

„Heterogrüne Chemie“ – Katalysatoren zur Wasserstoffgewinnung aus Biomasse

Heiko Jacobsen*

Stichwörter:

Grüne Chemie · Heterogene Katalyse · Nickel · Platin · Wasserstoff

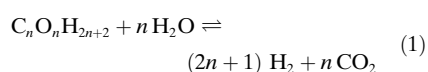
Der Weltgipfel für Nachhaltige Entwicklung 2002 in Johannesburg, Südafrika, lieferte den umfassenden Beleg eines wachsenden Konsenses, dass die Welt tief greifenden Veränderungen in Bezug auf Nachhaltigkeit gegenübersteht. Zu den größten Problemen zählen Aspekte bezüglich Energie, Raubbau von Ressourcen sowie die Herstellung und Verbreitung von giftigen Substanzen.^[1] Um dem Ziel der Nachhaltigkeit näher zu kommen, entwickelt sich die „Grüne Chemie“^[2,3] zur Basis, auf der effiziente und vernünftige Lösungen für die anstehenden Probleme entwickelt werden. Die Grüne Chemie macht einen Schritt weg vom „Command-and-Control“-Ansatz des Umweltschutzes in Richtung wissenschaftlicherer und ökonomisch sinnvoller Anstrengungen.^[4] In zahlreichen Schlüssel-Forschungsgebieten, einschließlich der umweltgerechten Katalyseforschung, die einen Wandel von der Beseitigung zur Vermeidung von Umweltverschmutzung vollführt, sind signifikante Fortschritte gemacht worden.^[5]

Im Kontext der Ausbeutung fossiler Energieträger und der Umweltverschmutzung, hervorgerufen durch die kontinuierlich steigende Energienachfrage, ist Wasserstoff eine attraktive alternative Energiequelle. Wasserstoff wird derzeit aus nichterneuerbarem Erdgas oder Erdöl gewonnen,^[6] könnte aber prinzipiell aus erneuerbaren Quel-

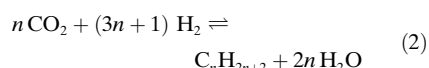
len wie Biomasse sowie aus Wasser erzeugt werden.

Vor kurzem haben Dumesic et al. gezeigt, dass Wasserstoff aus Zuckern und Alkoholen bei etwa 500 K in einem Eintopf-Reforming-Prozess in wässriger Phase unter Verwendung eines auf Platin basierenden Katalysators (Pt/Al₂O₃),^[7] hergestellt werden kann. Die Selektivität der Wasserstoffproduktion steigt enorm, wenn sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe mit einem C/O-Verhältnis von 1:1 eingesetzt werden, deren relativer H₂-Gehalt in Bezug auf Kohlenstoff nicht gleich, sondern größer als eins ist. Ihre Erkenntnisse deuten darauf hin, dass sich das katalytische Wasserphasen-Reforming als nützlich für die Herstellung von wasserstoffreichem Heizgas aus Kohlenhydraten erweisen könnte, die man aus erneuerbarer Biomasse und denen Abfallprodukten extrahieren kann.

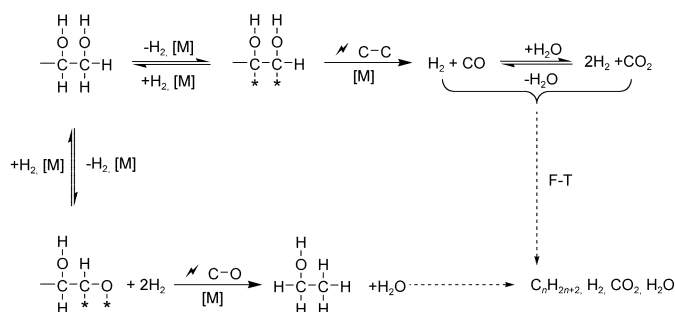
Die Umwandlung sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe in H₂ und CO₂ verläuft nach der stöchiometrischen Reaktion (1).



