

Zum Verständnis der katalytischen Reformierung von Biomasse in überkritischem Wasser**

Stefan Rabe, Maarten Nachtegaal, Thomas Ulrich und Frédéric Vogel*

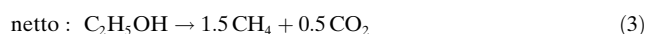
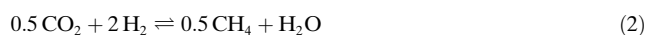
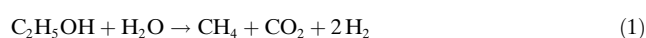
Die Konversion von Biomasse zu Kraftstoffen (Biodiesel, Fischer-Tropsch-Diesel, Ethanol, Dimethylether, Methanol, Biomethan, Wasserstoff) war bereits Thema vielzähliger Studien.^[1,2] Besonders interessant ist biogenes synthetisches Erdgas (Bio-SNG), weil es aus praktisch allen Biomasse-Sortimenten mit hohem Wirkungsgrad hergestellt werden kann. Weiterhin produziert seine Verbrennung weniger Luftschadstoffe als diejenige flüssiger und fester Brennstoffe, und es kann über das bereits vorhandene Erdgas-Leitungsnetz transportiert und verteilt werden.^[3]

Biomasse mit einem hohen Wassergehalt („nasse“ Biomasse) stellt thermochemische Umwandlungsprozesse in der Regel vor eine große Herausforderung. Das in der Biomasse enthaltene Wasser muss vor der thermochemischen Umwandlung auf einen Restgehalt von 10–15 % verringert werden, was für nasse Biomasse mit >80 % Wasser viel Energie erfordert. Der Umwandlung von Biomasse in heißem Wasser unter Druck werden zahlreiche Vorteile gegenüber thermischen Gasphasenprozessen wie der Pyrolyse oder der Luft-/Dampfvergasung zugesprochen.^[4] Das Arbeiten oberhalb des kritischen Druckes von reinem Wasser (also bei >22.1 MPa) vermeidet das Verdampfen des Wassers in der Biomasse. Wasser nahe und über dem kritischen Punkt ist ein grünes Lösungsmittel, das organische Lösungsmittel für eine Reihe organischer Synthesen ersetzen könnte.^[5] Wir haben gezeigt, dass Restbiomasse in überkritischem Wasser katalytisch mit hohem Wirkungsgrad und geringen Umweltauswirkungen in Bio-SNG umgewandelt werden kann.^[6,7]

Ein Katalysator mit Ruthenium auf Aktivkohle zeigte eine gute Vergasungsaktivität und war in einem Experiment mit einer störstofffreien Modelllösung während mindestens 220 h stabil.^[8] Rutheniumkatalysatoren eignen sich auch, um aus Ethanol in überkritischem Wasser bei höheren Temperaturen Wasserstoff herzustellen.^[9]

Ethanol kann als einfache Modellsubstanz für die Vergasung nasser Biomasse in überkritischem Wasser (Supercritical Water Gasification, SCWG) angesehen werden, da es

sowohl eine Kohlenstoff-Kohlenstoff- als auch eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung enthält. Die katalytische Vergasung von Ethanol kann formal gemäß den Gleichungen (1)–(3) beschrieben werden. Nach Gleichung (3) kann eine maximale Methankonzentration von 75 % im trockenen Produktgas erreicht werden. In der Praxis wird immer ein kleiner Anteil Wasserstoff vorhanden sein, der dem chemischen Gleichgewicht der Methanierungsreaktion (2) entspricht. Dies führt zu niedrigeren Methanausbeuten.



Der Mechanismus der Reformierung von Ethanol in überkritischem Wasser wurde bisher noch nicht untersucht. Die katalytische Dampfpreformierung von Ethanol wurde von Haryanto et al.^[10] in einem Übersichtsartikel zusammengefasst. Mariño et al.^[11] haben die Dampfpreformierung von Ethanol auf trägerfixierten Cu-Ni-Katalysatoren bei 300 °C und Atmosphärendruck studiert. Sie schlugen Acetaldehyd als wichtiges Zwischenprodukt vor, das direkt durch Decarbonylierung Methan bilden kann [Gl. (4), (5)]. Die CO-Konvertierung findet ebenfalls statt [Gl. (6)]. Die Dehydrierung von Ethanol zu Ethen wird als die Hauptroute für die Bildung von Koks angenommen, besonders in Gegenwart von sauren Zentren [Gl. (7)].^[12] Im Unterschied zu den Cu-Ni-Katalysatoren wurde mit Ruthenium auf MgAl₂O₄ kein Koks gebildet.^[13]



Park und Tomiyasu^[14] untersuchten die SCWG organischer Substanzen über Rutheniumdioxid. Gestützt auf UV/Vis-Absorptionsmessungen von Lösungen mit Naphthalin, RuO₂ und Phenanthrolin (als Ligand für Ru^{II}-Spezies) schlugen sie einen Redoxmechanismus unter Beteiligung von Ru^{II}- und Ru^{IV}-Spezies vor. Ex-situ-Röntgenabsorptionsmessungen (EXAFS) eines nach der SCWG von Lignin abgeschreckten Ruthenium-Holzkohle-Katalysators ließen hingegen metallisches Ruthenium erkennen.^[15]

Das Ziel der vorliegenden Studie war es, Aufschluss über den Reaktionsmechanismus und die aktive Rutheniumspezies eines trägerfixierten Rutheniumkatalysators (2 Gew.-%

[*] Dr. S. Rabe, Dr. M. Nachtegaal, T. Ulrich, Dr. F. Vogel
Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI (Schweiz)
Fax: (+41) 56-310-21-99
E-Mail: frederic.vogel@psi.ch
Homepage: <http://lbk.web.psi.ch>

[**] Wir danken Erich De Boni und Marcel Hottiger für ihre Hilfe beim Aufbau der Versuchsanlage. Martin Schubert, Thanh-Binh Truong und Johannes Müller sind wir zu Dank für ihre Unterstützung während der XAS-Messkampagne verpflichtet. Wir danken Carlo Cavenaghi (BASF-Engelhard) für die Bereitstellung von Katalysatormustern.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001160> zu finden.

Ruthenium auf Kohlenstoff^[9,16]) während der SCWG von Ethanol zu erhalten. Die Gasphasenkonzentrationen von Methan, Kohlendioxid und Wasserstoff, die online während der SCWG von Ethanol bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, sind in Abbildung 1 dargestellt. Wegen der Verdünnung durch den Argon-Spülfluss (vgl. Abbildung 3S in den Hintergrundinformationen) konnte eine maximale Methankonzentration von 54 % bei vollständigem Umsatz erwartet werden [Gl. (3)].

Kohlenmonoxid wurde bei allen Versuchsbedingungen nur in Spuren nachgewiesen (< 1 Vol.-%) und wurde daher in Abbildung 1 weggelassen. Die Vergasung begann ab ca. 250 °C, wie man anhand des Einsetzens der Bildung von Methan, CO₂ und Wasserstoff sehen kann. Die Methankonzentration stieg von ca. 1 auf 9 Vol.-% an, als die Fluidtemperatur von 250 auf 300 °C erhöht wurde. Eine weitere Er-

höhung der Fluidtemperatur von 320 auf 350 °C führte zu keiner weiteren Zunahme der Methankonzentration. Im Unterschied dazu stiegen sowohl die Kohlendioxid- als auch die Wasserstoffkonzentration weiter an, als die Fluidtemperatur stufenweise von 300 auf 350 °C erhöht wurde. Die Methan- und Wasserstoffkonzentrationen nahmen nicht ab, nachdem der Zulauf von der Ethanol(5 %)/Wasser-Mischung auf destilliertes Wasser umgestellt wurde (Abbildung 1; zwischen $t = 620$ und 725 min), wogegen sich die Kohlendioxidkonzentration stetig verringerte.

Als der Zulauf wieder auf die Ethanol/Wasser-Mischung umgestellt wurde (Abbildung 1; nach einer Versuchszeit von 725 min, $T_{\text{Fluid}} = 350$ °C), nahmen die Konzentrationen der Gasspezies nur geringfügig zu. Die Fluidtemperatur wurde anschließend auf 370 °C erhöht ($t = 800$ min). Starke Oszillationen in den Konzentrationen aller drei Gasspezies wurden unter diesen Bedingungen beobachtet. Die gemessenen mittleren Konzentrationen von Wasserstoff (ca. 1.5 Vol.-%) und Methan (ca. 45 Vol.-%) waren höher und diejenige von Kohlendioxid (ca. 15 Vol.-%) war tiefer als die entsprechenden Konzentrationen vor der Behandlung des Katalysators mit destilliertem Wasser bei 350 °C ($t = 600$ min), was auf eine höhere Katalysatoraktivität schließen lässt. Das Experiment musste bei 390 °C wegen eines Kapillarbruchs nach einer Versuchsdauer von 950 min abgebrochen werden. Wir vermuten, dass die mechanische Belastung durch die Oszillationen während mehr als zwei Stunden zum Bruch der Saphirkapillare geführt hat.

Während der Oszillationen nahmen die Konzentrationen von Methan und Wasserstoff schnell zu, während diejenige von Kohlendioxid abnahm (Abbildung 2). Die Tatsache, dass die Argonkonzentration im gleichen Zeitraum abnahm (nicht gezeigt) bedeutet, dass der Volumenstrom an Produktgasen aus dem Reaktor in den Phasentrenner (siehe experimenteller Teil in den Hintergrundinformationen) phasengleich mit den Konzentrationsoszillationen zunahm. Der Argonvolumenstrom in den Phasentrenner wurde durch einen Massenstromregler konstant gehalten und kann daher als interner Standard für die Berechnung des Volumenstroms aus dem Reaktor verwendet werden. Der so berechnete Volumenstrom während der Konzentrationspeaks war ca. zehnmal höher als der zwischen den Peaks. Während der Peaks war der molare Kohlenstoffstrom ca. viermal höher als der dem Reaktor zugeführte Molenstrom an Kohlenstoff. Dies bedeutet, dass sich kohlenstoffhaltige Zwischenprodukte im Reaktor und/oder auf dem Katalysator während ca. 9 min (entsprechend der Periode zwischen zwei Peaks) angesammelt haben müssen. Diese Zwischenprodukte wurden anschließend rasch mehrheitlich in Methan und Wasserstoff umgewandelt und freigesetzt, was die beobachtete Zunahme des Gesamtvolumenstroms und der Methan- und Wasserstoffkonzentrationen verursachte. Im Anschluss begann die Ansammlung der kohlenstoffhaltigen Zwischenprodukte von Neuem, um die nächste Oszillation zu erzeugen. Was genau die plötzliche Freisetzung dieser Zwischenprodukte auslöste, ist nicht bekannt.

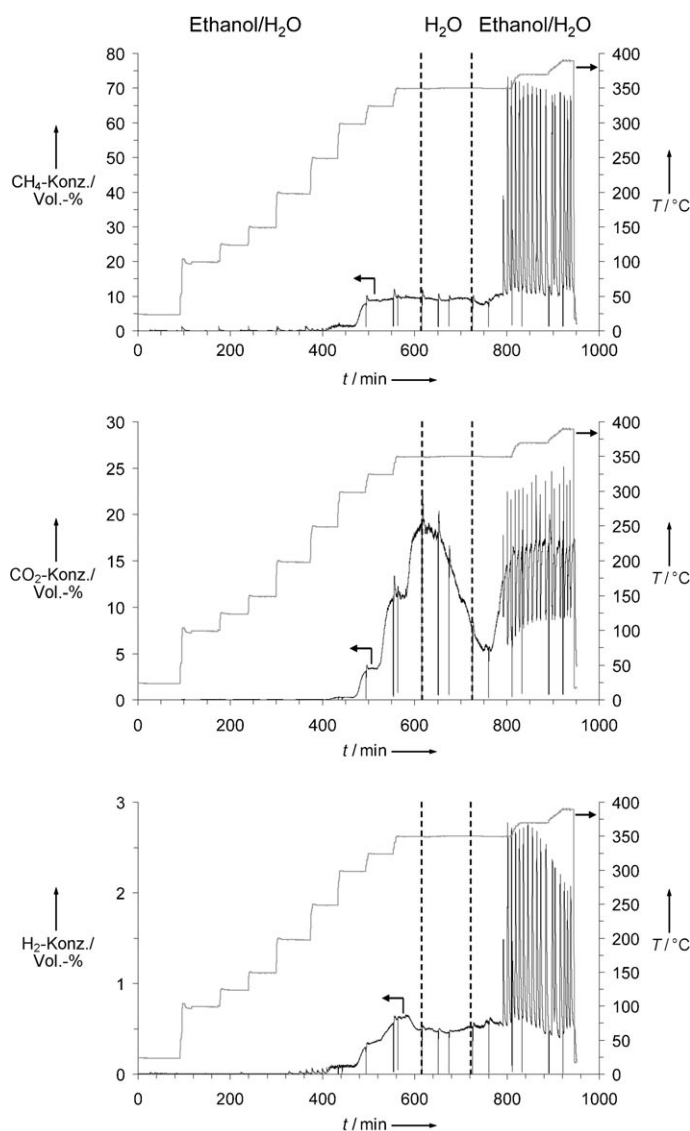


Abbildung 1. Konzentrationen von Methan, Kohlendioxid und Wasserstoff im trockenen Produktgas zu verschiedenen Versuchszeiten, die verschiedenen Versuchsbedingungen entsprechen. Die gestrichelten, senkrechten Linien bezeichnen Änderungen im Zulauf. Die negativen Konzentrationspitzen wurden durch das Entleeren des Phasentrenngefäßes hervorgerufen. Der Produktgasstrom wurde mit Argon verdünnt.

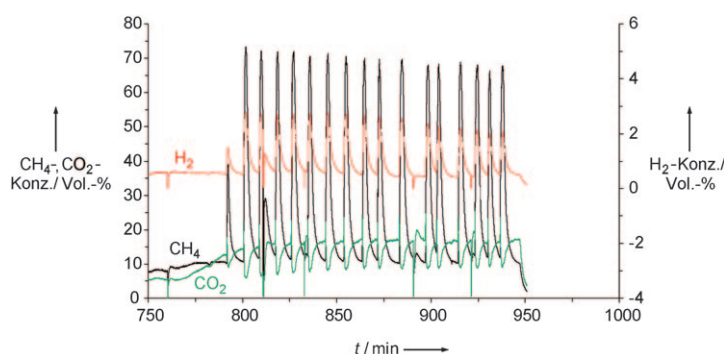


Abbildung 2. Vergrößerter Ausschnitt der oszillierenden Gaszusammensetzung; Zulauf: 5 % Ethanol in Wasser. Die Temperatur wurde schrittweise von 350 auf 390 °C erhöht (vgl. Abbildung 1).

