40] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46.
- [41] A. Mittasch, M. Pier (IG Farben), DE 565 309, **1923**.
- [42] K. Becker, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 1824–1834.
- [43] P. J. A. Tijm, F. J. Waller, D. M. Brown, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 275–282.
- [44] J. M. Kidd, J. T. Gallagher (ICI), UK 1 159 035, **1969**.
- [45] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7324–7327; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7465–7468.
- [46] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B. L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, *336*, 893–897.
- [47] a) J. B. Hansen, P. E. Højlund Nielsen, *Methanol Synthesis Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim,
- [48] S. 2920–2949; b) G. Prieto, J. Zečević, H. Friedrich, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 34–39.
- [49] G. C. Chinchen, P. J. Denney, J. R. Jennings, M. S. Spencer, K. C. Waugh, *Appl. Catal.* **1988**, *36*, 1–65.
- [50] J. D. Grunwaldt, A. M. Molenbroek, N. Y. Topsøe, H. Topsøe, B. S. Clausen, *J. Catal.* **2000**, *194*, 452–460.
- [51] a) M. Behrens, S. Kißner, F. Girgsdies, I. Kasatkin, F. Hermer-schmidt, K. Mette, H. Ruland, M. Muhler, R. Schlögl, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1701–1703; b) G. Prieto, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Catal. Today* **2013**, *215*, 142–151.
- [52] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fielder, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, *Methanol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (Hrsg.: G. Bellussi), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 1–27.
- [53] W. Boll, G. Hochgesand, C. Higman, E. Supp, P. Kalteier, W. D. Müller, M. Kriebel, H. Schlichting, H. Tanz, *Gas Production, 3. Gas Treating. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Hrsg.: G. Bellussi), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 483–539.
- [54] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 3–16.
- [55] S. Vukojević, O. Trapp, J. D. Grunwaldt, C. Kiener, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7978–7981; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8192–8195.
- [56] S. Schimpf, A. Rittermeier, X. N. Zhang, Z. A. Li, M. Spasova, M. W. E. van den Berg, M. Farle, Y. M. Wang, R. A. Fischer, M. Muhler, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 214–222.
- [57] Einer der Autoren, F. Schüth, war Mitgründer der hte AG, die bei Hochdurchsatzexperimenten in der heterogenen Katalyse aktiv ist. Zurzeit gibt es jedoch keine formelle Verbindung mit hte mehr, seitdem die Firma 2013 vollständig von der BASF übernommen wurde.
- [58] C. Baltes, S. Vukojevic, F. Schüth, *J. Catal.* **2008**, *258*, 334–344.
- [59] F. Schüth in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2053–2074.
- [60] A. Holzwarth, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644–2647; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788–2792.
- [61] M. Orschel, J. Klein, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2791–2794; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2961–2965.
- [62] P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 483–488; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 507–512.
- [63] C. Hoffmann, A. Wolf, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2800–2803; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2971–2975.
- [64] C. Hoffmann, H. W. Schmidt, F. Schüth, *J. Catal.* **2001**, *198*, 348–354.
- [65] C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, J. D. Grunwaldt, M. Muhler, F. Schüth, *J. Catal.* **2003**, *216*, 110–119.
- [66] P. Kubanek, O. Busch, S. Thompson, H. W. Schmidt, F. Schüth, *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 420–425.
- [67] T. Johann, A. Brenner, O. Busch, F. Marlow, S. Schunk, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2966–2968; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3096–3100.
- [68] S. A. Schunk, D. Demuth, A. Cross, O. Gerlach, A. Haas, J. Klein, J. M. Newsam, A. Sundermann, W. Stichert, W. Strehlau, U. Vietze, T. Zech in *High-Throughput Screening in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: A. Hagemeyer, P. Strasser, A. F. Volpe), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 19–61.
- [69] O. Trapp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5609–5612; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5706–5710.
- [70] R. Sadeghebeigi, *Catalytic Cracking Handbook*, Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, **2000**.

- [71] A. W. Peters, W. H. Flank, B. H. Davis, *Innovations in Industrial and Engineering Chemistry* (Hrsg.: W. H. Flank, M. A. Abraham, M. A. Matthews), American Chemical Society, Washington, DC, **2008**, S. 103–187.
- [72] C. J. Plank, in *Heterogeneous Catalysis*; (Hrsg.: B. H. Davis, W. P. Hettinger), ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, **1983**, S. 253–271.
- [73] A. A. Avidan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 931–942.
- [74] S. W. Golden, R. Pulley, C. F. Dean, *Oil and Gas Journal* **2004**, Catalyst Report-Edition.
- [75] Amy Motto, Goldman Sachs 2013 Chemical Intensity Day, Global Catalyst Outlook & Trends, <http://phx.corporate-ir.net/External.File?item=UGFyZW50SUQ9MTc2MjgyfENoaWxkSUQ9LTF8VHlwZT0z&t=1>, letzter Zugriff am 8. Oktober 2014.
- [76] BASF's news release, <http://www.bASF.com/group/pressrelease/P-13-167>, letzter Zugriff am 8. Oktober 2014.
- [77] BASF's technical note, http://www.catalysts.bASF.com/p02/USWebInternet/catalysts/en/function/conversions:/publish/content/microsites/catalysts/prods-inds/process-catalysts/BF-9626_US_REAL_Technical_Note.pdf, letzter Zugriff am 8. Oktober 2014.
