

Produktion von Plattformchemikalien und Synthesegas aus Biomasse

Birgit Kamm*

Stichwörter:

Biomasse · Nachhaltige Chemie ·
Plattformchemikalien · Synthesegas

150 Jahre nach Beginn der Kohlechemie und 50 Jahre nach Beginn der Erdölchemie tritt die industrielle Chemie in ein neues Zeitalter: Im 21. Jahrhundert wird die Nutzung nachwachsender Rohstoffe an Bedeutung gewinnen. Die partielle oder gar vollständige Umstellung ganzer Volkswirtschaften auf erneuerbare Rohstoffe erfordert völlig neue Ansätze in Forschung, Entwicklung und Produktion. Ein Ansatz ist der Ausbau von Bioraffinerie-Technologien.^[1] „Biorefining“ ist der Transfer von Effizienz und Logik der fossilbasierten Chemie und stoffwandelnden Industrie sowie der Energieproduktion zur Biomasse-Industrie.^[2] Das US-amerikanische National Renewable Energy Laboratory (NREL) publizierte die folgende Definition: „Eine Bioraffinerie ist eine Einheit, die Biomassekonversionsprozesse und Anlagen zur Produktion von Kraftstoffen, Energie und Chemikalien aus Biomasse kombiniert. Das Konzept der Bioraffinerie ist an das Konzept der heutigen Erdölraffinerien angelehnt, die aus Erdöl eine Vielzahl an Kraftstoffen und Produkten produzieren. Industrielle Bioraffinerien wurden als der vielversprechendste Weg zum Aufbau einer neuen einheimischen Industrie auf Biobasis ausgemacht.“^[3] Man schätzt, dass bis zum Jahr 2025 30 % der Rohstoffe auf der Basis von Biomasse

hergestellt werden können.^[4] Um dieses Ziel zu erreichen, ist die Entwicklung neuer Bioraffinerie-Plattformtechnologien notwendig, wie

- 1) Lignocellulose-Feedstock(LCF)-Bioraffinerie [LCF-Vorbehandlung (effiziente Trennung des Lignocellulose-Rohstoffs in Lignin, Cellulose und Hemicellulose)],
- 2) die Weiterentwicklung von thermischen, chemischen und mechanischen Prozessen [z. B. in Form neuer Aufschlussmethoden, Vergasung (Synthesegas) und Verflüssigung von Biomasse],
- 3) die Weiterentwicklung biologischer Prozesse (Biosynthese; z. B. in Form Stärke- und Cellulose-abbauender Bakterien),
- 4) die Kombination von Stoffwandlungen (z. B. biotechnologische und chemische Prozesse),
- 5) Getreide-Ganzpflanzen-Bioraffinerie,
- 6) „grüne Bioraffinerie“,
- 7) die Forcierung der Erforschung und Entwicklung von Phase-III-Bioraffinerien (Rohstoff-Mix + Prozess-Mix \Rightarrow Produkt-Mix).^[2]

Funktionelle Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen (Faserverbundwerkstoffe, Stärke-Folgeprodukte, Protein-Folgeprodukte) sind heute bereits am Markt etabliert,^[5] und der aktuelle Focus der chemischen Forschung richtet sich nun auf die Herstellung von Plattformchemikalien und Synthesegas. Dies ist vor allem vom Wunsch geprägt, mithilfe chemischer Baueinheiten einheitlich strukturierte Verbindungen zu synthetisieren, aus denen anschließend hochveredelte Zielstrukturen hergestellt werden können.^[6]

