

Goldene Zeiten

für Zucker

Goldkatalysatoren veredeln Zucker zu Industrie-Produkten

Elena Grünewald, Ulf Prüße und Klaus-Dieter Vorlop (Braunschweig)



Der Forschung gelingt es immer wieder, altbekannte Gegebenheiten aus einer ungewohnten Perspektive zu betrachten und dabei völlig neue, vorher unbekannte Eigenschaften des Gewohnten und Alltäglichen zu entdecken. So zeigte auch das Edelmetall Gold seine überraschende Seite. Am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts (vTI) wurde in den letzten Jahren die Katalyse mit Gold zur Konversion (Umwandlung) von nachwachsenden Rohstoffen intensiv untersucht. Es ergaben sich hervorragende Resultate, die nicht nur von akademischem Interesse, sondern auch von hohem praktischem Wert sind.

Gold, wie jeder es kennt

Gold zählt seit jeher zu den von Menschen am meisten geschätzten Metallen. Es zeichnet sich durch auffällige Farbe, Glanz und hohe Korrosionsbeständigkeit aus. Dabei lässt es sich dank seiner leichten Formbarkeit gut verarbeiten. Diese Eigenschaften sind für die traditionelle Verwendung von Gold bei der Schmuckherstellung, als Münzmetall und als Bestandteil von Legierungen ausschlaggebend. Metallisches Gold ist äußerst unreaktiv und hatte deshalb bis vor kurzem, im Gegensatz zu Edelmetallen wie Platin oder Palladium, keine Bedeutung in der Katalyse.

Klein, aber oho

Reines massives Gold hat eine gelbe Farbe („goldgelb“). Bereits im 17. Jahrhundert war aber bekannt, dass das fein verteilte Gold (sog. Goldkolloide) in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Größe und Form der Goldpartikel als rot, blau oder violett erscheinen kann. Dies fand auch praktische Anwendungen, zum Beispiel wurde das Pigment Goldpurpur bei der Herstellung von Goldrubinglas und Emaille eingesetzt.

Erst viel später fanden die Wissenschaftler heraus, dass sich auch weitere physikalische und chemische Eigenschaften von Gold drastisch ändern, wenn die Goldpartikel extrem klein werden. Bei einer

Verkleinerung der Goldteilchen kommt es beispielsweise zu einem starken Absinken des Schmelzpunktes und zu einem allmählichen Verlust der für Metalle typischen Eigenschaften wie zum Beispiel elektrischer Leitfähigkeit. Außerdem können die winzigen Goldpartikel mit anderen Molekülen verstärkt in Wechselwirkung treten, was Voraussetzung für die katalytische Aktivität ist. In den späten 1980er Jahren wurde zum ersten Mal eine hohe katalytische Wirkung von Gold beobachtet. Seitdem ist die Katalyse mit Gold Gegenstand intensiver Forschung.



Abb. 1: Trägermaterial (links) und Goldkatalysator (rechts)

Grundsätzlich sollte ein Katalysator für industrielle Anwendungen nicht nur die Fähigkeit haben, eine bestimmte chemische Reaktion extrem zu beschleunigen (also aktiv zu sein) und die Bildung eines einzigen gewünschten Produktes zu fördern (selektiv zu sein), sondern er muss auch eine hohe Lebensdauer aufweisen und sich leicht von dem Reaktionsmedium abtrennen lassen. Bei den Goldkatalysatoren im Besonderen kommt die Forderung nach winzigen Partikeln noch hinzu. Am vTI wurde ein neues Verfahren entwickelt, um einfach und kostengünstig Katalysatoren mit solchen Goldpartikeln herzustellen. Es handelt sich dabei um so genannte Trägerkatalysatoren. Bei dieser Art von Katalysatoren wird die aktive Komponente (Gold) in Form von kleinen Partikeln auf einem unreaktiven, mechanisch stabilen Material (Träger) fest fixiert (Abb. 1 und 2). Abbildung 1 zeigt links das Trägermaterial (in diesem Fall Aluminiumoxid-Pulver) und rechts daneben einen fertigen Goldkatalysator. Der Katalysator ist im Gegensatz zu dem Träger fliederkornförmig. Diese Färbung lässt bereits beim bloßen Hinsehen auf die Größe der vorliegenden Goldteilchen schließen. Abbildung 2 zeigt eine Aufnahme des Katalysators nach Vergrößerung im Elektronenmikroskop: Sichtbar sind winzige, fest auf dem Träger fixierte Goldpartikel, die dem Katalysator seine Farbe verleihen.



