



POSITIONSPAPIER

Katalytische Oxidationsreaktionen als Schlüsseltechnologie

Deutsche Gesellschaft für Katalyse
German Catalysis Society



VORWORT / MOTIVATION	2
AUSGANGSLAGE	3
SITUATION IN DEUTSCHLAND	4
FORSCHUNGSBEDARF	5
THEMENFELDER	7
Neue Katalysatoren für den Einsatz bei tieferen Temperaturen	7
Neue Konzepte zum Thema Pore-Network-Design für bekannte und neue Katalysatorsysteme	7
Neue Konzepte im Bereich der Autoxidationskatalyse	7
Nutzung alternativer Oxidationsmittel	7
Kopplung von H ₂ O ₂ - oder Peroxid-Direktsynthese mit selektiver Oxidation	7
Neue Ansätze im Bereich des Chlorrecyclings	7
Neue Ansätze im Bereich der analytischen Methoden	8
Gezielte Funktionalisierung einzelner C–H- oder C–C Bindungen in komplexen Molekülen	8
Funktionalisierung bzw. de novo Synthese von funktionalisierten Kohlenwasserstoffen	8
FAZIT	9
LITERATURVERZEICHNIS	11
IMPRESSUM	12

Katalytische Oxidationsreaktionen als Schlüsseltechnologie

Neben dem G7 Gipfel in 2015 im bayerischen Elmau widmet sich mittlerweile sogar der Papst in seiner Schrift „laudato si“ der Verschwendung von Ressourcen sowie der nötigen Abkehr von fossilen Energieträgern (die Decarbonisierung der Energiegewinnung) bis hin zur effizienten und nachhaltigen Nutzung der nicht erneuerbaren, naturgegebenen Schätze, ohne die wir auf lange Frist nicht auskommen werden. Eine bemerkenswerte überpolitische Allianz, deren thematische Wurzeln die Forschung und Entwicklung im Bereich der Chemie und Verfahrenstechnik bereits seit langem beschäftigt. Abgesehen von der nötigen technischen Wende der Energieversorgung (bis in den individual mobilen Sektor hinein) hat die nachhaltige und damit deutlich effizientere Nutzung des Rohstoffpotenzials (organisch wie anorganisch) höchste Priorität. Für den Bereich der Chemie und hier in erster Linie für die Katalyse, als dominierende Querschnittstechnologie, bedeutet dies die intensive Verbesserung der effizienten Aktivierung und Funktionalisierung kleiner Moleküle bis hin zur Derivatisierung komplexer, ggf. bereits funktionalisierter Kohlenwasserstoffe mittels innovativer Methoden zur CH-Aktivierung und somit in vielen Fällen einer selektiv verlaufenden Partialoxidation des Substratmoleküls.

Das vorliegende Positionspapier zum Thema „Katalytische Oxidationen“ wurde von der Kommission der Deutschen Gesellschaft für Katalyse (GeCatS) ausgearbeitet. Es zeigt die industrielle Bedeutung sowie die Breite und Interdisziplinarität dieses Forschungsgebietes auf und stellt die wissenschaftlichen Herausforderungen in den verschiedenen katalytischen Disziplinen dar. Weiterhin analysiert das Positionspapier die Situation dieses Forschungsgebietes in Deutschland, deckt Defizite auf und bietet Lösungsvorschläge an.

Ziel dieses Dokumentes ist es, die Reichweite des Forschungsgebietes der katalytischen Oxidationen und darüber hinaus die Bedeutung effizient ablaufender CH-Aktivierung darzustellen, junge Wissenschaftler für dieses vielseitige Forschungsgebiet zu begeistern und Fördermittelgeber zu überzeugen.

Die GeCatS-Kommission ist eine Gruppe innerhalb der Deutschen Gesellschaft für Katalyse, mit etwa 20 Wissenschaftlern aus Hochschulen, außeruniversitären Forschungseinrichtungen und der Industrie. Sie repräsentieren ein breites Spektrum an Forschungsgebieten in der Katalyse. Die Kommission widmet sich der strategischen Ausrichtung der Katalysatorforschung.

Die Deutsche Gesellschaft für Katalyse wird getragen von



Weitere Informationen finden Sie unter www.gecats.de



AUSGANGSLAGE

Die selektive Oxidation ist eine der wichtigsten chemischen Reaktionsklassen zur Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen und vielen anderen organischen Rohstoffen zu Synthesebausteinen und Funktionsmaterialien. Ca. 20 % aller Prozesse in den Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie basieren auf Oxidationsreaktionen, rund 600 Millionen Tonnen Chemikalien pro Jahr werden mittels Oxidationsreaktionen hergestellt.

Während eine Reihe von Reaktionen mit aktivierten Sauerstoffquellen, wie beispielsweise Oxidationen organischer Substrate mit Ozon oder auch Wasserstoffperoxid, als stöchiometrische Reaktionen durchgeführt werden können, benötigen die meisten Reaktionen mit molekularem Sauerstoff oder alternativen Oxidationsmitteln einen Katalysator. Auch in einigen lange etablierten Prozessen erzielen diese Katalysatoren bei weitem keine hundertprozentige Selektivität zu den gewünschten Zielprodukten, da diese durch ihre höhere Reaktivität an den Katalysatoren in Parallel- oder Folgereaktionen weiter oxidiert werden können. In vielen Fällen sind die gewünschten Reaktionsprodukte weniger stabil als die Edukte, was große Herausforderungen für die Prozessführung bedingt. Insgesamt ergeben sich besonders bei größeren Eduktmolekülen komplexe Reaktionsnetzwerke, deren Optimierung mit

großem Aufwand verbunden ist. Für eine Reihe von Prozessen bedeutet dies, dass die Industrie die Reaktionen oft bei Teilumsätzen der Rohstoffe betreibt und anschließend aufwändige und energieintensive Trennoperationen und Rohstoffrückführung vornehmen muss. Dies ist insbesondere bei Selektivoxidationen mit erheblichem technischen Aufwand verbunden, da damit die Reaktionsvolumina vergrößert werden und die Anwesenheit eines Oxidationsmittels den potentiellen Energiegehalt der Reaktionsmischung steigert, sodass die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen sehr stark intensiviert werden müssen.

