

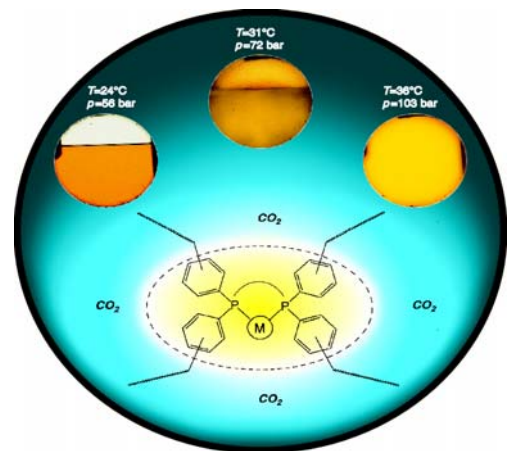


Positionspapier

des DECHEMA-Arbeitskreises

„Alternative Lösungsmittelsysteme für technische Anwendungen“

im April 2006



Advanced Fluids – neue Lösungsmittelkonzepte für die Prozess- und Produktoptimierung

Autoren:

Leitungsgremium des DECHEMA-Arbeitskreises:

Arno Behr, Universität Dortmund

Andreas Hoff, Degussa AG

Walter Leitner, RWTH Aachen

Peter Wasserscheid, Universität Erlangen-Nürnberg

1. Thematik und Selbstverständnis des Arbeitskreises

Der DECHEMA Arbeitskreis „Alternative Lösungsmittelsysteme für technische Anwendungen“ wurde im September 2003 mit dem Ziel gegründet, die Entwicklung und Nutzung alternativer Lösungsmittelkonzepte für technische Verfahren zu fördern. Ausgangspunkt der Gründungsinitiative war die Erkenntnis, dass die richtige Wahl des Reaktions- bzw. Trennmediums für zahlreiche chemische und biotechnologische Verfahren, aber auch für die Gestaltung von Produkten und im Sinne der Nachhaltigkeit von großer Bedeutung ist.

In Deutschland werden zur Zeit mehrere vielversprechende Konzepte von industrieller wie akademischer Seite beforscht, die darauf abzielen, nicht-klassische Medien für unterschiedliche Bereiche des technischen Einsatzes nutzbar zu machen. Im Rahmen dieses Papiers sollen diese unterschiedlichen Konzepte unter dem Begriff „Advanced Fluids“ zusammengefasst werden. Beispiele für solche „Advanced Fluids“ sind nach Meinung des Arbeitskreises ionische Flüssigkeiten, überkritische Medien (vor allem überkritisches CO₂ und überkritisches Wasser), Wasser, flüssige Polymere, PEG-Alkohole und -Ether sowie thermomorphe Lösungsmittelsysteme. Vielversprechende Einsatzgebiete solcher „Advanced Fluids“ umfassen nach Meinung des Arbeitskreises die Gebiete Reaktion/Katalyse (inkl. Biokatalyse), Stofftrennung, Elektrochemie, Performance Additives, Engineering Fluids, Analytik/Sensorik und Reinigungsprozesse. „Advanced Fluids“ sind dabei nicht nur für die chemische Industrie von Bedeutung, sondern finden auch in angrenzenden Branchen, wie z.B. Elektronikindustrie und Automobilbau ihre Anwendung.

Neben der Nutzung von Wasser als Katalysatorphase in der flüssig-flüssig Mehrphasenkatalyse - eine Konzeption, die bereits seit 1984 im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren technisch zum Einsatz kommt - wurde in jüngster Zeit insbesondere der technische Einsatz von überkritischem CO₂ und von ionischen Flüssigkeiten in erheblichem Maße weiterentwickelt. Für den Einsatz von überkritischem CO₂ gibt es bereits umfangreiches Know-how im Bereich des Anlagenbaus und der Materialkompatibilität. Tabelle 1 gibt einen Überblick über typische, publizierte technische Anwendungen unter Verwendung überkritischer Fluide und ionischer Flüssigkeiten.