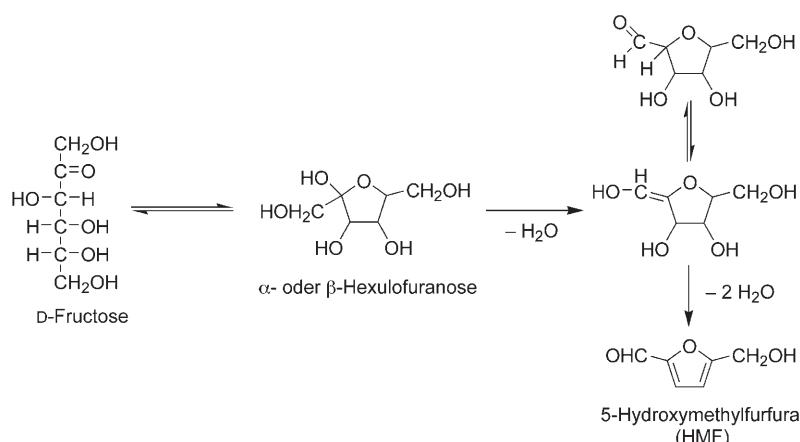
Das US Department of Energy legte eine Liste von zwölf potenziellen bio-basierten Plattformchemikalien vor, die durch Screening aus 300 Kandidaten ausgewählt wurden. Die Kriterien bei der Auswahl waren die Biomasse-Vorstufen (Kohlenhydrate, Lignin, Fette, Proteine), die Prozessplattformen, die Synthesebausteine, die Folgechemikalien sowie deren Anwendungsprodukte.^[7]

Die ausgewählten Plattformchemikalien können auf biologischem oder chemischem Weg aus Kohlenhydraten produziert werden. Die Synthesebausteine lassen sich anschließend in eine Vielzahl hochwertiger biobasierter Chemikalien und Materialien umwandeln. Die in dieser Analyse betrachteten Plattformchemikalien sind Moleküle mit mehreren funktionellen Gruppen, die in neue Familien nützlicher Moleküle transformiert werden können. Die zwölf Plattformchemikalien auf Zuckerbasis sind: 1,4-Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Fumarsäure, Äpfelsäure), Furan-2,5-dicarbonsäure, 3-Hydroxypropionsäure, Asparaginsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Itaconsäure, Lävulinsäure, 3-Hydroxybutyrolacton, Glycerin, Sorbit und Xylit/Arabin.^[7]

Mithilfe säurekatalysierter Prozesse lassen sich funktionelle Gruppen in Kohlenhydraten selektiv entfernen und definierte Bausteine bilden. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) ist ein difunktioneller aromatischer Baustein, der bevorzugt aus Inulin durch säurekatalysierte intramolekulare Dehydratisierung hergestellt wird (Schema 1).^[8]

HMF und seine abgeleiteten 2,5-disubstituierten Furan-Derivate können petrochemische Bausteine ersetzen. Zum Beispiel kann HMF durch selekti-

[*] Prof. Dr. B. Kamm
Forschungsinstitut Bioaktive
Polymersysteme e.V.
und
Brandenburgische Technische Universität
Cottbus
Kantstraße 55, 14513 Teltow (Deutschland)
Fax: (+49) 3328-33-2211
E-Mail: kamm@biopos.de
Homepage: <http://www.biopos.de>



Schema 1. Bildung von 5-Hydroxymethylfurfural aus Fructose.

ve Oxidation in Furan-2,5-dicarbonsäure (FDCA) überführt werden;^[9] diese kann Terephthalsäure ersetzen, z. B. bei der Produktion von Polyesteren wie Polyethylenterephthalat und Polybutylen-terephthalat. Ergänzend ist die Reduktion von HMF zu difunktionellen Produkten wie 2,5-Dihydroxymethylfuran und 2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran möglich, die als Alkoholkomponenten bei der Synthese von Polyesteren fungieren. Somit können in Kombination mit FDCA vollständig biobasierte Polyester synthetisiert werden. Zusätzlich kann HMF Startmaterial für die Synthese flüssiger Alkane sein, die z. B. Dieselkraftstoffen zugesetzt werden können.^[10]

Somit wäre die Entwicklung eines effizienten industriellen Prozesses zur Produktion von HMF wünschenswert. Nachteil der bekannten Verfahren zur HMF-Herstellung aus Fructose in homogener wässriger schwefelsaurer Lösung ist die Bildung unerwünschter Nebenprodukte durch Fragmentierung, Kondensation, zusätzliche Dehydratisierung und Reversion. Mithilfe saurer Ionenaustauscher und Dimethylsulfoxid (DMSO) als Reaktionsmedium lassen sich die Nebenreaktionen unterdrücken, allerdings ist die Produktabtrennung durch die notwendige Abdestillation von DMSO sehr aufwändig.

