

Pentensäure als Wegbereiter für cellulosebasierte Biotreibstoffe**

Regina Palkovits*

Biomasse · Biotreibstoffe · Cellulose · Pentensäure

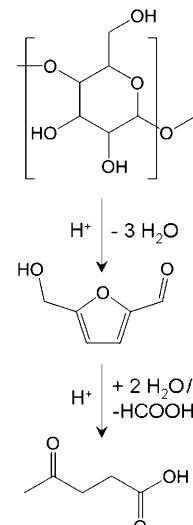
Zur Neige gehende fossile Brennstoffe, Klimawandel, eine wachsende Weltbevölkerung und die Energieversorgung der Zukunft sind wichtige Herausforderungen, denen wir uns heute stellen müssen. Während verschiedene Möglichkeiten wie Solar-, Wind- und Wasserkraft für die Energieversorgung der Zukunft bestehen, werden individuelle Mobilität, Flug- und Schwerlastverkehr auch in nächster Zeit flüssige Treibstoffe hoher Energiedichte benötigen, um ausreichende Leistung und Reichweite zu garantieren.

Bioethanol und Biodiesel waren die ersten Biotreibstoffe und sicherlich wertvoll, um einen Markt für Biotreibstoffe zu entwickeln. Sie werden allerdings auf der Basis von Zucker, Stärke und Pflanzenölen hergestellt, woraus ein Wettbewerb mit Nahrungsmitteln resultiert. Auf dieser Rohstoffbasis können somit kaum die für den weltweiten Transportsektor notwendigen Mengen bereitgestellt werden. Derzeitige Erwartungen konzentrieren sich auf Lignocellulose, die in großen Mengen verfügbar ist, nicht mit der Nahrungsmittelkette in Konkurrenz stehen sollte und ein vielversprechender Rohstoff für Treibstoffe und Chemikalien sein könnte.

Biomassevergasung zusammen mit Fischer-Tropsch-Technologie oder Pyrolyse von Biomasse zu Bioölen könnte Kohlenwasserstoffe liefern, die sehr einfach direkt in heutige Raffinerien zu integrieren sind. Diese Produkte erfordern allerdings viel Energie zu ihrer Herstellung, benötigen überwiegend zusätzlichen Wasserstoff und nutzen nicht die definierte chemische Struktur von Lignocellulose.

Die chemo-katalytische Synthese definierter Zielmoleküle als Bausteine für Treibstoffe und Chemikalien ist ein alternativer Ansatz und könnte in Form eines Bioraffineriekonzepts realisiert werden, sodass vollständige Wertschöpfungsketten entstehen. Potenzielle Biotreibstoffe sollten idealerweise für heutige Motoren geeignet sein, eine hohe Energiedichte aufweisen, aber wenig Energie zu ihrer Her-

stellung erfordern, ungiftig sein und während der Verbrennung geringe Emissionen erzeugen. Aktuelle Veröffentlichungen diskutieren Treibstoffplattformen auf Basis von Glucose, 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) und Lävulinsäure (LA). Die beiden letztgenannten können durch Dehydratisierung von Hexosen zu 5-HMF und anschließende Hydratisierung zu LA und Ameisensäure gewonnen werden (Schema 1).



Schema 1. Dehydratisierung von Hexosen zu 5-Hydroxymethylfurfural und Hydratisierung zu Lävulin- und Ameisensäure.

Aldolkondensation von 5-HMF mit Aceton und anschließende Hydrierung liefert C₉- oder C₁₅-Alkane, während Glucose zu Sorbit hydriert und anschließend durch Hydrodesoxygenierung zu Hexan umgesetzt werden kann.^[1,2] Beide Ansätze erfordern allerdings zusätzlichen Wasserstoff, der weitgehend als Wasser „verloren geht“. Bezuglich echter „Bio“-Treibstoffe wurden Lävulinsäureester ebenso untersucht wie γ -Valerolacton (gVI) und Methyltetrahydrofuran (mTHF), die durch Hydrierung von LA zugänglich sind.^[3] So erlaubt ein multifunktioneller molekularer Katalysator die kontrollierte Umsetzung von LA und Itaconsäure in die entsprechenden Lactone, Diole und cyclischen Ether.^[4] Diese Verbindungen weisen zwar durchaus geeignete Verbrennungseigenschaften und Energieinhalte auf, jedoch erschweren ihre Polarität und hohe Tendenz, konventionelle Poly-

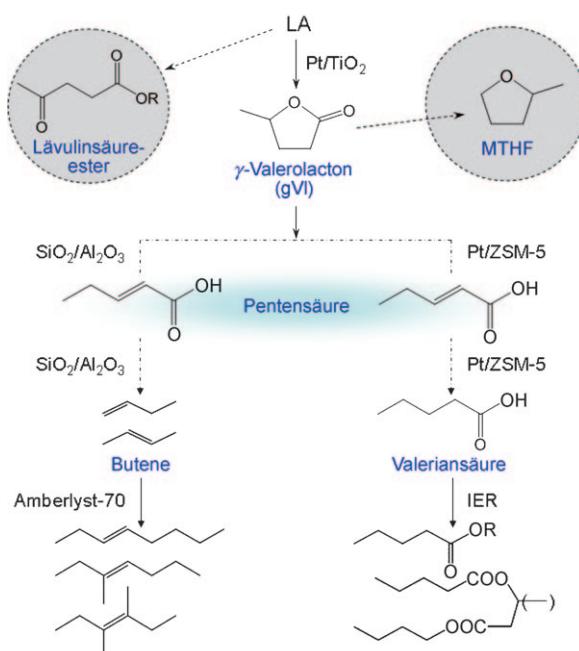
[*] Dr. R. Palkovits
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2995
E-Mail: palkovits@kofo.mpg.de

[**] Wir danken der Robert Bosch Stiftung für finanzielle Unterstützung (Robert Bosch Juniorprofessur „Nachhaltige Nutzung natürlicher Ressourcen“). Diese Arbeit ist im Rahmen des Exzellenzclusters „Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse“ entstanden, der durch die Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder zur Förderung von Wissenschaft und Forschung an deutschen Hochschulen gefördert wird.

mermaterialien quellen zu lassen und aufzulösen, ihre Verwendung in heutigen Antriebssystemen.

Kürzlich wurden zwei neue Richtungen für eine Wertschöpfungskette auf Basis von Pentensäure vorgeschlagen.^[5,6] Diese Säure ist durch Hydrierung von LA zu gVI und anschließende sauer katalysierte Ringöffnung zugänglich. Dabei kann der notwendige Wasserstoff über eine Transferhydrierung aus Ameisensäure bereitgestellt werden.^[7,8]

Auf Basis von gVI gelang der Gruppe von Dumesic die integrierte Synthese von C₈₊-Alkanen für Treibstoffanwendungen ohne die Notwendigkeit für zusätzlichen Wasserstoff (Schema 2).^[5] gVI wird in Pentensäure umgesetzt, die zu Butenen decarboxyliert und schließlich oligomerisiert werden kann, um C₈₊-Alkene zu liefern.



Schema 2. Mögliche Wege zu Biotreibstoffen ausgehend von Lävulinsäure mit Fokus auf Pentensäure als Plattformchemikalie (IER = saures Ionentauscherharz).^[5,6]

Ausgehend von einer wässrigen gVI-Lösung wird ein Isomerengemisch der Pentensäure gebildet und anschließend zu n-Butenen und einer äquimolaren Menge an CO₂ decarboxyliert. Beide Umwandlungen werden von festen Säuren wie SiO₂/Al₂O₃ katalysiert und können in einem einzigen Festbettreaktor kombiniert werden.

Bezüglich des Mechanismus scheint die Decarboxylierung über eine säurekatalysierte Protonierung zu verlaufen, um den cyclischen Ether zu spalten, gefolgt von einer Protonenübertragung unter C-C-Spaltung und einer anschließenden Deprotonierung zu Buten und CO₂. Um eine optimale Ausbeute an Buten zu erreichen, müssen Druck, Temperatur und Raumgeschwindigkeit abgestimmt werden. Während der Umsatz von gVI druckunabhängig zu sein scheint, wird die Decarboxylierung von höheren Drücken behindert, und die Selektivität verschiebt sich hin zur Pentensäurebildung. Eine

Temperaturerhöhung verbessert die Selektivität für Buten, führt aber zur Verkokung und reduziert dadurch die Katalysatorstabilität. In Kombination ermöglicht eine Reaktionsführung bei 648 K und 36 bar mit einer reduzierten Raumgeschwindigkeit (WHSV) Vollumsatz einer 60 Gew.-% gVI-Lösung mit 93 % Ausbeute an Buten und vernachlässigbarer Katalysatordesaktivierung. Pentensäure ist unter diesen Umständen nicht nachweisbar, aber es werden geringe Mengen an C₈₊-Alkenen und aromatischen Komponenten gebildet.

Um eine vollständige Integration der Butenherstellung und Oligomerisierung zu ermöglichen, wurden die Auswirkungen von CO₂ und Wasser auf die Oligomerisierung untersucht. Während die Oligomerisierung bei erhöhtem Druck und in Gegenwart von CO₂ erfolgen kann, erfordert der inhibierende Effekt von Wasser dessen Entfernung durch Kondensation, bevor das Buten/CO₂-Gemisch aus dem ersten Reaktor über festen Säurekatalysatoren wie ZSM-5 oder Amberlyst-70 oligomerisiert werden kann. Interessanterweise zeigt Amberlyst-70 eine höhere Aktivität bei niedriger Temperatur, höherer Raumgeschwindigkeit und in Gegenwart von CO₂ wie auch geringen Mengen Wasser, sodass bei 443 K, 17 bar und 0.63 h⁻¹ 90 % Butenumsatz und eine Ausbeute an C₈₊-Alkenen von 86 % erreicht werden können.

Für die Kombination beider Reaktionen in einem Prozess müssen allerdings die Reaktionsbedingungen abgestimmt werden. Der Gesamtprozess findet daher bei 36 bar und 648 K im ersten sowie 443 K im zweiten Reaktor statt, wodurch keine Energie für Verdichten oder Heizen notwendig ist. Zwei zusätzliche Trenneinheiten, eine vor und eine nach dem zweiten Reaktor, ermöglichen es, Wasser vor der Oligomerisierung zu entfernen und die Zielprodukte vom CO₂ abzutrennen. Ausgehend von gVI können so C₈₊-Alkene in einer Ausbeute von 77 %, mit einer aus C₈–C₁₆-Alkenen bestehenden Hauptfraktion, hergestellt werden.

Die beschriebene Umwandlung von Lignocellulose würde dementsprechend keinen zusätzlichen Wasserstoff oder andere Substrate erfordern und einen geschlossenen Prozess ermöglichen. Moderate Reaktionsbedingungen und einfache feste Säuren ohne Edelmetalle scheinen aus wirtschaftlicher Sicht vorteilhaft. Bemerkenswert ist außerdem, dass CO₂ mit bis zu 36 bar Druck gewonnen wird und so ohne weitere Verdichtung für Sequestrierung oder chemische Synthesen eingesetzt werden könnte.

Nahezu zeitgleich konzentrierten sich Lange et al. auf eine vergleichbare Wertschöpfungskette. Sie veröffentlichten eine umfangreiche Studie zu Alkylvaleriansäureestern als möglichen Biotreibstoffen für den Einsatz in Benzin- oder Dieselfahrzeugen.^[6] Sie griffen die gesamte Wertschöpfungskette wieder auf, ausgehend von der sauer katalysierten Hydrolyse von Lignocellulose zu LA, über die Hydrierung zu gVI und weiter zu Valeriansäure, eine zuvor nicht beschriebene Umwandlung. Veresterung liefert schließlich Alkylvaleriansäureester als potenzielle Treibstoffkomponenten (Schema 2).

Bezüglich der Hydrierung von LA zu gVI zeigten ein Katalysator-Screening und Stabilitätstests, dass Pt auf TiO₂- oder ZrO₂-Trägern am besten geeignet ist. Bei vernachlässigbarer Desaktivierung über 100 h bei 473 K und 40 bar H₂

werden über 95 % Selektivität für gVI bei einer differenziellen Produktivität von 10 h^{-1} erreicht.

Die einstufige Umwandlung von gVI zu Valeriansäure wird an bifunktionellen Katalysatoren mit Säure- und Hydrierfunktion, z. B. an Pt-beladenem SiO_2 auf H-ZSM-5, katalysiert. Die Reaktion scheint nicht strukturempfindlich zu sein; Säure- und Hydrierfunktion müssen allerdings abgestimmt werden, um Pentensäurebildung für niedrige Hydrierung oder Überhydrierung zu mTHF, Alkoholen und Alkanen bei hohen Metallkonzentrationen zu vermeiden. Die Reaktion scheint über eine sauer katalysierte Ringöffnung von gVI zu Pentensäure mit anschließender Hydrierung zu Valeriansäure zu verlaufen. An Pt/ZSM-5 können bei einer Raumgeschwindigkeit von 2 h^{-1} , 523 K und 10 bar 90 % Selektivität erreicht und über 1500 h lang durch regelmäßige Regeneration mit H_2 bei 673 K und 10 bar H_2 aufrechterhalten werden.

Ethylester sind vielversprechende Treibstoffe für Benzinfahrzeuge, und Butyl-, Pentyl-, Ethylen- und Propylenglycolester sind von großem Interesse für Dieselanwendungen. Sie erfüllen alle Anforderungen an Treibstoffe, einschließlich einer ausreichenden Energiedichte und geringer Polarität, und können über eine Veresterung von Valeriansäure mit den entsprechend geeigneten Alkoholen an sauren Ionentauscherharzen mit über 95 % Selektivität erzeugt werden.

Bezüglich einer Prozessintegration ist die direkte Umsetzung von gVI zu Pentylvalerat bei 548–573 K mit 20–50 % Selektivität an Pt oder Pd/TiO₂ möglich. Dabei muss der Metallgehalt des Katalysators allerdings erhöht werden, um die In-situ-Bildung von mTHF oder Pentanol durch Überhydrierung zu fördern, die direkt mit Valeriansäure zu Pentylvalerat reagieren.

Die Bewertung der Treibstoffeigenschaften belegt die herausragende Eignung von Alkylvaleraten für Benzin- und Dieselanwendungen. 250000 km Versuchsfahrten mit 15 Vol.-% Ethylvalerat in Benzin konnten diese Befunde weiter erhärten. Bemerkenswerterweise zeigen auch Pen-

tensäureester vielversprechende Treibstoffeigenschaften, so dass der Hydrierschritt zu Valeriansäure unnötig sein könnte.

Beide Ansätze integrieren vielversprechende Wertschöpfungsketten und würden keinen zusätzlichen Wasserstoff benötigen, wenn sich Pentensäureester ebenfalls als geeignete Treibstoffe erweisen. Dabei liefert der erste Ansatz zusätzlich C₄-Bausteine, die hervorragend in heutige Wertschöpfungsketten passen, während der Ansatz von Lange et al. nicht nur definierte Biotreibstoffe zur Verfügung stellt, sondern auch effiziente Synthesestrategien zu Penten- und Valeriansäure als zukünftige chemische Grundbausteine aufzeigt. Kombiniert man diese Ansätze mit der Hydrolyse von (Ligno)cellulose zu LA,^[9] wird eine vollständige Prozessintegration möglich, was eine Kommerzialisierung dieser Technologien deutlich erleichtern dürfte.

Eingegangen am 7. April 2010

Online veröffentlicht am 17. Mai 2010

-
- [1] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, *308*, 1446–1450.
 - [2] G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1549–1551.
 - [3] I. T. Horváth, H. Mehdi, V. Fábos, L. Boda, L. T. Mika, *Green Chem.* **2008**, *10*, 238–242.
 - [4] F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, DOI: 10.1002/ange.201002060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, DOI: 10.1002/anie.201002060.
 - [5] J. Q. Bond, D. M. Alonso, D. Wang, R. M. West, J. A. Dumesic, *Science* **2010**, *327*, 1110–1114.
 - [6] J.-P. Lange, R. Price, P. M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, *Angew. Chem.* **2010**, DOI: 10.1002/ange.201000655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, DOI: 10.1002/anie.201000655.
 - [7] L. Deng, J. Li, D.-M. Lai, Y. Fu, Q.-X. Guo, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6651–6654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6529–6532.
 - [8] H. Heeres, R. Handana, D. Chunai, C. B. Rasrendra, B. Girisuta, H. J. Heeres, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1247–1255.
 - [9] S. W. Fritzpatrick, *Tech. Report No. DOE/CE/41178*, **2002**.