Tabelle 1: Publierte Beispiele der technischen Verwendung von überkritischen Fluiden und von ionischen Flüssigkeiten.

Überkritisches CO₂	
Extraktion von Naturstoffen (Kaffee, Tee, Hopfen, u.a.m.)	Kommerziell (z.B. Degussa, Raps & Co, Maxwell House, Natural Care Byproducts, Separex u.a.)
Reinigung von Naturstoffen (Reis, Kork)	Kommerziell (z.B. Natex/ Supertrae)
Imprägnieren von Holz	Kommerziell (Natex)
Färben von Textilien	Pilot (z.B. Uhde/Ado)
Textilreinigung	Kommerziell (Micelle, Linde, ..)
Polymerisation und Polymerprocessing	Pilot/Kommerziell (z.B. DuPont, Union Carbide, Dow)
Halbleiterproduktion	Pilot (Los Alamos Nation. Lab.)
Pharmazeutika (z. B. Partikel-Design)	Pilot (verschiedene)
Chromatographie (Analytisch und Präparativ)	Kommerziell (v.a. pharmazeutische Industrie)
Heterogene Katalyse	Pilot/Kommerziell (Thomas Swan, Hoffmann La Roche, Möller-Harröd)

Überkritisches H₂O	
Entsorgung toxischer Abfälle	Pilot/Kommerziell (supercritical water oxidation SCWO; u.a. Chematur)
Rezyklisierung von Katalysatoren	Kommerziell (Johnson-Matthey)
Ionische Flüssigkeiten	
Organische Reaktionen (Säurefänger, Umlagerungsreaktionen)	Kommerziell (BASF: BASIL-Prozess, Eastman)
Chlorierung	Pilot (BASF)
Fluorierung	Pilot (Arkema)
Flüssig-flüssig Mehrphasenkatalyse (Olefindimerisierung, Oligomerisierung, Hydrosilylierung)	Pilot (IFP, Chevron Phillips, Degussa)
Extraktivdestillation	Pilot (BASF)
Performance Additiv	Kommerziell (Degussa, Iolitec/ Wandres)
Gasspeicherung	Pilot (Air Products)

2. Motivation und Ziele des Arbeitskreises

Die Mitglieder des Arbeitskreises „Alternative Lösungsmittelkonzepte für technische Anwendungen“ sind davon überzeugt, dass mit den heute praktizierten technischen Anwendungen von „Advanced Fluids“ deren Potenzial noch bei weitem nicht ausgeschöpft ist. Zahlreiche weitere Anwendungskonzepte befinden sich heute bereits in der Erprobung und die wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet entwickeln sich mit hoher Dynamik. Es ist das erklärte Ziel des Arbeitskreises, diese weitere Entwicklung und deren industrielle Umsetzung zum Vorteil der beteiligten Industrieunternehmen und darüber hinaus zu beschleunigen.

Der Arbeitskreis hat in den vergangenen zwei Jahren fünf Veranstaltungen durchgeführt, bei denen im Mittel rund 50 Teilnehmer den Stand der unterschiedlichen Konzepte und insbesondere die Hemmnisse diskutierten, die einer noch intensiveren technischen Nutzung alternativer Reaktionsmedien entgegenstehen. Als wesentlicher Hemmfaktor wurde dabei – neben technischen Aspekten – vor allem ein Mangel an Information und Kommunikation auf folgenden, unterschiedlichen Ebenen identifiziert, der gezielt behoben werden sollte:

a) *Förderung der Kommunikation und des Informationsaustauschs zwischen den aktiven Forschungsgruppen, die an den unterschiedlichen, alternativen Lösungsmittelkonzepten arbeiten (vergleichende Studien, Stärken/Schwächen-Analyse etc.).*