Román-Leshkov et al.^[11] haben nun gefunden, dass die selektive intramolekulare Dehydratisierung in einer Zweiphasenreaktion bei Fructose-Konzentrationen von 10–50% in hohen Ausbeuten zu HMF führt (80% HMF-Selektivität bei 90% Fructoseumwand-

lung), wobei jeweils die organische und die wässrige Phase modifiziert wurden. In der wässrigen Phase befindet sich der saure Katalysator (Salzsäure oder ein saures Ionenaustauscherharz), der mit einem polaren aprotischen Molekül (DMSO) und/oder 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) modifiziert ist, sowie ein hydrophiles Polymer [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidon)] zur Unterdrückung unerwünschter Nebenprodukte. Das gebildete HMF wird kontinuierlich in eine organische Phase aus Isobutylmethylketon extrahiert, die mit 2-Butanol modifiziert ist, um die Abtrennung von HMF zu unterstützen. Die Abtrennung gelingt mit einem durchschnittlichen Verhältnis von $[HMF]_{\text{aq}}/[HMF]_{\text{org.}} = 1:10$, abhängig von der Zusammensetzung der Einzelphasen. Eine Simulation ergab, dass die Abtrennung von Isobutylmethylketon über Vakuumdestillation aus dem Reaktionsgemisch bei einer Konzentration von 10% HMF 40% weniger Energie erfordert als der klassische Prozess mit DMSO.

Es ist also möglich, aus Kohlenhydraten in hohen Ausbeuten HMF zu erzeugen. Weitere experimentelle Arbeiten sollten nun auf die Untersuchung der Umwandlung kostengünstiger Kohlenhydratquellen wie Glucose und Xylose, zugänglich aus Lignocellulose-Biomasse,^[2,7] gerichtet sein.

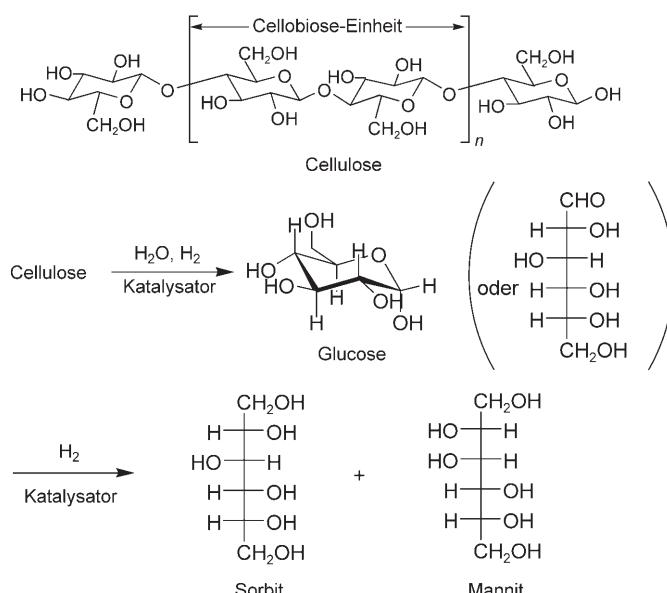
Ein aktives Forschungsgebiet ist auch die Synthese von Zuckeralkoholen als Plattformchemikalien aus Cellulose. Die Hydrolyse von Cellulose muss wegen ihrer Kristallinität, ihrem hohen Polymerisationsgrad sowie der schlechten Zugänglichkeit ihrer Kettenenden

unter drastischen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Zum Abbau der Cellulose werden Mineralsäuren, Basen, überkritisches Wasser oder Enzyme eingesetzt.^[12] Probleme bei der Anwendung dieser Methoden sind eine geringe Aktivität oder Selektivität, eine schwierige Trennung der Produkte und Katalysatoren, die Korrosionsgefahr sowie die Entstehung großer Mengen an Neutralisationsabfall.

Eine moderne, umweltfreundlichere Alternative für den Celluloseabbau sollte die heterogene Katalyse (Pt- und Ru-Katalysatoren) bieten.^[13] Fukuoka und Dhepe wandelten mithilfe einer Reihe von Heterogenkatalysatoren, z. B. von Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/SiO₂-Al₂O₃ und ultrastabilen Y-Zeolithen, in Wasser Cellulose direkt in Zuckeralkohole um. Ein Wasserstoff-Anfangspartialdruck bei Raumtemperatur von 5 MPa, eine Reaktionstemperatur von 463 K und eine Reaktionszeit von 24 h ergaben Ausbeuten an Zuckeralkoholen von ca. 30%. Die Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktion – Masse der Cellulose pro Masse des Katalysators pro Stunde – von 0.09 war noch sehr niedrig, allerdings konnten die Katalysatoren nach Waschen mit Wasser noch in bis zu drei weiteren Zyklen eingesetzt werden.^[14] Sorbit und Mannit entstanden im Molverhältnis von 4:1 oder höher (Schema 2). Für die Bildung von Mannit wurde eine Epimerisierung von Sorbit vorgeschlagen und auch experimentell nachgewiesen. Die Hydrolyse wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion diskutiert, da die Reduktion der Glucose meist äquimolar (Pt- oder Ru-Katalysatoren) zu Sorbit führt.

Bei Einsatz von Katalysatoren, die unter den Reaktionsbedingungen Wasserstoff entwickeln, wie H-Formen der Y-Zeolithe und die H-Form von Zeolite Socony Mobil oder von Mordenit, wird lediglich eine Ausbeute an Glucose aus Zucker bis 3% erreicht. Dies wird auf die In-situ-Bildung von H₂ und dessen Adsorption an die sauren Zentren der Trägeroberfläche zurückgeführt.

Sorbit findet nicht nur als Süßungsmittel Verwendung, sondern auch als Plattformchemikalie für die Synthese von Isosorbit, 1,4-Sorbitan, Glycerin, Glycol und Milchsäure^[7] und ist zudem eine potenzielle Plattformchemikalie

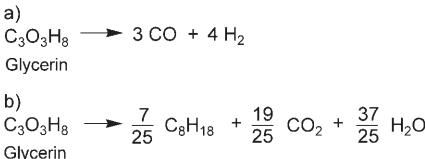


Schema 2. Katalytische Umwandlung von Cellulose in Zuckeralkohole.^[11]

für die Produktion von flüssigen Kohlenwasserstoffen.^[10]

Ein weiteres Konzept ist das „Zwei-Plattformen-Konzept“, das zum einen auf der Synthese von definierten funktionalisierten Plattformchemikalien (Zucker-Plattform) und zum anderen auf der Herstellung von Synthesegas (Synthesegas-Plattform) aus Biomasse beruht.^[2] Synthesegas kann zunächst zu Methanol und anschließend zu einer Palette von Folgeprodukten umgesetzt werden. Weiterhin sind durch Fischer-Tropsch-Verfahren Kohlenwasserstoffe für den Einsatz als Kraftstoffe zugänglich.^[15] Fischer-Tropsch-Flüssigkeiten sind derzeit nicht ökonomisch aus Biomasse herstellbar.^[7] Die Herstellung von Synthesegas in konventionellen Fischer-Tropsch-Anlagen erfordert eine O₂-Anlage oder einen großen Fischer-Tropsch-Reaktor, um den Strom des Synthesegases durch Verdünnen mit Luftstickstoff zu verarbeiten, wodurch die Kapitalkosten für solche Anlagen steigen. 50% der Kosten für die Herstellung von Fischer-Tropsch-Flüssigkeiten aus Biomasse resultieren aus den Kapitalkosten, wobei 50% aus der Biomassevergasung, der Gasreinigung und dem Synthesegasprozess stammen.^[16] Die Firma CHOREN in Freiberg produziert Kraftstoffe über Synthesegas und Fischer-Tropsch-Synthese (10000 t Jahresproduktion).^[17]

