

Aufschluss pflanzlicher Biomasse trifft auf Katalyse**

Roberto Rinaldi*

Biomasseraffinierung · Katalyse · Cellulose ·
Hemicellulose · Lignin

Eine Reihe von Verfahren zur Vorbehandlung von Biomasse ist darauf ausgerichtet, Cellulosefasern zugänglicher für Glycosid-Hydrolasen zu machen. Die enzymatische Hydrolyse von Cellulose wird mithilfe einer physikalischen Zerkleinerung von pflanzlichem Gewebe und in einigen Fällen durch Herauslösung von Lignin aus pflanzlichem Gewebe über stöchiometrische Reaktionen deutlich verstärkt. Diese Vorbehandlungsmethoden stehen im Gegensatz zu den aufkommenden katalytischen Methoden zum Aufschluss von Biomasse. Angesichts der jüngsten Fortschritte scheinen die früheren Techniken unnötig harsch sowie abfall- und energieintensiv zu sein. Mithilfe katalytischer Prozesse gelingt die Zersetzung pflanzlicher Biomasse effizient bei milden Temperaturen (100–180 °C). So können in einigen Fällen Zucker direkt hergestellt werden.^[1] Auf diese Weise lassen sich teure Enzyme für die Hydrolyse von Cellulose vermeiden. Über den reinen Abbau von pflanzlicher Biomasse hinaus werden neue Prozesse für eine Isolierung maßgeschneiderter Fraktionen durch und für die Katalyse entwickelt, um das volle Potenzial der Katalyse bei der Umwandlung von depolymerisierten Biomassebestandteilen in Chemikalien und Brennstoffe zu entfalten.

Die pflanzliche Zellwand ist ein komplexes Komposit aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Die Evolution hat diese Biopolymere in sehr unterschiedlichen Strukturen zusammengebracht, was zu einer sehr breiten biologischen Vielfalt von der molekularen bis hin zur makroskopischen Ebene geführt hat. Die Biopolymere sind hierarchisch organisiert (Abbildung 1): Cellulose ist in einer komplexen Matrix aus Hemicellulose und Lignin eingebettet; diese Struktur ähnelt einem Kern-Hüllen-System, bei der die Cellulose als Kern durch eine reaktivere Hülle aus Lignin und Hemicellulose geschützt ist. Auf Grundlage dieser vereinfachten Sichtweise lassen sich die kürzlich entwickelten Prozesse zum katalytischen Aufschluss folgendermaßen kategorisieren:

a) Tiefgehende Depolymerisation: Zuerst wird Lignocellulose mithilfe von Säurekatalyse depolymerisiert, sodass sich die Oligosaccharide, die dabei zusätzlich zu einem

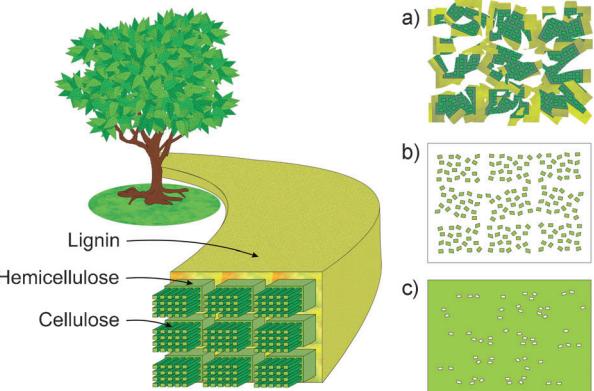


Abbildung 1. Vereinfachte Ansicht der Lignocellulosematrix und schematische Darstellung des Ergebnisses der katalytischen Fraktionierung mithilfe a) tiefgehender Depolymerisation, b) Ablösung des Hüllensmaterials und c) Auslaugung des Kernmaterials.

komplexen Gemisch aus Ligninfragmenten gebildet werden, im Solvenssystem lösen (Abbildung 1a). Die Kohlenhydrate werden durch Fällung von Lignin isoliert, die entweder durch Zugabe eines Antisolvens oder über chemische Reaktionen erfolgt.

- b) Ablösung der Hülle: Lignin, und zu einem einstellbaren Grad auch Hemicellulose, können durch säure- oder basisenkatalysierte Solvolyse von der Lignocellulosematrix abgelöst werden (Abbildung 1b). Dabei werden Ligninfragmente und Hemicellulosezucker gebildet, während die Cellulosefasern vor einer umfangreichen Depolymerisation bewahrt werden.
- c) Auslaugung des Kernmaterials: Cellulose und Hemicellulose werden entweder als Polymer oder als Monosaccharid extrahiert. Es bleibt Lignin als ein (abgebauter) Polymerrest in einer kollabierten Matrix zurück (Abbildung 1c).

Unlängst präsentierten Dumesic et al.^[1] einen Aufschlussprozess auf Grundlage der Nutzung von γ -Valerolacton (GVL) als einer Hauptkomponente des Reaktionsmediums der säurekatalysierten Verzuckerung.^[2] Dabei konnte eine tiefgehende Depolymerisation erreicht werden, indem eine saure Lösung von GVL/H₂O (80:20 (w/w), 0.05–0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄) durch ein beheiztes Festbett aus Biomasse (z.B. Maisstroh, Ahornholz und Weihrauch-Kiefer) geleitet

[*] Dr. R. Rinaldi
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: rinaldi@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Für finanzielle Unterstützung durch die Alexander von Humboldt-Stiftung (Sofja Kovalevskaia Preis 2010) und den Exzellenzcluster „Tailor-Made Fuels from Biomass“ wird gedankt. Ich bedanke mich zudem bei M. Kennema für die Erstellung von Abbildung 1.

wird. Da Hemicellulose wesentlich leichter als Cellulose hydrolysiert wird, ermöglicht eine sorgfältige Temperaturrampe eine äußerst selektive Umwandlung in C₅-Zucker (150–180 °C). Die Hydrolyse von Cellulose zu Glucose erfolgt bei höheren Temperaturen (180–220 °C). Da dieser Prozess in einem Strömungsreaktor durchgeführt wird, lässt sich Xylose sehr gut von Glucose abtrennen. Eine Aufkonzentrierung des Zuckers kann entweder durch eine Extraktion von GVL mit flüssigem CO₂ oder durch Zugabe von NaCl zur sauren, zuckerhaltigen GVL/H₂O-Lösung erfolgen. Dies führt zu einer klaren, wässrigen Zuckerlösung mit Konzentrationen von bis zu 127 g L⁻¹ (d. h. 65–85 % der höchsten Konzentrationen, die bei der enzymatischen Hydrolyse erhalten werden können).^[1] Insgesamt ist die Isolierung der fermentierbaren Zucker in hohen Ausbeuten vor dem Hintergrund einer ersten günstigen, techno-ökonomischen Analyse eine sehr vielversprechende Alternative für die großtechnische Herstellung von Zuckern zur katalytischen und biologischen Weiterverarbeitung.

Auch über lösungsmittelfreie Prozesse zur tiefgehenden Depolymerisation von gereinigter Cellulose^[3] und echter pflanzlicher Biomasse^[4] wurde berichtet. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass Rinaldi, Schüth et al.^[4a] kürzlich einen einfachen Prozess entwickelt haben, der auf Mechanokatalyse zur tiefgehenden Depolymerisation von Lignocellulose basiert. Diese Methode fungiert als eine Plattform für den Aufschluss von pflanzlicher Biomasse bei der Verzuckerung wasserlöslicher Oligosaccharide. So wurden Zucker (in hoher Ausbeute; z. B. 88–92 % Glucose, 3.5–8 % Glucosidimere und 93–98 % Xylose relativ zu den Glucan- bzw. Xylanfraktionen) und schwefelfreie Ligninpräzipitate aus Buchenholz, Kiefernholz und Zuckerrohrbagasse gewonnen.^[4a] Die Verwendung einer mechanischen Kraft hat unweigerlich einen beträchtlichen Energiebedarf. Allerdings zeigt eine erste Analyse des Verfahrens im Labormaßstab, dass dieser mechanokatalytische Ansatz ein wirtschaftlich und energetisch nachhaltiger Prozess sein kann.^[3b, 4b]

Leitner, Domínguez de María et al.^[5] berichteten über einen katalytischen Prozess, bei dem die Biomassebestandteile in einem einzigen Verfahrensschritt vollständig fraktionsiert werden. Bei diesem „Organocat-Prozess“ wird Biomasse mittels Hülleablösung durch eine selektive Solvolyse von Lignin und Hemicellulose mit Oxalsäure oder Ameisensäure als Katalysator unter milden Reaktionsbedingungen (80–140 °C) aufgeschlossen. Dieser Prozess wird in einem Zweiphasensystem (Wasser und 2-Methyltetrahydrofuran) durchgeführt; dadurch können die wasserlöslichen Hemicellulosezucker von den Ligninfragmenten abgetrennt werden. Die Zucker verbleiben in der wässrigen Phase, während die Ligninfragmente mithilfe organischer Lösungsmittel extrahiert werden. Cellulose wird als schwach gelblicher Festkörper abgetrennt, und seine Hydrolyse mithilfe handelsüblicher Cellulasen wurde demonstriert.