Selektivoxidationen benötigen spezielle reaktionstechnische Lösungen, um auf der einen Seite eine hohe Produktausbeute und auf der anderen Seite Betriebssicherheit zu gewährleisten. Häufig sind die Umsetzungen stark exotherm, was auch auf der Reaktorseite spezielle Anforderungen ergibt. In der Regel sind die Gesamtenergiekosten der Prozesse durch die Wärmeintegration gering. Einsparmöglichkeiten bei den Rohstoffen durch höhere Produktselektivitäten stehen zwar in Konkurrenz zum Energiebeitrag der stark exothermen, unerwünschten Reaktionen zu nicht wertschöpfenden Nebenprodukten, wie beispielsweise CO_x , aber Selektivitätssteigerungen ergeben in der Regel große wirtschaftliche Vorteile. Daher unterliegen auch die seit Jahrzehnten etablierten industriellen Oxidationsprozesse einer ständigen Optimierung

und Anpassung an die wirtschaftlichen Randbedingungen – als prominente hochvolumige Beispiele sind hier u.a. die Produktion von Terephthalsäure (homogenkatalytisch), Ethenoxid, Propenoxid sowie Acrylsäure und Acrylnitril, Methacrylsäure und Methacrylnitril, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid zu nennen. Der Reifegrad der industriellen Prozesse ist zum Teil sehr verschieden. Je mehr C-H Bindungen bzw. funktionelle Gruppen die Einsatzstoffe enthalten, umso niedriger sind die erzielten Selektivitäten zu den Zielprodukten. Oxidative Kupplungen mit zwei gleichen oder verschiedenen Molekülen gelingen bislang nur in wenigen Fällen im industriellen Maßstab, wie z.B. der Ammonoxidation oder der Synthese von Vinylacetat. Aber auch bei Prozessen mit über 90 % Selektivität besteht allein wegen ihrer Größe noch erhebliches wirtschaftliches Potenzial. Oft spielen preiswertere Einsatzstoffe als Hoffnungsträger eine Rolle: z.B. Alkane, die als Bestandteil von Erdgas zur Verfügung stehen, als preisgünstige Rohstoffe für Olefine und Oxygenate, können aufgrund fehlender selektiver Katalysatoren und Prozesse heutzutage – mit Ausnahme der Direktoxidation von Butan zu Maleinsäureanhydrid – nicht direkt zu Zwischenprodukten der chemischen Industrie umgesetzt werden, sondern werden in der Regel in mehrstufigen Prozessen mit den entsprechenden Prozesskosten konvertiert.

SITUATION IN DEUTSCHLAND

Trotz der großen industriellen Bedeutung der Oxidationsreaktionen ist dieses Forschungsgebiet in der deutschen Forschungslandschaft unterrepräsentiert. Dies hat zum einen historische Gründe, zum anderen liegen die Gründe in dem hohen zu bewältigenden Gefahrenpotenzial, das auch auf der Laborebene groß ist. Damit verbunden ist ein hoher Investitionsbedarf in eine umfangreiche Laborausstattung, die sowohl den Sicherheitsanforderungen genügt als auch den Bedarf für die Durchführung der vielseitigen parallelen Untersuchungen an den Katalysatoren und Produkten deckt. Da auch die Maßstabsvergrößerung bedingt z.B. durch den Einfluss von Gasphasenreaktionen und Wärmemanagement anspruchsvoll ist, ist auch in diesem Bereich der Aufwand hoch. Durch die zurückgehenden Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet an den Hochschulen hat auch die Industrie weniger Möglichkeiten, neue, hoch qualifizierte Mitarbeiter auf diesem Gebiet zu rekrutieren. Als Folge werden auch in der Industrie die Projekte in diesem Bereich reduziert. Nur ca. 30 Institute und Arbeitsgruppen bearbeiten dieses Gebiet, zum Teil als Randthema. Mehrere Verbundprojekte wie Sonderforschungsbereiche und Forschergruppen, die in den letzten

15 Jahren erfolgreich Grundlagenforschung auf diesem Gebiet betrieben haben, sind ausgelaufen oder wurden aufgrund großer personeller Veränderungen nicht fortgeführt. Beispiele für diese beendeten Projekte sind die Sonderforschungsbereiche 546 „Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten“, 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in heterogenen Katalysatoren“ und 706 „Selektive Oxidation von C-H Bindungen mit molekularem Sauerstoff“. Zurzeit ist die Forschungslandschaft durch eine Reihe von Einzelprojekten und wenigen Verbundvorhaben geprägt. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit lässt sich die folgende Liste von Standorten mit Schwerpunkten zur Oxidationskatalyse erstellen:

Hochschule (Wissenschaftler)

Bochum	Grünert, Kourist, Muhler
Bonn	Glaum
Berlin	Freund, Ressler, Rosowski, Sauer, Scheffler, Schlögl, Schomäcker
Clausthal	Turek
Darmstadt	Hess, Vogel
Düsseldorf	Urlacher
Göttingen	Ackermann
Greifswald	Bornscheuer, Kabisch
Hamburg	Horn
Karlsruhe	Deutschmann, Dittmeyer, Grunwaldt, Kraushaar-Czarnetzki
Leipzig	Gläser, Schmid
München	Bach, Günther, Hess, Hinrichsen, Kühn, Lercher, Reuter, Rieger, Wintterlin
Münster	Glorius
Rostock	Beller, Brückner, Kondratenko
Stuttgart	Klemm

Die aufgeführten Wissenschaftler decken sehr verschiedene Bereiche der Katalyseforschung ab. Das Spektrum erstreckt sich von der Grundlagenforschung in der Oberflächenphysik/-chemie und der theoretischen Chemie, den operando oder zeit/ortsaufgelösten Methoden zur Katalysatorcharakterisierung, der Katalysatorsynthese, der Katalysatorsuchforschung mit Hochdurchsatzmethoden, den kinetischen Untersuchungen und der Modellierung bis zur Reaktionsführung und -optimierung. Einige Arbeitsgruppen beschäftigen sich mit alternativen Ansätzen und untersuchen enzymatische bzw. mikrobielle Methoden. Neben der Abdeckung der verschiedenen

Teilgebiete der Oxidationskatalyse in der deutschen Forschungslandschaft spielt auch die Vernetzung dieser Wissenschaftler, ihre Kooperation untereinander und mit der Industrie eine entscheidende Rolle für die Erreichung von substantiellen Fortschritten bei der Entwicklung neuer industrieller Prozesse. Da das breite Spektrum von Kompetenzen essentiell für erfolgreiche Neuentwicklungen oder Optimierungen etablierter Prozesse ist, sollte bei den anstehenden Nachfolgeberufungen von ausscheidenden Professoren auf eine passende fachliche Ausrichtung der Nachfolger oder den Neuaufbau dieser Kompetenzen an anderen Standorten geachtet werden. Von den aufgeführten Wissenschaftlern wird ca. ein Drittel in den nächsten fünf Jahren in den Ruhestand treten.

Wegen der oben beschriebenen hohen Hürden für den Eintritt in dieses Forschungsgebiet und der scheinbaren Reife dieses Gebietes, die sich aus einer Reihe von etablierten industriellen Prozessen ableiten lässt, arbeiten nur wenige Nachwuchswissenschaftler in diesem Feld, so dass eine Fortführung dieser Forschung auf dem heutigen Niveau sehr gefährdet ist. Daneben hat die wesentlich stärkere Förderung anderer Themen in den letzten Jahren dazu geführt, dass die Attraktivität dieses Themas für Nachwuchswissenschaftler gegenüber den aktuelleren Themen deutlich verloren hat, obwohl seine Bedeutung für die Industrie unverändert ist.

FORSCHUNGSBEDARF

Die Ergebnisse der oben genannten Projekte und verschiedene Übersichtsartikel [1,2] zeigen sehr klar auf, dass die Komplexität der katalytischen Oxidationsreaktionen so hoch ist, dass auch hervorragende Einzelbeiträge zu Teilaspekten nicht zum Durchbruch führen. Vielmehr sind Forschungsansätze mit hoher Interdisziplinarität erforderlich. Durch den immensen volkswirtschaftlichen Nutzen, der aus Verbesserungen und insbesondere Durchbrüchen in diesem Technologiegebiet sowie der Reduzierung der Emission von klimaschädlichen Gasen (CO_x) entsteht, ist ein hoher Aufwand auf der Seite von Forschung und Entwicklung auf alle Fälle gerechtfertigt. Um dem interdisziplinären Anspruch gerecht zu werden, ist es notwendig, eine ganzheitliche Betrachtung der jeweiligen untersuchten chemischen Reaktion, des Katalysators auf der atomaren Ebene unter idealen und reaktionsnahen Bedingungen, ebenso wie der Reaktionstechnik und der Prozessführung bis zum technischen Prozess vorzunehmen. Nur ein detailliertes Verständnis der Reaktionen und Phänomene auf allen Längen- und Zeitskalen, die nur durch eine geschick-

te Kombination von theoretischen und experimentellen Ansätzen zugänglich sind, sowie die Untersuchung der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen („operando“) erlaubt es, deutlich verbesserte Prozesse zu entwickeln, die heutigen Gesichtspunkten von Effizienz, Nachhaltigkeit und volkswirtschaftlichem Nutzen entsprechen.

Die Entwicklung und Umsetzung des HPPO-Prozesses zur Propylenoxid-Herstellung durch BASF/DOW bzw. Evonik/Uhde [1], die Verbesserungen der Effizienz in der Chlorproduktion mit der Deacon-Reaktion durch Bayer und mehrere Hochschulpartner [3], sowie die Fortschritte bei der hochanspruchsvollen oxidativen Kupplung von Methan zu Ethylen [4] durch den UNICAT-Verbund in Berlin sind Beispiele dafür, dass Erfolge auf diesem Gebiet die interdisziplinären Kooperationen aller relevanten Disziplinen auf einer geeigneten Plattform und einen ausreichenden zeitlichen Horizont benötigen.

Um statt marginalen Verbesserungen echte Durchbrüche im Feld der Selektivoxidationen zu erzielen, sind innovative Konzepte für die Entwicklung neuer und effizienter Prozesse erforderlich. Hierfür seien hier fünf Beispiele genannt, mit denen verbesserte Selektivitäten gegenüber den bisher bekannten Systemen zu erwarten sind:

- a) “Single-Site“-Katalysatoren bzw. hochselektive Oberflächen/Bulkphasen
- b) Steuerung des Redox-Potenzials der Aktivkomponenten in Mischoxiden
- c) Steuerung der Dynamik der selektiven Oberfläche durch Dotierungen und Synthese spezieller Katalysator-Morphologie mit hoher Stabilität
- d) Nutzung von *protein engineering* und *metabolic engineering* zur gezielten Etablierung neuer Stoffwechselwege in Mikroorganismen
- e) übergreifende Reaktions- und Simulationstools (mehrere Phasen, Stoff- und Wärmetransport, Übergangverhalten durch Strukturveränderung des Katalysators unter Betriebsbedingungen).

sowie

- f) Neue Reaktorkonzepte, z.B. Membranreaktoren für kontrollierten Stofftransport oder Mikroreaktoren für optimalen Wärmetransport

An einzelnen Beispielen konnte das Potenzial dieser Konzepte bereits belegt werden. Für einen großflächigen Einsatz fehlen aber noch wesentliche Beiträge aus der Grundlagenforschung in verschiedenen an der Prozessentwicklung beteiligten Disziplinen.

Durch neue Strategien und Konzepte im Bereich der Reaktionstechnik, der Prozessszenarien, die eine Verbesserung der Nachhaltigkeit der Prozesse beinhalten und verbesserter Katalysatorgenerationen können von einer geschickten Kombination dieser Konzepte neben einem großen Optimierungspotenzial auch vollkommen neue Ansätze für die Oxidationskatalyse erwartet werden.

Bei der Oxidationskatalyse spielt das Katalysatormaterial ohne Frage eine zentrale Rolle. Daher hängt die Realisierung des Potenzials, das neue Konzepte versprechen, ganz entscheidend von einer Intensivierung gezielter Beiträge zur Katalysatorforschung ab. Neben neuen Synthesewegen zur Herstellung definierter Katalysatoren sind

auch deren intensive physikalisch-chemische Charakterisierung und die theoretische Modellierung im Kontext ihrer Struktur-Wirkungs-Beziehung entscheidend. Für die Charakterisierung ergibt sich nicht nur aufgrund der hohen Dynamik der Struktur unter Reaktionsbedingungen, sondern auch aufgrund von Temperatur- und Konzentrationsgradienten entlang der Reaktoren eine große Herausforderung. Entscheidend bei der beschleunigten Auffindung solcher neuen Hochleistungsmaterialien sind effiziente Methoden der Katalysatorsuchforschung, die eine schnelle Rückkopplung über die Performanceprofile neuer Materialien zur Katalysatorsynthese erlauben. Jedes neue Material kann seine optimale Wirkung nur in einem abgestimmten Prozess entfalten, daher muss die Reaktionsführung und das Prozessdesign exakt auf die Wirkungsweise des Katalysators abgestimmt und verstanden werden. Dies kann nur in enger Zusammenarbeit von Wissenschaftlern aus verschiedenen Disziplinen erfolgreich bearbeitet werden.



THEMENFELDER

Nachfolgend werden Beispiele für Forschungsfelder im Bereich der **heterogenen Katalyse** beschrieben, die ein hohes Innovationspotenzial für die Oxidationskatalyse aufweisen:

Neue Katalysatoren für den Einsatz bei tieferen Temperaturen

Neue Konzepte für das Design von Katalysatormaterialien, die heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen bei tieferen Temperaturen als bisher ermöglichen. Oft werden die bisher bekannten Katalysatorsysteme nahe an den Zersetzungstemperaturen der gewünschten Produkte betrieben. Mit neuen, hochaktiven und selektiven Katalysatormaterialien, die bei tieferen Temperaturen einsetzbar sind, wären aus prozesstechnischer Sicht höhere Selektivitäten zu den Zielprodukten möglich. Dieser Ansatz könnte neben dem Potenzial bei klassischen Oxidationsprozessen auch Durchbrüche im Bereich der C-H-Aktivierung bei kleinen Alkanen, insbesondere bei Methan bewirken. Die Vertiefung und Verbesserung der Kenntnis der Wirkungsweise von Edelmetallen, auch gegenüber unedlen Metallen, in diesem Anwendungsgebiet ist zwingend nötig. Welche Art von Atom-Ensembles welcher katalytisch relevanter Elemente hebt sich in Aktivität und Selektivität signifikant heraus, können ggf. Edelmetalle durch unedle Metalle ersetzt werden (Stichwort: Katalyse mittels „size selected clusters“)?

Neue Konzepte zum Thema Pore-Network-Design für bekannte und neue Katalysatorsysteme

Besonders bei Partialoxidationen ist der Stofftransport ein entscheidender Faktor für die Optimierung der Selektivität. Durch neue Konzepte, die ein gezieltes Design von porösen Netzwerken ermöglichen, besteht die Hoffnung, auch bei bekannten Materialien noch zusätzliche Potenziale zu heben. Solche transportoptimierten Katalysatorsysteme sind auch die Voraussetzung für die Realisierung des Potenzials, das z.B. Mikro- oder Membranreaktoren für die Selektivitätssteigerung von Oxidationsreaktionen bieten.

Neue Konzepte im Bereich der Autoxidationskatalyse

Autoxidationen in flüssiger Phase sind nach wie vor eine wichtige, aber im akademischen Umfeld kaum bearbei-

tete Reaktionsklasse. Fragen der Selektivitätssteuerung und der Prozessintensivierung spielen im industriellen Maßstab eine große Rolle. Hier könnten neue Ansätze aus der Biokatalyse oder nach biomimetischen Vorbildern zu neuen Impulsen führen.

