Technische Nanokatalysatoren für energieeffiziente chemische Herstellverfahren

Arbeitspapier

Förderkennzeichen: 03ET1630B

Förderbereich: Energieeffizienz in Industrie und Gewerbe, Handel und Dienstleistungen (GHD)

Verbundpartner

Technische Universität Darmstadt**
**Konsortialführer

Karlsruher Institut für Technologie

Im Unterauftrag

IREES GmbH

ETA-Solutions GmbH

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Karlsruhe, den 29.10.2021

Projektleitung

Prof. Dr.-Ing. Eberhard Abele

Jessica Walther

Technische Universität Darmstadt
Institut für Produktionsmanagement, Technologie und Werkzeugmaschinen (PTW)
Eugen Kogon Straße 4
64287 Darmstadt

Tel. + 49 (6151) 16 20478
Fax + 49 (6151) 16 20087
info@ptw.tu-darmstadt.de

Verfasser der vorliegenden Untersuchung:

Philipp Haltenort

Eva Kampmann

Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Kontakt:

Institut für Katalyseforschung & -technologie (IKFT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

+49 721 608-26345
philipp.haltenort@kit.edu

Inhaltsverzeichnis

0. Vorbemerkungen 4
1. Kurzdarstellung der genutzten Methodik EDUAR&D 5
2. Beschreibung der untersuchten Technologie 1
3. Marktkontexturierung 9
4. Energietechnische und Energiewirtschaftliche Bewertung 11
5. Technologiezyklusanalyse 16
6. Innovationssystemanalyse 22
7. Ableitung möglicher Entwicklungsziele 25
8. Identifikation von technologischen und ökonomischen Engpässen und Markthemmnissen 27
9. Empfehlungen und mögliche Policy-Maßnahmen 29

0. Vorbemerkungen

Das vorliegende Dokument wurde im Rahmen des Forschungsprojektes „Energieeffizienz für Industrie und Gewerbe“ (EE4InG, https://ee4ing.de/) angefertigt. Der Gegenstand dieses Papiers ist eine technologische Betrachtung nach dem EDUAR&D-Verfahren.

Dabei erfolgt eine Identifikation der energetischen Relevanz der technischen Nanokatalyse, der gegenwärtigen Position im Technologieentwicklungszyklus und der Akteure des Innovationssystems. Darüber hinaus werden grundlegende Begriffe und Funktionalitäten erläutert und an praktischen Beispielen verdeutlicht.

Die Relevanz der technischen Nanokatalyse kann auch durch aktuell-geförderte Forschungsvorhaben des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) abgeleitet werden:

Verbundvorhaben: CFC-PtG - Schaumkeramiken mit nanostrukturierten katalytischen Beschichtungen für Power-to-Gas Anwendungen (FKZ: 03ET6150)
Förderzeitraum: 2018 - 2021
Fördervolumen: 0,860 Mio.€
Ausführende Einrichtungen: Drache Umwelttechnik GmbH, Universität Siegen

Verbundvorhaben: HiKAB- Hierarchische Kompositnanopartikelsysteme zur Anwendung in Brennstoffzellen - Entwicklung und kontinuierliche Herstellung (FKZ: 03ET1435)
Fördervolumen: 1,187 Mio.€
Förderzeitraum: 2017 - 2021
Ausführende Einrichtungen: SFC Energy AG, Forschungszentrum Jülich GmbH, Universität Hamburg, Fraunhofer Institut für Polymerforschung

Verbundvorhaben: ISykat - Entwicklung von innovativen Syntheseverfahren zur kosteneffektiven Herstellung von PEMFC Katalysatoren (FKZ: 03ETB011)
Fördervolumen: 1,512 Mio. €
Förderzeitraum: 2019 - 2021
Ausführende Einrichtungen: Technische Universität Chemnitz, Umicore AG & Co.KG

Weitere aktuelle und bereits erfolgte Forschungsvorhaben werden im Rahmen der Innovationssystemanalyse (Kapitel 6) vorgestellt.

Das Ergebnis dieser Ausarbeitung ist eine Grundlage für die Diskussion mit Experten*innen der technischen Nanokatalyse und beinhaltet Empfehlungen zur Weiterentwicklung und Förderung. Hierzu erfolgt die Formulierung von technisch-wissenschaftlichen Entwicklungszielen, Anreizen einer Markteinführung und regulatorische Maßnahmen. Die Empfehlungen wurden in einem strukturierten Arbeitsprozess unter Einbeziehung von Experten entwickelt und im Rahmen eines Workshops am 07.05.2021 evaluiert.

1. Kurzdarstellung der genutzten Methodik EDUAR&D

EDUAR&D, kurz für „Energiedaten und -analyse R&D“, ist die im Rahmen des Projekts EE4InG genutzte Methodik zur Bewertung von vielversprechenden Technologien, die potenziell zu einer erheblichen Senkung des Energiebedarfs und/oder der Treibhausgasemissionen in den Forschungsfeldern (und teilweise darüber hinaus) beitragen könnten. EDUAR&D ist ein strukturierter Such- und Analyseprozess, der verschiedene methodische Ansätze zur Darstellung, Analyse und Bewertung der Technologien miteinander verbindet. Dabei muss nicht zwangsläufig jede EDUAR&D-Analyse das gesamte Tableau der zur Verfügung stehenden Werkzeuge nutzen: dies ist abhängig von den zur Verfügung stehenden Informationen. Ziel ist es, Handlungsempfehlungen Für thematische Schwerpunktsetzungen und die Intensivierung bestehender Förderungen für die zukünftige Energieforschung des Bundes abzuleiten. Die EDUAR&D-Methodik wurde im Auftrag des BMWi am Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung entwickelt [1]. Abbildung 1 zeigt den typischen Gesamtablauf des EDUAR&D-Prozesses.

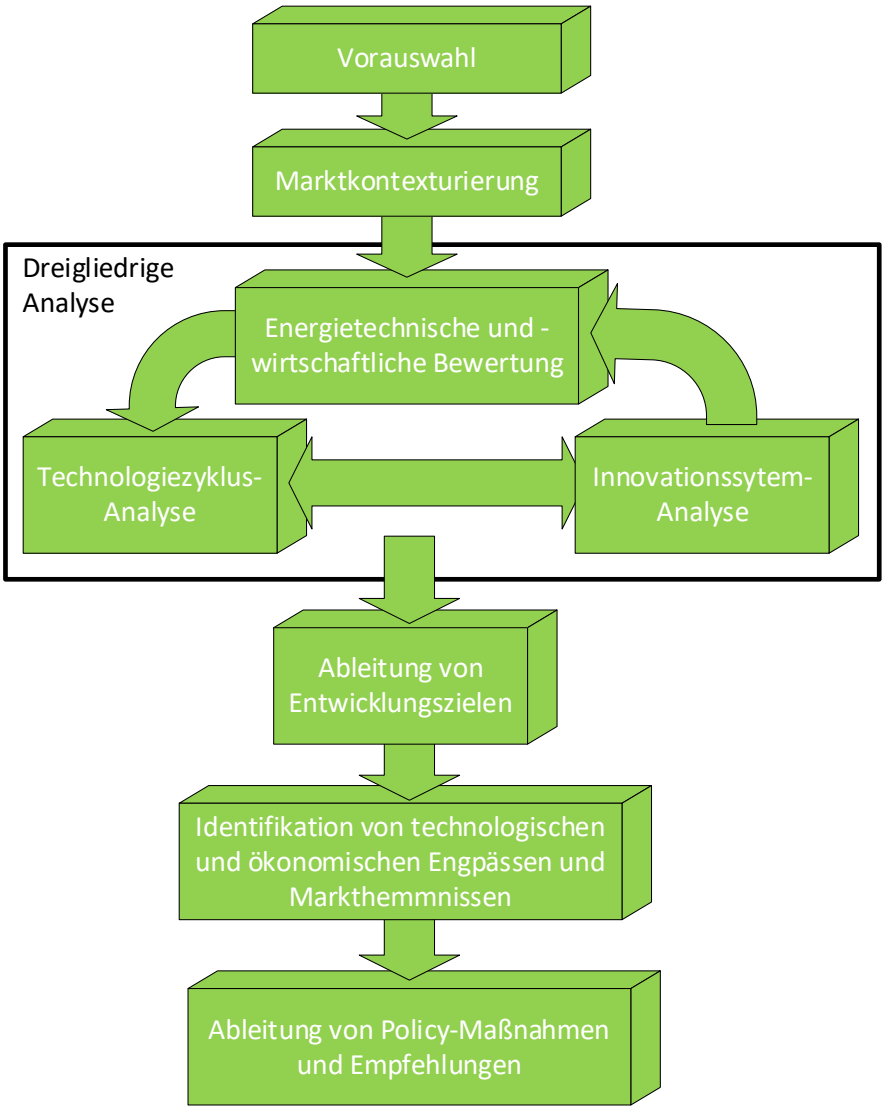


Abbildung 1: Ablaufstruktur der EDUAR&D-Analyse.

Für die durch einen knappen Vorauswahl-Prozess identifizierte Technologie (beispielsweise anhand ihrer potenziellen Relevanz für den Energieverbrauch oder die THG-Emissionen einer Branche oder eines bestimmten Produktionsprozesses) wird zunächst eine Marktkontexturierung durchgeführt. Diese beschreibt die Regionalität der denkbaren Märkte und die derzeitige oder absehbar überwiegende Marktform (Monopol – Polypol) sowie mögliche Konkurrenztechnologien und die hierdurch absehbare Wettbewerbsintensität.

Zentraler und komplexester Teil der EDUAR&D-Analyse ist die dreigliedrige Analyse, welche aus einer energietechnischen und -wirtschaftlichen Bewertung, einer Technologiezyklus-Analyse sowie einer Innovationssystem-Analyse besteht. Die energietechnische/-wirtschaftliche Bewertung kann verschiedene Komponenten beinhalten, wie eine erste Abschätzung des möglichen Einflusses der Technologie auf den Energiebedarf und die THG-Emissionen (entsprechende Diffusion vorausgesetzt), die Angabe von Kosten-Nutzen-Indikatoren sowie weitere, auch qualitative Bewertungen, z.B. bzgl. möglichem Exportpotenzial. Die Technologiezyklus-Analyse dient dazu, die technologische und ökonomische Marktnähe der Technologie besser verorten zu können. Die sechs Phasen des Technologiezyklus (Entdeckung, Euphorie, Ernüchterung, Reorientierung, Aufstieg und Diffusion, siehe Abbildung 5) können auch dazu dienen, je nach Verortung der Technologie zielgerichtetere Handlungsempfehlungen abzuleiten. Die Verortung im Technologiezyklus kann durch Patent- und Publikationsanalysen unterstützt werden (z.B. über das Verhältnis von Grundlagen/Anwendungspatenten, Zunahme oder Abnahme von Patenten und Publikationen über die Zeit). Auch eine SWOT-Analyse kann Bestandteil der Technologiezyklus-Analyse sein. Gemäß der Definition in [2] generieren, verbreiten und nutzen Innovationssysteme Innovationen. Sie setzen sich zusammen aus Komponenten und Relationen, wobei erstere Akteure, Technologien und den regulatorischen Rahmen (inkl. Förderpolitik) umfassen, und letztere die vielfältigen formellen und informellen Beziehungen zwischen diesen Komponenten.

Die Analyse schließt mit der Identifikation möglicher Entwicklungsziele, von technologischen und ökonomischen Engpässen und Markthemmnissen aus den vorherigen Analyseschritten. Hieraus werden dann wiederum Handlungsempfehlungen abgeleitet.

Im Rahmen des Vorhabens EE4InG dienen die EDUAR&D-Technologieanalysen auch als Input für Expertengespräche und werden in Folge dieser Gespräche nach Bedarf angepasst.

2. Beschreibung der untersuchten Technologie

Katalyse und Katalysatoren

Als Katalysatoren werden allgemein Stoffe, Verbindungen oder Phänomene bezeichnet, welche das Ablaufen chemischer Reaktionen ermöglichen, ohne dabei stöchiometrisch verbraucht zu werden. Diese Eigenschaft wird durch das Vorliegen von katalytischen Zyklen ermöglicht (siehe Abbildung 2). Hierbei tritt mindestens ein Reaktant (R) in Kontakt mit einem Katalysator. Es entsteht eine Katalysator-Reaktant-Verbindung (Katalysator + Reaktant). In der nachfolgenden Umsetzung wird ein Produkt gebildet, welches nicht mehr mit dem Katalysator interagiert. Der Katalysator ist hierdurch wieder in seinem Ausgangszustand und kann eine erneute Wechselwirkung mit einem Reaktanten eingehen. [1]

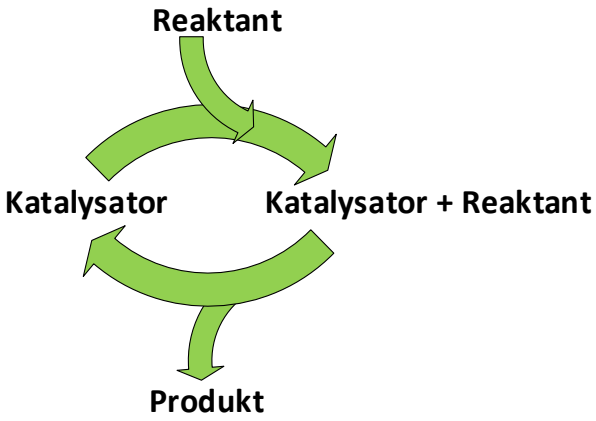


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines katalytischen Zyklus.

Entsprechend der Vielzahl von Katalysatoren können unterschiedliche Klassifikationen angewandt werden. Eine etablierte Unterscheidung erfolgt hinsichtlich des Katalysatoreinsatzes. Dabei wird zwischen heterogenen Katalysatoren, homogenen Katalysatoren und heterogenisierten Homogenkatalysatoren unterschieden [1]. In der heterogenen Katalyse liegen der Katalysator und das Reaktionsmedium in unterschiedlichen physikalischen Phasen vor. Ein homogener Katalysator liegt in der gleichen physikalischen Phase wie das Reaktionsmedium vor. Die Trennung von Katalysator und Reaktionsmedium nach der katalytischen Umsetzung stellt aus technischer Sicht allerdings ein wichtiges Kriterium dar. Für heterogene Systeme liegt bereits eine Phasentrennung vor, wodurch sie bevorzugt für industrielle Prozesse herangezogen werden. Falls dies aus chemischen Gründen nicht möglich ist, stellt der Einsatz heterogenisierter Homogenkatalysatoren alternative Strategie dar. Dabei werden homogene Katalysatoren auf Trägermaterialien fixiert. Die chemische Aktivität der Homogenkatalysatoren wird dadurch mit der Phasentrennung der heterogenen Katalyse kombiniert.

Technische Katalyse

In der industriell angewandten Katalyse überwiegen heterogene Katalysatorsysteme, auch wenn bei verschiedenen großtechnischen Verfahren homogene Katalysatorsystem angewendet. Industrielle Heterogenkatalysatoren werden als feste Formkörper eingesetzt und als Pellets, Extrudate oder Wabenköper vertrieben. Die Form und Größe der Produkte wird durch den Anwendungsprozess vorgegeben. Ein wichtiges Kriterium für die Katalysatorauswahl ist der Druckverluste, welcher beim Durchströmen des Reaktionsmedium durch den katalytischen Kontaktbereich entsteht. Die vorliegende Hydrodynamik und die Katalysatorformgebung müssen daher aufeinander abgestimmt werden.

Kommerzielle Katalysatoren enthalten neben den katalytisch aktiven Komponenten auch Bindemittel, Promotoren und Additive. Dies dient zur Herstellung einer ausreichenden mechanischen Festigkeit und einer Verbesserung der katalytischen Performance. Technische Katalysatoren sind somit komplexe Kompositmaterialien, in welchen die eigentlichen Katalysatorkomponenten oft nur noch einen geringfügigen Bestandteil (≈ 10 %) darstellen [2]. Da es sich hierbei oft um Edelmetalle (Pd, Rh, Pt, …), teure Metalloxide (CeO_2, V_2O_5, ZrO_2, ...) oder spezielle Strukturmaterialien (Zeolithe, Metal Organic Frameworks (MOFs), Carbon Nano Tubes (CNTs)) handelt, entfällt ein signifikanter Anteil der Herstellungskosten von Katalysatoren auf diese Materialen. Eine klassische Optimierungsstrategie von Katalysatorherstellern besteht daher in einem sparsamen aber effizienten Einsatz der hochpreisigen Katalysatormaterialien.

