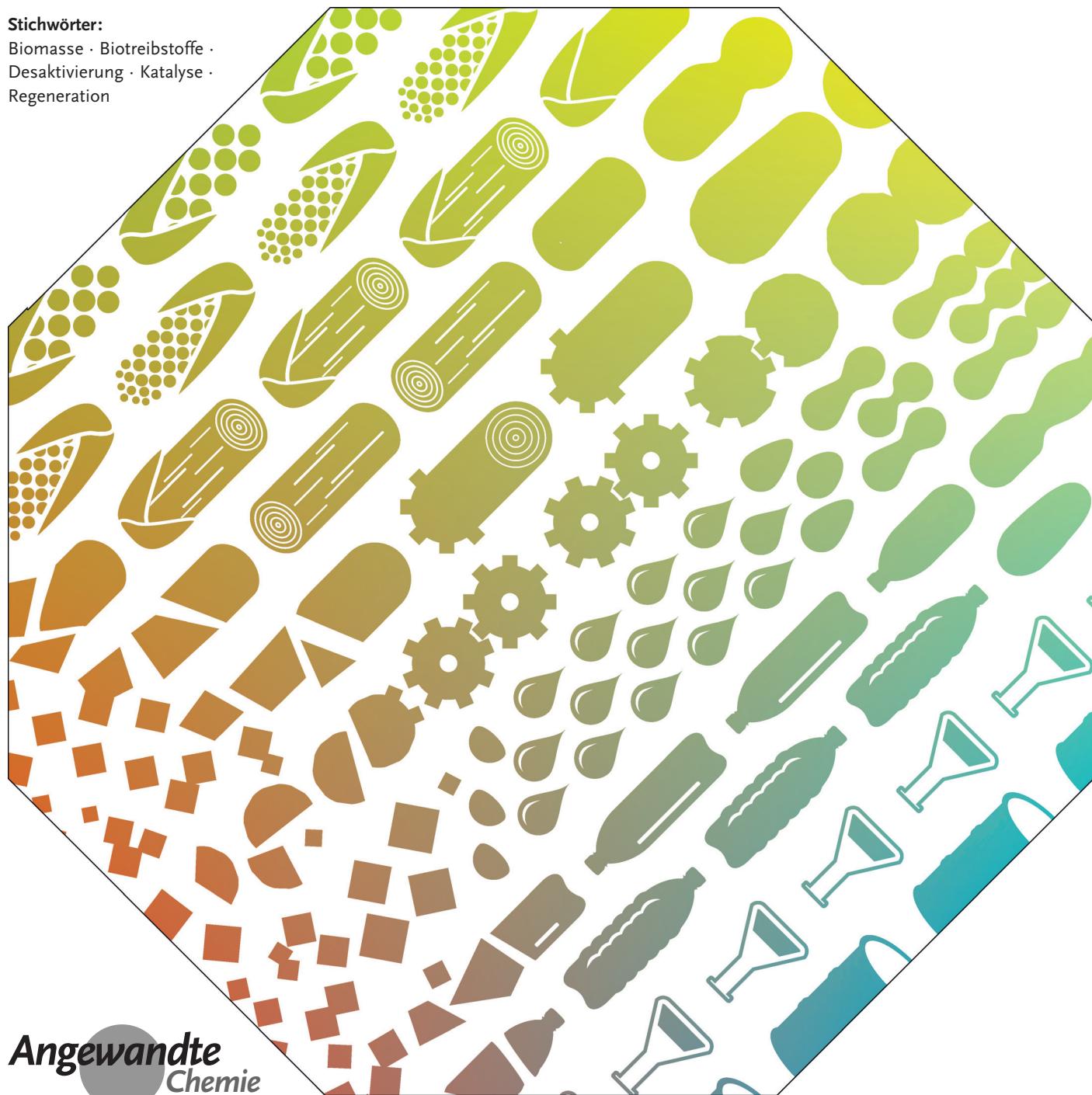


# Nachwachsende Rohstoffe: das Problem der Katalysatordesaktivierung und Wege zu seiner Lösung

Jean-Paul Lange\*

**Stichwörter:**

Biomasse · Biotreibstoffe ·  
Desaktivierung · Katalyse ·  
Regeneration



**D**as vergangene Jahrzehnt war Zeuge vielzähliger Forschungsarbeiten zur Umwandlung biobasierter Rohstoffe in Kraftstoffe und Chemikalien. Während der Forschungsschwerpunkt auf der Entwicklung neuer aktiver und selektiver Katalysatoren liegt, findet deren langfristige Stabilität weit weniger Aufmerksamkeit. Dieser Aufsatz erörtert die Hauptanforderungen an langfristige Katalysatorstabilität, diskutiert einige Grundlagen und schlägt Wege zum Erreichen dieses Ziels vor. Drei wesentliche Probleme werden besprochen: Katalysatorverschmutzung, Katalysatorvergiftung und Katalysatorzersetzung. Verschmutzung bezieht sich generell auf die Abscheidung unlöslicher Komponenten, die entweder aus den Ausgangsstoffen selbst oder aus der Zersetzung von Ausgangsstoffen/Zwischenprodukten stammen. Vergiftung beschreibt die Abscheidung elektropositiver Kontaminanten (z. B. Alkali- und Erdalkalimetalle) an sauren Zentren oder diejenige elektronegativer Kontaminanten (z. B. N und S) an Hydrierungszentren. Katalysatorzersetzung schließlich resultiert aus der thermodynamischen Instabilität der meisten oxidischen Träger, festen Säuren und Basen sowie der Hydrierfunktionen unter hydrothermalen Bedingungen.

## 1. Einleitung

### 1.1. Renaissance der Biomassenaufbereitung

Im vergangenen Jahrzehnt ist die Zahl der Forschungsarbeiten zur Aufbereitung von Biomasse in Kraftstoffe und Chemikalien in beeindruckender Weise gestiegen. In zahlreichen Übersichtsartikeln wurde die Umwandlung von Lignocellulose, Kohlenhydraten, Lignin und Triglyceriden<sup>[1–12]</sup> erörtert. In der Fachliteratur konzentriert man sich oft auf die Chemie der Konvertierung und die dafür benötigte Katalysatorentwicklung. Dagegen werden die Probleme bei Katalysatoren im Dauerbetrieb nur sporadisch angesprochen. Biomasse als Rohstoff stellt den stationären Dauerbetrieb konventioneller Katalysatoren vor einige Herausforderungen. Wie auch im Fall fossiler Rohstoffe, können Biomassenströme sehr komplex, polymer und erheblich kontaminiert sein. Darüber hinaus sind sie überfunktionalisiert und thermisch instabil. Ferner können sie polare/wässrige und korrosive Betriebsbedingungen erfordern. Alle diese Eigenschaften bringen ihre Anforderungen an das langfristige Funktionieren von Katalysatoren und Prozessen mit sich.

Im vorliegenden Aufsatz sollen einige dieser Stabilitätsanforderungen diskutiert werden, und anschließend sollen auch die sporadisch veröffentlichten Forschungsresultate auf diesem Gebiet besprochen werden. Die Diskussion wird mit Erfahrungen angereichert, die bei Shell im Zeitraum von etwa 15 Jahren bei der Forschung zu Lignocellulose-Bio-kraftstoffen gesammelt wurden. Die Diskussion handelt drei Hauptursachen der Desaktivierung ab:

- Verunreinigung durch schwere Komponenten, die entweder in den Ausgangsstoffen vorhanden sind oder durch thermische Zersetzung der Ausgangsstoffe entstehen,

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	13383
2. Katalysatorverschmutzung	13385
3. Katalysatorvergiftung	13387
4. Katalysatorzersetzung	13388
5. Zusammenfassung und Ausblick	13392

- Katalysatorvergiftung durch Kontaminanten, die sich entweder in der Zufuhr befinden oder aber bereits aus der Prozessanlage stammen,
- Katalysatorzersetzung z. B. durch Sinterung, Ausbluten oder Zersetzung von Trägermaterial – Folgen, die sich aus dem Betrieb in korrosiven polaren Medien ergeben.