Vor diesem Hintergrund war der Arbeitskreis wesentlich an der wissenschaftlichen Konzeption und Organisation der internationalen Konferenz „Green Solvents for Synthesis“ im Oktober 2004 in Bruchsal beteiligt, an der über 200 Wissenschaftler teilgenommen haben. Die Organisation erfolgte durch die DECHEMA. Für Oktober 2006 ist die Fortsetzung der Konferenzreihe „Green Solvents“ mit der Veranstaltung „Green Solvents for Processes“ in Friedrichshafen in Planung. Weiterhin war der Arbeitskreis maßgeblich an der Organisation einer Vortragsession „Green Solvents for Environmentally Friendly Processes“ für die AICHEM 2006 beteiligt.

b) *Förderung der Kommunikation und des Informationsaustauschs zwischen den methodisch orientierten akademischen Arbeitsgruppen und den problemorientierten industriellen Anwendern.*

Vor diesem Hintergrund wurde auf den bisherigen wissenschaftlichen Veranstaltungen des Arbeitskreises ein intensiver Austausch zwischen akademischen und industriellen

Forschern angestrebt. Neben dem wissenschaftlichen Vortragsprogramm wurden beispielsweise Know-how-Foren und market places durchgeführt.

c) *Förderung der Kommunikation und des Informationsaustauschs zwischen Chemikern, Ingenieuren, Anlagenbauern und Anwendern bei der Frage, welche spezifischen Probleme für die technische Nutzung der „Advanced Fluids“ noch zu lösen sind (Datenmangel, Schnittstellen bei der Prozessentwicklung etc.).*

Vor diesem Hintergrund wurde auf den bisherigen Veranstaltungen des Arbeitskreises ein umfangreiches wissenschaftliches Vortragsprogramm angeboten, was gleichermaßen von Naturwissenschaftlern und Ingenieuren gestaltet wurde.

d) *Förderung der Kommunikation und des Informationsaustauschs zwischen den Entwicklern/Anwendern von Technologien mit „Advanced Fluids“ und der Öffentlichkeit.*

Die Öffentlichkeitsarbeit des Arbeitskreises bezieht sich dabei auf alle Ebenen der öffentlichen Wahrnehmung der neuen Technologien, also sowohl auf die Kommunikation mit Einrichtungen der öffentlichen Forschungsförderung (DFG, BMBF, EU, Deutsche Bundesstiftung Umwelt), als auch auf Genehmigungsbehörden, Umweltpolitik oder Presse.

Vor diesem Hintergrund hat sich der Arbeitskreis von Anfang an bemüht, durch gezielte Aktivitäten der Thematik der alternativen Lösungsmittelkonzepte breitere Öffentlichkeit zu geben. Neben den schon erwähnten Kongressveranstaltungen lag dabei der Schwerpunkt bisher auf einer Intensivierung der Kontakte zu Einrichtungen der Forschungsförderung. Mit der erfolgreichen Beantragung eines DFG-Schwerpunktprogramms „Ionische Flüssigkeiten (SPP 1191)“ und mit der Einrichtung eines speziellen Forschungsprogramms „Ionische Flüssigkeiten – Advanced Fluids“ bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt zeigten diese Bemühungen auch schon erste Erfolge. Besonders erfreulich ist auch das überproportional gute Abschneiden der Thematik „Advanced Fluids“ bei der diesjährigen Ausschreibung zur Katalyse im WING-Programm des BMBF. Bemühungen, die Thematik der „Advanced Fluids“ auch im 7. Rahmenprogramm der EU – verknüpft mit dem Begriff der nachhaltigen Chemie – zu verankern, erfolgen derzeit im Rahmen der Europäischen Technologieplattform „Sustainable Chemistry“ (SusChem). Entsprechende F&E-Prioritäten werden explizit in der Strategic Research Agenda von SusChem genannt.

3. „Advanced Fluids“ - Deutschland im internationalen Vergleich

Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind Salze mit Schmelzpunkten von unter 100°C. Sie zeichnen sich durch ihre ionische Natur und insbesondere durch ihre extrem geringe Flüchtigkeit aus. Zahlreiche ionische Flüssigkeiten besitzen einzigartige Eigenschaftsprofile, die sich in neuen, effizienteren Verfahren gezielt nutzen lassen.