Nanomaterialien

Die Europäische Chemikalienagentur (ECHA) definiert Nanomaterialien als Stoffe oder Materialien, welche in mindestens einer Dimension eine Partikelgröße von 1 bis 100 nm aufweisen. Aufgrund ihrer kleinskaligen Strukturbeschaffenheit können diese Materialien gegenüber ihren Bulkformen deutlich veränderte Eigenschaften aufweisen. Dies trifft im Besonderen auf oberflächenbasierte Phänomene zu. [3]

Die einzigartigen Eigenschaften von Nanomaterialien ermöglichen die Realisierung neuer Anwendungen und die Optimierung bestehender Systeme. Im wissenschaftlichen Kontext wurden daher Strategien zur gezielten Darstellung von nanostrukturierten Materialien entwickelt. Duan et al. [4] zeigen Anhand von Pt die Strukturierungsmöglichkeiten nanoskaliger katalytischer Materialien auf, siehe Abbildung 3. Die Darstellung von nanostrukturierten Formen ermöglicht die geometrische Definition von Nanopartikeln. und können zur Identifikation von Struktur-Wirkungsbeziehungen genutzt werden. Da für Nanomaterialien das Größensverhältnis des Elementargitters des Feststoffs zur makroskopischen Partikelform in ähnlichen Skalen vorliegt, können an Kanten und Ecken von Nanopartikeln interessante Elektronenkonfigurationen vorliegen. Diese werden durch die strukturelle Unterbrechung des Elementargitters bedingt und können katalytisch-aktive Zentren darstellen. Durch das Einbringen mehrerer Elemente, wird die Darstellung von Legierungen, Kern-Schale-Strukturen und heterogenen Multikomponentenpartikel ermöglicht. Die bi- oder multifunktionalen Katalysatoren ermöglichen, dass parallel oder kaskadiert ablaufende Reaktionen in einem Reaktor durchgeführt werden. Das Aufbringen von Nanostrukturen auf Trägermaterialien zählt zu den Darstellungsverfahren technischer Katalysatoren mit nanostrukturierten Aktivkomponenten. Durch die Herstellung komplexer

Nanostrukturen (Tubes, Needles, Wires, Core-Shell oder Pillars [5]) können auch hochaktive Elektroden zur elektrokatalytischen Anwendungen erzeugt werden. Mithilfe von dreidimensionalen Systemen wie Gitter- oder Hohlraumstrukturen werden gezielt Partikeloberflächen maximiert. Die dadurch herstellbaren Variationen von Kanten, Ecken und Oberflächen ermöglichen die Herstellung von Modellsystemen, welche für fundamentale Untersuchungen genutzt werden.

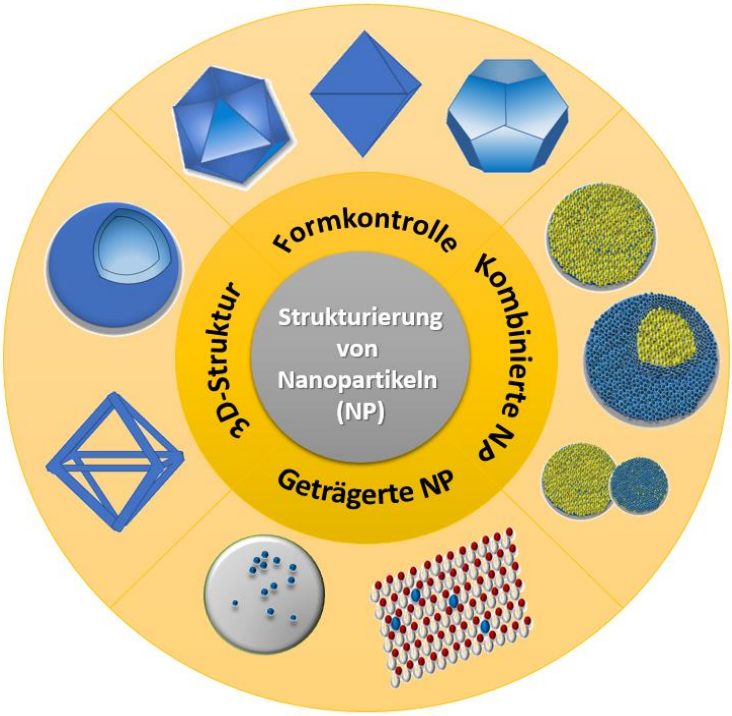


Abbildung 3: Strukturierungsmöglichkeiten von Nanopartikeln, angelehnt an [5].

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wird der Einsatz von Nanomaterialien für die Herstellung von heterogenen Katalysatoren betrachtet. Hierbei liegt eine besondere Gewichtung auf der Fixierung oder Darstellung von Nanomaterialien auf Trägersystemen.

Technische Nanokatalyse

Als technische Nankatalysatoren werden im Rahmen dieses Dokuments katalytische Systeme bezeichnet, welche über nanoskalige Abmessungen (1-100 nm) verfügen und Bestandteile komplexer technischer Katalysatoren sind. Die Nanomaterialien unterscheiden sich dabei hinsichtlich ihrer stofflichen Zusammensetzung vom Trägermaterial eines Katalysators und können in jeder morphologischen Form (Partikel, Nadeln, Schichten, usw.) vorliegen.

Der Einsatz technischer Nanokatalysatoren wird in Abbildung 4 skizziert. Hierbei erfolgt die Umwandlung von Reaktanten zu Produkten innerhalb eines chemischen Reaktors durch Heterogenkatalysatoren (hier Pellets). Diese bestehen aus einem hochporösen Trägermaterial auf welchen katalytisch-aktive Nanopartikel fixiert sind. Der resultierende Katalysator verfügt dadurch über eine große katalytische Oberfläche und geringe Anteile kostenintensiver Katalysatormaterialien.

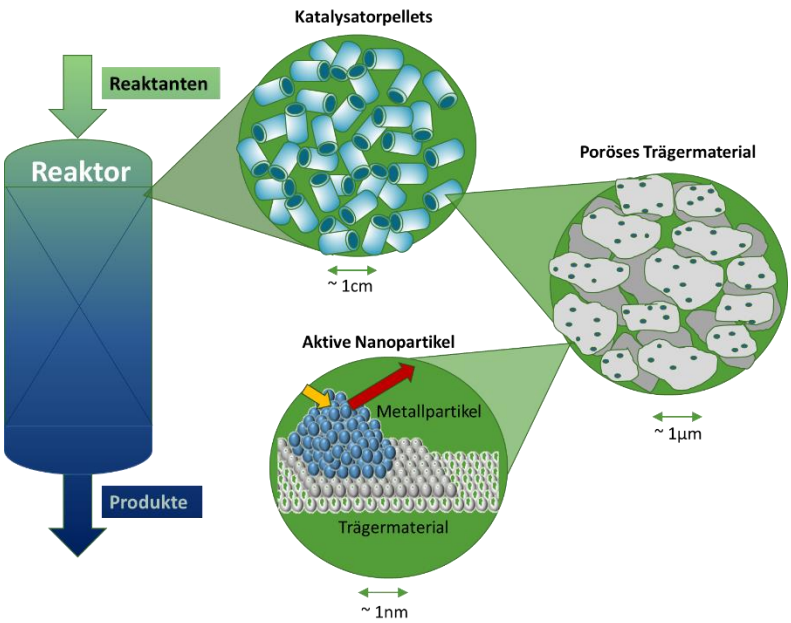


Abbildung 4: Reaktorfunktionsweise und Darstellung der unterschiedlichen Skalen einer Katalyse mit Nanokompositen, angelehnt an [7].

Das vorgestellte Konzept der Nanokatalyse skizziert die Vorteile, welche für Anwender und Hersteller der Katalysatorsysteme realisierbar sind. Die wahrscheinlich bekannteste Applikation entsprechender Katalysatorsysteme existiert im Bereich der Abgaskatalyse von Ottomotoren. Dabei erfolgt die Oxidation von Kohlenwasserstoffen (1), die Reduktion von NO_X (2) und die Konvertierung von CO zu CO_2 (3) [6]. Diese drei Funktionalitäten sind namensgebend für den entsprechenden Dreiwegekatalysator (TWC).

$$2\ C_3H_6 + 9\ O_2 \rightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O \quad (1)$$

$$2\ CO + 2\ NO \rightarrow 2\ CO_2 + N_2 \quad (2)$$

$$2\ CO + O_2 \rightarrow 2\ CO_2 \quad (3)$$

Die ersten Verfahren zur TWC-Herstellung basierten auf der Abscheidung einer Mischoxidschicht, dem Washcoat, auf einem monolithischen Träger durch ein Tauchverfahren. Anschließend wurden Edelmetalle durch eine Imprägnierung mit Metallsalzlösungen aufgebracht. Die Metalle Pt und Rh haben sich dabei seit den 1970er Jahren als Katalysatoren etabliert. Die hohen Kosten für Rh waren stets ein Auslöser für Substitutionsversuche von Rh gegen Pd. Das günstigere Pd hätte sogar eine verbesserten katalytischen Performance [7] ermöglicht, welche aufgrund starker Vergiftungsphänomene durch Blei jedoch nicht technisch genutzt werden konnte. Erst mit der vollständigen Abschaffung verbleiter Benzine und dem Erreichen von Rh-Preisen > 5000$/tr.oz. entwickelte sich Mitte der 90er Jahre ein ausreichendes Momentum für den technischen Umstieg von Pt/Rh- zu reinen Pd-Systemen [8]. Die technische Weiterentwicklung wurde dabei durch Neuerungen in der Katalysatorherstellung begleitet. Zunächst erfolgte die Einführung einer Stabilisierung des Sauerstoffspeichers CeO_2 im Washcoat durch die Zugabe von Texturpromotoren (vorrangig ZrO_2). Hierdurch konnte der Verlust der spezifischen Oberfläche von CeO_2 vermieden werden, der oft nach einer Betriebszeit von einigen hundert Stunden durch thermische Sintervorgänge schon mehr als 90% beträgt. Die zweite Neuerung bestand in der Einbringung von Pd in Form von chemisch fixierten

Nanopartikeln. Gegenüber einer Imprägnierung mit gelösten Metallsalzen bewirkt dieses Verfahren eine hohe Edelmetalldispersion. Die beiden Maßnahmen besitzen eine außergewöhnliche Synergie durch die Natur der aktiven Zentren des TWC. Dabei handelt es sich um Pd-Partikel, welche in Kontakt mit CeO_2 stehen (Pd@CeO_2). Durch die Herstellung einer temperaturresistenten CeO_2-Verteilung und der hochdispersen Ablagerung von Pd-Partikeln auf dem CeO_2 können hochaktive Katalysatoren mit minimalen Edelmetalleinsatz hergestellt werden. Zur graphischen Verdeutlichung dieses Effekts zeigt Abbildung 5 ein Beispiel für die Verteilungen von Pd auf einem Al_2O_3-Trägermaterial. Die Darstellung von Pd in den Aufnahmen der Transmissions-elektronenmikroskopie erfolgt durch eine dunkle Farbgebung. Abbildung 5 (A) zeigt das Ergebnis einer Imprägnierung mit Pd-Salzen zur Aufbringung des Edelmetalls. In der Darstellung können die Pd-Partikel mit einem Durchmesser > 10 nm (roter Pfeil) identifiziert werden. Die Entstehung dieser Pd-Agglomerationen erfolgt bei den Trocknungs- und Aktivierungsprozessen der imprägnierten Katalysatoren. Da die katalytische Aktivität nur für die äußere Partikeloberfläche besteht, kann somit ein großer Anteil des aufgebrachten Edelmetalls als inaktiv betrachtet werden. Die Darstellung einer chemischen Fixierung von Pd-Nanopartikeln wird in Abbildung 5(B) gezeigt. Dieses System verfügt über feinverteilte, Pd-Partikel mit einem Durchmesser von 6 nm (roter Pfeil). Die Reduktion der Partikelgröße vergrößert die spezifische Oberfläche und trägt somit zur Zunahme der katalytischen Aktivität bei [9].

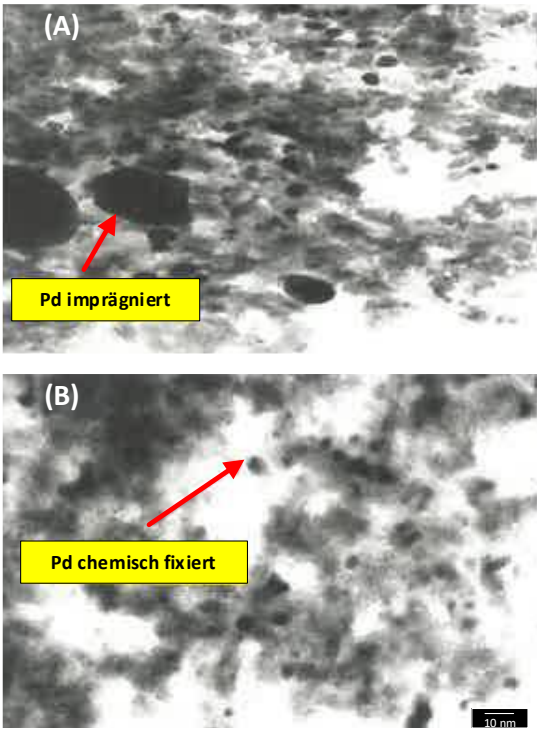


Abbildung 5: Aufnahmen der Transmissionselektronenmikroskopie von Pd aus Al_2O_3 eines Washcoats, (A) Pd-Aufbringung durch Imprägnierung mit Metallsalzlösung, (B) Fixierung von Pd-Nanopartikeln auf Al_2O_3 [10].

Die Auswirkung einer gezielten Nanostrukturierung ermöglicht für das Beispiel des TWC auch eine Verbesserung der katalytischen Performance. Dies wird anhand von Abbildung 6 verdeutlicht. Es werden zwei Pd/Al_2O_3-Katalysatorsysteme hinsichtlich ihrer Anspringtemperaturen untersucht. Dies ist die minimale Betriebstemperatur eines Katalysators für eine 50%ige Konversion eines Schadstoffes (T_{50}). Es werden Katalysatoren aus unterschiedlichen Herstellverfahren verglichen. Ein Katalysator wurde

durch Imprägnieren mit einer Metallsalzlösung erzeugt. Ein Vergleichskatalysator wurde durch Fixierung von Pd-Nanopartikeln auf Al_2O_3 hergestellt. Beide Systeme verfügen über den gleichen Edelmetallgehalt und wurden vor der Testung für 16 h bei 1000 °C gealtert. Das Katalysatorsystem der Imprägnierung, vergleichbar mit Abbildung 5 (A), zeigt für alle Schadstoffe höhere T_{50}-Werte (Abbildung 6). Der Einsatz der Nanopartikel ermöglicht eine sichtlich effektivere Konversion der Schadstoffe HC, CO und NO bei geringeren Temperaturen. Gleichzeitig kann eine Veränderung der Temperaturabfolge der T_{50}-Werte für die Schadstoffe identifiziert werden. Dies indiziert nicht nur eine allgemeine Erhöhung der katalytischen Aktivität, sondern auch eine Veränderung der individuellen Aktivitäten der Schadstoffumsetzungen durch die katalytischen Nanomaterialien.

Das aufgezeigte Beispiel der Abgaskatalyse umreißt das Potential von Nanomaterialien in der Katalysatorherstellung. Es können hochaktive Katalysatoren mit einem effizienten Einsatz kostenintensiver Materialien hergestellt werden. Durch die veränderte Aktivität können Prozesse in komplett neuen Betriebsfenstern realisiert werden oder sogar die Aktivität einzelner Reaktionen beeinflusst werden. Beides ermöglicht die Optimierung katalytischer Verfahren.

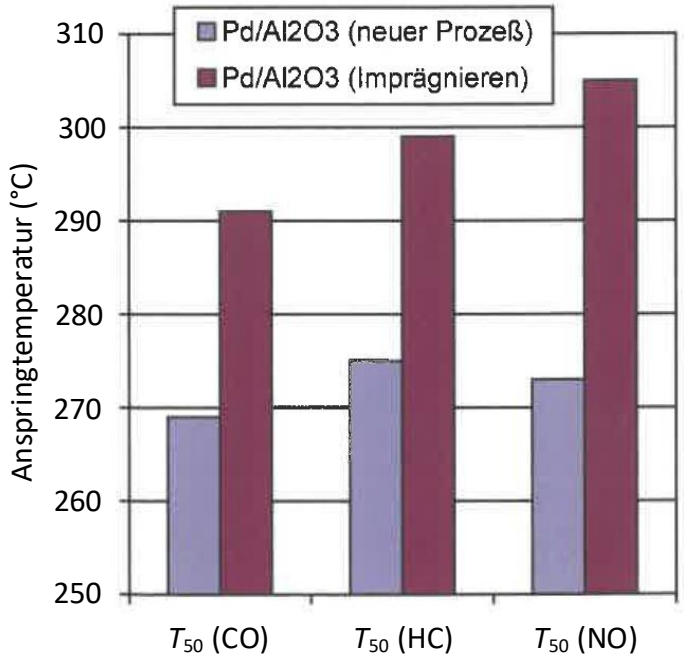


Abbildung 6: Anspringtemperatur (T_{50}) für motorische Emissionen von zwei Katalysatoren mit gleichem Edelmetallgehalt nach einer Ofenalterung bei 1000°C nach 16 h [10].

Aktuelle Forschungsthemen und Entwicklungsfelder

Technische Nanokatalysatoren werden für die Anwendung im Bereich der Umweltkatalyse (z.B. Abgasnachbehandlung) und der Prozesskatalyse zur Herstellung chemischer Produkte entwickelt. Für zahlreiche Anwendungen befindet sich der Einsatz von technischen Nanokatalysatoren dabei noch im Stadium von Forschung und Entwicklung. Einige dieser potentiellen Anwendungen werden nachfolgen skizziert.

