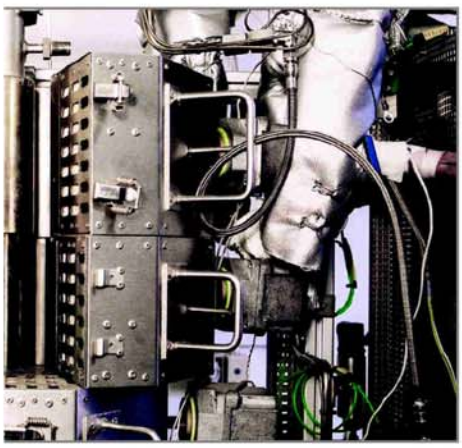
Applied CAtalysis

Jahresbericht 2004



Institut für Angewandte Chemie Berlin - Adlershof e. V.

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	3
1.	**Das Institut**	**5**
1.1	Organigramm	5
1.2	Laborausstattung	6
1.3	Vereinsvorstand, Kuratorium, Sachverständigenrat	8
1.4	Das Institut in Zahlen	10
2.	**Das Forschungsprofil**	**11**
3.	**Katalytische Verfahren**	**12**
3.1	Osmium-katalysierte asymmetrische Dihydroxylierungen von Olefinen	17
3.2	Katalytische Aspekte der industriellen Trichlorsilansynthese	21
3.3	Gasphasen-Synthese von Dimethylcarbonat durch katalytische oxidative Carbonylierung von Methanol	25
4.	**Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen**	**32**
4.1	Drei Fliegen mit einer Klappe: Simultane *operando*-EPR/UV-vis/Raman-Spektroskopie als Monitor heterogenkatalytischer Prozesse	35
4.2	Nachhaltige Aromatenchemie: Selektivoxidation von Aromaten und Heteroaromaten mit N_2O	39
4.3	Entwicklung verbesserter Katalysatoren für die Propenherstellung durch Metathese	43

5.	**Innovative Materialentwicklung**	**47**
5.1	Katalytische Brenner für Gasturbinen: Neuartige Präparationswege von geträgerten Perowskiten im Niederdruckplasma für die Methanoxidation	49
5.2	Mesoporenfreie heteroatomhaltige Molekularsieb-Membranen für die Stofftrennung und für den Einsatz in katalytischen Membranreaktoren	52
5.3	Membrangestützte Synthesegaserzeugung	57
5.4	XAS-Untersuchungen an geträgerten Gold-katalysatoren	61
6.	**Namen, Daten, Ereignisse**	**66**
6.1	Personalia, Öffentlichkeitsarbeit	66
6.2	Wissenschaftlicher Nachwuchs	71
6.3	Publikationen, Vorträge, Poster und Patente	76
6.4	Haushaltsrechnung	90
6.5	Anfahrtsweg, Telefonverzeichnis	92

Vorwort

Dr. Uwe Dingerdissen
Direktor des ACA
Tel.: (030) 6392 – 4444
Fax: (030) 6392 – 4454
dingerdissen@aca-berlin.de

Liebe Leserinnen und Leser,
liebe Kuratoren und Vereinsmitglieder,

nach den großen Veränderungen für das ACA im Jahr 2003 war das Jahr 2004 von einer Konsolidierung und von der erfolgreichen Umsetzung der Ende 2003 begonnenen Umstrukturierung geprägt.

Bei der Suche nach einer dauerhaften und stabilen Trägerschaft des Instituts wurden große Fortschritte erzielt. Das Forschungsprofil des ACA wurde stärker auf die Erfordernisse der Leibniz-Gemeinschaft ausgerichtet; und wir gehen davon aus, dass das ACA ab 2006 Teil der WGL sein wird. Mit der Neuausrichtung auf die WGL hat das ACA seine Publikationstätigkeit stark gesteigert. Außerdem wurden die Einnahmen aus Industrieprojekten erhöht.

Die Industrieeinnahmen hatten bereits 2003 einen Rekordstand erreicht. Sie wurden im Jahr 2004 auf 2,159 Mio. Euro gesteigert. Das entspricht 27,8 % der Gesamteinnahmen im Jahr 2004. Die Industrieeinnahmen pro Mitarbeiter konnten dadurch um über 50 % auf 28.000 Euro erhöht werden.

Industrieeinnahmen	2001	2002	2003	2004
[Mio. €]	1,536	1,296	1,929	2,159
[%] der Gesamteinnahmen	17,6	16,0	25,4	27,8
[T€] pro Mitarbeiter *)	11,9	11,2	18,4	28,4
Anzahl Mitarbeiter *)	129	116	105	76

*) Anzahl der Personen im Jahresmittel

Die Anzahl an Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften und Buchbeiträgen wurde gegenüber 2003 deutlich erhöht. Außerdem fand eine relative Erhöhung der Anzahl von Konferenzbeiträgen und Veröffentlichungen im Vergleich zu den Vor-

jahren statt. Mit nur 2/3 der Mitarbeiter erschienen im Jahr 2004 etwas mehr ACA-Publikationen als im Jahr 2001.

Publikationen / Buchbeiträge Konferenzbeiträge und Patente

	2001	2002	2003	2004
Publikationen	62	57	43	64
Vorträge [1)]	38	40	35	21
Poster [1)]	71	45	57	52
Patentanmeldungen	11	8	8	4
Output pro Mitarbeiter [2)]	1,41	1,30	1,36	1,83

1) Nur Konferenzbeiträge 2) Anzahl der Personen im Jahresmittel

Im Jahr 2004 wurde das ACA zehn Jahre alt. Dieses Jubiläum haben wir im April mit einem Tag der Offenen Tür und mit einem wissenschaftlichen Festkolloquium gefeiert.

Das Statusseminar wurde durch jährlich stattfindende Workshops ersetzt, auf denen jeweils ein ausgewähltes Thema der Katalyseforschung behandelt wird. Sie werden gemeinsam mit dem Rostocker IfOK durchgeführt. Im Berichtsjahr hielt Dr. Alfred Oberholz, Forschungsvorstand der Degussa AG, den Eröffnungsvortrag. Der diesjährige Workshop findet am Do./Fr., 27./28.10.05 statt. Er trägt den Titel "Neue Methoden zur Untersuchung katalytischer Reaktionsmechanismen - Kinetik und Operando-Spektroskopie".

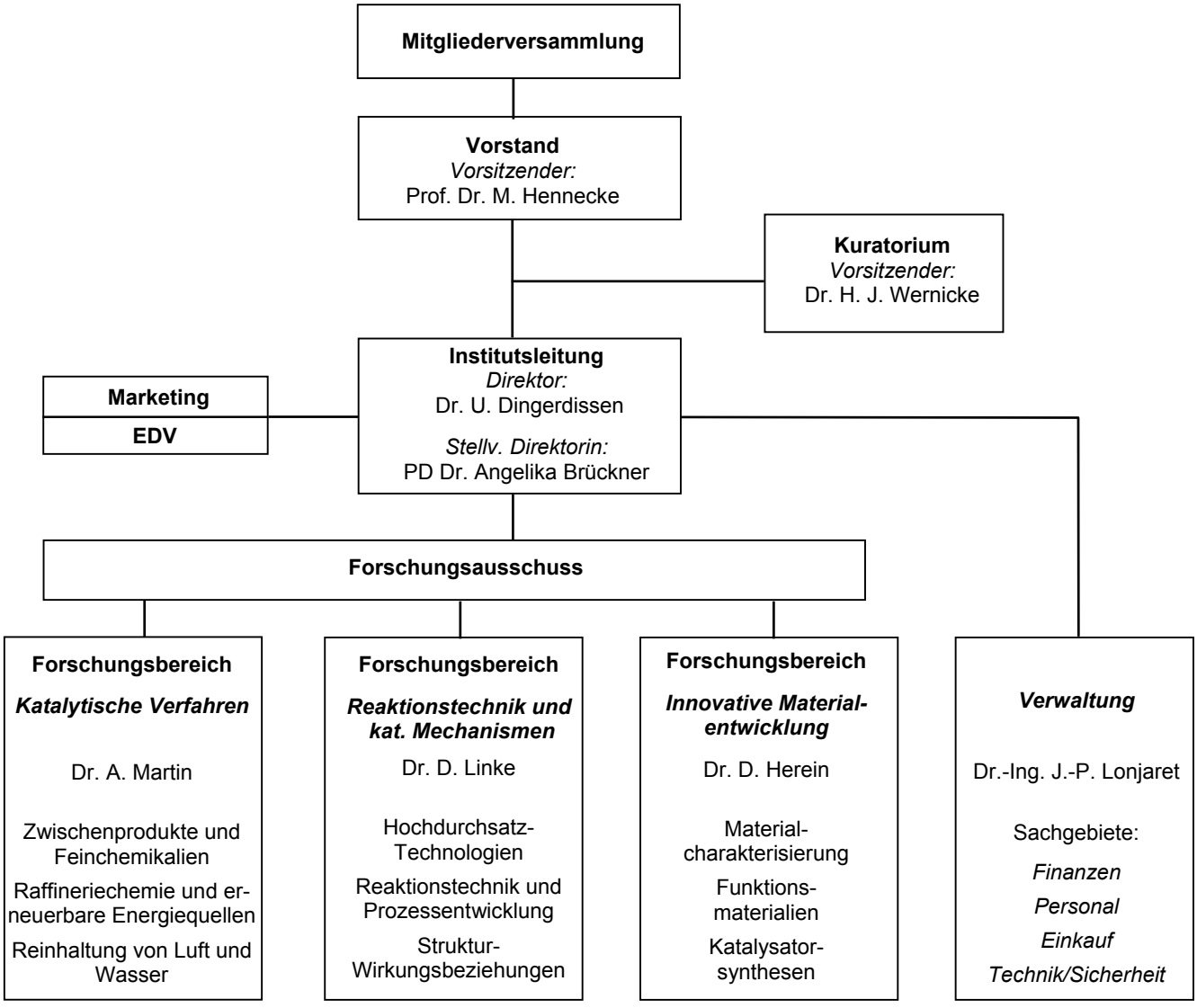
Der folgende Bericht gibt Ihnen in den Kapiteln 1 und 2 einen allgemeinen Überblick über das ACA. In den Kapiteln 3 bis 5 stellen sich die drei Forschungsbereiche mit ausgewählten Forschungsprojekten vor. Es handelt sich dabei überwiegend um BMBF-Verbundprojekte mit Industriebeteiligung, aber auch um bilaterale Industrieprojekte.

Ihr

Uwe Dingerdissen

Das Institut

Organigramm



Organigramm des Instituts für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.
(Stand März 2005)

http://www.aca-berlin.de

Laborausstattung

Analytik

In-situ-Methoden

Diffraktometer mit Röntgenreaktionskammer für In-situ-Messungen bis 1600 °C

- In-situ-Röntgendiffraktrometrie (XRD)
- In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)
- Thermische Analyse (STA-MS, TG/DTA, DSC)
- Temperatur programmierte Methoden (TPD, TPRS)
- FTIR-Spektroskopie
- Simultane Operando-EPR/UV-vis/Raman-Spektroskopie
- Transienten-Messungen mittels TAP (Temporal-Analysis of Products) und SSITKA (Steady State Isotope Transient Kinetic Analysis) simultan gekoppelt mit UV-vis-Spektroskopie
- Messungen elektronischer Leitfähigkeit und Kontaktpotentialdifferenz-Untersuchungen

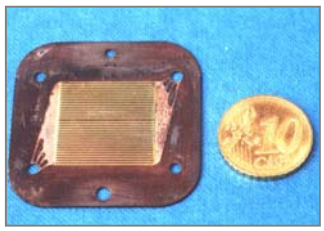
Ex-situ-Methoden

Elektronenmikroskop

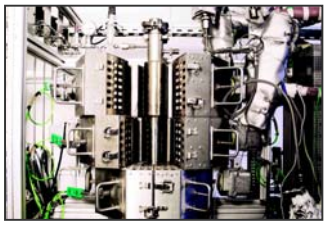
- Röntgendiffraktrometrie (XRD)
- Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)
- Elektronenmikroskopie (TEM)
- Elektronenspektroskopie
- FTIR-Spektroskopie
- Raman-Spektroskopie
- UV-vis-Spektroskopie
- Electron Paramagnetic Resonance
- Hochauflösende NMR-Spektroskopie
- Massenspektrometrie
- Elementanalyse (ICP-OES, RFA, CHNS, Halogenbestimmung)

Reaktoren

- Parallele Reaktoren für High-Throughput-Experimentation, (z. B. mehrere 50-fach Reaktoren bis 20 bar, 630 °C)
- Mikrofestbettreaktoren und gradientenfreie Kreislaufreaktoren (0.1-300 ml, 1-70 bar), ausgestattet mit Online-Kopplung für GC-MS (auch IMR-MS) für Untersuchungen im Fließ- und Impulsregime
- Mikrostrukturierte Reaktoren
- Suspensionsreaktor (p ≤ 100 bar, T ≤ 500 K)
- Kontinuierliche Hochdruckreaktoren (p ≤ 350 bar, T ≤ 725 K)
- Diverse Autoklaven (p ≤ 500 bar, T ≤ 775 K, V ≤ 500 ml)
- Instationäre Reaktoren, z. B. Temporal Analysis of Products (TAP)- und ISRI-Reaktoren (z. T. mit IMR-MS-Kopplung)
- Miniplant für Upscaling-Programme für Festbett- oder Wirbelschichtkatalysatoren (T ≤ 600 °C, p ≤ 50 bar, ca. 200 g Katalysator)
- Membranprüfstände (p ≤ 10 bar, T ≤ 1300 K)



Mit Katalysator beschichtete Mikrokanalplatte für kinetische Untersuchungen zur oxidativen Propandehydrierung (mit 10-Cent-Münze für den Größenvergleich); ein Kanal ist 20 mm lang, 0,3 mm breit und 0,25 mm tief.



Miniplant - Festbettreaktor

Datenbanken / Software

- Computational Fluid Dynamics
- Kinetic Modelling Software
- Artificial Neural Networks
- Evolutionary Approaches with Genetic Algorithms in Combinatorial Catalysis (EVACAT)
- Prozess-Simulations-Software
- Datenmanagement- und Visualisierungssoftware für High-Throughput-Experimentation

Vereinsvorstand

Das ACA befindet sich in der Trägerschaft eines eingetragenen Vereins: „Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V."

Dem Vereinsvorstand gehören an (Stand März 2005):

Prof. Dr. M. Hennecke
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin
Vorsitzender des Vorstandes

Dr. H. Neh

Schering AG, Berlin
Stellvertretender Vorsitzender des Vorstandes

Prof. Dr. M. Beller
Leibniz-Institut für Organische Katalyse
an der Universität Rostock e. V. (IfOK)

Kuratorium

Das Kuratorium berät und unterstützt die Organe des Instituts und entscheidet über die allgemeinen Forschungsziele. Das Kuratorium besteht aus Vertretern der Chemischen Industrie, der drei Berliner Universitäten und einer weiteren Forschungseinrichtung.

Kuratoriumsmitglieder sind (Stand März 2005):

Dr. H. J. Wernicke
Mitglied des Vorstandes der Süd-Chemie AG, München
Vorsitzender des Kuratoriums

Prof. Dr. H. Baumgärtel
FU Berlin
Stellvertretender Vorsitzender des Kuratoriums

Prof. Dr. P. Birke
Forschungsdirektor, KataLeuna GmbH, Leuna

Dr. K. J. Caspary
Direktor für Forschung und Entwicklung, Uhde GmbH, Dortmund

A. Heilmann
Gruppenleiterin, Buna Dow Leuna Olefinverbund GmbH, Böhlen

Dr. U. Knips
Vorstandsvorsitzender der RÜTGERS Chemicals AG, Castrop-Rauxel

Prof. Dr. K. Rademann
Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. R. Schlögl
Direktor am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellsch., Berlin

Prof. Dr. R. Schomäcker
Technische Universität Berlin

Dr. J. Wagner
Direktor bei Lurgi-Oel-Gas-Chemie GmbH, Frankfurt am Main

Sachverständigenrat

Der Sachverständigenrat begutachtet regelmäßig die wissenschaftliche Arbeit des ACA. Ihm gehören alle Mitglieder des Kuratoriums aus Industrie und Wissenschaft an. Externen Sachverständige sind:

Prof. Dr. K. Kühlein, Kelkheim

Prof. Dr. F. Schmidt, Rosenheim

Prof. Dr. F. Schüth
Direktor am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim an der Ruhr

Prof. Dr. H. Vogel
Technische Universität Darmstadt

Dr. Ing. E. Gallei
BASF, Leiter des Zentralbereiches Entwicklung von Katalysatoren, Ludwigshafen

Verwaltungsleiter
Dr. Jean-Philippe Lonjaret
Tel.: (030) 6392 – 4001
Fax: (030) 6392 – 4004
lonjaret@aca-berlin.de

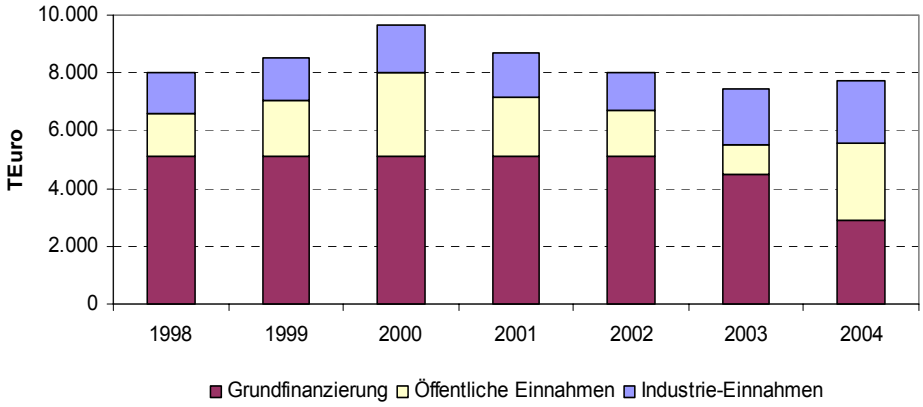
Das Institut in Zahlen

Einnahmen

Die Gesamteinnahmen betrugen in 2004 ca. 7,7 Mio. €, wobei wegen eines negativen Kassenrestes Ende 2003 aufgrund der nachschüssigen Zahlung bei Förderung auf Kostenbasis nur 7 Mio. € tatsächlich zur Ausgabe zur Verfügung standen (vgl. S. 90).

Die Drittmitteleinnahmen betrugen erstmalig über 60 % der Gesamteinnahmen (Mittelwert 1998 – 2003: 40 %), wobei neben der in der Einleitung erwähnten hohen Industrieeinnahmen auch die im Januar 2004 begonnenen BMBF-Projekte stark zu diesem Ergebnis beitrugen.

Einnahmeentwicklung 1998 - 2004



Ausgaben

Verausgabt wurden ca. 7 Mio. €. Erstmalig seit 1996 liegt dabei der Anteil der Personalausgaben an den Gesamtausgaben unter 60 % bzw. der Anteil der Investitionen (abzüglich Abschreibungen) über 12 %.

Personalbestand

Trotz starker Reduzierung des Personalbestands Ende 2003 hat sich die Anzahl der Wissenschaftler in 2004 unwesentlich verändert, dafür erfolgte eine drastische Reduzierung der technischen Mitarbeiter und der Verwaltung (vgl. S. 91).

Das Forschungsprofil

Das ACA gehört zu den international führenden Forschungseinrichtungen im Bereich der heterogenen Katalyse. Besonderes Alleinstellungsmerkmal ist die Verfügbarkeit der gesamten Breite an Basistechnologien, die es dem Institut wie keiner anderen Forschungseinrichtung im europäischen Raum ermöglicht, heterogene Katalyse als Querschnittstechnologie abzubilden. Das ACA fungiert so als herausragendes Bindeglied zwischen der grundlagenorientierten Forschung von Instituten der Universitäten sowie der Max-Planck-Gesellschaft auf der einen Seite und der industriellen Forschung auf der anderen Seite.

Das ACA deckt etwa drei Viertel der Marktsegmente für Katalysatorsynthese und -anwendung ab und verfügt über folgende Kernkompetenzen:

- Partialoxidationen und Feinchemie
- Ressourcenschonende Kohlenwasserstoff-Umwandlung
- Reinhaltung von Luft und Wasser
- Reaktionstechnik, Membrantechnik und Kombinatorik
- Wissensbasiertes Design innovativer, nanostrukturierter Katalysatoren und Materialien
- Aufklärung katalytischer Wirkprinzipien, insbesondere unter Reaktionsbedingungen

Hauptkooperationspartner und Auftraggeber aus dem Bereich der Wirtschaft sind Großunternehmen und mittelständische Unternehmen der chemischen Industrie, des Chemieanlagenbaus, des Automobilbaus, der Life-Science-Industrie, Katalysatorhersteller, Betreiber von Raffinerien und Bioraffinerien, Hersteller von Pharmavorprodukten, Fein-, Spezialitäten- und Agrochemikalien.

Katalytische Verfahren

Apparatur zur Durchführung und optischen Verfolgung katalytischer Reaktionen in unter-, nahe- und überkritischem Gebiet

Der Forschungsbereich im Überblick

Leiter des Forschungsbereiches „Katalytische Verfahren“:
Dr. Andreas Martin
Tel.: (030) 6392 – 4306
Fax:(030) 6392 – 4454
a.martin@aca-berlin.de

Die F&E-Arbeiten im Forschungsbereich „Katalytische Verfahren“ gliedern sich in die drei Schwerpunkte: (i) Zwischenprodukte und Feinchemikalien, (ii) Raffineriechemie und erneuerbare Energiequellen sowie (iii) Reinhaltung von Luft und Wasser. Damit decken diese drei Bereiche wesentliche Applikationsfelder heterogenkatalytischer Verfahren ab.

Das Marktsegment für Zwischenprodukte und Feinchemikalien liegt bezüglich Tonnage und Erlös zwischen den Segmenten bulk-Chemikalien (> 5 - 10 kt, < 5 €/kg) und Pharma (< 1-5 t, > 500 €/kg). Zwischenprodukte und Feinchemikalien gehören heute und zukünftig zu den wichtigsten Intermediaten der chemischen und Life-Science-Industrien. Weltweit werden gegenwärtig mehr als 10 Mio. t mit einem Gesamtwert von ca. 150 - 250 Mrd. € produziert. Zu den Hauptzielen dieses Sektors zählt neben der Verringerung der Markteinführungszeit (time-to-market) die Kosten- und Abfallreduzierung. Dabei spielt die Katalyse und insbesondere die Nutzung heterogener Katalysatoren eine herausragende Rolle.

Am ACA wurde 2004 im Rahmen dieses Schwerpunktes insbesondere an der Durchführung heterogen katalysierter chemischer Synthesen, wie Selektivoxidationen (z. B. Acetoxylierung von Toluol zu Benzylacetat), Carbonylierungen (z. B. Synthese von Dimethylcarbonat aus Methanol) oder Aminierungen (z. B. Hydroaminomethylierung von Olefinen zu primären Aminen) gearbeitet. Darüber hinaus wurden Arbeiten zu Epoxidierungen, Hydrierungen und Hydroformylierungen, auch mit chiralen Katalysatoren und/oder chiralen Reaktanden, enantioselektiv durchgeführt. Des weiteren wurden im Rahmen einer ACA-internen Kooperation detaillierte Untersuchungen zur In-situ-Kontrolle von Festkörperpräparationen begonnen; die synthetisierten Katalysatoren finden in Oxidationsreaktionen Verwendung. Diese Untersuchungen dienen dem Monitoring von Festkörpereigenschaften während der Synthese und damit dem Maßschneidern der Katalysatoreigenschaften.

A. Benhmid et al.: Acetoxylierung von Toluol, Chem. Comm. 2118 (2004) 2416
Chem. Lett. 33 (2004) 1238
PCT/EP2005/000234

AiF-Projekt „Hydroaminomethylierung“ mit dem IfOK Rostock
Projektpartner:
Ferak Berlin GmbH,
Sigmar Mothes Hochdrucktechnik,
Ecogreen Oleochemicals - DHW Rodleben GmbH,
SYNTREX GbR

Außerdem werden neue Wege bei der Nutzung nachwachsender Rohstoffe, z. B. in der Oxidation von Polyolen und Zuckerderivaten an Metall-Trägerkatalysatoren sowie in der Funktionalisierung von

Ölen und Fetten für spezielle Applikationen im Farb- und Lacksektor sowie für neue Polymere, beschritten.

Industrieller Projektpartner:
WACKER-Chemie GmbH, WACKER Polysilicon, Burghausen

Die Expertise des ACA auf dem Gebiet der direkten Synthese substituierter Silane aus Silicium spiegelt sich in einer aktuellen Industriekooperation wider. Trichlorsilan ist Ausgangsstoff zur Herstellung von Halbleitersilicium für Si-Chips. In 2004 wurden neue Erkenntnisse zum Mechanismus der Bildung der Nebenprodukte der Synthesereaktion und zur Rolle der Begleitelemente des Siliciums gewonnen (s. a. 3. 2). Die Ergebnisse liefern notwendige Informationen für die Bearbeitung bisher ungelöster reaktionskinetischer Probleme und zur Beurteilung des Roh-Siliciums für die Synthese.

BMBF-Verbundvorhaben: "Neue Katalysatoren und ein neues Reaktorsystem für die Dehydrierung niederer Paraffine"
Verbundpartner:
UHDE GmbH, Dortmund

Die traditionellen Erfahrungen und Fähigkeiten des Forschungsbereiches auf dem Gebiet der Raffinerie- und Petrochemie sind die Grundlage für die Bearbeitung eines BMBF-Verbundvorhabens auf dem Gebiet der Dehydrierung niederer Paraffine. Speziell für Propylen besteht derzeit eine erhebliche stoffwirtschaftliche Versorgungslücke, die u. a. auch durch die Nutzung der direkten Propan-Dehydrierung vermindert werden soll. Das Vorhaben will durch folgende Aktivitäten zur Weiterentwicklung des Standes der Technik beitragen: i) Katalysatorentwicklung auf Basis neuer/verbesserter Träger und/oder Aktivkomponenten, ii) Versuche zur Erhöhung der Propylen-Selektivität und iii) Nutzung eines monolithischen Reaktorprinzips mit der Führung von Edukt und Produkt im Gegenstrom. Edelmetall-Katalysatoren auf unterschiedlichen Trägertypen (erdalkalimodifizierte ZrO_2 sowie hydrotalcit-basierte Mg-Al-Mischoxide) zeigten bei den bisherigen Experimenten interessante Leistungen, insbesondere ein aus einem speziellen Mg-Al-Mischoxid präparierter Pt-Sn-Katalysator.

EU-Projekt "MINIREF":
Projektführer:
PSA Peugeot/Citroën
Partner u.a.:
Universität Toulouse, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM)

Im Rahmen des EU-Projektes MINIREF wurden die Arbeiten zur Herstellung von wasserstoffreichen Gasen zur Speisung von Brennstoffzellen fortgesetzt. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern wurden Katalysatoren zum autothermen Reforming von Benzinkohlenwasserstoffen in mikrostrukturierten Reaktoren entwickelt und erfolgreich getestet. Die erreichten Katalysatoraktivitäten sind mit 500 g Benzin/g_{kat}*h ungewöhnlich hoch. Ein auf diesen Katalysatoren basierender Reaktor-Prototyp mit einer Leistung von 10 m^3 H_2/h wurde im IMM erfolgreich gestestet. Er ist Teil eines integrierten Versorgungssystems für eine 5 kW-Brennstoffzelle zur On-board-Stromversorgung in größeren Nutzfahrzeugen.

2004 wurde ein BMBF-Vorhaben mit dem Ziel begonnen, Dimethylcarbonat (DMC) in der Gasphase mit einem halogenfreien Katalysatorsystem umweltverträglich herzustellen, das konventionelle Verfahren läuft in der Flüssigphase unter stark korrosiven Bedingungen. Grundlage für den neuen Ansatz sind Cu-haltige Zeolithe, die durch ein kombinatorisch/rationales Vorgehen so modifiziert bzw. aktiviert werden, dass sie dem derzeitigen industriellen Verfahren überlegen sind. DMC wird zu den 'green reagents' gerechnet, es ist nicht toxisch und leicht handhabbar. Es wird als Methylierungsmittel eingesetzt und ist ein potentielles Substitutionsmittel für das ökologisch bedenkliche MTBE.

Katalysatoren im Umweltschutzbereich, die im stationären (Kraftwerke) und mobilen Bereich (Straßenverkehr), aber auch in der Abwasserreinigung ihre Haupteinsatzgebiete haben, erreichen mittlerweile einen Marktanteil von mehr als 25 % der gesamten wertmäßigen Katalysatorproduktion. Neue Grenzwerte und Anforderungen an die Qualität der Luft innerhalb von Gebäuden sowie von Wasser erfordern die Einführung neuer katalytischer Systeme. Die bei uns bearbeiteten Projekte überdecken Probleme der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden durch Kohlenwasserstoffe (Propan, Dekan) sowie durch Ammoniak für die Anwendung im Bereich der Benzin-Ottomotoren und Dieselmotoren, der Speicherung von NO_x bei Umgebungs- und höherer Temperatur (Speicher-Reduktions-Konzept bei Magermix-Motoren), der NO_2–NO-Umwandlung für messtechnische Erfordernisse und der N_2O–Umwandlung für die Abgasbehandlung chemisch-technologischer Prozesse. Darüber hinaus werden im EU-Projekt NANOSTRAP Speicher- und Regenerierungsstrategien für Schwefeloxide bearbeitet. Im Bereich der Abwasserreinigung lag der Schwerpunkt auf der Entfernung von organischen Inhaltsstoffen und Ammoniak. Ein Projekt zur Entfernung von organischen Bestandteilen von Elektronikschrott mit heißem Hochdruckwasser wurde erfolgreich abgeschlossen.

EU-Projekt „NANOSTRAP": Leader: Uni Messina / I Partner u. a.: Volkswagen AG, Johnson Matthey plc Venezia Tecnologie

Die im Forschungsbereich bearbeiteten Reaktionen werden sowohl in satzweise arbeitenden als auch kontinuierlichen Reaktoren über einen weiten Temperatur- und Druckbereich in der Gas- und Flüssigphase sowie in nahe- und überkritischem Gebiet durchgeführt. Neben öffentlich geförderten Projekten (BMBF, AiF, EU, DFG, WTZ), die oft mit Industriepartnern durchgeführt werden, wird eine Vielzahl von bilateralen Vorhaben und Aufträgen für deutsche und internationale Industrieunternehmen bearbeitet.

Industrielle Projektpartner 2004: Argillon GmbH, Clariant GmbH, Degussa AG, Lurgi AG, Raschig GmbH, Rütgers Chemicals AG, Tricat GmbH, Uhde GmbH, Wacker Chemie GmbH

In einer Trägerverbindung verkapselter Osmiumoxid-Katalysator mit 1-Cent-Münze für den Größenvergleich.