Dabei sollen aber nicht nur Probleme, sondern, wenn immer möglich, auch potenzielle Lösungen aufgezeigt werden. Katalysatordesaktivierung ist natürlich kein spezifisches Merkmal biobasierter Verfahren – es handelt sich hierbei um ein weithin bekanntes Phänomen in Rohöl- und petrochemischen Prozessen und wurde ausführlich in zahlreichen Aufsätzen und anderen Publikationen diskutiert.<sup>[13,14]</sup>

### 1.2. Wirtschaftliche und industrielle Richtlinien

Bevor wir uns mit den Herausforderungen der Katalysatorstabilität befassen wollen, ist es zunächst von Nutzen, auf die Jahrzehnte industrieller Erfahrungen bei der Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien zurückzublicken. Die Absicht ist hierbei, Leistungs- und Betriebsfenster zu ermitteln, die sich mit großer Wahrscheinlichkeit auch auf Biomassen-Aufbereitungsprozesse übertragen lassen werden. Ein Rückblick auf einige wirtschaftliche und industrielle Richtlinien, die vor mehr als zehn Jahren zur Analyse einer großen Zahl industrieller Prozesse formuliert wurden, macht dies möglich.<sup>[15]</sup> Die Richtlinien werden über den direkten

[\*] Prof. Dr. J.-P. Lange  
Shell Research and Technology Center  
Grasweg 10, HW 1031, Amsterdam (Niederlande)  
E-Mail: jean-paul.lange@shell.com

**Tabelle 1:** Leistungsfenster für Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien (Biotechnologie nicht inbegriffen).<sup>[15]</sup>

	industrielles Leistungsfenster	Bemerkungen
Stabilität	$1\text{--}10 \frac{\text{t}_{\text{Prod.}}}{\text{kg}_{\text{Kat.}}}^{-1}$	Katalysatoren mit niedriger Aktivität ( $0.2 \frac{\text{t}}{\text{t/h}}$ ) erfordern eine lange Lebensdauer ( $> 1 \text{ Jahr}$ ); für Katalysatoren mit hoher Aktivität ( $> 100 \frac{\text{t}}{\text{t/h}}$ ) ist eine kurze Lebensdauer ausreichend ( $< 1 \text{ h}$ )
Aktivität	$0.1\text{--}10 \frac{\text{t}_{\text{Prod.}}}{(\text{m}^3_{\text{Reakt.}} \cdot \text{h})^{-1}}$	Katalysatoren mit niedriger Aktivität ( $0.2 \frac{\text{t}}{\text{t/h}}$ ) erfordern eine hohe Konzentration (ca. $1 \frac{\text{t}_{\text{Kat.}}}{\text{m}^{-3}}$ ); Katalysatoren mit hoher Aktivität ( $> 100 \frac{\text{t}}{\text{t/h}}$ ) benötigen nur eine niedrige Konzentration ( $< 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^{-3}}$ )
Selektivität	$70\text{--}100 \text{ Gew.-\%}$	Sel. > (Preis des Ausgangsstoffs + $N X$ ) / Produktpreis; $N$ = Anzahl der Prozessschritte; $X$ = Veredlungskosten je Stufe (z. B. ca. \$200/t)
Ausgangsstoff-Konzentration	$3\text{--}100 \text{ Gew.-\%}$	unverdünnter Ausgangsstoff wird bevorzugt; Verdünnung der Ausgangsstoffe bei hoch endo-/exothermen ( $ \Delta H_{\text{Reakt.}}  > 10 \frac{\text{kJ}}{\text{g}_{\text{Prod.}}^{-1}}$ ) und schnellen Reaktionen

Umfang dieses Aufsatzes hinaus erweitert. Die zusätzlichen Kriterien sind Katalysatordesaktivierung, Katalysatorselektivität und -aktivität sowie Verdünnung der Ausgangsstoffe (Tabelle 1), weil sie gelegentlich einen wertvollen industriellen Kontext für die aufgeführten Lösungsvorschläge bieten.

Was die Katalysatorstabilität – das Thema dieses Aufsatzes – angeht: Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien nutzen Katalysatoren mit einer großen Bandbreite an Lebensdauern, von mehreren Jahren bis hin zu weniger als einer Stunde. Mehrjähriger Dauerbetrieb ist für Festbettverfahren üblich, während eine kurze Katalysatorlebensdauer bei Fließbett-Cracking (FCC) und Polymerisation von Olefinen zu finden ist. Diese Katalysatorlebensdauer umfasst zuweilen mehrfache Katalysator-Regenerationszyklen, die nach mehreren Monaten des Prozesses oder auch nach nur wenigen Sekunden erfolgen können. Tatsächlich ist das wichtige Leistungsmerkmal weder die gesamte Lebensdauer des Katalysators noch die Lebensdauer eines einzigen Kreislaufs. Entscheidend ist die Gesamtproduktivität: Industrielle Prozesse arbeiten offensichtlich alle in der Art, dass der Katalysator vor seiner Entsorgung zunächst  $10^3\text{--}10^4$ -mal sein eigenes Gewicht in Produkten herstellt. Auf diese Weise kann ein hochaktiver Katalysator schon sehr schnell entsorgt werden, wie dies bei katalytischer Polymerisation der Fall ist, wobei der Katalysator oftmals im von ihm produzierten Polymer belassen wird. Im Unterschied hierzu arbeitet ein „langsamer“ Katalysator mehrere Jahre vor seiner Entsorgung.

Was die Katalysatoraktivität betrifft, umfasst die industrielle Praxis einen großen Bereich von Aktivitäten, beginnend bei einer Raum-Zeit-Ausbeute von ca. 0.2 Tonnen Produkt pro Tonne Katalysator pro Stunde ( $\text{t/t/h}$ ) bis hin zu  $> 100 \text{ t/t/h}$ . Entscheidender ist jedoch, dass die gesamte Reaktorproduktivität hierfür üblicherweise innerhalb eines schmalen Bereichs liegt: 0.1–10 Tonnen Produkt pro  $\text{m}^3$  Reaktorvolumen pro Stunde. Die Untergrenze wird durch die Reaktorgröße und -kosten festgelegt, die Obergrenze oft durch Masse- oder Hitzeübertragung. Folglich wird die Aktivität des Katalysators mit dessen Beladung ausgeglichen, um im Fenster für die Reaktorproduktivität zu liegen: hochaktive Katalysatoren kommen stark verdünnt zum Einsatz ( $< 1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^{-3}}$  oder  $< 0.1 \text{ Gew.-\%}$ ), während Katalysatoren mit niedriger Aktivität mit hoher Beladung verwendet werden, z. B. in Festbettreaktoren mit ca.  $1 \frac{\text{t}}{\text{m}^{-3}}$ .

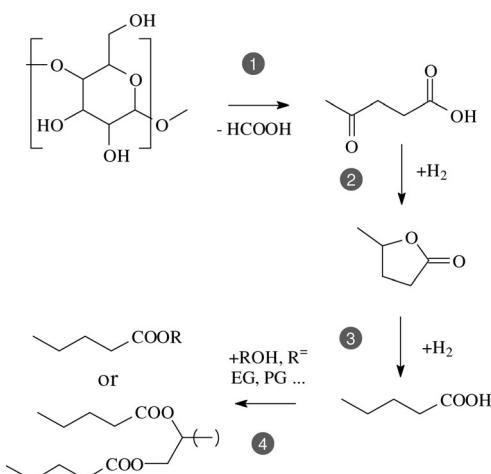
Die Katalysatorselektivität ist oftmals ausschlaggebend, besonders bei Nutzung kostspieliger Ausgangsstoffe: je niedriger die Selektivität, desto höher der Verbrauch der Ausgangsstoffe und die Kosten. Tatsächlich könnte auf der Grundlage von Ausgangsstoff- und Produktpreis ein Selektivitätsziel ganz praktisch abgeschätzt werden, wobei ein moderater Kostenanteil für das Durchführen der Umsetzung berücksichtigt wird (Tabelle 1). Dies würde jedoch den Effekt vernachlässigen, den niedrige Selektivität auf die Wärmebilanz sowie auf Produkttrennung und -isolierung haben kann. Dieser Effekt kann entscheidend sein.<sup>[15]</sup> Infolgedessen trifft man in der Industrie kaum auf Selektivitäten unter 70% (bezogen auf die Masse des Ausgangsstoffs).

Zuletzt darf man nicht die Bedeutung der Verdünnung der Ausgangsstoffe vergessen. Diese wird in der Tat möglichst vermieden, weil sie die Größe (und Kosten) allen Reaktorzubehörs steigert und die Rückgewinnung und Isolierung der Produkte erschweren kann. Allerdings kann sich eine Verdünnung der Ausgangsstoffe günstig auf hoch exotherme oder endotherme Reaktionen auswirken, die mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen, weil die Verdünnung den Wärmetransport vom und zum Katalysator unterstützen kann. Zum Beispiel werden Konzentrationen der Ausgangsstoffe von wenigen Gew.-% bei exothermen Reaktionen genutzt, die mehr als  $10 \frac{\text{kJ}}{\text{g}^{-1}}$  Produkt erzeugen.<sup>[15]</sup>

Es leuchtet nicht ein, warum diese Leistungskriterien nicht auf Prozesse zur Biomassenaufbereitung übertragbar



Jean-Paul Lange absolvierte sein Studium an der Universität von Namur (Belgien), promovierte in Chemie am Fritz-Haber Institut (Berlin) unter Anleitung von Dr. H. G. Karge und war Postdoktorand an der Lehigh University (USA) bei Prof. K. Klier. Heute arbeitet er als Principal Research Scientist bei Shell, wo er seit mehr als 25 Jahren nach neuen katalytischen Prozessen für die Erdgasumwandlung, die Herstellung von Chemikalien und die Umwandlung von Biomasse in Kraftstoffe und Chemikalien forscht. Außerdem ist er Professor für Chemical Bio-refining an der University of Twente.