Der Einsatz von nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien für Elektroden in Li-Ionen-Batterien [11] und Brennstoffzellen [12] basiert auf der Interaktion der materialspezifischen Elektronenkonfigurationen mit den vorliegenden nanoskaligen Abmessungen. Dies gilt im

Speziellen für CNTs, welche als Elektrokatalysatoren eingesetzt werden. Darüber hinaus weisen entsprechende Elektrodenmaterialien sehr gute Adsorptionseigenschaften (z.B. für Wasserstoff [13]) auf und sind daher besonders für dessen katalytische Konversion geeignet.

Der Einsatz von Biodiesel zur Substitution von fossilen Energieträgern ist in zahlreichen Ländern als THG-neutrale Mobilitätsoption etabliert [14]. Eine typische Herstellungsstrategie besteht in der Umesterung von pflanzlichen Triglyceriden durch kurzkettige Alkohole. Wenn hohe Fettsäureanteile vorliegen, wird die chemische Konversion durch Nebenreaktionen negativ beeinflusst. In einer Untersuchung von Wen et al. zeigten die Autoren, dass der Einsatz nanostrukturierter KF/CaO diese Limitierung aufheben kann und Biodiesel-Ausbeuten von 96 % trotz hoher Säureanteile ermöglicht [15].

Ein wichtiges Feld für die nanobasierte Materialforschung ist der der Bereich der Brennstoffzellenforschung. Dies trifft besonders auf die Optimierung von Elektroden durch die Einführung von nanostrukturierten Systemen zu. Kim und Popov [16] zeigten am Beispiel einer Brennstoffzelle mit Protonenaustauschmembran (PEM) eine Verbesserung der Oxidationsaktivität von H_2 und O_2. Interessanterweise verfügte die durch Elektropuls-Ablagerung von Pt-Nanopartikeln hergestellte Elektrode bei ähnlicher Performance über 38 % weniger Edelmetallbeladung als ein kommerzielles Referenzsystem. Kadirgan et al. [17] zeigten, dass Nanopartikel aus einer Pt-Pd-Legierung eine 2- bis 3-fache Erhöhung der katalytischen Aktivität von Methanol- und Ethanolbrennstoffzellen bewirken können. Dieses Phänomen besteht aufgrund der elektronischen Interaktion von Pt und Pd. Dabei wird die Bindung des Intermediates CO an Pt geschwächt, welche sonst zu einer Vergiftung der Pt-Elektrode führt.

Ein weiteres Einsatzgebiet befindet sich im Bereich der Abwasserbehandlung. Hierbei stellen halogenierte organische Verbindungen (HOC) eine besondere Herausforderung dar. Diese treten oft als kleiner Anteil belasteter Abwässer auf, wodurch der Einsatz von Adsorptionstechniken aufgrund des Gesamtstroms von Abwasser und Verunreinigungen nicht ökonomisch ist [18]. Gleiches gilt für die Anwendung einer thermischen Behandlung. Ein biologischer Schadstoffabbau wäre daher anzustreben, kann aufgrund der bioziden Wirkung der HOC jedoch nicht appliziert werden. Der Einsatz von Pd-basierten Nanokatalysatoren zum gezielten Abbau der HOC durch Reduzierung mit H_2 oder anderen H-Donatoren liefert daher einen alternativen Lösungsansatz. Mc Nab et al. [19] demonstrierten dieses Konzept anhand der Konversion von Trichlorethen zu Ethan in einem katalytischen Festbett. Eine Strategie zur praktischen Umsetzung des Reaktionskonzepts besteht im Einsatz von magnetischen Trägermaterialien. Magnetit-Partikel eignen sich hierbei als Träger für Pd und sind stabil unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen. Die Abtrennung der katalytischen Nanopartikel kann dann durch den Einsatz von Magnetabscheidern erfolgen [18].

Die CO_2-Reformierung von Methan nach Gleichung 4 kann als interessante Technik zur Darstellung von Synthesegas aufgefasst werden. Der direkte Einsatz von CO_2 ermöglicht hierbei eine Etablierung von nachhaltigen Verfahrenskonzepten.

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\,CO + 2\,H_2 \quad (4)$$

Für die katalytische Umsetzung dieser Reaktion erscheinen Ni-Katalysatoren aus chemischer und ökonomischer Sicht geeignet. Die technische Umsetzung wird jedoch durch Sintervorgänge und Koksablagerungen auf dem Ni erschwert. Sehested [20] zeigt, dass der thermische Sintervorgang des Nickels durch eine gezielte Nanostrukturierung verhindert werden kann. Dabei wird Ni auf ZrO_2-Nanopartikeln abgeschieden, welches die Herstellung einer hohen thermischen Stabilität bewirkt. Eine ähnliche Beobachtung konnten Roh et al. [21] für nanoskaliges Ni-Ce-ZrO_2 verzeichnen. Dabei konnte auch eine unmittelbare Wechselwirkung zwischen der katalytischen Aktivität und der Ni-Kristallitgröße identifiziert werden. Eine nachfolgende Strategie zur Reduzierung von Koksablagerung wurde von Koo et al. [22] demonstriert. Hierbei erfolgt die Einführung von MgO als Promotor eines Ni/MgO-Al_2O_3-Systems für kombiniertes Dampf- und CO_2-Reforming von Methan (CSCRM). Die entstandenen Ni-Kristallite entwickelten starke Metall-Träger-Wechselwirkungen und zeigten sowohl gegenüber der thermischen Sinterung als auch für die Ablagerung von Koks eine hohe Resistenz.

Die zuvor aufgeführten Beispiele sind aktuelle Forschungsthemen des akademischen Bereichs. Da kommerzielle Entwicklungen oft durch Patentierungen begleitet werden, fertigten Olveira et al. [23] eine Patentrecherche zum Einsatz von Nanokatalysatoren an. Die Autoren untersuchten hierbei mehr als 475 US-Patente und kategorisierten diese thematisch für den Anmeldezeitraum von 2003 bis 2011. Hierdurch können bestehende Entwicklungsfelder identifiziert und aufgezeigt werden. Eine graphische Darstellung der Untersuchungsergebnisse wird in Abbildung 7 aufgeführt.

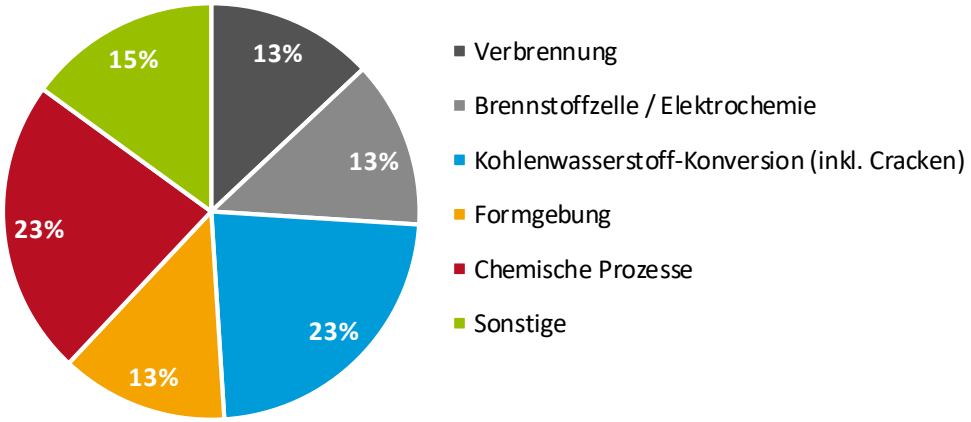


Abbildung 7: Patentanalyse von Olveira et al. [23], nach Themen sortiert.

Dem Themenbereich der Verbrennung konnten 13 % der vorgefundenen Patente zugeordnet werden. Dieser schließt die katalytische Verbrennung und die Abgasreinigung von Verbrennungsprozessen ein. Ein analoges Patentaufkommen kann für die Bereiche der Brennstoffzelle und der Elektrochemie verzeichnet werden. Dabei werden die elektrochemischen Umsetzungen durch die Einbringung von nanostrukturierten Katalysatoren verbessert. Die dabei auftretende Absenkung von Überspannungen realisiert dann wichtige Effizienzsteigerungen, welche eine besondere Bedeutung für Brennstoffzellen-Anwendungen besitzen. 23 % der untersuchten Patente können der Konversion von Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden. Dazu zählen Applikationen zum Upgrading von Kohlenwasserstoffen, dem Fluidic Catalytic Cracking (FCC) oder der katalytischen Selektivitätssteuerung von Prozessen. Dem Bereich der Formgebung ordnen

Olveira et al.13 % der vorgefundenen Patente zu. Dabei handelt es sich um Anwendungen, bei welchen Nanomaterialien gezielt zur nanoskaligen Formgebung katalytischer Systeme genutzt werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das Patent der Honda Motor Co. Ltd. [24], welches die Darstellung von CNTs auf zuvor fixierten Metallnanopartikeln beschreibt. Der Anteil von relevanten Patenten, welche chemische Prozesse ohne die Konversion von Kohlenwasserstoffen betreffen liegt bei 23 %. Dabei werden vorrangig Syntheseverfahren der anorganischen Chemie zur Herstellung von Keramiken, Siliziumverbindungen oder Metalloxiden betrachtet. In einer abschließenden Kategorie sind 15 % der vorgefundenen Patente zusammengefasst, welche nicht den zuvor genannten Kategorien zugeordnet werden konnten.

Die Aufführung der Forschungsthemen und der Entwicklungsfelder zeigt, dass der Einsatz von Nanokatalysatoren über ein breites Spektrum von Anwendungsmöglichkeiten verfügt. Die daraus resultierenden Applikationen könnten sich durch die Variation von Material und Herstellungstechniken noch zahlreicher gestalten. Hierdurch kann ein beachtliches Diffusionspotential für verschiedene Branchen abgeleitet werden. Weitere Themen im Bereich der Forschung und Entwicklung können einschlägigen Übersichtsartikeln entnommen werden [25–27].

3. Marktkontexturierung

Katalysatoren sind ein Segment des Chemikalienmarkts. Dabei werden sie als eigenständige Produktkategorie geführt oder den Spezialchemikalien zugeordnet. Die genaue Größe des weltweiten Katalysatormarkts kann nur schwierig abgeschätzt werden. Dies liegt an der etablierten business-to-business-Charakteristik (B2B) des Markts und an Überschneidungen von Katalysatoren, Spezial- und Basischemikalien hinsichtlich ihrer Verwendung. Bestehende Schätzungen ergeben weltweite Volumina von 29.0 Mrd.$ (2010, [28]), 13.0 Mrd.$ (2011, [29]), 33.5 Mrd.$ (2014, [30]), 28.6 Mrd.$ (2014, [31]) und 24.2 Mrd.$ (2017, [32]). Unabhängig von der genauen Größe des weltweiten Katalysatormarktes, kann dessen Volumen gegenüber dem weltweiten Chemikalienmarkt von 3347 Mrd.$ (2018, [33]) als verhältnismäßig klein (< 1 %) angesehen werden.

Bemerkenswert ist daher die Rolle der heterogenen Katalyse, welche in etwa 90 % der chemischen Herstellungsprozesse verwendet wird und damit signifikant zur chemischen Produktion beiträgt. Hierdurch werden rund 35 % des weltweiten Bruttoinlandsproduktes beeinflusst. [34]

Die Herstellung von Katalysatoren gilt für die meisten Unternehmen als kritisches Knowhow. Details zur Herstellung, wie der Einsatz von Nanomaterialien, wird daher nur in seltenen Fällen offen Kommuniziert. Weiterhin ist der Einsatz von Analysebeschränkungen (engl. „Non-Analysis Agreement“) etabliert. Kunden verpflichten sich dabei, die gekauften Katalysatoren nicht selbst oder durch Dritte hinsichtlich ihrer Struktur und Funktion untersuchen zu lassen. Einige Hersteller nutzen diese recht konservative Markthaltung jedoch, um mit gezielter Bewerbung ihrer nano-basierten Produkte eine besondere Wahrnehmung herzustellen. Die gegenwärtige Marktgröße für Nanokatalysatoren wird auf

6 Mrd.$ (2018, [35]) abgeschätzt. Ausgewählte Beispiele für technische Nanokatalysatoren werden nachfolgend vorgestellt.

Mit der NanoSelect™-Technologie etabliert BASF eine Produktfamilie von nanostrukturierten Pt- oder Pd-Katalysatoren, welche auf unterschiedlichen Trägermaterialien fixiert werden können. Die Katalysatoren sollen für selektive Hydrierungen eingesetzt werden und die etablierten Lindlar-Katalysatoren (Pd/Pb auf $CaCO_3$) ersetzen. Diese Substitution würde neben einer Aktivitäts- und Selektivitätssteigerung auch eine Vermeidung des Pb-Einsatzes ermöglichen. Das Potential dieser Katalyse demonstrieren Witte et al. [36] anhand einer selektiven Hydrierung unterschiedlicher Alkine. Für 3-Hexyn-1-ol wird die Selektivität eines Lindlar-Vergleichskatalysators bei deutlich gesteigerter Aktivität realisiert. Wird das Substrat 3-Phenyl-2-propyne gewählt, erfolgt eine deutliche Steigerung der Olefinausbeute für den NanoSelect-Katalysator. Dies lässt den Einsatz des Katalysatorsystems auch für die Hydrierung von sterisch anspruchsvollen Substraten attraktiv erscheinen. Witte et al. [36] zeigen dies anhand der Hydrierung unterschiedlicher Nitro-Arene. Die zusätzliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die hohe katalytische Aktivität stellt einen besonderen Vorteil für die Batch-Produktion entsprechender Spezialchemikalien dar.

Haldor Topsoe entwickelte mit dem FENCE-System eine Plattformtechnologie zur Darstellung von hochaktiven nanostrukturierten Katalysatoren. Diese zeichnen sich durch eine hohe Stabilität und Katalysatorstandzeit aus. Die gesteigerte Performance wird mittels der Separation von katalytisch aktiven Metallnanopartikeln auf der Katalysatoroberfläche durch oxydische Barrieren realisiert. Hierdurch werden Sintereffekte der Nanopartikel verhindert. Der Einsatz eines entsprechenden MK-151-FENCE-Katalysators in einer Chemancol (Jubail, ARE) Methanolanlage erhöhte die Produktivität um 6 %, gegenüber einem zuvor eingesetzten MK-121-Katalysator. Der Katalysator zeigte selbst nach 18 Monaten noch eine Start-of-Operation-Charakteristik und ermöglichte damit eine deutliche Erhöhung der Katalysatorstandzeit. [37]

Im Rahmen einer Kooperation entwickelten der Chemiekonzern Casale (Lugano, CH) und der Spezialist für Nanomaterialien Quantum Sphere (Santa Ana, USA) einen neuartigen Katalysator für die Ammoniaksynthese. Hierbei bewirkt der Einsatz von Eisennanopartikeln die Möglichkeit einer Produktivitätssteigerung von 10 bis 15 % ohne prozesstechnische Anpassungen. Die entwickelte FeNIX Technologie wird derzeit durch Quantum Sphere weiterentwickelt und für die Kommerzialisierung in weiteren Anwendungsgebieten vorbereitet. [38]

Neben den Anbietern von technischen Nanokatalysatoren müssen bei der Marktkontexturierung auch Unternehmen berücksichtigt werden, welche katalytisch-aktive Nanomaterialien herstellen. Diese Unternehmen sind Spezialisten für Nanokompositen (z.B. Quantum Sphere [35], Particular [39], Nyacol [40], Nano-X [41], Alroko [42]) oder selbst Katalysatorhersteller (z.B. Grace [43], Johnson Matthey [44]).

Aufgrund der identifizierten Marktakteure und deren internationaler Verbreitung kann der Markt für Katalysatoren, technische Nanokatalysatoren und katalytische Nanomaterialien als internationales Polypol betrachtet werden.

4. Energietechnische und Energiewirtschaftliche Bewertung

Für die Entwicklung der Energieeffizienzpotentiale von Katalysatoren mit Nanokompositen erfolgt zunächst die Festlegung der betrachteten Effizienzmechanismen. Beim Einsatz eines Katalysators mit wertvollen Aktivmaterialien würden sich demnach drei Möglichkeiten der Effizienzsteigerung ergeben. Diese bestehen in der Herstellung, dem Einsatz und dem Recycling des Katalysators. Während spezifische Effizienzsteigerungen für jeden der aufgezeigten Schritte möglich sind, besitzt nur der katalytische Einsatz eine signifikante energietechnische Relevanz. Als Indikator hierfür können die Massenströme von Katalysatoren und ihren chemischen Produkten herangezogen werden. Für 2018 steht ein weltweiter Raffineriekatalysatoreinsatz von 0.831 Mt einer Erdölverarbeitung von 4662.1 Mt [45] gegenüber. Die energetischen Potenziale der Katalysatorherstellung können daher als nachrangig gegenüber den katalysierten Stoffumwandlungen betrachtet werden.

Der energetische Einfluss eines Katalysators muss dabei im Kontext des Gesamtprozesses betrachtet werden. Diese technische Charakteristik wird in Abbildung 8 skizziert. Dabei erfolgt die Darstellung eines stark vereinfachten Herstellungsprozesses eines Produktes *B* aus einem Reaktanten *A*. Dabei wird *A* mit dem Feedstrom (F) in den Prozess eingeführt und mit einem Rücklaufstrom (R) vereinigt. Der hergestellte Reaktorfeed (R-F) wird in den Reaktor R01 eingeführt und dort zur Komponente *B* umgesetzt. Das resultierende Reaktorprodukt (R-P) wird in den Trennapparat Sep01 eingespeist, welcher eine Trennung der Komponenten *A* und *B* bewirkt. Das Produkt *B* wird im Produktstrom (P) aus dem Prozess geleitet und nicht-verbrauchtes *A* mit dem Rückführstrom (R) zurückgeführt. Die Herstellung von internen Stoffkreisläufen ist für viele Verfahren der Basischemie gängige Praxis, da eine Generierung von großen Abfallströmen weder ökologisch noch ökonomisch vertretbar wäre. Wichtig ist hierbei, dass der signifikante Energiebedarf des Verfahrens nicht beim Reaktor selbst, sondern bei den Apparaten innerhalb des Stoffkreislaufes anfällt. Dies trifft speziell dann zu, wenn es sich hierbei um thermische Trennapparate (z.B. Rektifikationen) handelt. Der Energiebedarf der Produktion steigt dann proportional mit der Größe der Kreislaufströme. Für Rektifikationen besteht hierbei durch die interne Verdampfung und Kondensation der Arbeitsstoffe nur eine begrenzte Möglichkeit zur Wärmeintegration. Der Einfluss der katalytischen Performance kann sich für das dargestellte Beispiel auf den Umsatz (X_{R01}) der Komponente *A* zu *B* beim Passieren des Reaktors auswirken. Die hierdurch veränderte Massenbilanz bewirkt eine Modifikation des Prozesskreislaufstroms und damit des Energiebedarfs. Der resultierende Einfluss für das vereinfachte Verfahren in Abbildung 8 (A) wird in Abbildung 8 (B) dargestellt. Die berechnete Kurve zeigt, dass für kleine X_{R01}-Werte hohe Verhältnisse der Massenströme $Q_{(R-P)}$ zu $Q_{(P)}$ vorliegen. Das Verhältnis $Q_{(R-P)}/Q_{(P)}$ nimmt bei Umsatzzunahme ab und zeigt für $X_{R01} > 0.6$ ein asymptotisches Verhalten zum Grenzwert 1, welcher bei $X_{R01} = 1$ vorliegt.

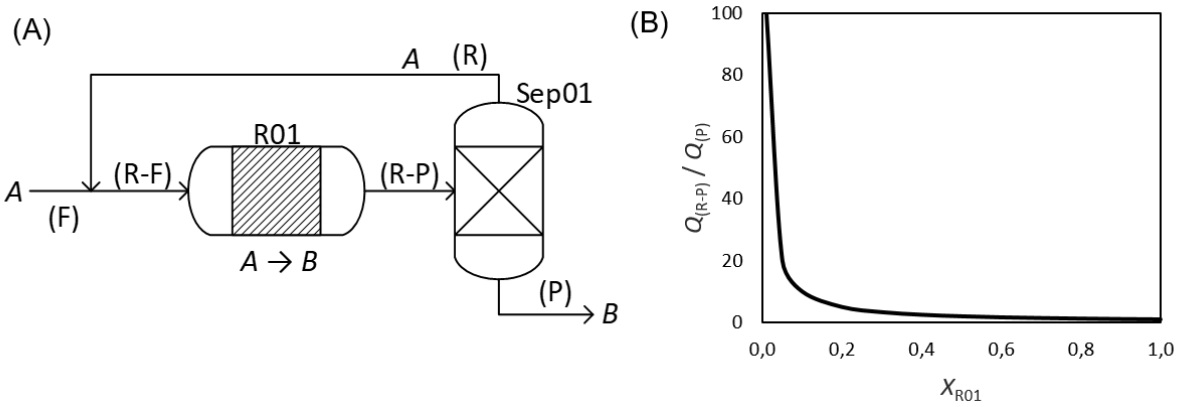


Abbildung 8: Skizzierung der Effizienzpotentiale eines chemischen Produktionsprozesses durch (A) vereinfachte Darstellung eines chemischen Produktionsprozesses des Produkts *B* aus *A*, (B) Verhältnis des Reaktorprodukts im Stoffkreislauf $Q_{(R-P)}$ zum Produktstrom $Q_{(P)}$ in Abhängigkeit vom Reaktorumsatz X_{R01}.

Für reale Verfahren gestalten sich entsprechende Betrachtungen deutlich komplexer, da Nebenreaktionen, Dampf-Flüssig-Gleichgewichte oder Azeotrope die Performance der einzelnen Prozessstufen beeinflussen. Gleichzeitig muss die Konditionierung und Förderung der Stoffströme durch Pumpen, Verdichter und Wärmeübertrager realisiert werden. Der grundsätzliche Wirkmechanismus der katalytischen Aktivität und Selektivität bleibt jedoch bestehen.

Die durchgeführte Abschätzung des betreffenden Potentials basiert auf dem Energiebedarf von Rektifikationen, da für diese verfahrenstechnische Operation ein besonderer Einfluss vermutet wird. Für Deutschland existieren hierbei keine expliziten Abschätzungen zum Gesamtenergieaufkommen von Rektifikationen. Humphrey und Fair ermittelten, dass in Raffinerien und Chemieanlagen der USA des Gesamtenergieeinsatzes 28 % für Destillationen und Rektifikationen aufgewendet werden [46]. Für den kumulierten Endenergieverbrauch der chemischen und pharmazeutischen Industrie (WZ20 und WZ21) von 654 PJ/a (Strom und Brennstoffe, Stand: 2018) würde sich hieraus ein Energiebedarf von 183 PJ/a für Deutschland ableiten [47].

Die Abschätzung des Energieaufwands für Rektifikationen wird durch die Anwendungsbilanzen für die Sektoren Industrie und GHD überprüft. Die graphische Darstellung der Spezifizierung dieses Energieverbrauchs erfolgt in Abbildung 9. Dabei wird der Energieverbrauch der Industrie von 2651 PJ/a (Stand: 2018) als Ausgangspunkt genutzt. Dabei entfallen 69,8 % der konsumierten Energie auf Energieträger und 21,2% auf Strom. Für die Wirtschaftszweige WZ20 und WZ21 werden dabei 25,3% ausgewiesen. Davon sind 95,9 % für die Erzeugung von Prozesswärme vorgesehen. [47]

Die abgeschätzte Rektifikationsenergie entspricht damit 41 % der aufgewendeten Prozesswärme in der chemischen Industrie und wäre durch die vorliegenden Energieflüsse darstellbar. Gegenüber dem Gesamtenergieverbrauch von 8963 PJ/a (Stand: 2018 [48]) stellt dies einen Anteil von 2,0 % dar. Verglichen mit dem Anteil des Gesamtenergieverbrauchs der USA von 7,1 bis 8,6 % für Destillation und Rektifikation nach

Sholl und Lively [49] erscheint dieser Wert als konservative Abschätzung. Gleiches gilt für die Abschätzung des anteiligen weltweiten Energieverbrauchs von 10-15 % für thermische Trennverfahren [49].

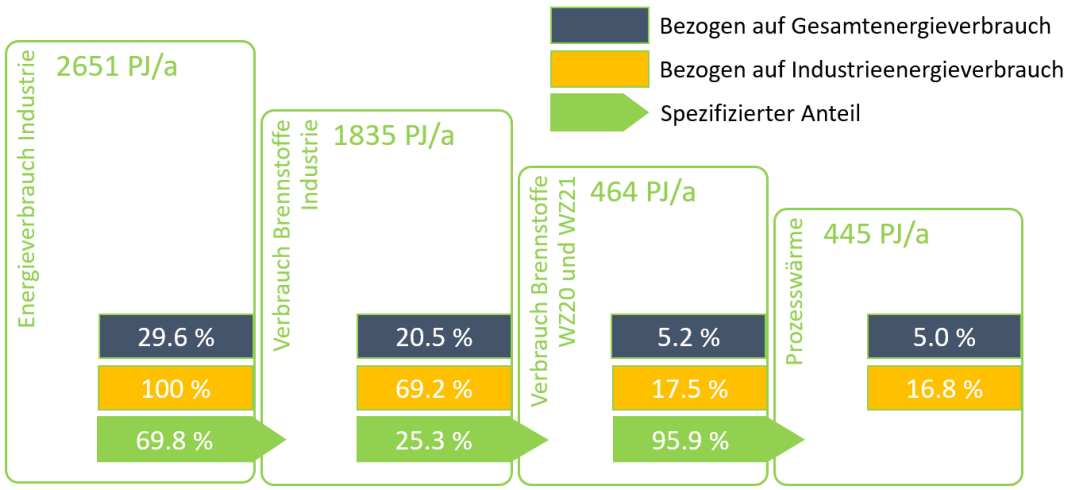


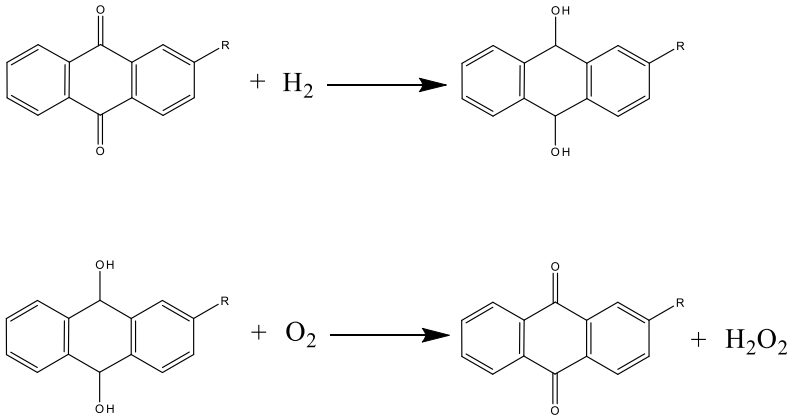
Abbildung 9: Spezifizierung des Prozesswärmebedarfs der chemischen Industrie (WZ20 und WZ21) im Kontext des Gesamtenergieverbrauchs von Deutschland und der deutschen Industrie [47, 48].

Das Potenzial der möglichen Energieeinsparung durch den Einsatz von technischen Nanokatalysatoren muss durch eine Fallunterscheidung ermittelt werden. Diese kann anhand der Teil-Abbildung 8 (B) verdeutlicht werden. In der chemischen Verfahrenstechnik haben sich aufgrund der chemischen und physikalischen Beschaffenheit von Reaktanten, Produkten und Hilfsstoffen historische Verfahren etabliert. Die angewandten Reaktionsführungen entsprechen dabei dem vorliegenden Stand der Technik für die Herstellung eines entsprechenden Produkts. Dies stellt jedoch oft nicht den thermodynamisch effizientesten Reaktionspfad dar. Diese optimalen Reaktionsführungen („*Dream Reactions*“) wären hinsichtlich ihrer chemischen Umsetzung optimal, zeigen jedoch nur eine sehr geringe Aktivität. Die technische Umsetzung erfolgt daher über indirekte Herstellverfahren. Wird die technische Umsetzung einer *Dream Reaction* durch neuartige katalytische Entwicklungen realisierbar, entwickelt sich daraus ein hohes Effizienzpotential. Entsprechend Teil-Abbildung 8 (B) wäre dies mit einer Umsatzzunahme von X_{R01} von 0.01 auf 0.10 vergleichbar. Das resultierende Kreislaufverhältnis von $Q_{(R-P)}$ zu $Q_{(P)}$ würde damit von 100 auf 10 absinken und eine ökonomisch und ökologisch vorteilhafte Prozessführung ermöglichen. Das tatsächliche Energieeffizienzpotential einer entsprechenden Entwicklung würde sich dann gegenüber dem etablierten indirekten Herstellverfahren ergeben.

Ein Beispiel hierfür stellt die Produktion von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) dar. Die weltweite Produktion dieser Chemikalie beträgt rund 2.2 Mt/a [50]. Sie wird als Bleich-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel eingesetzt. Darüber hinaus bestehen Anwendungen als Färbemittel, Synthesechemikalie oder der Behandlung von Abwässern. Die direkte Herstellung von H_2O_2 nach Reaktion (4) galt hierbei durch die fehlende Aktivität und Selektivität verfügbarer Katalysatorsysteme als nicht realisierbar.

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 \quad (4)$$

Die praktische Umsetzung der H_2O_2-Herstellung verläuft durch das indirekte Reaktionskonzept des Anthrachinon-Verfahrens. Hierfür wird zunächst die Hydrierung eines 2-Alkyl-Anthrachinons nach Reaktion (5) vorgenommen. Anschließend erfolgt eine Umsetzung des erzeugten 2-Alkyl-Anthrahydrochinons mit Sauerstoff zu H_2O_2 und dem initialen 2-Alkyl-Anthrachinon nach Reaktion (6). Das gebildete H_2O_2 kann mittels Wasser extraktiv aus dem Prozess entfernt werden. [51]



Aufgrund der sequentiellen Reaktions- und Trennschritte wird der organische Reaktionsträger im Anthrachinon-Verfahren in einem Kreislauf aus Hydrierung, Oxidation und Extraktion geführt. Hierbei müssen weitere Konditionierungsschritte zur Entgasung, Trocknung und Aufreinigung für den Reaktionsträger berücksichtigt werden. Eine besondere Herausforderung besteht in der aufwändigen Abtrennung des organischen Reaktionsträgers aus dem wässrigen H_2O_2-Extrakt. Trotzdem wird das Anthrachinon-Verfahren für mehr als 95 % der weltweiten H_2O_2-Produktion verwendet. [52]

Eine technologische Neuerung für die Herstellung von H_2O_2 wurde durch ein Joint-Venture der Degussa AG und der Headwaters Inc. initiiert [53]. Die Zielstellung des gemeinsamen Unternehmens war eine Verfahrensentwicklung für die Herstellung von H_2O_2 durch eine Direktsynthese aus H_2 und O_2. Die industrielle Umsetzung dieser Technik sollten ab 2007 in Produktionsanlagen für Propylenoxid integriert werden [53]. Investitionskosten der integrierten H_2O_2-Anlagen würden dadurch bis zu 50 % reduziert [54]. Die grundlegende technische Innovation für dieses Vorhaben basiert auf der NxCat-Technologie von Headwaters [55]. Die eingesetzten Katalysatoren sind Pd-Pt-Nanopartikel mit einer einheitlichen Größenverteilung von 4 nm auf Aktivkohleträgern [52, 56]. Diese Technologie wurde 2007 von der amerikanischen Umweltschutzbehörde (EPA) im Rahmen der *Presidential Green Chemistry Challenge* ausgezeichnet [57]. Die erste technische Demonstration einer H_2O_2-Direktsynthese erfolgte durch eine Pilotanlage des Joint-Ventures, welche ab 2005 am Degussa-Standort Hanau Wolfgang betrieben wurde [58].

Die bisher fehlende Realisierung von World-Scale Anlagen dieser Technologie beruht auf der guten Performance des konventionellen Antrachinon-Prozesses. Die verringerten

Investitionskosten konnten die Performance-Defizite der Direktsynthese bisher nicht ausgleichen. Aus ökonomischer Perspektive gestaltete sich damit weiterhin die Nutzung des Antrachinon-Verfahrens als vorteilhaft. Darüber hinaus wurden verstärkt Anstrengungen unternommen, um optimierte konventionelle H_2O_2-Prozesse direkt mit Folgeprozesse zu koppeln. Ein Beispiel hierfür stellt die 2009 in Betrieb genommene *Hydrogen-Peroxide-to-Propylene-Oxide* (HPPO)-Anlage von BASF und Dow Chemical in Antwerpen (Belgien) dar [59]. Durch die Integration eines optimierten Antrachinon-Verfahrens durch Solvay wurde das Abwasseraufkommen um 70-80 % und der Energiebedarf um 35 % abgesenkt [60]. Das hergestellte H_2O_2 wird dabei direkt mit Propylen zu Propylenoxid umgesetzt. Durch die Kopplung werden Transportwege vermieden und eine kombinierte Wärmeintegration beider Teilprozesse ermöglicht. Die Attraktivität der hochoptimierten konventionellen Herstellungsverfahren für H_2O_2 haben daher die Markteinführung der Direktsynthese aus H_2 und O_2 verzögert. [55]. Da jedoch weiterhin ein großes Forschungsinteresse an der Umsetzung einer entsprechenden Direktsynthese besteht, könnte eine langfristige Realisierung entsprechender Prozesse erwartet werden [56].