Ein neuer Ansatz, der die Produktion von unverdünnten H₂/CO-Mischungen ermöglicht und daher in kleinem Maßstab ökonomisch machbar sein sollte, wird von Soares et al. vorgeschlagen:^[18] Sie setzen Glycerin, das bei der Biodieselproduktion als Nebenprodukt in Überschüssen entsteht, als Startmaterial ein. Aus der Kombination der beiden Prozesse a) endotherme (350 kJ mol⁻¹) Synthesegasherstellung und b) exotherme (412 kJ mol⁻¹) Fischer-Tropsch-Umwandlung resultiert ein exothermer Prozess mit einer Enthalpie von -63 kJ mol^{-1} , was ungefähr dem Heizwert von Glycerin entspricht (Schema 3).



Schema 3. Herstellung von Octan aus Glycerin über Synthesegas.

Die Synthesegasherstellung wurde aus einer wässrigen Lösung mit 30 Gew.-% Glycerin an Pt-Katalysatoren auf Trägern wie Al₂O₃, CeO₂/ZrO₂ und MgO/ZrO₂ durchgeführt. Am stabilsten Katalysator – Pt-Al₂O₃ – wurden die Prozessbedingungen genauer untersucht, wobei Temperaturen von 573–

623 K und Drücke von 1–20 bar getestet wurden. Außer der Primärreaktion – der Synthese von CO und H₂ – wurde auch die Sekundärreaktion – die Entstehung von CO und CO₂ – untersucht. Letztlich wurde eine Gesamtkohlenstoffbilanz von 10% der Umsetzung von Glycerin zu Synthesegas erreicht. Im Produktstrom befanden sich nichtumgesetztes Glycerin und kleinere Mengen Ethylenglycol, Methanol, Hydroxypropanon und Ethanol. In weiteren Untersuchungen wollen die Autoren den Prozess der Synthesegasherstellung eng mit der Folgechemie verknüpfen.

Eine wichtige Aufgabe für industriell relevante Bioraffinerie-Technologien ist die effiziente Synthese von chemisch einheitlichen Grundchemikalien mit der Fähigkeit, einen Stammbaum aus Folgeprodukten aufzubauen. Die Abbauprozesse der Biomasse müssen möglichst eng mit dem Aufbau der Folgechemikalien und Zielstrukturen verknüpft werden. Dabei müssen biologische und chemische Synthesen kombiniert und neue Katalysatoren (heterogene wie enzymatische) entwickelt werden.

- [1] H. Hopf, Vorwort in Lit. [2], S. XXIII.
- [2] *Biorefineries – Industrial Processes and Products* (Hrsg.: B. Kamm, P. Gruber, M. Kamm), Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [3] National Renewable Energy Laboratory (NREL); <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>. Originalzitat: „A biorefinery is a facility that integrates biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power, and chemicals from biomass. The biorefinery concept is analogous to today's petroleum refineries, which produce multiple fuels and products from petroleum. Industrial biorefineries have been identified as the most promising route to the creation of a new domestic biobased industry.“
- [4] European Technology Platform for Sustainable Chemistry, Industrial Biotechnology Section, 2005, <http://www.suschem.org>.
- [5] D. Peters, Fachagentur nachwachsende Rohstoffe, Anbau und Nutzung Nachwachsender Rohstoffe in Deutschland, 2005, <http://www.fnr.de>.
- [6] B. Kamm, „Neue Ansätze in der Organischen Synthesechemie – Verknüpfung von biologischer und chemischer Stoffwandelung am Beispiel der Bioraffinerie-Grundprodukte Milchsäure und Carni-