Aus diesen Beobachtungen kann der folgende Reaktionsmechanismus abgeleitet werden: Ethanol adsorbiert auf dem Katalysator und wird ab ca. 250 °C zu Acetaldehyd und Wasserstoff zersetzt [Gl. (4)]. Eine gewisse Menge Acetaldehyd akkumuliert an der Oberfläche, weil seine Bildung aus Ethanol schneller verläuft als seine Zersetzung zu Methan und CO [Gl. (5)]. Diese Akkumulation könnte zu einer partiellen Desaktivierung bei den tieferen Temperaturen geführt haben. Eine Ansammlung organischer Zwischenprodukte in der flüssigen Phase bei tieferen Temperaturen wurde durch die TOC-Werte bestätigt (siehe Hintergrundinformationen; TOC = total organic carbon). Kohlenmonoxid bleibt stark adsorbiert und reagiert schnell mit Wasser zu CO₂ und H₂ [CO-Konvertierung, Gl. (6)]. Somit werden nur Spuren von CO im Produktgas gemessen. Kohlendioxid wird nachfolgend weiter zu Methan hydriert [Gl. (2)]. Die Stöchiometrie der Gesamtreaktion kann durch Gleichung (3) beschrieben werden, die ein CH₄/CO₂-Molverhältnis von 3 voraussagt. Die gemessenen Konzentrationen bei 250 und 300 °C stimmen mit diesem Wert überein, aber nicht diejenigen bei höheren Temperaturen. Bei 350 °C liegt dieses Verhältnis bei ca. 0.6. Die Zunahme an CO₂ ohne gleichzeitige Zunahme an Methan und Wasserstoff lässt auf die Decarboxylierung eines anderen Zwischenproduktes schließen, das vermutlich von Acetaldehyd abgeleitet ist. Wenn der Zulauf auf reines Wasser umgestellt wird, wird kein Acetaldehyd mehr produziert, aber das auf der Oberfläche angesammelte Acetaldehyd zersetzt sich langsam weiter zu CH₄ und H₂ [Gl. (5), (6), (2)]. CO₂ wird schnell zu Methan hydriert [Gl. (2)], wodurch seine Konzentration abnimmt. Die Gaszusammensetzung der Peaks, die während der Oszillationen gemessen wurde, (ca. 70 % CH₄, 17 % CO₂, 3 % H₂) entspricht fast der Konzentration, die von der vollständigen Reformierung von Ethanol gemäß Gleichung (3) erwartet würde (75 % CH₄ und 25 % CO₂). In diesem Fall ist die Verdünnungswirkung des Argons stark verringert, weil es sich nun mit einem ca. zehnmal höheren Volumenstrom aus dem Reaktor mischt.

Die Rolle des Rutheniumkatalysators während der SCWG von Ethanol wurde simultan mithilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) untersucht. Die XANES-Spektren des frischen, des reduzierten und des oxidierten Katalysators sind in Abbildung 2S der Hintergrund-

informationen wiedergegeben. Das XANES-Spektrum des reduzierten Katalysators weist eine Doppelpeak-Struktur zwischen 22.1 und 22.18 keV auf, die für metallisches Ruthenium charakteristisch ist. Die XANES-Spektren, die in Gegenwart von Wasser und Ethanol bei einem Druck von 25 MPa und bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, sind in Abbildung 3a dargestellt. Eine Reduktion des frischen Katalysators fand zwischen 125 und 150 °C statt. Metallisches Ruthenium wurde gebildet, wie durch das Auftreten der charakteristischen Doppelpeak-Struktur zwischen 22.1 und 22.17 keV (Abbildung 3a) und durch eine Verschiebung der Absorptionskante zu tieferen Energien belegt wird (siehe z. B. Lit. [17]). Bei weiterer Temperaturerhöhung änderte sich die Lage

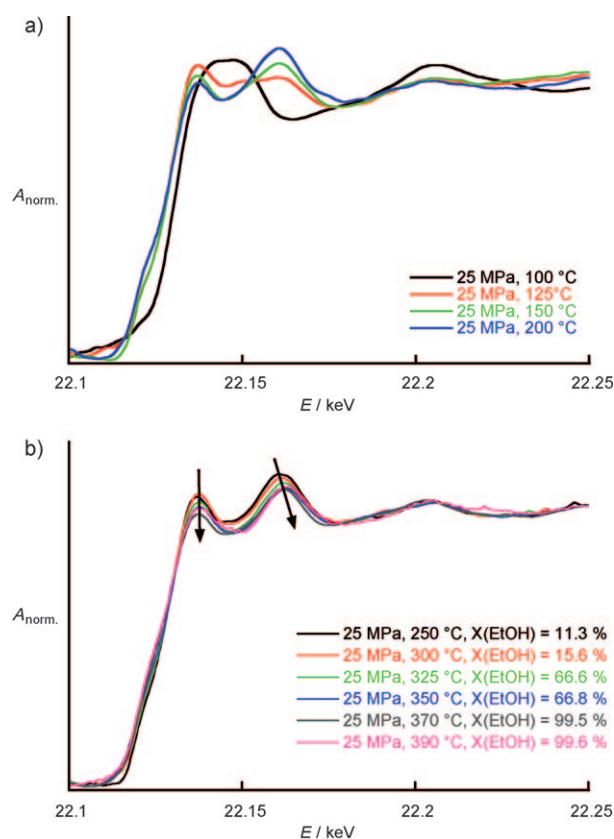


Abbildung 3. XANES-Spektren, aufgenommen während der hydrothermalen Vergasung einer 5-proz. Ethanollösung bei 25 MPa. a) 100–200 °C, b) 250–390 °C. X = Umsatz.

der Absorptionskante nicht mehr, was bedeutet, dass der Katalysator vollständig reduziert blieb. Es gelang nicht, das Ruthenium mit reinem Wasser bei 350 °C erneut zu oxidieren. Diese Tatsache lässt Zweifel am von Park und Tomiyasu^[14] vorgeschlagenen Redoxmechanismus für reines RuO₂ in überkritischem Wasser aufkommen.

Eine systematische Abnahme der Intensität des Doppelpeak-Musters (22.13 und 22.17 keV) und eine leichte Verschiebung des zweiten Peaks (22.17 keV) hin zu höheren Energien wurde für steigenden Ethanol-Umsatz beobachtet

(Abbildung 3b, angedeutet durch Pfeile). Diese Verschiebung zu höheren Energien war bei 350 °C nach Spülen mit Wasser abgeschlossen, in Einklang mit dem vollständigen Ethanolumsatz. Durch vollständige Mehrfachstreuungsrechnungen ließ sich dieses Doppelpeak-Muster an der Absorptionskante einem Mehrfachstreuvorgang innerhalb der Rutheniumatomschale (22.13 keV) und Einfachstreuvorgängen mit dem absorbierenden Atom und seinen Koordinationspartnern zuordnen (22.17 keV).^[18] Somit deuten die systematischen Veränderungen dieser drei Muster mit zunehmendem Ethanolumsatz auf eine Veränderung der lokalen Koordinationssphäre der Rutheniumatome hin.

Diese Veränderungen könnten adsorbierte Ethanol-, Wasser-, Wasserstoff- und andere kohlenstoffhaltige Moleküle (z.B. CO, CH₃CO, COH_x usw.) widerspiegeln. Bei niedrigem Umsatz (bei tiefen Temperaturen) ist die Katalysatoroberfläche möglicherweise hauptsächlich mit Acetaldehyd belegt, was von den Massenspektrometerdaten gestützt wird. Mit steigender Temperatur wird dieses Acetaldehyd nach und nach entfernt oder durch andere kohlenstoffhaltige Spezies ersetzt, was zu einer Verschiebung dieses Absorptionspeaks zu höheren Energien führt.

Die systematischen Veränderungen der XANES-Spektren mit zunehmendem Ethanolumsatz sind ebenfalls in Einklang mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Ethanol würde auf der Oberfläche der reduzierten Rutheniumpartikel adsorbiert und zu Acetaldehyd dehydriert, gefolgt von der Spaltung der C-C-Bindung, was zur Bildung weiterer kohlenstoffhaltiger Oberflächenspezies führen würde.

Diese Studie zeigte, dass während der Vergasung von Ethanol in unter- und überkritischem Wasser über einem Kohlenstoff-fixierten Rutheniumkatalysator die Zersetzung von Ethanol zu CO₂, CH₄ und H₂ bei ungefähr 250 °C beginnt und oberhalb von ca. 350 °C vollständig ist. XANES-Untersuchungen ergaben, dass der Katalysator bei 250 °C schon vollständig reduziert ist und diese Eigenschaft bis in den überkritischen Bereich erhalten bleibt. Unsere Befunde lassen die Hypothese zu, dass die Reformierung von Ethanol über einem trägerfixierten Rutheniumkatalysator in unter- und überkritischem Wasser nach den gleichen mechanistischen Grundzügen abläuft wie die Dampfreformierung bei tiefen Drücken.

Experimentelles

Eine Apparatur wurde konstruiert, die bis zu 400 °C und 25 MPa betrieben werden kann (siehe Abbildung 3S in den Hintergrundinformationen). Das Kernstück dieser Apparatur ist ein Festbettreaktor in Form einer Saphirkapillare (Länge: 200 mm, Innendurchmesser: 3.48 mm, Außendurchmesser: 5 mm).

Die pseudokritische Temperatur von reinem Wasser bei 25 MPa beträgt 385 °C. Für Drücke oberhalb des kritischen Drucks von 22.1 MPa entspricht die pseudokritische Temperatur derjenigen Temperatur, bei der die isobare Wärmekapazität ein Maximum aufweist. Sie wird daher als Maß für den Übergang vom unter- zum

überkritischen Zustand herangezogen. Betriebsbedingungen unterhalb dieser Temperatur werden als „unterkritisch“ und solche darüber als „überkritisch“ bezeichnet.

Die XANES-Spektren wurden im Transmissionsmodus an der K-Kante von Ruthenium (22.118 keV) an der SuperXAS-Strahllinie der Synchrotron Lichtquelle Schweiz (SLS) aufgenommen. Referenzspektren des oxidierten und reduzierten Katalysators wurden in Quarzkapillaren bei Umgebungsbedingungen aufgenommen. Die detaillierten experimentellen Versuchsbedingungen finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 25. Februar 2010

Online veröffentlicht am 26. Juli 2010

Stichwörter: Ethanol · Reformierung · Röntgenabsorptionsspektroskopie · Ruthenium · Überkritische Flüssigkeiten

- [1] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- [2] R. Luque, L. Herrero-Davila, J. M. Campelo, J. H. Clark, J. M. Hidalgo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 542–564.
- [3] F. Müller-Langer, S. Rösch, M. Kaltschmitt, F. Scholwin, Proc. 16th European Biomass Conference, Beitrag VP3.3.7, Juni 2008, Valencia, Spanien.
- [4] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal, Jr., J. W. Tester, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 32–65.
- [5] D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3180–3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2998–3014.
- [6] J. S. Luterbacher, M. Fröling, F. Vogel, F. Maréchal, J. W. Tester, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1578–1583.
- [7] M. H. Waldner, F. Vogel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4543–4551.
- [8] M. H. Waldner, F. Krumeich, F. Vogel, *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *43*, 91–105.
- [9] A. J. Byrd, K. K. Pant, R. B. Gupta, *Energy Fuels* **2007**, *21*, 3541–3547.
- [10] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy Fuels* **2005**, *19*, 2098–2106.
- [11] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 67–71.
- [12] A. C. Basagiannis, P. Panagiotopoulou, X. E. Verykios, *Top. Catal.* **2008**, *51*, 2–12.
- [13] J. Rass-Hansen, C. H. Christensen, J. Sehested, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, S. Dahl, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1016–1021.
- [14] K. C. Park, H. Tomiyasu, *Chem. Commun.* **2003**, 694–695.
- [15] A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, M. Osada, M. Shirai, *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 188–195.
- [16] F. Vogel, M. H. Waldner, A. A. Rouff, S. Rabe, *Green Chem.* **2007**, *9*, 616–619.
- [17] M. Tromp, J. A. van Bokhoven, G. P. F. van Strijdonck, P. W. N. M. van Leeuwen, D. C. Koningsberger, D. E. Ramakers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 777–789.
- [18] Z. Wu, N. L. Saini, S. Agrestini, D. Di Castro, A. Bianconi, A. Marcelli, M. Battisti, D. Gozzi, G. Balducci, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, 6971–6978.