Das Beispiel der H_2O_2-Produktion zeigt, dass die Realisierung von Effizienzpotentialen mit nur bei dem Vorliegen ausreichender ökonomischer Anreize erfolgt. Dies trifft im speziellen zu, wenn Investitionen in neue verfahrenstechnische Anlagen durchgeführt werden müssen. Durch die skizzierten Anforderungen schätzen wir, dass 1 % des bestehenden Optimierungspotentials innerhalb von 10 Jahren durch neue Verfahrensführungen eingespart werden können. Diese Energieeinsparungen werden dabei voraussichtlich bei Verfahren mit einem deutlich höheren individuellen Effizienzgewinn realisiert und sind mit ökonomischen Vorteilen verbunden.

Neben der Realisierung neuartiger Verfahrensführungen können nanostrukturierte Katalysatorkomponenten einer inkrementellen Entwicklung unterliegen. Eine Verbesserung würde entsprechend Abbildung 8 (B) dem Beispiel einer Umsatzzunahme von $X_A = 0.6$ auf $X_A = 0.8$ entsprechen. Das Kreislaufverhältnis würde sich dabei von 1.67 auf 1.25 um 25 % reduzieren. Dies erscheint gegenüber der aufgezeigten Verminderung bei der Erschließung neuer Prozesspfade sehr gering. Bedenkt man jedoch, dass die Produktion einiger Basischemikalien sehr energieintensiv ist, können bereits Effizienzsteigerungen von 1 bis 2 % signifikante Energieeinsparungen bewirken. Ein Beispiel hierfür stellt Ammoniak mit einem Energiebedarf von 39.16 PJ/a (Deutschland, 2007 [61]) dar. Eine entsprechende Reduzierung von 2 % würde hierbei 0.78 PJ/a entsprechen. Bei einem Pro-Kopf-Verbrauch von 158 GJ/a [62] würde dies dem Jährlichen Energiebedarf von ca. 5000 Bürgern entsprechen.

Die inkrementelle Katalysatoroptimierung unterliegt hierbei Entwicklungszyklen. Dies kann anhand der Methanol-Katalysatoren von Haldor Topsoe aufgezeigt werden. Die erste Generation dieser Katalysatoren wurde 1986 mit dem MK-101 in den Markt eingeführt. Der im Jahr 2000 nachfolgende MK-121 zeichnete sich durch eine stabile und hochdisperse Kupferverteilung mit ausgeprägter Aktivität aus [63]. Die bereits vorgestellte Verbesserung des MK-121 durch die Sinterbarrieren des MK-151 *FENCE* wurden 2009 eingeführt. [64]. Jüngst stellte Haldor Topsoe mit dem MK-181 die neueste Generation seiner Katalysatoren vor [65]. Das Konzept wird schematisch in Abbildung 10 skizziert. Hierbei werden im

Rahmen der „Promotion by Inter-Metallic-Engineering“ (PRIME) - Technik gezielt Zinkoxid-Nanopartikel auf Kupfer-Nanopartikeln abgeschieden. Als Trägermaterial dient Al_2O_3. Im Rahmen einer Vorbehandlung oder eines katalytischen Einsatzes unter reduktiven Bedingungen erfolgt eine partielle Reduktion von ZnO. Das resultierende Zn bildet mit Cu eine Legierung im Bereich der Kontaktstellen der Nanopartikel. Diese Legierungen wurden als hochaktive katalytische Zentren identifiziert [66]. Mittels dieser strukturellen Optimierung konnte der MK-181 eine 3 %ige Erhöhung der Performance gegenüber dem MK-151 *FENCE* bewirken. Dies wird durch eine Reduzierung des Reaktordrucks und des Kreislaufverhältnisses bei erhöhter Produktivität ermöglicht.

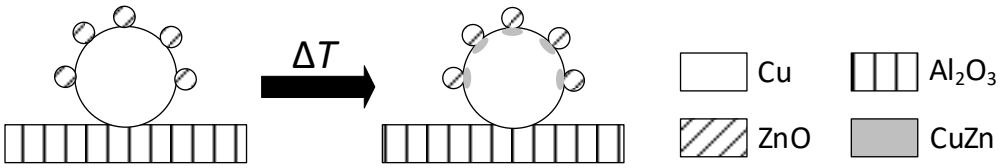


Abbildung 10: Darstellung des katalytischen Konzeptes der Haldor Topsoe *PRIME*-Technologie, nach [65].

Das aufgezeigte Beispiel zeigt, dass inkrementelle Optimierungen von industriellen Katalysatoren im Bereich von 10 bis 15 Jahren in der chemischen Verfahrenstechnik üblich sind. Effizienzsteigerungen von 2 bis 5 % können dabei als realistisch angesehen werden. Kleinere Optimierungen erscheinen hinsichtlich des Risikos, welches der Einsatz eines neuen Prozesskatalysators für den Betreiber birgt nicht ausreichend attraktiv. Höhere Optimierungspotenziale sind wünschenswert, können jedoch nur in seltenen Fällen aufgrund der chemischen und technischen Prozessanforderungen realisiert werden. Durch die generationenweise Entwicklung neuer Katalysatoren muss für die Abschätzung des Energieeffizienzpotentials des Einsatzes nanostrukturierter Katalysatorkomponenten ein zeitlicher Betrachtungshorizont definiert werden. Wird die Dauer eines Entwicklungszyklus von 10 Jahren angesetzt, ergeben sich hierdurch 2 bis 5 % Optimierungspotential durch inkrementelle Katalysatoroptimierung. Da ein zusätzliches Potential von 1 % durch die Realisierung neuer Verfahrensführungen besteht, beträgt das kumulierte Gesamtpotential 2 bis 6 %. Für einen Energieeinsatz von 183 PJ/a ergibt sich demnach eine Optimierungspotenzial von 3,7 bis 11,0 PJ/a innerhalb eines Entwicklungszyklus von 10 Jahren ermöglichen.

5. Technologiezyklusanalyse

Der Einsatz von Nanomaterialien für die Herstellung von heterogenen Katalysatoren wird durch eine Publikations- und Patentanalyse hinsichtlich seiner Position im Technologiezyklus betrachtet.

Die angewandten Analyseparameter werden in Tabelle 1 aufgeführt. Die Erhebung der Datensätze für die Patent- und Publikationsanalyse wurde für den Zeitraum von 2000 bis 2020 erhoben. Es wurden dabei die Terme „Nanocatalyst“, „Nanostructured Catalyst“, „Nanocomposite Catalyst“ oder „Catalytic Nanostructure“ als Suchkriterien verwendet. Ein Für den Zeitraum von 2016 bis 2018 wurde eine detaillierte Analyse durchgeführt. Hierdurch

können nationale Forschungsaktivitäten und die Sicherung von geistigem Eigentum durch Unternehmen aufgezeigt werden. Anschließend erfolgt die Positionsbestimmung der technischen Nanokatalyse im Technologiezyklus-Modell.

Tabelle 1: Parameter der Publikations- und Patentrecherche zu nanoskaligen Katalysatorkompositen.

Untersuchung	Zeitraum	Suchkriterien
Publikationsanalyse	2000 – 2019	Nanocatalyst / Nanostructured Catalyst / Nanocomposite Catalyst / Catalytic Nanostructure
Patentanalyse	2000 – 2018	Nanocatalyst / Nanostructured Catalyst / Nanocomposite Catalyst / Catalytic Nanostructure
Detaillierte Patentanalyse	2016 – 2018	Nanocatalyst / Nanostructured Catalyst / Nanocomposite Catalyst / Catalytic Nanostructure

Abbildung 11 visualisiert die Anzahl der wissenschaftlichen Publikationen der Jahre 2000 bis 2019. Die Datenerhebung erfolgte durch eine Recherche in der Literaturdatenbank Scifinder (https://scifinder.cas.org). Für die in Tabelle 1 aufgeführten Suchkriterien wurden 55213 Treffer verzeichnet. Diese wurden anschließend hinsichtlich der jährlichen Anzahl von Artikeln in Fachzeitschriften, Übersichtsartikeln (Reviews) und Positionspapieren analysiert. Die resultierende Anzahl jährlicher Publikationen wird in Abbildung 11 aufgetragen. Weiterhin wird der Anteil vielzitierter Beiträge aufgeführt. Dazu zählen sämtliche Publikationen, welche über mehr als 10 Zitationen in nachfolgender Fachliteratur verfügen.

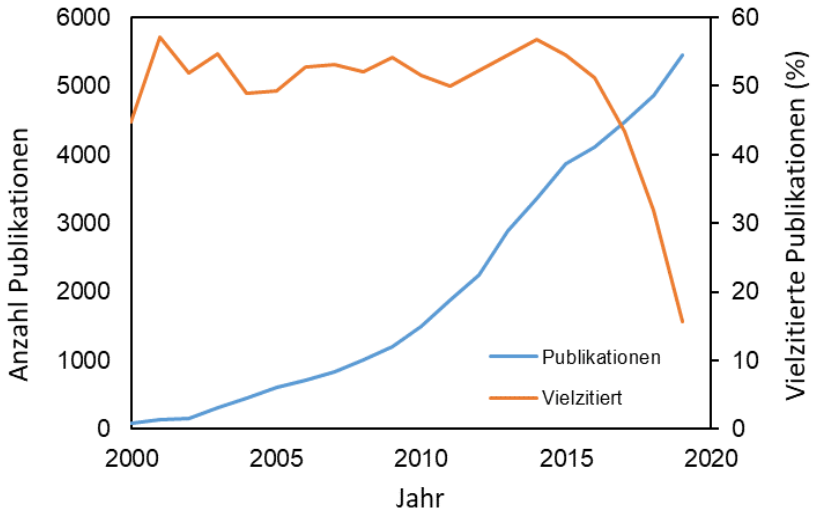


Abbildung 11: Auftragung der Publikationsanzahl zum Einsatz von nanostrukturierten Katalysatorkompositen, Darstellung des Anteils vielzitierter Publikationen mit jeweils mehr als 10 Zitationen in der wissenschaftlichen Fachliteratur.

Entsprechend Abbildung 11 erfolgt seit dem Jahr 2000 eine starke Zunahme der wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Die Steigerung erfolgt bis 2012 exponentiell und geht anschließend in einen linearen Trend über. Trotzdem besteht weiterhin eine signifikante Zunahme der wissenschaftlichen Publikationen. Circa 50 bis 60 % der Publikationen von 2000 bis 2016 können als „vielzitiert" angesehen werden und verfügen über mehr als 10 Zitationen in der wissenschaftlichen Fachliteratur. Die jüngeren Forschungsbeiträge zeigen hierbei einen geringeren Anteil von vielzitierten Beiträgen auf. Für 2019 trifft dies nur auf 15.6 % der Beiträge zu. Diese Beobachtung kann mit der zeitlichen Abfolge von Publikationen begründet werden und erscheint daher nicht außergewöhnlich. Der Anteil der vielzitierten Publikationen des Jahres 2016 (51.2 %) weist darauf hin, dass die Erreichung des durchschnittlichen Zitationsniveaus ca. 3 - 4 Jahre betragen sollte. Neben einem hohen Publikationsoutput indizieren die wissenschaftlichen Veröffentlichungen damit auch eine aktive Wahrnehmung neuer Beiträge. Es erscheint daher ein hohes Interesse an den Ergebnissen der Forschungstätigkeit innerhalb des Wissenschaftssystems zu bestehen. Die Verwendung von nanostrukturierten Katalysatorkompositen kann dadurch als aktuelles Forschungsgebiet betrachtet werden.

Die Anzahl der Patentanmeldungen wurde durch eine Recherche der in Tabelle 1 aufgeführten Suchkriterien über den WPI-Patentindex realisiert. Der Anmeldungsvorgang nationaler Patente ist hierbei aufgrund der jeweiligen Gesetzgebungen mit unterschiedlichen Anforderungen versehen. Die Berücksichtigung nationaler Patente kann daher zu einer Verzerrung der technologischen Entwicklung führen. Im Folgenden werden daher ausschließlich europäische und weltweite Patentanmeldungen berücksichtigt.

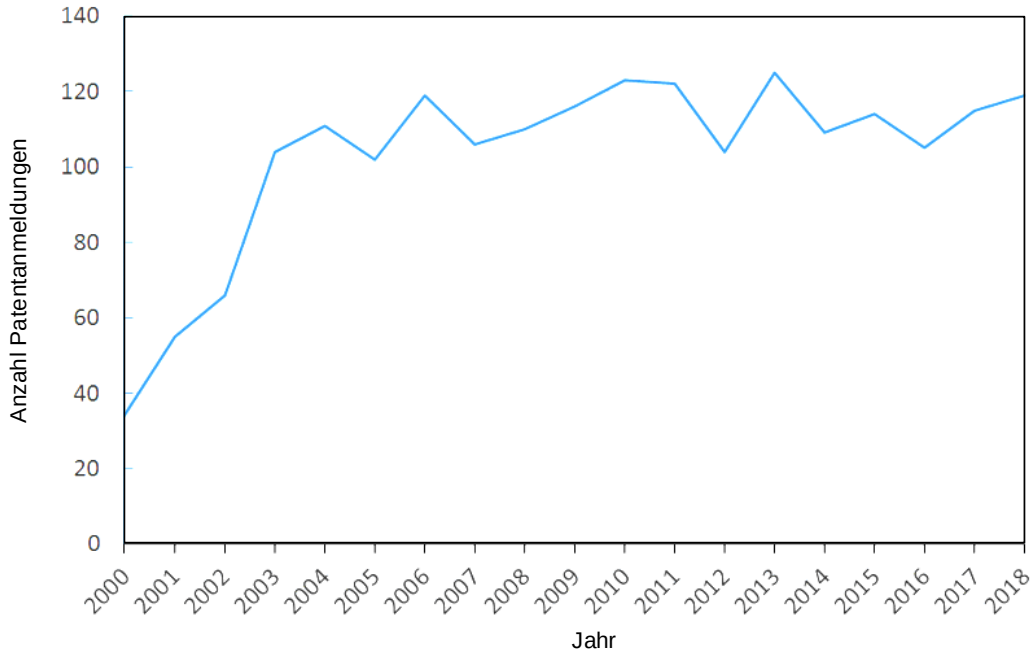


Abbildung 12: Auftragung der Patentanzahl über dem Anmeldungsjahr für den Einsatz nanostrukturierter Katalysatorkomponenten.

Der Kurvenverlauf in Abbildung 12 indiziert eine deutliche Zunahme der Patentanmeldungen seit dem Jahr 2000. Hierdurch stellt sich ab 2002 (105 Anmeldungen) eine hohe Anzahl von jährlichen Patentierungen ein. Bis 2018 liegt dann der Trend einer

leichten Zunahme vor. Es besteht daher seit dem Jahr 2000 ein gesteigertes Interesse an dem Aufbau schutzrechtlicher Ansprüche für nanoskalige Katalysatorkompositen. Dabei werden seit 2002 eine hohe Anzahl von Anmeldungen vorgenommen. Für die Jahre 2002 bis 2018 liegt nur eine leichte Steigerung des Patenaufkommens vor.

Eine Detailanalyse des Patentbestandes der Jahre 2016 bis 2018 wird zur Identifizierung von nationalen Forschungsaktivitäten und anmeldenden Institutionen verwendet. Die Auftragung der Patentanmeldungen im Betrachtungszeitraum für die 10 Länder mit den höchsten Anmeldungszahlen wird in Abbildung 13 dargestellt. Hierbei können zahlreiche Aktivitäten der USA, Chinas, Südkoreas und Japans vermerkt werden. Frankreich ist die europäische Nation mit der höchsten Anmeldungszahl, gefolgt von den Niederlanden, Deutschland und Spanien. Weitere Aktivitäten können für Israel und Saudi-Arabien verzeichnet werden.

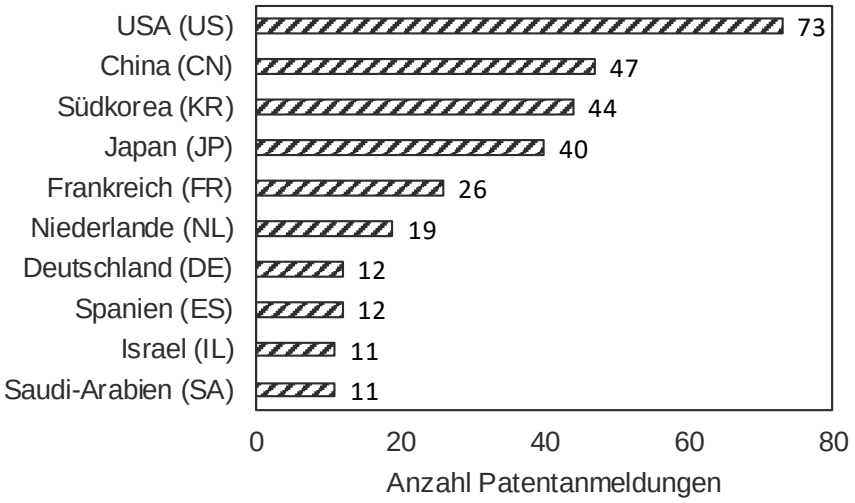


Abbildung 13: Anzahl der Patentanmeldungen zur Nanokatalyse (EP und WO) von 2016 bis 2018 nach Ländern.

Eine detaillierte Patentanalyse ermöglicht die Identifikation von anmeldenden Institutionen für die Jahre 2016 bis 2018. Eine Darstellung der zehn aktivsten Patentanmelder wird in Abbildung 14 dargestellt. Die höchste Anzahl von Patentvorgängen kann dabei für das amerikanische Unternehmen M3 Innovative Properties verzeichnet werden. Diesem folgen weitere Unternehmen aus den Niederlanden (SABIC Global Technologies), Südkorea (LG Chemical) und Saudi-Arabien (Saudi Arabian Oil). Unter den in Abbildung 14 aufgeführten Unternehmen befindet sich kein Unternehmen aus Deutschland. Die Patentierungen des Chemiekonzerns BASF erfolgten durch das amerikanische Tochterunternehmen BASF Corporation. Bemerkenswert ist hierbei, dass sich neben Unternehmen auch Universitäten (University of California, Qatar University) und öffentliche Forschungseinrichtungen unter den Anmeldern befinden. Dies trifft im Speziellen für die französischen Anmeldungen des Commissariat Energie Atomique und des Centre national de la recherche scientifique zu.

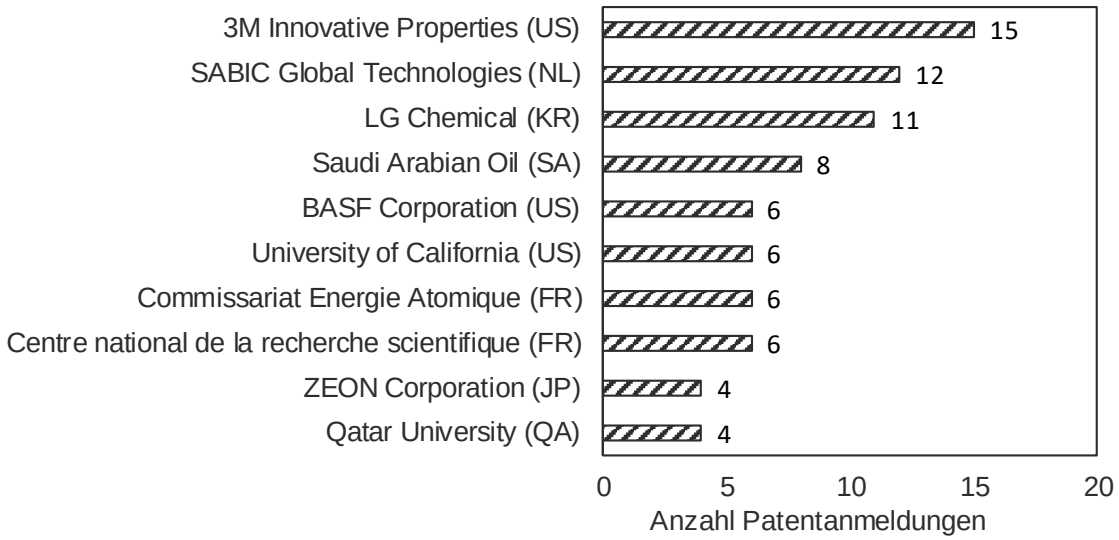


Abbildung 14: Anzahl der Patentanmeldungen zur Nanokatalyse (EP und WO) von 2016 bis 2018 der 10 meist-patentierenden Unternehmen.

Die vorgestellten Publikations- und Patentanalysen können zur Identifikation der Position im Technologiezyklus verwendet werden. Es liegt aktuell ein hohes Aufkommen von Publikationen vor. Die publizierten Studien werden dabei ausreichend zitiert, sodass für 50 bis 60 % der Publikationen nach 3 bis 4 Jahren mehr als 10 Zitationen verzeichnet werden können. Die stark ansteigende Anzahl von Patenten in den frühen 2000ern stagniert seit 2005 auf einem hohen Niveau. Die Anmeldungen erfolgen durch größere Unternehmen und Forschungseinrichtungen. Die skizzierte Situation einer Technik innerhalb eines Technologiezyklus entspricht der Position der Neuorientierung.

Abbildung 15: Technologiezyklus und Bestimmung der Technologiezyklusposition der Nanokatalyse.

Die graphische Verortung des Einsatzes von nanostrukturierten Katalysatorkomponenten wird in Abbildung 15 dargestellt. Entsprechend dem Technikzyklusmodell geht dieser Stufe

eine Ernüchterungssituation voraus. Dabei sind für die Jahre 2007 bis 2009 mehrere Insolvenzen von deutschen Unternehmen im Nanotechnologiebereich zu verzeichnen [67–69]. Ab Mitte der 2000er erscheint daher eine Ernüchterung im gesamten Nanotechnologiebereich eingetreten zu sein, welche zusätzlich durch die weltweite Finanzkrise von 2008 beeinflusst wurden.

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Herstellungsmethode eines Katalysators oft das Ergebnis langwieriger Entwicklungs- und Optimierungsvorgänge ist. Katalysatorproduzenten könnten sich daher bei der Patentierung der Herstellverfahren zurückhalten, um ihr Knowhow nicht im Rahmen eines Patentierungsprozesses offenzulegen. Eine Überprüfungsmöglichkeit dieser Hypothese ergibt sich durch eine Änderung des europäischen Chemikalienrechts zur Registrierung von Nanomaterialien.

Mit der Neuregelung des europäischen Chemikalienrechts zum 01.01.2020 dürfen Nanomaterialen nicht mehr über Zusatzregelungen von Bulkchemikalien in den Markt gebracht werden, sondern bedürfen eines individuellen Registrierungsprozesses für die Produktzulassung (REACH-Verfahren). Als Folge dieser Entwicklung besteht ein akutes Interesse an der REACH-Registrierung von Produkten durch Hersteller von Nanomaterialien. Hierdurch verfügt das *European Observatory for Nanomaterials* (EUON) als zuständige Unterorganisation der ECHA über einen Bestandskatalog mit derzeit 331 Nanomaterialien. Dieser Bestand setzt sich aus neuen REACH-Anmeldungen und den nationalen Nanomaterialverzeichnissen von Belgien und Frankreich zusammen.

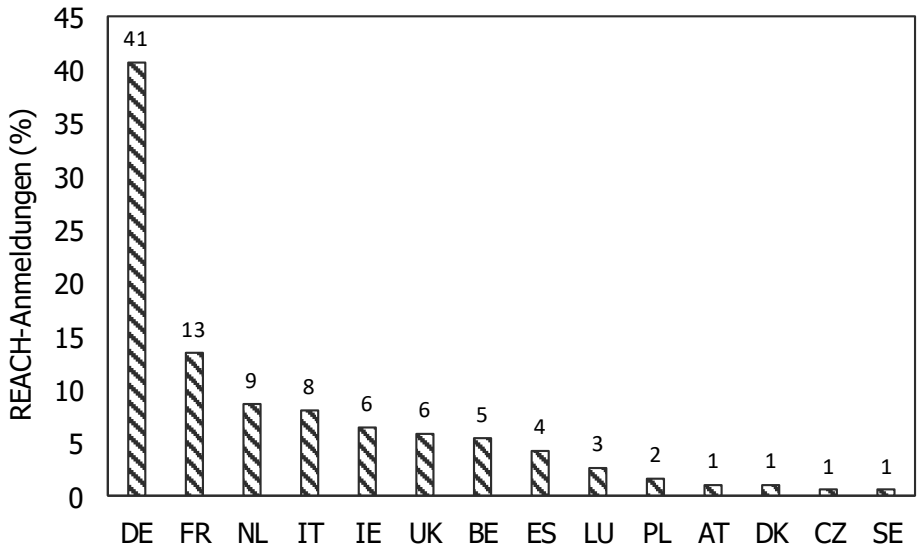


Abbildung 16: Länderspezifische Aufschlüsselung der REACH-Anmeldungen von Nanomaterialien, nach dem EUON-Katalog (Stand: 30.10.2020).

Die Stellung Deutschlands erschien im Rahmen der Patentanmeldungen nachrangig, siehe Abbildung 13. Dieser Sachverhalt soll dem Registrierungsverhalten gegenübergestellt werden. Abbildung 16 stellt den länderbezogenen Anteil an Registrierungen dar. Dabei wird berücksichtigt, dass die Registrierung einer Chemikalie auch durch mehrere Unternehmen gleichzeitig durchgeführt werden kann. Demnach stammen 41 % der Registrierungen aus Deutschland. 21 % davon entfallen auf die BASF AG und ihre Tochterunternehmen. Weitere Registrierungsaktivitäten können für Frankreich (13%), die Niederlande (9%) und

Italien (8%) verzeichnet werden. Dieser Sachverhalt zeigt, dass Deutschland über sehr aktive Unternehmen im Bereich der Nanotechnologie verfügt und damit auch in der Herstellung von nanostrukturierten Katalysatormaterialien aktiv ist. Aus den gegenwärtige Patentierungsaktivitäten deutscher Unternehmen konnte dies nicht abgeleitet werden. Es bestehen daher gute Voraussetzungen, dass deutsche Unternehmen eine führende Rolle bei der Weiterentwicklung dem Einsatz technischer Nanokatalysatoren einnehmen.

6. Innovationssystemanalyse

Die Analyse des Innovationssystems erfolgt in der Organisations- und Institutionsdimension [70]. Dabei werden die Aktivitäten der einzelnen Organisationsformen für die technische Nanokatalyse vorgestellt. Durch die hohe Verbreitung im Bereich der akademischen Forschung, kann eine vollständige Aufführung aller Einrichtungen nicht realisiert werden. Es wird daher auf den „Kompetenzatlas Katalyse“ der „Deutschen Gesellschaft für Katalyse“ (GeCats) verwiesen [71].

Öffentliche Forschung

Die öffentliche Forschung zur Nanokatalyse in Deutschland erfolgt durch Forschungseinrichtungen und Universitäten. Im Bereich der Forschungseinrichtungen können mehrere Institute der Fraunhofer-Gesellschaft, der Max-Planck-Gesellschaft, Leibniz-Gemeinschaft und der Helmholtz-Gemeinschaft vermerkt werden. Im GeCats-Kompetenzatlas werden hierbei 15 deutsche Einrichtungen aufgeführt. Durch die unterschiedlichen Positionen und Tätigkeitsfelder erfolgt die Abdeckung eines breiten wissenschaftlichen Spektrums durch die Forschungseinrichtungen. Dazu zählen die Entwicklung neuer Katalysatoren, Demonstrationen neuer katalytischer Verfahren und der Betrieb von Versuchsinfrastrukturen für fundamentale Grundlagenforschung.

Der GeCats-Kompetenzatlas verweist auf 106 Lehrstühle und Institute an Hochschulen, welche Forschungstätigkeiten im Bereich der Nanokatalyse durchführen. Der Großteil dieser Aktivitäten kann dem Bereich der Grundlagenforschung zugerechnet werden. Eine Besonderheit dieser Einrichtungen stellt ihre Aktivität im Bereich der Lehre und Ausbildung dar. Damit erfolgt neben der akademischen Grundausbildung auch die Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses.

Ein wichtiges Instrument der öffentlichen Forschung stellt die Förderung von Drittmittelforschung dar. Dies erfolgt durch Fördervorhaben, welche durch Projektträger von Bundes- oder Landesministerien zur Durchführung von Forschungsarbeiten bereitgestellt werden. Die geförderten Projekte des BMWi im Bereich der Nanokatalyse für den Zeitraum 2010 bis 2021 werden in Abbildung 17 dargestellt. Dabei können 20 Forschungsvorhaben mit Laufzeiten von zwei bis sieben Jahren identifiziert werden. Die Gesamtförderung der dargestellten Vorhaben beträgt 42 Mio.€.

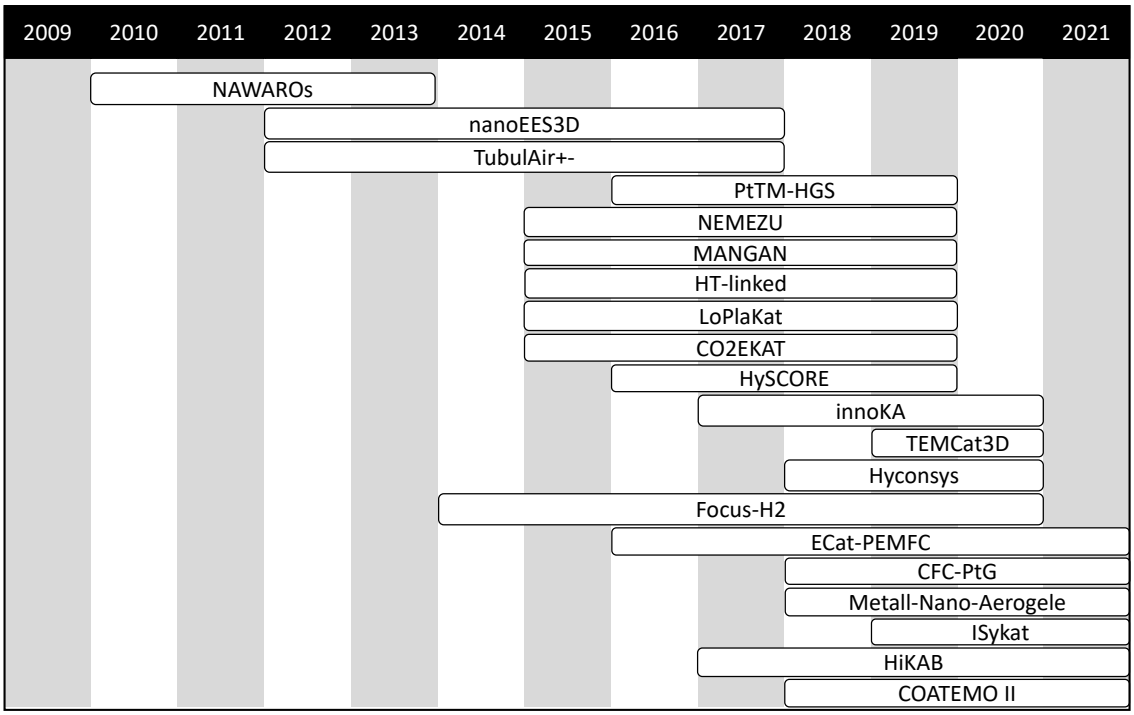


Abbildung 17: Geförderte Forschungsvorhaben des BMWi mit Bezug zur Nanokatalyse im Zeitraum von 2010 bis 2021.

Industrielle Forschungsaktivitäten

Industrielle Forschungsaktivitäten zeichnen sich durch ihre Marktorientierung aus. Eine Besonderheit hierbei stellt die Entwicklung von kommerziellen Katalysatorprodukten dar. Dieser Forschungszweig kann als einzigartig für diesen Teil des Innovationssystems angesehen werden. Weiterhin existieren Unternehmen, welche als Ausrüster der Katalyseforschung den Forschungseinrichtungen das notwendige Equipment in Form spezialisierter Produktportfolios bereitstellen. Diese Akteure verfügen in der Regel nicht über Forschungsaktivitäten zur Nanokatalyse, ermöglichen jedoch deren Durchführung durch analytische Geräte, Apparate oder Messtechnik. Im Kompetenzatlas der GeCats werden 17 forschende Industrieunternehmen und 16 spezialisierte Ausrüster geführt.

Bedarf

Der Markt für technische Katalysatoren stellt einen B2B-Markt dar. Geschäftstätigkeiten erfolgen daher nur zwischen Unternehmen oder anderen Organisationen (z.B. Forschungseinrichtungen). Durch die vielschichtigen Einsatzmöglichkeiten erfolgt der Einsatz von Nanokatalysatoren jedoch in vielen Bereichen wirtschaftlicher und alltäglicher Aktivitäten. Hierzu zählen die Verarbeitung von Erdöl, die Herstellung von Chemikalien oder die Kontrolle motorischer Emissionen. Das in Kapitel 3 skizzierte Marktvolumen für Katalysatoren ist dabei verhältnismäßig klein gegenüber den beeinflussten Produktvolumina katalytischer Anwendungen. Die Bedarfsperspektive der Katalyse wird daher indirekt durch den Bedarf katalytisch erzeugter Produkte definiert. Der Markt für technische Katalysatoren verfügt somit über eine hohe Dynamik ebenso wie der. Dies kann durch hohe Aufwendungen von 5 bis 8 % des Gesamtumsatzes für Forschung und Entwicklung von Katalysatorherstelllern aufgezeigt werden. [72, 73]

Regulatorische Akteure

Der Einsatz von Katalysatoren erfolgt in zahlreichen technischen Anwendungsfeldern und wird daher durch die jeweils vorliegenden Regularien bestimmt. Die Herstellung von Nanokatalysatoren unterliegt hierbei der europäischen CLP- und REACH-Verordnung. Diese wurden durch das Chemikaliengesetz und den daraus abgeleiteten Verordnungen (Chemikalienverbotsverordnung, Gefahrstoffverordnung, Chemikalien-Sanktionsverordnung und Giftinformationsverordnung) in nationales Recht überführt. Als relevante Akteure können daher die Europäische Union und die nationalen Gesetzgeber für den Bereich Chemikalien, Arbeitsschutz und Umweltrecht angesehen werden.

