

Karl Beck

# INTERAKTION VON EXPERIMENT UND SIMULATION BEI ENTWICKLUNG UND SCALE-UP VERFAHRENSTECHNISCHER PROZESSE IN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE

## EINLEITUNG

Vor dem Bau einer großtechnischen Anlage in der chemischen Industrie steht die Entwicklung eines Prozesses. Der klassische Weg einer Verfahrensentwicklung geht von der Laborausarbeitung über die Miniplant-Anlage zur Pilot-Anlage weiter bis zur Produktionsanlage (siehe Abbildung 1).

Die Laborphase in der Verfahrensentwicklung ist dadurch geprägt die richtigen Weichen im Hinblick auf optimale Einsatzstoff- und Fertigungskosten zu stellen (Verfahrenskonzept). Die Miniplant- und noch mehr die Pilotphase zielen darauf ab die Basis für die Auslegung der großtechnischen Apparate zu liefern und das Scale-up Risiko zu minimieren.

Da die Verfahren immer komplexer werden und gleichzeitig der Wunsch besteht die Entwicklungszeiten zu verkürzen (time to market), wird seit vielen Jahren die zeit- und kostenaufwendige Pilotphase zunehmend übersprungen. Der Verfahrensentwickler steht damit vor der Herausforderung die Prozessschritte im Labor- und Miniplantmaßstab umfassend zu untersuchen und darauf basierend in den Produktionsmaßstab hochzuskalieren. Auf das damit verbundene Vorgehen und die daraus resultierenden Risiken soll in diesem Artikel näher eingegangen werden.

## KOPPLUNG SIMULATION UND EXPERIMENT

Neben den Experimenten hat sich seit vielen Jahren die Simulation als wesentliches Werkzeug der Verfahrensentwicklung etabliert. Dabei wird das Verhalten der beteiligten Stoffe bei den verschiedenen Verfahrensschritten modelliert. Dazu sind

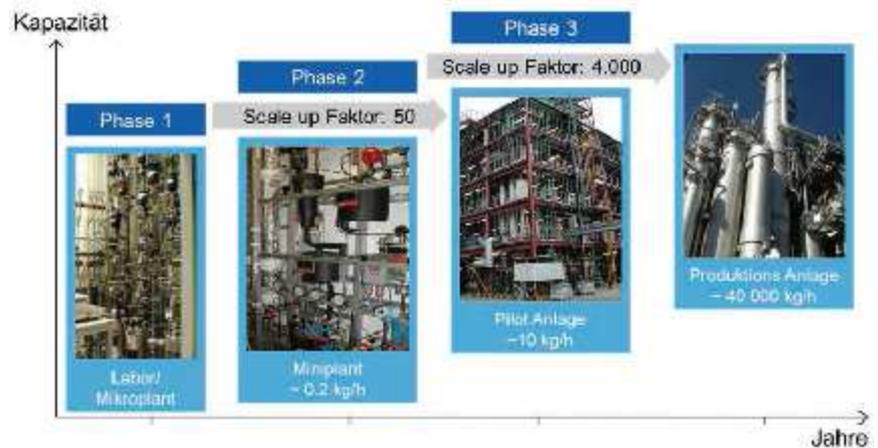


Abb. 1: Stufen der Verfahrensentwicklung

Modelle zu den Eigenschaften der Stoffe (z. B. das thermodynamische Non-Random-Two-Liquid-Modell, kurz NRTL-Gleichung, das die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung eines Stoffgemisches beschreibt) und zu den Verfahrensschritten (z. B. Gleichgewichtsstufenmodell bei der Destillation oder Exponentialansatz bei einer chemischen Reaktion) erforderlich. Die Parameter der Stoffdatenmodelle werden aus Messungen abgeleitet (z. B. Dampfdruck, Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht). Dabei handelt es sich in der Regel um standardisierte Geräte und Methoden.

Eine Verfahrenssimulation ist immer ein beschränktes Abbild der Wirklichkeit und kann daher Experimente und Miniplantanlagen nicht ersetzen. Um das besser zu verstehen, soll auf grundsätzliche Unterschiede zwischen Modell und Wirklichkeit hingewiesen werden. Ein verfahrenstechnisches Modell basiert immer auf einem definierten Umfang an Stoffen. Die Einsatzstoffe unserer Verfahren sind die Produkte anderer Verfahren und bringen damit die typischen Nebenkomponenten bzw. Verunreinigungen dieser Verfahren mit. Neben der Hauptreaktion eines Syntheseschrittes laufen grundsätzlich, wenn auch in Einzelfällen nur in geringerem Maße, bestimmte Neben- und Folgereaktionen ab, die auch mit Modellen beschrieben werden können. Dieses Reaktionsnetzwerk wird aber nie vollständig sein, da schon alleine aufgrund der Grenzen der Analysemethoden nie sämtliche auftretenden Verbindungen erfasst werden können. Insbesondere bei Verfah-

Karl Beck  
Senior Scientist - GCP/PF - Chemical & Process Engineering, Care Chemicals & Inorganics  
BASF SE, GCP/PF - M311, 67056 Ludwigshafen, Germany  
Phone: +49 621 60-49256, Fax: +49 621 60-22859  
E-Mail: karl.beck@basf.com

ren mit Rückführströmen können sich aber Spurenkomponenten, die zunächst nur in ppm-Bereich liegen, auf Konzentrationen im %-Bereich aufpegeln. Unerwünschte Reaktionen können auch zur Bildung von Polymerisaten oder Zersetzungsprodukten führen, die zu Ausbeuteverlusten und z. B. zur Verstopfung von Apparaten führen können. Anwendungstechnische Eigenschaften von Produkten, wie zum Beispiel Farbe oder Geruch, können bisher nicht mit Modellen beschrieben werden. Auch die Wechselwirkung von Stoffgemischen mit den Werkstoffen der Apparate (Korrosion) wird bislang nicht von Prozessmodellen erfasst.

Zur Optimierung etablierter Verfahren kann u. U. auf Experimente ganz verzichtet werden. Man geht dann in der Regel so vor, dass man die Eignung der Simulation dadurch überprüft, dass man Betriebsdaten erfasst und mit der Simulation beschreibt. Bei guter Übereinstimmung zwischen Betriebsdaten und Simulation vertraut man dem Modell und optimiert den Prozess mit Hilfe der Simulation.

**GRENZEN DER MINIPLANT-TECHNIK**

Im Labormaßstab sind der Verkleinerung der Apparate Grenzen gesetzt. Das soll am Beispiel der Destillation in Packungskolonnen erläutert werden. Abbildung 2 zeigt eine typische Laborpackung mit ca. 30-40 mm Durchmesser neben einer Packung einer Pilotanlage mit ca. 300-400 mm Durchmesser. Ein gewisser Spalt zwischen der Packung und dem Kolonnenmantel ist bei der Montage unvermeidlich. Dadurch kommt es zu Bypass-effekten sowohl der Flüssigkeitsströmung als auch der Gasströmung, d. h. ein Teil des Flüssigkeits- und des Gasstromes nimmt nicht am Stoffaustausch teil. Demzufolge verschlechtert sich die Trennleistung der Packung im Labormaßstab. Außerdem sind die Wärmeverluste im Labormaßstab wegen der größeren spezifischen Oberfläche größer. Diese Randeffekte nehmen bei kleinen Durchmessern zu.

Durch entsprechende Konstruktion der Laborkolonnen und Schutzbeheizung des Kolonnenmantels zur Vermeidung von Wärmeverlusten, können minimale Kolonnendurchmesser von 40-50 mm, in Einzelfällen auch 30 mm, für die Skalierung von Destillationsprozessen verwendet werden. Für ein sicheres Scale-up ist es unerlässlich, die Versuchsergebnisse mit Hilfe einer thermodynamischen Simulation zu verifizieren. Im Zweifelsfall wird der Worst Case für die Auslegung des großtechnischen Apparates zu Grunde gelegt.

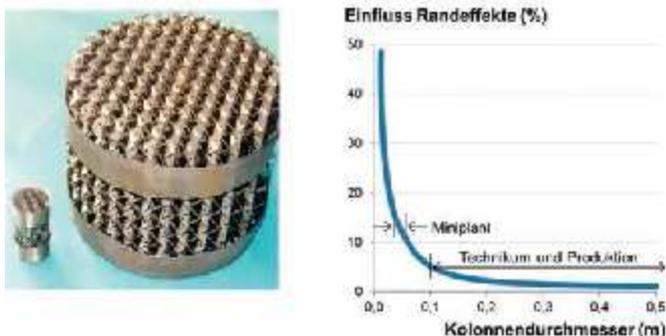


Abb. 2: Grenzen der Miniplant-Technik/Randeffekte

**SCALE-UP**

Unter Scale-up im weiteren Sinne wird schlichtweg die Vergrößerung einer Anlage verstanden. Im engeren Sinne versteht man darunter das Verständnis und die Vorgehensweise eine Anlage derart zu vergrößern, dass sie die gleiche Produktqualität und Ausbeute wie die zugehörige Laboranlage liefert und die vorhergesagte Produktionskapazität erreicht. Im einfachsten Fall gelingt das durch die Vervielfachung der Apparate der Kleinanlage (sogenanntes Numbering up). Da in diesem Fall die Apparate und Verfahrensbedingungen identisch sind, besteht kein Risiko. Beispiel:

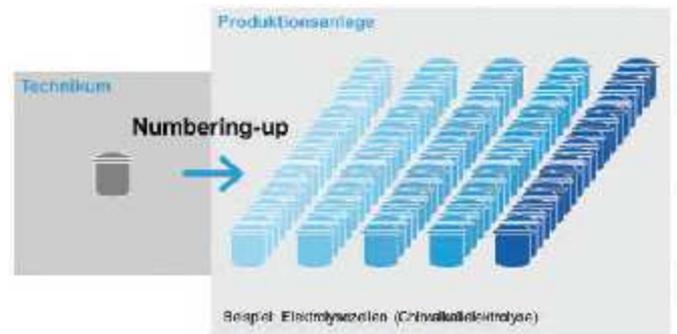


Abb. 3: Produktionserhöhung durch Vermehrung der Reaktoren

Da die Investitionskosten einer chemischen Produktionsanlage sehr eng mit der Anzahl der benötigten Apparate korrelieren (Stichwort Economy of Scale), wird in den meisten Fällen jedoch die Herstellkapazität dadurch vergrößert, dass man die Anzahl der Apparate (zumindest der Hauptapparate) gleich lässt und die Apparategröße erhöht. Naheliegender erscheint es, die Apparate geometrisch ähnlich zu vergrößern. Dann wird sich je nach Anlagenteil die Länge linear, die Fläche quadratisch und das Volumen kubisch vergrößern. Das hat aber zur Folge, dass die Verhältnisse von Fläche zu Volumen sich zwischen Labor- und Produktionsanlage erheblich unterscheiden.

Am Beispiel des in der chemischen Industrie sehr häufig eingesetzten Rührkessels soll das näher erläutert werden. Abbildung 4 zeigt die geometrischen Verhältnisse eines standardisierten Rührkessels im Werkstoff Stahl emailliert:

Nennvolumen [l]	Nennvolumen [m³]	Innendurchmesser [mm]	Wärmeaustauschfläche [m²]	Verhältnis Wärmeaustauschfläche/Volumen [m²/m³]
1.600	1,6	1.400	7,33	4,6
2.500	2,5	1.600	9,61	3,8
4.000	4,0	1.800	13,23	3,3
6.300	6,3	2.000	18,02	2,9
8.000	8,0	2.200	18,01	2,3
10.000	10,0	2.400	20,75	2,1
16.000	16,0	2.400	25,27	1,6
25.000	25,0	2.600	29,56	1,2

Abb. 4: Rührbehälter Stahl emailliert (DIN 28136, Form BE) - geometrische Verhältnisse

Wie man aus der Tabelle ersehen kann, wird das Verhältnis aus Wärmeaustauschfläche und Apparatevolumen mit zunehmender Apparategröße kleiner. So trivial dieser Zusammenhang erscheinen mag, so gravierend sind die Auswirkungen auf den Prozess.

Dieser Zusammenhang soll nun anhand von Beispielen erklärt werden.

**Beispiel Wärmeabfuhr:**

Im ersten Beispiel schauen wir uns die Auswirkung der Volumenvergrößerung bei einer exothermen Reaktion an. Die Reaktion sei dosierkontrolliert, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ist dermaßen hoch, dass das mit konstantem Mengenstrom zugeführte Edukt unmittelbar abreagiert, was einen konstanten Wärmestrom zur Folge hat. Damit die Reaktionstemperatur konstant bleibt, muss dieser Wärmestrom über die Kesselwand abgeführt werden. Das bei Volumenvergrößerung andere Verhältnis von Wärmeübertragungsfläche zu Reaktorvolumen führt zu einem dazu, dass im Labor trotz Isolation des Gefäßes große Wärmeverluste auftreten, während im Produktionsmaßstab die Wärmeverluste vernachlässigbar sind, aber die Wärmeabfuhr limitierend sein kann (Abbildung 5). Konkret bedeutet das bei unserem Beispiel, dass bei 3 h Dosierdauer im Labormaßstab die Wärmeverluste so hoch sind, dass trotz der Exothermie der Reaktion geheizt werden muss, um die Innentemperatur konstant zu halten. Im 6,4 m<sup>3</sup> Rührkessel reicht die Kühlleistung gerade aus. Verkürzt man die Zugabedauer auf 100 min, muss auch im Laborgefäß gekühlt werden. Im Produktionsmaßstab reicht die Wärmeübertragungsfläche nicht mehr aus, um die gebildete Wärme abzuführen. Für eine isotherme Reaktionsführung müsste demzufolge die Dosierdauer verlängert werden. Dann muss aber zusätzlich geprüft werden, ob die verlängerte Reaktionsdauer keine Verschlechterung der Selektivität zur Folge hat, d. h. inwieweit die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten zunimmt.

Reaktorgröße	1 l	6,4 m <sup>3</sup>
Kühlfläche (m <sup>2</sup> )	0,046	15
Spez. Kühlfläche (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	46	2,3
Wärmeverlustkoeffizient (W/kg K)	1,1	0,02
Spez. Wärmeverlust (kW/kg)	0,06	0,0012
Spez. Kühlleistung (kW/m <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	15	15
Kühlleistung (kW) <sup>a</sup>	0,69	225
<sup>a) bei k = 500 W/m<sup>2</sup>K, ΔT = 30 K</sup>		
Wärmeproduktionsrate bei 3 h Dosierzeit (kW) (bei D-H <sub>2</sub> = 360 kJ/kg, T = 80 °C)	0,03 Heizen erforderlich	206 Kühlung ausreichend
Wärmeproduktionsrate bei 100 min Dosierzeit (kW) (bei D-H <sub>2</sub> = 360 kJ/kg, T = 80 °C)	0,06 keine Heizung Kühlung notwendig	384 Kühlung unzureichend

Anderes NP-Spektrum aufgrund längerer Reaktionsdauer?

Ggf. Laborversuche mit entsprechenden Dosierzeiten



Abb. 5: Scale-up/Beispiel Wärmeabfuhr aus Rührkessel

**Beispiel Phasentrennzeit**

Ein zweiphasiges flüssiges System (Emulsion) soll in einem Rührkessel unter Ausnutzung des Dichteunterschiedes der beiden Phasen getrennt werden. Im Labor wurde in einem Rührgefäß mit 6 l Volumen (Füllhöhe 0,2 m) eine Phasentrennzeit von 3 min gemessen (Abbildung 6). Da die Phasentrennzeit linear von der Füllhöhe abhängt, beträgt sie im 4 m<sup>3</sup> Rührkessel mit 1,8 m Füllhöhe bereits 27 min. Sie erhöht sich weiter auf 42 min in einem 16 m<sup>3</sup> Rührkessel. Dieser erhöhte Zeitbedarf muss bei der Kalkulation der Chargenzeit berücksichtigt werden.

Reaktorvolumen	6 l	4 m <sup>3</sup>	16 m <sup>3</sup>
Füllhöhe ca.	0,2 m	1,8 m	2,8 m
Trennzeit z. B.	3 min	27 min	42 min

➔ Chargenzeiten, ...?

Abb. 6: Scale-up/Beispiel Phasentrennzeit im Rührkessel

**Beispiel Gasgeschwindigkeit:**

In einem Rührbehälter wird eine chemische Reaktion in der Flüssigphase durchgeführt bei der Gas gebildet wird. Aufgrund des Dichteunterschiedes steigen die Gasblasen auf und verlassen die Flüssigphase. Der Gasvolumenstrom ist proportional zur Größe des Ansatzes. Die Gasaustrittsgeschwindigkeit errechnet sich aus dem Gasvolumenstrom dividiert durch die Flüssigkeitsoberfläche. Für das 6 l Laborgefäß setzen wir die Gasaustrittsgeschwindigkeit auf den Wert 1 (Abbildung 7). Da, wie bereits erwähnt, bei größeren Apparaten das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen abnimmt, erhöht sich die Gasaustrittsgeschwindigkeit im 4 m<sup>3</sup> Rührkessel etwa um den Faktor 8. Im 16 m<sup>3</sup> Rührkessel um den Faktor 13. Bei schaubildenden System kann das zu starker Schaumbildung führen. Während im Labormaßstab u. U. keine Schaumbildung beobachtet wird, kann der Schaum im technischen Maßstab den gesamten Gasraum des Kessels einnehmen und weiter über das Brüdenrohr in das Abgassystem gelangen. Um das zu verhindern, müsste dann ggf. die Reaktionszeit verlängert werden (z. B. durch Absenken der Temperatur oder durch langsamere Zugabe eines Eduktes), was unter Umständen einen negativen Einfluss auf die Reaktion (Selektivität, ...) hat.

### Gasgeschwindigkeit in Rührbehältern

(lineare Abhängigkeit von Reaktorquerschnitt/Reaktorvolumen, Gasvolumenstrom ~ Reaktorvolumen)

Reaktorvolumen	6 l	4 m <sup>3</sup>	16 m <sup>3</sup>
Querschnittsfläche ca.	0,03 m <sup>2</sup>	2,54 m <sup>2</sup>	6,15 m <sup>2</sup>
<b>Gasaustrittsgeschw. (-)</b>	<b>1</b>	<b>7,9</b>	<b>13,0</b>

➔ Schaumbildung, ...?