Nutzung alternativer Oxidationsmittel

Eine Reihe von Oxidationen wird im technischen Maßstab mit Oxidationsmitteln wie Peroxiden, H_2O_2 [5], N_2O [6] oder Hydroxylamin durchgeführt. In der Regel kann durch die Verwendung solcher Oxidationsmittel eine Durchführung der Reaktion bei milden Bedingungen erfolgen; hohe Produktselektivitäten sind in der Folge zu beobachten. Im Sinne eines exploratorischen Ansatzes kann die Frage gestellt werden, ob das Anwendungsspektrum dieser intrinsisch milden Oxidationsmittel schon ausgeschöpft ist. Der Anreiz, die Vorteile solcher hochselektiven Technologien für alternative Substrate anzuwenden, besteht vor allem dort, wo andere weniger selektive Technologien abgelöst werden können und so eine deutliche Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit erreicht wird.

Kopplung von H_2O_2 - oder Peroxid-Direktsynthese mit selektiver Oxidation

Die bisherigen Versuche, H_2O_2 - oder Peroxid-Direktsynthesen in den industriellen Maßstab zu übertragen, sind unter anderem an den Gefahrenpotenzialen der Reaktionen gescheitert. Eine Kopplung der Direktsynthesen der Oxidantien mit der Selektivoxidation bietet möglicherweise neue Ansätze, diese Gefahrenpotenziale zu umgehen. Hier ist ein besonders hoher Grad an Interdisziplinarität notwendig, um die komplexen Designfragen von Katalysator, Reaktionsführung und Prozessdesign zu lösen.

Neue Ansätze im Bereich des Chlorrecyclings

Effizientes Chlorrecycling stellt für die Industrie nach wie vor eine große Herausforderung dar; gerade die Veränderungen im Bereich der Verbraucherakzeptanz halogener Polymere generiert ein vitales Interesse an neuen Technologien für effizientes Chlorrecycling. Moderne Deacon-Verfahren sind eine mögliche Antwort auf den Bedarf, aber auch diese Technologien bleiben hinter den Erwartungen zurück. Hier ist die Innovationskraft und Inspiration der Forschung gefragt, um wichtige Wertschöpfungsketten zu sichern.

Neue Ansätze im Bereich der analytischen Methoden

In katalytischen Prozessen werden häufig nur Vorstufen der Katalysatoren in die Reaktoren eingefüllt, die sich unter Reaktionsbedingungen oder in einer Einfahrprozedur in die eigentlichen Katalysatoren umwandeln. Viele dieser Katalysatoren werden über längere Zeit aktiviert und die dabei ablaufenden Festkörperreaktionen müssen verstanden werden, auch orts aufgelöst in Reaktoren, da sich die Temperatur und Konzentration im Reaktor räumlich stark verändern. Besonders für die Steuerung der Selektivität von Oxidationsreaktionen spielt die detaillierte Kenntnis der Eigenschaften der Katalysatoroberfläche eine wichtige Rolle, da eine inhomogene Verteilung der Aktivität zu verschiedenen selektiven Reaktionsverläufen führen können. Wichtige Beiträge dazu sind neue in-situ Zellen, die Kombination von verschiedenen spektroskopischen Methoden und die Verknüpfung von katalytischen Experimenten und spektroskopischen Methoden [7,8], die es erlauben den arbeitenden Katalysator zu beobachten. Exzellente ausgestattete Großforschungseinrichtungen stellen die Infrastruktur zur Realisierung solcher Forschungsvorhaben dar. Durch Kooperationen von Hochschulen und Großforschungseinrichtungen im Rahmen von Verbundprojekten kann diese Infrastruktur für eine deutlich größere Anzahl von Wissenschaftlern zugänglich gemacht werden.

Neben neuen Ansätzen für heterogen katalysierte Prozesse muss das Augenmerk auch auf neuere Entwicklungen in den Bereichen der **homogenen bzw. molekularen Katalyse** und der **Biokatalyse** gerichtet werden, da auch hier ganz neue katalytische Wege zu selektiven Oxidationsprodukten möglich sind. Auch die **photokatalytische Oxidationschemie** gehört zu den Forschungsthemen, die sich zurzeit weltweit rasant entwickeln und ganz neue Möglichkeiten zur Funktionalisierung von organischen Molekülen bietet. Das Potenzial dieser Entwicklungen für die industrielle Anwendung sollte untersucht und bewertet werden.

Gezielte Funktionalisierung einzelner C–H- oder C–C Bindungen in komplexen Molekülen

Diese Forschungsrichtung ist eines der aktuellsten Themen auf dem Gebiet der organischen Syntheseentwicklung. Zahlreiche Forscher sind auf diesem Gebiet aktiv, wobei die Anzahl der deutschen Beiträge leider im internationalen Vergleich (vor allem USA, Japan und China) nicht

mithalten kann. Die eigentlichen C–H-Aktivierungsschritte sind nun für viele Moleküle auf mehreren Wegen regio-selektiv möglich. Die Schlüsselherausforderung wird sich daher zunehmend darauf verlagern, den Oxidationsschritt, der eine formal dehydrierende Kreuzkupplung zwischen einer C–H und einer O–H, N–H, S–H oder einer anderen C–H-Bindung thermodynamisch vorteilhaft macht, mit einem möglichst niedermolekularen, nachhaltigen Oxidationsmittel zu ermöglichen. Dieser Aspekt wird in kaum einem der aktuellen Beiträge zufriedenstellend behandelt. In Ermangelung effizienter Co-Katalysatoren, die das Katalysatormetall in Gegenwart von (Luft)sauerstoff oder Wasserstoffperoxid selektiv oxidieren können, werden in der Regel überstöchiometrische Mengen metallischer Oxidanzien, wie z.B. Silbersalze eingesetzt [9]. Dadurch sind viele der neuentwickelten C–H-Funktionalisierungen den traditionellen, vielstufigen Verfahren über präformierte Substrate ökologisch wie ökonomisch unterlegen. Ein Großteil des Innovationspotenzials bleibt daher ungenutzt.