Die selektive Herstellung von Wasserstoff über diesen Weg erweist sich jedoch als schwierig, da die Produkte bereits bei tiefen Temperaturen unter Bildung von Alkanen und Wasser weiterreagieren [Gl. (2)].



Dumesic et al. schlagen die in Schema 1 gezeigten Schritte bei der Entstehung von Wasserstoff und Alkanen vor. Der Reaktant wird an der Metalloberfläche dehydriert, was zu adsorbierten Intermediaten vor dem C-C- oder C-O-Bindungsbruch führt. Beim eingesetzten Katalysator ist zu beobachten, dass die Pt-C-Bindungen stabiler sind als die Pt-O-Bindungen und so die adsorbierten Spezies wahrscheinlich bevorzugt über Pt-C-Bindungen an die Katalysatoroberfläche gebunden sind. Der anschließende C-C-Bindungsbruch führt zur Bildung von CO und H₂. CO reagiert mit Wasser in der Wassergas-Reaktion zu CO₂ und H₂ weiter [Gl. (3)]. Wie erst



Schema 1. Reaktionsweg zur Herstellung von Wasserstoff (angelehnt an Lit. [7]; * kennzeichnet eine Position an der Metalloberfläche; [M] zeigt die Gegenwart einer Metalloberfläche an; \nearrow steht für einen Bindungsbruch; F-T = Fischer-Tropsch-Reaktion).

[*] Dr. H. Jacobsen
KemKom
15 Gwynne Avenue
Ottawa, Ontario, K1Y 1X1 (Kanada)
Fax: (+1) 613-729-2789
E-mail: jacobsen@kemkom.com

kürzlich berichtet wurde, wird diese Reaktion auch von Au- oder Pt-Cer-oxid-Nanostrukturen katalysiert.^[8]

Davda und Dumesic haben Möglichkeiten für die Einstellung eines Gleichgewichts zur Produktion von Wasserstoff mit geringem CO-Anteil unterbreitet.^[9] Expansion der beim Verdampfen des Wassers entstehenden Gasblase führt zu niedrigeren Partialdrücken von H₂ und CO₂, wodurch die Wassergasreaktion bevorzugt wird und die CO-Konzentration sinkt. Dieser Prozess liefert für Brennstoffzellen geeigneten Wasserstoff bei hohen Drücken.

Als Folgereaktionen treten H₂-verbrauchende Methanisierungs- und Fischer-Tropsch(F-T)-Reaktionen^[16] mit CO und/oder CO₂ unter Bildung von Alkanen und Wasser auf.^[7] Parallel zur Hauptreaktion entstehen auf der Katalysatoroberfläche durch Spaltung von C-O-Bindungen, gefolgt von der Hydrierung der entstehenden Spezies, unerwünschte Alkane. Die Autoren beschreiben weitere Nebenreaktionen wie die Bildung organischer Säuren durch Dehydrierungen. Dies führt zur Entstehung von Alkanen aus Kohlenstoffatomen, die nicht an Sauerstoffatome gebunden sind. Die Verbesserung der Folge- und Parallel-Selektivität ist eine große Herausforderung für die Katalysatorforschung.

Das oben vorgeschlagene Reaktionsschema wurde auch anhand von selbstkonsistenten periodischen Dichtefunktionalrechnungen untersucht.^[10] In einer Modellreaktion wurden die relativen Stabilitäten und Reaktivitäten der Oberflächenspezies – aus Ethanol durch aufeinander folgendes Entfernen von Wasserstoffatomen generiert – an Pt(111) betrachtet, und die Übergangszustände der Reaktionen, die zum C-C- und C-O-Bindungsbruch führen, wur-