Kürzlich beschrieben Welton et al.^[6] die Zersetzung von *Miscanthus giganteus* unter Verwendung von 1-Butylimidazoliumhydrogensulfat als preiswerte und chemisch beständige ionische Flüssigkeit (IL). Dieser Prozess steht im Gegensatz zu den früheren Methoden für die säurekatalysierte Cellulosedepolymerisation in Dialkylimidazolium-ILs und ist

ein weiteres wichtiges Beispiel für einen Aufschluss über Hülleablösung zur Entfernung von Lignin, und zu einem gewissen Ausmaß auch von Hemicellulose, aus der Lignocellulosematrix. Wichtig ist, dass die Zugabe von Wasser zur IL eine Ausfällung von Lignin und Pseudolignin (Huminstoffe aus der Zersetzung von Hemicellulosezucker) und damit eine nachhaltige Rezyklierung der IL bewirkt. Zu guter Letzt ermöglicht die enzymatische Verzuckerung der Zellstoffe eine Rückgewinnung von bis zu 90 % des Glucans als fermentierbare Glucose.

Die Auslaugungsmethoden umschließen den Großteil der Erfahrungen, die in den letzten 100 Jahren auf dem Gebiet der säurekatalysierten Verzuckerung von Holz gesammelt wurden. Allerdings bietet die Einführung von ILs als Lösungsmittel für Cellulose nach Rogers et al.^[7] wichtige Perspektiven für die Verzuckerung von Holz bei milden Reaktionsbedingungen.^[8] Die praktische Nutzung von Dialkylimidazolium-ILs bei der Auslaugung von Kernmaterialien bringt allerdings einige Probleme mit sich, z. B. die schwierige Isolierung von Zuckern aus ILs, ihre diskutable thermische und chemische Stabilität und ihre mangelnde Rezyklierbarkeit.

Fazit: Beim Aufschluss pflanzlicher Biomasse sind dank der Entwicklung mehrerer katalytischer Methoden deutliche Fortschritte erzielt worden. Diese neuen Methoden liefern Kohlenhydratkohlenhydrate in Form von Monosacchariden oder Polymeren, die besser für eine enzymatische Hydrolyse und chemokatalytische Umwandlung zugänglich sind. Ein lohnender Prozess wäre ein katalytischer Aufschluss über Hülleablösung, bei der Lignin selektiv vom Kohlenhydrat abgetrennt und in Form von Phenolderivaten mit niedrigem Molekulargewicht isoliert wird.^[9] Ein derartiger Prozess könnte ein Schlüssel sein für die bessere Bewältigung der Anforderungen bei der Verwertung von Lignin sowie dessen Umwandlung in Chemikalien und Brennstoffe. Auf diese Weise könnte die gesamte pflanzliche Biomasse in größtmöglichen Umfang genutzt werden.^[10]

Eingegangen am 18. April 2014,
veränderte Fassung am 28. April 2014
Online veröffentlicht am 15. Juli 2014

- [1] J. S. Luterbacher, J. M. Rand, D. M. Alonso, J. Han, J. T. Youngquist, C. T. Maravelias, B. F. Pfleger, J. A. Dumesic, *Science* **2014**, *345*, 277–280.
- [2] a) J. Han, S. M. Sen, D. M. Alonso, J. A. Dumesic, C. T. Maravelias, *Green Chem.* **2014**, *16*, 653–661; b) D. M. Alonso, S. G. Wettstein, M. A. Mellmer, E. I. Gurbuz, J. A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 76–80.
- [3] a) M. Benoit, A. Rodrigues, Q. Zhang, E. Fourre, K. D. O. Viger, J.-M. Tatibouet, F. Jerome, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9126–9129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8964–8967; b) S. M. Hick, C. Griebel, D. T. Restrepo, J. H. Truitt, E. J. Bunker, C. Bylda, R. G. Blair, *Green Chem.* **2010**, *12*, 468–474.
- [4] a) M. Käldström, N. Meine, C. Fares, R. Rinaldi, F. Schüth, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2454–2462; b) N. Meine, R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1449–1454.
- [5] T. vom Stein, P. M. Grande, H. Kayser, F. Sibilla, W. Leitner, P. Domínguez de María, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1772–1777.

- [6] P. Verdía, A. Brandt, J. P. Hallett, M. J. Ray, T. Welton, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1617–1627.
[7] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.
[8] a) C. Sievers, M. B. Valenzuela-Olarte, T. Marzialetti, D. Musin, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1277–1286; b) S. J. Dee, A. T. Bell, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1166–1173.
[9] P. Ferrini, R. Rinaldi, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10.1002/ange.201403747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10.1002/anie.201403747.
[10] „Top Value-Added Chemicals from Biomass, Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin“: J. E. Holladay, J. F. White, J. J. Bozell, D. Johnson, <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/pnnl-16983.pdf>.

REPRINTS & POSTERS

To do
Order Now!
E-MAIL:
CHEM-REPRINTS@WILEY.COM

■ Reprints of your article
■ High resolution PDF
■ Personalized reprints and PDF
■ Posters – available of all the published covers in A1 or A2

WILEY-VCH