Die Entwicklung katalytischer Systeme, die Luftsauerstoff, Wasserstoffperoxid oder ähnlich nachhaltige Oxidationsmittel selektiv aktivieren und die Reoxidation von Katalysatormetallen wie z.B. Rh, Pd, Cu, Ni, Co, Mn, usw. erlauben, ohne dabei empfindliche, funktionalisierte Substrate zu zerstören, würde einen Innovationsschub in diesem topaktuellen Forschungsgebiet auslösen [10]. Erst durch die Implementierung nachhaltiger Methoden nicht nur bei der C–H oder C–C Aktivierung, sondern auch beim Oxidationsschritt könnte das enorme synthetische Potenzial der neuentwickelten Reaktionskonzepte nutzbar gemacht werden.

Eine gezielte Forschungsförderung würde es deutschen Forschergruppen erlauben, genau in diesem Augenblick, wo die vielen neuentdeckten Reaktionskonzepte zur präparativen und schließlich auch zur industriellen Nutzbarkeit geführt werden könnten, eine führende Rolle einzunehmen.

Funktionalisierung bzw. de novo Synthese von funktionalisierten Kohlenwasserstoffen

Im Bereich der Biokatalyse/Biotechnologie haben sich in jüngster Zeit interessante Neuentwicklungen auf diesem Forschungsgebiet ergeben. Eine wichtige Basis stellen hier Fettsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen dar. Diese können beispielsweise durch die Hefe *Candida bombicola* in ω -Hydroxyfettsäuren bzw. α,ω -Dicarbonsäuren überführt werden, wobei hier eine P450-Monooxygenase

die Fettsäure endständig hydroxyliert; dieses Verfahren wird seit geraumer Zeit bei der BASF (Düsseldorf) industriell durchgeführt. Alternativ wurden jüngst Enzymkaskaden entwickelt [11, 12], bei denen nach endständiger Hydroxylierung einer Fettsäure diese in den Aldehyd und schließlich in ein Amin überführt wird, um somit Zugang zu ω -Amino- α -Carbonsäuren als Grundstoff für Polyamide zu erhalten. Das von A. Schmid (Leipzig) mit der Fa. Evonik entwickelte Verfahren [11] wurde für 12-Amino-Laurinsäure bereits in den Produktionsmaßstab überführt. Einen aktuellen Überblick über die Entwicklung der Oleochemie inkl. biotechnologischer Verfahren vermittelt ein Übersichtsartikel [13].

Alternativ können heutzutage Stoffwechselwege durch *metabolic engineering* maßgeschneidert und so Mikroorganismen gezielt zur Herstellung eines bestimmten Produktes genutzt werden. Für die Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen wurde kürzlich ein Enzym beschrieben, das die Biosynthese von 1-Alkenen katalysiert [14, für einen aktuellen Überblick s. Ref. 15] und welches somit besonders interessant für neue Anwendungen ist. Allerdings besteht hier noch erheblicher Forschungsbedarf, nicht nur bzgl. der aufwändigen Konstruktion und funktionellen Etablierung gewünschter Stoffwechselwege, sondern vor allem in Bezug auf die geringe Aktivität, Stabilität, Cofaktorabhängigkeit und rekombinanten Expression der an der Funktionalisierung beteiligten Enzyme. Neben

den reinen biokatalytischen Ansätzen versprechen auch Kombinationen von Biokatalyse und Chemokatalyse großes Innovationspotenzial [16].

FAZIT

Die Bedeutung der Oxidationskatalyse als wertschöpfende Technologie für die chemische Industrie erfordert aufgrund ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung eine angemessene Präsenz dieses Themas in Umfang und Qualität innerhalb der deutschen Forschungslandschaft, um zukünftigen Entwicklungen Rechnung zu tragen und auch eine geeignete Anzahl von Absolventen mit vertieften Kenntnissen auf diesem Gebiet auszubilden. Der oben aufgeführte Forschungsbedarf in verschiedenen Bereichen lässt sich in drei große Themen bündeln:

- » Einsatz neuer Oxidationsmittel zur Steigerung der Rohstoff- und Kosteneffizienz
- » Entwicklung von Katalysatoren für neue Rohstoff/Oxidationsmittel-Kombinationen
- » Entwicklung einer Reaktionstechnik in enger Abstimmung mit den Katalysatoren

Nur eine systematische Vorgehensweise, die alle drei Themenfelder integriert, verspricht erfolgreiche Entwick-



© Clariant

lungen in einem angemessenen Zeitrahmen, der für die Lösung der anstehenden Fragestellungen in der Energie- und Rohstoffwende essenziell ist.