Ionische Flüssigkeiten werden heute weltweit intensiv beforscht (über 1100 Publikationen und Patente in 2004). Deutschland nimmt dabei in vielerlei Hinsicht eine Spitzenstellung ein. Dies wird zum Beispiel an der Tatsache deutlich, dass vier der führenden sechs Hersteller von ionischen Flüssigkeiten aus Deutschland kommen.

Auch bei den kommerzialisierten Anwendungen mit ionischen Flüssigkeiten und der Grundlagenforschung auf diesem Gebiet sind deutsche Firmen und Arbeitsgruppen führend. Ungeachtet dieser Tatsache ist der Forschungs- und Entwicklungsbedarf nach wie vor sehr hoch, vor allem auf der Seite der Grundlagenerkenntnisse rund um die spezielle Natur ionischer Flüssigkeiten. Genau diese wissenschaftliche Stossrichtung verfolgt das DFG Schwerpunktprogramm 1191, das von 2006-2012 grundlegende Arbeiten zu ionischen Flüssigkeiten fördern wird. Das Programm hat zum Ziel, experi-

mentell validierte Modelle zur Strukturoptimierung ionischer Flüssigkeiten im Hinblick auf vorgegebene oder angestrebte Eigenschaftsprofile zur Verfügung zu stellen.

Daneben ist festzustellen, dass bei der Übertragung von Anwendungen mit ionischen Flüssigkeiten in die Technik nach wie vor eine Reihe von praktischen Aspekten von hoher Relevanz sind, die in Zukunft ebenfalls mit hoher Priorität bearbeitet werden müssen. Diese betreffen die Verfügbarkeit der Materialien zu konkurrenzfähigen Preisen, die Verfügbarkeit verlässlicher Stoffdaten, die Registrierung der Substanzen sowie Fragen der Materialverträglichkeit und der Entsorgung.

Überkritische Fluide

Jenseits einer bestimmten Temperatur (kritischer Punkt) lassen sich Gase auch durch Anwendung hoher Drücke nicht mehr verflüssigen. Solche überkritischen Fluide vereinen die Eigenschaften von Gas- und Flüssigphase. Sie sind in der Lage Stoffe zu lösen, wobei die Lösungsmitelegenschaften durch geringe Änderungen von Druck und Temperatur variiert werden können.

Die technische Anwendung dieses Prinzips ist beispielsweise in der Naturstoffextraktion mit überkritischem Kohlendioxid ($scCO_2$) heute bereits Stand der Technik (siehe Tab. 1). In jüngster Zeit wird das Potenzial von $scCO_2$ als ökologisch unbedenkliches und innovatives Lösungsmittel auch in einer Vielzahl von anderen technischen Prozessen erforscht und teilweise bereits genutzt. Überkritisches Kohlendioxid besitzt aufgrund seiner besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften ein faszinierendes Potenzial als Reaktionsmedium für eine nachhaltige Synthesechemie und insbesondere für katalytische Prozesse. Ein weiteres Anwendungsfeld sind Polymere, sowohl die eigentliche Polymerisation in allen ihren Facetten wie auch die Partikelgenerierung. Hier ist das Potenzial einen Prozess vollständig in $scCO_2$ durchzuführen gegeben - von der Reaktion über die Abtrennung von unreaktierten Stoffen, Nebenprodukten und Hilfsstoffen bis zur Produktkonfektionierung.

Überkritisches Wasser (scH_2O) ist ein weiteres faszinierendes Medium mit großem Anwendungspotenzial. Es kann nicht nur für die rückstandsfreie Zersetzung toxischer Abfälle (supercritical water oxidation, SCWO) eingesetzt werden, sondern findet zunehmend Anwendung und wissenschaftliches Interesse auch für selektive chemische Transformationen und in den Materialwissenschaften.

Deutschland nimmt bei der Erforschung und Umsetzung der SCF-Technologie traditionell eine führende Stellung ein. Die Herstellung von entkoffeiniertem Kaffee, heute weltweit mit einer Kapazität von ca. 100 000 t pro Jahr betrieben, wurde beispielsweise am MPI für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr entwickelt und in Deutschland bei der Fa. Hag erstmals industriell umgesetzt. Auch heute ist die Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet in Deutschland in einem dynamischen internationalen Umfeld hoch kompetitiv.