Andere

Die chemische Industrie in Deutschland verfügt über Interessenvertretungen durch unterschiedliche Verbände (DECHEMA, ProcessNet, VDI, VCI, GdCH). Die Tätigkeiten dieser Akteure liegen im Bereich der Interessenvertretung, des Knowhow-Transfers und der Netzwerkarbeit zwischen Forschung und Industrie.

Neben den aufgeführten Gesellschaften und Verbänden bestehen auch themenspezifische Netzwerke, Kompetenzzentren und Cluster der Nanotechnologie. Diese wirken als übergeordnete Organisationen und vertreten die Interessen ihrer Mitglieder aus Forschung und Industrie. Gleichzeitig stellen diese Netzwerke Datenbanken und Informationen für den Bereich der Nanotechnologie zur Verfügung. Einige der Organisationen koordinieren und unterstützen dabei auch die Forschungsaktivitäten ihrer Mitglieder. Das älteste bekannte Forschungsnetzwerk in Deutschland im Bereich der Nanotechnologie ist NanoMat, welches 1998 gegründet wurde und über Geschäftsstellen am Karlsruher Institut für Technologie verfügt. Die Einrichtung ist Erstkontakt für branchenspezifische Fachthemen und Querschnittsthemen der Nanotechnologie. Das jüngste Forschungsnetzwerk ist DaNa 4.0, welches 2020 initiiert wurde und sich mit toxikologischen Fragestellungen der Materiaforschung beschäftigt. Dabei werden anwendungsorientierte Informationen zur Gesundheits- und Umweltschädlichkeit in Form einer Datenbank angeboten. Ein weiteres erwähnenswertes Netzwerk stellt die Arbeitsgemeinschaft der Nanotechnologie-Kompetenzzentren in Deutschland (AGeNT-D) dar. Diese Organisation kann als übergeordnetes Netzwerk angesehen werden, welche das Ziel hast, das Wissen auf dem Gebiet der Nanotechnologie zu bündeln und der Anwendung in Wirtschaft und Gesellschaft zuzuführen. Seit 1988 wurden insgesamt 29 Netzwerke gegründet. Diese wurden dabei durch föderale Strukturen oder auf Landesebene initiiert. Hinsichtlich der zeitlichen Entwicklung kann kein stetiger Trend für die Gründung der Netzwerke verzeichnet werden. Für das Jahr 2013 besteht jedoch eine erhöhte Anzahl mit 5 initiierten Netzwerken.

7. Ableitung möglicher Entwicklungsziele

Die vorgestellten Betrachtungen hinsichtlich des effizienten Einsatzes nanostrukturierter Katalysatoren werden zur Ableitung von ökonomischen und ökologischen Entwicklungszielen verwendet. Hierbei werden zunächst **übergeordnete Aspekte** der zukünftigen Herausforderungen an Nanokatalysatoren hervorgehoben:

- Durch die zunehmend forcierte Treibhausgasminderung wird die Nutzung von biogenen (z.B. Biomasse, Biogas) oder sekundären (z.B. Polymerabfälle) Rohstoffen für die Chemieproduktion an Relevanz gewinnen. Damit verbunden werden auch neuartige katalytische Verfahren etabliert und verbreitet werden. Die Bereitstellung hocheffizienter Katalysatoren für diese neuen Prozessketten wird eine Herausforderung für das Innovationssystem darstellen.
- Der Bereich der Nanokatalyse zeichnet sich durch zahlreiche Aktivitäten der akademischen Grundlagenforschung aus. Es besteht jedoch eine Herausforderung hinsichtlich des Transfers der akademischen Arbeiten in die Anwendungs- und Produktentwicklung der chemischen Industrie. Aktivitäten, welche diesen Transfer stärken sind daher von hoher Relevanz und sollten gezielt initiiert werden.
- Die Standardisierung von Datenformaten und experimentellen Methoden kann einen wichtigen Beitrag in der schnellen Entwicklung und Etablierung neuartiger Katalysatoren leisten und ist Gegenstand aktueller Initiativen (z.B. NFDI4Cat).
- Analog zu den hergestellten chemischen Produkten sollten Prozesskatalysatoren für einen zirkulären Einsatz designt werden. Dabei ist auf eine gesamtsystemische Effizienz im Spannungsfeld zwischen Katalysatorperformance und Effizienz ihrer Wiederaufarbeitung zu beachten.

Darüber hinaus können wichtige **Schwerpunktthemen** identifiziert werden, welche einen relevanten Beitrag zur Entwicklung effizienter nanoskaliger Katalysatoren ermöglichen:

- Die Skalierung katalytischer Herstellverfahren muss stärker in den wissenschaftlichen Fokus rücken. Dabei muss versucht werden, empirisch etablierte Techniken zu analysieren und in skalierbare Verfahren zu überführen. Hierbei sind sowohl theoretische Multi-Skalen-Modellierungen als auch experimentelle Verfizierungen notwendig.
- Für die Forschung an Nanokatalysatoren müssen maßgeschneiderte Digitalisierungswerkzeugen entwickelt werden. Diese müssen wichtige Aspekte der Katalysatorentwicklung (Rohstoffwahl, Herstellung, Testung, Skalierung) einschließen und unterstützen.
- Mit dem Fokus auf die Etablierung neuer Wertschöpfungsketten muss eine gemeinsame Entwicklung von Katalyse und Reaktionstechnik angestrebt werden. Dabei müssen auch innovative Fertigungsverfahren, wie die additive Fertigung, berücksichtigt werden.
- Labortechniken für die Herstellung von Katalysatoren sollten zunehmend systematisiert und standardisiert werden. Dabei kann auch das Skalierungsverhalten berücksichtigt werden, um ein skalenunabhängiges Werkzeug der Katalysatorforschung zur Verfügung zu stellen.

- Die Rückgewinnung von Metallen (Edelmetalle, seltene Erden, aber zunehmend auch Nichteisenmetalle wie Cu, Ni, Co) und der Katalysotorträger sollte im Rahmen katalytischer Entwicklungen stärker fokussiert werden. Aus Effizienzgründen sollte die Reduzierung von oxidischer Verbindungen nur erfolgen, wenn der erneute Einsatz der Metalle dies bedingt. Auf intermediäre Reduzierungen sollten vermieden werden. Alternativ ist die Reaktivierung von Katalysatoren durch Redispersionsansätze zu betrachten.
- Grundlagen- und Applikationsbetrachtungen zur gezielten nanoskaligen Strukturierung katalytischer Systeme sind wichtige Forschungsziele zur definierten Herstellung von Oberflächen, Texturen, aktiven Zentren etc., hierdurch können auch Trägereffekte, Kompositeffekte und multifunktionale katalytische Zentren dargestellt werden.
- In der Vorbereitung eines technischen Einsatzes müssen Nanokatalysatoren hinsichtlich ihres Verhaltens auf Verunreinigungen und einer variablen Feedzusammensetzung untersucht werden. Hierfür sollten Deskriptoren für die Langzeitbeständigkeit etabliert werden. Die Nutzung von Operando-Analytik im Kontext akademischer Arbeiten kann gleichzeitig wertvolle fundamentale Einblicke ermöglichen.
- Aufgrund der hohen Anzahl von akademischen Arbeiten können Algorithmen und Werkzeuge zur systemischen Analyse von neu gewonnen Erkenntnissen einen Beitrag leisten, um vielversprechende Konzepte der Grundlagenforschung zu identifizieren.
- Risikoreiche Forschungsthemen sollten gezielt der Gegenstand geförderter Vorhaben sein. Im Bereich der Katalyse können hierdurch aktive Untersuchungen zur Realisieurng von „Dream-Reactions“ durchgeführt werden und vollkommen neue Verfahren ermöglichen. Beispielhafte Themen hierfür wären die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid oder die Formaldehydherstellung durch Dehydrierung von Methanol.
- Der Aspekt einer dynamischen Prozessführung aufgrund volatiler erneuerbarer Energien sollte auf atomarer Ebene und auf Prozessniveau untersucht werden. Die Nutzung digitaler Zwillinge für Katalysatoren bzw. Katalysatormaterialien kann dabei einen wichtigen Beitrag leisten.
- Bei der Entwicklung neuartiger Katalysatoren sollten kostenintensive Materialen konventioneller katalytischer Konzepte möglichst substituiert werden. Dabei ist der Aspekt einer zukünftigen Ressourcen-Kritikalität zu berücksichtigen.
- Der Einsatz domänenspezifischer AI-Lösungen ermöglicht wichtige Optimierungen von Forschungs- und Entwicklungsvorgängen. Hierzu zählen die Einsätze als Surrogate-Modellen und generative Modelle zur Interpretation von Spektren.
- Der Knowhow-Transfer zur Herstellung und der Charakterisierung nanotrukturierter Katalysatoren sollte verbessert werden. Maßnahmen, welche zu einer Verbreitung entsprechender Kentnisse beitragen sollten daher unterstützt werden. Dies gilt für den Austausch zwischen akademischen Partnern, sollte jedoch besonders auf den Transfer von akademischen Ergebnissen in die industrielle Forschung fokussiert werden.

Neben den vorgestellten Forschungsthemen bestehen **Bereiche der Grundlagenforschung**, welche wichtige Impulse in die Entwicklung nanoskaliger Katalysatoren initiieren können. Hierzu zählt der Bereich der Grenzflächenbetrachtungen für mehrphasige Systeme. Auch kristallographische Untersuchungen zur Charakterisierung und Darstellung von katalytisch-aktiven Kristallitphasen ermöglich neuartige Ansätze. Arbeiten zum Dimensionstransfer und Multiskalenmodellen können die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse beschleunigen. Gleiches gilt für die Ausweitung experimenteller Kapazitäten durch Ansätze der Hochdurchsatzforschung. Die Potentiale neuartiger katalytischer Konzepte sollten dabei in Single-Site Systeme untersucht werden. Abschließend sollten auch die Aspekte der Toxikologie und der Chemikaliensicherheit bei der Entwicklung von Katalysatoren berücksichtigt werden. Dies trifft im Speziellen zu wenn nanoskalige Materialien als Intermediate vorliegen oder während des Katalysatoreinsatzes freigesetzt werden könnten.

8. Identifikation von technologischen und ökonomischen Engpässen und Markthemmnissen

Für die zukünftige Verfügbarkeit effizienter Nanokatalysatoren bestehen relevante Risiken hinsichtlich technologischer und ökonomischer Engpässe bzw. diffusionshemmende Aspekte:

- Bezüglich des ökonomischen Einsatzes von gezielt nanostrukturierten Katalysatoren und Elektroden bestehen Anforderungen hinsichtlich der akzeptablen Katalysatorkosten und der Lebensdauer (Standzeiten) der resultierenden Prozesskatalysatoren. Weiterhin können Engpässe im Bereich der Rohstoffversorgung mit katalytisch aktiven Materialien (z.B. seltenen Erden) auftreten. Sollte eine Substitution nicht möglich sein, besteht die Gefahr, dass Effizienzpotentiale aufgrund einer fehlenden Materialverfügbarkeit nicht realisiert werden können.
- Die Einführung neuer Katalysatorsysteme kann aufgrund von Verunreinigungen oder variabler Feed-Zusammensetzungen zukünftiger Konversionsverfahren technische Probleme aufweisen. Der Einfluss dieser Effekte ist daher bei der Entwicklung von Katalysatorsystemen verstärkt zu berücksichtigen. Der damit verbundene Aufwand der experimentellen Charakterisierung erhöht dabei die zeitliche und finanzielle Intensität der katalytischen Produktentwicklung.
- Hinsichtlich einiger Aspekte der Entwicklung von technischen Katalysatoren existiert gegenwärtig nur ein begrenztes und fragmentiertes Knowhow. Dieses trifft im speziellen auf die Formulierung von Katalysatormatrizen und die Formgebung katalytischer Systeme zu. Die empirischen Erkenntnisse zu diesen Aspekten können oft nicht Systemübergreifen angewandt werden. Hierdurch besteht die Gefahr, dass aussichtsreiche Reaktivmassen nicht in kommerzielle Katalysatorprodukte überführt und mögliche Effizienzpotentiale nicht gehoben werden können.

- Eine weitere Herausforderung liegt für die Bemusterung von Katalysatoren vor. Die Herstellung erster Katalysatorchargen in der Größenordnung mehrerer Kilogramm kann oft von nur wenigen Akteuren des Innnovationssystems wahrgenommen werden und stellt damit ein *bottle-neck* von Entwicklungsvorgängen dar.
- Die Kommerzialisierung akademischer Forschungsergebnisse durch die Lizensierung von Schutzrechtansprüchen oder der Initiierung von Ausgründungen erfolgt gegenwärtig eher selten. Oft ist die Etablierung neuer Katalysatortypen auf die Umsetzung durch einen Industriepartner angewiesen, wobei Schutzrechte seitens der Forschungseinrichtungen ein Hemmnis darstellen können.

Die **Forschungsförderung** stellt einen wichtigen Aspekt für die Forschung und Entwicklung neuer Nanokatalysatoren dar. Es bestehen jedoch Hemmnisse, welche die technologische Entwicklung im Rahmen geförderter Vorhaben beeinflussen:

- Im Rahmen von Forschungsprojekten bestehen oft wenige Möglichkeiten entdeckte Potentiale zu erschließen, wenn Sie von der ordinären Zielstellung des Vorhabens abweichen.
- Für neue Reaktions- oder Katalysatorkonzepte oder die inkrementelle Weiterentwicklung gegenwärtig unpopulärer Themen gestaltet sich die Einwerbung von Forschungsmitteln schwierig, da aufgrund der technologischen Situation eine Argumentation über vielversprechende Referenzen nicht möglich ist.
- Im Rahmen geförderter Forschungsvorhaben haben sich starke Kooperationen von Unternehmen und akademischen Einrichtungen etabliert. Hierdurch besteht die Gefahr, dass neue innovative Akteure nicht in das entsprechende „Closed-shop-System“ eintreten können.
- Seitens der Forschungsförderung besteht gegenwärtig nur ein begrenztes Portfolio von Fördermöglichkeiten. Insbesondere im Kontext disruptiver Fragestellungen besteht ein Bedarf nach kurzfristigen Förderformaten für Themen der Hochrisikoforschung. Dabei sollten auch der Beantragungs- und Berichtsumfang passend zum kurzweiligen Vorhaben gestaltet werden.

9. Empfehlungen und mögliche Policy-Maßnahmen

Für die deutsche und europäische chemische Industrie werden sich in der nahen Zukunft grundlegende Herausforderungen durch den Umstieg auf nachhaltigere Produktionstechniken und ein zunehmen ressourcenorientierteres Wirtschaften ergeben. Die nachfolgenden Empfehlungen skizzieren dabei Maßnahmen, welche der chemischen Industrie ein Set von Rahmenbedingungen gibt, welche wesentlich zum Erhalt der internationalen Wettbewerbsfähigkeit beitragen können.

- Hinsichtlich der genutzten Produktionstechniken und deren energetischer Versorgung wird sich lang- und mittelfristig ein pluralistisches Portfolio aus angepassten Lösungsansätzen für die Prozesslandschaft ergeben. Hierbei sollten fördernde und technologieoffene Rahmenbedingungen geschaffen werden, welche jedoch ökonomische und ökologische Anreize für die Etablierung innovativer Prozesstechnologien setzen.
- Der Übergang von Erkenntnissen der Grundlagenforschung in die angewandte Forschung und die industrielle Katalysatorentwicklung ist gegenwärtig ein langwieriger Diffusionsprozess. Insbesondere Stellen der Forschungsförderung sollten daher auf Kapazitäten der Systembetrachtung, der Begleitforschung und der systemischen Technologieanalyse zugreifen können. Hierdurch werden vielversprechende Ansätze früher identifiziert und gezielt förderbar, um einen schnelleren Markteintritt zu ermöglichen.
- Die Forschungsförderung sollte durch ihre Organe (Ministerien, DFG, Forschungsgemeinschaften) weiterhin ein breites Spektrum von Förderangeboten von der Risikoforschung im Grundlagenbereich bis zur Produktentwicklung anbieten.
- Im Bereich fundamentaler Arbeiten sollten verbesserte Strukturen zur Initiierung von Nachfolgeprojekten oder der Marktdiffusion geschaffen werden, um langfristige Forschungsaktivitäten zu ermöglichen und Kompetenzen zu entwickeln. Dies ermöglicht auch eine langfristige Weiterentwicklung von jungen Wissenschaftlern und akademischen Einrichtungen.
- Neben den Veröffentlichungswerkzeugen der wissenschaftlichen Publikation oder der Projektdokumentation sollten auch neue digitale Strukturen zur Verfügbarkeit von Forschungsdaten etabliert werden. Hierdurch können Stoffdaten, elektronische Laborbücher aber auch Erkenntnisse aus No-Effect-Studien zugängig gemacht werden.
- Für Start-ups im Bereich der Katalyse sollten Unterstützungsmöglichkeiten etabliert werden, um verbesserte Rahmenbedingungen für eine Kommerzialisierung akademischer Forschungsergebnisse zu schaffen.
- Aus der Etablierung von Stoffkreisläufen könnte ein erhöhter Bedarf nach dezentralen und modularen Anlagen zur verfahrenstechnischen Aufarbeitung von Stoffströmen (z.B. Polymerabfällen) bestehen. Die Einführung dieser technischen Lösungen muss dabei natürlich im Einklang mit den bestehenden umweltrechtlichen und anlagentechnischen Anforderungen stehen. Neben der spezifischen Weiterbildung könnten dabei auch Programme zur vorbereitenden Beratung und Planung hinsichtlich der genehmigungsrechtlichen Aspekte erfolgen.