- tin“, Habilitationsschrift, Universität Potsdam, **2004**.
- [7] *Top Value Added Chemicals from Biomass* (Hrsg.: T. Werpy, G. Petersen) [US Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, No.: DOE/GO-102004-1992, <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>], **2004**.
- [8] B. F. M. Kuster, *Starch/Stärke* **1990**, 42, 314–321.
- [9] „New Developments in the Use of Sucrose as an Industrial Bulk Chemical“: H. Schiwek, M. Munir, K. M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel in *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Hrsg.: F. W. Lichtenthaler), VCH, **1991**, S. 57–94.
- [10] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 710–713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 696–698.
- [11] Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, J. A. Dumesic, *Science* **2006**, *312*, 1933–1937.
- [12] H. A. Krässig, *Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity*, Gordon and Breach Science Publishers, Yverdon, **1993**.
- [13] P. L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, A. Fukuoka, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 163–169.
- [14] A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5285–5287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5161–5163.
- [15] „The Syngas Economy“: M. Lancaster, *Green Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Großbritannien, **2002**, S. 205–206.
- [16] C. N. Hamelinck, A. P. C. Faaij, H. den Uil, H. Boerrigter, *Energy* **2004**, *29*, 1743–1771.
- [17] http://www.fv-sonnenenergie.de/publikationen/05_b_kraftstoffe_01.pdf.
- [18] R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4086–4089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3982–3985.

Erlebnis Wissenschaft
... für alle die mehr wissen wollen

Rolf Froböse
Wenn Frösche vom Himmel fallen
Wie verrückte Naturphänomene

Wiebke Salzmann
Der Urknall und andere Katastrophen

Heinz Georg Schuster
Bewusst oder unbewusst?

*Der Euro-Preis gilt nur in Deutschland



Froböse, R.

Wenn Frösche vom Himmel fallen

Die verrücktesten Naturphänomene

2007. XIV, 239 Seiten. Gebunden. € 24,90/sFr 40,-. ISBN 978-3-527-31659-5

Kugelsichere Westen aus Spinnfäden? Saharastaub in der Karibik? Frösche, die vom Himmel fallen? Was wie eine Aufzählung besonders skurriler Einfälle aus einem Fantasy-Roman klingt, ist nichts anderes als naturwissenschaftliche Forschung. Dieses faszinierende Buch belegt, dass es sie wirklich gibt: die Wunder der Natur.

Salzmann, W.

Der Urknall und andere Katastrophen

2007. XII, 289 Seiten. Gebunden. € 24,90/sFr 40,-. ISBN 978-3-527-31870-4

Hat Gott den Urknall mit Hilfe eines Punktuniversums und eines Feuerzeugs gezündet? Unterhaltsam, aber

immer mit dem Blick für die physikalischen Hintergründe, erzählt dieses Buch auf seine Weise vom Anfang allen Daseins.

Schuster, H.G.

Bewusst oder unbewusst?

2007. XII, 149 Seiten, ca. 100 Abbildungen. € 24,90/sFr 40,-. ISBN 978-3-527-31883-4

Man spricht von einer »bewussten Entscheidung« oder ist »bei vollem Bewusstsein«. Aber was ist das eigentlich, dieses »Bewusstsein«? Der Physiker H.G. Schuster geht dieser Frage auf den Grund.

 **WILEY-VCH**

WILEY-VCH · Postfach 101161 · D-69451 Weinheim
Fax: +49 (0) 6201-60 6184 · service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/erlebnis-wissenschaft

3474905_h