Wasser

Wasser ist das älteste und das am besten erforschte Lösungsmittel. Dennoch liegt in der geschickten Kombination von Wasser mit anderen „Advanced Fluids“ nach der Meinung des Arbeitskreises ein großes Potenzial für neue technische Anwendungen. Während die flüssig-flüssig Zweiphasenkatalyse im System Wasser/organische Phase technisch genutzt und gut erforscht ist, bieten Mehrphasensysteme mit überkritischem CO_2 oder mit hydrophoben ionischen Flüssigkeiten vielfältige neue Möglichkeiten. Nicht zuletzt ist die Nutzung von überkritischem Wasser ein wichtiges Thema, das weitere Forschungsaktivitäten erfordert (siehe oben).

In allen genannten Bereichen sind in Deutschland industrielle und akademische Forschungsaktivitäten zu finden, die keinen internationalen Vergleich scheuen müssen.

PEG-Alkohole und -Ether

Polyethylenglykole (PEG) sind in unterschiedlichen Molekulargewichten kostengünstig kommerziell verfügbar und finden vielfältige Anwendungen in der Medizin und im Nahrungsmittelsektor. Die Verbindungen sind toxikologisch und öko-toxikologisch absolut unbedenklich sowie biologisch vollständig abbaubar. Sie sind andererseits für viele Anwendungen chemisch inert und mit unterschiedlichsten Anforderungen kompatibel.

In Abhängigkeit vom Molekulargewicht sind PEGs viskose Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende ($< 50^{\circ}\text{C}$) Feststoffe. Sie können in unterschiedlichen Prozessen als Lösungsmittel eingesetzt werden, ein besonders interessantes Potenzial weisen sie beispielsweise in Mehrphasensystemen zur integrierten Synthese und Stofftrennung auf.

Hyperbranched polymers

Hyperbranched polymers stellen ebenfalls eine neue Klasse von Flüssigkeiten dar, die sich durch einen extrem niedrigen Dampfdruck auszeichnen. Die Materialien sind mittlerweile in technischen Mengen zu attraktiven Preisen verfügbar und wurden bereits erfolgreich in der thermischen Trenntechnik als Entrainerflüssigkeiten eingesetzt.

Thermomorphe Lösungsmittelsysteme (TML-Systeme)

Temperaturgesteuerte Lösungsmittelsysteme werden bisher erfolgreich bei homogenkatalysierten Reaktionen eingesetzt: Bei der Verwendung von homogenen Übergangsmetallkatalysatoren in technischen Reaktionen ist die Rückführung des Katalysators in vielen Fällen essentiell für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Eine mögliche Lösung dieses Problems ist die Durchführung der Reaktion in temperaturgesteuerten Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystemen (FFZP). Bei diesen FFZP liegt das Gemisch bei Reaktionstemperatur einphasig vor und die Reaktion verläuft ohne Stofftransportprobleme, die bei der klassischen Zweiphasentechnik (SHOP-Prozess, Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren) auftreten können.

Die temperaturgesteuerten Lösungsmittelsysteme bestehen aus einer polaren Komponente L1 und einer unpolaren Komponente L2, die nicht oder nur sehr wenig miteinander mischbar sind. Eine mittelpolare Komponente L3, die mit L1 und L2 mischbar ist, dient als Lösungsvermittler. Die Lösungsmittelsysteme sind temperaturabhängig, so dass die Mischungslücke zwischen L1 und L2 durch Temperaturerhöhung verkleinert wird. Die Reaktion läuft bei einer Temperatur $T_1 > T_2$ in einem einphasigen System ohne Stoffübergangsprobleme ab. Nach der Reaktion und dem Abkühlen auf die Umgebungstemperatur T_2 trennt sich das Gemisch in zwei Flüssigphasen auf, wobei eine den Katalysator und die andere die Reaktionsprodukte enthält, so dass der Katalysator einfach zurückgewonnen und wieder verwendet werden kann.