- Die Notwendigkeit zur REACH-Registrierung von Nanomaterialen ab dem 01.01.2020 stellt die jüngste Entwicklung des regulatorischen Umfeldes der Nanokatalyse dar. In einer Anfrage wurde die ECHA nach bestehenden Herausforderungen für Unternehmen gefragt, welche im Bereich der Registrierung von Nanomaterialien bestehen. Eine wichtige Herausforderung besteht demnach in der Identifikation, ob Nanomaterialien in einem Produkt vorhanden sind und ob es sich dabei um eine einzelne Art von Material oder ein Set von Nanomaterialien handelt. Dieser Aspekt ist essentiell, da bei der Registrierung zwischen sicherheitsrelevanten Eigenschaften von Einzelkomponenten und Materialsets unterschieden wird. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Verschärfung des Chemikalienrechts auch einen Einfluss auf das Innovationssystem besitzt. Die Ursache hierfür liegt in einer erschwerten Verbreitung experimenteller Materialien (z.B. Muster) für die Grundlagenforschung. Dafür ist zwar eine Ausnahme der Registrierungspflicht für Materialien mit einer europaweiten Herstellung oder Importierung unter 1t/a vorgesehen. Die Gültigkeit dieser Ausnahmeregelung für ein neuartiges Material muss jedoch von dem jeweiligen Akteur selbst überprüft und gegebenenfalls nachgewiesen werden, was sich in der Praxis jedoch als schwierig erweist, da keine zentralen Informationen zur Herstellung experimenteller Materialien existieren. Im Speziellen für akademische Einrichtungen könnte daher eine Ausnahmeregelung diesen Sachverhalt auflösen. Die Möglichkeit einer gängigen Gefahrenklassifikation wäre trotzdem möglich, da die CLP-Verordnung eine Spezifikation als „ungeprüfter Forschungsstoff“ vorsieht und hierdurch die Kennzeichnungspflicht abdecken würde.

Literaturverzeichnis

[1] J. Hagen, *Technische Katalyse: Eine Einführung*, VCH, Weinheim **1996**.

[2] S. Mitchell, N.-L. Michels, J. Pérez-Ramírez, *Chemical Society reviews* **2013**, *42 (14)*, 6094 – 6112. DOI: 10.1039/c3cs60076a.

[3] Europäische Chemikalienagentur (ECHA), *Nanomaterialien*, Helsinki, Finland, https://echa.europa.eu/de/regulations/nanomaterials.

[4] S. Duan, Z. Du, H. Fan, R. Wang, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2018**, *8 (11)*. DOI: 10.3390/nano8110949.

[5] R.R. Deshmukh, A. S. Kalekar, S. R. Khaladkar, O.C. Maurya, in *Nanotechnology for Energy and Environmental Engineering*.

[6] J. Gieshoff, in *Autoabgaskatalysatoren: Grundlagen - Herstellung - Entwicklung - Recycling - Ökologie*, Kontakt & Studium, Band 612 (Eds: C. Hagelüken), expert Verlag. Renningen **2016**.

[7] J. T. Kummer, in *Catalysts for the control of automotive pollutants: A symposium sponsored by the Division of Industrial and Engineerng Chemistry … at the 167th meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, Calif., April 2 - 4, 1974*, Vol. 143, Advances in chemistry series, Vol. 143 (Eds: J. D. G. McEvoy), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Washington, DC **1975**.

[8] R. M. Heck, R. J. Farrauto, S. T. Gulati, *Catalytic air pollution control: Commercial technology*, 3rd ed., John Wiley, Hoboken, N.J **2009**.

[9] *Autoabgaskatalysatoren: Grundlagen - Herstellung - Entwicklung - Recycling - Ökologie*, 3rd ed., Kontakt & Studium, Band 612 (Eds: C. Hagelüken), expert Verlag, Renningen **2016**.

[10] J. Gieshoff, in *Autoabgaskatalysatoren: Grundlagen - Herstellung - Entwicklung - Recycling - Ökologie*, Kontakt & Studium, Band 612 (Eds: C. Hagelüken), expert Verlag. Renningen **2016**.

[11] G. Maurin, C. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac, B. Simon, *Chemical Physics Letters* **1999**, *312 (1)*, 14 – 18. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00886-6.

[12] C. A. Bessel, K. Laubernds, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105 (6)*, 1115 – 1118. DOI: 10.1021/jp003280d.

[13] F.L. Darkrim, P. Malbrunot, G. P. Tartaglia, *International Journal of Hydrogen Energy* **2002**, *27 (2)*, 193 – 202. DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00103-3.

[14] K. Bozbas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, *12 (2)*, 542 – 552. DOI: 10.1016/j.rser.2005.06.001.

[15] L. Wen, Y. Wang, D. Lu, S. Hu, H. Han, *Fuel* **2010**, *89 (9)*, 2267 – 2271. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.028.

[16] H. Kim, B. N. Popov, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7 (4)*, A71. DOI: 10.1149/1.1648611.

[17] F. Kadirgan, S. Beyhan, T. Atilan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34 (10)*, 4312 – 4320. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.024.

[18] S. Chaturvedi, P. N. Dave, N. K. Shah, *Journal of Saudi Chemical Society* **2012**, *16 (3)*, 307 – 325. DOI: 10.1016/j.jscs.2011.01.015.

[19] W. Mc Nab, R. Ruiz, M. Reinhard, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34 (1)*, 149 – 153. DOI: 10.1021/es9903936.

[20] J. Sehested, *Catalysis Today* **2006**, *111 (1-2)*, 103 – 110. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.10.002.

[21] H.-S. Roh, H. S. Potdar, K.-W. Jun, *Catalysis Today* **2004**, *93-95*, 39 – 44. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.05.012.
[22] K. Y. Koo, H.-S. Roh, Y. T. Seo, D. J. Seo, W. L. Yoon, S. Bin Park, *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33 (8)*, 2036 – 2043. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.029.
[23] S. Olveira, S. P. Forster, S. Seeger, *Journal of Nanotechnology* **2014**, *2014*, 1 – 19. DOI: 10.1155/2014/324089.
[24] A. Harutyunyan, T. Toshio, E. M. Fernandez.
[25] S. Wacławek, V. V.T. Padil, M. Černík, *Ecological Chemistry and Engineering S* **2018**, *25 (1)*, 9 – 34. DOI: 10.1515/eces-2018-0001.
[26] F. Zaera, *Chemical Society reviews* **2013**, *42 (7)*, 2746 – 2762. DOI: 10.1039/c2cs35261c.
[27] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2010**, *49 (20)*, 3428 – 3459. DOI: 10.1002/anie.200905684.
[28] Acmite Market Intelligence, *Market Report: Global Catalyst Market: 2nd Edition*, Ratingen, Germany **2010**.
[29] H. Abdelghani, *Top 10 Catalyst Companies*, https://www.oilandgasmiddleeast.com/article-9496-top-10-catalysts-companies **2011**.
[30] Acmite Market Intelligence, *Global Catalyst Market*, Ratingen, Germany, https://www.acmite.com/market-reports/environmentals/global-catalyst-market.html **2015**.
[31] Allied Market Research, *Global Catalyst Market: Opportunities and forecatsts 2014-2022*, https://www.alliedmarketresearch.com/catalysts-market **2016**.
[32] Fior Markets, *Global Catalyst Market is Expected to Reach USD 35.63 Billion by 2025: Fior Markets*, https://www.globenewswire.com/news-release/2019/07/29/1892686/0/en/Global-Catalyst-Market-is-Expected-to-Reach-USD-35-63-Billion-by-2025-Fior-Markets.html **2019**.
[33] European Chemical Industry Council, *2020 Facts & Figures of the European chemical Industriy*, Brüssel **2019**.
[34] The American Chemical Society, *Technology Vision 2020*, Washignton **1996**.
[35] Quantum Sphere Inc., *Products*, Santa Ana, USA, https://www.qsinano.com/products/.
[36] P. T. Witte, P. H. Berben, S. Boland, E. H. Boymans, D. Vogt, J. W. Geus, J. G. Donkervoort, *Top Catal* **2012**, *55 (7-10)*, 505 – 511. DOI: 10.1007/s11244-012-9818-y.
[37] K. Moharrum, D. J. Bray, *Innovative solutions for methanol and formaldehyde production: A Chemanol/Topsoe case story - Whitepaper*, Kopenhagen, Dänemark **2015**.
[38] The Catalyst Research Group, *Ammonia Production: Catalyst and process technologiy advances yiedling cost efficiencies and CO2 reductions*, Spring House, USA **2016**.
[39] Particular GmbH, *Nanoparticles by Particular*, Hannover, https://particular.eu/nanoparticles.html.
[40] NYACOL Nano Technologies, Inc., *Catalysts*, Ashland, USA, https://www.nyacol.com/application/catalysts/.
[41] NANO-X GmbH, *x-clean EC 2461*, Saarbrücken, https://www.nano-x.com/start-deutsch/produkte-f%C3%BCr-die-industrie/x-clean-katalyse/.

[42] Alroko GmbH & Co KG, *Nano Powders*, Hamburg, https://www.alroko.de/products/nano-powders/.
[43] W. R. Grace & Co., *LUDOX Colloidal Silica*, Columbia, USA, https://grace.com/en-us/Pages/Ludox-Colloidal-Silica.aspx.
[44] Johnson Matthey PLD, *What metal is in a catalytic converter?*, London, Vereinigtes Konigreich, https://matthey.com/en/inspiring-science/knowledge-hub/what-metal-is-in-a-catalytic-converter.
[45] BP p.l.c., *BP Statistical Review of World Energy 2019*, London, United Kingdom **2019**.
[46] J. L. Humphrey, J.R. Fair, *Separation Science and Technology* **1983**, *18 (14-15)*, 1765 – 1789. DOI: 10.1080/01496398308056126.
[47] C. Rohde, *Erstellung von Anwendungsbilanzen für die Jahre 2018 bis 2020 für die Sektoren Industrie und GHD*, Karlsruhe **2019**.
[48] AGEB, *Auswertungstabellen zur Energiebilanz Deutschland*, Bergheim **2020**.
[49] D. S. Sholl, R. P. Lively, *Nature* **2016**, *532 (7600)*, 435 – 437. DOI: 10.1038/532435a.
[50] R. Hage, A. Lienke, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, *45 (2)*, 206 – 222. DOI: 10.1002/anie.200500525.
[51] Römpp Online, *Wasserstoffperoxid*, https://roempp.thieme.de/AIGS2.
[52] J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, *45 (42)*, 6962 – 6984. DOI: 10.1002/anie.200503779.
[53] *Focus on Catalysts* **2004**, *2004 (11)*, 3. DOI: 10.1016/S1351-4180(04)00624-5.
[54] *Focus on Catalysts* **2005**, *2005 (5)*, 5. DOI: 10.1016/S1351-4180(05)70964-8.
[55] *Focus on Catalysts* **2004**, *2004 (12)*, 6. DOI: 10.1016/S1351-4180(04)00697-X.
[56] F. Menegazzo, M. Signoretto, E. Ghedini, G. Strukul, *Catalysts* **2019**, *9 (3)*, 251. DOI: 10.3390/catal9030251.
[57] United States Environmental Protection Agency, *Presidential Green Chemistry Challenge: 2007 Greener Reaction Conditions Award*, https://www.epa.gov/greenchemistry/presidential-green-chemistry-challenge-2007-greener-reaction-conditions-award **2007**.
[58] G. Centi, S. Perathoner, S. Abate, in *Modern heterogeneous oxidation catalysis: Design, reactions and characterization* (Eds: N. Mizuno), John Wiley distributor. Weinheim, Chichester **2009**.
[59] Chemicals Technology, *BASF/Dow/Solvay HPPO Plant*, https://www.chemicals-technology.com/projects/basf-hppo/.
[60] BASF, *New BASF and Dow HPPO Plant in Antwerp Completes Start-Up Phase*, https://www.basf.com/ru/ru/media/news-releases/2009/03/p-09-154.html **2009**.
[61] A. Hassan, in *Energieverbrauch und CO2-Emissionen industrieller Prozesstechnologien – Einsparpotenziale, Hemmnisse undInstrumente*.
[62] Statista GmbH, *Pro-Kopf-Energieverbrauch in Deutschland in den Jahren 1998 bis 2018*, https://de.statista.com/statistik/daten/studie/240698/umfrage/pro-kopf-energieverbrauch-in-deutschland/ **2020**.
[63] Haldor Topsoe, *MK-121*, https://www.topsoe.com/products/catalysts/mk-121?hsLang=en.
[64] S. Kuld, *Methanol catalyst - from nano to mega*, Moskau **2017**.
[65] *Nitrogen+Syngas* **2020** *(365)*, 26 – 29.

[66] S. Kuld, M. Thorhauge, H. Falsig, C. F. Elkjær, S. Helveg, I. Chorkendorff, J. Sehested, *Science (New York, N.Y.)* **2016**, *352 (6288)*, 969 – 974. DOI: 10.1126/science.aaf0718.
[67] N. Z. Nürnberger Nachrichten, *Ecka-Insolvenz überrascht alle*, https://www.nordbayern.de/region/fuerth/ecka-insolvenz-uberrascht-alle-1.564840 **2009**.
[68] Reuters, *November AG meldet wegen Überschuldung Insolvenz an*, https://de.reuters.com/article/deutschland-firmen-november-ag-insolvenz-idDEL2124850620071221 **2007**.
[69] Wiley Analytical Science, *Trendwende in der Mikro- und Nanotechnik-Branche*, https://analyticalscience.wiley.com/do/10.1002/gitfach.1573/full/ **2010**.
[70] E. Jochem., *Improving the Efficiency of RD and the Market Diffusion of Energy Technologies*, 1st ed., Physica-Verlag, s.l. **2009**.
[71] Deutsche Gesellschaft für Katalyse, *Kompetenzatlas Katalyse*, http://gecats.org/Kompetenzatlas-category-2.html.
[72] Haldor Topsoe, *Annual Report 2019: Making optimal performance possible* **2020**.
[73] Johnson Matthey, *Annual Report and Accounts 2020*.

Anhang

Übersicht von Verbänden und Netzwerken zur Nanokatalyse

Netzwerk / Verband	Internetseite	Initiierung
Kompetenznetz Funktionelle Nanostrukturen	https://www.nanonetz-bw.de	2008
Cluster Nanotechnologie	https://www.nanoinitiative-bayern.de	2006
Nano In Germany e.V. (ECHA!)	https://www.nanoingermany.de	2015
Deutsche Verband Nanotechnologie	http://www.dv-nano.de	2011
NanoMat - BW	https://www.nanomat.de	1998
NanoMikroWerkstoffePhotonik e.V.	https://verein.nmwp.de/	2012
DaNa 2.0	https://iai-danaserv.iai.kit.edu/	2013
DaNa 4.0	https://iai-danaserv.iai.kit.edu/	2020
Norddeutschen Initiative Nanotechnologie Schleswig-Holstein e.V. (NINa S.H.)	www.nina-sh.de	2013
Arbeitsgemeinschaft der Nanotechnologie-Kompetenzzentren in Deutschland	https://www.ag-nano.de/mitglieder.html	2007
Nano Netzwerk Bayern e.V.	https://www.nanoinitiative-bayern.de/	2008
Netzwerk Nano Carbon	https://www.nanoinitiative-bayern.de/nanocarbon/	2013
Netzwerk nanoInk	https://www.nanoinitiative-bayern.de/nanoink/	2014
Netzwerk NanoAnalytik	https://www.nanoinitiative-bayern.de/nanoanalytik/	2017
Netzwerk NanoSilber	https://www.nanoinitiative-bayern.de/nanosilber/	2011
Cinsat	https://www.uni-kassel.de/forschung/cinsat/	2017
NanoNetzwerkHessen *jetzt* Technologieland Hessen	https://www.technologieland-hessen.de/materialtechnologien	2004
nanomikro	https://nanomikro.com/	2015
nano4women	https://www.nano-4-women.de/	2005
Verband der chemischen Industrie	https://www.vci.de/der-vci/kurzportraet.jsp	1950
NanoBioNet	http://www.nanobionet.de/	2006
IVAM	https://www.ivam.de/	2011
NETZ NanoEnergieTechnikZentrum	https://www.uni-due.de/cenide/netz/	2013
HanseNanoTec	http://www.hansenanotec.de/	2003
Centech	https://www.centech.de/	2001
INCH	http://www.inch-hamburg.de/	2007
UPOB	https://www.upob.de/	2005
NINa	https://www.nina-sh.de/	2013
Materials Vallex	https://www.materials-valley.de/	2002
INM	https://www.leibniz-inm.de/	1987