Osmium-katalysierte asymmetrische Dihydroxylierung von Olefinen

Projektleiterin:
Dr. Angela Köckritz
Tel.: (030) 6392 – 4325
Fax: (030) 6392 – 4454
koeck@aca-berlin.de

BMBF-Verbundprojekt
Förderkennzeichen:
CTCH03036801

Kooperationspartner:
Prof. Dr. M. Beller, Dr. C. Döbler, Dr. M.-K. Tse, IfOK Rostock
Dr. H. Hugl, Dr. W. Mägerlein, Lanxess

Einleitung

Die im Jahr 1988 von Sharpless entdeckte katalytische asymmetrische cis-Dihydroxylierung von Olefinen (AD) ist die wichtigste Methode, um für die Fein- und Pharmachemie wichtige chirale vicinale Diole in einer großen strukturellen Breite zu erzeugen [1]. Als chemo- und enantioselektive Katalysatoren für diese Reaktion werden Komplexe aus Osmiumtetroxid oder Kaliumosmat als Precursor sowie Cinchonaalkaloid-basierten Liganden eingesetzt. Wegen des hohen Preises und insbesondere der Toxizität von OsO_4 sind zahlreiche Versuche unternommen worden, diese Katalysatoren vollständig von den Produkten abzutrennen und zu rezyklieren [2,3]. Um die Katalysatoren zu immobilisieren, wurden meist funktionelle Gruppen in die Alkaloidliganden eingeführt, die entweder die Löslichkeit des Komplexes veränderten oder als Ankergruppe für die Kopplung an einen anorganischen oder organischen Träger fungierten. Weiterhin können Katalysator und Produkt in Zweiphasensystemen und ionischen Flüssigkeiten sowie durch Mikroverkapselung des Komplexes in organischen Polymeren separiert werden. Nachteile dieser Methoden sind jedoch, von Fall zu Fall, die Kontamination der Produkte mit Osmiumspezies, ein merklicher Verlust des Aktivmetalls oder eine unzureichende Stabilität des Trägers und infolgedessen ein Absinken der Aktivität und Selektivität des Katalysators. Außerdem gab es keine belastbare analytische Bestimmung von Osmiumgehalten in organischen Reaktionslösungen in Konzentrationen < 5 ppm.

Lösungsweg

Das Ziel des Vorhabens war es, Möglichkeiten für eine effektive Abtrennung des Katalysators vom Produkt in der AD zu finden. Dabei wurden verschiedene Ansätze verfolgt. Für die Herstellung von heterogenisierten OsO_4-Cinchonaalkaloid-Katalysatoren sollte mit der Verkapselung in Polyelektrolyten eine Methodik eingesetzt werden, die von uns kürzlich entwickelt wurde [4]. Dafür war es erforderlich, einen neuen, mit einer Phosphonsäuregruppe als ionischer Ankergruppe modifizierten Alkaloidligand $(DHQD)_2PYR$-

$P(O)(OH)_2$ zu synthetisieren. Ein heterogener Dihydroxylierungskatalysator kann auch durch Koordination von Osmiumtetroxid an den Aminozucker Chitin gebildet werden. Schließlich sollten die Möglichkeiten der Trennung von Katalysator und Produkt durch Arbeiten in einem wässrigen Zweiphasensystem ausgelotet werden.

Ergebnisse

Einige Ergebnisse der Dihydroxylierung verschiedener Olefine mit Polyelektrolytkatalysatoren sind in Tabelle 1 aufgeführt. Dabei war festzustellen, dass zwar teilweise gute Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten erreicht wurden, gegenüber den Resultaten der homogenen Dihydroxylierung jedoch keine Verbesserung auftrat.

Tab. 1: Dihydroxylierung mit OsO_4-$(DHQD)_2PYR$-$P(O)(OH)_2$/PDADMAC

Olefin	**Methode** [a)]	**X [%]**	**Y_{Diol} [%]**	**S_{Diol} [%]**	**ee [%]**	**TOF [h^{-1}]**
1-Octen	X	75	72	96	5	209
	Y	77	77	100	8	181
Styrol	X	67	54	81	26	177
	Y	76	57	75	20	149
β-Methyl-styrol	X	84	69	82	32	105
	Y	94	78	83	21	201
Phenylcy-clohexen	X	60	21	36	33	54
	Y	76	57	76	38	144

Olefin 2 mmol, NaOCl 3 mmol, 25°C, 1h, $K_2OsO_4 \cdot 2\ H_2O$ 0.008 mmol, 0.072 $(DHQD)_2PYR$-$P(O)(OH)_2$, PDADMAC 0.8 mmol,

a) *Methode X* : Puffer pH 12 7.5 ml/ tert-BuOH 7.5 ml;
Methode Y : K_2CO_3 4 mmol, H_2O 7.5 ml/ tert-BuOH 7.5 ml

A. Köckritz, M. Bartoszek, C. Döbler, M. Beller, W. Mägerlein, H.-C. Militzer: Development of protocols for the separation of Os catalysts from organic products in the catalytic dihydroxylation of olefins J. Mol. Catal A: Chem. 218 (2004) 55

Die Heterogenisierung von Osmiumtetroxid an Chitin führte zu aktiven und chemoselektiven Katalysatoren (Tab. 2). Leider wurde keine optische Induktion beobachtet.

Tab. 2: OsO_4 -Chitin-Katalysatoren

Olefin	**X** [%]	**Y_{Diol}** [%]	**S_{Diol}** [%]	**TON**
1-Octen	85	50	59	302
Styrol	65	47	73	287
β-Methylstyrol	95	95	100	615
1-Phenyl-cyc-lohexen	23	4	17	23

Olefin 2 mMol, NMO 2,2 mMol, RT, 24h, OsO_4 0,0033 mMol, Chitin 0,25 mmol, Puffer pH 5/tert-BuOH

Als Oxidationsmittel setzten wir NMO ein, da unter basischen Bedingungen mit NaOCl ein Osmiumleaching von 0,4-0,6 mg/l nachgewiesen wurde. In der Dihydroxylierung von β-Methylstyrol wurden TON bei der einmaligen Verwendung bis zu 615 gemessen. In den Produktlösungen von Dihydroxylierungsversuchen mit diesen Katalysatoren konnte in den allermeisten Fällen kein Osmium nachgewiesen werden.

In enger Zusammenarbeit mit dem IfOK wurden Versuche zum Recycling der Katalysatorphase bei der Dihydroxylierung in einem nachgeschalteten Zweiphasensystem durchgeführt.

Tab. 3: Recycling der wässrigen Katalysatorlösung

Nr.	Exp.	Add. Osmat [Mmol]	Add. Ligand Mmol	Umsatz [%]	Diol [%]	Selektivität [%]	ee [%]
1	1	0.01	0.03	100	83	83	72
	2	0	0.03	100	88	88	65
	3	0	0.03	100	95	95	78
	4	0	0.03	100	89	89	82
	5	0	0.03	100	89	89	82
	6	0	0.03	100	87	87	84
	7	0	0.03	100	91	91	84
	8	0	0.03	51	34	66	83
2	1	0.01	0.03	100	89	89	56
	2	0	0.03	100	89	89	71
	3	0	0.03	100	92	92	74
	4	0	0.03	100	90	90	76
	5	0	0.03	48	38	79	78
3	1	0.01	0.03	100	88	88	56
	2	0	0.03	100	90	90	70
	3	0	0.03	100	93	93	74
	4	0	0.03	100	88	88	78
	5	0	0.03	40	28	69	78
4	1	0.005	0.03	100	83	83	76
	2	0	0.03	100	94	94	76
	3	0	0.03	100	94	94	82
	4	0	0.03	100	87	87	82
	5	0	0.03	68	55	81	84

Reaktionsbedingungen: Schlenkgefäß, Rührer, Raumtemperatur, Reaktionszeit 2 h; Beginn: 4 mmol K_2CO_3 , 2 mmol α-Methylstyrol, 10 ml H_2O/10 ml tert.-BuOH, 3 mmol NaOCl. Nach jedem Versuch: Extraktion mit CH_2Cl_2(2x), Einsatz der Wasserphase für den nächsten Versuch, nur Zugabe von tert.-BuOH(10 ml), 2 mmol α-Methylstyrol, 3 mmol NaOCl und Ligand

Durch das am ACA entwickelte quantitative Os-Nachweisverfahren war es möglich, den Osmiumgehalt in den Produktlösungen der unterschiedlichen katalytischen Untersuchungen zu bestimmen. Dabei wurde entdeckt, dass auch bei homogener Reaktionsführung nach geeigneter Extraktion der Produkte deren Verunreinigung mit Osmium sehr gering war. Die Schlussfolgerung lag nahe, dass dann die zurückbleibende wässrige Phase den Katalysator nahezu vollständig enthalten sollte, der somit recycelbar sein müsste. Dieser Wiedereinsatz des Katalysators ohne neue Osmat-Zugabe war bei den daraufhin durchgeführten Experimenten im Durchschnitt viermal, in einem Fall auch achtmal möglich (Tab. 3).

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass auch eine nachträgliche Entfernung von Osmiumspezies aus Produktlösungen mit Hilfe verschiedener polymerer Amine und Aminoalkohole als alternative Methode zur Entfernung von Os-Spezies möglich ist. Dabei ist Chitin als preisgünstigstes untersuchtes Polymer neben kommerziellen Scavenger-Harzen einsetzbar.

Schlussfolgerung

Die Rückhaltung von Osmiumkatalysatoren gelingt überraschenderweise am besten durch eine nachgeschaltete Heterogenisierung nach der Dihydroxylierung unter homogenen Bedingungen. Dabei erfolgt die Extraktion der Reaktionslösung mit geeigneten Lösungsmitteln, wie Dichlormethan, Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol. Die Osmiumkonzentration in den untersuchten Produktlösungen bezogen auf die Molmenge Produkt lag durchschnittlich unter oder an der Nachweisgrenze der RFA-Methode und bei maximal ca. 5 ppm bezogen auf das Produkt. Durch das Recycling der wässrigen Katalysatorlösungen konnten Produktivitäten bis zu 1440 erreicht werden. Das ist unseres Wissens die bisher höchste Katalysatorproduktivität in einer katalytischen Dihydroxylierung mit OsO_4-Alkaloid-Katalysatoren.

Literatur

[1] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, Chem. Rev. 94 (1994) 2483.

[2] P. Salvadori, D. Pini, A. Petri, A. Mandoli, in D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs (eds.), Chiral Catalyst Immobilization and Recycling, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, Chap. 10, p. 235.

[3] A. Severeyns, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, Topics Catal. 19 (2002) 125.

[4] A. Köckritz, S. Bischoff, V. Morawsky, U. Prüße, K.-D. Vorlop, J. Mol. Catal. 180 (2002) 231.

Katalytische Aspekte der industriellen Trichlorsilansynthese

Projektleiter
Prof. Dr. Heiner Lieske
Tel.: (030) 6392 – 4372
Fax: (030) 6392 – 4370
lieske@aca-berlin.de

Einleitung, Zielstellung

Trichlorsilan (TCS) ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Reinstsilicium nach dem Siemens-Verfahren. Es wird durch Reaktion von technischem Silicium mit Chlorwasserstoff in Wirbelbettreaktoren produziert, siehe z. B. [1-4]. Wichtige technische Ziele des Verfahrens sind die Minimierung der Bildung der Nebenprodukte Siliciumtetrachlorid (STC), Dichlorsilan und der sogenannten Hochsieder (unterschiedliche Silane mit höheren Siedepunkten). Die Arbeit sollte notwendige wissenschaftliche Grundlagen liefern. Im Mittelpunkt standen Untersuchungen zu Aspekten des Reaktionsmechanismus der Chlorsilansynthese sowie katalytische Wirkungen von Si-Begleitelementen auf das Reaktionsverhalten des Siliciums.

Experimentelles

Die Reaktionsexperimente zur Trichlorsilansynthese wurden in einem vibrierenden Mikroreaktor (Volumen 35 cm^3, exzentergesteuerte Vibration mit 25 s^{-1}, Füllung 5 g Si), der einen Ausschnitt aus dem technischen Wirbelbett simulieren soll, durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden online-gaschromatographisch analysiert. Die notwendigen Untersuchungen zum wissenschaftlichen Hintergrund der Reaktion werden durch ihre außergewöhnliche Temperaturabhängigkeit, die stets zu einem HCl-Umsatzgrad nahe 100 % führt und die wahrscheinlich auf einer Wärmetransporthemmung an der Si-Oberfläche beruht, oft stark erschwert.

Kooperationspartner:
WACKER-Chemie GmbH
WACKER Polysilicon
Dr. K. Hesse
Dr. U. Pätzold

Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Abb. 1 demonstriert die Abhängigkeit von TCS- und STC-Selektivität von der HCl-Verweilzeit. Die Art der Abhängigkeit zeigt, dass das Nebenprodukt STC in einer Konsekutivreaktion (genauer: "Parallel-Konsekutiv-Reaktion" im Hinblick auf die parallele Funktion von HCl) des Hauptproduktes TCS gebildet wird.

$$Si + 3HCl \rightarrow k_1 \rightarrow SiHCl_3 + H_2 \quad (1)$$
$$SiHCl_3 + HCl \rightarrow k_2 \rightarrow SiCl_4 + H_2 \quad (2)$$

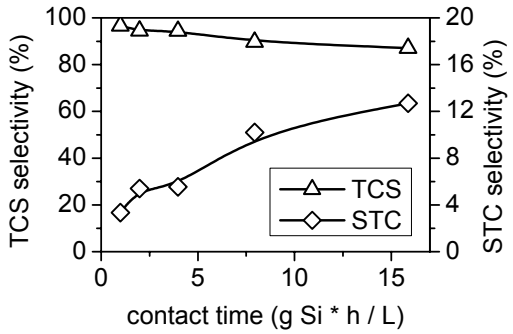


Abb. 1: Abhängigkeit von TCS- und STC-Selektivität von der HCl-"Verweilzeit"; 340 °C; 5 g Si_{tech}

Das Ergebnis wird gesichert durch den Befund, dass die Selektivität des Folgeproduktes STC beim Übergang von einem back-mixed-Reaktorregime zu einem plug-flow-Reaktorregime signifikant abnimmt, wie es im Falle einer Parallel-Konsekutiv-Reaktion stets zu erwarten ist, siehe Abb. 2.

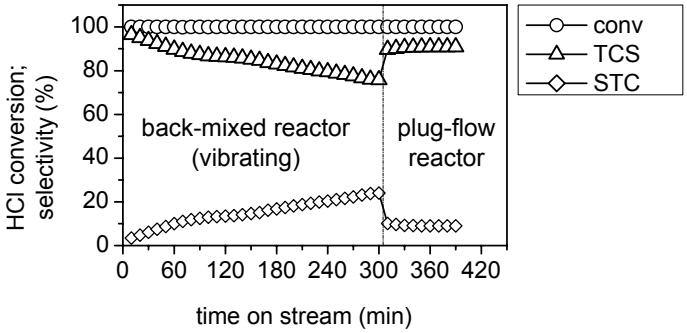


Abb. 2: TCS- und STC-Selektivität beim Übergang vom back-mixed zum plug-flow-Regime; 340 °C; 5 g Si_{tech}

Mit weiteren Experimenten konnte gesichert werden, dass Reaktion (2) unter mehreren in Diskussion stehenden (u. a. TCS-Disproportionierung, TCS-Zersetzung) die einzige relevante Konsekutivreaktion des TCS ist.

Ferner wurde erstmals gezeigt, dass die Konsekutivreaktion (2) eine heterogen-katalytische Reaktion ist. Die Katalysatoren dieser Reaktion sind Begleitelemente des technischen Siliciums sowie andere, beabsichtigt oder unbeabsichtigt eingebrachte, Verunreinigungen oder Zusätze.

Dieses neue Modell der konsekutiven STC-Bildung hat früher nicht erkannte Konsequenzen. Die STC-Selektivität, die im wesentlichen die Selektivität zum Hauptprodukt TCS bestimmt, ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) und (2) und wird damit nicht nur durch die Konsekutivreaktion (2), sondern auch durch die Si-Reaktivität, gleichbedeutend mit der Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion (1), beeinflusst. Im einzelnen

wurde gefunden, dass höhere STC-Selektivität, gleichbedeutend mit niedrigerer TCS-Selektivität, sowohl aus einer Beschleunigung der Reaktion (1), also eine höhere Si-Reaktivität, als auch aus einer Beschleunigung der Reaktion (2) resultieren kann.

Die Vorstellungen zur konsekutiven Siliciumtetrachloridbildung und zur Wechselwirkung zwischen Si-Reaktivität und Selektivität ermöglichten es, gemessene Einflüsse der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur, katalytische Effekte von Verunreinigungen und Zusätzen (s. u.), Einflüsse des Rückvermischungsgrades sowie Selektivitätsänderungen über die Reaktionszeit im Laborreaktor zu verstehen und zu erklären.

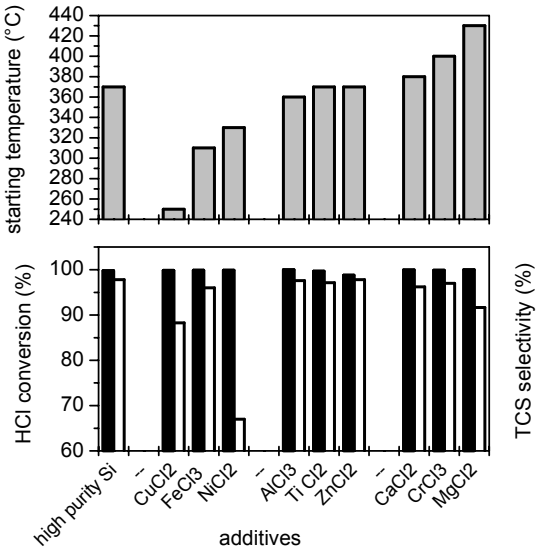


Abb. 3: Einfluss verschiedener Metallchloride auf Starttemperatur (Si-Reaktivität) und Selektivittäen der Synthesereaktion; Zusatz von 5 Gew.% des jeweiligen Metallchlorides

Abb. 3 beschreibt Einflüsse von Metallchloridzusätzen zu Reinstsilicium als Modellsubstanzen für Verunreinigungen im technischen Silicium auf Si-Reaktivität und Selektivitäten. Als Maß für die Si-Reaktivität dient die "Starttemperatur" der Reaktion, (oberer Abbildungsteil). Als Bezugspunkt sind die Daten für Reinstsilicium gegeben. Unterschiedliche Metallchloride beeinflussen die beiden Teilreaktionen und damit das Reaktionsergebnis in unterschiedlichem Maße und auf unterschiedliche Weise:

i) Die Chloride von Al, Ti und Zn nehmen weder bemerkenswerten Einfluss auf die Reaktivität [Reaktion (1)] von Reinstsilicium noch beeinflussen sie die Selektivität bei der jeweiligen Startemperatur wesentlich.

ii) Die Chloride von Cu, Fe und Ni sind durchweg reaktivitätserhöhend. Dabei ist Cu ein extrem aktiver Katalysator der Si-Reaktivität [Reaktion (1)], weniger aber der Konsekutivreaktion. Fe erhöht die Si-Reaktivität

[Reaktion (1)] relativ stark, ist aber ein nur schwacher Katalysator der Konsekutivreaktion [Reaktion (2)]. Ni erhöht die Si-Reaktivität [Reaktion (1)] etwas moderater, ist aber der bisher aktivste Katalysator der Konsekutivreaktion [Reaktion (2)] von TCS zu STC.

iii) Die reaktivitätsinhibierende Wirkung von $CaCl_2$, $CrCl_3$ und $MgCl_2$ besteht wahrscheinlich in einer Blockierung der Si-Oberfläche.

Derzeit noch laufende Untersuchungen der separaten Konsekutivreaktion (2) unterstützen die obigen Schlussfolgerungen eindeutig.

Schlussfolgerungen

- Die Bildung von Siliciumtetrachlorid als dominierendes Nebenprodukt erfolgt hinsichtlich der beteiligten Si-Species konsekutiv zur Bildung des Hauptproduktes Trichlorsilan. Die Konsekutivreaktion ist eine heterogen-katalytische Reaktion mit Si-Begleitelementen als Katalysatoren.
- Aus diesen reaktionsmechanistischen Gegebenheiten resultieren bisher nicht bekannte Wechselwirkungen von Si-Reaktivität und den Selektivitäten der Reaktion.
- Die neuen Erkenntnisse ermöglichen es, gemessene Einflüsse der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur, katalytische Effekte von Verunreinigungen und Zusätzen, Einflüsse des Rückvermischungsgrades sowie Selektivitätsänderungen über die Reaktionszeit im Laborreaktor zu verstehen.
- Die Ergebnisse sind notwendige Grundlage des Verständnisses des Einflusses der Begleitelemente des technischen Siliciums auf den Syntheseprozess. Sie sind ferner unverzichtbare Basis für die spätere Erarbeitung eines qualifizierten reaktionskinetischen Modelles der Chlorsilansynthese.

U. Kürschner, U. Pätzold, K. Hesse und H. Lieske, Studies on Trichlorosilane Synthesis, in: Silicon for the Chemical Industry VII; Ed.: H.A. Øye, A. Holås, L. Nygaard, Trondheim, Norway, 200, S.177-188, ISBN 82-90265-25-5

Literatur

[1] K.M. Lewis, D. McLeod, B. Kanner, J.L. Falconer, T. Frank, in K.M. Lewis and D.G. Rethwisch (eds), *Catalysed Direct Reactions of Silicon*, Elsevier, Amsterdam, 1993, S. 333.

[2] T. Lobreyer, K. Hesse, H. Ehrich, H. Lieske, Proc. of "Silicon for the Chemical Industry IV", Trondheim, Norwegen, 1998, S.11.

[3] H. Ehrich, T. Lobreyer, K. Hesse, H. Lieske, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 2267.

[4] G.J. Andersen, Ph. D. Thesis, NTNU Trondheim, July 2003.

Gasphasen-Synthese von Dimethylcarbonat durch katalytische oxidative Carbonylierung von Methanol

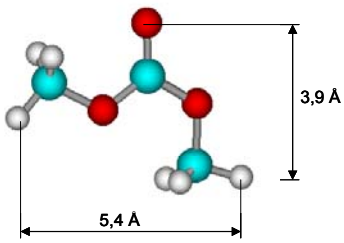
Entwicklung einer chloridfreien Verfahrensvariante mit neuartigen Katalysatoren unter Nutzung kombinatorischer Prinzipien

Projektleiter:
Dr. sc. nat. Rolf Fricke
Tel.: (030) 6392 – 4327
FAX:(030) 6392 – 4392
fricke@aca-berlin.de

Dimethylcarbonat (DMC) ist ein wichtiges Methylierungsmittel für eine Vielzahl von Substraten und perspektivisch geeignet, MTBE als Treibstoffzusatzmittel zu ersetzen. Auf Grund seiner nichttoxischen Eigenschaften und seiner leichten Handhabbarkeit wird DMC zu den "green reagents" gerechnet.

Gegenwärtig wird die Synthese von DMC durch katalytische oxidative Carbonylierung von Methanol in der Flüssigphase durchgeführt, wobei ein Kupferchlorid-Katalysator (zum Teil in Kombination mit Palladiumchlorid) eingesetzt wird:

$$2\ CH_3OH + CO + \tfrac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow{CuCl/PdCl_2} (CH_3O)_2CO + H_2O \qquad (1)$$



Stick-and-ball-Darstellung von Dimethylcarbonat

Dieser Syntheseweg weist sowohl aus ökonomischer als auch aus Sicht einer umweltverträglichen und nachhaltigen chemischen Technologie erhebliche Nachteile auf. Die Reaktion führt, bedingt durch das Reaktionswasser, zur partiellen Hydrolyse der Aktivkomponenten und, damit verbunden, zu einem kontinuierlichen Austrag von Salzsäure. Dieser Austrag wirkt einerseits korrosiv auf die Anlage, führt jedoch außerdem auch zu einem starken Aktivitätsverlust des Katalysators. Zwar kann die Lebensdauer des Katalysators durch zusätzliche Einspeisung von Salzsäure verlängert werden; ihre Verwendung erhöht jedoch die korrosive Wirkung.

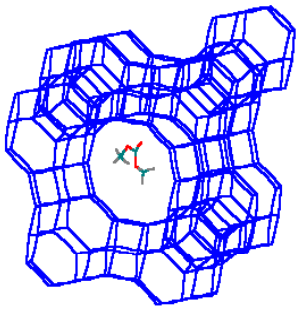
Das Ziel der gegenwärtigen Arbeiten ist deshalb, für die Synthese von DMC durch katalytische oxidative Carbonylierung von Methanol mit Hilfe eines kombinatorischen/rationalen Designs ein Katalysatorsystem zu entwickeln, dessen Leistungsfähigkeit dem bisherigen, industriellen Flüssigphasen-Verfahren überlegen ist und einen (bisher nicht existierenden) halogenidfreien Gasphasen-Prozess aus industrieller Sicht attraktiv macht.

Dessen Realisierung hängt von einem Durchbruch in der Katalysatorentwicklung ab. Dafür sollen in den Projektarbeiten die grundlegenden Anforderungen an die Architektur und Funktionalität eines Feststoff-Katalysators durch Einsatz moderner High-Throughput-Screening-Technologien (HTS), gekoppelt mit physikalisch-chemischen Charakterisierungstechniken für identifizierte aussichtsreiche Katalysatorformulierungen, wissenschaftlich erarbeitet werden.

Lösungsweg

Spezieller Eintausch der Aktivkomponente in mikro-/mesoporöse Materialien durch Oberflächen- und Volumentransport

Aus der Patentliteratur geht hervor, dass Kupfer die wichtigste Katalysatorkomponente für die DMC-Synthese ist. Da jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, dass mit Kupfer allein der Bereich möglicher Aktivkomponenten nicht ausgeschöpft ist, wird auch eine kombinatorische Katalysatorpräparation angewendet in dem Sinne, dass verschiedene Elemente nach kombinatorischen Gesichtspunkten ausgewählt und in einer mit parallelen Reaktoren ausgerüsteten HTS-Apparatur gescreent werden.



Dimethylcarbonat in der Faujasitstruktur

Im Projekt soll außerdem die Art und Weise der Modifizierung von Festkörpern und deren Wirkung auf Struktur und Aktivität des Katalysators systematisch untersucht werden, da es Hinweise gibt, dass diese ein entscheidender Schritt der Aktivierung sein könnte. Verbunden damit ist die Aufgabe der Stabilisierung der einwertigen Stufe des Kupfers (Cu(I)), da sie eine entscheidende Eigenschaft des Katalysators darstellt. Dieses soll mit Hilfe einer speziellen Eintausch- bzw. Aktivierungsmethode der Aktivkomponente Cu in mikro-/mesoporöse Materialien durch Oberflächen- und Volumentransport geschehen, durch die Metall-/Übergangsmetallkationen an Zentren des Trägermaterials stabilisiert werden (Festkörpereintausch). Nach diesem Präparationsschritt kann eine katalytische Testung in einer High-Throughput-Testapparatur zunächst unter Normaldruck erfolgen. Teilreaktionen, die im Reaktionsablauf der DMC-Synthese eine Rolle spielen, lassen sich gezielt separat untersuchen.

Die Entwicklungsarbeiten sollen in der Endphase zu einer aussichtsreichen chloridfreien Katalysatorformulierung führen, die in einer anschließenden Phase als Gasphasenprozess bei einem industriellen Partner im Technikum auf ihre Leistungsfähigkeit geprüft werden könnte. Damit wäre ein erster Schritt zu einer Maßstabsvergrößerung erreicht, der die Anwendbarkeit der Präparati-

onsroutinen sicherstellt. Im ACA werden parallel dazu Charakterisierungsarbeiten zur Aktivphasen-Struktur durchgeführt, die dem vertieften Verständnis der Wirkung der aktiven Zentren dienen und damit eine weitere gezielte Verbesserung des Katalysatorsystems ermöglichen sollen. Damit wird ein 'up-scaling' für die Präparation größerer Katalysatormengen eingeleitet und die Randbedingungen für die weitere Herstellung und Konfektionierung der Pulverkatalysatoren werden festgelegt.

Ergebnisse

Als Basis für die Präparation von Cu-haltigen Katalysatoren dienen mittel- und weitporige Zeolithe mit hoher spezifischer Oberfläche. Auswahlkriterium war die Größe des Porensystems und eine hohe Konzentration an Brønsted-sauren Zentren. Da nicht alle Zeolith-Strukturen kommerziell verfügbar sind, wurden zusätzlich auch weitere, im ACA synthetisierte Typen in die Untersuchungen einbezogen.

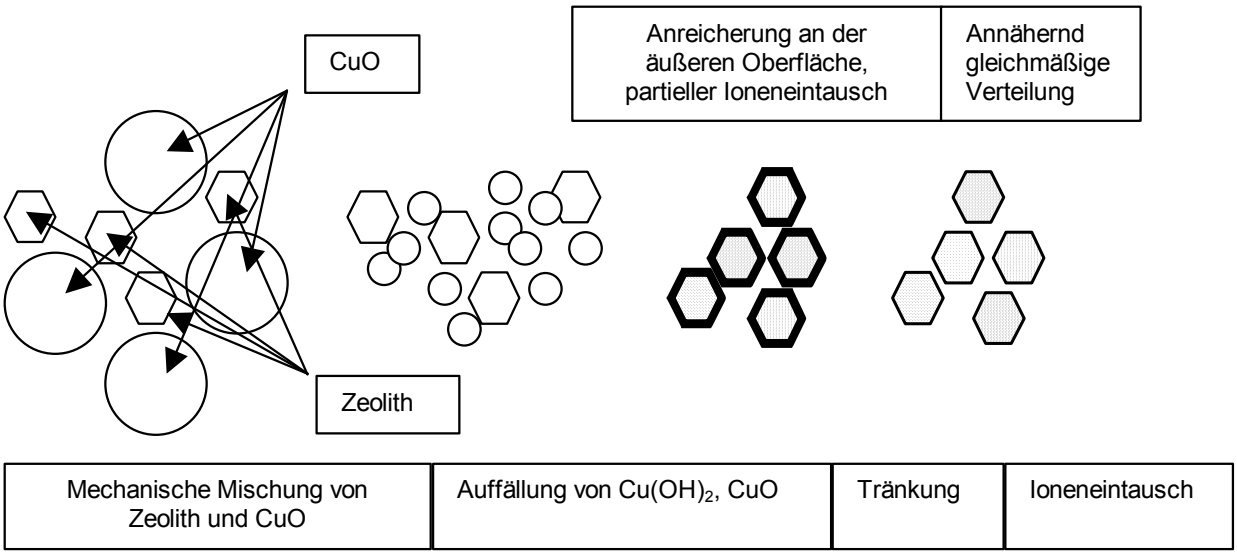
Die untersuchten kommerziellen Strukturen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zeolite	Pore ∅ (nm)	S (m^2/g)	V_P (cm^3/g)
FAU	0,7		
NaY	(Si/Al = 2,3)	**928**	**0,44**
NH_4Y		**640**	**0,29**
MFI	0,53-0,55		
NaZSM-5	(Si/Al = 15)	**353**	**0,15**
LTL	0,7		
K,NaL	(Si/Al = 10)	**220**	
NH_4L		**297**	**0,15**
MOR	0,7		
H-MOR	(Si/Al = 11	**425**	**0,19**
Beta	0,7		
NH_4-ß	(Si/Al = 13)	**597**	**0,39**

Tab. 1: Kommerziell erhältliche Zeolithstrukturen mit strukturellen Parametern wie Porendurchmesser, Oberflächen und Porenvolumina

Um Redoxprozesse während der Reaktion zu ermöglichen, ist offensichtlich eine besondere Cu-Konfiguration und -wertigkeit (Cu(I)) und eine bestimmte Umgebung erforderlich (Brønsted-Acidität). Diese Eigenschaften müssen durch die Art und Weise der Präparation bzw. Aktivierungsprozedur erzeugt und stabilisiert werden.

Folgende Herstellungsvarianten wurden berücksichtigt:



Herstellungsvarianten der Katalysatoren für die oxidative Carbonylierung von Methanol in der Gasphase.

Abb. 1: Herstellungsvarianten von Cu/Zeolith-Katalysatoren:

- *Mahlung*
- *Auffällung*
- *Tränkung*
- *Ioneneintausch*

Für den Festkörpereintausch ist Cu_2O laut Literatur nicht geeignet. Es lässt sich dagegen CuO verwenden, wobei Cu^{2+} unter Ausschluss von O_2 (Verwendung inerter sauerstofffreier Gase) nach Gl. (2)

$$CuO + H^+Z^- \dashrightarrow Cu^+Z^- + ½\ H_2O + ¼\ O_2 \qquad (2)$$

in Zeolithe eintauschbar ist (H^+Z^- symbolisiert ein acides Brønsted-Zentrum). Allerdings sind die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren nur mäßig aktiv. Die Kupferoxid-Kristallite sind im Vergleich zu den Zeolith-Kristalliten sehr viel größer und entsprechend langsam verläuft bei ca. 750°C der Eintausch. Parallel zum Eintausch werden die zur Fixierung von Cu-Kationen notwendigen Brønsted-sauren Zentren bereits thermisch deprotoniert, so dass der erreichte Eintauschgrad nicht optimal ist.

Im Gegensatz dazu zeigte sich, dass die Auffällung von Cu auf suspendierte Zeolithkristallite zu aktiven Katalysatoren führt. Hier ist das zunächst abgeschiedene Hydroxid/Oxid feindispers auf der äußeren Zeolithoberfläche in engem Kontakt dispergiert, so dass der anschließende Festkörpereintausch erleichtert ist. Tränkung und Ionenaustausch als alternative Verfahren werden derzeit noch bewertet.

Für die erste Bewertung der Katalysatoren wurden katalytische Messungen bei Normaldruck mit einer Variation der Reaktionspa-

rameter Gasvolumenbelastung, Verhältnis von Methanol/CO und der Reaktionstemperatur für verschiedene Zeolithstrukturen herangezogen. Für die Messungen wurde eine parallelisierte 16-Kanal-HTS-Apparatur verwendet.

Repräsentative Ergebnisse eines Katalysators sind in Tabelle 2 dargestellt.

T (°C)	X_{MeOH} (%)	X_{CO} (%)	S_{DMC} (%)	S_{DMM} (%)	S_{DME} (%)	RZA_{DMC} (g/l_{Kat} h)
130	11	3	73	26	1	134
140	15	5	71	28	1	173
150	17	7	68	30	2	200
160	19	9	63	33	4	200
170	20	11	55	34	10	182

Tab. 2: Oxidative Carbonylierung von Methanol zu DMC an einem Cu/Y-Zeolith-Katalysator bei Normaldruck

X_{MeOH} = Umsatz an Methanol
X_{CO} = Umsatz an CO
S_{DMC} = Selektivität der Dimethylcarbonatbildung
S_{DMM} = Selektivität der Dimethoxymethanbildung
S_{DME} = Selektivität der Dimethyletherbildung (jeweils bezogen auf den Methanolumsatz)
RZA_{DMC} = Raum-Zeit-Ausbeute an DMC

Die Raum-Zeit-Ausbeuten (STY; Space Time Yield) für verschiedene Cu/Y-Zeolith-Katalysatoren sind in Abbildung 2 dargestellt.

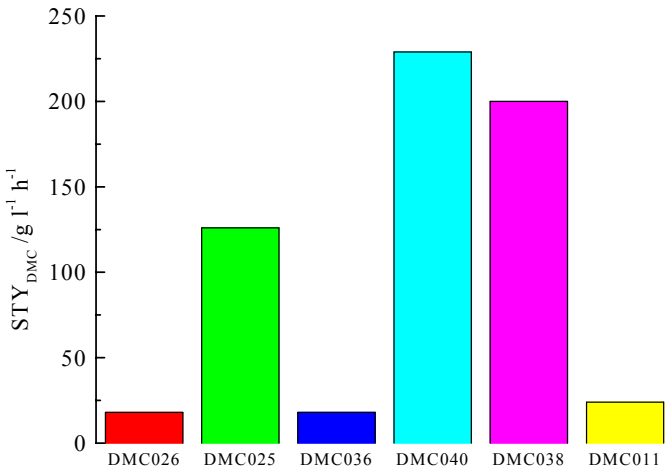


Abb. 2: Die Raum-Zeit-Ausbeute an Dimethylcarbonat für den bisher besten halogenidfreien Katalysator unter Normaldruckbedingungen bei 150°C mit einem MeOH/CO/O_2-Gemisch von 0,36/0,48/0,06/He beträgt 229 $g_{DMC}\ l^{-1}_{Kat.}\ h^{-1}$. Bisher ist kein vergleichbarer Wert bekannt.

Die Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Zeolith-Katalysatoren sind erheblich. Neben dem großen Einfluss der Zeolith-Struktur sind auch die Cu-Konzentration und die thermische Behandlung der Katalysatoren von großer Bedeutung für deren katalytische Aktivität. Entscheidend ist jedoch, dass sich diese Parameter bereits im gegenwärtigen Stadium der Projektbearbeitung so kombinieren ließen, dass die Raum-Zeit-Ausbeuten für DMC mit nahezu 230 $gl^{-1}h^{-1}$ in der Gasphase bei Normaldruck weit höher liegen als für jede andere Katalysatorformulierung aus der wissenschaftlichen oder Patent-Literatur [1].

Obwohl Details, in welcher Weise die Aktivierungsprozedur des Precursormaterials die Kupferverteilung und die Zeolitheigenschaften modifiziert, noch nicht ausreichend verstanden sind, erlauben die Ergebnisse bisheriger Charakterisierungen (XPS, XRD, DRIFT, TPR, BET) die Schlussfolgerung, dass die Einstellung einer passenden Brønsted-Acidität des modifizierten Zeoliths vor und

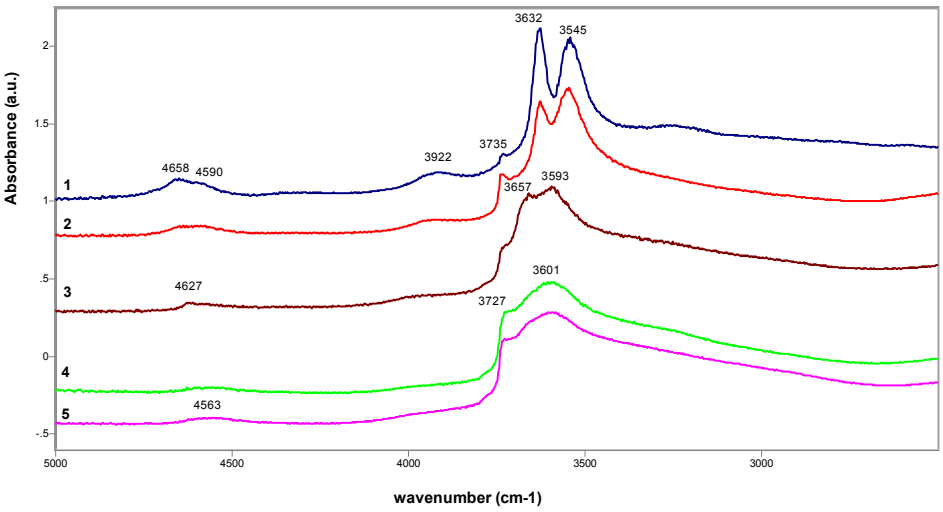


Abb. 3:
DRIFT-Spektren. Darstellung der Konzentration der Brønsted-Zentren eines CuY-Zeolith-Musters:
1: HY
2 - 5: CuY nach unterschiedlicher thermischer Aktivierung gem. [2].

nach der Synthese für die Aktivierung entscheidend ist, da die Acidität die Redoxeigenschaften von Cu-Ionen in Zeolithen beeinflusst. Im Verlauf der thermischen Behandlung des kupferhaltigen Zeoliths $CuNH_4^+$-Y (Spektren 3 - 5) verschwinden die Banden der Brønsted-Zentren bei 3632 cm^{-1} und 3545 cm^{-1} im DRIFT-Spektrum, die am H-Y-Zeolith dominieren (Spektrum 1) bei erfolgreichem Aktivierungsschritt (Abb. 3). Die Kristallinität des Zeoliths bleibt, wie XRD-Untersuchungen belegen, weitgehend erhalten. Kristallines Kupferoxid liegt nicht vor.

Patent:
Katalysator zur Synthese von Dimethylcarbonat in der Gasphase im Januar 2005 angemeldet

Es ist bekannt, dass Cu^{2+}-Kationen in Zeolithen bei erhöhter Temperatur reduzierbar sind. Dies ist offensichtlich eine unverzichtbare

Voraussetzung für die Erzeugung einer katalytischen Funktion, da diese an die Anwesenheit von Cu^{+} geknüpft ist. Das Cu^{2+}-Cu^{+}-Verhältnis ist konzentrations- und temperaturabhängig. In den bisherigen Projektarbeiten ist es gelungen, dieses durch einen angepassten Aktivierungsschritt so zu gestalten, dass eine stabile hohe DMC-Ausbeute erreicht wird [2].

Schlussfolgerung, Verwertung

Ziel des Projektes ist es, einen Katalysator für ein halogenidfreies Verfahren zu erarbeiten, der in der Gasphase für Dimethylcarbonat eine Raum-Zeit-Ausbeute zeigt, die den bisherigen Verfahren überlegen ist.

Der in der ersten Projektphase entwickelte Katalysator wird ohne Halogenid hergestellt und ist ohne Zusatz von Chloriden zum Reaktionsgemisch in der Gasphase aktiv. Überraschenderweise liegen die katalytischen Ergebnisse bereits unter Normaldruck deutlich über den bekannten Werten der Literatur. Aus den Ergebnissen der Konzentrationsvariation der Eduktkomponenten lässt sich ableiten, dass von der Reaktionsführung unter Druck eine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit zu erwarten ist. Wesentliche Verbesserungen werden außerdem von einer Optimierung der Herstellungsbedingungen und der Reaktionsparameter erwartet. Insgesamt vereint das Katalysatorsystem jedoch bereits jetzt eine hohe katalytische Aktivität mit der Attraktivität eines Gasphasen-Prozesses unter Normaldruckbedingungen bzw. unter moderatem Überdruck ohne Halogenide. Das Projekt wird seit dem 01.01.2004 bearbeitet und soll im Jahr 2005 die weiteren Grundlagen zu einer perspektivischen Zusammenarbeit mit einem Industrieunternehmen schaffen.

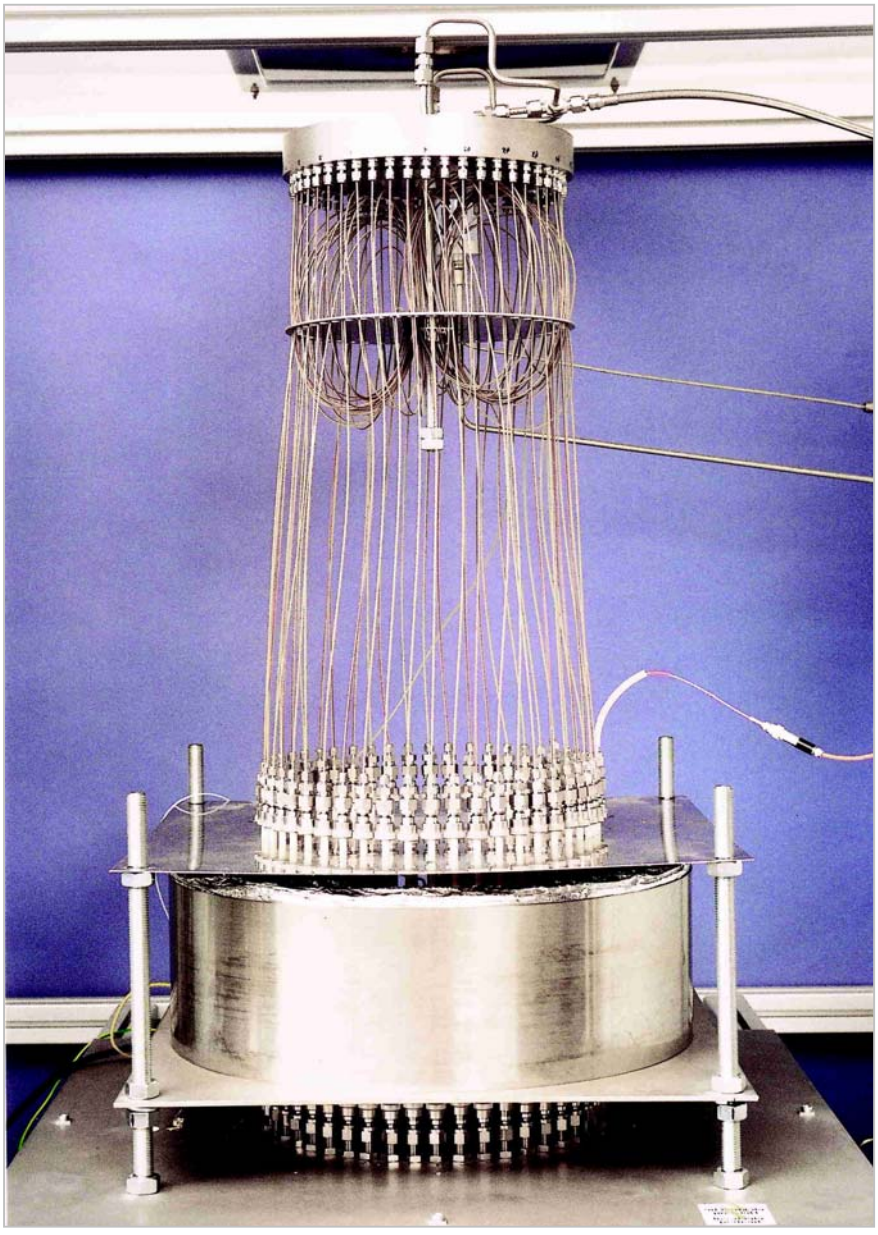
Druckapparatur, im Testbetrieb

Literatur

[1] D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano, Appl. Catal. A: General **221** (2001) 241 (und dort zitierte Publikationen und Patente).

[2] R. Eckelt, M. Fait, R. Fricke, M. Richter, Patent eingereicht.

Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen



Hochdurchsatzapparatur mit 48 Kanälen zur Durchführung von Experimenten bei bis zu 1100 °C

Der Forschungsbereich im Überblick

Leiter des Forschungsbereiches „Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen“:
Dr. David Linke
Tel.: (030) 6392 – 4422
Fax:(030) 6392 – 4454
linke@aca-berlin.de

Der F&E-Bereich „Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen“ umfasst drei Schwerpunkte, die jeweils durch einen Senior Scientist vertreten werden:

- Katalytische Mechanismen (PD Dr. A. Brückner)
- High-Throughput-Experimentation (Dr. U. Rodemerck)
- Reaktionstechnik und Prozessentwicklung (Dr. D. Linke)

Diese Struktur garantiert die intensive Nutzung von neuen wissenschaftlichen Erkenntnissen aus der Anwendung von In-situ-Methoden (EPR, FTIR, UV/VIS/NIR-DRS, Raman, PTA) und Transienten-Experimenten in der Entwicklung von verbesserten Katalysatoren mit High-Throughput-Methoden aber auch in der Entwicklung verbesserter kinetischer Modelle für die Reaktor- und Prozesssimulation.

Das übergeordnete Ziel des Bereiches „Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen“ ist die Entwicklung und die Anwendung von Methoden, Verfahren und Apparaten, die zu einer Beschleunigung der Entwicklung von neuen katalytischen Verfahren beitragen oder eine Verbesserung der bestehenden zum Ziel haben. Der Forschungsbereich fokussiert seine Arbeiten dabei auf folgende Kernkompetenzen:

- Verbesserung des mechanistischen Verständnisses von katalytischen Reaktionen durch In-situ-Untersuchungen und Transienten-Experimente
  (vgl. Kap. 4.1)
- Schnelle Katalysatorentwicklung durch parallele Herstellung und Ausprüfung
- Evolutionäre Optimierstrategien, Datamining und Datamanagement in der Katalysatorentwicklung mit High-Throughputtechnologien
  (vgl. Kap. 4.3)
- Mikroreaktionstechnik: Anwendung mikrostrukturierter Reaktoren insbesondere im Bereich der Feinchemie

- Schnelle Ermittlung und Auswertung kinetischer Daten zur reaktionstechnischen Modellierung katalytischer Reaktionsabläufe
- Entwicklung alternativer nachhaltiger Verfahren (*vgl. Kap. 4.2)*
- Simulation und Optimierung des Reaktorverhaltens, Design optimierter katalytischer Reaktoren
- Beschleunigte Untersuchung deaktivierender Katalysatoren durch Einsatz von Parallelreaktoren und Entwicklung geeigneter Deaktivierungsprotokolle

Im nachfolgenden werden drei Highlights aus öffentlich geförderten Projekten des vergangenen Jahres dargestellt.

Drei Fliegen mit einer Klappe: Simultane *operando*-EPR/UV-vis/Raman-Spektroskopie als Monitor heterogenkatalytischer Prozesse

Projektleiterin:
Priv.-Doz. Dr. Angelika Brückner
Tel.: (030) 6392 – 4301
Fax: (030) 6392 – 4454
brueckner@aca-berlin.de

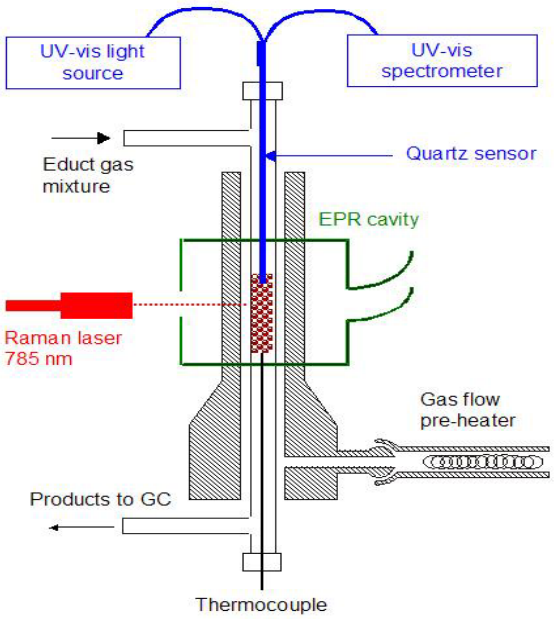
BMBF-Verbundprojekt
Förderkennzeichen: 03X2001B

Einleitung

Ein neuer Trend bei Untersuchungen von Katalysatoren *in status operandi* mit gleichzeitiger Analyse der Produktzusammensetzung zielt auf den simultanen Einsatz mehrerer physiko-chemischer Methoden im selben Reaktor. Der entscheidende Vorteil solcher Kopplungen besteht darin, dass Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Reaktorgeometrien und Reaktionsbedingungen, wie sie häufig bei separaten Untersuchungen auftreten, ausgeschlossen werden können. Dies erhöht zum einen die Komplexität und zum anderen die Relevanz der erhaltenen Ergebnisse. Neben verschiedenen bereits existierenden dualen Kopplungen (z. B. XRD/EXAFS, EPR/UV-vis-DRS, Raman/UV-vis-DRS, MAS-NMR/UV-vis-DRS, FTIR/TA [1, 2]) ist jetzt am ACA die erste Dreifachkopplung von *operando*-Methoden etabliert worden [3]. In diesem Beitrag werden Vorteile dieser neuen Methodik am Beispiel der oxidativen Dehydrierung von Propan (ODP) an VO_x-Trägerkatalysatoren demonstriert.

Lösungsweg

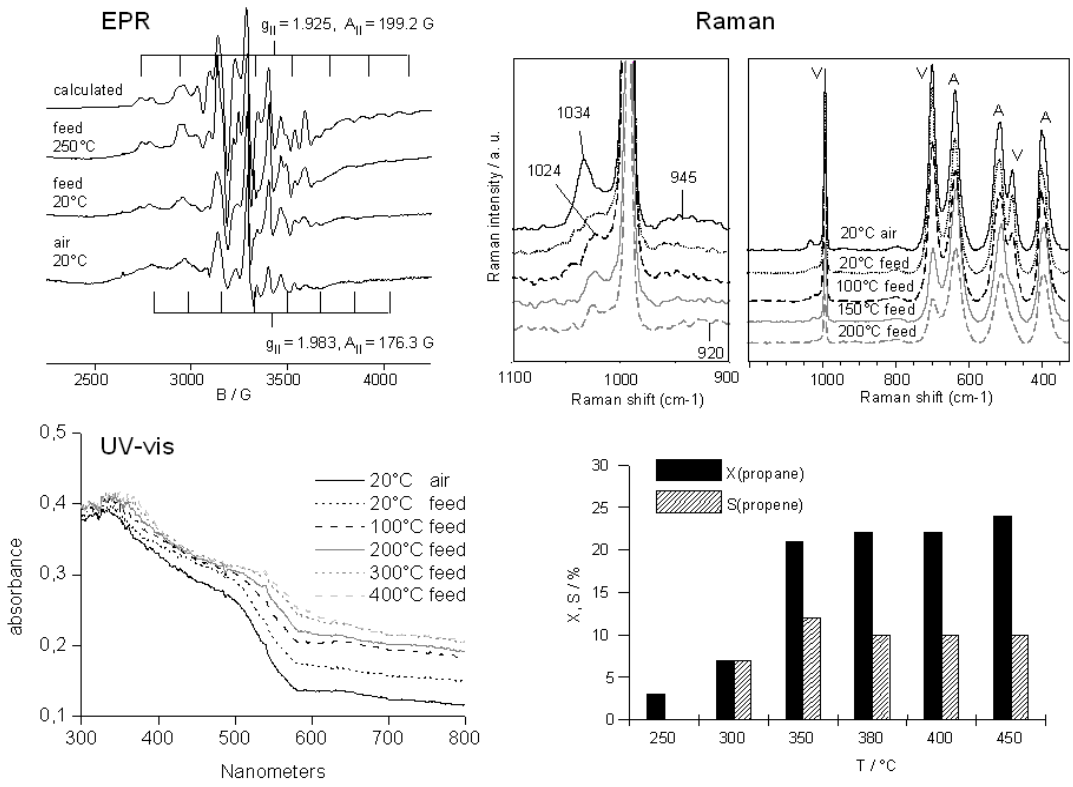
Ein in den X-Band-Resonator des EPR-Spektrometers (Bruker Elexsys 500/12) implementierter Festbettreaktor wurde mit einem Avaspec UV-vis-Lichtleiter- (Avantes) sowie einem RXN Laser-Raman-Spektrometer (785-nm-Diodenlaser, Kaiser Optical Systems) gekoppelt (Abb. 1). Ein 6 % V/TiO_2-Katalysator, hergestellt durch thermisches Spreiten von V_2O_5 auf Anatas, wurde zwischen 20 und 450 °C unter ODP-Bedingungen und verschiedenen $C_3H_8/O_2/N_2$–Zusammensetzungen untersucht. Vanadium liegt hierbei sowohl in Form isolierter und verbrückter Oberflächen VO_x-Spezies als auch in Form von V_2O_5–Mikrokristallen vor, was die Möglichkeit bietet, das Verhalten verschiedener Spezies parallel zu verfolgen.



Die erste Dreifachkopplung von operando-Methoden erlaubt die simultane Erfassung von EPR-, UV-vis- und Ramanspektren zusammen mit Aktivität und Selektivität des Katalysators.

Ergebnisse

Bereits bei 20 °C führt der Kontakt von VO_x/TiO_2 mit der $C_3H_8/O_2/N_2$–Mischung zur Reduktion isolierter $O=VO_x$–Spezies (Verschwinden der Raman-Bande bei 1034 cm^{-1}, Auftreten von zwei VO^{2+}–EPR-Signalen sowie von d–d-Banden reduzierter V-Spezies im UV-vis-Spektrum). Die Korrelation von Raman- und EPR Signalen beweist, 1.) dass isolierte $O=VO_x$-Spezies entgegen früheren Annahmen [4] nicht ausschließlich tetraedrisch koordiniert sein müssen und 2.) dass die Lage der O=V-Raman-Bande weitgehend unabhängig von der $O=VO_x$–Struktur ist. Mit steigender Temperatur verschwindet auch die Raman-Bande für oligomere VO_x-Spezies (1024 cm^{-1}). Außerdem nimmt die Raman-Intensität für mikrokristallines V_2O_5, aber auch für TiO_2 ab, was klar auf eine Reduktion dieser Komponenten während der ODP hindeutet - ein Aspekt, der in der Literatur bisher kaum Beachtung fand. Bestätigt wird dies durch den Anstieg der Signale für reduzierte V-Spezies in den EPR- und UV-vis-Spektren sowie durch den Nachweis von Ti^{3+} und O_2^- mittels EPR nach Abbruch der Reaktion. Dabei wird die Reduktion von TiO_2 durch die Wechselwirkung mit Vanadium begünstigt. Die EPR-Messungen weisen außerdem darauf hin, dass eines der beiden VO^{2+}–Zentren im Verlauf der Reaktion wahrscheinlich zu V^{3+} reduziert wird. Die Redoxaktivität sinkt in der Reihenfolge $VO_x > V_xO_y > V_2O_5$ (krist.) > TiO_2. Gleichzeitig mit der Temperatur und dem Grad der Reduktion steigen Propan-Umsatz und Propen-Selektivität im Temperaturbereich von 250 – 350 °C an. Dies zeigt, dass Aktivität und Selektivität nicht, wie früher behauptet [5], auf V^{5+} beschränkt sind, sondern durch V^{4+} getragen werden.



Parallele Erfassung von operando-EPR-, -UV-vis-, und -Raman-Spektren

Schlussfolgerungen

Diese Studie macht deutlich, dass mit der Kopplung von Methoden neue Erkenntnisse über ein bereits häufig untersuchtes Katalysatorsystem gewonnen werden können. So wurde gezeigt, 1.) dass isolierte $O{=}VO_x$–Spezies nicht ausschließlich tetraedrisch koordiniert sein müssen und bereits bei Raumtemperatur durch Propan reduziert werden und 2.) dass alle V-Spezies und auch der Träger am Redoxprozess beteiligt sind, wobei die Redoxaktivität in der Reihenfolge $VO_x > V_xO_y > V_2O_5$ (krist.) > TiO_2 sinkt und die beginnende Aktivität des Katalysators bereits bei niedrigen Temperaturen sehr wahrscheinlich auf die Mitwirkung von TiO_2 zurückzuführen ist.

Literatur

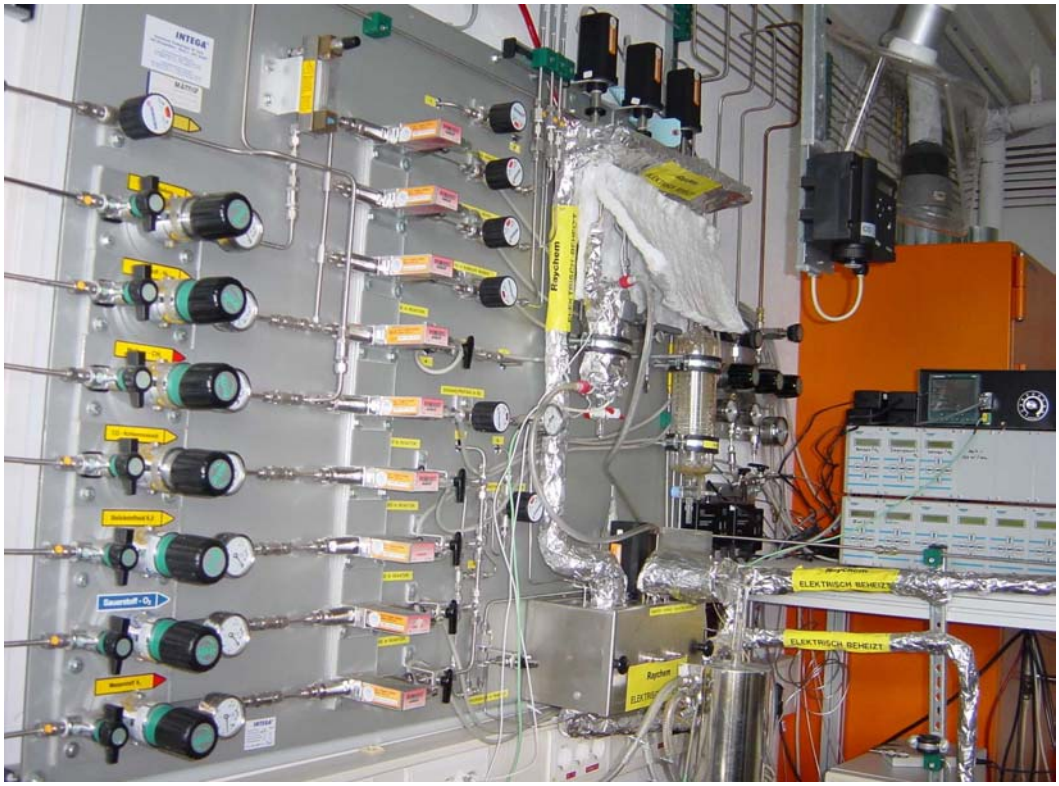
[1] A. Brückner, Catal. Rev.-Sci. Eng. **45** (2003) 97.

[2] Summer School on In situ and Operando Spectroscopy in Catalysis (ISOSCAT), Caen (France), July 18 – 21, 2004.

[3] A. Brückner, Chem. Commun., (2005) 1761 - 1763.

[4] I. E. Wachs, J.-M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, V. Guliants, J. B. Benziger, Catal. Today **32** (1996) 47.

[5] X. Gao, J.-M. Jehng and I. E. Wachs, J. Catal. **209** (2002) 43.



Reaktionsapparatur mit Verdampfern für heterogen katalysierte Reaktionen

Nachhaltige Aromatenchemie: Selektivoxidation von Aromaten und Heteroaromaten mit N_2O

Projektleiter:
Dr. habil. Klaus Jähnisch
Tel.: (030) 6392 – 4146
Fax: (030) 6392 – 4454
jaehnisch@aca-berlin.de

Projektbearbeitung:
Dr. Heike Ehrich
Tel.: (030) 6392 – 4148
Fax: (030) 6392 – 4454
ehrich@aca-berlin.de

Zielsetzung

Funktionalisierungsreaktionen von Aromaten und Heteroaromaten sind von großer Bedeutung für die Herstellung von Feinchemikalien und Wirkstoffzwischenprodukten für Pharmazeutika, Futtermittel oder Agrochemikalien [1]. Diese werden bisher weitgehend durch klassische organische Reaktionen unter Anfall stöchiometrischer Mengen an Salzen oder anderen Nebenprodukten hergestellt. Es besteht daher ein dringender Bedarf an der Entwicklung innovativer Methoden für atomeffiziente Funktionalisierungsreaktionen von aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen, die den Anforderungen der Nachhaltigkeit gerecht werden.

Hauptziel des Vorhabens im BMBF-Verbundprojekt ist die Entwicklung neuer katalytischer Reaktionswege zur einstufigen Selektivoxidation nicht aktivierter Aromaten und N-Heteroaromaten unter Verwendung von Distickstoffoxid als besonders mildes Oxidationsmittel. Die hydroxylierten Endprodukte sollen dabei in hoher Selektivität erhalten werden. Als Modellverbindungen wurden Benzonitril, 3-Picolin sowie 3,4-Dimethylpyrazol eingesetzt. Von besonderem Interesse für das mechanistische Verständnis der Reaktionen ist auch die Fragestellung, ob die funktionalisierten Aromaten/Heteroaromaten bevorzugt am Kern oder an der Seitenkette hydroxyliert werden.

Lösungsweg

Modifizierte Zeolithe vom ZSM-5-Typ sind als hochwirksame Katalysatoren für Selektivoxidationen mit N_2O bekannt [2]. Für die Selektivoxidationen wurden an der Universität Erlangen-Nürnberg speziell modifizierte Katalysatoren mit verschiedenem Eisengehalt und Si/Al-Modulen synthetisiert. Es wurden Zeolithe mit Si/Al = 45, 86, 163 (< 0,01 % Fe) sowie mit Eisenzusatz (0,19 % Fe, Si/Al = 94) eingesetzt.

BMBF-Verbundprojekt
Förderkennzeichen: 03C034L
Leitung: IfOK Rostock

Kooperationspartner:
Prof. W. Schwieger, Universität Erlangen-Nürnberg

Die Versuche wurden in einer Laboranlage für Selektivoxidationen bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 350 und 500 °C durchgeführt. Die schwer flüchtigen Ausgangsstoffe befinden sich in einem beheizten Verdampfer, der kontinuierlich vom Trägergas durchströmt wird. Durch die Wahl der Verdampfertemperatur und der Gasflüsse ist eine breite Variation der Partialdampfdrücke möglich (Standardbedingungen: 10 vol.-% Aromat/Heteroaromat, 20 vol.-% N_2O, 70 vol.-% N_2, 40 ml/min). Der Prozess wurde durch On-line-Analytik mittels GC verfolgt.

Ergebnisse

Selektivoxidation von Benzonitril

Als ein Beispiel für nicht aktivierte Aromaten wurde Benzonitril mit N_2O an ZSM-5 Katalysatoren umgesetzt. Hydroxybenzonitrile (HBN) wurden in hoher Selektivität erhalten (S bis zu 73 % bei 10 %-igem Umsatz, Abb. 1), wobei vorrangig das m-Isomer gebildet wurde [3].

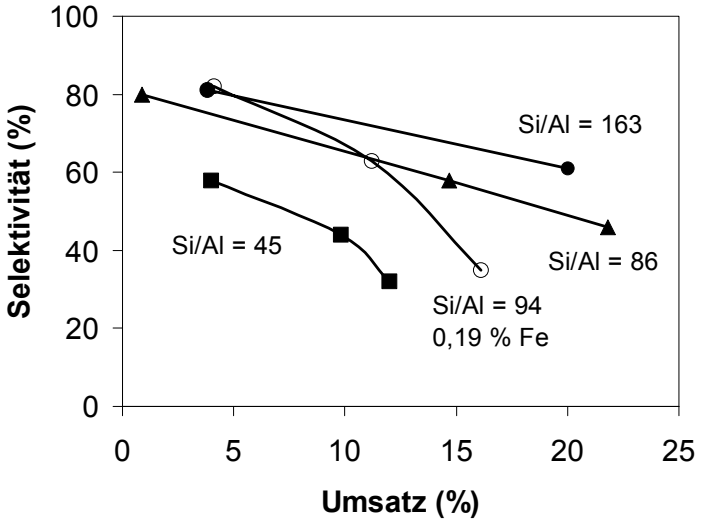


Abb.1: Hydroxybenzonitril-Selektivität in Abhängigkeit vom Benzonitril-Umsatz an ZSM-5-Katalysatoren. (10 % Benzonitril, 20% N_2O, T: 350 – 500°C, 40 ml/min, TOS: 0,5 h)

Die Katalysatoraktivität wird durch Zusatz von Eisen deutlich erhöht. Auch das Si/Al-Modul hat einen merklichen Einfluss auf die Aktivität in der Reihenfolge Si/Al 45 > Si/Al 86 > Si/Al 163. Die höhere Aktivität führt jedoch zu verstärkter Totaloxidation und zur Katalysatordesaktivierung. Dies führt in besonderem Maße beim FeZSM-5 zu einer starken Abnahme der Selektivität zum Zielprodukt (35 % HBN, 51 % CO_2 bei X = 16 %). Neben CO_2 wurden vor allem Benzol (< 23 %) und auch Phenol (< 14 %) als Abbauprodukte analysiert (Abb. 2).

H. Ehrich, W. Schwieger, K. Jähnisch: „Investigations on the selective oxidation of benzonitrile using nitrous oxide catalyzed by modified ZSM-5 zeolites“, Appl. Catal. A: Gen. 272 (2004) 311.

Bei vergleichbarem Benzonitril-Umsatz wurde die höchste HBN-Selektivität beim Katalysator mit dem geringsten Al-Gehalt gefunden. Die Ergebnisse führen zu der Annahme, dass in ZSM-5 Zeolithen sowohl Eisenspezies als auch saure Zentren für die katalytische Aktivität verantwortlich sind.

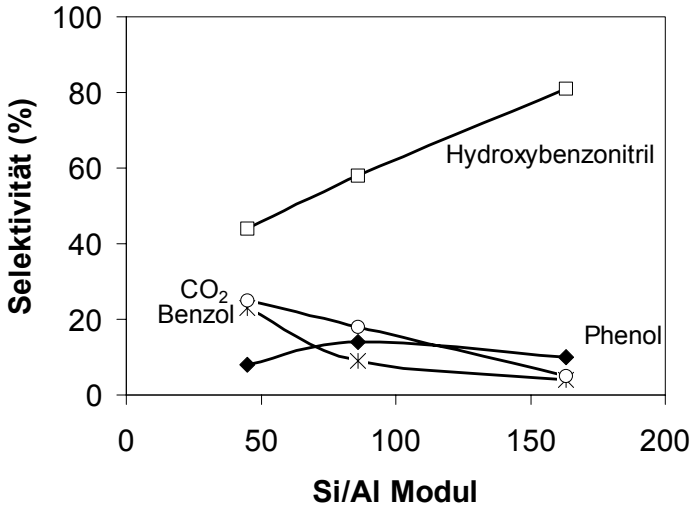


Abb. 2:
Einfluss der Katalysatorzusammensetzung auf die Selektivität der Reaktion von Benzonitril mit N_2O.
(ZSM-5 mit <0,01 % Fe),
(10 % Benzonitril,
20 % N_2O, 40 ml/min,
TOS: 0,5 h)

Der Benzonitril-Umsatz nimmt mit steigender Reaktionstemperatur zu. Dies führt zu einer stärkeren Totaloxidation und damit zur Abnahme der HBN-Selektivität (Tab. 1). Der Umsatz nimmt auch mit Erhöhung des N_2O-Überschusses zu.

mol Aromat : mol N_2O	Temperatur [°C]	Benzonitril-Umsatz [%]	Selektivität [%]		Isomerenvertlg.		
			HBN	CO_2	o	m	p
1 : 2	400	0,9	80	10	2	5	3
1 : 2	450	15	58	18	1	6	3
1 : 2	500	22	46	36	2	5	3
1 : 1	450	4	56	14	2	7	1

Tab. 1:
Umsatz, Selektivitäten und Isomerenverteilung der Reaktion von Benzonitril mit N_2O.
(Katalysator mit <0,01 % Fe, Si/Al= 86),
(10 vol.-% Benzonitril,
40 ml/min, TOS = 0,5 h)

Selektivoxidation von 3-Picolin

Die Selektivoxidation von 3-Picolin mit N_2O führt zur Hydroxylierung der Seitenkette. Dabei wurde der Pyridin-3-aldehyd mit hoher Selektivität (78 % bei 1,4 % Umsatz, T = 450 °C, s. Abb. 3) erhalten. Als Intermediat dieser Reaktion wurde erstmals das 3-(Hydroxymethyl)pyridin nachgewiesen.

Als Abbauprodukt entsteht Pyridin, dessen Selektivität mit steigender Temperatur zunimmt. Nikotinsäure, ein Folgeprodukt der Oxidation von 3-Picolin, wird beim Einsatz von N_2O als besonders

H. Ehrich, W. Schwieger, K. Jähnisch:
„Gas phase oxidation of 3-picoline to pyridine-3-aldehyde using nitrous oxide“, Catal. Comm. eingereicht 2005.

mildes Oxidationsmittel erst bei Temperaturen ab 500 °C gebildet. Der FeZSM-5-Zeolith zeigt eine höhere Aktivität (X = 1,8 %) als ein Katalysator ohne Eisenzusatz (X = 0,9 %, T = 500 °C).

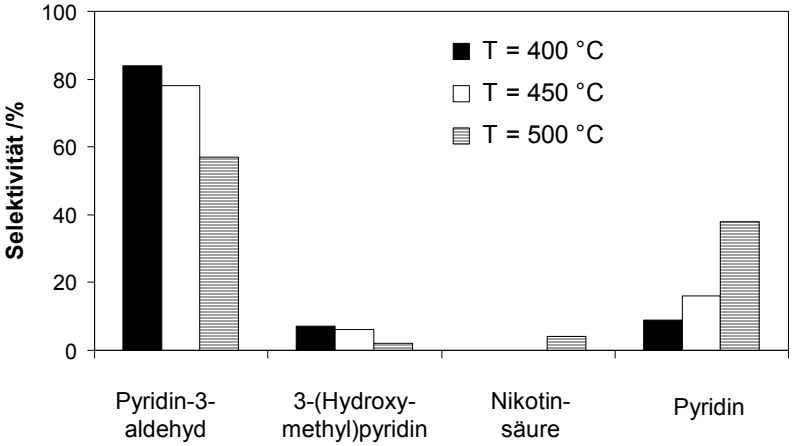


Abb. 3:
Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Selektivität der Reaktion von 3-Picolin mit N_2O an FeZSM-5 (0,19 % Fe), (8 % 3-Picolin, 33 % N_2O, 40 ml/min, TOS = 0,5 h)

Selektivoxidation von 3,4-Dimethylpyrazol

Die Versuche zur Selektivoxidation von 3,4-Dimethylpyrazol zeigten, dass die Verbindung unter den gegebenen Versuchsbedingungen zu Methylpyrazol und Pyrazol demethyliert. Produkte einer Hydroxylierung am Kern oder der Seitenkette konnten nicht gefunden werden.

Schlussfolgerung und Verwertung

Durch eine neuartige Oxidationsmethode ist es gelungen, elektronenarme Aromaten und N-Heteroaromaten mit N_2O in einem Reaktionsschritt zu hydroxylierten Verbindungen umzusetzen. Benzonitril wurde zu Hydroxybenzonitrilen (S = 73 % bei X = 10 %) sowie 3-Picolin zu Pyridin-3-aldehyd (S = 78 % bei X = 1,4%) oxidiert. Die Produkte der Selektivoxidation von N-Heteroaromaten werden bei der BASF AG auf ihre Aktivität als potentielle Düngemittelzusätze (Nitrifikationsinhibitoren) geprüft.

Literatur

[1] B. Lücke, K. V. Narayana, A. Martin, K. Jähnisch, Adv. Synth. Catal. **346** (2004) 1407.

[2] G. Centi, M. Misono, Catal. Today **41** (1998) 287.

[3] H. Ehrich, W. Schwieger, K. Jähnisch, Proceedings of the 13th International Congress on Catalysis, Paris, 11-16 July 2004, Book 2, p. 253.

Entwicklung verbesserter Katalysatoren für die Propenherstellung durch Metathese

Projektleiter:
Dr. Uwe Rodemerck
Tel.: (030) 6392 – 4458
Fax: (030) 6392 – 4454
rodemerck@aca-berlin.de

Projektbearbeitung durch:
Dr. Mariana Stoyanova
Tel.: (030) 6392 – 4371
Fax: (030) 6392 – 4454
stoyanova@aca-berlin.de

Einleitung und Zielsetzung

Die Bedeutung von Propen als wichtiger Rohstoff der chemischen Industrie und insbesondere die Verwendung von Polypropylen hat in den letzten Jahren ständig zugenommen. Der für die kommenden Jahre erwartete Propenbedarf lässt sich nicht mehr allein mit Propen direkt aus der Erdölraffinerie (Steam-Cracker) decken, so dass Propen zusätzlich auf andere Weise hergestellt werden muss. Die Metathese erscheint als ein aussichtsreiches Verfahren dafür, nicht zuletzt da es direkt in den Steam-Cracker-Prozess integriert werden kann. Die Olefinmetathese ist ein lange bekannter Reaktionstyp, für die Zielreaktion sind Trägerkatalysatoren auf Basis der Oxide von W, Mo und Re beschrieben. Trotzdem besteht Bedarf an neuen Katalysatoren, insbesondere um neben dem 2–Buten als Ausgangsstoff auch andere Kohlenwasserstoffe nutzen zu können. Dazu muss ein Katalysator in der Lage sein, neben der eigentlichen Metathese auch Isomerisierungen zu katalysieren.

Für die Katalysatorentwicklung sollen Hochdurchsatzmethoden eingesetzt werden. Hier besteht noch deutlicher Forschungsbedarf sowohl bei der parallelen Katalysatorpräparation mit Syntheserobotern (Scale-up-Probleme) als auch bei der Einbeziehung der Katalysatorcharakterisierung. Im Projekt soll daher eine neue wissensbasierte Optimierungsstrategie für die Entwicklung von Katalysatoren mit Hochdurchsatz-Methoden geschaffen und angewendet werden, die die Katalysatorcharakterisierung in den Optimierprozess einbezieht.

Lösungsweg

Das Arbeitprogramm des ersten Projektjahres umfasst den Aufbau einer Hochdurchsatz-Apparatur zur Katalysatortestung, den Test einer Vielzahl von Katalysatoren für die Metathese sowie die Auswahl geeigneter Charakterisierungsmethoden für Metathesekatalysatoren. Neben den aus Hochdurchsatzexperimenten gewonnenen Daten zu katalytischer Aktivität, Selektivität und Stabilität sol-

BMBF-Verbundprojekt
Förderkennzeichen:
03X2 003

len die physikalisch-chemischen Eigenschaften möglichst vieler Katalysatoren mit z. T. neuen, parallelisierten Methoden ermittelt werden. Verschiedene Datenanalyseverfahren, unter denen Neuronale Netze die wichtigste Rolle spielen werden, sollen genutzt werden, um grundlegende Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität zu gewinnen. Das so generierte Wissen über die Katalysatorstruktur und den Reaktionsmechanismus einer großen Zahl von Katalysatoren wird in den Optimierprozess eingebracht, um ihn zu beschleunigen. Zusätzlich kann die Optimierung dadurch in eine andere Richtung gelenkt und so neue Leitstrukturen gefunden werden.

Die ersten Katalysatortests für die Metathese wurden in einer vorhandenen Parallelapparatur (15 Reaktoren) durchgeführt, welche entsprechend an die Reaktion angepasst wurde (Gasversorgung, Reaktorsteuerung, on-line-GC-Methode für die Bestimmung von C_1-C_4 –Kohlenwasserstoffen). Weiterhin wurde ein Programm zur automatisierten Auswertung der Versuchsergebnisse für die Metathesereaktion angepasst. Als eine schnelle Charakterisierungsmethode wurde UV-vis entlang des Katalysatorbetts sowohl vor als auch nach der Reaktion auf mehreren Proben angewendet. Auf dieser Basis wurde der Einfluss der Katalysatorzusammensetzung sowie der Präparations-, Vorbehandlungs- und Reaktionsparameter auf Aktivität, Selektivität und Stabilität in der Metathese systematisch untersucht.

Ergebnisse

Katalysatorpräparation

BMBF-Projektpartner:
Degussa AG
Dr. R. Mayer
Dr. A. Geisselmann

Die Katalysatoren für die Metathese wurden mit einem Syntheseroboter der Fa. Chemspeed Ltd. von der Degussa AG in Hanau hergestellt. Die Belegung erfolgte durch Imprägnierung. Danach wurden die Katalysatoren getrocknet und kalziniert.

Metathese von Buten/Ethylen-Gemischen zu Propen

Die Metathese von Ethylen und trans-Buten zu Propen in der Gasphase wurde an drei verschiedenen Katalysatortypen untersucht: Re-, Mo- und W-Oxide in verschiedenen Konzentrationen der Aktivkomponenten geträgert auf Al_2O_3, wobei die Katalysatorvorbehandlung, -belastung und Reaktionstemperatur systematisch variiert wurden. Um eine Deaktivierung erkennen zu können, wur-

den alle Tests mind. 20 h verfolgt. Der Umsatz wird für die Summe der Edukte Ethylen und trans-Buten berechnet, um neben der Selektivität des Metatheseproduktes Propen auch die der Nebenprodukte (Isomerisierung von trans-Buten) berechnen zu können. Zusätzlich wurden UV-vis, TPR, XRD, Raman und EPR zunächst auf einzelne Proben angewandt.

Metathese an Re_2O_7/Al_2O_3-Katalysatoren

Als erstes wurde der Einfluss der Re_2O_7-Beladung (0,5; 1; 5 und 10 wt%) auf die Metathese bei drei Temperaturen und zwei Katalysatorbelastungen untersucht. Proben, die weniger als 5 wt% Re_2O_7 enthalten, katalysieren zwar die Reaktion mit hoher Propen-Selektivität (>85 %), die Umsätze liegen aber unter 20%. Die Darstellung der Ergebnisse in Abb. 1 umfasst das Verhalten drei repräsentativen Re-Katalysatoren bei 50 °C, 75 °C, 100 °C, einer WHSV von 1,3 h^{-1} bei $C_2H_4/C_4H_{8\text{-}2}$ = 1:1 und einer Testdauer von 18 h. Die Aktivierung der Proben fand bei 550 °C für 1h in Luft statt. Es zeigte sich, dass eine Aktivierungsphase von etwa 10 h im Eduktstrom notwendig ist, um die katalytisch aktive Metall-Carben-Spezies an der Katalysatoroberfläche zu bilden (s. J. C. Mol, Catal. Today 52 (1999) 289). Danach sind alle Re-Katalysatoren stabil und nach einer Testdauer von 22 h wurde keine Deaktivierung beobachtet. Katalytische Tests bei höherer WHSV führten zu geringeren Umsätzen. Die Metathese an Re-Katalysatoren ist bei allen Temperaturen sehr selektiv und verläuft ohne Nebenreaktionen.

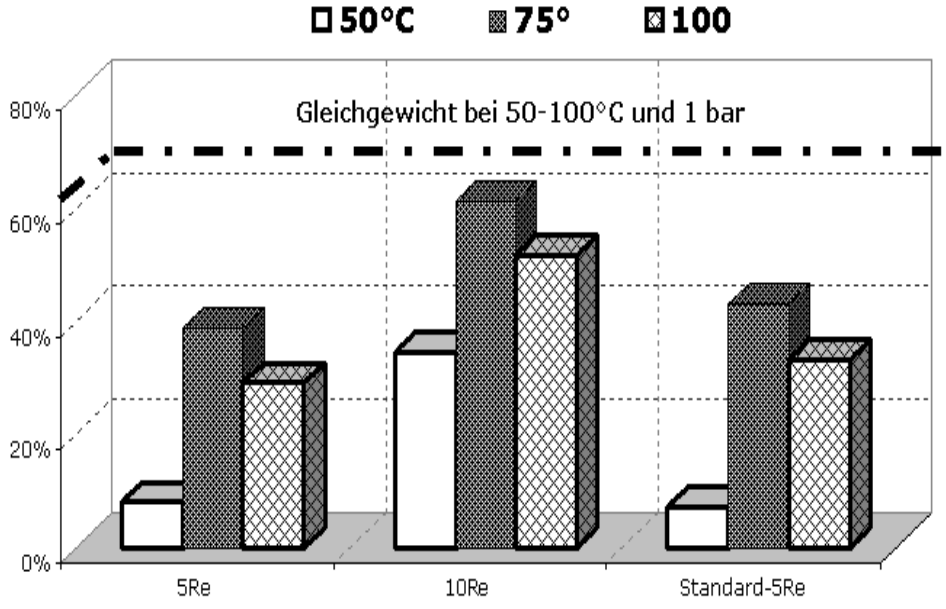


Abb. 1:
Propen-Ausbeute an Re-haltigen Katalysatoren
Mittelwert über 18h

Metathese an MoO_3/Al_2O_3– und WO_3/Al_2O_3–Katalysatoren

Der Einfluss der Metalloxid-Beladung auf die Metathese wurde für MoO_3/Al_2O_3–Katalysatoren bei zwei Reaktionstemperaturen (140 und 200 °C) und zwei Katalysatorbelastungen untersucht. Die Reaktion verläuft insbesondere bei 200 °C mit relativ hohem Anteil von 1-Buten (Isomerisierung) im Produktgemisch. In Abb. 2 ist der Einfluss der Temperatur auf die katalytische Aktivität und Selektivität in der Metathese bei einer WHSV von 1,3 h^{-1} für 5 und 10 wt% Beladung dargestellt. Ein Einfluss der Kalziniertemperatur ist zu erkennen.

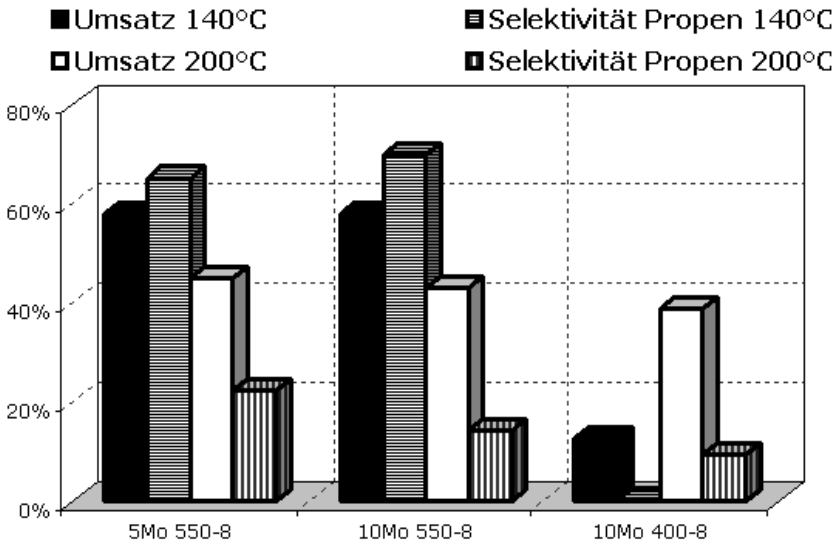


Abb. 2:
Umsatz- bzw. Selektivität an Mo-haltigen Katalysatoren
Mittelwert über 20 h

W-Katalysatoren benötigen im Vergleich zu Re- und Mo-Katalysatoren wesentlich höhere Reaktionstemperaturen. Der Umsatz erreichte an 5 wt%- und 10 wt%–Proben selbst bei einer Temperatur von 430 °C nur 45 %, neben Propen (Sel. < 10 %) wurden iso-Buten, 1-Buten und Spuren von C_5-Kohlenwasserstoffen gebildet.

Schlussfolgerung

Mit Re-Katalysatoren kann die Reaktion bei 75 °C und eine WHSV von 1,3 h^{-1} optimal durchgeführt werden, Mo-Katalysatoren benötigen höhere Temperaturen; die Beladung mit Re- bzw. MoO_3 sollte mindestens 5 wt% betragen. Die Metathese an den W-Katalysatoren verläuft nicht selektiv. Diese Katalysatoren sind jedoch wegen ihrer Isomerisierungstendenz interessant, um auch andere Kohlenwasserstoffe in der Metathese einzusetzen.

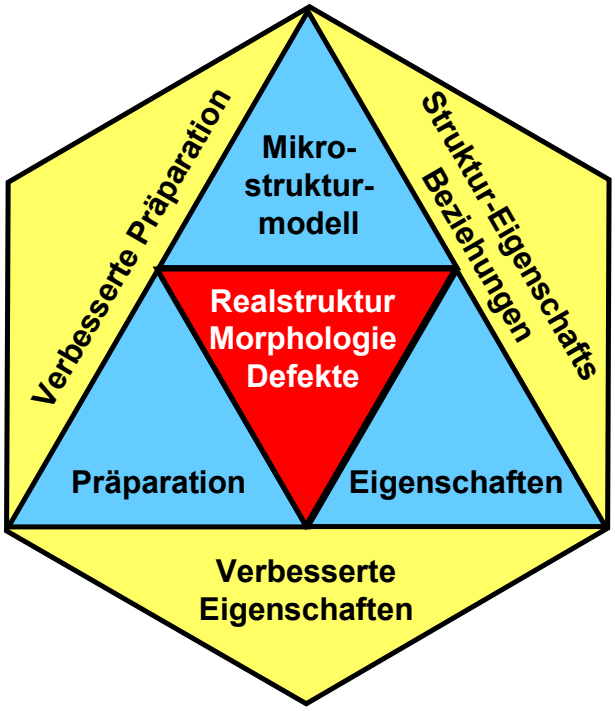
Innovative Materialentwicklung

Leiter des Forschungsbereichs „Innovative Materialentwicklung“:
Dr. Daniel Herein
Tel.: (030) 6392 – 4336
FAX:(030) 6392 – 4454
herein@aca-berlin.de

In diesem Forschungsbereich werden die verschiedenen Kernkompetenzen in den Bereichen der Material- und Katalysatorsynthesen sowie deren Charakterisierungen gebündelt. Er umfasst entsprechend die drei Schwerpunkte

- Katalysatorsynthesen (Dr. D. Herein)
- Funktionsmaterialien (Dr. M. Noack)
- Materialcharakterisierung (Dr. D. Herein)

Das übergeordnete Ziel des Forschungsbereichs „Innovative Materialentwicklung“ ist die wissensbasierte Entwicklung neuer Katalysatoren und Materialien aber auch neuer Synthesestrategien oder die Verbesserung dieser für bekannte Materialsysteme.



Schematische Darstellung der generellen Strategie des Forschungsbereichs zur Entwicklung oder Verbesserung von Materialien

Grundlage hierfür ist die genaue Oberflächen- und Volumencharakterisierung dieser Materialien, gerade in Bezug auf die realstrukturellen Aspekte, wie Morphologie, Phasenzusammensetzung und Defektstruktur. Wesentlicher Bestandteil dieser Strategie ist die Kontrolle und Verfolgung der Synthesen mit Online- bzw. In-situ-Methoden. Erst hierdurch können gezielt Materialien mit gewünschten Eigenschaften reproduzierbar hergestellt und maßgeschneidert werden.

Im Einzelnen fokussiert der Forschungsbereich gegenwärtig seine Arbeiten auf folgende innovationsträchtige Schwerpunkte:

- Neue Synthesestrategien zur Präparation von geträgerten Metall- und Metalloxid-Katalysatoren
- Identifizierung neuer „Leitstrukturen“ zur Synthese von Vollkatalysatoren
- Entwicklung von Synthesen und Synthesestrategien zur Präparation von Nano-Materialien und Nano-Schichten
- Funktionalisierung und Oberflächenmodifizierung von Materialien
- Entwicklung neuer thermisch- und säure-stabiler anorganischer nano-poröser Membranen für die Stofftrennung und katalytische Stoffwandlung
- Entwicklung neuer nicht-poröser Perowskit-Membranen zur Sauerstoffabtrennung
- Untersuchungen zu Synthese-Struktur-Eigenschaftbeziehungen für verbesserte wissenschaftlich gestützte Materialsynthesen
- Entwicklung und Verbesserung von Online- und In-situ-Methoden zur Verfolgung und Kontrolle von Materialsynthesen

Katalytische Brenner für Gasturbinen: Neuartige Präparationswege von geträgerten Perowskiten im Niederdruckplasma für die Methanoxidation

Projektleiterin:
Dr. Andrea Dittmar
Tel.: (030) 6392 – 4456
Fax: (030) 6392 – 4454
dittmar@aca-berlin.de

Projektkoordinator:
Dr. Hendrik Kosslick
Tel.: (030) 6392 – 4330
Fax: (030) 6392 – 4454
kosslick@aca-berlin.de

Einleitung und Zielsetzung

Die Anwendung von katalytisch gestützten Verbrennungsprozessen in der technischen Wärmeerzeugung ist von großem Interesse: Sie ermöglicht eine Absenkung der Verbrennungstemperatur. Damit verbunden ist eine Verminderung der Bildung schädlicher Abgase, die bei hohen Temperaturen auftreten können. Gleichzeitig wird eine vollständige Verbrennung und damit bessere energetische Ausnutzung der eingesetzten Brennstoffe erzielt.

Perowskite sind temperaturstabile Oxidationskatalysatoren. Sie sind deshalb für die Anwendung in katalytisch gestützten Verbrennungsprozessen geeignet. Aufgrund der großen Variationsbreite in der chemischen Zusammensetzung können Perowskit-basierte Materialien sehr unterschiedliche strukturelle und katalytische Eigenschaften aufweisen und besitzen ein dementsprechendes Entwicklungspotential.