	1. Hydrolyse	2. Hydrierung	3. Hydrierung	4. Verestering
Katalysator	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Pt}/\text{TiO}_2$	$\text{Pt}/\text{ZSM}-5$	IER
Selektivität	Mol-%	50-60%	>95%	>90%
Produktivität	$\text{t m}^{-3} \text{h}^{-1}$	>0.1/h	>10/h	>1/h
Konzentration	Gew.-%	<5%	>90%	>50%

**Abbildung 1.** Reaktionsschema und Leistungskennzahlen für die Umwandlung von Lignocellulose zu Valeriansäure-basierten Kraftstoffen (adaptiert aus Lit. [16]; [a] die niedrige Produktivität von Stufe 4 wird verursacht durch die Reaktivdestillation, die Reaktion und Trennung integriert).

sein sollten. Die Kriterien erwiesen sich beispielsweise bei der Analyse der komplexen Herstellung von Valeriansäure-basierten Kraftstoffen aus Lignocellulose als praktisch, wie in Abbildung 1 dargestellt.<sup>[16]</sup> Sie halfen bei der Ermittlung des allerersten Schrittes, der Umwandlung von Lignocellulose in Lävulinsäure („1. Hydrolyse“ in Abbildung 1), der technischen Engstelle der gesamten Kette aufgrund ihrer niedrigen Selektivität, Produktivität und Produktkonzentration.

## 2. Katalysatorverschmutzung

Ein häufiges Problem bei der Aufbereitung biobasierter Rohstoffe ist die Verschmutzung von Reaktor und Katalysator. Diese ist die Folge der Abscheidung von schweren, unlöslichen Materialien, die sich entweder in den Ausgangsstoffen befinden oder sich *in situ* bei der Zersetzung der Ausgangsstoffe bilden.

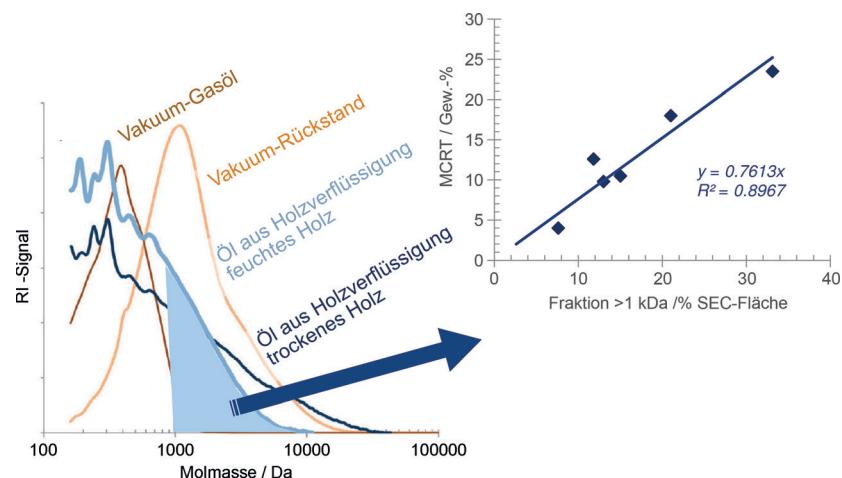
Solche Verunreinigungen sind bekannt für die Aufbereitung von Biomassen, wie 1991 von Elliott et al. berichtet<sup>[17]</sup> und aktuell bei der Einspeisung verschiedener Typen von Pyrolyseölen mit Vakuum-Gasöl (VGO) in einer FCC-Anlage im Labormaßstab „wiederentdeckt“.<sup>[18]</sup> Katalysatorverschmutzung lässt sich auch bei der Ver-

arbeitung von Zuckern,<sup>[19,41]</sup> Zuckerderivaten,<sup>[20-22]</sup> pflanzlichen Ölen<sup>[23]</sup> oder Roh-Glycerol<sup>[68]</sup> beobachten.

### 2.1. Verschmutzung durch schwere Verbindungen

Verschmutzung ist kein neues Problem, das sich auf die Aufbereitung des Biomassenstroms beschränkt; man begegnet diesem Phänomen häufig bei Raffinerieprozessen. Verunreinigung durch schwere Ölverbindungen („Asphaltene“) kommt bei Transport, Handhabung und Upgrading von Schweröl vor<sup>[24,25]</sup> und ist typisch bei der Ausfällung von Asphaltinen durch eine Änderung der Bedingungen (z. B. Temperatur), der Zusammensetzung oder des Säuregrads. Bei der Hydroraffination des Rückstandsöls wird dieses z. B. signifikant hydriert und verliert dabei seine Lösekapazität für schwere aromatische Asphaltene. Dies resultiert oft in Asphalteneabscheidung und schwerer Verunreinigung von Katalysator und Reaktor.<sup>[25]</sup> Ähnliche Löseprobleme können auch für die Hydroraffination von Biomasse erwartet werden.

Raffinerie-Experten haben einfache Pyrolysetests wie den Micro-Carbon-Residue(MCR)-Test entwickelt, um die Verkokungsneigung ihres Rohstoffs abschätzen zu können. Diese Tests lassen sich gleichfalls auf den Biomassenstrom anwenden. Die Koksausbeuten von FCC-Verfahren bei Mischungen von Vakuum-Gasöl und Pyrolyseöl zeigen beispielsweise eine gute Übereinstimmung mit den MCR-Ergebnissen.<sup>[18]</sup> Studien in unseren Laboratorien haben gezeigt, dass die Verkokungsneigung von Pflanzenölen auch mit der Fraktion der schwersten Komponenten verschiedener Pflanzenöle korreliert. Abbildung 2 zeigt, dass die MCR-Ergebnisse mit der Fraktion der Komponenten mit einem offensichtlichen Molekulargewicht über 1 kDa korrelieren, wie mit Größenausschluss-Chromatographie gemessen wurde (unter Verwendung von Polystyrol für  $M_w$ -Kalibrierung). Dies spricht dafür, dass die Koksvorstufen Verbindungen sind, die

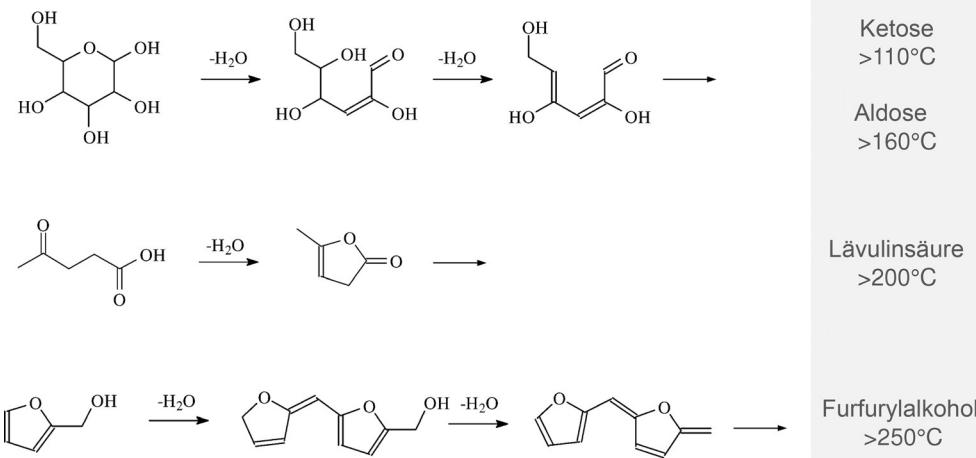


**Abbildung 2.** Schwere Komponenten definieren die Verkokungsneigung des Biomassenstroms (adaptiert aus Lit. [26]). Das rechte Diagramm illustriert die Beziehung zwischen der Fraktion der schweren Produkte, ausgedrückt als Fraktion des Größenausschlusschromatogramms (SEC), und der Verkokungsneigung des Stroms, ausgedrückt als Micro-Carbon-Residue-Fraktion (MCRT).

zu hitzebeständig für ein Cracking oder zu schwer für Verdampfen bei hoher Temperatur sind.

## 2.2. Verschmutzung durch Zersetzung

Ein anderer Verschmutzungsmechanismus ist die Zersetzung von instabilen Komponenten der Ausgangsstoffe oder von Zwischenprodukten, die *in situ* zur Entstehung von schweren Verbindungen und letztlich zu deren Abscheidung auf heißen Oberflächen oder am Katalysator führt. Biomassenströme sind bei solchen Verschmutzungsmechanismen besonders gefährdet, weil sie oft hochfunktionalisiert und dadurch äußerst reaktionsfreudig sind. Einige Beispiele werden weiter unten diskutiert und sind in Abbildung 3 zusammengefasst.



**Abbildung 3.** Die Zersetzung von Biomassenzwischenprodukten zu reaktiven, ungesättigten Verbindungen führt zu Verschmutzung.

Zucker sind bekannt für ihre thermische Zersetzung bei erhöhten Temperaturen, auch Karamellisierung genannt. Diese tritt bereits in heißem Wasser auf. Ketose zersetzt sich über ca. 110°C, Aldose jenseits ca. 160°C.<sup>[27]</sup> Karamellisierung umfasst ein komplexes Reaktionsmuster, das Dehydratisierungs-, Kondensations- und Umlagerungsreaktionen einschließt und zu schweren ungesättigten und farbigen Produkten führt, die sich im Reaktionsgefäß und im Katalysator absetzen.<sup>[28]</sup>

Viele Zuckerderivate sind hitzeempfindlich. Lävulinsäure wird z.B. bei erhöhten Temperaturen in ungesättigtes Angelicalacton umgesetzt. Im Rahmen unseres Forschungsprogramms zur Veredelung von Lävulinsäure wurde eine schnelle Katalysatordesaktivierung über 200°C beobachtet. Kontrollexperimente mit einem mit inaktivem Material gefüllten Reaktor resultierten ebenfalls in einer Bildung farbiger Verbindungen mit hohem Molekulargewicht (wie mit Größenausschluss-Chromatographie gemessen) im Reaktor-

abfluss. Diese entstehen wahrscheinlich durch eine Kondensationsreaktion von Angelicalacton.