Abb. 2: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Goldkatalysators (Gold auf Aluminiumoxid). Die Goldpartikel sind mit Pfeilen markiert.

Perfekte Lösung für eine alte Aufgabe

Schon seit langem befasst sich die Forschung mit der chemisch-katalytischen Oxidation von Zuckern zu den entsprechenden „Zuckersäuren“. Diese Art von organischen Säuren stellt eine wertvolle Stoffklasse dar, die zahlreiche direkte Anwendungsmöglichkeiten bietet und auch für die Synthese weiterer Produkte von Interesse ist. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden erste systematische Untersuchungen zur Zuckeroxidation mit Luftsauerstoff an Platin-Katalysatoren durchgeführt. Auch später war dieses Thema Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten, jedoch gelang es sehr lange nicht, hinreichend gute Ergebnisse zu erzielen. Die Hauptschwierigkeiten waren unzureichende Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion, das Auftreten unerwünschter Nebenprodukte und kurze Lebensdauer der verwendeten Edelmetallkatalysatoren. Der Weg zur Lösung dieser Probleme eröffnete sich erst in den letzten Jahren, als Goldkatalysatoren zur Konversion von Kohlenhydraten eingesetzt wurden. Schlüssel zum Erfolg war die Entwicklung eines neuen Herstellungsverfahrens für Goldkatalysatoren am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des vTI. Jetzt war es möglich, verschiedenste Zucker (Mono-, Di- und Oligosaccharide, z. B. Glucose, Galactose, Xylose, Lactose, Maltose), die zur Klasse der Aldosen gehören, mit Sauerstoff an Goldkatalysatoren zu entsprechenden Aldonsäuren zu

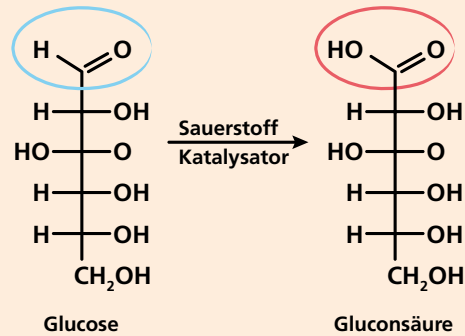


Abb. 3: Zuckeroxidation am Beispiel der Umsetzung von Glucose zu Gluconsäure

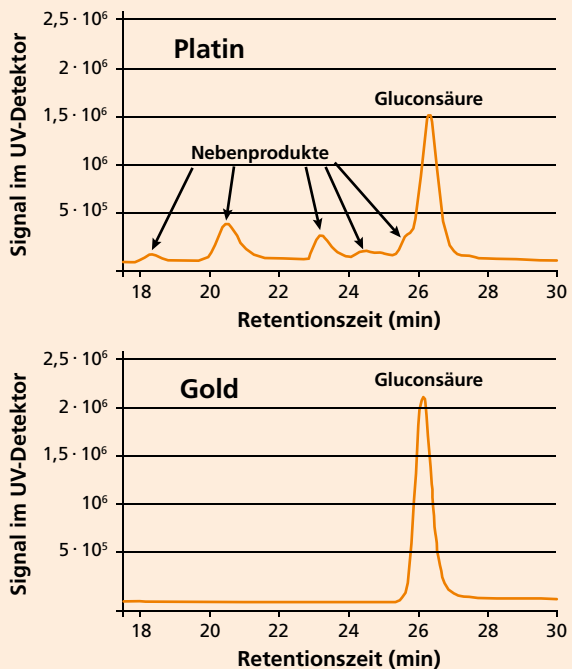
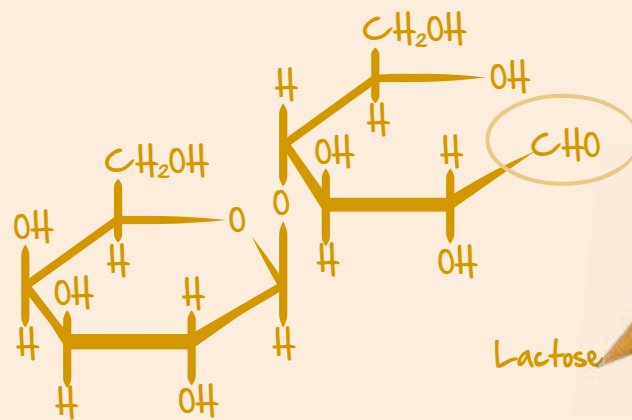


Abb. 4: HPLC-Chromatogramm der Reaktionslösung nach der Oxidation der Glucose mit einem Platin- (oben) und einem Goldkatalysator (unten)

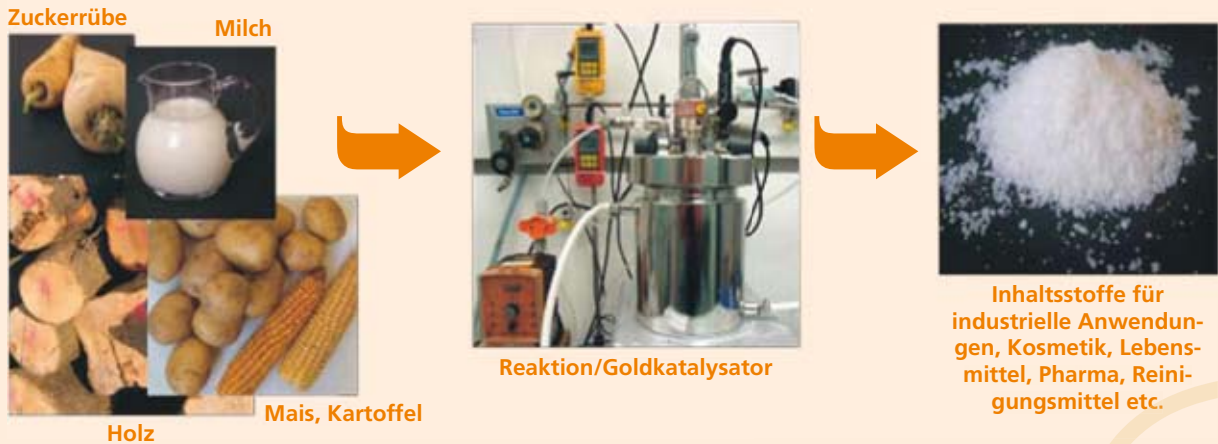


Abb. 5: Grüne Chemie: Veredelung von nachwachsenden Rohstoffen in einem umweltfreundlichen Prozess

oxidieren (Abb. 3) – und zwar mit praktisch 100 % Selektivität. Dabei sind Goldkatalysatoren robust und äußerst langlebig. In Abbildung 4 wird die Selektivität als einer der Vorteile von Gold im Vergleich zu anderen Edelmetallkatalysatoren (hier am Beispiel von Platin) veranschaulicht. Die Grafiken zeigen Analysenergebnisse von zwei Reaktionslösungen nach der Oxidation von Glucose mit Sauerstoff mit Hilfe eines Platin- und eines Goldkatalysators. Das HPLC-Chromatogramm (engl.: high performance liquid chromatography) der goldkatalysierten Reaktionslösung weist nur ein Signal auf, das dem gewünschten Produkt Gluconsäure entspricht. Im Chromatogramm der Lösung, die aus der platinkatalysierten Reaktion hervorging, sind zusätzliche Signale zu erkennen, was auf unerwünschte Nebenprodukte der Reaktion hinweist. Das bedeutet, dass Gold als Katalysator bei der Oxidation von Glucose zu Gluconsäure – im Gegensatz zu Platin – sehr selektiv ist. Somit konnten durch die Forschung mit Goldkatalysatoren am vTI die früheren Probleme beim Einsatz der herkömmlichen Edelmetallkatalysatoren gelöst und ein neues universelles, technisch anwendbares Verfahren entwickelt werden.

Wofür werden Zuckersäuren benötigt?

Einen Eindruck von den breiten Anwendungsspektren der Zuckersäuren vermittelt die Gluconsäure. Diese Zuckersäure ist bislang die



einzig, die in größerem Umfang (100.000 Tonnen pro Jahr) produziert wird – und zwar ausschließlich mit Hilfe eines biotechnologischen Verfahrens aus dem Grundstoff Glucose (Traubenzucker). Gluconsäure wird hauptsächlich als Abbindeverzögerer für Beton verwendet. Gluconsäure und ihre Salze Gluconate werden außerdem in der Kosmetik- und Lebensmittelindustrie als Säureregulatoren und Stabilisatoren eingesetzt. Eisengluconat ist für die dunkle Farbe der künstlich eingefärbten „schwarzen“ Oliven verantwortlich. Gluconate werden sehr gut vom Organismus resorbiert. Diese Eigenschaft nutzt die Pharmazie beispielsweise in Medikamenten gegen Spurenelementmangel: Eisen, Zink und Calcium gelangen leichter in die Blutbahn, wenn sie als Komplexe mit Gluconsäure angeboten werden. Des Weiteren wird Gluconsäure als mildes Reinigungsmittel für Industrie und Haushalt, als Rost-Entferner und als Hilfsmittel in der Textil- und Papierindustrie verwendet. Auch andere Zuckersäuren könnten zahlreiche Anwendungen in vielen Lebensbereichen finden. Bislang existierten aber keine geeigneten technischen Verfahren zu ihrer Herstellung (der kostengünstige biotechnologische Weg ist auf Gluconsäure beschränkt). Hier eröffnet das neu entwickelte goldkatalytische Verfahren völlig neue Perspektiven.

Hier stimmt die Chemie!

Bei dem derzeit zur kommerziellen Produktion von Gluconsäure verwendeten Verfahren der weißen Biotechnologie wird die Glucose mit Hilfe von Mikroorganismen oder aus ihnen isolierten Enzymen umgesetzt. Diese Biokatalysatoren haben eine hohe Umsetzungsgeschwindigkeit und sind äußerst selektiv. Das bedeutet, dass diese Art von Katalyse sehr effektiv ist. Allerdings ist die Produktivität relativ gering. Die größte Herausforderung ist aber die Isolierung und aufwendige Reinigung des Reaktionsproduktes: Die Fermentationsbrühe enthält neben dem gewünschten Produkt auch Enzyme oder Zellen und ihre Stoffwechselprodukte, die entfernt werden müssen. Durch die am vTI erzielten Ergebnisse auf dem Gebiet der Goldkatalyse gibt es nun endlich eine hervorragende Alternative zu dem bio-