den lokalisiert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen in Kombination mit der Theorie des Übergangszustands ergaben, dass über 550 K die Geschwindigkeitskonstante für den C-C-Bindungsbruch größer ist als die des C-O-Bindungsbruchs an Pt(111). Außerdem liegt die berechnete Geschwindigkeitskonstante des C-C-Bindungsbruchs in Ethanol sehr viel höher als die des C-C-Bindungsbruchs in Ethan an Pt(111). Auch wird vorausgesagt, dass die Geschwindigkeit des C-O-Bindungsbruchs in Ethanol sehr viel größer ist als die des C-O-Bindungsbruchs in Kohlenmonoxid an Pt(111). Diese Rechnungen erklären die Effektivität des eingesetzten Katalysators, der elementare Reaktionsschritte aus Konkurrenzreaktionen im Vergleich zur Wasserstoffbildung benachteiligt.

In Tabelle 1 sind die experimentellen Ergebnisse des Wasserphasen-Reformings von Sorbit (C₆O₆H₁₄), Glycerin (C₃O₃H₈) und Glycol (C₂O₂H₆) aufgeführt. Sorbit kann durch Hydrierung von Glucose hergestellt werden, einer Verbindung, die relevant bei der Nutzung von Biomasse ist.^[11] Glycerin und Glycol wiederum können durch Hydrolyse von Sorbit erhalten werden.^[12] Eine Vielzahl anderer, der Biomasse verwandter Quellen sichern den Zugang zu Glycerin und Glycol. Als Katalysator diente eine γ -Aluminiumoxid-Nanofaser mit 3 Gew.-% Pt auf ihrer Oberfläche. Die Reaktionen wurden unter Druck in einem Röhrenreaktor bei 498 K durchgeführt, wobei eine wässrige Lösung der organischen Verbindung kontinuierlich zugeführt wurde.

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass H₂-Selektivitäten von bis zu 96 % erreicht wurden, die in der Eduktreihe C₆O₆H₁₄ < C₃O₃H₈ < C₂O₂H₆ zunehmen. Die korrespondierenden Alkan-

Selektivitäten reichen von 4 bis 19 %. Bilanzierung der zugeführten und der ausströmenden Kohlenstoffmengen ergeben, dass Kohlenstoff nur in vernachlässigbaren Mengen auf dem Katalysator zurückbleibt. Der Katalysator war für Durchflusszeiten bis zu einer Woche stabil.

Aus den Daten in der linken Hälfte von Tabelle 1 wird ersichtlich, dass auf Pt basierende Katalysatoren hohe Aktivitäten und gute Selektivitäten bei der Herstellung von Wasserstoff aus diesen „Biomasse-Alkoholen“ aufweisen. Dennoch sind Verbesserungen nötig, damit dieser Prozess großtechnisch nutzbar wird. Vor kurzem stellten Dumesic et al. ein wirksames Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch Reforming von aus Biomasse erhaltenen, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen in wässriger Phase vor. Hierbei kam ein mit Zinn versetzter Raney-Nickel-Katalysator (SnNi*) zum Einsatz.^[13] Die Zugabe von Zinn zum Nickel verringerte die Geschwindigkeit der Methanbildung aus dem C-O-Bindungsbruch, während die hohe Geschwindigkeit des für die Wasserstoffbildung essenziellen C-C-Bindungsbruchs beibehalten wird. Die rechte Hälfte von Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der mit einem SnNi*-Katalysator beschriebenen Experimente. Die Umsetzungen erfolgten unter denselben Bedingungen wie jene am Pt/Al₂O₃-Katalysator. Es wird deutlich, dass billige Nichtedelmetall-Katalysatoren den Vergleich mit teuren Pt-basierten Katalysatoren nicht zu scheuen brauchen.