Abb. 7: Scale-up/ Beispiel Gasgeschwindigkeit im Rührkessel

Beispiel Mischzeit:

Häufig wird bei Reaktionen im Rührkessel beim Scale-up die volumenspezifische Rührleistung konstant gehalten. Damit wird aber im großtechnischen Apparat die Mischzeit verlängert (Abbildung 8). Bei schnellen Reaktionen (z. B. pH-geregelte Reaktionen), bei denen die Reaktionszeit im Bereich der Mischzeiten liegt, kann das ebenfalls zur Verschlechterung der Selektivität führen. Um die Mischzeit konstant zu halten, müsste die Drehzahl bei der Maßstabsvergrößerung konstant gehalten werden. Das ist in der Regel technisch nicht machbar, weil dadurch die erforderliche Rührleistung extrem ansteigen würde. Falls sich durch entsprechende Laborversuche zeigen sollte, dass die Mischzeit einen großen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hat, muss u. U. ein anderer Reaktortyp gewählt werden.

Das sich Labor- und Produktionsanlage grundlegend unterscheiden, reicht es nicht aus die gedachte Großanlage im Labor einfach zu verkleinern. Es gibt auch keinen per se scale-up fähigen Apparat und auch keine Mindestgröße für Laborapparate ohne Bezug auf die durchgeführte Operation. Geometrische

### Mischzeiten in Rührbehältern

(bei volumenproportionalem Energieeintrag, P/V = konst., turbulente Strömung)

Reaktorvolumen	6 l	4 m <sup>3</sup>	16 m <sup>3</sup>
Behälterdurchmesser ca.	0,2 m	1,8 m	2,8 m
Rührerdurchmesser ca.	0,1 m	0,9 m	1,4 m
<b>Mischzeit* (-)</b>	<b>1</b>	<b>4,5</b>	<b>5,9</b>

➔ pH-geregelte Reaktionen, ...?

Abb. 8: Scale-up/ Beispiel Mischzeit im Rührkessel

Ähnlichkeit reicht nicht aus für Scale-up, ist aber in der Regel hilfreich. Weiterhin wird es auch nicht möglich sein, alle relevanten Effekte in einem einzigen Experiment abzubilden. Es ist auch nur bedingt hilfreich, die Laborversuche ausschließlich darauf auszurichten, den Prozess zu optimieren (z. B. Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute bei einer chemischen Reaktion).

Vielmehr sollten Versuche so geplant und durchgeführt werden, dass die grundlegenden chemischen und physikalischen Vorgänge verstanden werden. Aus diesem Grundverständnis können dann Einflussgrößen und Hebel zur Prozessoptimierung abgeleitet werden. Im Einzelfall können auch Widerlegungsexperimente hilfreich sein.

Wie geht man nun konkret vor (siehe Abbildung 9). Nachdem der Prozess basierend auf Experimenten und Simulationen verstanden und optimiert wurde, wird der Hauptapparat des betreffenden Prozessschrittes (z. B. Reaktor) für die Produktionsanlage grob dimensioniert. Im nächsten Schritt überlegt man, welche Unterschiede zwischen Labor- und Produktionsanlage

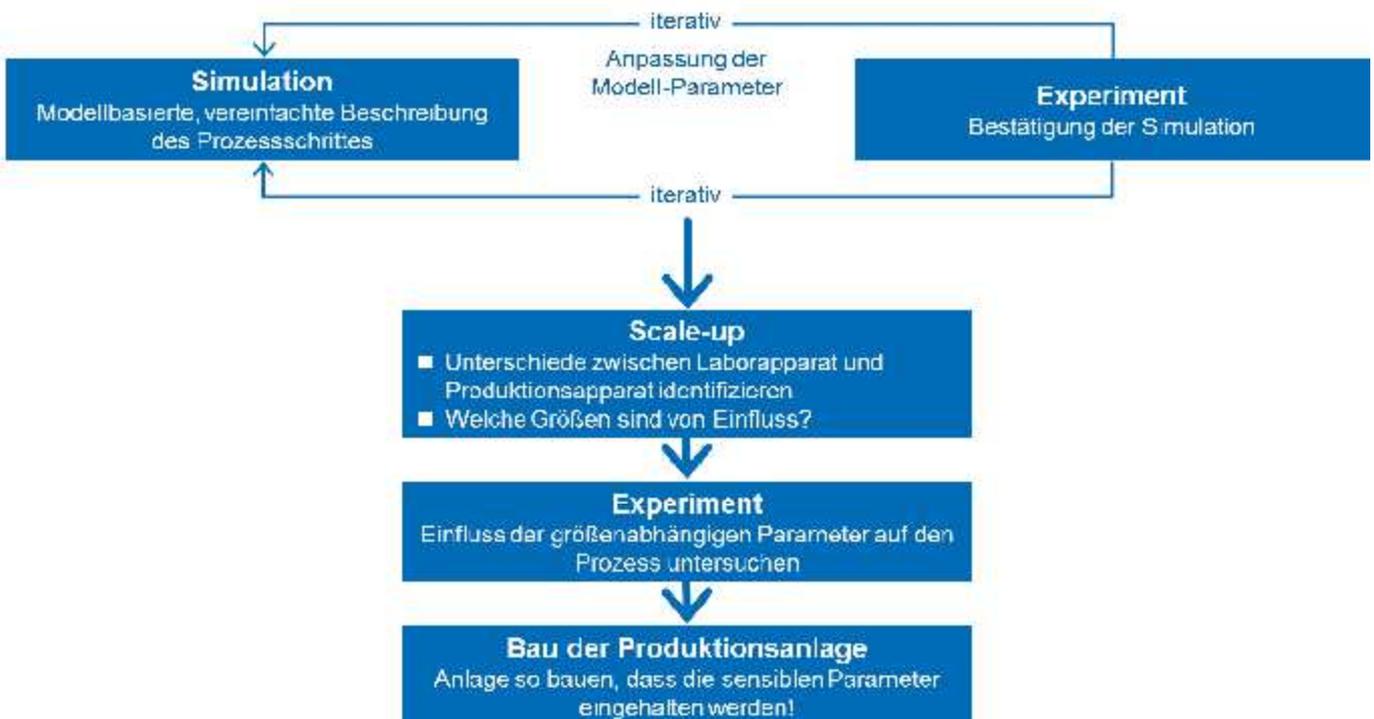


Abb. 9: Zusammenwirken von Simulation, Experiment und Scale-up

bestehen und welche dieser Größen relevant sein dürften. Ggf. werden weitere Experimente durchgeführt, um zu prüfen, ob bzw. wie sensitiv diese Größen auf den Prozess Einfluss haben.

Erfahrene Verfahrensentwickler, die mit den relevanten Unit-Operations-spezifischen Scale-up-Gesetzmäßigkeiten bereits gut vertraut sind, werden die Untersuchung baugrößenabhängiger Parameter schon frühzeitig bei der Versuchsplanung berücksichtigen.

Der Apparat in der Großanlage wird dann so gebaut, dass die relevanten Prozessbedingungen beim Scale-up eingehalten werden, d. h. in Labor- und Produktionsanlage identisch sind.

### Beispiel Rektifikation

Am Beispiel der Rektifikation soll das Vorgehen exemplarisch erklärt werden. In der Regel beginnt man mit diskontinuierlicher Destillation (Abbildung 10). Im einfachsten Fall ist das eine einfache Siedeblase. Um die Trennleistung zu erhöhen wird häufig eine Kolonne mit Trenneinbauten (z. B. Füllkörper) zwischen Siedeblase und Kondensator eingebaut. Dabei wird ein Teil des Kondensates als sogenanntes Kopfprodukt abgezogen; der restliche Teil des Kondensates wird als Rücklauf auf die Kolonne aufgegeben. Das Verhältnis von Rücklaufmenge zu Kopfabzugsmenge wird als Rücklaufverhältnis bezeichnet. Das Rücklaufverhältnis ist ein Maß für den Energieverbrauch der Destillation. Aus diesem Versuch werden folgende Informationen gewonnen:

- Siedereihenfolge
- Relative Flüchtigkeiten (= Dampfdruckunterschiede der beteiligten Stoffe)
- Auftreten von Azeotropen
- Temperaturen (speziell im Destillatonsumpf)

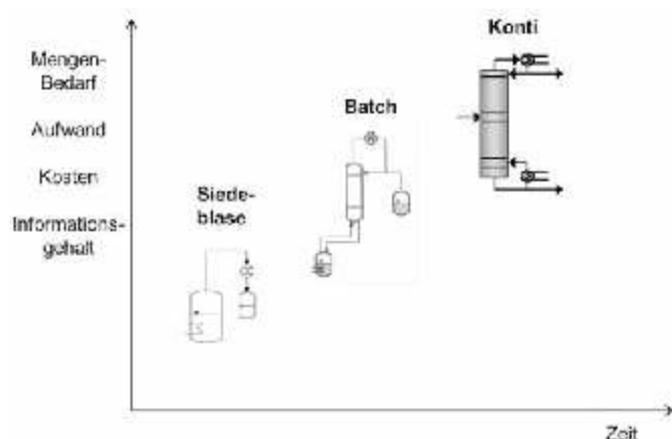


Abb. 10: Laborapparate zur Destillation

Sobald absehbar ist, dass die Rektifikation als Trennoperation für das betreffende Verfahren in die nähere Wahl gezogen wird, werden die Dampfdrucke und die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der Schlüsselkomponenten gemessen. Um diese Daten für Simulationssoftware nutzen zu können, werden sie mit Hilfe einschlägiger Korrelationen beschrieben (z. B. Antoine-Gleichung für den Zusammenhang zwischen Dampfdruck und

Siedetemperatur). Damit eröffnet sich jetzt die Möglichkeit, die Experimente zu simulieren. Dabei wird der Zusammenhang zwischen Trennstufenzahl, Energiezufuhr und Mengenbilanz beschrieben. Die Trennstufenzahl der Kolonneneinbauten ist aus Messungen mit Testgemischen bekannt (unter der Annahme eines Gleichgewichtszustandes auf jeder Trennstufe wird auf Basis des vorher exakt vermessenen Dampf-Flüssiggleichgewichtes des Testgemisches die Anzahl der Trennstufen ermittelt; man spricht von theoretischen Trennstufen, weil die Einstellung des Gleichgewichtes auf jeder Trennstufe unterstellt wird). In einem iterativen Vorgang werden Experiment und Simulation sukzessive aufeinander abgestimmt.