Abb. 6: Pilotreaktor zur Zuckeroxidation bei der Südzucker AG

technologischen Weg. In der Oxidation von Glucose zur Gluconsäure stehen die Goldkatalysatoren den Biokatalysatoren in nichts nach. Das chemisch-katalytische Verfahren hat die gleichen Vorteile wie die biotechnologische Route und ist ihr in einigen Punkten sogar überlegen: der chemisch-katalytische Prozess ist sehr sauber und effizient (die Produktivität ist im Vergleich zu dem biotechnologischen Prozess bis zu zehnmal höher). Außerdem lässt sich der Katalysator sehr leicht abtrennen, und zusätzliche Reinigungsschritte sind gar nicht erforderlich. All das ermöglicht zusätzliche Einsparungen im Produktionsprozess. Ein weiterer Vorteil ist, dass der gleiche Katalysator auch für die Herstellung einer Vielzahl anderer industriell interessanter Zuckersäuren eingesetzt werden kann.

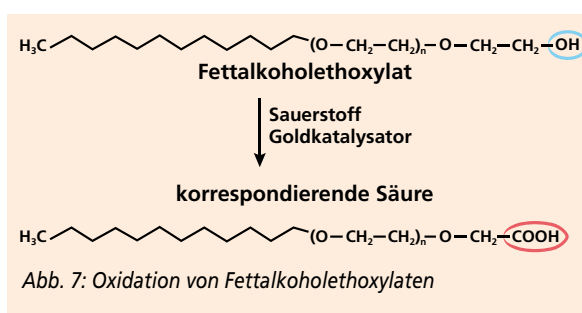
Damit ist das Verfahren ein perfektes Beispiel für die „grüne Chemie“ (Abb. 5): Ausgehend von unterschiedlichen nachwachsenden Rohstoffen wie Zuckerrüben, Mais, Kartoffeln, Holz und Milch werden hier in einem umweltfreundlichen Prozess unter Verwendung von Wasser als Lösemittel und Sauerstoff als Oxidationsmittel mit Hilfe von Goldkatalysatoren wertvolle Produkte mit zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten hergestellt.

Die inzwischen patentierte Entwicklung wird derzeit in die Praxis umgesetzt. Nach erfolgreichen Tests in einer Pilotanlage (Abb. 6) plant die Südzucker AG bereits weitere Schritte. So kann man davon ausgehen, dass den verschiedenen Zuckern in absehbarer Zeit eine „goldene Zukunft“ bevorsteht.

Vielversprechende Aussichten

Im Rahmen eines anderen Projektes werden goldhaltige Katalysatoren auch zur Oxidation von Alkoholen und Fettalkoholderivaten eingesetzt. Ein Schwerpunkt ist dabei die Oxidation von Fettalkoholethoxylaten. Die korrespondierenden Säuren finden vielfältige Anwendungen beispielsweise in Flüssigwaschmitteln und Geschirrspülmitteln. Abbildung 7 zeigt ein Beispiel für die Oxidation von Fettalkoholethoxylaten.

Erste Untersuchungsergebnisse am vTI zeigen, dass Gold- und gold-



basierte Katalysatoren auch hier sehr gute Eigenschaften, wie beispielsweise eine nahezu hundertprozentige Selektivität, aufweisen. Damit zeichnet sich ab, dass es auch für Fettalkohole gute Aussichten auf eine „goldene Zukunft“ gibt.

Fazit

Durch die hier beschriebenen Forschungsergebnisse konnte gezeigt werden, dass nicht nur Enzyme und Mikroorganismen, sondern auch maßgeschneiderte Katalysatoren auf Goldbasis in der Lage sind, unter milden Reaktionsbedingungen hochselektive und hocheffiziente Umsetzungen zu erzielen. ■



Dipl.-Chem. Elena Grünwald,
Dr. Ulf Prübe und Prof. Dr. Klaus-Dieter
Vorlop, Johann Heinrich von Thünen-
Institut (vTI), Institut für Agrartechnologie und Biosystem-
technik, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig.
E-Mail: klaus.vorlop@vti.bund.de.

» Info:

Die obigen Projekte wurden und werden von der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe und den Firmen Südzucker AG und Clariant Deutschland GmbH gefördert.