Analog geht auch die Prozessierung von Furfural bei hoher Temperatur (>250°C) in Wasserstoffatmosphäre mit der Entstehung von farbigen Verbindungen einher, die schließlich zur Verunreinigung und Verstopfung des Reaktors führt. Einfache thermische Versuche mit Furfural zeigten keine wesentliche Zersetzung unter diesen Bedingungen, im Unterschied zu vergleichbaren Versuchen mit Furfurylalkohol. Demnach wird der Reaktor wahrscheinlich durch das Furfurylalkohol-Zwischenprodukt verunreinigt. Furfurylalkohol ist tatsächlich dafür bekannt, sich bei sauren Bedingungen und milder Temperatur in Furanharz abzusetzen.<sup>[29]</sup> Vergleichbare Reaktionen verlaufen wahrscheinlich auch thermisch bei erhöhter Temperatur. Unser Upgrading-Prozess produzierte als Zwischenprodukt Furfurylalkohol, der unter den gewählten Reaktionsbedingungen vermutlich oligomerisierte.

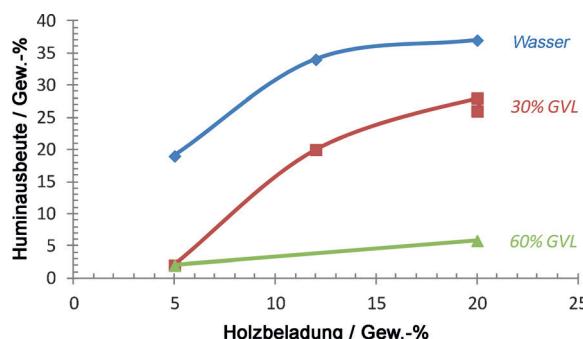
## 2.3. Maßnahmen gegen Verschmutzung

Die Maßnahmen gegen Verschmutzung richten sich natürlich nach der jeweiligen intrinsischen Quelle der Verschmutzung. Elliott et al. dokumentierten erfolgreiche Versuche der Hydroraffination von Pyrolyseöl, wobei die Hydroraffination in zwei Stufen durchgeführt wurde, erst bei niedriger Temperatur und dann bei hoher.<sup>[17]</sup> Die Niedrigtemperaturstufe ermöglicht erwartungsgemäß die Hydrierung von reaktiven, ungesättigten Verbindungen wie Carbonylver-

bindungen, Dienen oder Furanen, die bei höheren Temperaturen oligomerisieren würden. Eine solche, zweistufige Strategie erwies sich für die Hydroraffination von Pyrolyseöl<sup>[18]</sup> genauso wie für die Hydrodesoxygenierung von Furanoligomeren<sup>[30,31]</sup> als erfolgreich. Analog verläuft die Hydrogenolyse von Zuckern zu kleinen Glycolen und anderen kurzen oxygenierten Kohlenwasserstoffen effektiver durch eine Hydrierung des Zuckers zu Zuckeralkohol bei milden Temperaturen; anschließend wird der Zuckeralkohol bei höheren Temperaturen zu kürzeren oxygenierten Kohlenwasserstoffen gecrackt.<sup>[32]</sup>

Alternativ kann man die Ausgangsstoffe natürlich auch verdünnen. Verfahren mit stark verdünnten Lösungen werden wahrscheinlich eine Verschmutzung vermeiden, weil die Oligomerisierung der Ausgangsstoffe oder der Zersetzungsprodukte verringert wird. Es ist z.B. bekannt, dass die Säurehydrolyse von Lignocellulose zu Lävulinsäure zu unerwünschten Zersetzungsprodukten (Humine) führt, die wie-

derum den Reaktor stark verschmutzen. Eine Nebenproduktion von Huminen und die resultierende Verschmutzung können wesentlich gemindert werden, indem die Konzentration an Lignocellulose verringert wird (Abbildung 4). Aller-



**Abbildung 4.** Auswirkungen von Verdünnung und Cosolventien auf Kondensationsreaktionen bei der Säurehydrolyse von Lignocellulose zu Lävulinsäure (5–20 Gew.-% Birkenholz in Wasser und Wasser/ $\gamma$ -Valerolacton (GVL) mit 3 Gew.-%  $H_2SO_4$  bei 200°C).<sup>[33]</sup>

dings kann die Verdünnung der Ausgangsstoffe ernsten wirtschaftlichen Schaden bezüglich der Apparategröße und Trennkosten verursachen, wie in Abschnitt 1.2 dargelegt.

Ein weiterer Ansatz, um die Verschmutzung zu reduzieren, besteht darin, eine effektive Auflösung schwerer Verbindungen zu gewährleisten. Dies kann über die Auswahl eines geeigneten Cosolvens gelingen. Im Fall der Säurehydrolyse von Lignocellulose kann ein Zusatz von organischen Cosolventien wie  $\gamma$ -Valerolacton (GVL), Essigsäure oder Methyltetrahydrofuran (mTHF) die Entstehung von Huminen sogar bei einer hohen Lignocellulosekonzentration (Abbildung 4) unterdrücken.<sup>[33]</sup> Später wurde die vorteilhafte Wirkung von GVL als Cosolvans zur Verringerung der Menge an nichtlöslichen Huminen von der Gruppe um Dumesic bestätigt.<sup>[34]</sup>

Eine Verschmutzung durch schwere Komponenten des Ausgangsstoffs lässt sich auch verringern, indem schwere Kontaminanten entfernt oder exzessive Temperaturen vermieden werden. So können beispielsweise schwere Pyrolyseölkomponenten mittels Temperatur-Wechselextraktion entfernt werden.<sup>[35]</sup> Dies ermöglicht eine Rückgewinnung der Pyrolyseöle als Verflüssigungsmedium unter geringfügiger Entstehung schwerer Produkte und geringem Anstieg der Viskosität des Verflüssigungsmediums.<sup>[36]</sup> Alternativ kann rohes Glycerol von schweren organischen (und anorganischen) Kontaminanten durch eine Reaktion mit Acrolein gereinigt werden. Hieraus entsteht ein Ketal, das bei milden Temperaturen unter Vakuumdestillation entfernt werden kann.<sup>[70]</sup>

Verschmutzung kann reduziert, kaum aber vermieden werden; daher ist gegebenenfalls die Regeneration des Katalysators notwendig. Verschmutzte Katalysatoren werden generell (teils) mittels Koksabbrand regeneriert, wie in der Erdölraffination üblich. Allerdings war gelegentlich auch ein Waschen mit Lösungsmittel bei der Regeneration der Katalysatoren erfolgreich, sofern sie bei milden Temperaturen arbeiteten. Des Weiteren erwies sich bei der Regeneration von verkohnten Katalysatoren eine Behandlung mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen als genauso erfolgreich – und dabei einfacher – als ein Koksabbrand.<sup>[14,19,37]</sup>

### 3. Katalysatorvergiftung

#### 3.1. Kontaminationsquellen

Lignocellulosebiomasse wird hauptsächlich anhand des Gehalts an Cellulose, Hemicellulose und Lignin beschrieben. Geringfügige, aber entscheidende Kontaminanten werden dabei oft vergessen. So kann z. B. N in bis zu 1 Gew.-% und S in bis zu 0.2 Gew.-% der Biomasse vorkommen, besonders im Fall von Gräsern und landwirtschaftlichen Rückständen (Tabelle 2). Diese elektronegativen Elemente in Kombination mit Cl, das auch in Biomasse enthalten ist, sind bekannt für

**Tabelle 2:** Kontaminanten in Biomassen.

Zusammensetzung		Hartholz	Weichholz	Gräser	Stärke
Cellulose	Gew.-%	ca. 35	ca. 40	ca. 35	ca. 5
Hemicellulose	Gew.-%	ca. 22	ca. 20	ca. 23	>85 (Stärke)
Lignin	Gew.-%	ca. 25	ca. 28	ca. 22	<0.5
N	Gew.-%	0.1–0.5	0.1–0.2	0.5–1.5	0.02–0.5
S	Gew.-%	<0.1	<0.2	<0.2	<0.1
Asche	Gew.-%	<1	<2	<10	<0.5
Basizität <sup>[a]</sup>	Gew.-%	<1	<0.5	1–5	<2
Ca	ppm	700–1000	200	1000–3000	50–300
K	ppm	300–500	100	2000–10000	50–1000
Mg	ppm	100–300	50	50–100	20–200
Na	ppm	20	10	20–100	50–500

[a] Basizität: g  $H_2SO_4$ , die zur Neutralisierung von 100 g Biomasse erforderlich sind.

ihr Potenzial, Metallkatalysatoren für Hydrierungsreaktionen (Hydrierungsmetalle) zu vergiften. Die Biomasse enthält auch elektropositive Kontaminanten wie  $Ca^{2+}$  und  $K^+$  in Anteilen, die 0.1 Gew.-% (1000 ppm) überschreiten können. Diese Kontaminanten (in Kombination mit basischem N) können starke homogene oder heterogene Säuren neutralisieren, die erforderlich für die Biomassenumwandlung sind, z. B. für Hydrolyse oder katalytische Pyrolyse. Tatsächlich haben 100 g Lignocellulose aufgrund deren basischer Kationen das Potenzial, im Fall von Holz ca. 0.5 g  $H_2SO_4$  und im Fall von Gräsern bis zu 5 g  $H_2SO_4$  zu titrieren (Tabelle 2). Sogar Stärke ist mit verschiedenen elektropositiven und -negativen Elementen wie K, N und S kontaminiert. Es ist wahrscheinlich, dass sich diese Kontaminanten auf den primären Umwandlungsprozess der Biomasse auswirken. Sie können aber ebenfalls in die Produktströme gelangen und

dadurch auch in nachgeschalteten Veredelungsverfahren eine Rolle spielen.

Außer durch biogene Kontaminanten können biobasierte Prozesse auch durch externe Kontaminanten beeinträchtigt werden, z.B. durch Fremdstoffe aus vorhergehenden Prozessschritten oder aus Fässern und Leitungen, die vom sauren und korrosiven Biomassenstrom angegriffen werden.

Für beide Typen der Vergiftung wurden Beispiele beschrieben. 1992 berichtete Arena über die Desaktivierung eines Ru-Katalysators durch S, Fe und Gluconsäure bei der Hydrierung von Glucose in Sorbitol.<sup>[38]</sup> S stammte aus dem Ausgangsstoff (15 ppm), Fe aus der Wand des Stahlreaktors (bestätigt durch die geringere Vergiftung in einem teflonbeschichtetem Reaktor), und Gluconsäure bildete sich *in situ* (bestätigt durch die geringere Vergiftung bei extremer Desoxygenierung der Ausgangsstoffe). Ein Jahrzehnt später erweiterten Elliott et al.<sup>[39]</sup> die Studie über die Katalysator-Kontaminierung bei der Hydrierung von Glucose auf Sorbitol. Sie beschrieben eine starke Katalysatorvergiftung durch Aminosäuren sowie NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- und Ca<sup>2+</sup>-Kationen ebenso wie eine moderate Vergiftung durch das NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anion. Im Unterschied dazu schienen K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> und Cl<sup>-</sup> die Katalyse nicht zu beeinflussen. Claus et al.<sup>[40]</sup> bestätigten eine Beeinträchtigung durch externe Gifte, als sie eine langsame Desaktivierung des Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators durch Fe, Si und Zr beobachteten. Dies wurde auf das für den Reaktor verwendete SS316-Material zurückgeführt. Jüngst beschrieben Metkar et al.<sup>[41]</sup> die Desaktivierung von sauren Zeolithkatalysatoren durch Alkali- und Erdalkalimetalle (K, Mg, Ca) bei der Umwandlung von Xylose zu Furfural unter katalytischen Destillationsbedingungen; diese Kontaminanten kamen im hydrolysierten Biomassenstrom vor. Eine verringerte Desaktivierung ließ sich erreichen durch die Kombination a) einer Reinigung der Ausgangsstoffe durch Ionenaustauschharze, b) einer Katalysatorregeneration durch Koksabbrand und c) eines Säurewaschens für die Wiederansäuerung. Als letztes Beispiel soll durch Alkoholyse von Triglyceriden gewonnenes, rohes Glycerol genannt werden. Dieses ist generell mit verschiedenen Komponenten kontaminiert, einschließlich des Katalysatorrückstands (in diesem Fall Natriumsalze).<sup>[68]</sup> Diese Kontaminanten können Katalysatoren, die zur Weiterverarbeitung von Glycerol (z.B. zu Acrolein) genutzt werden, deaktivieren. Dubois et al. schlügen vor, diese Salze sowie schwere organische Kontaminanten durch Destillieren des rohen Glycerols in einer Wirbelschicht von inaktiven Partikeln zu entfernen.<sup>[69]</sup> Die Partikel können anschließend durch Säurewaschen und Koksabbrand regeneriert werden.

Beide Arten von Vergiftung wurden auch im Rahmen unserer eigenen Forschungen beobachtet, und wir wollen dies für die Hydrierung von Lävulinsäure zu  $\gamma$ -Valerolacton und deren anschließende Umwandlung illustrieren. Es stellte sich heraus, dass analysenreine Lävulinsäure noch Kontaminanten in unterschiedlichen Mengen je nach Bezugsquelle enthielt. Außer den überall enthaltenen Elementen Al, Ca und P enthielt manche Quelle auch S (ca. 8 ppm) sowie „Stahlkontaminanten“ (1.4 ppm Fe, 0.2 ppm Cr, 0.2 ppm Ni). Die Hydrierung von Lävulinsäure zu  $\gamma$ -Valerolacton wurde unter Gasphasenbedingungen mit einem PtRe/ZrO<sub>2</sub>-Katalysator

ausgeführt.<sup>[16]</sup> Der Katalysator wurde dabei langsam deaktiviert und ließ sich nicht mithilfe eines einfachen Koksabbrands vollständig regenerieren. Eine Röntgenphotoelektronenspektroskopie(XPS)-Analyse des Katalysators zeigte eine Anhäufung von S (2.5 Atome S pro 100 Atome Zr) und „Stahlkomponenten“ (1.5 Atome Ni und Fe pro 100 Atome Zr) wie auch Spuren von Fremelmetallen wie Cu, Zn, Pb und Sn.

### 3.2. Reduzierung der Vergiftung

Die Verringerung solcher Vergiftungen erfordert ein gründliches Waschen des Ausgangsstoffes, den Einsatz geeigneter Kationen-/Anionen-Austauscher oder ein Schutzbett (guard bed). Ein Beispiel für das Waschen ist die Extraktion von Schwermetallen durch überkritisches CO<sub>2</sub> in Gegenwart komplexierender organischer Verbindungen. Dieser Ansatz wurde für die Reinigung von flüssigen/wässrigen Systemen<sup>[65]</sup> entwickelt, wurde jedoch darüber hinaus auch zur Reinigung fester Materialien wie Kohle<sup>[66]</sup> und Holz<sup>[67]</sup> angewendet. Es ist noch viel Forschungsaufwand nötig, um zufriedenstellende und dabei kostengünstige Reinigungsmethoden zu entwickeln, besonders bei der Verarbeitung von fester Biomasse.

Die Wahl eines geeigneten Metallmaterials für die Geräte ist unerlässlich für die Minimierung externer Giftstoffe sowie – noch wichtiger – für einen sicheren Betrieb. Wie Arena aufzeigte,<sup>[38]</sup> kann eine geeignete Desoxygenierung der Ausgangsstoffe die Entstehung von Carbonsäuren vermeiden, die den Katalysator direkt oder indirekt durch Angreifen des Gerätematerials vergiften könnten.

### 4. Katalysatorzersetzung

Außer der Verschmutzung durch schwere/instabile Ausgangsstoffe sowie der Vergiftung durch elektronegative oder -positive Kontaminanten muss auch das Reaktionsmedium, in dem die Umwandlung durchgeführt werden soll, geprüft werden. Häufig wird der Umwandlungsprozess in Wasser oder polarem und protischem Medium durchgeführt, um so die polaren Ausgangsstoffe, Zwischen- und Endprodukte richtig zu lösen. Zusätzlich ist das Medium oft sauer, z.B. weil die Desoxygenierung des Ausgangsstoffes durch Dehydratisierung begünstigt werden soll oder weil die Kohlenhydrate (teilweise) in Carbonsäuren umgewandelt werden. Eine solche Umgebung weicht stark vom Kohlenwasserstoffmedium ab, das in der petrochemischen Industrie und in Ölraffinerien genutzt wird und für das bisher die meisten Katalysatoren entwickelt und optimiert worden sind. Dementsprechend sollte es keine Überraschung sein, dass die konventionellen Katalysatoren und Verfahren im Fall der Biomassenaufbereitung vor Problemen stehen.

Diese Probleme wurden bereits vor 20 Jahren von Pionieren erkannt. So untersuchten Elliott et al.<sup>[42]</sup> die Biomassenvergasung in Wasser nahe dem kritischen Punkt und beobachteten die Zersetzung zahlreicher Katalysatoren. Es zeigte sich, dass Co- und Fe-Katalysatoren reoxidiert wurden, während Ni- und Ru-Katalysatoren unter diesen Bedingun-

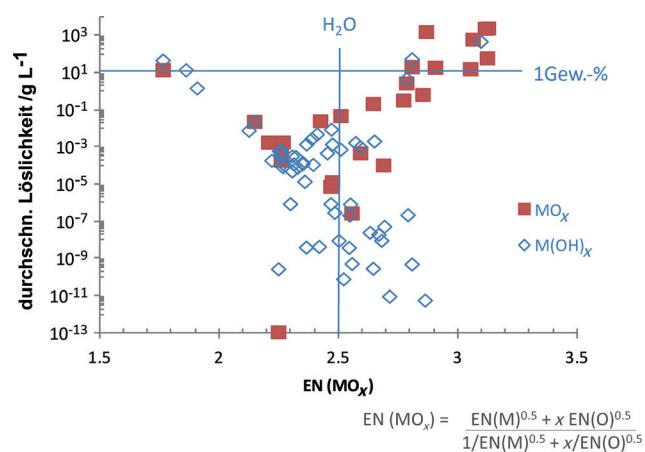
gen im reduzierten Zustand verblieben. Analog zersetzen sich auch  $\text{SiO}_2$ - und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger, während  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und C die Bedingungen überstanden.