Technische Vorteile durch die Verwendung von TML-Systemen werden erwartet, wenn die Vermeidung von Stofftransportproblemen das aufwändigere Lösungsmittelsystem rechtfertigen. Neben der Homogenkatalyse sind folgende weitere technische Einsatzgebiete der TML-Systeme denkbar:

- Extraktionen z.B. von Naturstoffen;
- Reinigungsprozesse;
- Reaktivextraktionen;
- Transportprozesse
- Strukturierungsprozesse.

4. Handlungsempfehlungen

Nach Ansicht der Mitglieder des Arbeitskreises „Alternative Lösungsmittelkonzepte für technische Anwendungen“ hat sich seit der Gründung des Arbeitskreises das Interesse am technischen Einsatz der „Advanced Fluids“ weiter verstärkt. Dabei hat sich der Arbeitskreis als Plattform zum Informationsaustausch außerordentlich bewährt.

Als sichtbare Zeichen der bisherigen, erfolgreichen Arbeit des Arbeitskreises und der stark wachsenden Bedeutung des Themas wird vorgeschlagen, den Arbeitskreis in einen Arbeitsausschuss „Advanced Fluids“ zu überführen. Dieser Schritt verleiht der Thematik eine Form, die innerhalb der DECHEMA deutlich mehr Gewicht besitzt und daher in der Lage sein wird, strategische Anliegen rund um „Advanced Fluids“ wirkungsvoller formulieren zu können. Diese organisatorische Veränderung soll helfen, die sehr begrüßenswerte Entwicklung der Thematik in Zukunft noch effizienter unterstützen zu können.

Unabhängig von dieser geplanten Änderung der Form sollen auch weiterhin regelmäßige (zweimal pro Jahr) wissenschaftliche Veranstaltungen stattfinden, die den bewährten Charakter des offenen Informationsaustausches besitzen sollen. Diese Veranstaltungen sollen künftig vom Arbeitsausschuss „Advanced Fluids“ organisiert werden.

Im Bezug auf die zukünftige thematische Ausrichtung wird vorgeschlagen, verstärkt die Thematik der „Advanced Fluids“ in andere DECHEMA-Gremien hineinzutragen. Als eine geeignete Möglichkeit dafür werden gemeinsame Veranstaltungen mit den entsprechenden DECHEMA-Arbeitskreisen, -Arbeitsausschüsse und -Fachsektionen angesehen, in denen gezielt der Einsatz von „Advanced Fluids“ in den jeweiligen Bereichen diskutiert werden soll. Folgende Vorschläge wurden dazu bereits vom aktuellen Leitungsgremium des Arbeitskreises formuliert:

- „Advanced Fluids“ und Prozessintensivierung
- „Advanced Fluids“ und Reaktion/Katalyse;
- „Advanced Fluids“ und Trenntechnik

Als weiterer wichtiger Aspekt für die zukünftige Arbeit des geplanten Arbeitsausschusses „Advanced Fluids“ wird neben dem „internen“ Informationsaustausch vor allem auch die Öffentlichkeitsarbeit angesehen. Dieser Aspekt war im bisherigen Arbeitskreis eher nachgeordnet, soll in Zukunft aber an Bedeutung gewinnen. Ziel ist es dabei, ein breites Bewusstsein für die Innovationspotenziale zu erzeugen, die sich nach unserer festen Überzeugung mit der technischen Nutzung von „Advanced Fluids“ verbinden.

Dieses breite Bewusstsein ist nach unserer Ansicht auch die Grundlage, auf der weiter versucht werden soll, in noch größerem Umfang Mittel für die Förderung der Thematik „Advanced Fluids“ bereitstellen zu können. In diesem Zusammenhang sind vor allem die Calls für das 7. Rahmenprogramm der EU von hoher Wichtigkeit, in deren Zentrum das Thema „Nachhaltigkeit“ steht und in denen unserer Meinung nach auch die „Advanced Fluids“ breit ausgeschrieben werden sollten.