Im Rahmen einer vertieften Ausarbeitung wird häufig auf eine kontinuierliche Fahrweise übergegangen (siehe Abbildung 10). Die kontinuierliche Fahrweise ist bei großen Mengenströmen wirtschaftlicher als die diskontinuierliche Fahrweise (Summe aus investitionsabhängigen Kosten und Betriebskosten). Die Bedingungen der kontinuierlichen Destillation werden mit Hilfe einer Simulation festgelegt. Dazu müssen der zu destillierende Strom (Menge und Zusammensetzung) und die geforderte Reinheit und Destillationsausbeute des Wertproduktes vorgegeben werden. Die Simulation liefert als wesentliches Ergebnis die Trennstufenzahl und den Energiebedarf. Außerdem die Temperaturen und Mengenströme.

Durch Vergleich der Laborapparatur und der Produktionsapparatur werden die Unterschiede ermittelt:

Die Kolonneneinbauten im Labormaßstab und Produktionsmaßstab sind in den allermeisten Fällen unterschiedlich. Die Art und Höhe der Kolonneneinbauten der Kolonne der Produktionsanlage wird zum einen bestimmt über die mit Hilfe der Simulation und Versuchen ermittelten theoretischen Trennstufenzahl und zum anderen über die Trennleistung der technischen Kolonneneinbauten. Diese ist ebenso wie die Trennleistung von Laboreinbauten aus Messungen mit Testgemischen bekannt. Für die Ermittlung des Kolonnendurchmessers wird auf die Dampf- und Flüssigkeitsvolumenströme aus der Simulationsrechnung zurückgegriffen. Unter Zuhilfenahme strömungstechnischer Zusammenhänge (Druckverlust) wird der Kolonnendurchmesser bestimmt. Technische Kolonnen haben in der Regel einen höheren Druckverlust als Laborkolonnen. Der Unterschied im Druckverlust liegt typischerweise im Bereich von 10-30 mbar. Das führt besonders bei Destillation im Vakuum zu Unterschieden im Temperaturprofil der Kolonne. Das bedeutet, dass bei gleichem Kopfdruck im Labor- und Produktionsmaßstab die Temperaturen im Sumpf der Kolonne im Produktionsmaßstab wesentlich höher sind.

Die Verweilzeit des Flüssigkeits-Holdups im Sumpf der Kolonne unterscheidet sich häufig. Der Sumpf ist quasi die kritische Stelle, da hier die höchste Temperatur herrscht. Die Verweilzeit ergibt sich als Verhältnis des Volumens zum Abzugsvolumenstrom. Große Verweilzeit und hohe Temperaturen können bei organischen Stoffen zur Zersetzung führen, was sich bereits bei geringem Ausmaß als Verfärbung zeigen kann.

Um den Einfluss der Unterschiede zu untersuchen bieten sich folgende Versuche an:

Laborversuche unter höherem Druck gefahren, um den gleichen Druck und damit die gleiche Temperatur wie bei der Produktionskolonne einzustellen.

Thermische Stabilität des Sumpfinhaltes untersuchen bzw. die Laborkolonne so aufbauen, dass die Verweilzeit identisch ist zur Großausführung.

Für den Bau der Anlage könnten sich, abhängig von den Laborversuchen, folgende Änderungen ergeben:

Verwendung besonders druckverlustarmer Kolonneneinbauten und ggf. zusätzlich Betrieb der Kolonneneinbauten bei geringer Belastung (= geringe Gasgeschwindigkeit), um den Druckverlust auf das erforderliche Maß zu reduzieren. Außerdem würde man auf die üblichen Sicherheitszuschläge bei den Kolonneneinbauten verzichten.

Reduzierung des Flüssiginhaltes im Sumpf der Kolonne, z. B. durch Verringerung des Kolonnendurchmessers im Sumpfbereich.

Einsatz eines Kolonnensumpfordampfers mit geringem Flüssigkeits-Holdup, z. B. Dünnschichtverdampfer oder Fallfilmverdampfer.

Abtrennung schwerflüchtiger Verbindungen in einem vorgeschalteten Trennschritt, um die Siedetemperatur in der Hauptkolonne zu reduzieren.

## FAZIT

Für den Scale-up eines verfahrenstechnischen Prozesses wird eine Kombination von Experiment und Simulation vorgeschlagen. Umfangreiche Parameterstudien kombiniert mit Widerlegungsexperimenten führen zu einem vertieften Prozessverständnis. Fehlgeschlagene Versuche liefern in gleichem Maße wie erfolgreiche Versuche einen Beitrag zum Prozess-Know-How. Erst im zweiten Schritt wird der Prozess optimiert.

Der Scale-up basiert auf diesem Grundverständnis ergänzt durch zusätzliche Untersuchungen Scale-up relevanter Größen.

Daher sind die Grundlagen der physikalischen Chemie ein elementares Element für die Ausarbeitung und Optimierung von Verfahren.

Christian Merten

# CHIRALITY AS PROBE FOR INTERMOLECULAR INTERACTIONS

## INTRODUCTION

The functionality of a chiral homogeneous catalyst is inextricably connected to its asymmetric shape and specific steric configuration, structural analyses are often focused only on the chemical structure and absolute configuration, sometimes maybe on the crystal structure. As a matter of fact, the performance of a chiral catalyst is significantly determined by intermolecular interactions such as Coulomb, dipole-dipole, or hydrogen bonding interactions between the reaction partners. However, the strength of these interactions is strongly influenced by the surrounding solvents which can bind similarly to the involved molecules. It therefore has to be noted that one of the most important aspects of homogeneous catalysis, however, is often completely neglected: the structure and the conformational preferences in solution which are strongly dependent on solute-solvent interactions. Especially in catalytic systems in which chirality is introduced by a co-catalyst, e.g. Jacobson's thioureas<sup>[1]</sup> or in anion-direct asymmetric catalysis,<sup>[2]</sup> solute-solvent interactions can additionally affect the efficient transfer of stereochemical information by competitive binding to the achiral catalyst or the chiral auxiliary.

Due to the fact that the effects of the solvent on the molecular level are yet only partially understood and the choice of a particular solvent or solvent-mixture is based on experience or often even trial and error. With our research, we want to contribute to a better understanding of these intermolecular interactions of importance in asymmetric catalysis, and particularly solvent effects.

The key tool of our research is vibrational circular dichroism (VCD) spectroscopy.<sup>[3, 4]</sup> It can be regarded as the extension of the well-known electronic CD spectroscopy (ECD) to the infrared region.<sup>[5]</sup> Hence it measures the very small differential absorption of left- and right-circular polarized light during a vibrational transition. Although the effect is about four orders of magnitude smaller than the parent infrared spectrum, it is much more sensitive to conformational changes due to interactions with solvent or other molecules in solution. Detailed structural information is extracted from the experimental spectra by comparison with extensive density functional theory (DFT) based spectra calculations.

The systems we are currently interested in range from simplified model compounds to actual asymmetric catalysts. In this overview article, we focus on some selected examples from our spectroscopic studies and show how we reveal solvent effects using VCD spectroscopy. Furthermore, we present examples in which chirality is rather utilized as a probe for intermolecular interactions. This is achieved by introducing chirality to a molecular system for the sole purpose of making a specific structural motif accessible for VCD spectroscopic studies.

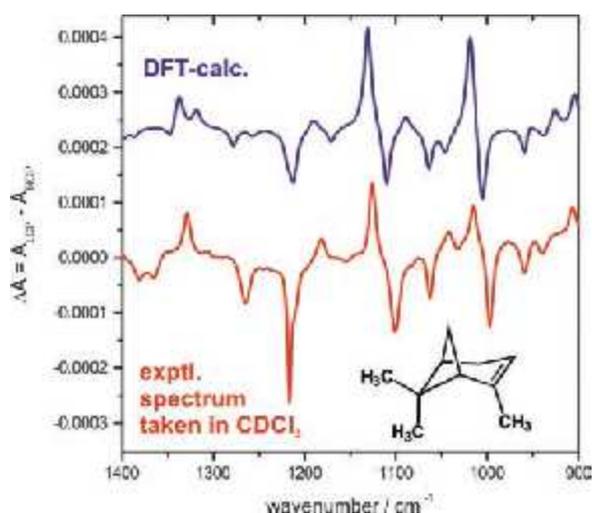
## VIBRATIONAL CD SPECTROSCOPY

As mentioned above, VCD spectroscopy measures the difference in the absorption of left- and right circular polarized infrared light by a chiral sample.<sup>[3, 4]</sup> The measurement of a VCD spectrum ( $=A_{\text{LCP}}-A_{\text{RCP}}$ ) always provides a corresponding IR spectrum ( $=A_{\text{LCP}}+A_{\text{RCP}}$ ), so that for each sample two spectra are measured simultaneously. Typically, VCD spectra are either presented as differential absorbance  $\Delta A$  or, whenever possible, in units of differential molar absorptivity  $\Delta \epsilon$ .

Today, the main application for VCD spectroscopy is the unambiguous assignment of absolute configurations (AC) by comparison of experimental spectra with computationally predicted spectra. An example for such an assignment is presented in Figure 1. The bottom trace (red) of the figure shows an experimental spectrum of an unknown enantiomer of  $\alpha$ -pinene measured in chloroform- $d_1$ . In order to determine the AC of the unknown sample, a VCD spectrum is calculated for one of the two possible stereoisomers, here (1R)- $\alpha$ -pinene (blue), and compared with the experimental spectrum. As can clearly be seen in the comparative plot, the calculation resembles frequencies and relative intensities very well, so that the configuration can be assigned without any doubt. In case the initially chosen configuration for the calculation had been the wrong one, the predicted VCD spectrum would show all bands with inverted sign.

The given example represents a rather simple case of an AC determination. For more flexible molecule, the spectra calculations is usually more elaborate. While IR and VCD spectra of different conformers feature the same shifts of vibrational frequencies, the changes in band intensities do not correlate in a simple way. For instance, while the intensity of a carbonyl stretching vibration is typically strong in the IR spectra of different conformers, one conformer can show a strong positive VCD band while a weak negative band is predicted for another conformer. Thus, the overall IR spectrum in the carbonyl region

Dr. Christian Merten  
Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie und Biochemie  
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum  
Phone +49 234 32-24529  
E-Mail: christian.merten@rub.de



**Fig. 1:** Typical example for the determination of an absolute configuration. The bottom spectrum shows the experimental VCD spectrum of an unknown enantiomer of  $\alpha$ -pinene in chloroform- $d_2$ . The top spectrum represents a DFT-calculated spectrum of (1R)- $\alpha$ -pinene.

will feature one broad strong band while the VCD spectrum can show a more complex pattern. It is therefore important to perform a comprehensive conformational analysis and to consider all conformers in the analysis of VCD spectra of mid-sized molecules. Therefore, besides its unique sensitivity to chirality and absolute configurations, VCD spectroscopy is highly sensitive to even very subtle differences in structures, such as perturbations of the conformational equilibrium caused by solute-solvent interactions.

In our work, we take advantage of this conformational sensitivity and use VCD spectroscopy to probe intermolecular interactions in solution and in solid noble gas matrices under matrix-isolation (MI) conditions.<sup>[6-8]</sup> The power of VCD spectroscopy to determine (perturbations of) conformational distributions is especially useful regarding our studies on intermolecular interactions in asymmetric catalysts as it can lead to very detailed insights into the structures of chiral molecules in solution.

### SOLVENT DEPENDENT PREFERENCE FOR $\Delta$ - AND $\Lambda$ -STEREOMERS

Chiral transition metal complexes are often used in catalysis as they allow for various different binding schemes of substrates and a large structural variety regarding their ligands. Although the catalyzed chemical process mostly takes place in solution, structure elucidation of (chiral) transition metal complexes is often based on classical methods like crystal structure analysis and, if applicable, also NMR spectroscopy. For a very simple model system of a chiral tris(diamine) nickel(II) complex,<sup>[9]</sup> we could demonstrate that the structural preferences revealed by crystal structure analysis do not always reflect the actual solution structure of metal complexes.

A tris-complex of identical bidentate ligands can exist in two stereoisomeric structures, a  $\Delta$ - and  $\Lambda$ -form (cf. Scheme 1). With ethylene diamine as ligand, the enantiomers of tris-complexes of cobalt(III) are kinetically stable and can even be resolved.

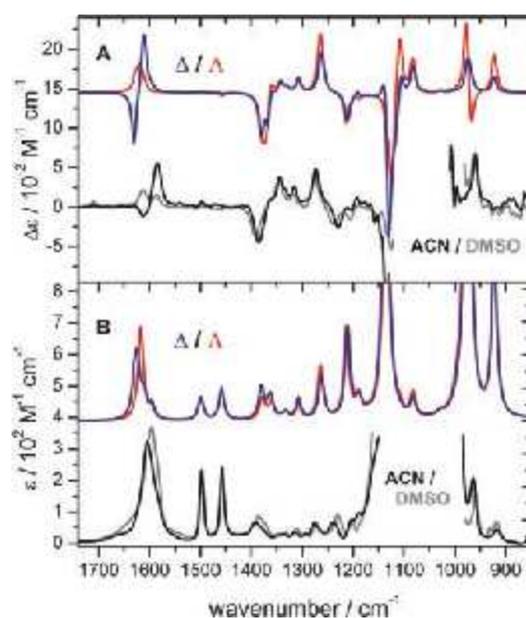


**Scheme 1:**  $\Delta$ - and  $\Lambda$ -stereoisomers of tris(diamine)nickel(II)

For the nickel(II) derivatives, such a chiral resolution is not possible as the enantiomers racemize rapidly. When the ligand itself is chiral, the  $\Delta$ - and  $\Lambda$ -isomers become diastereomers and one of the two forms typically becomes more favored than the other. This is, for instance, the case for homoleptic tris-complexes with 1,2-diamino cyclohexane (*dach*): In the crystal structure of  $\{\text{Ni}[(R,R)\text{-dach}]_3\}\text{Br}_2$ , solely the  $\Delta$ -isomer is observed.<sup>[10]</sup> Similar observations were made in acetonitrile and DMSO solution using VCD spectroscopy.<sup>[11]</sup>

Simply replacing *dach* by 1,2-diphenyl ethylene diamine (*dipen*), a slightly more flexible diamine, leads to significant effects on the conformational preferences of the complexes. In the crystal structure of  $\{\text{Ni}[(R,R)\text{-dipen}]_3\}(\text{ClO}_4)_2$ , the  $\Delta$ - and  $\Lambda$ -isomers are found in a 1:1 ratio which already indicates a less dominating effect of the chirality of the ligand on the configuration of the metal center. However, in solution, the increased flexibility at the metal center becomes even more important.

Figure 2 compares the VCD and IR spectra of the complex taken in acetonitrile and DMSO solution.<sup>[9]</sup> Beside some minor shifts in band positions, the IR spectra do not show an indication of a significant structural difference in the two solvents. Similarly, the VCD spectra appear to be quite alike in the range below 1500  $\text{cm}^{-1}$ . In contrast, the VCD band of the  $\text{NH}_2$  bending mode at  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  changes significantly. With its center



**Fig. 2:** Comparison of the VCD (A) and IR (B) spectra of  $\{\text{Ni}[(R,R)\text{-dipen}]_3\}(\text{ClO}_4)_2$  taken in acetonitrile- $d_3$  (ACN, black) and DMSO- $d_6$  (grey) with those calculated for the  $\Delta$ - and  $\Lambda$ -stereoisomers (blue, red). The range from 1150-1000  $\text{cm}^{-1}$  is cut out due to strong absorbance of the  $\text{ClO}_4^-$  anion. (Reprinted with permission from Ref. 9. Copyright 2014 American Chemical Society.)

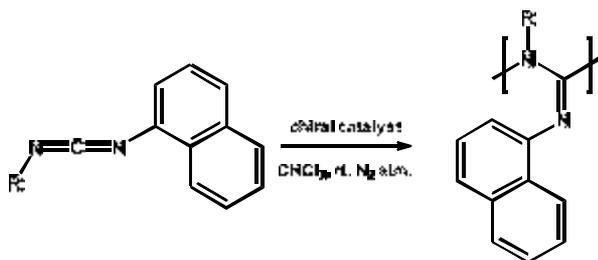
at  $1600\text{ cm}^{-1}$ , it features a VCD band pattern composed of a negative component at higher and a positive one at the lower wavenumber side (a -/+ pattern) in acetonitrile while it shows a +/+ pattern in DMSO.

The observed spectral changes can be interpreted by comparison with calculated IR and VCD spectra of the two diastereomeric forms (B3LYP/6-31+G(2d,p)/IEFPCM(dmsO)<sup>[12]</sup>) which are shown as top traces in Figure 2. As can clearly be seen in the computed VCD spectra, the  $\Delta$ -isomer features an all-positive VCD band for the  $\text{NH}_2$ -bending mode which resembles nicely the observed experimental spectrum taken in DMSO. A strong -/+ pattern was obtained for the  $\Lambda$ -isomer. A detailed comparison of the band intensities reveals that a 1:1 mixture of the isomers describes best the conformational respectively diastereomeric distribution in acetonitrile. The calculated IR spectra reflect the experimentally observed changes but cannot be used to unambiguously interpret the structural changes taking place.

In summary, we showed that simply changing the solvent from polar aprotic to polar protic can affect preferences for absolute configurations at metal centers. In this particular case, the equilibrium between a  $\Delta$ - and  $\Lambda$ -form in acetonitrile is shifted towards the  $\Lambda$ -isomer by addition of DMSO. It is hypothesized that this shift arises from a stronger and more effective solvation of the  $\Lambda$ -isomer.<sup>[9]</sup>

## SOLVENT-DEPENDENCE OF HELICAL STRUCTURES

Strong solvent effects are not limited to small molecular systems. They are very pronounced also in supramolecular chemistry and organocatalysis where weak interactions such as hydrogen bonds are utilized to build up larger functional aggregates. Helical chiral polymers are a class of interesting candidates for catalysis as they feature a large chiral structure while showing low solubility in non-polar solvent. For some of them, solvent-dependent conformational preferences either of the helical backbone itself, or of the side groups have been reported which are potentially useful in the design of switchable catalysts.<sup>[13]</sup>

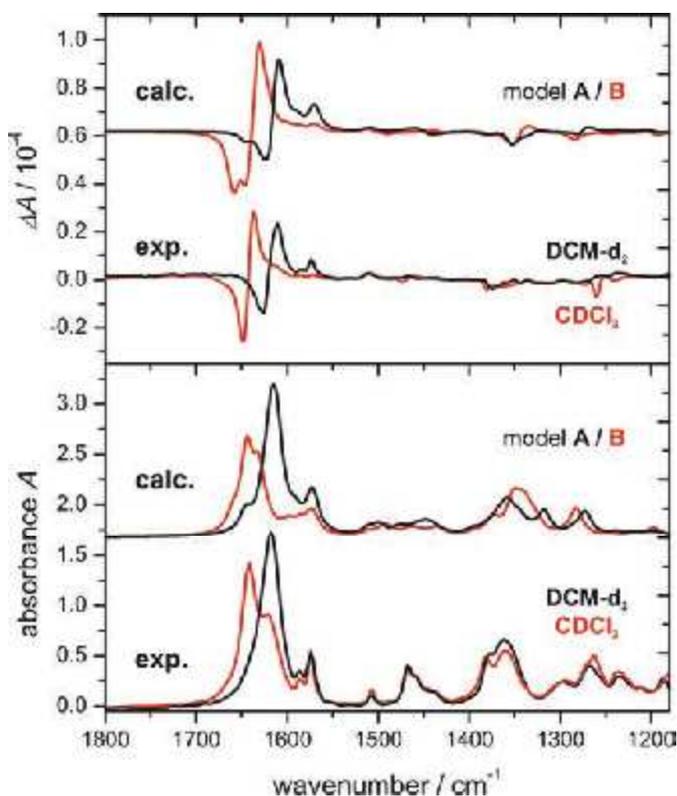


**Scheme 2.** Synthesis and structure of PNOC, the polymer of N-1-naphthyl-N-octadecylcarbodiimide. (R)-BINOL Ti(IV) diisopropoxide was used as catalyst leading to a preferred *P*-handedness of the helical backbone of the polymer.

A particularly interesting effect has been observed by Novak et al. who prepared chiral poly(carbodiimides) capable of temperature and solvent dependent switching of optical rotation (OR). These switching range spans from large negative values to moderate positive ones within a temperature range of  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,<sup>[14, 15]</sup> and could also be followed by ECD spectroscopy. The VCD spectra, however, did not show any changes.<sup>[16]</sup> Based

on the available data, it has been assumed that the strong change in optical rotation is related to a conformational change in the aromatic side chains.

Interestingly, for one of the derivatives prepared in the Novak lab, a subtle change in solvent from dichloromethane (DCM) to chloroform lead not only to a significant change in the specific OR ( $[\alpha]_{435}^{20} = +901^\circ$  in DCM and  $-422^\circ$  in  $\text{CHCl}_3$ ) but also to VCD spectral changes.<sup>[17]</sup> The IR and VCD spectra of this polymer, PNOC (Scheme 2), are shown in Figure 3. In the experimental spectra, a strong shift of the IR and VCD bands of the imine stretching vibration in the region  $1700\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  is clearly visible. Additionally, the positive feature found at  $1570\text{ cm}^{-1}$  in the VCD spectra taken in DCM, which arises from C=C stretching motions, vanishes after the solvent change. In order to explain the experimentally observed differences, we modeled two oligomers (7mers) with *P*-handedness in which the naphthyl side groups featured different orientations relative to the helical backbone. In one of the helix models the dipole moment of the naphthyl units was aligned opposite to the helix director, and in the other one it was aligned along the helix director. The simulated IR and VCD spectra of these two models (B3LYP/6-31G(d,p)/IEFPCM(chloroform)<sup>[12]</sup>), which are presented in Figure 3 as well, resemble the experimental spectra exceptionally well. Close examination of the structures led to the conclusion that the shift in the IR and VCD spectra is not a direct effect of the change in the naphthyl group orientation. In fact, the change in the side group conformation rather caused the helical backbone to shrink from a  $5_1$ -helix (five monomer units per helix turn) to



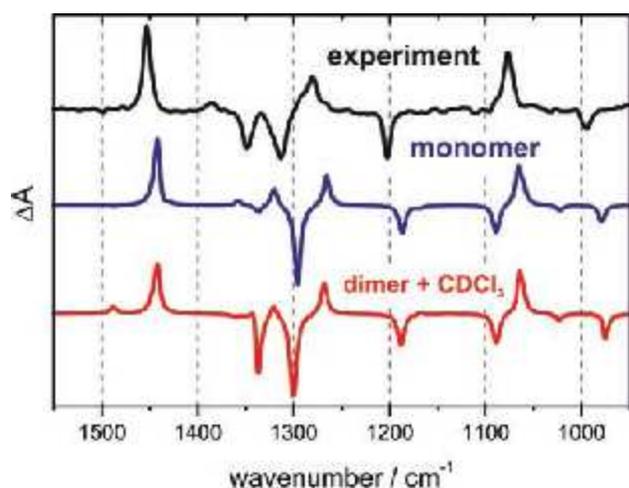
**Fig. 3.** Solvent-dependent changes in the IR (bottom panel) and VCD spectra (top panel) of PNOC. Experimental spectra are shown in the lower traces, calculated spectra in the top traces of each panel. Model A refers to the  $5_1$  helical model and model B to the  $7_2$  helical model. Reproduced from Ref. 17 with permission from the PCCP Owner Societies.

a more contracted  $7_2$  helix (seven monomer units in two helix turns) in  $\text{CHCl}_3$  which resulted in a blueshift of the modes.

The different dipolar properties of the solvents are assumed to determine the structural preferences. The explicit role of the solvent itself, e.g. directed intermolecular interactions, in this shutter-like motion could not unfortunately be revealed by our studies.

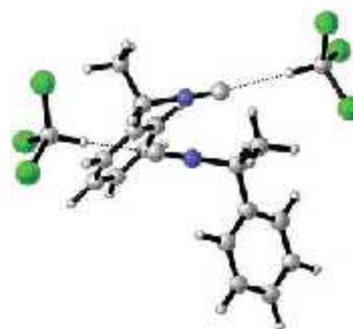
## SELF-AGGREGATION AND SOLUTE-SOLVENT INTERACTIONS

In the above examples, the interaction of the solute with the solvent has not been considered explicitly. This is mainly due to the fact that the calculated single conformer spectra have been sufficient to explain the experimental results. Furthermore, the structures were quite large, so that a thorough sampling of the conformational space of solute-solvent clusters would have been quite involved. In order to gain more detailed insights into solvation phenomena and self-aggregation effects, we are also interested in studying the solution structures of small molecules.



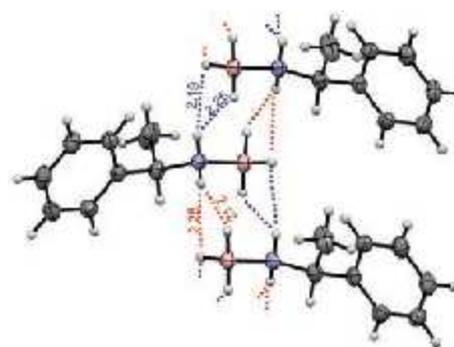
**Fig. 4.** Comparison of the experimental VCD spectrum of (S)-phenylethyl isocyanide measured in chloroform with the calculated spectra for solvated monomeric and dimeric form. Reproduced from Ref. 18 with permission from the PCCP Owner Societies.

We found  $\alpha$ -phenylethyl isocyanide (PENC) to be an interesting candidate for such solvation studies.<sup>[18]</sup> The experimental VCD spectrum of (S)-PENC recorded in chloroform solution is shown in Figure 4. The figure also shows the calculated VCD spectra of a monomeric and a dimeric species of PENC. In comparison with the experiment, the calculation on the monomeric species agrees fairly well. Only in the range from  $1370$ - $1300$   $\text{cm}^{-1}$ , there are two strong negative bands in the experimental spectrum of which only one is predicted by the calculation. When considering a  $C_2$ -symmetric, dimeric species stabilized by dipole-dipole interactions of the two  $R$   $N^+\equiv C$  groups, a second strong negative band is obtained. Since the relative intensity ratio of the two bands did not agree with the experimental ratio, solvation of the dimer with two molecules of chloroform has been assumed (Figure 5). The interaction between PENC and chloroform takes place between the negative partial charge at the isocyanide carbon and the hydrogen of the solvent. Using this model, the band intensity ratio of the experimental spectrum can be very well reproduced.



**Fig. 5.** Structure of the solvated PENC dimer.

The example of PENC in chloroform nicely shows that VCD spectroscopy can be used to investigate solute-solvent interactions at a high level of detail, and that even interactions with chloroform can be of importance when analyzing experimental spectra. Here it is also noteworthy, that Debie et al. were successful in proving that a VCD activity can be induced to the C-H (respectively C-D) stretching vibration of chloroform.<sup>[19, 20]</sup>



**Fig. 6.** Dihydrogen bonds in the crystal structure of (R)- $\alpha$ -phenylethyl amine borane. The H-H distances are given in Å. Reproduced with permission from Ref. 21. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

While a hydrogen bond to chloroform is a very weak intermolecular interaction, there are interactions which are by far less frequent. Recently, we were able to probe a very special type of intermolecular interaction using VCD spectroscopy, namely dihydrogen bonding. A dihydrogen bond is a hydrogen bond occurring between a partially positively charged hydrogen as donor (i.e. a typical hydrogen bond donor), and a hydridic hydrogen as it can be found in metal hydrides or in the B-H bond of boranes as acceptor. In our study, we investigated the self-aggregation of a chiral amine borane adduct, namely  $\alpha$ -phenylethyl amine borane (PEA-BH<sub>3</sub>), through  $N-H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}-B$  dihydrogen bonds.<sup>[21]</sup>

Figure 6 shows a section of the dihydrogen bonding network in the crystal structure of (R)-PEA-BH<sub>3</sub>. The N-B bonds of the molecules are located in an anti-parallel orientation allowing each NH<sub>2</sub>-moiety to interact with two adjacent BH<sub>3</sub>-moieties. All structural parameters, such as binding angle and H-H-distances were found to be consistent with the typical range for a dihydrogen bond as determined by Crabtree, Siegbahn, and co-workers.<sup>[22]</sup> The experimental IR and VCD spectra of both enantiomers of PEA-BH<sub>3</sub> as recorded in CDCl<sub>3</sub> are shown in Figure 7 compared to calculated spectra of monomeric and dimeric (R)-PEA-BH<sub>3</sub>. While the experimental VCD pattern is quite complex, two regions are of particular interest for the differentiation between monomeric and dimeric forms. In

the range from 1630-1550  $\text{cm}^{-1}$ , where the  $\text{NH}_2$ -bending modes are excited, only weak positive VCD bands are predicted for the monomeric form, while the experimentally nicely resolved  $-/+$  pattern of the  $\text{NH}_2$ -bending modes in (R)-PEA- $\text{BH}_3$  is well reproduced by the calculations for the dimeric form. The region from 1400-1340  $\text{cm}^{-1}$  is associated with CH- and  $\text{CH}_3$ -bending vibrations, and even more characteristic. Here, the experimental spectrum shows a W-shaped VCD pattern which is again only resembled by the dimeric form. Although concentration dependent measurements revealed few subtle changes in the IR spectra which could potentially indicate the formation of dihydrogen bonds, the differences were not characteristic enough to make an unambiguous assignment to certain intermolecular binding topologies. It is also quite noteworthy in this context that the dimeric form observed in chloroform solution features a different binding topology than the one observed in solid state. This can easily be deduced by comparison of the experimental spectra with the calculated spectrum of a dimer which features the same relative orientation of two PEA- $\text{BH}_3$  molecules observed in solid state.

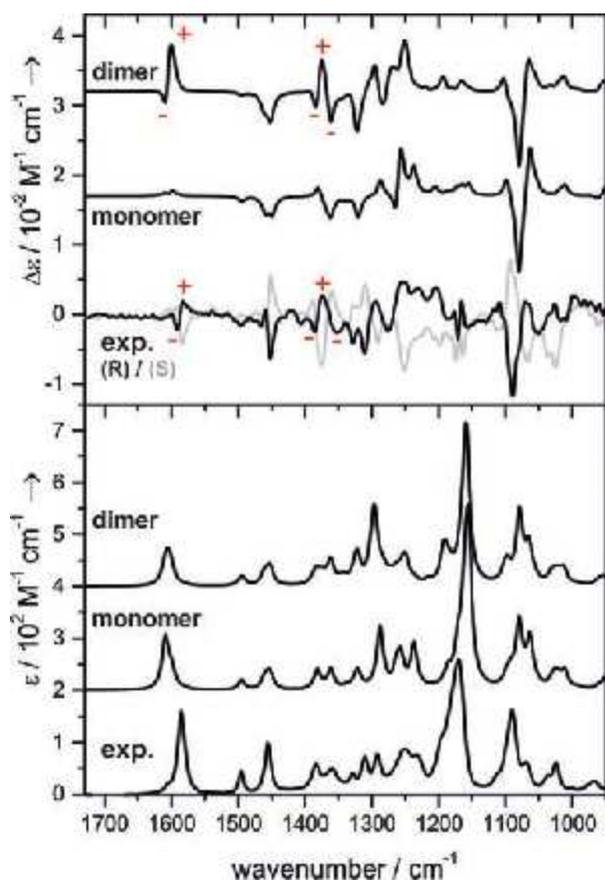


Fig. 7. Comparison of the experimental IR and VCD spectra of  $\alpha$ -phenylethylamine borane with calculated spectra of (R)-PEA- $\text{BH}_3$  in a monomeric and a dimeric form. Reproduced with permission from Ref. 21. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

## CONCLUDING REMARKS

In this short overview, we highlighted some of our research activities focusing on solvent effects and intermolecular interactions. The examples showcase the broad applicability of VCD spectroscopy which is no longer a tool only used to determine

absolute configurations. By introducing chirality to a molecular system, it becomes accessible by VCD spectroscopy and can be studied in more detail than with regular IR spectroscopy. Therefore, VCD spectroscopy is a powerful technique to investigate conformational preferences, solute-solvent interactions and self-aggregation phenomena.

Besides the herein highlighted fundamental studies, we are currently very interested in actually active catalysts, trying to monitor their binding to reactants. Other activities in our lab focus on studies on ion pairing and chirality transfer, enantioselectivity and host-guest interactions in chiral separation, and chiral reactive intermediates. In all these areas, the solvent is omnipresent and always key part of our molecular system under investigation.

## REFERENCES

- [1] M. S. Taylor and E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1520-1543.
- [2] M. Mahlau and B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 518-533.
- [3] L. A. Nafie, *Vibrational Optical Activity*, John Wiley & Sons Ltd, UK2011.
- [4] P. J. Stephens, F. J. Devlin and J. R. Cheeseman, *VCD Spectroscopy for Organic Chemists*, CRC Press2012.
- [5] N. Berova, P. L. Polavarapu, K. Nakanishi and R. W. Woody, eds., *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc.2013.
- [6] C. Merten and Y. Xu, *Chem. Phys. Chem.*, 2013, **14**, 213-219.
- [7] C. Merten and Y. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 2073-2076.
- [8] C. Merten, J. Bloino, V. Barone and Y. Xu, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 3424-3428.
- [9] C. Merten, R. McDonald and Y. Xu, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3177-3182.
- [10] K. Ishida, T. Ranase, T. Takahashi, Y. Sato, S. Yano and M. Hidai, *Acta Cryst. C*, 1988, **44**, 83-85.
- [11] C. Merten, K. Hiller and Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 12884-12891.
- [12] B. Mennucci, C. Cappelli, R. Cammi and J. Tomasi, *Chirality*, 2011, **23**, 717-729.
- [13] E. Yashima and K. Maeda, *Macromolecules*, 2008, **41**, 3-12.
- [14] H.-Z. Tang, P. D. Boyle and B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2136-2142.
- [15] J. G. Kennemur, J. B. Clark, G. Tian and B. M. Novak, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1867-1873.
- [16] H.-Z. Tang, B. M. Novak, J. He and P. L. Polavarapu, *Angew. Chem.*, 2005, **117**, 7464-7467.
- [17] C. Merten, J. F. Reuther, J. D. DeSousa and B. M. Novak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 11456-11460.
- [18] C. Merten, M. Amkreutz and A. Hartwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11635-11641.
- [19] E. Debie, L. Jaspers, P. Bultinck, W. Herrebout and B. V. D. Veken, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **450**, 426-430.
- [20] E. Debie, P. Bultinck, W. Herrebout and B. van der Veken, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 3498-3508.
- [21] C. Merten, C. J. Berger, R. McDonald and Y. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 9940-9943.
- [22] T. Richardson, S. de Gala, R. H. Crabtree and P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12875-12876.

Florian Ausfelder

# GEMEINSAMES POSITIONSPAPIER ENERGIESPEICHER DER BEITRAG DER CHEMIE ERSCHIENEN

Die im Koordinierungskreis Chemische Energieforschung<sup>1</sup> vertretenden Organisationen haben im Januar 2015 ein gemeinsames Positionspapier unter dem Titel *Energiespeicher - Der Beitrag der Chemie* veröffentlicht. Das Papier analysiert den Entwicklungsstand verschiedener Speichertechnologien und gibt politische Handlungsempfehlungen. Das Positionspapier kann über die Webseiten und Geschäftsstellen der beteiligten Organisationen bezogen werden. Es wird durch eine detaillierte technologische Analyse mit dem Titel *Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung* untermauert. Sie ist als open-access Übersichtsartikel in der Januar/Februar Ausgabe der Zeitschrift *Chemie-Ingenieur-Technik* [1] erschienen. Der Artikel ist über die Webseite des Verlages<sup>2</sup> frei abrufbar. Der besondere Ansatz beider Papiere liegt in der systemischen Betrachtungsweise speziell der Verknüpfungsstellen im Energiesystem, die durch Speichertechnologien bedient werden können.