Der Fortschritt im Bereich der analytischen Methoden und an Großforschungseinrichtungen wie PETRA III oder XFEL lässt neue Einblicke und Entwicklungen erwarten. Dafür sollten die bereits auf diesem Gebiet tätigen Gruppen ihre Aktivitäten intensivieren und interdisziplinär vernetzen sowie vor allem neue Wissenschaftler dafür gewonnen werden, ihre Kompetenzen in dieses Gebiet einzubringen. Wegen der Komplexität und der notwendigerweise hohen Interdisziplinarität, mit der solche Themen bearbeitet werden müssen, sollten neue Forschungsvorhaben die Beiträge verschiedener Wissenschaftler mit einem breiten Spektrum von Methoden und Kompetenzen verknüpfen und die Kooperationen auf wohl definierte zukunftsrelevante Fragestellungen fokussieren. In jüngerer Zeit wurden besonders von solchen interdisziplinären Verbundprojekten, in denen Theoretiker, Experimentatoren und Ingenieure kooperiert haben, große Fortschritte erzielt.

Um die hier dargestellten Ziele zu erreichen und die Defizite nachhaltig auszugleichen schlägt die Kommission eine Doppelstrategie vor:

Die DFG könnte Katalysatorforschung als ihre Aufgabe innerhalb ihrer Einzelförderung erkennen und nachhaltig unterstützen. Nur so können Nachwuchskräfte in das Feld eingeführt und längerfristig gewonnen werden. Ein Förderaufruf für innovative Konzepte, verbunden mit der ausdrücklichen Unterstützung der technischen Infrastruktur für Synthese und Testung von katalytischen Reaktionen (aufwendig, oft nicht beantragbar, fälschlicherweise der "Grundausstattung" zugerechnet), würde dafür ein wichtiges Signal setzen, vor allem wenn man davon ausgehen kann, dass entsprechende Folgeanträge gestellt werden können.

Mit den in der Vergangenheit geförderten koordinierten Programmen hat die DFG wesentliche Grundlagen für eine rationale Fortentwicklung der Oxidationskatalyse gelegt. Weitere derartige Anträge wären sehr wünschenswert, vor allem wenn sie sich nicht um die Lösung eines konkreten Problems (Katalysator, Reaktion), sondern um die Erlangung grundlegender Einsichten zu den Elementarschritten der Oxidation bemühen würden.

Für die Bewältigung des Rohstoffwandels der chemischen Industrie muss ein größeres Projekt mit mehr Nachhaltig-

keit und einer stabilen Koordination aufgesetzt werden, um wirklich einen Durchbruch gegenüber den zahlreichen Einzelanstrengungen zu ermöglichen. Dies wurde im Text mehrfach und ausführlich dargestellt. Hier sollte das BMBF unter späterer Mitwirkung des BMWI ein Projekt aufsetzen, das eine Förderung über 10 Jahre vorsieht. Danach sollte ein Portfolio neuerer Technologien für die Versorgung der Industrie soweit entwickelt sein, dass entsprechende Anlagen beurteilbar und errichtbar sind. Dies erfordert die Verfahrenstechnik und die Katalysatorentwicklung sehr eng zusammen zu bringen und auf eine gemeinsame methodische Plattform aus Synthese, in-situ Funktionsanalyse und theoretische Modellierung über alle relevanten Skalen hinweg zu stellen.

Ein erster Vorschlag zur Gestaltung solcher Fördermaßnahmen liegt GeCatS bereits vor, dessen komplette Darstellung würde aber den Rahmen dieses Papiers sprengen. Eine Realisierung dieses Vorschlages beinhaltet einen konkreten Entwurf der Projekte, die Definition einer Struktur zur Koordinierung, Evaluationsverfahren und deren Kriterien sowie die Planung der Umsetzung (zentral, dezentral, eigene Infrastruktur etc.). Zudem sollte eine Schnittstelle zur DFG Förderung gebildet werden, um die Passfähigkeit der beiden vorgeschlagenen Maßnahmen sicherzustellen und eventuell den Wechsel von Projektteilen zwischen den Initiativen möglichst reibungslos zu gestalten.