Auch heute noch werden weitere Beispiele publiziert, darunter  $\text{Ni/SiO}_2$ , das bei der Hydrierung von Glucose zu Sorbitol zersetzt wird, während  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  stabil zu bleiben scheint.<sup>[40]</sup> Tatsächlich erfährt der  $\text{Ni/SiO}_2$ -Katalysator ein sehr starkes „Ausbluten“ von Ni und Sintern von  $\text{SiO}_2$ . Ganz ähnlich wurde festgestellt, dass die Kohlenstoff-fixierten  $\text{Ni}_2\text{P}$ - und  $\text{Ni/W}_2$ -Katalysatoren, eingesetzt zur Hydrogenolyse von Cellulose zu Sorbitol oder Ethanol, durch Zersetzen und Ausbluten zerfielen.<sup>[43,44]</sup> Saure Träger wie amorphes Aluminosilicat (ASA) und Zeolithe sind stabiler als Silium- und Aluminiumoxid in heißem flüssigem Wasser. Dennoch erfahren sie starke Zersetzung durch Hydrolyse von Si-O-Si-Bindungen.<sup>[45]</sup> Durch Cogelierung hergestellte ASAs verlieren ihre mikroporöse Struktur, während durch Abscheidungsfällung hergestellte ASAs dank der Umwandlung ihrer Al-reichen Schale in einen schützenden Böhmit-Cluster widerstandsfähiger sind. Y-Zeolith ( $\text{Si/Al} > 14$ ) wandelt sich in heißem Wasser bei  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  in amorphes Material um, wogegen andere Zeolithe, z.B. ZMS-5 ( $\text{Si/Al} = 25$ ) und LaY ( $\text{Si/Al} = 5$ ), mehrere Stunden stabil sind.<sup>[46]</sup> Kürzlich veröffentlichten Datye et al. einen umfassenden Aufsatz zur hydrothermalen Stabilität von Heterogenkatalysatoren für die Umwandlung von Biomasse.<sup>[47]</sup> All diese Beobachtungen geben Anlass, die Thermodynamik der Katalysatorstabilität in zweierlei Hinsicht zu überdenken, und zwar bezüglich des Katalysatorträgers und der Hydrierung. Im weiteren Verlauf werden wir zwar den Schwerpunkt auf die wässrige Thermodynamik des Trägers und die Hydrierung legen, man sollte dabei jedoch nicht die mögliche Rolle gelöster organischer Verbindungen vergessen; so können manche Verbindungen z.B. als Ligand metallische Kationen durch Chelatisierung oder Clathrierung stabilisieren und damit die Ausblutung und Zerstörung des Katalysators beschleunigen. Multifunktionelle Säuren wie Disäuren, Hydroxysäuren oder Aminosäuren wie auch andere multifunktionelle organische Verbindungen (z.B. Polyole oder Acetylaceton) sind in dieser Hinsicht sehr verdächtig.<sup>[71,72]</sup>

#### 4.1. Oxidische Träger

Die Fachliteratur weist Kohlenstoff-basierte Träger unter hydrothermalen Bedingungen als das vielversprechendste Material aus. Sie haben allerdings wesentliche Nachteile gegenüber konventionellen oxidischen Materialien, z.B. die fehlende Möglichkeit, den Katalysator durch Koksbrennen zu regenerieren, oder ihre begrenzte mechanische Festigkeit. Dementsprechend wird noch immer nach oxidischen Trägern gesucht, die unter hydrothermalen Bedingungen beständig sind.

Die Suche nach oxidischen Materialien kann mit der Betrachtung ihrer Wasserlöslichkeit bei Umgebungstemperatur beginnen. Der Fachliteratur zufolge<sup>[48]</sup> haben einfache Metalloxide und -hydroxide eine Wasserlöslichkeit, die um eine Größenordnung von ca. 16 variiert. Eine Klassifizierung der Löslichkeitsdaten nach der Elektronegativität der ent-



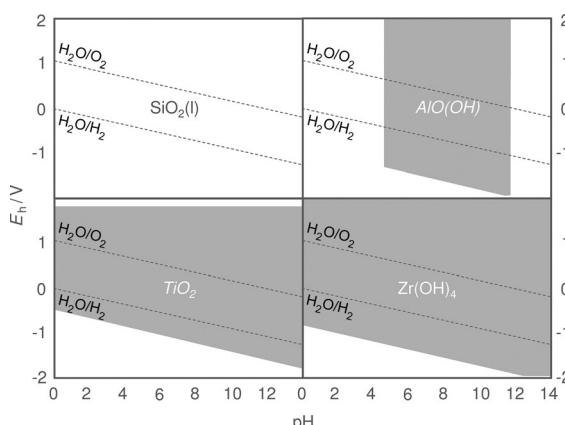
**Abbildung 5:** Löslichkeit von Oxiden und Hydroxiden in kaltem Wasser (H<sub>2</sub>O) (Daten aus Lit. [48]).

sprechenden Oxide (oder Hydroxide) zeigt einen deutlichen Trend: Oxide mit einer sehr niedrigen oder aber sehr hohen Elektronegativität sind gut löslich, während diejenigen mit einer Elektronegativität nahe der von Wasser kaum bis gar nicht in kaltem Wasser löslich sind (Abbildung 5; die Elektronegativität der entsprechenden Oxide, EN(MO<sub>x</sub>), wurde berechnet wie im Anhang diskutiert). Dieser Trend ist sehr beachtlich, da die sehr basischen und sauren Oxide wahrscheinlich in Wasser dissoziieren, wobei sich Hydroxide bilden, die besser löslich als Oxide sind, besonders wenn dabei, abhängig vom effektiven pH-Wert, ionische protonierte oder deprotonierte Spezies entstehen. Infolgedessen sind stark saure oder basische Träger höchstwahrscheinlich nicht in der Lage, hydrothermale Bedingungen zu überstehen.

Diese Analyse beschränkt sich nicht nur auf die Träger, sondern kann auch auf eventuelle Katalysatorvorstufen erweitert werden. Eine Schlussfolgerung dieser Diskussion ist, dass der Gebrauch fester Säuren oder Basen für die katalytische Umwandlung von Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen sehr wahrscheinlich große Herausforderungen für die Katalysatorstabilität mit sich bringen wird.

Nach dem Verwerfen von Oxiden mit zu niedrigem und zu hohem EN(MO<sub>x</sub>)-Wert kann die Trägerauswahl mithilfe elektrochemischer Pourbaix-Diagramme verfeinert werden. Diese zeigen die thermodynamisch stabilsten Phasen für gegebene Fenster von pH-Werten und elektrochemischen Potentialen. Das elektrochemische Potential repräsentiert das Redox-Potential der Umgebung und betont zwei Fälle: die Oxidation von H<sub>2</sub>O zu O<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> und seine Reduktion zu H<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>, wiedergegeben durch zwei gestrichelte diagonale Linien im Pourbaix-Diagramm.

Bei einer Berechnung für 200°C lassen sich aus den Pourbaix-Diagrammen von SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> folgende Schlüsse ziehen (Abbildung 6): SiO<sub>2</sub> erweist sich über den gesamten pH-Bereich in Wasser unter Druck bei 200°C als instabil, weil es sich in Kieselgel umwandelt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> wandeln sich in ihre Hydratform um, z.B. in Böhmit AlO(OH) (bei einem pH-Wert zwischen 4.5 und 11.5) oder in Zr(OH)<sub>4</sub> (innerhalb des gesamten pH-Bereichs). Im Unterschied dazu scheint TiO<sub>2</sub> fast über den gesamten pH-Bereich



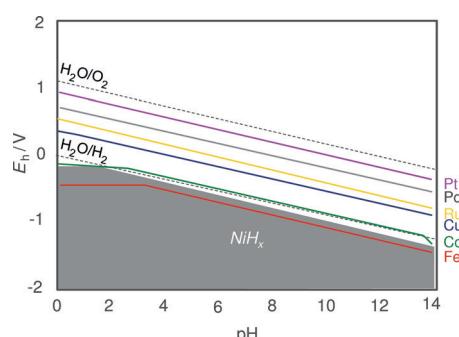
**Abbildung 6.** Stabilitätsfenster typischer Metallocidträger in heißem Wasser bei 200°C (berechnet mit HSC Chemistry 7.1).

hinweg stabil zu sein. Eine Analyse zahlreicher Oxide mit Hilfe der Pourbaix-Diagramme bestätigt zudem die oben aus Abbildung 5 gezogenen Schlussfolgerungen: Die hochgradig sauren und basischen Oxide sind unter hydrothermalen Bedingungen instabil.

Es muss betont werden, dass die verfügbaren Daten den thermodynamisch stabilsten Zustand beschreiben und dementsprechend möglicherweise nicht auf die metastabilen Zustände zutreffen, die oft erhalten werden, wenn Materialien mit großer Oberfläche hergestellt werden sollen. Infolgedessen liefern die Diagramme aus Abbildung 6 keine Erkenntnisse über mögliche Rekristallisation und/oder Sinterung von Metallociden unter hydrothermalen Bedingungen. Diese Überlegungen werden es erfordern, die Analyse auf ein drittes und verfeinertes Niveau zu bringen.

#### 4.2. Hydrierfunktion

Die Pourbaix-Diagramme bieten auch einen nützlichen Ansatz zur Untersuchung der Stabilität der Hydrierfunktion von Katalysatoren. Nach Abbildung 7 befinden sich Ni und Co beim  $H_2O/H_2$ -Elektropotential bei 200°C – repräsentativ für atmosphärischen Wasserstoffdruck – über einen weiten pH-Bereich im metallischen Zustand. Dies stellt einen Gegensatz zu Fe dar, das ein negativeres Reduktionspotential

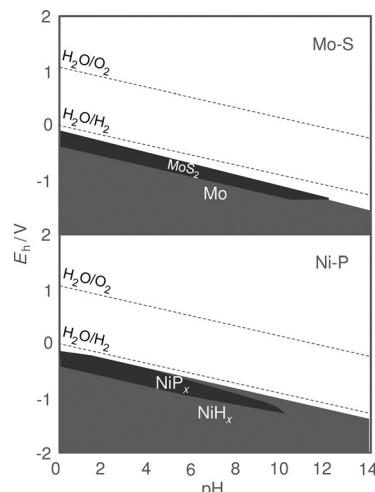


**Abbildung 7.** Stabilitätsfenster von Hydrierungsmetallen in heißem Wasser bei 200°C (berechnet mit HSC Chemistry 5.11).

erfordert, um in seinen Metallzustand reduziert zu werden. Dagegen befinden sich Cu und die schwereren Metalle aus den Gruppen 8–11 unter reduzierenden Bedingungen alle in ihrem Metallzustand. Aus diesen Befunden ergeben sich Risiken von Reoxidation, Ausbluten oder Sinterung bei den unedlen Hydrierungsmetallen Fe, Co, Ni und möglicherweise auch Cu. Über ein solches Verhalten wurde tatsächlich bereits in der Fachliteratur berichtet für trägefixierte Ni-Katalysatoren, die unter hydrothermalen Bedingungen betrieben werden, wie bereits zuvor erwähnt.<sup>[40, 42]</sup>

Eine solche thermodynamische Evaluation lässt sich auf nichtmetallische Phasen erweitern, die bekanntermaßen bei Hydrierungen in Kohlenwasserstoff-Umgebungen aktiv sind. Metallsulfide werden z.B. in großem Maßstab zur Hydrodesulfurierung in Ölraffinerien eingesetzt.<sup>[49, 50]</sup> Es wurde berichtet, dass Wolfram- sowie Molybdän carbide und -nitride Pt-ähnliche Aktivitäten für verschiedene Hydrierungs-, Hydrogenolyse- und Hydroisomerisierungsreaktionen aufweisen.<sup>[51–53]</sup> Außerdem wurde demonstriert, dass verschiedene Metallphosphide die Hydrodesoxygengierung biobasierter Zwischenprodukte katalysieren.<sup>[54]</sup> Allerdings erwiesen sich alle diese nichtmetallischen Zustände unter hydrothermalen Bedingungen als metastabil oder faktisch instabil.

Die Einbeziehung von beispielsweise S oder P in die thermodynamischen Rechnungen ergibt, dass Mo-Sulfide (Mo-S) und Ni-Phosphide (Ni-P) auftreten, wo metallische Phasen erwartet wurden, außer bei Dominanz oxidischer Verbindungen (Abbildung 8). Es kann geschlussfolgert



**Abbildung 8.** Stabilitätsfenster von Metallsulfiden oder -phosphiden (berechnet mit HSC Chemistry 5.11).

werden, dass diese Spezies unter hydrothermalen Bedingungen für eine Oxidation genauso empfindlich sind wie die reinen Metalle. Das Resultat bei Einbeziehung von C oder N ist sogar noch auffälliger: Unter hydrothermalen Bedingungen lassen sich keine stabilen Verbindungen beobachten. Carbide und Nitride von Metallen der Gruppen 6–10 sind unter hydrothermalen Bedingungen offensichtlich weniger stabil als die entsprechenden Metalle oder Metallocide. In Übereinstimmung mit diesen Resultaten beschrieben Zhang

et al. das Ausbluten von W und Ni aus Ni/W<sub>2</sub>C bei der Umwandlung von Cellulose in Ethendiol.<sup>[43,44]</sup>

Zusammenfassend begrenzen die hydrothermalen Bedingungen die Auswahl bezüglich der Hydrierfunktion auf Edelmetalle und möglicherweise Cu. Nicht-Edelmetalle und deren Verbindungen (z.B. Carbide, Nitride, Phosphide und Sulfide) werden erwartungsgemäß zu Oxiden/Hydroxiden reoxidieren und letztlich ausbluten oder sintern. Ähnliche Risiken sind für Prozesse mit überhitztem Dampf zu erwarten, obgleich vermutlich in geringerem Ausmaß.

#### 4.3 Jenseits der Thermodynamik von Volumenmaterialien

Obwohl die Pourbaix-Diagramme äußerst aufschlussreich sind, sollten sie sowie andere thermodynamische Rechnungen nur mit Vorsicht genutzt werden. In der Tat können zusätzliche Effekte die Katalysatorstabilität wesentlich beeinflussen.

Die Pourbaix-Diagramme nutzen beispielsweise thermodynamische Daten für mm-große Volumenmaterialien; diese lassen sich möglicherweise nicht völlig auf katalytische Nanopartikel übertragen. Einige Studien empfehlen tatsächlich andere Stabilitätsbereiche für Nanopartikel. Navrotsky et al.<sup>[55]</sup> zeigten beispielsweise den Effekt der Partikelgröße auf TiO<sub>2</sub>-Phasen und beschrieben die Rutilphase als die stabilste für große Partikel, während für kleine Partikel mit großer Oberfläche die Anatasphase am stabilsten sei (Abbildung 9, links). Solche Stabilitätswechsel werden der

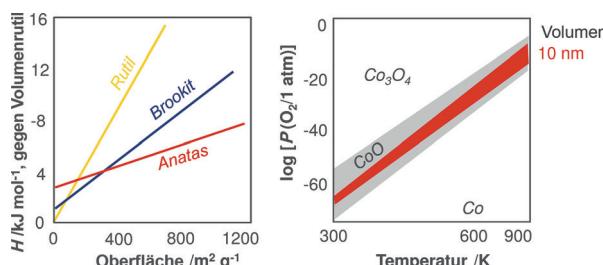


Abbildung 9. Thermodynamische Stabilität von Nanopartikeln (adaptiert aus Lit. [56, 57]).

wachsenden Rolle zugeschrieben, die die Oberflächenspannung beim thermodynamischen Verhalten der Partikel spielt. Navrotsky et al.<sup>[56]</sup> verglichen die Stabilität von Volumenphasen und nanostrukturierten Cobaltpartikeln miteinander und stellten fest, dass sich Nanopartikel schwieriger ausgehend von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in CoO reduzieren lassen, aber einfacher weiter zu metallischem Co reduzierbar waren, wie illustriert in Abbildung 9, rechts.

Zusätzlich zur Thermodynamik kann man auch die Lösungskinetik betrachten und beeinflussen. Die bisher dokumentierten Ansätze zur „kinetischen Stabilisierung“ bestehen aus Beschichtung oder Einkapselung des Katalysators. Resasco et al.<sup>[57]</sup> schützten beispielsweise einen H-Y-Zeolith, indem sie ihn hydrophob machten, um damit seine Stabilität für die Alkylierung von *o*-Cresol mit Propanol in einem Wasser-Decalin-Zweiphasensystem zu verbessern (Abbil-

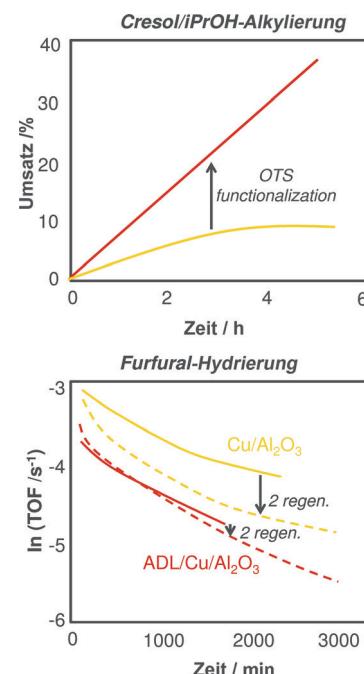


Abbildung 10. „Kinetische Stabilisierung“ von Katalysatoren durch Funktionalisierung von H-Y-Zeolithen mit OTS (oben) oder durch ALD auf Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (unten; TOF = Turnover-Frequenz) (adaptiert aus Lit. [58, 64]).

dung 10, oben). Die „Hydrophobierung“ des Zeolithen gelang durch Silylieren seiner äußeren Oberfläche mit Organosilanen wie Octadecytrichlorsilan (OTS).