Angesichts der globalen Herausforderung des Klimawandels haben die einzelnen Staaten und Regionen dieser Welt unterschiedlich reagiert. Auf Basis des Kyoto-Protokolls und auch darüber hinausgehend sind verschiedenste Vorgehensweisen beschlossen worden. So gibt es in der Europäischen Union gemeinsam mit den EFTA-Staaten ein Emissionshandelssystem als das Hauptinstrument, mit dem die Klimaziele erreicht werden sollen. In Deutschland werden unter dem Schlagwort *Energiewende* verschiedene, nicht notwendigerweise aufeinander abgestimmte Ziele, in ein ambitioniertes politisches Vorhaben zusammengefasst. Hinzu kommt der beschleunigte Ausstieg aus der Kernenergie, der als Reaktion auf das Unglück in Fukushima umgesetzt wird.

Ein wesentlicher Beitrag zu der Einhaltung der Emissionsziele wird von den verschiedenen Energiesektoren erwartet. Am weitesten fortgeschritten ist diese Entwicklung durch den massiven Ausbau erneuerbarer Energien im Stromsektor, während die Bemühungen im Mobilitätssektor stocken und im Wärme-sektor kaum aktive Bemühungen erkennbar sind.

Dabei stellt die Fokussierung auf die einzelnen Sektoren bereits ein fundamentales Verständnisproblem dar. Solange diese Sektoren als in sich geschlossen und eigenständig betrachtet werden, werden bestenfalls gute Teillösungen implementiert, die Frage nach einer optimalen Lösung unter Einbeziehungen der gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen den Energiesektoren wird gar nicht erst gestellt.

Am deutlichsten sind die Begrenzungen und Herausforderungen gegenwärtig im Stromnetz zu beobachten. Der massive Ausbau der erneuerbaren Energien, insbesondere Photovoltaik und Windenergie bisher und der absehbar benötigte Ausbau bis 2050, wenn die erneuerbaren Energien 80 % des Stromverbrauchs abdecken sollen, wird zu einer prinzipiellen Umstrukturierung der Energieversorgung führen. Im Moment gewährleisten fossile Kraftwerke die nötige Versorgung, je nach Bedarf, unabhängig von den meteorologischen Bedingungen. Elektrische Energie in Form von Strom ist nur schwer zu speichern. Speicherkapazitäten sind im Stromnetz hauptsächlich in Form von Pumpspeicherkraftwerken vorhanden, die aktuell kaum wirtschaftlich zu betreiben sind. Elektrochemische Speichersysteme spielen derzeit noch keine große Rolle.

Ähnlich wie im Stromnetz, wird in der Nah- und Fernwärmever-sorgung die benötigte Energie als Wärme ebenfalls bedarfsge-steuert aus Energieträgern, saisonal oder kontinuierlich, durch Heizkraftwerke zur Verfügung gestellt. Wärmespeicher sind hauptsächlich auf Basis von Wasserspeichern etabliert, die aber nur einen begrenzten Temperaturbereich bedienen können.

Im Falle der Kraftstoff- und Gasversorgung (für den Wärme-markt) bilden die (fossilen) Energieträger durch ihre hohe Ener-giedichte effiziente Speichermedien und werden durch die ent-sprechenden Netze ebenfalls bedarfsgerecht bereitgestellt.

Während die Übertragungs- und Verteilnetze in den verschiede-nen Energiesektoren die räumlichen Differenzen von Angebot

Dr. Florian Ausfelder  
Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie  
Theodor-Heuss-Allee 25, D-60486 Frankfurt  
Tel.: 069/75 64 620, Fax: 069/75 64 622  
E-Mail: ausfelder@bunsen.de

<sup>1</sup> Der Koordinierungskreis Chemische Energieforschung setzt sich zusammen aus Vertretern und Experten der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie (DBG), der DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie, der DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle, der Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG) als beobachtendes Mitglied, der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), dem Verein Deutscher Ingenieure Gesellschaft für Verfahrenstechnik (VDI-GVT) und dem Verband der Chemischen Industrie (VCI).

<sup>2</sup> <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.201400183/abstract>

und Nachfrage ausgleichen, können Energiespeicher die zeitliche Dimension abdecken. Ein Energiespeicher kann definiert werden als ein System, das eine Energiemenge kontrolliert aufnehmen (Beladung), sie über einen im Kontext relevanten Zeitraum in einem Speichermedium zurückhalten (Speicherung) und in einem gewünschten Zeitraum wieder kontrolliert abgeben kann (Entladung).

Im Rahmen dieser Definition können Energiespeicher aus verschiedenen Verfahrensschritten kombiniert werden, die insgesamt die Systemfunktion erfüllen. Darüber hinaus können Energiespeicher aktiv als Verknüpfungselemente zwischen den verschiedenen Energiesektoren verstanden werden, da sich die Energieformen der Be- und Entladung unterscheiden können.

Am deutlichsten werden die neuen Perspektiven, die sich durch eine offene Definition von Energiespeichern ergibt, am Beispiel der Power-to-X-Technologien. Sie eröffnen einen Weg, elektrischen Strom durch Umwandlung in gasförmige Energieträger (Power-to-Gas, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, mit eventueller Rückverstromung), flüssige Energieträger (Power-to-Liquid, Kraft- und Treibstoffe), als chemische Bindungsenergie für Industrierohstoffe (Power-to-Chemicals) oder in Wärme (Power-to-Heat) anderen Energiesektoren zugänglich zu machen. Einen Überblick über die verschiedenen Verknüpfungsoptionen zwischen den einzelnen Energiesektoren ist in Abb. 1 dargestellt.

Dabei stellt sich die Frage, unter welchen technischen und wirtschaftlichen Bedingungen eine Speichertechnologie zum Einsatz kommen kann, und in welcher Verknüpfungsoption sie sich möglichst optimal und volkswirtschaftlich sinnvoll in das Energiesystem integriert. Der Einsatz einer Energiespeichertechnologie ist praktisch nie alternativlos und muss entsprechend kritisch gegenüber den Alternativen, wie z. B. der Abregelung von überschüssiger Einspeisung von erneuerbarer Energien kombiniert mit der zusätzlichen Bereitstellung von fossilen Stromerzeugungskapazitäten bewertet werden, mit besonderem Augenmerk auf die Ausgestaltung der Rahmenbedingungen, unter den Energiespeicher wirtschaftlich betrieben werden können.

Die beteiligten Organisationen erhoffen sich durch die Papiere die Diskussion über die zukünftige Ausgestaltung des Energiesystems zu versachlichen und mit einer systemischen Perspektive die Möglichkeiten, die sich durch intelligente Verknüpfungen von Technologien ergeben, aufzuzeigen.

LITERATUR

- [1] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzel, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzethin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuchle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stolten, G. Teßmer, K. Wagemann, K.-F. Ziegahn; Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung ; CIT 2015, 87, No. 1-2, 17-89, DOI: 10.1002/cite.201400183

Umwandlung von	Industrielle Wertschöpfungsketten	Regelleistung, DSM, Hybride Prozesse, abschaltbare Lasten	Petrochemische Industrie	Integration von Abwärmeströmen in Fernwärmenetze		Synthesegas, Chloralkali, Elektrolyse	Produkte
	Wasserstoff	Brennstoffzelle, Gasturbine, GuD-KWK	(mit CO <sub>2</sub> ): Methanol, Fischer-Tropsch	(Mini-)BHKW, Brennstoffzelle	(mit CO <sub>2</sub> ): Methanisierung mit Direkt-einspeisung	Tanks, Kavernen	Chem. und petrochem. Industrie, Stahlindustrie
	Erdgas	GuD-KWK, BHKW, Gasturbine	Über Synthesegas: Methanol, Fischer-Tropsch	GuD-KWK, Heizkraftwerk, Brennwertheizung	Porenspeicher, Kavernen, Erdgasnetz	Dampf-reformierung	Chem. und petrochem. Industrie
	Wärme	Dampfturbine, Organic Rankine Cycle		Wasser, Sensible Speicher, PCM, chem. Reaktionen		Thermo-chemische Kreisprozesse	Prozess-wärme
	Kraftstoffe	GuD-KWK	Tanks, Kavernen	Öl-Heizung, GuD-KWK		Synthesegas	Chem. und petrochem. Industrie
	Strom	Mechanische Speicher, Batterien	(mit CO <sub>2</sub> ) über Wasserstoff: Methanol, Fischer-Tropsch	Power-to-Heat	(mit CO <sub>2</sub> ) über Wasserstoff: Methanisierung mit Direkt-einspeisung	Elektrolyse	Elektrische Prozess-energie
		Strom	Kraftstoffe	Wärme	Erdgas	Wasserstoff	Industrielle Wertschöpfungsketten
		Umwandlung in					

Abb. 1: Einsatzbereiche von Energie in Form einer Matrix. In den Feldern ist die jeweilige Speicher- bzw. Konversions-Technologie eingetragen, durch die sich Energie- oder Speicherformen ineinander umwandeln bzw. in Industrieprozesse integrieren lassen. (Bsp.: Strom (Zeile) wird über Power-to-Heat in Form von Wärme (Spalte) nutzbar gemacht.). Verwendete Abkürzungen: Demand-Side-Management (DSM), Gas- und Dampfturbinenkraftwerk mit Kraft-Wärme Kopp- lung (GuD-KWK), Blockheizkraftwerk (BHKW), Phase-Change-Materials (PCM). Abbildung aus [1]