Mit diesem Paket von Maßnahmen könnte Deutschland eine Spitzenstellung in der nachhaltigen Bewältigung des Rohstoffwandels für die chemische Industrie weltweit erlangen. Was immer die primäre Kohlenstoffquelle sein mag (Biomasse, CO₂, Kohle, Gas), so wird die Selektivoxidation für die Versorgung der Industrie mit Ausgangs- und Zwischenprodukten in jedem Fall eine unverzichtbare Technologie darstellen. Deshalb empfiehlt es sich, die Forschungsarbeiten auf das Gesamtziel der Bereitstellung zentraler Produkte aus unterschiedlichen Quellen abzustellen und nicht einzelne Reaktionstypen in den Fokus der Arbeit zu stellen. Eine derartige Aufgabenstellung erfordert zwingend die Zusammenarbeit aller Kompetenzfelder und Arbeitsgruppen der Katalyse, wodurch sich grundsätzlich die Struktur eines Bündels von koordinierten Maßnahmen begründet. In diesem Bündel wird schließlich eine optimale Nutzung der vielen bisher schon erreichten Einzelergebnisse möglich und es entsteht der zu Recht erwartete Mehrwert gegenüber einer linearen Fortführung der bisherigen Forschungsförderung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) F. Cavani, J.H. Teles, Sustainability in catalytic oxidation: An alternative approach or a structural evolution, *ChemSusChem*, 2009, 2, 508-534; b) J.H. Teles, J. Hermans, G. Franz, R.A. Sheldon, 2015, Oxidation, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*
- [2] C. Carrero, R. Schlögl, I. Wachs, R. Schomäcker, Critical Literature Review of the Kinetics for the Oxidative Dehydrogenation of Propane over Well-Defined Supported Vanadium Oxide Catalysts, *ACS Catalysis*, 2014, 4, 3357-3380
- [3] H. Over, R. Schomäcker, What makes a good catalyst for the Deacon Process, *ACS Catalysis*, 2013, 3, 1034-1046
- [4] M. Yildiz, Y. Aksu, U. Simon, K. Kailasam, O. Görke, F. Rosowski, R. Schomäcker, A. Thomas, and S. Arndt, Enhanced catalytic performance of $Mn_xO_y-Na_2WO_4/SiO_2$ for the oxidative coupling of methane using an ordered mesoporous silica support, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 14440-14442
- [5] R. Dittmeyer, J.-D. Grunwaldt, A. Pashkova, A review of catalyst performance and novel reaction engineering concepts in direct synthesis of hydrogen peroxide, *Catal. Today*, 2015, 248, 149-159
- [6] T. Thommes, I. Graf, A. Reitzmann, B. Kraushaar-Czarnetzki, Catalytic Vapor Phase Epoxidation of Propene with Nitrous Oxide as an Oxidant: Investigations on Catalyst Composition and Reaction Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 6, 2624-2637
- [7] R. Schlögl, Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 3465 - 3520
- [8] J.D. Grunwaldt, J.B. Wagner, R.E. Dunin-Borkowski, Imaging Catalysts at Work: A Hierarchical Approach from the Macro- to the Meso- to the Nano-scale, *ChemCatChem*, 2013, 5, 62-80
- [9] N. Gulzar, B. Schweitzer-Chaput, M. Klußmann, Oxidative coupling reactions for the functionalisation of C-H bonds using oxygen, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 2778-2796.
- [10] a) L. Ackermann, Carboxylate-Assisted Ruthenium-Catalyzed Alkyne Annulations by C-H/Het-H Bond Functionalizations, *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47, 281-295; b) J. Wencel-Delord, F. Glorius, C-H bond activation enables the rapid construction and late-stage diversification of functional molecules, *Nat. Chem.*, 2013, 5, 369-375; c) S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, Controlling Site Selectivity in Palladium-Catalyzed C-H Bond Functionalization, *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45, 936; d) P. B. Arockiam, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, Ruthenium(II)-Catalyzed C-H Bond Activation and Functionalization, *Chem. Rev.* 2012, 112, 5879; e) J. Yamaguchi, A. D. Yamaguchi, K. Itami, Funktionalisierung von C-H-Bindungen: neue Synthesemethoden für Naturstoffe und Pharmazeutika, *Angew. Chem.* 2012, 124, 9092
- [11] M. Schrewe, N. Ladkau, B. Bühler, A. Schmid, Direct terminal alkylamino-functionalization via multistep biocatalysis in one recombinant whole-cell catalyst, *Adv. Synth. Catal.* 2013, 355, 1693-1697
- [12] a) J.W. Song, J.H. Lee, U.T. Bornscheuer, J.B. Park, Microbial synthesis of medium chain α,ω -dicarboxylic acids and ω -aminocarboxylic acids from renewable long chain fatty acids, *Adv. Synth. Catal.*, 2014, 356, 1782-1788; b) J.W. Song, E.Y. Jeon, D.H. Song, H.Y. Jang, U.T. Bornscheuer, D.K. Oh, J.B. Park, J.B., Multistep enzymatic synthesis of long-chain α,ω -dicarboxylic and ω -hydroxycarboxylic acids from renewable fatty acids and plant oils, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 2534-2537
- [13] U. Biermann, U.T. Bornscheuer, M.A.R. Meier, J.O. Metzger, H.J. Schäfer, New developments for the chemical utilization of oils and fats as renewable raw materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, 3854-3871
- [14] Z. Rui, X. Li, X. Zhu, J. Liu, B. Domigan, I. Barr, J.H.D. Cate, W. Zhang, Microbial biosynthesis of medium-chain 1-alkenes by a nonheme iron oxidase, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, 111, 18237-18242
- [15] R. Kourist, Closing the gap: a newly discovered non-heme oxidase produces medium-chain 1-alkenes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, im Druck, DOI: 10.1002/anie.201500466
- [16] P. N. R. Vennestrom, C. H. Christensen, S. Pedersen, J. D. Grunwaldt, J. M. Woodley, Next-Generation Catalysis for Renewables: Combining Enzymatic with Inorganic Heterogeneous Catalysis for Bulk Chemical Production, *ChemCatChem* 2010, 2, 249

IMPRESSUM

Autoren

Das vorliegende Positionspapier wurde von der Kommission der Deutschen Gesellschaft für Katalyse (GeCatS) erstellt. Folgende Autoren haben federführend mitgewirkt:

Prof. Dr. Uwe Bornscheuer	Universität Greifswald
Dr. Richard Walter Fischer	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Bruckmühl und TU München
Prof. Dr. Lukas J. Gooßen	TU Kaiserslautern
Prof. Dr. Robert Schlögl	Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin
Prof. Dr. Reinhard Schomäcker	TU Berlin
Dr. Stephan Schunk	hte GmbH, Heidelberg

Herausgeber

Deutsche Gesellschaft für Katalyse
German Catalysis Society

Verantwortlich im Sinne des Presserechts

DECHEMA e.V.
Dr. Dana Demtröder
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Erschienen im November 2015

ISBN: 978-3-89746-176-5

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

Telefon: 069 7564-452
Telefax: 069 7564-117
E-Mail: gecats@dechema.de