- [78] J. García-Martínez, K. Li, G. Krishnaiah, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11841–11843.
- [79] a) I. L. C. Buurmans, J. Ruiz-Martínez, W. V. Knowles, D. van der Beek, J. A. Bergwerff, E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 862–867; b) J. Ruiz-Martínez, A. M. Beale, U. Deka, M. G. O'Brien, P. D. Quinn, J. F. W. Mosselmans, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5983–5987; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6099–6103.
- [80] BASF news release, http://www.catalysts.bASF.com/p02/USWebInternet/en_GB/content/microsites/catalysts/news/news101, letzter Zugriff am 8. Oktober 2014.
- [81] A. Forlin, M. Bergamo, J. Lingner in *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications* (Hrsg.: M. G. Clerici, O. A. Kholdeeva), Wiley, Hoboken, **2013**, S. 474–496.
- [82] J. K. F. Buijink, J. J. M. van Vlaanderen, M. Crocker, F. G. M. Niele, *Catal. Today* **2004**, *93*–95, 199–204.
- [83] M. Taramasso, C. Perego, B. Notari (Snamprogetti S.P.A.), US 4410501, **1983**.
- [84] <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite>, letzter Zugriff am 1. Oktober 2014.
- [85] M. C. Clerici in *Metal Oxide Catalysis* (Hrsg.: S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 705–754.
- [86] M. G. Clerici, M. E. Domine, in *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications* (Hrsg.: M. G. Clerici, O. A. Kholdeeva), Wiley, Hoboken, **2013**, S. 21–94.
- [87] K. Schumacher, M. Moerters, H. Mangold, S. Hasenzahl (Evonik-Degussa), US 2010/0209339A1, **2010**.
- [88] U. Müller, W. Steck, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 203–210.
- [89] R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 434–441.
- [90] D. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno, *Chem. Commun.* **2009**, 1407–1409.
- [91] U. Müller, L. Ma, F.-S. Xiao, X. Yang (BASF AG), WO 2006/111584, **2006**.
- [92] K. Na, C. Changbum Jo, J. Kim, W.-S. Ahn, R. Ryoo, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 901–907.
- [93] G. Li, X. Wang, H. Yan, Y. Liu, X. Liu, *Appl. Catal. A* **2002**, *236*, 1–7.
- [94] P. Bassler, H.-G. Göbbel, M. Weidenbach, *Chem. Eng. Trans.* **2010**, *21*, 571–576.
- [95] A. Hiroki, J. A. LaVerne, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3364–3370.
- [96] S. B. Shin, D. Chadwick, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 8125–8134.
- [97] V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. Di Serio, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1168–1178.
- [98] T. Haas, W. Hofen, S. Pilz, G. Thiele, W. Woell (BASF AG, Dow Chemical Co), WO 02/085874A1, **2002**.
- [99] a) G.-P. Schindler, C. Walsdorff, R. Korner, H.-G. Gobbel (BASF AG, Dow Chemical Co), US 2007/004926, **2007**; b) P. Kampe, P. Resch, S. Y. Chin, P. Bassler, U. Mueller, G.-P. Schindler, H.-G. Goebel, J. H. Teles, K. Gumlich, T. Grassler, C. Bartosch, R. Jacubinas, M. Weidenbach (BASF AG, Dow Chemical Co), US 2012/0065413A1, **2012**.
- [100] U. Müller, F. J. Bröcker, G. H. Grosch, H. Pütter, M. Schulz, N. Rieber, W. Harder (BASF AG), US 6106797, **2000**.
- [101] Q. Wang, L. Wang, J. Chen, Y. Wu, Z. Mi, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *273*, 73–80.
- [102] G. Thiele (Degussa AG), US 5675026, **1997**.
- [103] a) G. H. Grosch, U. Müller, A. Walch, N. Rieber, W. Harder (BASF AG), US 2004/0152583A1, **2004**; b) J. H. Teles, A. Rehfinger, P. Bassler, A. Wenzel, N. Rieber, U. Müller, P. Rudolf (BASF AG), US 6958304 B, **2005**.
- [104] F. Schmidt, M. Bernhard, H. Morell, M. Pascaly, *Chim. Oggi* **2014**, *32*, 31–35.
- [105] a) J. Huang, T. Akita, J. Faye, T. Fujitani, T. Takei, T. M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7862–7866; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8002–8006; b) S. Lee, L. M. Molina, M. J. López, J. A. Alonso, B. Hammer, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, M. J. Pellin, S. Vajda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1467–1471; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1495–1499; c) Y. Lei, F. Mahmood, S. Lee, J. Greeley, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, R. J. Meyer, P. C. Redfern, D. Tschner, R. Schlögl, M. J. Pellin, L. A. Curtiss, S. Vajda, *Science* **2010**, *328*, 224–228.
- [106] a) Q. Jin, J. Bao, H. Sakiyama, N. Tsubaki, *Res. Chem. Intermed.* **2011**, *37*, 177–184; b) L. Xu, Y. Ren, H. Wu, Y. Liu, Z. Wang, Y. Zhang, J. Xu, H. Peng, P. Wu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10852–10858.