Das MPECVD-Verfahren (microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition) stellt eine geeignete alternative Methode zur Präparation von Feststoff-Katalysatoren dar [1]. Ausgehend von den ersten aussichtsreichen Vorarbeiten am ACA soll diese Methode zur Herstellung von Mischoxiden mit Perowskitstruktur systematisch untersucht werden [2, 3]. Die wissenschaftliche Zielsetzung des Vorhabens besteht in der Erarbeitung grundlegender Erkenntnisse zur Präparation aktiver, thermisch stabiler Feststoff-Katalysatoren für die katalytische Verbrennung von Methan. Die erhaltenen Materialien werden auch hinsichtlich ihrer strukturellen und katalytischen Eigenschaften untersucht. Ziel ist die Stabilisierung der Aktivzentren unter Erhalt der Redoxeigenschaften des katalytisch aktiven Metalls/Übergangsmetalls. Die Katalysatoren sollen sowohl im Bereich niedriger Temperaturen (300 – 400 °C) als auch im Bereich hoher Temperaturen (800 – 1000 °C) katalytisch aktiv und gegenüber irreversiblen Sintervorgängen stabil sein.

MPECVD
microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition

Lösungsweg

Zur Schaffung der experimentell-technischen Grundlagen für die Durchführung des Vorhabens wurden im ersten Schritt ein Präparationsverfahren für die Mikrowellenplasma-gestützte Herstellung von Perowskiten erarbeitet. Dazu wurde die vorhandene MW-Plasma-Apparatur erweitert und eine geeignete Lösung für die Dosierung der eingesetzten Precursoren und der Gas-Zuführung erarbeitet.

Im weiteren wurden Untersuchungen zur Mikrowellenplasma-gestützten Präparation von Perowskiten durchgeführt, um notwendige grundlegende Kenntnisse zum Einfluss der Natur der in der Synthese eingesetzten Precursoren als auch die Art der Herstellung und Dosierung der Ausgangsstoffe auf die Eigenschaften der erhaltenen Materialien zu erhalten.

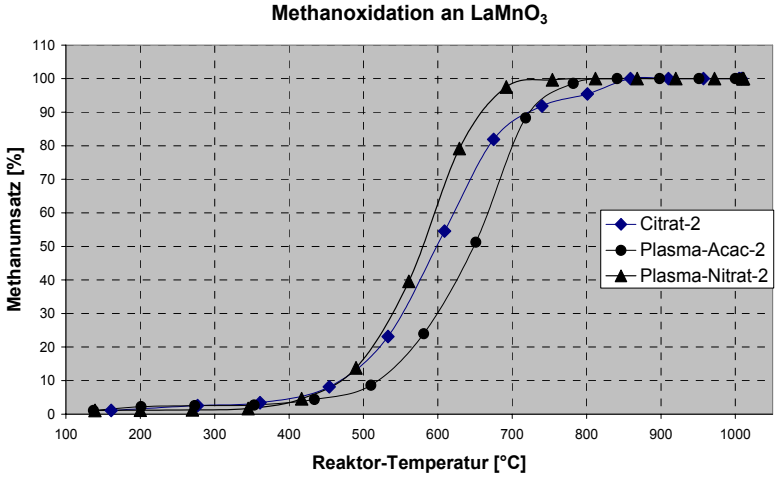
Zum Vergleich der strukturellen und katalytischen Eigenschaften der plasmachemisch erhaltenen Materialien mit konventionell präparierten Katalysatoren, wurden entsprechende katalytischen Materialien nasschemisch nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

Ergebnisse

Die Untersuchungen bestätigten, dass mit dem MPECVD-Verfahren geträgerte und nicht geträgerte Vollkatalysatoren hergestellt werden können. Die hergestellten Materialien basierten vorzugsweise auf La, Mn, Co und Ni, von denen eine hohe Temperaturbeständigkeit erwartet wird.

Sowohl die nass- als auch die plasmachemische Präparation geträgerter und nicht geträgerter Perowskite und deren Charakterisierung hat gezeigt, dass die Struktur der Perowskite $LaMnO_3$ und $LaCoO_3$ bis mindestens 1000 °C erhalten bleibt. Dagegen beginnt sich $LaNiO_3$ oberhalb von 900 °C zu zersetzen. TEM-Untersuchungen der plasmachemisch synthetisierten Proben haben gezeigt, dass sich bei Verwendung der Metallacetylacetonate als Precursoren, Verbindungen mit einem La : Mn-Verhältnis von 1 synthetisieren lassen. Werden dagegen die Metallnitrate eingesetzt, werden unterschiedliche La : Mn-Verhältnisse erhalten. Die katalytische Testung der mit unterschiedlichen Methoden bzw. Precursoren (Nitrate, Acetylacetonate) präparierten Perowskite in der Methanoxidation zeigen deutlich unterschiedliche „light-off"-Temperaturen (s. Abb.). In jedem Falle erfolgt eine Totaloxidation

des Methans unterhalb von 800 °C (homogene Verbrennung des Methans) mit vollständigem Methanumsatz. Die bisher niedrigste „light-off"-Temperatur wurde bei dem aus Nitraten hergestellten $LaMnO_3$ beobachtet. Um diese Unterschiede zu interpretieren, sind weitere Untersuchungen vorgesehen.



Methanumsatz von unterschiedlich synthetisiertem $LaMnO_3$ in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur; zweite katalytische Testung derselben Proben bis 1000 °C:

Citrat-2 (Sol-Gel-Methode)
Plasma-Acac-2 (plasmachemisch; aus Acetylacetonaten)
Plasma-Nitrat-2 (plasmachemisch; aus Nitraten)

Die bisher durchgeführten Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass für die plasmachemische Synthese von Perowskiten prinzipiell beide Arten von Precursoren (Metallacetylacetonate und -nitrate) einsetzbar sind. Ob es weitere Unterschiede sowohl struktureller Art als auch hinsichtlich der katalytischen Aktivität von aus unterschiedlichen Precursoren synthetisiertem $LaMnO_3$ gibt, wird die Charakterisierung der bei 1100 °C kalzinierten Proben zeigen.

Schlussfolgerung

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass $LaMnO_3$ bis zu einer Temperatur von 1000 °C selektiv zur Totaloxidation von Methan führt. In weiterführenden Untersuchungen soll der Einfluss der teilweisen Substitution des La-Kations durch z. B. Ce- und Sr- Kationen auf die thermische Stabilität und katalytische Aktivität untersucht werden. Im weiteren Verlauf sind vertiefte katalytische Testungen der Materialien in der Methanoxidation vorgesehen

Literatur

[1] A. Dittmar, H. Kosslick, J.-P. Müller, M.-M. Pohl; Surface and Coatings Technology; **182** (2004) 35.

[2] A. Dittmar, Dissertation, Juni 2002**;** „Präparation von CrO_x-Trägerkatalysatoren durch ein Mikrowellenplasma-gestütztes Verfahren und deren Charakterisierung".
http://edocs.tu-berlin.de/diss/2002/dittmar_andrea.pdf

[3] A. Dittmar, H. Kosslick, D. Herein; Catalysis Today, **89** (2004) 169.

Projektleiter:
Dr. Manfred Noack
Tel.: (030) 6392 – 4337
Fax: (030) 6392 – 4454
noack@aca-berlin.de

Mesoporenfreie heteroatomhaltige Molekularsieb-Membranen für die Stofftrennung und für den Einsatz in katalytischen Membranreaktoren

Zielsetzung und Stand der Technik

Molekularsieb-Membranen gestatten die größenselektive Trennung kleiner Moleküle durch ihr monomodales Porensystem, wenn der interkristalline Transport vernachlässigbar ist. SiO_2-reiche Zeolith-Membranen des MFI-Typs weisen hohe Selektivitäten auf. Wird jedoch Aluminium in das Kristallgitter eingebaut, so steigt der interkristalline Permeatfluss mit dem Al-Gehalt und die Selektivität sinkt. Der gleiche Trend ist beim Übergang zu anderen Al-reichen Molekularsieb-Typen wie LTA, FAU, ERI zu erkennen. Der Einbau von Heteroatomen beeinflusst die adsorptiven und katalytischen Eigenschaften wie hydrophile/hydrophobe Wechselwirkung, Brönsted-Zentren und Redoxverhalten, was wichtige Voraussetzungen für die Lösung von Anwenderproblemen in der Stoffwandlung und Stofftrennung sind.

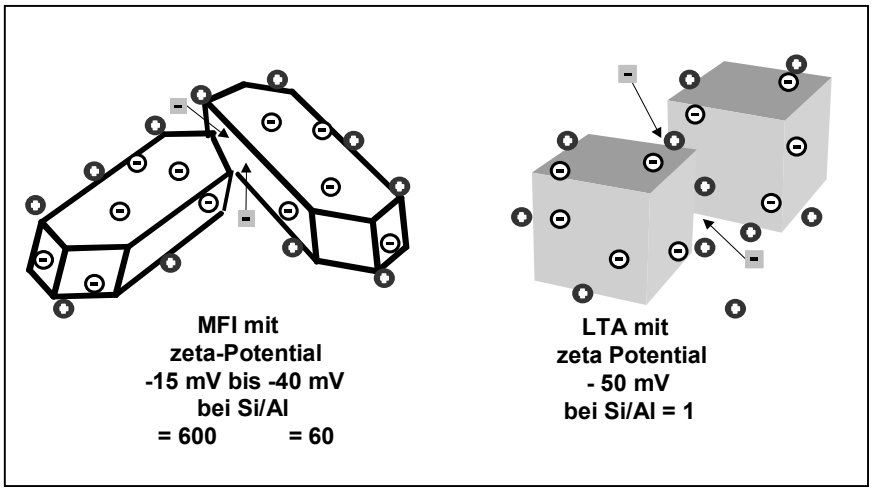
Das wissenschaftliche Ziel besteht in der Aufklärung des Zusammenhanges von Mesoporenbildung bei der Schichtkristallisation und dem Heteroatomgehalt in den Molekularsieb-Kristallen, sowie in der Ursachenbeseitigung durch Auffinden geeigneter verwachsungsfördernder Substanzen (VFS) und geeigneter Einsatzbedingungen.

Die technische Zielstellung besteht in der Synthese mesoporenfreier Zeolith-Membranen mit variablem Si/Al-Verhältnis, die bisher nicht gelingt. Es sollen hochselektive Molekularsieb-Membranen für die Gas-/Dampftrennung von technisch bedeutsamen Gemischen wie n-/ i-Alkane oder Aromaten/Alkane oder für die Erdgasreinigung von N_2 oder CO_2 zur Verfügung gestellt werden.

Lösungsweg

Es wurde ein Zusammenhang vom Heteroatomgehalt, hier Al, zum Anteil des interkristallinen Transportes für MFI-Membranen festge-

stellt, der sich mit steigendem negativen Zeta-Potential der Kristalloberflächen korrelieren ließ. Nach der Modellvorstellung wird der interkristalline Transport durch Einsatz verwachsungsfördernder Substanzen (VFS), die die Kristalloberfläche umladen, minimiert.



Modellvorstellung zur Wirkung von VFS auf die Minimierung von interkristallinen Poren.
Die VFS sind mehrfach positiv geladen und führen zur Umladung der Kristalloberfächen.
Negativ geladene Kristallbausteine befinden sich in der Lösung.

Die VFS sollen folgende Voraussetzungen erfüllen:

- mehrfach positiv geladen,
- geringes Molekulargewicht, damit kleines Molvolumen, weshalb beim thermischen Abbau keine Mesoporen entstehen,
- wasserlöslich und chemisch beständig in der Syntheselösung.

Die Wirkung der VFS während der Schichtkristallisation ist deutlich zu unterscheiden vom Einsatz des umladenden Poly-DADMAC mit einem Molekulargewicht von 100 000, das zum Anheften der Seeds vor der Synthese benutzt wird. Sie unterscheidet sich auch von der organisierenden Wirkung der Templatmoleküle zur Ausbildung der Kristallstruktur der Einzelkristalle. Das Arbeitsprogramm des ersten Jahres umfasst die Synthese von MFI-Membranschichten mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen, mit und ohne VFS-Zusatz. Daneben werden verschiedene VFS synthetisiert, auf ihre Wirksamkeit getestet und ihre Einsatzbedingungen optimiert. Die MFI-Membranen werden mittels XRD, REM und ausgewählte Proben mit EDX charakterisiert. Zur Bestimmung des interkristallinen Transportes wird die Permporosimetrie (PP) eingesetzt. Zusätzlich wird die Selektivität der Membranen durch Einzelgaspermeation von Sondenmolekülen mit verschiedenen kinetischen

Durchmessern und unterschiedlicher Wechselwirkung bestimmt und durch die Gemischpermeation von Wasser/n-Propanol ergänzt.

Ergebnisse

Es wurden 3 VFS auf Basis bi-quaternärer Ammoniumsalze hergestellt. Dabei ist im Gegensatz zum Poly-Diallyldiammoniumchlorid (DADMAC) das Molekulargewicht auf ca. 200 g/mol begrenzt, um beim thermischen Abbau keine großen Poren zu schaffen. Messungen des Zeta-Potentials unter Zusatz des Hexamethylethylendiammoniumsalzes (HMEDA) zeigten eine starke Beeinflussung erst bei einer 0,01 m VFS-Konzentration. Die Synthese der MFI-Schichten auf asymmetrischen keramischen Trägern aus α-Al_2O_3 erfolgte unter Verwendung extern hergestellter Seeds. Für das bearbeitete Projekt wurde bei der Synthese eine Si/Al-Variation durchgeführt, so dass MFI-Membranen mit den Si/Al-Verhältnissen 29, 50, 67 und 96 entstanden. Als Siliziumquelle wurde das SiO_2-Sol Levasil oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt. Gegenwärtig zeigt das HMEDA-OH (Hexamethylethylendiammoniumhydroxid) bei 0,01-molarer Konzentration für MFI-Synthesen beim Si/Al Verhältnis von 96 die beste Wirkung (s. Tabelle).

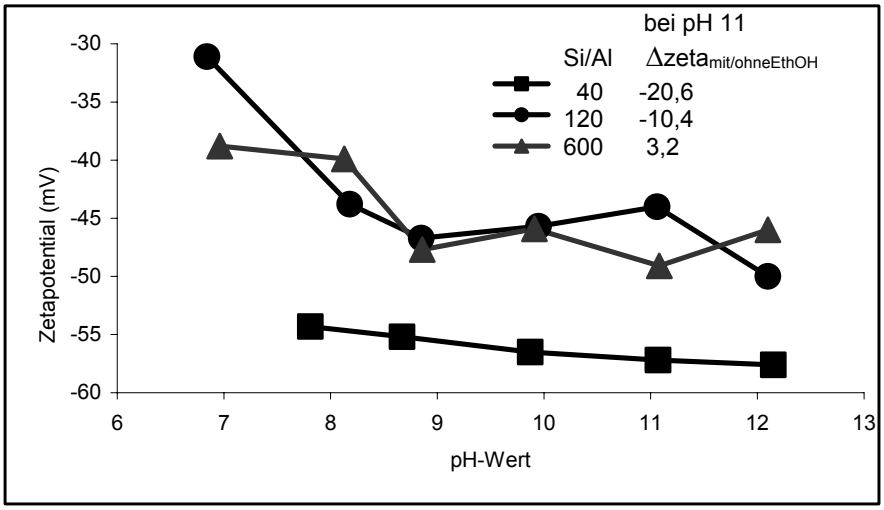
Für das Si/Al-Verhältnis 96 wurden mit/ ohne HMEDA-OH stabile MFI-Schichten erhalten, die sich in der Kristallverwachsung stark unterscheiden, was durch REM-Aufnahmen dokumentiert wurde. Dieses unterschiedliche Verwachsungsbild findet sich in den Permeationseigenschaften wieder. Dazu wurden Einzelgas- und Gemischmessungen mit Wasser und n-Propanol durchgeführt. Die Ergebnisse bei 105°C und $\Delta p = 1$ bar sind in folgender Tabelle enthalten.

Membran	MFZS 18/9/69 ohne VFS	MFZS 18/9/92 mit HMEDA-OH	Faktor Pro. 92 / Pro. 69
Gemischfluss H_2O/n-Propanol	57,3 l/m^2 h bar	19,3 l/m^2 h bar	~ 0,3
Permselektivität H_2O/ n-Propanol	7,3	206	~ 28,2

Der Gemischfluss verringert sich durch den VFS-Einsatz auf ca. 30 %, während die Permselektivität um den Faktor 28 anstieg. Als

Meilensteinkriterium war ein Anstieg der Permselektivität um den Faktor 3 - 5 vorgesehen.

Die VFS-Wirkung bei der TEOS-basierten MFI-Synthese war deutlich geringer. Während der TEOS-Hydrolyse entsteht Ethanol in der Syntheselösung. Deshalb wurde die Änderung des Zeta-Potentials freier MFI-Kristalle unter Ethanolzusatz untersucht. Die Ergebnisse für MFI-Kristalle mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



Zeta-Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert von Zeolithen mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen in 1,0-molarer Ethanollösung mit KCl als Leitsalz.

In der Abbildung ist der Zusammenhang vom Si/Al-Verhältnis zum Zeta-Potential zu erkennen. Insertiert wurde die Zeta-Potentialdifferenz beim pH = 11 (Synthese - pH) mit / ohne 1 molaren Ethanolzusatz: Beim Si/Al = 600 ist diese Differenz mit 3,2 mV sehr klein, bei Si/Al = 120 bereits 10,4 und beim Si/Al = 40 beträgt die Differenz bereits 20,6, ist also 6 mal stärker. Aus diesen neuen Ergebnissen folgt ein Abbruch der TEOS-basierten MFI-Synthese unter Zusatz von VFS und Fortsetzung der Arbeiten auf Levasil-Basis als SiO_2-Quelle.

Zur Unterscheidung von inter- und intrakristallinem Transport kann die Permporosimetrie (PP) eingesetzt werden. Dabei wird die Permeanz eines Inertgases wie N_2 unter Zusatz einer porenblockierenden Komponente wie n-Hexan gemessen. Im Berichtszeitraum wurde eine PP-Apparatur im ACA gebaut. Mit dieser Apparatur lassen sich p/p_S Werte von 0,01 bis 0,95 einstellen, was Porendurchmessern von 0,5 bis 50 nm entspricht. Damit ist die PP-Apparatur ein wertvolles Hilfsmittel zur Bestimmung des Mikro- und Mesoporenanteils bei der Präparation von Molsiebmembranen mit/ohne VFS. Erste Messungen werden zur Zeit durchgeführt.

Schlussfolgerungen und Verwertung

- Die Verminderung des interkristallinen Transportes durch Einsatz von VFS für MFI-Membranen wurde belegt. Die Permselektivität für Wasser/n-Propanol konnte durch Membransynthese mit VFS um den Faktor 28 von 7,3 auf 206 erhöht werden.
- Es sind weitere VFS-Präparate für die Testung verfügbar, bei denen durch gezielte Variation der Ammoniumliganden eine Abstufung in sterischer Ausdehnung und energetischer Wechselwirkung erreicht wurde.
- Mittels des realisierten Permporosimetrie-Messstandes können die Transportanteile im Mikro- und Mesoporengefüge und damit im intra- und interkristallinen Transport bestimmt werden.
- Die wirtschaftliche Nutzbarkeit kann im Bereich der permeativen Trennung von H_2O – Organik, von n-Alkan –- Aromat und von n/i-Alkanen, d. h. im Bereich der Konditionierung von Feinchemikalien und Kraftstoffen erfolgen. Eine weitere Nutzung kann sich in der Membrankatalyse bei der Ausbeute- und Selektivitätssteigerung von Gleichgewichts- und Folgereaktionen ergeben.
- Die Grundidee des Einsatzes verwachsungsfördernder Substanzen für die Herstellung mesoporenfreier heteroatomhaltiger Molekularsiebschichten wurde durch die Patentanmeldung des ACA, DE 103 18 372 A 1, mit der Offenlegung vom 18.11.2004 geschützt.
- Die wissenschaftliche Anschlussfähigkeit ergibt sich aus der Übertragung auf andere Molekularsieb-Typen - wie FAU oder LTA bzw. den Einbau anderer Heteroatome, die redox aktiv sind und damit andere Reaktionstypen im Membranreaktor katalysieren können.

Membrangestützte Synthesegaserzeugung

Projektleiter:
Dr. Peter Kölsch
Tel.: (030) 6392 – 4338
Fax: (030) 6392 – 4454
koelsch@aca-berlin.de

Zielsetzung

An Perowskitmembranen mit einem Sauerstoffionendefizitgitter ist die Abtrennung von Sauerstoff aus Luft bei Temperaturen von 750 - 950°C möglich. Ein großes Interesse besteht darin, den entstandenen Sauerstoff im technischen Maßstab abzutrennen und diesen in selektiven Oxidationsprozessen chemischer Reaktionen umzusetzen. Nicht bekannt ist bisher die Realisierung einer solchen Trenntechnik und Folgereaktion im technischen Maßstab. Intensive Arbeiten dazu erfolgen in den U. S. Dep. Energy, (DOE), NTL, Pittsburgh und Norwegen/Hydro Oil & Energy.

Ziel der Arbeiten ist die Entwicklung von Sauerstofftransportmembranen auf Perowskitbasis in Kapillargeometrie zur Herstellung von Synthesegas durch Oxidation von Methan für den Ammoniakprozess, die Methanolsynthese und den Fischer-Tropsch-Prozess. Die Membranen werden für katalytische Membranreaktoren unter praxisrelevanten Bedingungen getestet. Dazu sind Module für Membranreaktoren zu entwickeln. Der wirtschaftliche Einsatz von Membranreaktoren für die Synthesegasherstellung wird geprüft.

Die durchgeführten Arbeiten am ACA sind Teilarbeiten des BMBF-Themas „ConNeKat“, die in Zusammenarbeit mehrerer Institutionen unter Leitung von Prof. Dr. J. Caro (Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie) durchgeführt werden.

Lösungsweg

Dichte Perowskitkapillaren müssen für die Untersuchungen zur Verfügung stehen. Um zu solchen Membranen zu gelangen,

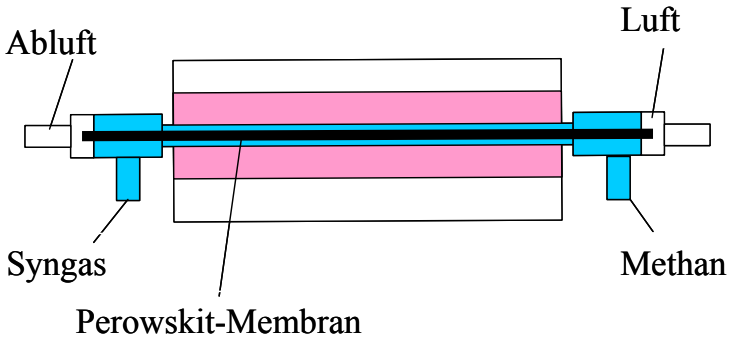


Abb. 1: Perowskit-Membran-Reaktor (schematisch)

erfolgten Arbeiten auf zwei Wegen: poröse α-Al_2O_3-Kapillaren wurden mit Perowskiten beschichtet, zum anderen wurden reine Perowskit-Fasern im Fraunhoferinstitut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Stuttgart, über einen Düsen- und Fällvorgang hergestellt. Die erhaltenen Grünmembranen wurden thermisch bis zum Sintern behandelt, bis diese für Luft bis 10 bar dicht waren.

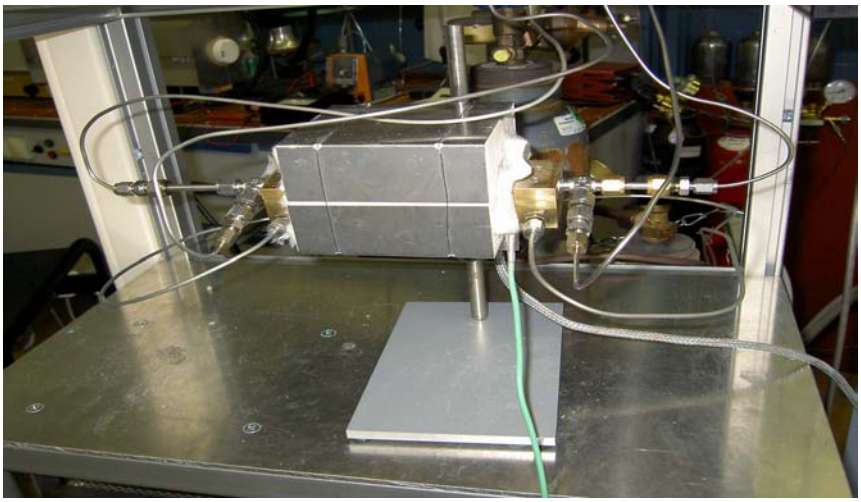


Abb. 2: Membranreaktor mit Perowskitkapillare

Im Membranreaktor, der schematisch in Abb. 1 gezeigt wird, erfolgte die Testung der Kapillar-Membranen hinsichtlich der Abhängigkeiten der Strömungsgeschwindigkeiten auf der Feed- und Permeatseite, der Temperatur, des Differenzdrucks Feed- zu Permeatseite, der Langzeitbeständigkeit, der Stabilität der Perowskitkapillaren gegen Wasser, CO, CO_2, H_2 und H_2O. Abb. 2 zeigt die Ansicht des Reaktors.

Ergebnisse

Völlig dichte Membranen wurden nur mit reinen trägerlosen Perowskitmembranen vom Typ $BaFeCoZrO_{3-\delta}$ (BCFZ) erhalten.

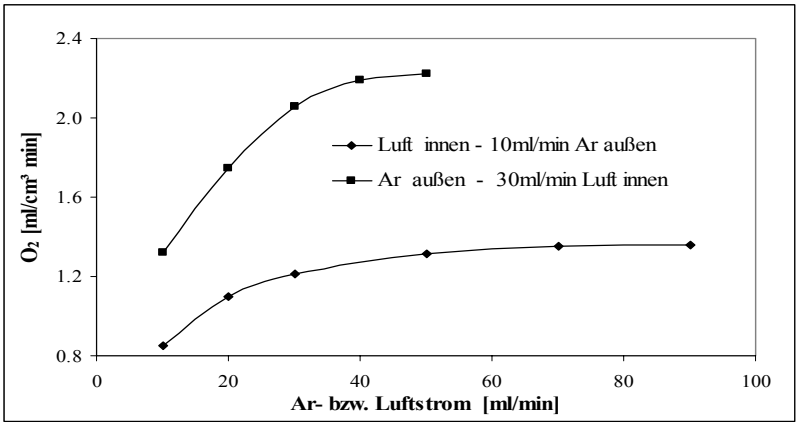


Abb. 3: O_2-Fluss durch die BFCZ-Membran in Abhängigkeit vom Außen- und Innengasstrom, Δp = 1 bar, T = 850 °C

Infolge von zu unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten konnten auf α-Al_2O_3-Kapillaren geträgerte Perowskite wegen Ausbildung von Mikrorissen nicht dicht hergestellt werden. Die weiteren Arbeiten erfolgten daher ausschließlich nur an den reinen dichtgesinterten Perowskitkapillaren. Mit steigenden Gasgeschwindigkeiten der Luft bzw. Ar (siehe Abb. 3) und der Temperatur (vgl. Abb. 4) werden steigende Sauerstoffflüsse bis ca. 2,3 ml/cm^2 min ermittelt. Perowskite mit höheren Flüssen sind in der Literatur beschrieben, jedoch wurden diese bisher nur in Scheiben hergestellt.

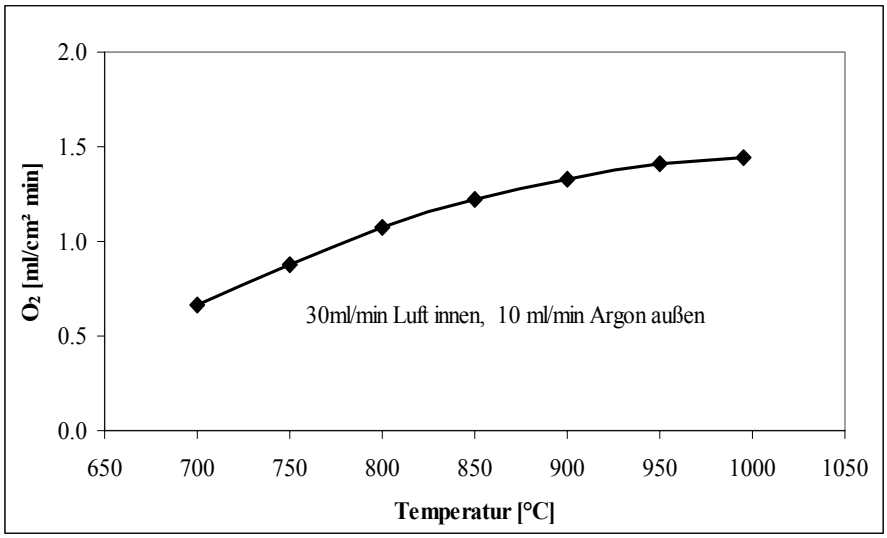


Abb. 4: O_2–Fluss durch die BFCZ–Membran als Funktion der Temperatur, Δp = 1 bar

Langzeitmessungen an der Kapillare ergaben, dass sich nach einem anfänglichen Abfall bis 200 Stunden Konstanz der O_2-Permeation ergab. Nach mehr als 1500 Stunden war die Membran immer noch stabil (Abb. 5). Mittels online GC-Analytik wurde für den permeierten Sauerstoff eine Reinheit von > 99,999 % ermittelt.

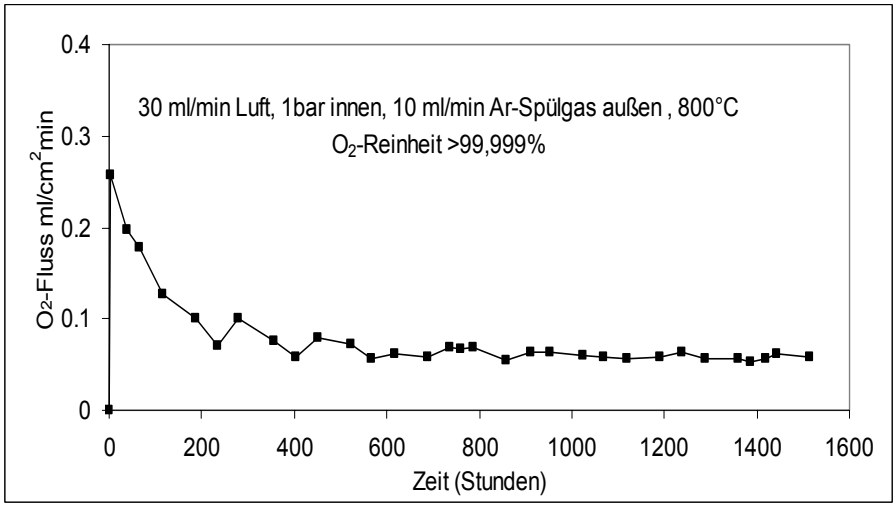


Abb. 5: Langzeitstabilität der BFCZ-Kapillare

Bisherige Stabilitätsmessungen zeigten, dass die Perowskitmembranen in CH_4 – und CH_4 –H_2O-Gemisch-Atmosphäre bei 850 °C dauerstabil sind. Die Experimente wurden so geführt, dass auf der Feed-Seite der Membran, deren Stabilität untersucht wurde, Luft und auf der Sweep-Seite das Gas/Gasgemisch flossen. Als Sweepgas wurden auch Ar-H_2 – und Ar-CO_2 –Gemische eingesetzt. Wenn die Konzentrationen von H_2 und CO_2 über 50 % lagen, trat durch Reduktion bzw. Carbonatbildung eine nachweisbare Membranschädigung ein. Durch erhöhte Betriebstemperaturen konnte letztere zurückgedrängt werden.

Schlussfolgerungen und Verwertung

- Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass durch die BCFZ-Membranen Sauerstoff aus Luft abgetrennt werden kann, wobei der permeierte Sauerstoff eine Reinheit von > 99,999 % aufweist.
- Der Weg, im Membranreaktor über eine Kapillare mit Außendichtung zu arbeiten, ist modulfähig und für eine Maßstabsvergrößerung geeignet.
- Die BCFZ-Membran wirkt bereits katalytisch, so dass CH_4 bereits vollständig mit dem permeierten Sauerstoff reagiert. Durch zusätzliches Einbringen von Katalysatoren in den Reaktor sollen die Oxidations-Reaktionen selektiv gesteuert werden, um zu möglichst hohen Synthesegas-Ausbeuten und Selektivitäten zu gelangen.
- Die Stabilitätsuntersuchungen der Perowskitmembranen in Gegenwart von Synthesegaskomponenten werden weitergeführt. Langzeit-Stabilitätsmesungen in Gegenwart von Synthesegaszusammensetzungen sind durchzuführen, um die sichere Reaktionsführung im Modul zu testen.
- Seitens der Industrie besteht großes Interesse an einem erfolgreichen Abschluss des Projektes.

XAS - Untersuchungen an geträgerten Goldkatalysatoren

Projektleiter:
Dr. Daniel Herein
Tel.: (030) 6392 – 4336
Fax: (030) 6392 – 4454
herein@aca-berlin.de

Einleitung

In den letzten Jahren wurden geträgerte Goldkatalysatoren für unterschiedliche Reaktionen wie z. B die CO–Oxidation bei niedrigen Temperaturen und für selektive Oxidations- und Hydrierungsreaktionen zur Herstellung von Feinchemikalien entwickelt [1, 2]. Eine wesentliche Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit dieser Katalysatoren ist hierbei das Vorliegen von Goldpartikeln mit einer Größe unterhalb 10 nm. Neben der Partikelgröße spielen für die katalytischen Eigenschaften noch weitere Faktoren wie Partikelform, Trägermaterial und Präparation eine wichtige Rolle. Aus diesem Grunde ist eine leistungsfähige Präparation und Analytik notwendig, um Katalysatoren mit den gewünschten Eigenschaften herzustellen. Der Forschungsbereich bietet dazu die Kompetenz in unterschiedlichen analytischen Methoden wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und –absorptionsspektroskopie (XAS) und in verschiedenen Präparationstechniken.

XAS = X-ray Absorption Spectroscopy)

Während zahlreiche Untersuchungen in den letzten Jahren auch im Hause zu einem besseren Verständnis der Träger-Nanopartikel-Wechselwirkung bei einfachen oxidischen Trägern führten [3], sind systematische Untersuchungen an Systemen mit Mischoxiden als Träger noch selten, obwohl diese Trägermaterialien positive Auswirkungen auf das katalytische Verhalten des Goldes (längere Zeitstabilität) haben. Im Hause hergestellte Proben mit TiO_2-SiO_2 als Träger zeigen ein großes katalytisches Potential für die Propenoxidation. Untersuchungen an verschiedenen Proben, die sich hauptsächlich durch die Goldparktikelgröße unterschieden, sollten zu einem weiteren Verständnis der Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und solchen Mischoxid-Trägern führen.

Häufig gibt es kontroverse Ergebnisse zu Goldpartikel, die sowohl von der Präparation als auch von der Teilchengröße ähnlich sind. Beispielsweise zeigten Adsorptionsuntersuchungen mit Sauerstoff und Wasserstoff an ähnlichen Al_2O_3 –geträgerten Gold-Nanopartikeln gleicher Größe (1.5 bis 5 nm, 2.8 Masseprozent, Kalzinie-

rungstemperatur: 250 °C) eine starke Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften dieser Partikel von dem bei der Präparation eingesetzten basischen Additiv [4]. Dieses wird der Lösung aus Trägermaterial und $HAuCl_6$ x 3 H_2O hinzugegeben. Hierzu verwendet man Harnstoff oder NaOH. Mögliche Erklärungen für die gefundenen chemischen Unterschiede sind ein Einfluss des Additivs auf die Morphologie oder auf den chemischen Zustand der Goldteilchen.

Lösungsweg

L. Wilde, J. Radnik, M. Schneider, P. Kölsch, I. Pitsch, D. Herein, Annual Report 2003, Hasylab, Hamburg 2004

Die Röntgenabsorptionsmessungen wurden am Strahlrohr A1 am HASYLAB durchgeführt. Gemessen wurde an der Au–L_{III}- und an der Ti–K-Kante. Die XAS-Spektren wurden mit WinXAS 2.1 und FEFF 7 analysiert. Für alle Au-Spektren wurde der Untergrundabzug, die Fourier-Transformation und die Anpassung an das Au-fcc-Modell auf gleiche Weise durchgeführt. Der E_o-Wert wurde durch eine Referenzmessung an Goldfolie erhalten und für alle Proben konstant gesetzt. Ergänzt wurden diese Messungen durch TEM-Untersuchungen, gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und XPS-Messungen. Die Proben wurden durch Imprägnierung hergestellt. Dazu wurden die Goldpartikel auf das Trägermaterial gebracht, indem man der Lösung des Trägers $HAuCl_6$ x 3 H_2O und NaOH bzw. Harnstoff hinzufügte. Nach einstündigem Rühren wurde Mg-Zitrat dieser Lösung zugegeben. Die als Träger teilweise benutzten Mischoxide wurden in einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

Ergebnisse

Au/TiO_2-SiO_2

Bei diesen Mischoxid-geträgerten Goldpartikeln wurde in der Nähe dieser Teilchen eine Anreicherung von Ti mittels TEM und EDX beobachtet. Durch die Röntgenabsorptionsuntersuchungen sollte nun der Einfluss des Trägers auf die Goldpartikel näher untersucht werden.

Probe	Koordinations-zahl	R [Å]	σ^2 [Å^2] *100	$Y_{prop.ox}$[%]	Partikel-größe (TEM)
72a	11.0	2.857	7.63	0.012	50-100
72e	10.9	2.855	8.07	0.022	20-60
77b	10.7	2.857	7.38	0.000	15-30
75c	10.5	2.857	7.66	0.106	10-30
75a	9.8	2.850	7.33	0.000	10-50
79a	9.1	2.828	9.06	1.726	2-3
78a	8.7	2.830	8.63	1.047	3-4
66d	8.2	2.835	8.87	1.722	3-8

Tab. 1: Zusammenfassung der Parameter der ersten Koordinationsschale (Abstand R und Ordnungsparameter σ), der Propylenoxidausbeute Y und der Partikelgröße

Für die Goldspektren der Partikel wurden nur Abweichungen von der Goldfolie gefunden, die für kleine Partikel üblich sind:

1.) Verringerung der Koordinationszahl in Abhängigkeit der Teilchengröße aufgrund des höhern Anteils von Oberflächenatomen bei kleineren Partikeln, 2.) Relaxationseffekte, die zu einer Verkürzung des Gold-Gold-Abstandes in der ersten Koordinationssphäre führen, wie sie auch in der Literatur beschrieben werden [5], 3.) eine geringere Ordnung bei kleinen Partikeln, beschrieben durch den Parameter σ^2.

Modelle, die die Nachbarschaft von Gold- und Titanatomen voraussetzen, konnten die erzielten Messergebnisse nicht beschreiben. Eine starke chemische Wechselwirkung zwischen Ti und Au konnte auch durch die Auswertung der Ti-Spektren ausgeschlossen werden, bei den kein Einfluss durch die Anwesenheit von Au-Atomen beobachtet wurde. Zwischen dem Substrat, insbesondere den Ti-Atomen, und den Nanopartikeln scheint es keine besonders starken Wechselwirkungen wie zum Beispiel SMSI-Effekte zu geben. Die höhere katalytische Aktivität der kleinen Partikel scheint in erster Linie ein reiner Größeneffekt zu sein.

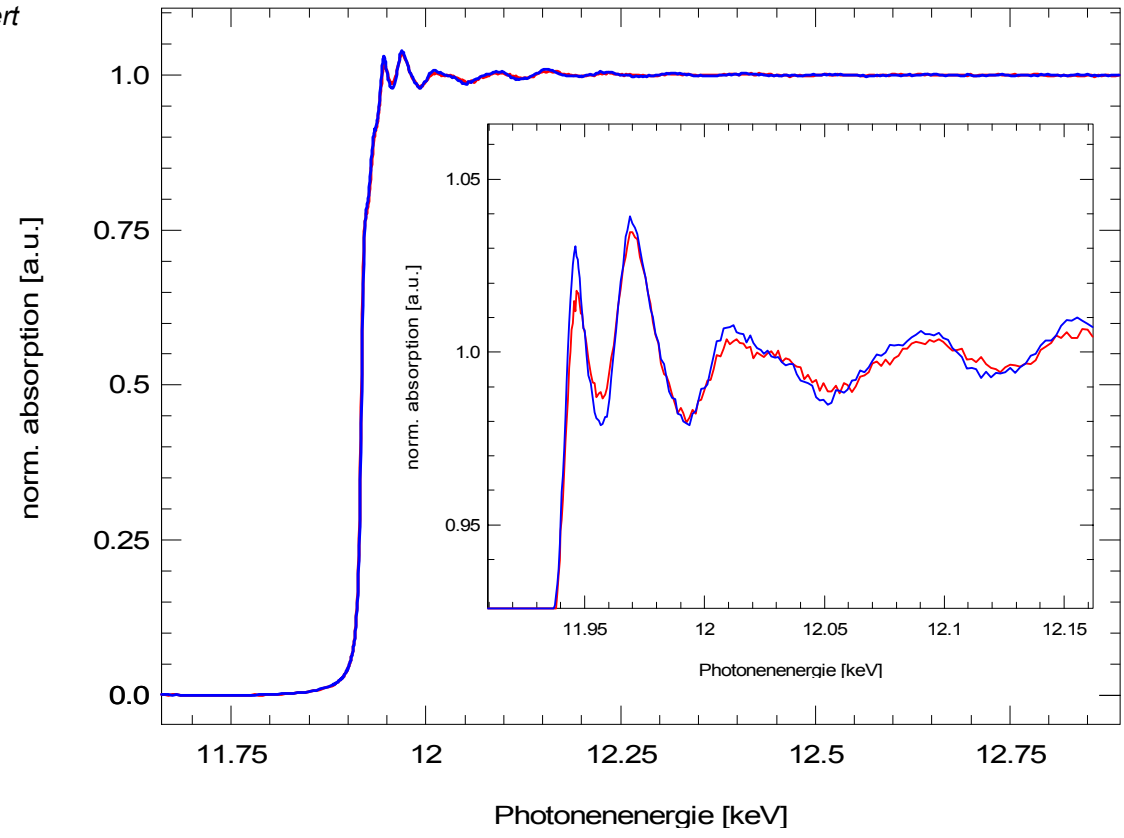
Einfluss des basischen Additives auf Au/Al_2O_3

Wie schon oben erläutert hat das eingesetzte basische Additiv bei der Präparation der Al_2O_3-geträgerten Proben auf die chemischen Eigenschaften der Goldpartikel wesentlichen Einfluss. Inwieweit die Partikelmorphologie oder der chemische Zustand der Gold-

pseudo RDF = pseudo radial distribution function

atome durch diese Zusätze beeinflusst werden, sollten XAS-Untersuchungen klären. Hierbei können beide Faktoren bei einer Messung detektiert werden. Die normalisierten Spektren und die dazugehörige gewichtete Fourier-Transformation $\chi(k)$ (pseudo RDF) zeigen deutliche Unterschiede zwischen beiden Proben. Im Falle der Präparation mit NaOH ist die Koordinationszahl für die erste Sphäre deutlich geringer. Außerdem wird ein zusätzlicher Peak im pseudo RDF unterhalb von 2 Å gefunden, der als Au-O-Wechselwirkung gedeutet werden kann. Denkbar ist ein Au-Suboxid. Die Adsorptionskanten für die Au–L_{III}-Niveaus zeigen bei beiden Proben nur geringe Unterschiede, was auf ähnliche Oxidationszustände hinweist. Dieses Ergebnis wurde auch durch XPS-Messungen bestätigt. Die unterschiedlichen Koordinationszahlen für die erste Au-Au-Schale können mit einer unterschiedlichen Morphologie der Partikel erklärt werden. Die mit Hilfe von NaOH präparierten Partikel sind deutlich flacher als die mit Harnstoff hergestellten, was die geringere Koordinationszahl in der ersten Schale erklärt. Solche Unterschiede in der Form der Partikel können Auswirkungen auf die chemischen und katalytischen Eigenschaften haben [6, 7].

Abb. 1:
Einfluss der Additive NaOH (hell) und Harnstoff (dunkel) auf die XAS-Spektren der Goldpartikel. Die Absorptionskante ist vergrößert dargestellt.



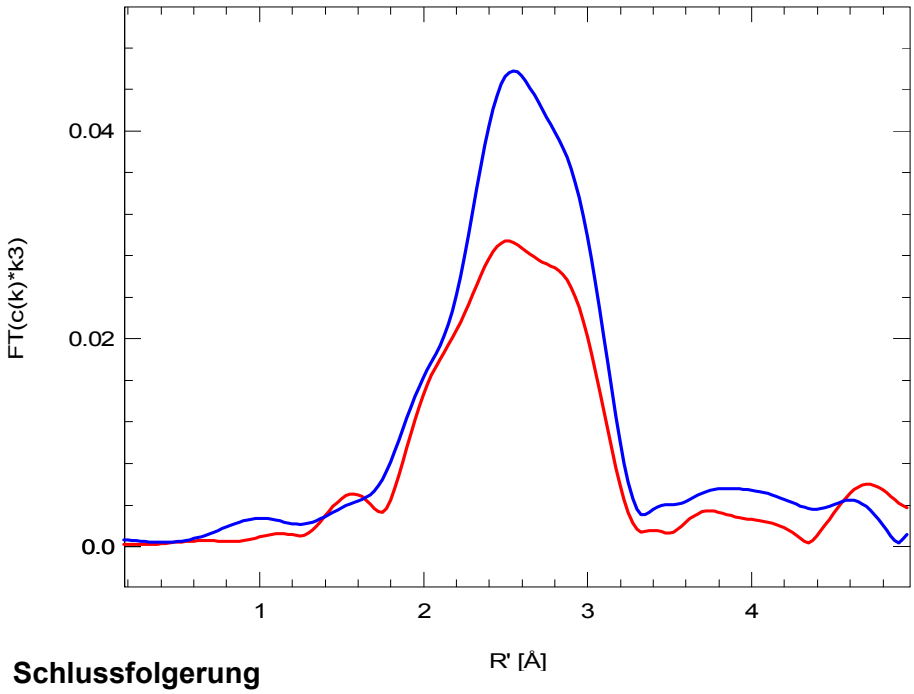


Abb. 2:
Die gewichtete Fourier-Transformation (pseudo RDF) der in Abb. 1 gezeigten Spektren. Auffällig sind die Unterschiede in der ersten Au-Au-Koordinationssphäre.

Schlussfolgerung

Diese Untersuchungen zeigen deutlich die Abhängigkeit der Eigenschaften von Nanopartikeln von den einzelnen Präparationsschritten und von Trägern. Ein erfolgreiches rationales Katalysatordesign erfordert bei solchen Stoffsystem ein tieferes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Partikel und Träger und des Einflusses der Präparation und der Struktur der beteiligten Komponenten auf diese Wechselwirkungen. Röntgenabsorptionsspektroskopie, ergänzt durch andere hoch entwickelte Analysemethoden wie Elektronenmikroskopie, Röntgenbeugung und Photoelektronenspektroskopie, ist ein leistungsfähiges Werkzeug zum Lösen solcher Fragestellungen.

Literatur

[1] M. Haruta, Catal. Today **36** (1997), 153

[2] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, P. Claus, Chem.Ing.Tech. **71** (1999) 869.

[3] J. Radnik, C. Mohr, P. Claus, Phys.Chem.Chem.Phys. **5** (2003) 172.

[4] H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert et al., App. Cat. A: General **244(1)** (2003) 169.

[5] A. Balerna, E. Biernieri, P. Picozzi et al., Surf.Science **156** (1985) 206.

[6] S. Schauermann, J. Hoffmann, V. Johánek, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, Angewandte Chemie **114 (14)** (2002) 2532.

[7] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, J.Am.Chem.Soc. **125** (2003) 1905.

Namen, Daten, Ereignisse

Personalia, Öffentlichkeitsarbeit

Wissenschaftler des ACA sind zur Zeit und waren im Jahr 2004 in der wissenschaftlichen Community zum Teil in herausgehobenen Positionen aktiv.

Herausgeber oder Mitglieder des wissenschaftlichen Beirats von Fachzeitschriften

- Applied Catalysis A: General, News Brief (A. Brückner)
- Applied Catalysis B: Environmental, News Brief (M. Richter)
- Catalysis Communications (B. Lücke, A. Brückner)
- Catalysis Today (M. Baerns)
- Journal of Natural Gas Chemistry (M. Baerns)

Durchführung oder Vorbereitung wissenschaftlicher Tagungen

- Zweitägiger Workshop des ACA gemeinsam mit dem IfOK Rostock zur katalytischen Selektiv-Oxidation – Stand und Perspektive – am 3. und 4. Juni 2004 in Berlin (U. Dingerdissen, A. Brückner, A. Martin)
- 5th World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, 25. bis 30. September 2005 (M. Baerns ist Präsident des internationalen Ausschusses.)

Berufene Gutachter/Mitglied in Gremien der Forschungsförderung und wissenschaftlichen Beiräten

- Alexander-von-Humboldt-Stiftung (M. Baerns)
- Karl-Winnacker-Stiftung (M. Baerns)
- Material and Surface Science Institute, University of Limerick (M. Baerns)

Mitgliedschaft in Sonderprogrammen der DFG

- DFG-Sonderforschungsbereich der HUB „Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten“ (M. Baerns gemeinsam mit E. Kondratenko)
- DFG-Schwerpunktprogramm „Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der Heterogenen Katalyse“ (M. Baerns)

Berufene Mitglieder in Ausschüssen oder Gremien wissenschaftlicher Gesellschaften

- DECHEMA-Arbeitsausschüsse Katalyse (B. Lücke, U. Dingerdissen) und Mikroreaktionstechnik (M. Baerns)
- Advisory Board des CONCORDE-Netzwerkes [Coordination Action of Nanostructured Catalytic Oxide Research and Development in Europe] (M. Baerns)
- Leibniz-Institut für Organische Katalyse an der Universität Rostock e. V. (IfOK), Vorsitzender des Wissenschaftlichen Beirates (B. Lücke)
- DGMK-Bezirksvorstand Berlin-Brandenburg (B. Lücke)

Honorarprofessuren und Lehraufträge

- Dr. Uwe Dingerdissen: Gastprofessur an der Universität Rostock
- Prof. Dr. Manfred Baerns: Honorarprofessuren an der Technischen Universität Berlin und an der Humboldt-Universität zu Berlin
- Dr. habil. Angelika Brückner: Privatdozentin an der Humboldt-Universität zu Berlin
- Dr. Evgenii Kondratenko: Lehrauftrag an der Humboldt-Universität zu Berlin
- Dr. Angela Köckritz: Lehrauftrag an der Technischen Fachhochschule Berlin
- Dr. habil. Angelika Brückner: Organisation und Ausrichtung des Experimentalkurses „*Angewandte Heterogene Katalyse*“ der DECHEMA vom 18. bis 22. Oktober 2004 in Berlin

- Dr. habil. Klaus Jähnisch: Referent für den DECHEMA-Weiterbildungskurs „*Mikroverfahrenstechnik*“, am 16. und 17. Juni 2004 in Frankfurt am Main
- Dr. habil. Klaus Jähnisch: Referent für den Weiterbildungskurs „*Mikroverfahrenstechnik – Eine intelligente Lösung für organische Synthesen und Mischprozesse“* des VDI-Wissensforums am 8 und 9. September 2004 in Mainz
- Dr. Marga-Martina Pohl und Dr. Jörg Radnik: Mitwirkung an der TFH-Lehrveranstaltung *“Instrumentelle Analytik”*

Diplomanden

Herr Michael Šebek hat sein Studium zum Diplom-Ingenieur (FH) für Chemie- und Pharmatechnik mit seiner am ACA angefertigten Diplomarbeit (01.05. - 31.10.04) erfolgreich abgeschlossen. Die Arbeit mit dem Titel „Ruthenium-katalysierte Oxidation von Alkoholen“ wurde von Dr. Angela Köckritz betreut.

Alexander von Humboldt-Stiftung

Herr Dr. Muppa R. Prasad aus Indien und hat sich erfolgreich um ein Humboldt-Forschungsstipendium beworben. Seit Juli 2004 erforscht er nun am ACA die Entwicklung von neuen Redox-Molekularsieben für nachhaltige Oxidationsprozesse.

Gutachtertätigkeit in referierten wissenschaftlichen Journalen

Wissenschaftler des ACA fungieren als Gutachter für Veröffentlichungen für verschiedene Fachzeitschriften wie z. B. Catalysis Communications, Chemical Communications, Chemistry of Materials, Journal of Catalysis, Journal of Molecular Catalysis: Chemical, Microporous and Mesoporous Materials.

Änderungen im Kuratorium, Vereinsvorstand und Sachverständigenkreis

Mit den Sitzungen des Kuratoriums und der Mitgliederversammlung des Trägervereins am 27. Februar 2004 ergaben sich folgende Änderungen:

Prof. Dr. Reinhard Schomäcker, Technische Universität Berlin und Mitglied des Vereinsvorstandes seit Oktober 1999, ist als Vor-

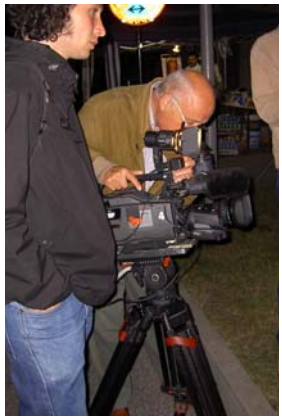
standsmitglied zurückgetreten. Er bleibt weiterhin als Vereinsmitglied und Kurator für den Verein tätig.

Zum Nachfolger im Vereinsvorstand wurde Prof. Dr. Matthias Beller vom Leibniz-Institut für Organische Katalyse an der Universität Rostock e. V. (IfOK) gewählt.

Mit dem Auslaufen der zehnjährigen Verwaltungsvereinbarung zwischen dem Bund und dem Land Berlin sind auch deren Vertreter nicht mehr Mitglieder im Kuratorium des Trägervereins: Senatsrätin Karola Hladky von der Senatsverwaltung für Wissenschaft, Forschung und Kultur des Landes Berlin und Dr. Wilfried Laabs vom Bundesministerium für Bildung und Forschung.

Prof. Rutger van Santen, Rector Magnificus der Technischen Universiteit Eindhoven und Mitglied im Sachverständigenkreis seit dessen Gründung im Jahr 1999, ist aus diesem Gremium zum Jahresende 2004 ausgeschieden.

Öffentlichkeitsarbeit



10 Jahre ACA

Das ACA ist im Jahr 2004 zehn Jahre alt geworden. Aus diesem Anlass hat sich das ACA am 21. April mit einem Tag der Offenen Tür naturwissenschaftlich interessierten Mitbürgern, Anwohnern und ehemaligen Mitarbeitern präsentiert. Am folgenden Tag wurde das Jubiläum mit einem wissenschaftlichen Festkolloquium gewürdigt.

Lange Nacht der Wissenschaften 2004

Auch im Jahr 2004 hat sich das ACA an der Berliner Großveranstaltung „Lange Nacht der Wissenschaften“ am 12./13. Juni beteiligt. 750 Besucher – 150 mehr als im Vorjahr – haben sich über Katalysatoren und katalytische Verfahren in der modernen Forschung, über Membranen und analytische Methoden informiert. Von besonderem Interesse waren die popularwissenschaflichen Erklärungen zu „chemischen Gärten“ und der Frage „warum Kirschen bei Regen aufplatzen“.

70. Geburtstag von Prof. Baerns

Prof. Dr. Manfred Baerns, wissenschaftlicher Direktor des ACA von 1995 bis 2003, wurde am 10. September 2004 mit einem wissenschaftlichen Festkolloquium anlässlich seines 70. Geburtstages geehrt. Prof. Dr. Robert Schlögl, Direktor am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, würdigte in seiner Laudatio die großen wissenschaftlichen Verdienste von Prof. Baerns.

Das ACA in den Medien

Die Pressemitteilungen und Veranstaltungen des ACA im Jahr 2004 haben zu folgender Presseresonanz geführt: 1 Fernsehbeitrag (RBB), 1 Radiobeitrag (Inforadio), Die Welt (1), Die Süddeutsche Zeitung (1), Berliner Tageszeitungen (2), Berliner Regionalblätter (5) Monatszeitschrift (1), BerliNews (1) und Chemische Rundschau (1).

Momentaufnahmen von der Langen Nacht der Wissenschaften

Chemische Gärten beim Wachstum

Wissenschaftlicher Nachwuchs

Nachwuchsförderung am ACA

Das ACA fördert die naturwissenschaftliche Ausbildung von Nachwuchskräften durch die Vergabe von Studien-, Diplom- und Doktorarbeiten. Im Laufe der vergangenen Jahre haben sich mehrere Wissenschaftler habilitiert und Rufe an Universitäten erhalten. Durch die industrienahe Auftragsforschung des ACA wird der Übergang zu einer Tätigkeit in der Industrie erleichtert. In Berlin bestehen zur Zeit intensive Kooperationen mit der Humboldt-Universität und der Technischen Universität.

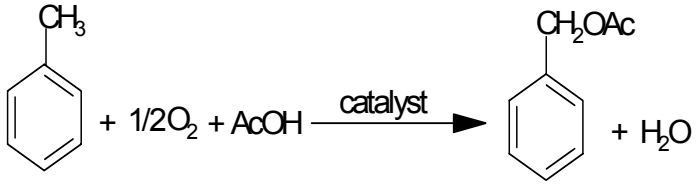
Im Folgenden stellen drei Doktoranden ihre Dissertationsthemen vor:

Vapor phase acetoxylation of toluene to benzyl acetate over supported Pd based catalysts

Abdohadi Benhmid
Tel.: (030) 6392 – 4451
Fax: (030) 6392 – 4454
benhmid@aca-berlin.de
Betreuung durch:
Prof. Dr. Bernhard Lücke

The direct partial oxidation of methyl aromatics to their respective benzylic alcohols / aldehydes is of high commercial significance for the synthesis of oxygenated intermediates. A good number of these products are extensively used as flavoring agents, fragrances and also in pharmaceutical industries.

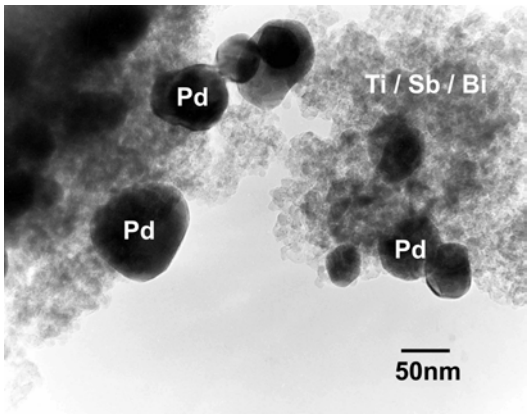
With this background, vapor phase acetoxylation of toluene to benzyl acetate has been selected as a model reaction. The main objective of the present study is to gain deeper insight on the catalytic performance of the catalysts and to derive structure activity relationships. The intention is also to optimise the reaction conditions for maximising the conversion of toluene and the yield of benzyl acetate.



To achieve these targets, a series of catalysts with varying Pd loading, varying supports, promoters, and also using different Pd

precursors have been prepared and characterised by BET-surface areas, pore size distribution, XRD, TEM, XPS, FTIR. The catalysts were prepared by simple impregnation method. Surface areas and pore volumes of the catalysts were found to decrease with increase in Pd content of the catalysts. The catalytic tests were performed in a fixed bed micro catalytic reactor at reaction temperature of 210 °C and 2 bars. The product stream was analysed online by Gas chromatograph. Both the activity and selectivity are observed to increase with increase in Pd loading which is associated with increase in Pd particle size as evidenced from TEM.

Remarkably high selectivity of benzyl acetate (about 95 %) at higher conversion of toluene (about 70 %) through vapour phase acetoxylation of toluene is achieved using Pd-Sb-Bi-TiO_2 novel catalyst and successfully overcome the problem of catalyst deactivation.



A significantly high conversion of toluene (92 %) and high yield of benzyl acetate (78 %) has been successfully achieved under optimised conditions. Another advantage was achieved in this study, which remarkably enhance the selectivity to desired product and solve the problem of the catalyst deactivation by addition of Bi to Pd-Sb-TiO_2 catalysts.

Soliman Farrage
Tel.: (030) 6392 – 4365
Fax: (030) 6392 – 4454
farrage@aca-berlin.de
Betreuung durch:
Prof. Dr. Heiner Lieske

Studies on deactivation of different types of catalysts for hydrocarbon reforming reactions

Catalytic reforming is an important refinery process and is one of the largest users of catalysts in the chemical industry. The reforming process involves the reconstruction of low-octane hydrocarbons boiling in the gasoline range into more valuable high-octane gasoline components, such as aromatics and highly branched paraffins, without significantly changing their carbon numbers. One of the purposes of catalytic reforming is to increase the octane number of the feedstock up to a level that make it possible as an automotive fuel. The catalysts used in commercial reforming processes are bifunctional catalysts involving an acidic function, to promote skeletal rearrangements of hydrocarbons, and a dehydrogenation-hydrogenation function.

The latter is provided by a noble metal such as platinum, and most of the modern reforming catalysts consist of platinum promoted with elements such as Re, Sn and Ir, in order to enhance the stability and the selectivity of the catalyst. The two catalyst functions interact through the olefins, which are key intermediates in the reaction network. Dehydrocyclization of paraffins is one of the main reactions during naphtha reforming, because it increases the octane number and produces valuable aromatic hydrocarbons (benzene, toluene and xylenes). The reaction rate is favoured at high temperature and low pressure, conditions under which catalyst deactivation is important. Therefore stability is an important feature of reforming catalysts.

The main objective of the present study is the improvement of both catalytic activity and stability of zirconia supported Pt catalysts for dehydrocyclization of C_{6+} paraffins and to drive structure activity relationships. Promotion effect of tin on the catalytic properties of Pt/ZrO_2 was investigated. It was found that tin enhances the catalytic activity but the catalytic stability did not changed significantly.

To understand the beneficial effect of tin as promoter, samples of Sn/ZrO_2, Pt/ZrO_2 and $Pt\text{-}Sn/ZrO_2$ as well as unsupported zirconia were characterised by different techniques including BET surface area, XRD, TPR, TPD-NH_3, XPS and EPR as well as chemisorption of H_2 and O_2 (to measure platinum dispersion). Unlike with $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$, the reduction of tin in $Pt\text{-}Sn/ZrO_2$ to the metallic form does not take place in these catalysts. The role of tin in modifying the catalytic activity of $Pt\text{-}Sn/ZrO_2$ was attributed to the improvement of Pt dispersion. The presence of water vapour within the feed was found to increase the resistance of catalysts against deactivation which was attributed to the retardation of coking process as a result of steam reforming of coke under reaction conditions or its adsorption on the coordinatively unsaturated zirconia.

Further improvement of the catalytic stability of $Pt\text{-}Sn/ZrO_2$ was achieved by the modification of zirconia support with MgO. Characterization of magnesia-modified zirconia with MgO loading ranged from 5 – 30 wt% with XRD indicates the formation of a new mixed-oxide phase. The formation of such phase was found to inhibit the partial reduction of zirconia which was confirmed by TPR experiments. A comparison between $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$ and $Pt\text{-}Sn/ZrO_2$ or $Pt\text{-}Sn/MgO\text{-}ZrO_2$ in the dehydrocyclization of n-octane was

done, and it was found that Pt-Sn/ZrO_2 and Pt-Sn/MgO-ZrO_2 are monofunctional catalysts, resulting in ethylbenzene and o-xylene as the only products.

Santosh Kumar Matam
Tel.: (030) 6392 – 4410
Fax: (030) 6392 – 4454
matam@aca-berlin.de
Betreuung durch:
PD Dr. habil.
Angelika Brückner

Part of a joint DFG project with Prof. W. Grünert (Ruhr-University Bochum)

Monitoring different iron sites in Fe-ZSM-5 during selective catalytic reduction (SCR) of NO

Fe-ZSM-5 zeolites are highly active catalysts for the SCR of NO_x by hydrocarbons and NH_3. Recent studies have shown that these catalysts contain a variety of Fe species ranging from isolated Fe^{3+} ions of different structure, small oligomeric FeO_x species to large Fe_2O_3 particles depending on the preparation method and Fe content [1]. Although, based on combined catalytic and spectroscopic *ex situ* studies, it seems possible now to derive a unique concept of the active sites in these reactions [2], a reliable answer on the question “which iron does which job” can only be given when monitoring the catalysts *in situ*. Hence, in this work *in situ* UV-vis-DRS and *in situ* EPR techniques were used to elucidate the nature of active iron species in the SCR of NO by NH_3 and isobutane.

Fe-zeolites containing 0.2, 0.3, 0.7 and 1.2 wt.-% Fe (samples ILIE-0.2 to ILIE-1.2, provided by the project partner) were prepared by so-called improved liquid ion exchange [3]. For comparison, a 5 % Fe-ZSM-5 prepared by CVD of $FeCl_3$ into H-ZSM-5 [1] was also studied. *In situ* UV-vis and X-band EPR spectra were recorded at 623 K in flows of 0.1 % R/He, 0.1 % NO/He as well as 0.1 % NO, 0.1 % R, 2 % O_2/He (reducing agent R = NH_3 or isobutane) using a home made EPR flow reactor and a commercial UV-vis diffuse reflectance accessory (Harrick).

Depending on the Fe content, UV-vis spectra show charge-transfer (CT) bands of isolated Fe^{+3} (< 300 nm), small Fe_xO_y oligomers (300-400 nm) and large Fe_2O_3 particles (>450 nm). In the EPR spectra of samples with low Fe content, signals of distorted ($g' \approx 4.3$ and $g' \approx 6.0$) and highly symmetric isolated Fe^{3+} ions ($g' \approx 2$) can be distinguished while with ILIE-1.2 also superparamagnetic Fe_2O_3 nanoparticles were formed ($g' \approx 2$). UV-vis studies of the Fe redox kinetics revealed comparable rate constants of reduction and reoxidation for isolated Fe^{3+}. In contrast, Fe_xO_y oligomers are slower reduced but much faster reoxidized than single Fe sites. Consequently, oligomers remain trivalent under steady state SCR conditions while isolated Fe^{3+} sites are reduced, however, to a different extent (Fig. 1).

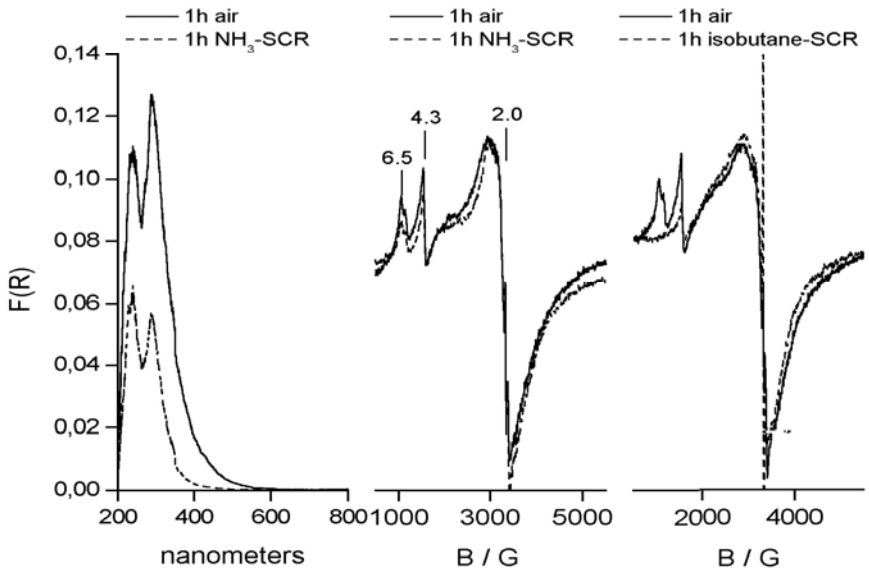


Fig. 1:
In situ-UV-vis and EPR spectra of sample ILIE-0.2 at 623 K in air and SCR feeds of airflow

This is clearly evident from *in situ* EPR spectra which show that species reflected by g´≈ 2 remain trivalent while those at g´≈ 4.3 are slightly and those at g´≈ 6 almost totally reduced. The extent of reduction is more pronounced in isobutane-SCR. In general, Fe^{3+} should be more active than Fe^{2+} due to the higher oxidation potential. Since catalysts do not deactivate while the g´≈ 6.0 signal disappears, it seems likely that isolated Fe^{3+} reflected by g´≈ 2 and presumably also by g´≈ 4.3 are active species. Oligomers which remain trivalent, too, do most probably also participate in the SCR, however are responsible for total oxidation of the reducing agent at high temperatures which is most pronounced for isobutane but almost negligible for NH_3-SCR [1, 2]. Besides this undesired effect, the deeper reduction of isolated active Fe^{3+} to inactive Fe^{2+} could be one reason for the markedly lower activity of Fe-ZSM-5 in isobutane-SCR. Large Fe_2O_3 particles are assumed to be almost inactive in both SCR reactions [1, 2]. Besides their low surface area, this could also be due to the fact that their surface is reduced to a certain extent as indicated by a ferrimagnetic EPR signal in sample (CVD-5.0).

We thank the DFG for financial support (grants No. Br-1380/7-2and Gr 1447/7-1 and 7/2)

[1] M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, J. Catal. 227 (2004) 397.

[2] M. Schwidder, M. Santhosh Kumar, A. Brückner, W. Grünert, Chem. Commun, submitted.

[3] R. Q. Long, R. T. Yang, Catal. Lett. 74 (2001) 201.

Publikationen, Vorträge, Poster und Patente im Jahr 2004

Veröffentlichungen

Katalytische Verfahren

[1] U. Armbruster, A. Martin, Q. Smejkal, H. Kosslick: Heterogeneously catalysed partial oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide, Appl. Catal. A: General **265** (2004) 237 - 246.

[2] K. V. Narayana, A. Martin, U. Bentrup, B. Lücke, J. Sans: Catalytic gas phase ammoxidation of o-xylene, Appl. Catal. A: General **270** (2004) 57 - 64.

[3] Ch. Srilaxmi, N. Lingaiah, P.S. Sai Prasad, K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke: In situ synthesis and ammoxidation activity of ammonium salt of molybdophosphoric acid on VOPO4 catalysts, Cat. Comm. **5** (2004) 199 - 203.

[4] K. V. Narayana, B. David Raju, S. Khaja Masthan, V. Venkat Rao, P. Kanta Rao , R. Subrahmanian and A. Martin: ESR spectroscopic characterization of V2O5/AlF3 ammoxidation catalysts, Cat. Comm. **5** (2004) 457 - 462.

[5] H.Berndt, A.Martin, I.Pitsch, U.Prüsse, K.-D.Vorlop: Partial oxidation of polyvalent oxygen substituted compounds on nano-scale gold catalysts, Catal. Today **91 - 92** (2004) 191 - 194.

[6] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke: One-step synthesis of benzyl acetate by gas phase acetoxylation of toluene over highly active and selective Pd-Sb-TiO2 catalysts, Chem. Comm. **18** (2004) 2118 - 2119.

[7] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, M.-M. Pohl: Development of highly active and selective novel Pd based acetoxylation catalysts and prevention fo catalyst deactivation by Bi modification, Chem. Comm. **21** (2004) 2416 - 2417.

[8] T. Ciesilczuk, S. Oleksowicz, U. Armbruster, A. Martin, E. Polednia, J. Duda, B. Lücke, W. Kotowski: Aufarbeitung von Elektronikschrott durch Nassoxidation, Chem. Ing. Techn. **76** (2004) 1837 - 1844.

[9] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, M.-M. Pohl: Highly active and selective Pd-Cu-TiO2 catalyst for the direct synthesis of benzyl acetate by gas phase acetoxylation of toluene, Chem. Lett. **33** (2004) 1238 - 1239.

[10] T. Sowade, T. Liese, C. Schmidt, F.-W. Schütze, X. Yu, H. Berndt, W. Grünert: Relations between structure and catalytic activity of Ce-In-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of NO by methane II. Interplay between the CeO2 promoter and different indium sites, J. Catal. **225** (2004) 105 - 115.

[11] A. Köckritz, M. Bartoszek, C. Döbler , M. Beller, W. Mägerlein, H.-C. Militzer:
Development of protocols for the separation of Os catalysts from organic products in the catalytic dihydroxylation of olefins, J. Mol. Catal. A: Chem. **218** (2004) 55 - 66.

[12] A. Martin:
Oxidation of methyl aromatics and hetero aromatics to their corresponding aldehydes, Topics in Catal. **29** (2004) 201 - 206.

[13] B. Lücke, A. Köckritz, K.-D. Vorlop, S. Bischoff, M. Kant:
Heterogenization of Homogeneous Catalysts by Encapsulation - Stift Cage versus Flexible Skin, Topics in Catal. **29** (2004) 111 - 118.

[14] B. M. Choudhary and B. Lücke:
Guesteditor der Sonderausgabe: Catalysis - A cross disciplinary vision, J. Mol. Catal. A: Chem. **223** (2004).

[15] K. V. Narayana, A. Martin B. David Raju, S. Khaja Masthan, V. Venkat Rao and P. Kanta Rao:
Cerium Fluoride Supported V2O5 Catalysts: Physico-chemical Characterization and 3-picoline Ammoxidation Activity, J. Mol. Catal. A: Chem. **223** (2004) 321 - 328.

[16] B. Lücke, K. V. Narayana, A. Martin, K. Jähnisch:
Oxidation and ammoxidation of aromatics, Adv. Synth.Catal. **346** (2004) 1 - 19.

[17] J. B. Stelzer, M. Fait, U. Bentrup, B. Kubias, H.-J. Eberle, J. Caro:
Nano-structured vanadia-titania catalysts with hierarchical architecture in the oxyhydrative scission of 1-butene to acetic acid, Chem. Eng. Technol. **27** (2004) 1296 - 1301.

[18] J.B. Stelzer, J. Caro, M. Fait:
Oxidative dehydrogenation of propane on TiO2 supported antimony oxide/vanadia catalysts, Cat. Comm. **6** (2004) 1 - 5.

[19] J.B. Stelzer, J. Caro, D. Habel, E. Feike, H. Schubert, M. Fait, G. Hidde:
Hierarchical Nano-structuring of Metal Oxide Catalysts - Part 1: Influence of Nano-structuring on the Activity of the Catalysts, Chem. Eng. Technol. **27** (2004) 839 - 843.

[20] Z. J. Li, H. A. Prescott, J. Deutsch, A. Trunschke, H. Lieske, E. Kemnitz,:
Characterization and Catalytic Behaviour of Potassium-Modified ZrO2 Base Catalysts, Catal. Lett. **92** (2004) 175 - 180.

[21] U. Kürschner, U. Pätzold, K. Hesse and H. Lieske:
Studies on Trichlorosilane Synthesis, in: Silicon for the Chemical Industry VIIA; Ed.: H.A. Øye, A. Holås, L. Nygaard,Trondheim, Norway, 2004. ISBN 82-90265-25-5 (2004) 177 - 188.

[22] H. Ehwald, M. Bartoszek, H. Lieske,:
n-Octane Dehydrocyclization on Cr2O3/La2O3/ZrO2 Catalysts Elucidated by H-D Tracer Experiments,, Kinetics and catalysis **45** (2004) 209 - 214.

[23] J. Deutsch, A. Trunschke, D. Müller, V. Quaschning, E. Kemnitz, H. Lieske:
Acetylation and benzylation of various aromatics on sulfated zirconia, J. Mol. Catal. A: Chem. **207** (2004) 51 - 57.

[24] M. Richter, U. Bentrup, R. Eckelt, M.-M. Pohl, R. Fricke:
The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al2O3, Appl. Catal. B: Environmental **51** (2004) 261 - 274.

[25] M. Richter, R. Fricke, R. Eckelt:
Unusual activity enhancement of NO conversion over Ag/Al2O3 by using a mixed NH3/H2 reductant under lean conditions, Catal. Lett. **94** (2004) 115 - 118.

[26] M. Richter, U. Abramova, U. Bentrup, R. Fricke:
Proof of reversible Ag+/Ag0 redox transformation on mesoporous alumina by in situ UV-vis spectoscopy, J. Appl. Spectrosc. **71** (2004) 368 - 371.

[27] Landong Li, Jixin chen, Shujuan Zhang, Naijia Guan, Manfred Richter, Reinhard Eckelt, Rolf Fricke:
Study on Metal-MFI/cordierite as promising catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by propane in excess oxygen, J. Catal. **228** (2004) 12 - 22.

[28] L. Cider, E. Jobson, M. Preis, B. Krutzsch, B. Bandl-Konrad, R. Burch, R. Fricke, D. Captain, N. Moral, P. Gilot, J. Martens, D. Habermacher, L.-E. Lindfors, F. Klingstedt, K. Eränen, M. Gottschling, D. Webster, Th. Ilkenhans, A. Tissler, G. Smedler:
Results from KnowNOx - a European Cooperation Project, Proc. Fisita 2004, World Automotive Congress, Barcelona, 23.-27.05.2004, 63 - 75.

[29] R. Fricke, E. Schreier, R. Eckelt, M. Richter, A. Trunschke:
Non-isothermal NOx storage/release over manganese based traps. Mechanistic considerations, Topics in Catal. **30/31** (2004) 193 - 198.

Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen

[30] U. Bentrup, A. Brückner, C. Rüdinger, H.-J. Eberle:
Elucidating structure and function of active sites in VOx/TiO2 catalysts during oxyhydrative scission of 1-butene by in situ and operando spectroscopy, Appl. Catal. A: General **269** (2004) 237 - 248.

[31] U. Bentrup, A. Brückner, M. Fait, B. Kubias, J. B. Stelzer:
Structure-reactivity relationships in supported VOx/TiO2 catalysts for the oxyhydrative scission of 1-butene to acetic acid: A comprehensive catalytic and in situ spectroscopic study, DGMK Tagungsbericht 2004-3, Proceedings of the DGMK-Conference "C4/C5-Hydrocarbons: Routes to higher value-added products" October 13- 15, Munich, Germany, ISBN 3-936418-23-3 (2004) 109 - 116.

[32] E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns:
Mechanistic aspects of the oxidative dehydrogenation of propane over an alumina-supported VCrMnWOx mixed oxide catalyst, Catal. Today (2004) - .

[33] J. Perez-Ramirez and E.V. Kondratenko:
Evidences of the origin of N2O in the high-temperature NH3 oxidation over Pt-Rh gauze, Chem. Comm. **4** (2004) 376 - 377.

[34] G. Boskovic, M. Baerns:
Catalyst Deactivation, in: Basic Principles of Applied Catalysis, Hrsg. M. Baerns, Springer Series in Chemical Physics 75, 2004 (2004) 477 - 503.

[35] M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner:
On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 DeNOx catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach, J. Catal. **227** (2004) 384 - 397.

[36] J. Perez-Ramirez, E. V. Kondratenko, V. A. Kondratenko, M. Baerns:
Selectivity-directing factors of ammonia oxidation over PGM gauzes in the temporal analysis of products reactror: Primary interactions of NH3 and O2, J. Catal. **227** (2004) 90 - 100.

[37] J. Pérez-Ramírez, M. Santhosh Kumar, A. Brückner:
Reduction of N2O by CO over FeMFI catalysts. Influence of the preparation method on the iron species and catalytic behaviour, J. Catal. **223** (2004) 13 - 27.

[38] N. Magg, B. Immaraporn, J. B. Giorgi, T. Schroeder, M. Bäumer, J. Döbler, Z. Wu, E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, P. C. Stair, J. Sauer, H.-J. Freund:
Vibrational spectra of alumina- and silica-supported vanadia revisted: An experimental and theoretical model catalyst study, J. Catal. **226** (2004) 88 - 100.

[39] W. Grünert, A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus:
Structural properties of Ag/TiO2 catalysts used for acrolein hydrogenation, J. Phys. Chem. B **108** (2004) 5709 - 5717.

[40] M. Bron, E. V. Kondratenko, A. Trunschke and P. Claus:
Towards the "pressure and materials gap": Hydrogenation of acrolein using silver catalysts, Z. Phys. Chem. **218** (2004) 405 - 423.

[41] M. Baerns, M. Holena, U. Rodemerck:
Development of heterogeneous catalysts by combinatorial methods - Application of a genetic algorithm in experimental design and of an artificial neural network in the assessment of a multitude of data, ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints **49** (2004) 26 - 28.

[42] U. Rodemerck, M. Baerns, M. Holena, D. Wolf:
Application of a genetic algorithm and a neural network for the discovery and optimization of new solid catalytic materials, Appl. Surf. Sci. **223** (2004) 168 - 174.

[43] U. Rodemerck, M. Baerns:
High-Throughput Experimentation in the Development of Heterogeneous Catalysts - Tools for synthesis and testing of catalytic materials and data analysis, in: Basic Principles of Applied Catalysis, Hrsg. M. Baerns, Springer Series in Chemical Physics 75, 2004 (2004) 259 - 280.

[44] M. Holena:
Present trends in the application of genetic algorithms to heterogeneous catalysis, in: High-Throughput Screening in Heterogeneous Catalysis, (ed. Hagemeyer, Strasser, Volpe) (2004) 153 - 173.

[45] M. Baerns:
Basic Principles of Applied Catalysis, Hrsg. M. Baerns,, ISBN 3-540-40261-6; Springer Series in Chemical Physics **75** (2004).

[46] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns:
Chemie in Mikrostrukturreaktoren, Angew. Chem. **116** (2004) 410 - 451.

[47] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns:
Chemistry in Microstructured Reactors, Angew. Chem. Int. Ed. **43** (2004) 406 - 446.

[48] Q. Smejkal, D. Linke, U. Bentrup, M.-M. Pohl, H. Berndt, M. Baerns, A. Brückner:
Combining Accelerated Activity Tests and Catalyst Characterization: A Time-saving Way to Study the Deactivation of Vinylacetate Catalysts, Appl. Catal. A: General **268** (2004) 67 - 76.

[49] N. Steinfeldt, D. Linke, K. Jähnisch, M. Baerns:
Anwendung eines mikrostrukturierten Mehrkanalreaktors für die Untersuchung der oxidativen Dehydrierung von Propan, Chem. Ing. Techn. **76 (5)** (2004) 625 - 630.

[50] A. Müller, V. Cominos, V. Hessel, B. Horn, A. Ziogas, K. Jähnisch, V. Hillmann, V. Großer, K. A. Jam, A. Bazzanella,, G. Rinke, M. Kraut:
Fluidisches Bussystem für die chemische Verfahrenstechnik und für die Produktion von Feinchemikalien, Chem. Ing. Techn. **76** (2004) 641 - 651.

[51] K. Jähnisch:
Photochemische Erzeugung und [4 + 2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff im Mikrofallfilmreaktor, Chem. Ing. Techn. **76** (2004) 630 - 632.

[52] H. Ehrich, W. Schwieger, K. Jähnisch:
Investigations on the selective oxidation of benzonitrile using nitrous oxide catalyzed by modified ZSM-5 zeolites, J. Appl. Catal. A: General **272** (2004) 311 - 319.

[53] G. Boskovic, D. Wolf, A. Brückner, M. Baerns:
Deactivation of a commercial catalyst in the epoxidation of ethylene to ethylene oxide - Bases for accelerated testing, J. Catal. **224** (2004) 187 - 196.

[54] G. Boskovic, N. Dropka, D. Wolf, A. Brückner, M. Baerns:
Deactivation Kinetics of Ag/Al2O3 Catalyst for Ethylene Epoxidation, J. Catal. **226** (2004) 334 - 342.

[55] N. Steinfeldt, D. Müller, H. Berndt:
VOx-species on alumina at high vanadium loadings and calcination temperature and their role in the ODP reaction, Appl. Catal. A: General **272** (2004) 201 - 213.

[56] A. Brückner:
In situ Electron Paramagnetic resonance, in “In situ Spectroscopy of Catalytic Solids”, ed. B. M. Weckhuysen, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California (2004) 219 - 251.

[57] E.V. Kondratenko and J. Perez-Ramirez:
Oxidative functionalisation of propane over FeMFI zeolites. Effect of reaction variables and catalyst constitution on the mechanism and performance, Appl. Catal. A: General **267** (2004) 181 - 189.

[58] A. Brückner, Q. Smejkal, U. Bentrup, M.-M. Pohl, H. Berndt, D. Linke, M. Baerns:
Deactivation of a commercial Pd/Au vinylacetate catalyst studied by accelerated ageing tests, ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Preprints **49** (2004) 38 - 41.

[59] Cawse, J.N., Baerns, M. and Holena, M.:
Efficient Discovery of Nonlinear Dependencies in a Combinatorial Data Set, J. Chem. Inf. Comput. Sci. **44** (2004) 143 - 146.

[60] V. A. Kondratenko, M. Baerns:
Mechanistic and kinetic insights into N2O decomposition over Pt gauze, J. Catal. **225** (2004) 37 - 44.

Innovative Materialentwicklung

[61] A. Dittmar, H. Kosslick, D. Herein:
Microwave plasma assisted preparation of disperse chromium oxide supported catalysts: Influence of the microwave plasma treatment on the properties of the supports, Catal. Today **89** (2004) 169 - 176.

[62] A. Dittmar, H. Kosslick, A. Brückner, D.L. Hoang:
Microwave plasma-assisted processing of nanoscaled supported metal oxide catalysts, Microwave and Radio Frequency Applications; Proceedings of the Third World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications; Ed by D. C. Folz, J. H. Booske, D. E. Clark, J. F. Gerling; Publ. by The American Ceramic Society, Westerville, Ohio; ISBN 1-57498-158-7 (2004) 147 - 153.

[63] I. Pitsch, H. Kosslick, E. Petzold, R. Fricke, J. Deutsch, D. Müller, M.-M. Pohl:
Stabilization and Functionalization of Large Pore Molecular Sieves, Proc. 14th Int. Zeolite Conference, Cape Town(SA); 25-30 April 2004 (E.W.J. van Steen, L.H. Callanan, M. Claeys, C. T. O'Connor, eds.), ISBN 0-958-46636-X , Book of Abstracts, ISBN 1-920-01724 –0 (2004) 248 - 252.

[64] A. Dittmar, H. Kosslick, J.-P. Müller, M.-M. Pohl:
Characterization of Cobalt Oixde Supported on Titania Prepared by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, Surface and Coatings Technology **182** (2004) 35 - 42.

[65] L. Frunza, H. Kosslick, I. Pitsch, S. Frunza, A. Schönhals, C.Krause, F. Stallmach, and J. Kärger:
Water Relaxation Behaviour inside the Pores and Cages of some Molecular Sieves, Stud. Surf. Sci. Catal. **154B** (2004) 1721 - 1729.

[66] L. Frunza, S. Frunza, I. Enache, T. Beica, A. Schönhals, H. Kosslick, U. Bentrup, I. Pitsch:
Confining Effects in Composites Containing Molecular Sieves, Molecular Crystals and Liquid Crystals **418** (2004) 69 - 85.

Vorträge auf Konferenzen und Lehrgängen

Katalytische Verfahren

[1] K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke, B. David Raju, P. Kanta Rao: Ammoxidation of 3-picoline over Novel V2O5/CeF3 catalysts, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[2] U. Prüße, A. Mirescu, K.-D. Vorlop, H. Berndt, A. Martin: Oxidation von Glucose mit Au/TiO2-Katalysatoren, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[3] T. Ciesilczuk, S. Oleksowicz, U. Armbruster, A. Martin, E. Polednia, J. Duda, B. Lücke, W. Kotowski: Aufarbeitung von Elektronikschrott durch Nassoxidation, III. Int. Konferenz „Energie und Umwelt in Baustofftechnologien“, 27. - 29.09.2004, Szczyrk, Polen.

[4] A. Köckritz, M. Bartoszek, C. Döbler, M. Beller , W. Mägerlein, H.-C. Militzer: Methods for the Separation of Os catalysts from Organic Products in the Catalytic Dihydroxylation of Olefins, Int. Conf. on Catalysis in Organic Sythesis: New Horizons, 3. - 4.08.2004, Hyderabad, Indien.

[5] A. Martin: Sustainable synthesis of aromatic and heteroaromatic nitriles, Int. Conf. on Catalysis in Organic Sythesis: New Horizons, 3. - 4.08.2004, Hyderabad, Indien.

[6] A. Köckritz, M. Bartoszek, C. Döbler, M. Beller , W. Mägerlein, H.-C. Militzer: Methods for the Separation of Os catalysts from Organic Products in the Catalytic Dihydroxylation of Olefins, Workshop Selective Oxidation - State of the Art & Perspectives, 3. - 4.06.2004, Berlin.

[7] A. Martin: O- und N-Funktionalisierung von Aromaten – Ohne Umwege zu Aldehyden, Carbonsäuren und Nitrile, Workshop Selective Oxidation - State of the Art & Perspectives, 3. - 4.06.2004, Berlin.

[8] B. Lücke: Katalyse - der Schlüssel zur umweltschonenden, nachhaltigen Chemie, III. Int. Konferenz „Energie und Umwelt in Baustofftechnologien“, 27. - 29.09.2004, Szczyrk, Polen.

[9] K.V. Narayana, A. Benhmid, A. Martin, B. Lücke: Acetoxylation of toluene to benzyl acetate over supported Pd catalysts, Workshop Selective Oxidation - State of the Art & Perspectives, 3. -4.06.2004, Berlin.

[10] U. Kürschner, U. Pätzold, K. Hesse and H. Lieske: Studies on Trichlorosilane Synthesis, Silicon for the Chemical Industry VII, 21. - 24.09.2004, MS Trollfjord, Tromsø-Bergen, Norway.

Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen

[11] A. Brückner:
Looking on Heterogeneous Catalytic Systems from Different Perspectives: Multitechnique Approaches as a new Challenge for In situ Studies, 14 Congresso Nazionale di Catalisi GIC2004, La Spezia, 06.-10. Juni 2004, La Spezia.

[12] A. Brückner:
Coupling operando EPR and UV/VIS spectroscopy: A powerful tool for monitoring transition metal oxide catalysts, In situ and Operando Spectroscopy for Catalysis, Post-Conference Summer School, 18.-21. Juli 2004, Caen, Frankreich.

[13] A. Brückner, M. Santhosh Kumar and J. Perez-Ramirez:
Monitoring Fe-MFI catalysts during N2O decomposition by in situ-UV/VIS-DRS and in situ-EPR: New mechanistic insights, 16. Dt. Zeolith-Tagung, 3. - 5.03.2004, Dresden.

[14] Q. Smejkal, D. Linke, U. Bentrup, M.-M. Pohl, H. Berndt, M. Baerns, A. Brückner:
Deactivation of a commercial Pd/Au vinylacetate catalyst studied by accelerated ageing tests, 227th ACS National Meeting, 28. 03.-01. 04. 2004, Anaheim, California, USA.

[15] Q. Smejkal, D. Linke, U. Bentrup, M.-M. Pohl, H. Berndt, M. Baerns, A. Brückner:
Combining Accelerated Activity Tests and Catalyst Characterization: A Time-saving Way to Study the Deactivation of Vinylacetate Catalysts, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[16] P. Albers, S. Albrecht, U. Bentrup, A. Brückner, D. Kiessling, F. Nierlich, G. Wendt, H.-W. Zanthoff, D. Maschmeyer:
Die Oligomerisierung von Butenen an Nickelkatalysatoren: Neues von einem komplexen Katalysatorsystem, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[17] U. Bentrup, J. B. Stelzer, C. Rüdinger, H.-J. Eberle:
Characterization of VOx /TiO2 catalysts by adsorption and oxidation of 2-butanol: A thermoanalytical and in situ-FTIR spectroscopic study, Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis, 6. - 7.07.2004, .

[18] U. Bentrup, A. Brückner, M. Fait, B. Kubias, J. B. Stelzer:
Structure-reactivity relationships in supported VOx/TiO_2 catalysts for the oxyhydrative scission of 1-butene to acetic acid: A comprehensive catalytic and in situ-spectroscopic study, DGMK-Conference: C4/C5-Hydrocarbons: Routes to higher value-added products, 13.-15.Oktober 2004, C.T.E.C..

[19] E. V. Kondratenko, M. Cherian and M. Baerns:
Oxidative dehydrogenation of propane over metal oxides of redox and non-redox type, 228th ACS National Meeting, 22. - 26.08.2004, Philadelphia, USA.

[20] A. Brückner:
In situ-Methods in Combination - Oxidationskatalyse life, Workshop Selective Oxidation - State of the Art & Perspectives, 3. - 4.06.2004, Berlin.

[21] E. V. Kondratenko:
Selective oxidation of low alkanes - the role of oxidant activation, Workshop Selective Oxidation - State of the Art & Perspectives, 3. - 4.06.2004, Berlin.

[22] M. Baerns, M. Holena, U. Rodemerck:
Development of heterogeneous catalysts by combinatorial methods - Application of a genetic algorithm in experimental design and of an artificial neural network in the assessment of a multitude of data, 227th ACS National Meeting, 28. 03.- 01. 04. 2004, Anaheim, California, USA.

[23] K. Jähnisch:
Beispiele bei der Herstellung von Feinchemikalien, Vorlesung im Weiterbildungskurs „Mikroverfahrenstechnik" der DECHEMA, 17.6.2004, Frankfurt/Main.

[24] K. Jähnisch:
Photochemie und Gas-Flüssig-Reaktionen in Mikrostrukturreaktoren, Vorlesung im Weiterbildungskurs „Mikroverfahrenstechnik" VDI Wissensforum, 9.11.2004, Mainz.

[25] J. Schürer, V. Cominos, V. Hessel, B. Horn, K. Jähnisch, G. Kolb, H. Löwe, A. Müller, A. Ziogas:
Die Systemintegration mikrostrukturierter Apparate in konventionelle und innovative, genormte chemische Anlagenumgebungen, 10. GMM-Workshop: "Methoden und Werkzeuge zum Entwurf von Mikrosystemen", 20. - 22.10.2004, Cottbus.

[26] V. A. Kondratenko, M. Baerns:
Mechanistic aspects of the ammonia oxidation over Pt gauze elucidated by transient experiments, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[27] K. Jähnisch, H. Ehrich, B. Lücke:
Selektive Hydroxylierung von Aromaten an heterogenen Katalysatoren, Workshop Selective Oxidation - State of the Art & Perspectives, 4.6.2004, Berlin.

Innovative Materialentwicklung

[28] H. Kosslick, L. Frunza, S. Frunza, I. Pitsch, A. Schönhals, C.Krause, F. Stallmach, and J. Kärger:
Water Relaxation Behaviour inside the Pores and Cages of some Molecular Sieves, 14th Int. Zeolite Conference, 25.-30.04.04, Cape Town, Südafrika.

Konferenzbeiträge: Poster

Katalytische Verfahren

[1] U. Armbruster, A. Martin, H. Kosslick:
Heterogen katalysierte Partialoxidation von Cyclohexan in überkritischem CO2, DECHEMA/GVC-Jahrestagung, 12. - 14.10.2004, Karlsruhe.

[2] K.V. Narayana, A. Martin, B. Lücke:
Vapour phase ammoxidation of 2,6-dichlorotoluene over VPO catalysts, 13th International Congress on Catalysis, 11. - 16.07.04, Paris.

[3] A. Benhmid, K. V. Narayana, A. Martin, B. Lücke:
Influence of promoter on the gas phase acetoxylation of toluene to benzyl acetate over supported Pd based catalysts, 3rd School on Catalysis, 21. - 26.09.2004, Ustron, Polen.

[4] B. Kubias, M. Fait, G. Mestl, R. Schlögl:
The dynamics of phosphorus in vanadyl phosphates: a key property governing their catalytic behaviour, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[5] M. Fait, B. Kubias, B. Jacobi, C. Rüdinger, R. Bogner, H.-J. Eberle:
Oxidation of 1-butene and n-butane: an alternative route to acetic acid, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[6] U. Armbruster, A. Martin, J. Radnik, J. Schneider:
Stability and performance of metal oxide catalysts during oxidation of ammonia in steam atmosphere at high pressure, 13th International Congress on Catalysis, 11. - 16.07.2004, Paris.

[7] A. Dittmar, U. Armbruster, D. L. Hoang:
Preparation and characterization of nanostructured oxides in supercritical fluids and microwave plasma-enhanced CVD, 1st CONCORDE Workshop 2004, 4. - 5.06.2004, Valencia, Spain.

[8] U. Armbruster, A. Martin, J. Radnik, J. Schneider:
Stability and performance of metal oxide catalysts during oxidation of ammonia in steam atmosphere at high pressure,
37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[9] M. Fait, B. Kubias, J.B. Stelzer, C. Rüdinger, H.-J. Eberle:
Katalytische Gasphasenoxidation von 1- Buten zu Essigsäure an hierarchisch strukturierten Vanadiumoxid- Trägerkatalysatoren,
37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[10] B. Kubias, B. Jacobi, M. Fait, C. Ründinger, R. Bogner, H.-J. Eberle:
Oxyhydratisierende Spaltung von n-Buten zu Essigsäure,
37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[11] A. Köckritz, M. Bartoszek, C. Döbler, M. Beller, W. Mägerlein, H.-C. Militzer:
Dihydroxylierung von Olefinen - effiziente Trennung des Produkts vom Katalysator, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[12] A. Benhmid, K.V. Narayana, A. Martin, M-M. Pohl, M. Schneider, B. Lücke:
The influence of the support on the acetoxylation of toluene to benzyl acetate over Pd-Sb catalysts, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[13] A. Martin, I. Pitsch, H. Berndt, H. Kosslick, A. Dittmar:
Mesoporous alumina supported nano-scale gold materials and their use as oxidation catalysts, 16. Dt. Zeolith-Tagung, 3. - 5.3.2004, Dresden.

[14] A.Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, H. Prescott, E. Kemnitz:
Cation-exchange resin-catalysed acetylation of anisole in a fixed bed reactor, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[15] Z.Li, H. Prescott, E. Kemnitz, J. Deutsch, H. Lieske, A. Trunschke, A. Auroux:
Application of hydrotalcite-derived Mg-Al mixed oxides in Michael additions - Investigation of acid-base properties and catalytic activities, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[16] Z. Li, J. Deutsch, H.A. Prescott, A. Trunschke, H. Lieske, E. Kemnitz:
Behaviour of the solid catalysts, MgO and Mg-Al mixed oxides prepared from hydrotalcites, in Michael additions, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[17] J. Deutsch, A. Trunschke, D. Müller, E. Kemnitz, H. Lieske:
Acylierungen von Benzofuranen an festen Säuren,
37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[18] H. Lieske, J. Radnik, U. Pätzold, K. Hesse, U. Kürschner:
Zum Einfluß katalytischer Nebenreaktionen bei der Trichlorsilansynthese, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[19] A.Trunschke, J. Deutsch, H. Lieske, H. Prescott, E. Kemnitz:
Cation-exchange resin-catalysed acetylation of anisole in a fixed bed reactor, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[20] R. Fricke, M. Richter, U. Bentrup, A. Brückner, R. Eckelt:
Activity enhancement of supported silver catalysts by co-fed H2 in the NH3-assisted selective catalytic reduction of NO, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[21] R. Fricke, H.-L. Zubowa, U. Lohse, D. Müller, M. Richter, L. Wilde:
Attempts to synthesize MCM-22 and zeolite NaP using microwave radiation, 16. Dt. Zeolith-Tagung, 3. - 5.03.2004, Dresden.

[22] M. Richter,U. Bentrup, R. Eckelt, R. Fricke:
Promotierender Effekt von H2 auf die Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak an Ag/Al2O3-Katalysatoren, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen

[23] A. Brückner, U. Bentrup, B. Kubias, M. Fait, M. Scolari, F. Cavani:
Structure-reactivity relationships in supported VOx catalysts for the selective oxidation of 1-butene to acetic acid: A comprehensive in situ-study, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[24] M. Schwidder, S. K. Matam, U. Bentrup, A. Brückner, K. Klementiev, W. Grünert:
Active Sites for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH3 or Isobutane over Fe-ZSM-5: A New View onto a Controversial Question, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[25] A. V. Abramova, A. Brückner, E. V. Kondratenko, M. Baerns:
Redox Behaviour of Cr2O3-based catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.2004, Paris.

[26] M. Schwidder, F. Heinrich, M. Santhosh Kumar, A. Brückner, W. Grünert:
Fe-ZSM-5 Catalysts for the Selective Reduction of NO: Influence of Preparation Route on Structure and Catalytic Activity, 14th Int. Zeolite Conference, 25. - 30.04.2004, Cape Town, Südafrika.

[27] M. Schwidder, M. Santhosh Kumar, U. Bentrup, A. Brückner, K. V. Klementiev, W. Grünert:
Fe-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of NOx: Which iron does the job ?, 16. Dt. Zeolith-Tagung, 3. - 5.03.2004, Dresden.

[28] M. Cherian, E. V. Kondratenko; M. Baerns:
Oxidative dehydrogenation of propane over V-MCM-41: structure – reactivity relationship, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[29] E. V. Kondratenko and J. Perez-Ramirez:
Oxidative functionalization of propane over Fe-MFI zeolites,
37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[30] M. Santhosh Kumar, Javier Perez-Ramirez and Angelika Brückner:
Structure and function of iron sites in FeMFI catalysts during N2O decomposition studied by in situ-UV/VIS and in situ-EPR,
37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[31] M. Schwidder, S.K. Matam, A. Brückner, K. Klementiev, W. Grünert:
Fe-ZSM-5-Katalysatoren für die selektive Reduktion von Stickoxiden - Neue Wege zu hochaktiven Materialien,
37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[32] V.A. Kondratenko, M. Baerns:
Elucidation of the ammonia oxidation reaction over Pt gauze by transient experiments, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[33] M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grünert and A. Brückner:
Structure and behaviour of iron species in Fe-ZSM-5 zeolites in the selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH3 using in situ-EPR and -UV-vis-DRS, In situ and Operando Spectroscopy for Catalysis, Post-Conference Summer School, 18.-21. Juli 2004, Caen, Frankreich.

[34] U. Bentrup:
TA/MS-Untersuchungen zum strukturellen Einbau von Sulfat in Metalloxid-Katalysatoren, Jahrestagung der Gesellschaft für Thermische Analyse und Calorimetrie, 4.-6.Oktober 2004.

[35] M. Holena, U. Rodemerck, D. Linke:
Problem-tailored evolutionary optimization algorithms for catalyst and materials discovery, High Throughput Technologies, Manchester Conference Centre, 10.2.2004, Manchester.

[36] R. Krähnert, E. Kondratenko, J. Radnik, M. Schneider, L. Wilde, M. Baerns und D. Herein:
In situ and in operando XRD studies of N2O decomposition over Platinum: Proof of formation of a bulk phase PtOx and implications for catalytic Ammonia oxidation, 13th International Congress on Catalysis, 11.-16.07.04, Paris.

[37] R. Krähnert, E. Kondratenko, J. Radnik, M. Schneider, L. Wilde und D. Herein:
In situ- und operando-XRD Untersuchungen an Pt in der N2O Zersetzung: Nachweis der Bildung einer PtOx Volumenphase,
37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[38] N. Dropka, K.V. Narayana, A. Martin, D. Linke, B. Lücke:
The kinetics of vapour phase ammoxidation of 2,6-dichlorotoluene over VPO catalyst, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[39] H. Ehrich, W. Schwieger, K. Jähnisch:
Untersuchungen zur Selektivoxidation von Benzonitril mit N2O an verschiedenen ZSM-5 Katalysatoren, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[40] H. Ehrich, W. Schwieger, K. Jähnisch:
Selective oxidation of benzonitrile using N2O on zeolites, 13th International Congress on Catalysis, 11. - 16.07.04, Paris.

Innovative Materialentwicklung

[41] I. Pitsch, H. Kosslick, E. Petzold, R. Fricke, J. Deutsch, D. Müller, M.-M. Pohl:
Stabilization and Functionalization of Large Pore Molecular Sieves, 14th Int. Zeolite Conference, 25.-30.04.04, Cape Town, Südafrika.

[42] L. Frunza, C. Tiseanu, I. Zgura, I. Nicolaie, T. Beica, S. Frunza, H. Kosslick, R. Fricke, A. Dittmar:
Spectroscopic and photoluninescence properties of a manganese(III) salen complex embedded into nanoporous molecular sieves, National Physics Conference of Romania, 7. - 10.09.2004, Pitesti.

[43] L. Frunza, I. Nicolaie, T. Beica, S. Frunza, H. Kosslick, I. Pitsch, A. Dittmar, R. Fricke:
Embedding a managanese(III) salen complex into nanoporous molecular sieves. Host-guest interactions, 16. Dt. Zeolith-Tagung, 3. - 5.03.2004, Dresden.

[44] A. Dittmar, H. Kosslick, D. Herein:
MW plasma assisted preparation of oxide-based catalysts, 37. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 17. - 19.03.2004, Weimar.

[45] M. Stoyanova, R. Schäfer, M. Noack:
Charakterisierung und Vergleich der gastrennenden Eigenschaften von Membranen, hergestellt durch Polymer-Sol-Gel-Synthese aus Zr- und Si-Alkoxiden, DECHEMA/GVC-Jahrestagung, 12. - 14.10.2004, Karlsruhe.

[46] M. Noack, G. Seidlitzki, P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint:
Aluminium in MFI-Membranen: Verteilung und Lokalisierung während der Synthese, der Einfluss der Supporte und die Wirkung auf die Permeation, 16. Dt. Zeolith-Tagung, 3. - 5.3.2004, Dresden.

[47] P. Kölsch, M. Noack, G. Georgi, J. Caro:
6. Int. Conf. Cat. in Membrane reactors, 07.-09.07.2004, Lahnstein.

[48] M. Noack, P. Kölsch, G. Georgi, P. Toussaint, J.-B. Stelzer:
Why Al-containing molecular sieve membranes don't separate by size, Euromembrane, 28.09. - 1.10.2004.

[49] J. Caro, P. Kölsch, M. Noack, H. Wang, Th. Schiestel: Partial Oxidation in Membrane Reactors, French-German Seminar School of Research, New Developments in Catalysis, 28.9.-1.10.2004, Saarbrücken.

[50] G.T.P. Mabande, W. Schwieger, M. Noack, A. Avhale, T. Selvam, A. Zampieri, S. Haag, R. Dittmeyer:
Single Gas H2/SF6 Permeation Measurements for MFI Membrane Characterization, 3rd International Zeolite Membrane Meeting, 25. - 28.07.2004, Breckenridge, Colorado, USA.

[51] M. Noack, P. Kölsch, M. Stoyanova, P. Toussaint, M. Stöhr, G. Georgi:
Die Permporosimetrie als effektive Methode zur Charakterisierung von meso- und mikroporösen Membranen, Membrankolloquium, DECHEMA, 23.3.2004, Frankfurt/Main.

[52] M. Noack, P. Kölsch, P. Toussaint:
Neue mikroporöse anorganische Membranen für die Trennung kleiner Moleküle, Biorefinica, 27.-28.10.2004, Osnabrück.

[53] M.-M. Pohl, D.L. Hoang, H. Lieske, D. Herein:
The use of iron nanoparticles for long time stability of Crox/La2O3/ZrO2 catalysts for dehydrocyclization processes, 13th European Microscopy Congress, 22. - 27.08.2004, Antwerpen.

Patente

[54] H. Lieske, J. Deutsch, Lieske, Laschewsky
Verfahren zur Durchführung von basisch katalysierten Reaktionen, DE 10 2004 009 549.3-44

[55] A. Benhmid, K. V. Narayana, S. Bischoff, A. Martin, B. Lücke
Festphasen-Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Herstellung von Arylestern
DE 10 2004 002 262.3

[56] A. Benhmid, K. V. Narayana, Martin, B. Lücke
Process for producing Benzyl Esters from Methyl Aromatics
DE 10 2004 030 525.0-41

Weitere Veröffentlichungen

[1] U.Armbruster, A.Martin, H.Kosslick:
Heterogeneously catalysed partial oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide, Chem. Ing. Techn. **76** (2004) 1304 - 1305.

[2] M. Richter:
Report on the Microsymposium Air Pollution Abatement, September 3, 2003, Innsbruck, Austria, Appl. Catal. B: Environmental **48** (2004) N2.

[3] M. Richter:
Friedrich Wilhelm Ostwald: 150 anniversary of his birthday, Appl. Catal. B: Environmental **47** (2004) N2 - N3.

Haushaltsrechnung

Tab. 1: Haushaltsrechnung für die Zuwendungsgeber: Einnahmen und Ausgaben (in T€)
- Stand 07.04.2005 –

		2004	**2003**	**2002**
1.	Einnahmen bzw. zur Verfügung stehende Mittel			
1.1	Grundprojekt	2.905	4.501	5.113
1.2	Sonderfinanzierung (Drittmittel)	4.849	2.946	2.912
davon:				
1.2.1	Industrie	2.159	1.929	1.296
1.2.2	BMBF	2.102	641	757
1.2.3	DFG	225	228	226
1.2.4	EU	188	124	582
1.2.5	Sonstige	175	24	51
1.3	Sonstige Einnahmen	13	150	64
1.4	Kassenreste aus Sonderfinanzierung *)	./. 765	./. 210	./. 285
1.5	**Gesamtmittel**	**7.002**	**7.387**	**7.804**
2.	Ausgaben			
2.1	**Grundprojekt** (GP)	**2.470**	**5.113**	**5.113**
davon:				
2.1.1	Personalausgaben	1.420	3.446	3.753
2.1.2	Sachausgaben	1.232	1.751	1.778
2.1.3	Anlagenkosten	369	406	237
2.1.4	Überbindung Gemeinkosten	./. 551	./. 490	./. 654
2.2	**Sonderfinanzierung**	**4.592**	**3.060**	**2.901**
davon:				
2.2.1	Personalausgaben	2.620	1.639	1.604
2.2.2	Sachausgaben	821	574	491
2.2.3	Anlagenkosten	600	339	152
2.2.4	Gemeinkosten	551	490	654
2.3	**Ausgaben insgesamt**	**7.062**	**8.159**	**8.014**
3.	Übertrag aus Sonderfinanzierung bzw. GP (in 2003) auf das Folgejahr	./. 60	./. 772	./. 210

*) unter Berücksichtigung ausgezahlter Kassenreste (7 T€)

Tab. 2: Personalentwicklung

Stichtag:	**01.01.05**	**01.01.04**[1]	**31.12.03**
ACA-Mitarbeiter[2]:	**71,5**	**65,0**	**91,7**
Wissenschaftliche Mitarbeiter/-innen	36,2	32,6	38,5
Technische Mitarbeiter/-innen	22,9	20,9	32,7
Institutsleitung inkl. Sekr.	2,0	3,0	4,0
PR/Marketing	2,0	2,0	1,0
Verwaltung	5,4	3,5	10,5
EDV/Elektronik	1,0	1,0	2,0
Werkstatt inkl. Leiter Technik	2,0	2,0	3,0
ACA-Gäste[3]**:**	**10,0**	**9,0**	**10,0**
Doktoranden/-innen	4,0	4,0	4,0
Stipendiaten	1,0		
PostDoc	2,0	3,0	1,0
Sonstige Gastwissenschaftler	2,0	2,0	4,0
AZUBI	0,0	0,0	1,0
Praktikanten	1,0	0,0	0,0

[1] Nicht berücksichtigt sind zum 31.12.03 gekündigte Mitarbeiter, die wegen der Kündigungsfrist über den 31.12. hinaus beschäftigt wurden.

[2] Vollzeitstellen am Stichtag

[3] Personen am Stichtag

Anfahrtsweg

Mit öffentlichen Verkehrsmitteln vom Flughafen Tegel kommend

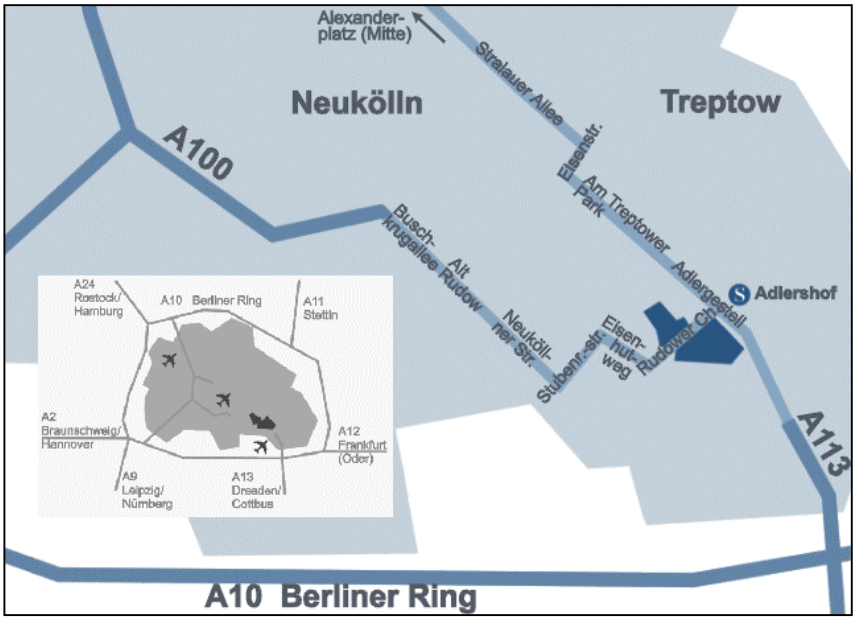
Express-Bus TXL (Richtung Mollstr./Prenzlauer Allee) bis zum S-Bahnhof Beusselstraße. Dann nimmt man die S-Bahn-Linie S46 in Richtung S-Bhf. Königs-Wusterhausen bis zum S-Bahnhof Adlerhof. Von dort sind es über die Rudower Chausse und die Agastraße nur noch 10 Minuten Fußweg.

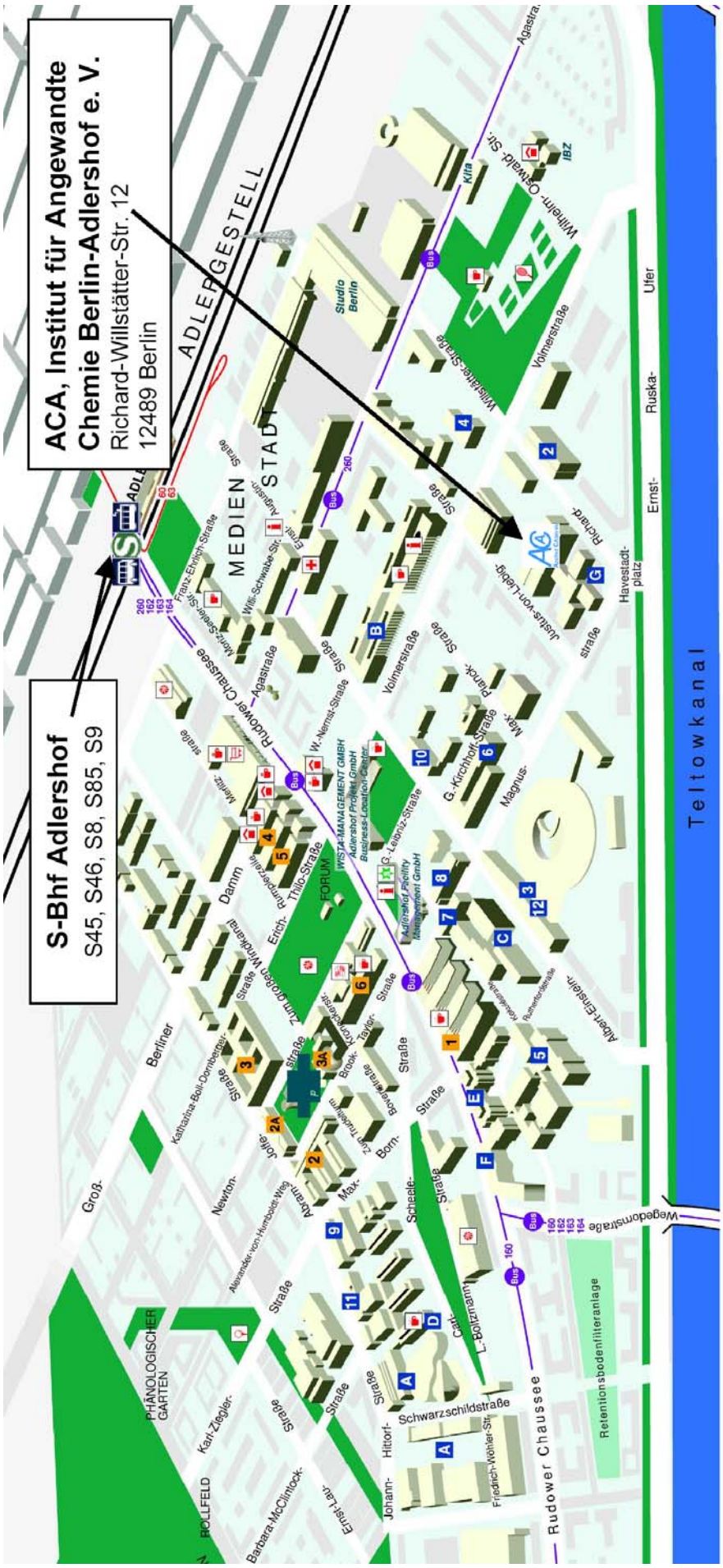
Weitere öffentliche Verkehrsmittel:

- S-Bhf. Berlin-Adlershof: erreichbar mit den Linien S45, S46, S8, S85, S9 sowie den Straßenbahnlinien 60 und 63
- Bus: Linien 162, 163, 164 (Haltestelle Magnusstraße) und Linie 260 (Haltestelle Wilhelm-Ostwald-Str/Agastr.)

Mit dem Auto vom Flughafen Tegel kommend

Stadtautobahn A100 (Richtung Flughafen Schönefeld) bis Ausfahrt 24 Grenzallee/Buschkrugallee, dann rechts in die Buschkrugallee (B179, Richtung Flughafen Schönefeld), nach ca. 5 km links in die Stubenrauchstraße, rechts in den Eisenhutweg (am Globus-Baumarkt) abbiegen, der in die Rudower Chaussee übergeht. Nach der Ampel Wegedornstraße in die 2. Straße rechts (Magnusstraße) abbiegen. Die 5. Straße links ist die Richard-Willstätter-Straße. Das ACA befindet sich im zweiten Gebäude auf der linken Seite.





Berlin-Adrshof – Stadt für Wissenschaft, Wirtschaft und Medien

Telefonverzeichnis

Institutseinwahl: +49-30-6392-####
E-Mail: ####@aca-berlin.de
Adresse: Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.
Richard-Willstätter-Str. 12 Postfach 96 11 56
12489 Berlin 12474 Berlin

	Telefon	Fax	E-Mail
Direktor/stellvertretende Direktorin			
Dr. Uwe Dingerdissen	4444	4454	dingerdissen
Dr. habil. Angelika Brückner	4301	4454	brueckner
Katalytische Verfahren			
Dr. Andreas Martin	4306	4454	a.martin
Prof. Dr. Heiner Lieske	4372	4370	lieske
Dr. habil. Rolf Fricke	4327	4392	fricke
Reaktionstechnik und katalytische Mechanismen			
Dr. David Linke	4422	4454	linke
Dr. habil Klaus Jähnisch	4146	4454	jaehnisch
Dr. Uwe Rodemerck	4458	4454	rodemerck
Dr. habil. Angelika Brückner	4301	4454	brueckner
Innovative Materialentwicklung			
Dr. Daniel Herein	4336	4454	herein
Dr. habil. Hendrik Kosslick	4330	4454	kosslick
Dr. Manfred Noack	4337	4454	noack
Verwaltung			
Dr. Jean-Philippe Lonjaret	4001	4004	lonjaret
Elke Mienert	4026	4011	mienert
Dipl.-Chem. Susanne Feist	4010	4011	feist
Christel Priesnitz	4005	4004	priesnitz
Marketing			
Dr. Martin Penno	4452	4454	penno
Dipl.-Ing. Caroline Cottard	4040	4454	cottard

Internet: http://www.aca-berlin.de

Impressum

Herausgeber:
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V.
Richard-Willstätter-Straße 12Postfach 96 11 56
12489 Berlin 12474 Berlin

Tel.: +49 (0) 30 6392 – 4444
Fax: +49 (0) 30 6392 – 4454
E-Mail: aca@aca-berlin.de
Internet: http://www.aca-berlin.de

Redaktion, Satz und Gestaltung:
Dr. Martin Penno

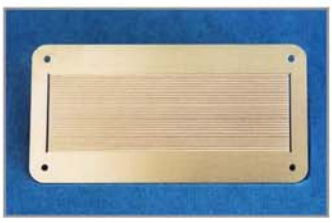
Fotos und Abbildungen:
S. 3: Wista/Sven George
S. 70 rechts: Andreas Meichsner, Berlin
S. 93: Wista/ACA
Soweit nicht anders gekennzeichnet: ACA/Penno/Machowina

Druck:
1. Auflage, April 2005
POLYPRINT Druck- und Kopierservice GmbH, Berlin-Adlershof

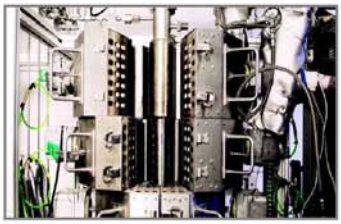
DIESES VORHABEN WIRD VON DER EUROPÄISCHEN UNION UND VOM LAND BERLIN KOFINANZIERT.
Europäischer Fonds für Regionale Entwicklung

EFRE
...Aufschwung durch Europa !

Umschlagfotos



Fallfilmreaktorplatte

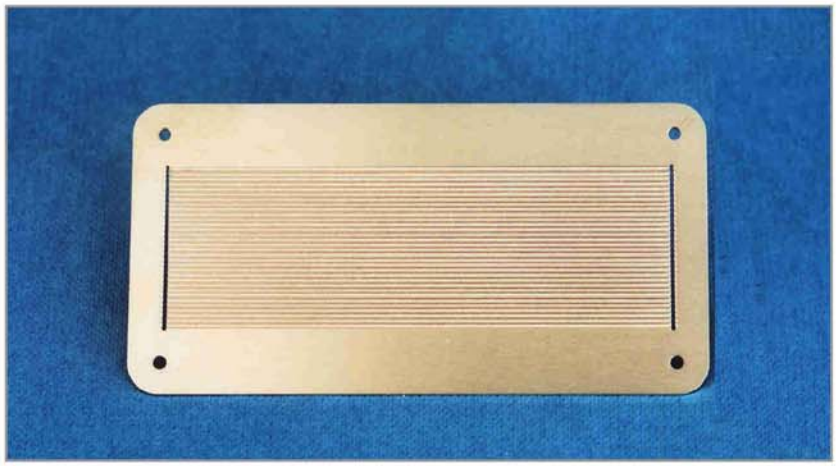


Miniplant

Membranreaktor

DIESES VORHABEN WIRD VON DER EUROPÄISCHEN UNION UND VOM LAND BERLIN KOFINANZIERT.
Europäischer Fonds für Regionale Entwicklung

...Aufschwung durch Europa !



Applied CAtalysis
Institut für Angewandte Chemie Berlin - Adlershof e. V.
Richard-Willstätter-Str. 12
12489 Berlin
http://www.aca-berlin.de