Die oben beschriebenen Reaktionen gehorchen einer Reihe der zwölf Prinzipien,^[4,14] die die Grüne Chemie charakterisieren. Hier zu nennen sind die Nutzung eines aus erneuerbaren Rohstoffen abgeleiteten Ausgangsmaterials, die Nutzung von effizienten und billigen Katalysatoren, die Vermeidung des übermäßigen Gebrauchs von Hilfsstoffen sowie die Vermeidung von Abfall. Derzeit werden weitere Ansätze zur effektiven Reduktion von Verbindungen erforscht, die, wie die Glucose, direkt an der Nutzbarmachung der Biomasse beteiligt sind. Es ist zu erwarten, dass die neuen Katalysatoren der Einführung ökologischer industrieller Prozesse und Technologien Vorschub leisten werden.^[15]

Tabelle 1: Experimentelle Daten^[a] zum Reforming sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe mit Pt- und Ni-basierten Katalysatoren.

	Pt/Al ₂ O ₃ ^[b]			SnNi* ^[c]		
	C ₆ O ₆ H ₁₄	C ₃ O ₃ H ₈	C ₂ O ₂ H ₆	C ₆ O ₆ H ₁₄	C ₃ O ₃ H ₈	C ₂ O ₂ H ₆
<i>p</i> [bar]	29	29	29	25.8	25.8	25.8
% H ₂ ^[d]	66	75	96	65	81	95
% C _n H _{2n+2} ^[d]	15	19	4	19	13	4

[a] Experimentelle Bedingungen siehe Text. [b] Daten zusammengestellt aus Lit. [7]. [c] Daten zusammengestellt aus Lit. [13]. [d] % H₂: Wasserstoffselektivität; % C_nH_{2n+2}: Alkanselektivität; siehe Lit. [7] zur Definition der Selektivitäten.

- [1] P. T. Anastas, *Green Chem.* **2003**, 5, G29–G34.
- [2] *Green Chemistry – Nachhaltigkeit in der Chemie* (Hrsg.: GDCh), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [3] A. S. Matlack, *Introduction to Green Chemistry*, Marcel-Dekker, New York, **2001**.
- [4] P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson, *Catal. Today* **2000**, 55, 11–22.
- [5] R. J. Farrauto, R. M. Heck, *Catal. Today* **2000**, 55, 179–187.
- [6] J. R. Rostrup-Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 283–288.
- [7] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, 418, 964–967.
- [8] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2003**, 301, 935–938.
- [9] R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4202–4205; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4068–4071.
- [10] R. Alcalá, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *J. Catal.* **2003**, 218, 178–190.
- [11] P. Gallezot, N. Nicolaus, G. Fleche, P. Fuertes, A. Perrard, *J. Catal.* **1998**, 180, 51–55.
- [12] E. Tronconi, N. Ferlazzo, P. Forzatti, I. Pasquon, B. Casale, L. Marini, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 2451–2456.
- [13] G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science* **2003**, 300, 2075–2077.
- [14] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 686–694.
- [15] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, 297, 807–810.
- [16] Sonderheft, *Top. Catal.* **2003**, 26, 3–174.

Why Wait to Make Great Discoveries

When you can make them in an instant with
Wiley InterScience® Pay-Per-View and ArticleSelect™

Now you can have instant, full-text access to an extensive collection of journal articles or book chapters available on Wiley InterScience. With Pay-Per-View and ArticleSelect™, there's no limit to what you can discover...

ArticleSelect™ is a token-based service, providing access to full-text content from non-subscribed journals to existing institutional customers (EAL and BAL)

Pay-Per-View is available to any user, regardless of whether they hold a subscription with Wiley InterScience.

Benefits:

- Access online full-text content from journals and books that are outside your current library holdings
- Use it at home, on the road, from anywhere at any time
- Build an archive of articles and chapters targeted for your unique research needs
- Take advantage of our free profiled alerting service, the perfect companion to help you find specific articles in your field as soon as they're published
- Get what you need instantly, no waiting for document delivery
- Fast, easy, and secure online credit-card processing for Pay-Per-View downloads
- Special, cost-savings for EAL customers: whenever a customer spends tokens on a title equaling 115% of its subscription price, the customer is auto-subscribed for the year
- Access is instant and available for 24 hours

www.interscience.wiley.com

 **WILEY**
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT