Stefan Kaluza hat Chemie an der Universität zu Köln studiert. Seine Diplomarbeit zum Thema HCl-Elektrolyse fertigte er 2005 bei Bayer Technology Services in Leverkusen an. Im Anschluss begann Stefan Kaluza seine Promotion am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum. Unter der Leitung von Prof. Martin Muhler beschäftigte sich Stefan Kaluza intensiv mit der Präparation von Katalysatoren für die Methanolsynthese.

Nach erfolgreichem Abschluss im Jahre 2009 übernahm er am Lehrstuhl eine Gruppenleitung und koordinierte mehrere Industrieprojekte. 2012 wechselte er im Rahmen des Fraunhofer-Programms „Attract“ zur Förderung herausragender Nachwuchswissenschaftler an das Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT in Oberhausen. Zurzeit leitet Stefan Kaluza dort die Gruppe „Katalytische Verfahren“. Die Gruppe beschäftigt sich intensiv mit der Entwicklung und Optimierung heterogener Katalysatoren sowie deren Anwendung in der Synthesegaschemie.

Forschungsbeitrag zur Chemie

Dr. Stefan Kaluza

Katalysatorentwicklung für eine erfolgreiche Energie- und Rohstoffwende

Energie- und Rohstoffwende

Unsere Gesellschaft wird durch den Klimawandel und die zu erwartende Rohstoffknappheit vor Herausforderungen gestellt, die technische und wirtschaftliche Innovationen in einem bisher nicht bekannten Ausmaß erfordern. Nach der beschlossenen Energiewende steht fest, dass in den nächsten Jahren der Übergang von einer fossil und atomar geprägten Energiewirtschaft hin zu regenerativen Energien erfolgen muss. Ein Weg, der ohne die Entwicklung von Technologien zur Zwischenspeicherung von Energie, nicht möglich ist. Neben der Energiewirtschaft ist auch die Chemische Industrie in höchstem Maße abhängig von Erdöl, Erdgas oder Kohle.

Die Herstellung unzähliger Produkte des täglichen Lebens basiert auf Grundchemikalien, die aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden. Um sich langfristig von dieser Abhängigkeit zu lösen, müssen bestehende Produktlinien an die Verwendung nachwachsender Rohstoffe angepasst sowie neue Recyclingtechnologien und Recyclingsysteme entwickelt werden.

Für das Gelingen einer Energie- und Rohstoffwende werden nachhaltig hergestellte Produkte benötigt, die als Energiespeicher genutzt und als Grundchemikalien in die bestehenden Prozesse der Chemischen Industrie integriert werden können.

Synthesegas

Eine zunehmend wichtige Plattform zur Herstellung dieser Produkte ist Synthesegas, ein Gemisch aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff. Je nach Prozessführung lassen sich aus Synthesegas sowohl kleine Moleküle wie Methanol oder Dimethylether (DME) als Energiespeicher oder Kraftstoffe wie Benzin und Diesel, als auch wichtige Grundchemikalien als Bausteine für die Chemische Industrie gewinnen.

Synthesegas wird klassisch aus Kohle oder Erdgas bereitgestellt. Allerdings kann es auch aus nachwachsenden Rohstoffen wie Holz oder landwirtschaftlicher Abfallbiomasse erzeugt werden. Grundsätzlich nutzbar sind zudem reine Kohlendioxid-Wasserstoffgemi-

Kurzzusammenfassung:

Um sich langfristig von einer fossilbasierten Energie- und Chemiewirtschaft zu lösen, müssen alternative Verfahren auf Basis erneuerbarer Energien und nachwachsender Rohstoffe entwickelt werden. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Katalyse. Ausgehend von Biomasse, Biogas oder einem Gemisch aus CO_2 und regenerativ erzeugtem Wasserstoff lassen sich durch optimales Zusammenspiel von Katalysator und Prozessbedingungen wichtige Energieträger und Basischemikalien herstellen, die in die vorhandenen Synthesewege der chemischen Industrie integrierbar sind. Die große Herausforderung besteht dabei in der Anpassung der Katalysatorsysteme an die veränderte Rohstoffbasis sowie deren Optimierung in Hinblick auf eine verbesserte Energieeffizienz des Gesamtprozesses.

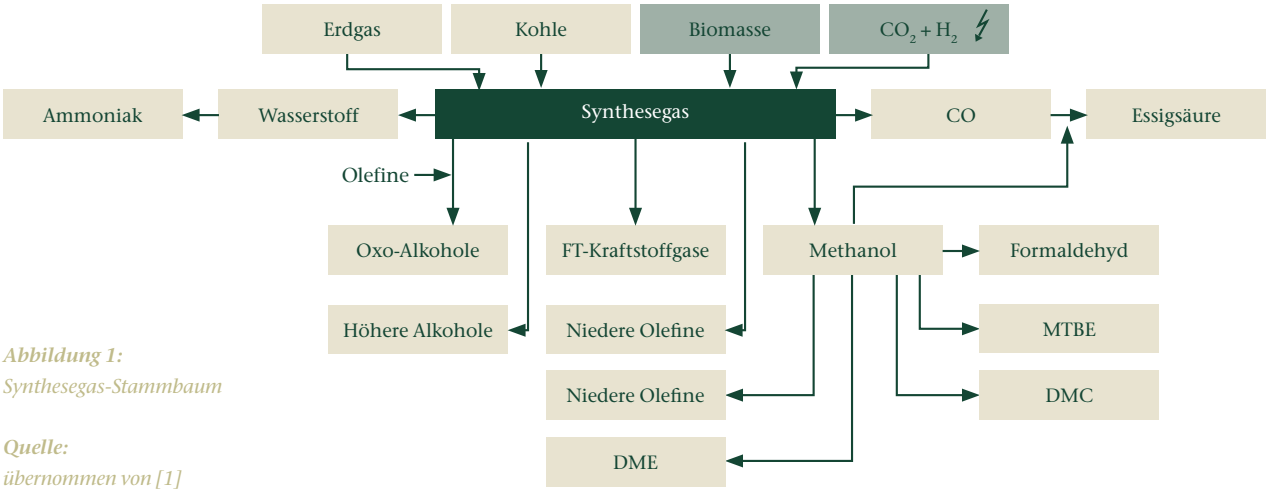


Abbildung 1:
Synthesegas-Stammbaum

Quelle:
übernommen von [1]

sche. Dabei kann Wasserstoff prinzipiell mithilfe überschüssiger Wind- oder Solarenergie produziert werden, während Kohlendioxid aus technischen Prozessen abgeschieden und wiederverwertet wird. Somit bietet die Synthesegaschemie eine vielversprechende Möglichkeit für den Wechsel von einer fossilbasierten hin zu einer nachhaltigen Energie- und Chemiewirtschaft.

Katalyse als Schlüsseltechnologie

Um Energiespeicher und Rohstoffe, die in die erdölorientierten Synthesewege der Chemischen Industrie integrierbar sind, aus Synthesegas herzustellen, müssen neue katalytische Prozesse entwickelt werden. Katalyse ist deshalb eine Schlüsseltechnologie zur Lösung der drängenden Energie- und Rohstofffragen. Die Katalyse gehört zu den wichtigsten Disziplinen in der Chemie. Mehr als 80 Prozent aller weltweit produzierten Chemikalien sind in mindestens einem Herstellungsschritt mit einem Katalysator in Kontakt gekommen. Der Katalysator fungiert dabei als Hilfsstoff, der ohne selbst verbraucht zu werden, die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beschleunigt und die benötigte Energie, meist in Form von Temperatur und Druck, verringert. Auf industrieller Ebene handelt es sich dabei

vornehmlich um heterogen katalysierte Prozesse. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse liegen Katalysator (meist fest) und Reaktanden (meist gasförmig) in unterschiedlichen Phasen vor, wodurch eine einfache Produktabtrennung gewährleistet wird. Auswahl, Herstellung und Optimierung eines geeigneten Katalysatorsystems für einen bestimmten Prozess sind die großen Herausforderungen in der Katalysatorentwicklung.

Katalysatorentwicklung

Unsere Forschungsgruppe „Katalytische Verfahren“ am Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT in Oberhausen entwickelt und optimiert in enger Kooperation mit Partnern aus Hochschule und Industrie neue Katalysatoren im Bereich der Synthesegaschemie.

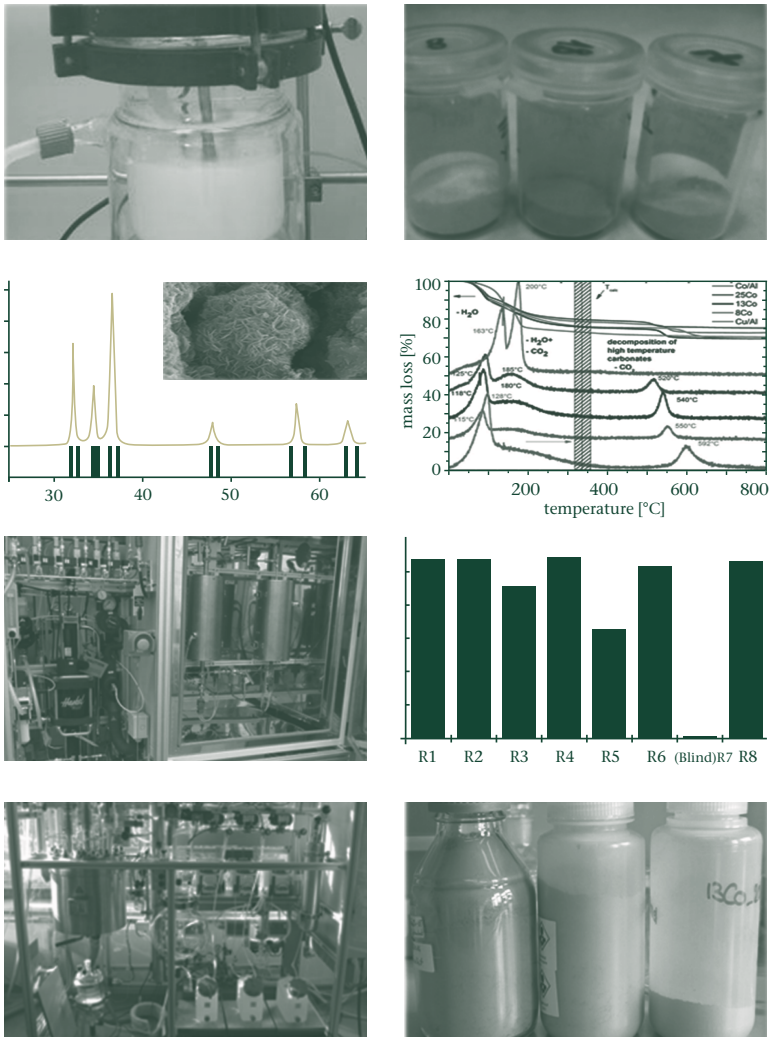
Eine erfolgreiche Katalysatorentwicklung bedingt grundsätzlich einen iterativen Prozess aus Präparation, Charakterisierung und Testung. Die Präparation von heterogenen Katalysatoren greift auf klassische Syntheserouten der anorganischen Chemie zur Herstellung von Metall/Metalloxid-Verbindungen wie Fällung, Imprägnierung oder Hydrothermalsynthese auf.

Über eine Vielzahl unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden werden die strukturellen und chemischen Eigenschaften der hergestellten Materialien analysiert und die für die jeweils betrachtete Reaktion benötigten Funktionalitäten genauestens untersucht. Durch umfangreiche Testmessungen des Katalysators wird dessen Eignung zur Durchführung der gewünschten Reaktion bewertet. Wichtige Kriterien sind dabei Umsatz, Ausbeute, Selektivität sowie die Langzeitstabilität des Katalysators. Durch die Kombination der Resultate aus der Charakterisierung mit den Testergebnissen lassen sich wichtige Struktur-Wirkungs-Beziehungen ableiten, welche die Grundlage für weitere Präparationen bzw. Optimierungen bilden.

„Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie zur Lösung der drängenden Energie- und Rohstofffragen.“

Dr. Stefan Kaluza

Für einen großtechnischen Prozess werden entsprechend große Mengen eines Katalysators benötigt. Eine Herausforderung bei der Katalysatorentwicklung besteht daher im sogenannten Upscaling. Die im kleinen Labormaßstab entwickelten Katalysatorsysteme müssen dazu bei gleichbleibenden Eigenschaften und konstanter Qualität im großen Maßstab darstellbar sein. Hierzu werden zunächst innovative und zielgerichtete Syntheserouten zur Herstellung von Katalysatoren hochskaliert und untersucht, inwieweit das durch die Maßstabsvergrößerung veränderte Parameterfeld des Herstellungsverfahrens angepasst und kontrolliert werden muss, um konstante Produktqualität zu garantieren. Voraussetzung für die Entwicklung eines erfolgreichen Gesamtver-



fahrens ist schließlich das Zusammenwirken zwischen Katalysator und Prozess. Dies bedingt Langzeitstudien zur Performance des Katalysators, Untersuchungen zur Formgebung (in welcher Partikelform wird der Katalysator in den Reaktor eingebaut) sowie zum Einfluss von möglichen Störkomponenten als Verunreinigung in den Reaktanden und auch wirtschaftliche Betrachtungen zur Bewertung des Gesamtprozesses.

Katalyse bei Fraunhofer UMSICHT

Viele Verfahren innerhalb der Synthesegaschemie sind bereits sehr gut bekannt und großtechnisch erprobt. Dennoch gibt es auch hierbei immer noch deutliches Optimierungspotenzial: sowohl bei der Katalysatorentwicklung als auch bei der Prozesssteuerung. Auch Verunreinigungen und variierende Zusammensetzungen biomassebasierten Synthesegases stellen neue Herausforderungen an eine Implementierung in bestehende Prozesse. In einer internatio-

Abbildung 2:
Stationen der Katalysatorentwicklung: Präparation im Labormaßstab, Charakterisierung, Testung und Upscaling (von links oben nach rechts unten).

Quelle: *Eigene Abbildungen.*

nalen Kooperation untersuchen wir dazu die katalytische Entfernung von Teeren und den Einfluss von Verunreinigungen in Synthesegasen aus Biomassevergasungsprozessen. Anstatt der typischen energetischen Nutzung in Verbrennungsmotoren zur Stromerzeugung könnte eine gezielte katalytische Aufreinigung zu einer direkten stofflichen Nutzung des Synthesegases ("downstream-processing") beitragen.

In verschiedensten Forschungs- und Industriekooperationen beschäftigen wir uns darüber hinaus mit der Katalysator- und Verfahrensentwicklung für die Synthese wichtiger Grundchemikalien und Folgeprodukte aus Synthesegas:

- Methanol wird aktuell mit einer weltweiten Gesamtkapazität von 80 Mio. t pro Jahr produziert [2]. Der große Bedarf ist dabei vor allem der Verwendung als Plattformchemikalie zuzuschreiben. So ist Methanol Ausgangssubstanz für viele weitere wichtige Produkte der Chemischen Industrie wie Formaldehyd, Essigsäure oder Methyl-tert-butylether (MTBE). Neben der klassischen Methanolsynthese an Cu-basierten Katalysatoren [3] bietet die Bildung von Methanol aus Kohlendioxid und Wasserstoff die vielversprechende Möglichkeit zur Herstellung eines Wertstoffes aus dem Abfallprodukt und Treibhausgas CO_2 zusammen mit regenerativ erzeugbarem H_2.

- Dimethylether (DME) kann als Treibstoff eingesetzt werden und ist ein Zwischenprodukt bei der alternativen Herstellung von Ethylen und Propylen über den sogenannten MtO-Prozess (methanol-to-olefins). 2012 lag die Produktionsrate von DME bei etwa 11 Mio. t [4], wobei es großindustriell vornehmlich in einem Zwei-Schritt-Verfahren durch Dehydratisierung von Methanol an sauren Katalysatoren hergestellt wird. In einem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekt untersuchen wir die direkte Synthese von DME aus Synthesegas ohne Methanol als Zwischenprodukt. Durch Kombination des thermodynamisch bedingt niedrigeren Prozessenergiebedarf des Verfahrens mit einer Synthesegaserzeugung via Trockenreformierung (CH_4 + CO_2) ergäbe sich ein etwa 60-prozentiges CO_2-Reduktionspotenzial.

- Oxymethylenether (OME) ist ein Dieseladditiv, das gegenüber DME eine Reihe wesentlicher Vorteile aufweist [5]. Besonders hervorzuheben sind hier die verbesserten Oktanzahlen und die höheren Siedepunkte. Im Vergleich zu DME mit einem hohen Dampfdruck sind Drucktanks bei OME mit $n > 2$ nicht mehr zwingend erforderlich.

- Dimethylcarbonat (DMC) hat erheblich an Bedeutung gewonnen. DMC stellt eine

„Unsere Gesellschaft wird durch den Klimawandel und die zu erwartende Rohstoffknappheit vor Herausforderungen gestellt, die technische und wirtschaftliche Innovationen in einem bisher nicht bekannten Ausmaß erfordern.“

Dr. Stefan Kaluza

sichere und umweltfreundliche Alternative zu den als Methylierungs- und Carbonylierungsreagenzien eingesetzten Verbindungen Dimethylsulfat und Phosgen dar. Ferner kann es als Oxygenat („Oktan-Booster“) in Benzinkraftstoffen eingesetzt werden. Im Fokus des Interesses steht dabei besonders die direkte heterogen-katalysierte Umsetzung von Methanol mit CO_2, die neben den umwelttechnischen Aspekten vor allem durch die hohe und kostengünstige Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien von Vorteil ist.

- Ethanol ist eine weitere Chemikalie von hoher Bedeutung. Großtechnisch werden etwa 50 Mio. t pro Jahr durch Fermentation von zuckerhaltiger Biomasse hergestellt [6]. Das Problem ist dabei der steigende Bedarf, besonders im Kraftstoffsektor, der zu einer großen Konkurrenz zur Lebensmittelindustrie führt. Eine mögliche Alternative bietet die Nutzung von „non-food“ Biomasse wie beispielsweise Holz, Stroh oder Abfällen. Durch erprobte Vergasungstechnologie kann daraus ein Synthesegas erzeugt werden, aus dem durch gezielte heterogen-katalysierte Reaktionen Ethanol und höhere Alkohole hergestellt werden können (2nd generation bio-ethanol).

- Butadien ist eine der weltweit wichtigsten Plattformchemikalien für die Herstellung von Polymeren. Allein in Deutschland lag die Produktion 2011 bei 823.000 t [7]. Butadien ist ein klassisches Produkt der Petrochemie und fällt großindustriell als Nebenprodukt bei der Ethylen- und Propylenherstellung durch thermische Zersetzung (Cracken) von Rohbenzin (Naphtha) an [8]. Um sich langfristig von dieser erdölbasierten Prozesskette zu lösen, ist es von größter Bedeutung, alternative Herstellungsverfahren auf Grundlage nachwachsender Rohstoffe zu entwickeln, die auch wirtschaftlich attraktiv sind. Dazu haben wir bereits erste vielversprechende Untersuchungen für die Entwicklung eines heterogenen Katalysators zur direkten Darstellung von 1,3-Butadien aus Ethanol durchgeführt.

Literaturverzeichnis

[1] Roadmap der Deutschen Katalyseforschung, 3. Auflage, GeCatS, Frankfurt a.M. (2010).

[2] "Analyzing the Global Methanol Industry", www.researchandmarkets.com/research/vf3zqn, (Stand: Juni 2013).

[3] S. Kaluza "Preparation and Characterization of Ternary Cu Catalysts for Methanol Synthesis", Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (2009).

[4] "DME: An Emerging Global Fuel", Methanol FACTS, www.methanol.org (Stand Juni 2013).

[5] B. Lumpp, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lammermann, E. Jacob, MTZ Motorentechnische Zeitschrift 2011, 72, 198.

[6] Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, 11th Session of Working Group III of the IPCC, Abu Dhabi, 2011.

[7] Chemiewirtschaft in Zahlen 2012, Verband der Chemischen Industrie VCI.

[8] Positionspapier „Rohstoffbasis im Wandel", GDCh, DECHEMA, DGMK und VCI (2010).