Hydrophobe Beschichtungen wurden auch durch Pyrolyse von Zucker-beschichteten Oxiden realisiert. Zum Beispiel wurde berichtet, dass durch Kohlenstoffbeschichtung die Hydratation von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Böhmit verringert werde. Der Zeolith behielt seine Oberflächenbeschaffenheit auch nach 12 h in heißem Wasser bei 200 °C bei.<sup>[58]</sup> Lin et al.<sup>[59]</sup> beschichteten Ni/TiO<sub>2</sub> mit hydrophoben Kohlenstoffschichten, um die Bildung von Nickelhydroxid zu verhindern. Hierdurch blieben die Nickelpositionen sehr aktiv, und der Katalysator war bei der Hydrierung von Nitrobenzol in Wasser rezyklierbar. Interessanterweise konnte ein ähnlicher Schutz auch *in situ* während der Umwandlung von Biomassenströmen erreicht werden. Zum Beispiel verlangsamt die Zugabe von Glycerol, Sorbitol, Phenolen und Lignin infolge der Bildung von Kohlenstoffablagerungen die Hydratation von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Böhmit.<sup>[60,61]</sup>

Eine Alternative zur Hydrophobierung ist das Dotieren der Oberflächen mit anorganischen Komponenten, das die Katalysatoren auch gegen Sinterung oder Zersetzung stabilisieren soll. So verlangsamt die Gegenwart von Ni oder Pt die Hydratation von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Böhmit.<sup>[62]</sup> Dumesic et al.<sup>[63]</sup> schützten alternativ einen Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator gegen Cu-Ausbluten, indem sie ihn mittels Atomlagenabscheidung (ALD) mit einer porösen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Atomschicht versahen (Abbildung 10, unten). Bei der Hydrierung von Furfural in 1-Butanol bei 140 °C wurde der Katalysator zwar durch Verkokung deaktiviert, er ließ sich jedoch durch Koksabbrand ohne nennenswerte Cu-Sinterung oder -Ausblutung regenerieren.

Derzeit scheint der Ansatz der „kinetischen Stabilisierung“ sehr vielversprechend, er muss jedoch erst noch seine Eignung für eine Katalysator-Lebenszeitproduktivität von 1 Tonne Produkt pro kg beweisen, wie in Abschnitt 1.2 erörtert.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz wurden einige der Herausforderungen diskutiert, mit denen wir uns bei der Umwandlung von Biomassenströmen in Kraftstoffe und Chemikalien konfrontiert sehen.

Der Prozess kann durch Verschmutzungen infolge der Ablagerung schwerer und schlecht löslicher Materialien auf der Apparatur und den Katalysatoren beeinträchtigt werden. Die schweren Komponenten können aus den Ausgangsstoffen stammen, z.B. bei der Verarbeitung von Bioöl; zudem können sie auch bei der Zersetzung und Kondensation von reaktiven Komponenten der Ausgangsstoffe oder von Zwischenprodukten entstehen. Mögliche Ansätze zur Verbesserung dieser Situation bestehen im Arbeiten bei niedrigen Konzentrationen und Betriebstemperaturen, in der Nutzung milder Hydrierungsbedingungen zur Stabilisierung reaktiver Spezies oder im Einsatz von Cosolventien, um zu gewährleisten, dass sich schwere Komponenten richtig lösen.

Biobasierte Verfahren können auch durch Vergiftung mit Fremdstoffen im Ausgangsstoff (z.B. basischen Kationen oder N, die saure katalytische Zentren neutralisieren) oder mit elektronegativen Elementen (z.B. N oder S, die Hydrierungszentren vergiften) beeinträchtigt werden. Dies macht eine richtige Behandlung des Ausgangsstoffs notwendig, was aber oft sehr kostenintensiv ist. Katalysatoren können auch durch Kationen vergiftet werden, die aus der Apparatur und den Leitungen stammen. Diese werden von korrosiven Flüssigkeiten angegriffen, z.B. von sauren Zwischen- oder Nebenprodukten. Eine geeignete Auswahl des Metalls ist hier essenziell.

Verschmutzung und Vergiftung sind jedoch nicht die einzigen Ursachen für eine Desaktivierung des Katalysators. Ausgeprägte Umstrukturierungen, Ausbluten und sogar die komplette Auflösung des Katalysators wurden bei Dauerbetrieb beobachtet. Oxidische Träger wie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die häufig in Raffinations- und petrochemischen Verfahren Verwendung finden, überstehen nicht die hydrothermalen und oft sauren Bedingungen bei der Biomassenaufbereitung. Dies macht alternative Trägermaterialien wie  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oder Kohlenstoff erforderlich. Die Zersetzung des Trägermaterials ist besonders kritisch, wenn die Reaktion saure Träger erfordert. Der Grund dafür ist, dass solche Träger und ihre sauren Zentren äußerst empfindlich gegenüber Hydrolyse unter hydrothermalen Bedingungen sind. Verfahren zur Biomassenaufbereitung erfordern oft Hydrierungsfunktionen, um Zwischenprodukte zu sättigen oder Sauerstoff aus Ausgangskomponenten zu entfernen. Billige unedle Metalle werden generell durch Ausbluten oder Sinterung unter hydrothermalen Bedingungen beeinträchtigt. Gleches gilt für ihre Verbindungen, wie Sulfide, Carbide, Nitride und Phosphide. Dementsprechend können Hydrierungen den Einsatz

von teuren Edelmetallen erfordern. Alternative und kreative Ansätze werden erforscht, um die Zersetzung von Katalysatorträgern sowie deren sauren Positionen und Hydrierungszentren zu vermeiden oder wenigstens zu verringern. Solche Ansätze reichen von einer hydrophoben Beschichtung des Katalysators, z.B. durch eine Kohlenstoffsschicht oder durch die Verankerung einer Kohlenwasserstoff-„Decke“, bis hin zum Schutz mit einer oxidischen Beschichtung, z.B. durch ALD.

Viele der Probleme infolge einer Katalysatorvergiftung und -zersetzung resultieren aus der Umstellung des Reaktionsmediums von Kohlenwasserstoffen auf Wasser. Allerdings werden auch andere polare und koordinierende Medien für die Biomassenaufbereitung untersucht, z.B. Alkohole, Polyole, Carbonsäuren und ionische Flüssigkeiten. Zwar mögen auch diese Medien ihre eigenen Desaktivierungsprobleme mit sich bringen, allerdings werden sich diese auf Basis der hier diskutierten Prinzipien wahrscheinlich gut verstehen lassen.

Das Erkennen dieser Stabilitätsanforderungen sowie ihrer Bedeutung für die industrielle Nutzung von Prozessen zur Biomassenumwandlung ist ein erster und wichtiger Schritt hin zum Aufbau einer starken biobasierten Ökonomie. Diese Reise hat jedoch gerade erst begonnen. Wir werden noch viel Forschung betreiben müssen, wenn wir die Grundlagen dieser Herausforderungen besser verstehen und innovative Ansätze zur Verringerung der Katalysatorverschmutzung, -vergiftung und -zersetzung entwickeln wollen. Künftige Fortschritte werden wahrscheinlich die Entwicklung besserer und robusterer Katalysatoren einschließen; diese werden jedoch auch innovative Ansätze für das Prozessdesign erfordern, z.B. neue Techniken für die Aufreinigung von Ausgangsstoffen, neue Ansätze zur Stabilisierung von reaktiven Ausgangskomponenten und Zwischenprodukten, neue Konzepte, um den Kontakt des Katalysators mit verschmutzend, vergiftend oder zerstörend wirkenden Schadstoffen zu vermeiden, oder neue Rezepte für eine preiswerte und effektive Katalysatorregeneration. Die kommenden Jahrzehnte versprechen viele aufregende Berichte in diesen Bereichen.

## Anhang

Die Elektronegativität von oxidischen Additiven wurde gemäß der Definition von J.-P. Jolivet<sup>[64]</sup> berechnet: Die Elektronegativität eines gemischten Oxiids,  $\text{EN}(\text{MO}_x)$ , wird mithilfe der Allred-Rochow-Skala für die Elektronegativität  $\text{EN}(i)$  der Elemente  $i$  definiert. Zum Vergleich: Wasser hat einen Elektronegativitätswert von 2.5 [Gl. (1) und (2)].

$$\text{EN}(\text{MO}_x) = \frac{(\text{EN}(\text{M})^{0.5} + x \text{EN}(\text{O})^{0.5})}{(1/\text{EN}(\text{M})^{0.5} + x/\text{EN}(\text{O})^{0.5})} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{EN}(\text{M(OH)}_x) = & \\ & \frac{(\text{EN}(\text{M})^{0.5} + x \text{EN}(\text{O})^{0.5} + x \text{EN}(\text{H})^{0.5})}{(1/\text{EN}(\text{M})^{0.5} + x/\text{EN}(\text{O})^{0.5} + x/\text{EN}(\text{H})^{0.5})} \end{aligned} \quad (2)$$

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13186–13197  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13382–13394

- [1] J.-P. Lange, in *Catalysis for Renewables: from feedstock to energy production* (Hrsg.: G. Centi, R. A. van Santen), Wiley-VCH, Weinheim, 2007, S. 21–51; J.-P. Lange, *Biofuels, Bioprod. Bio-refin.* 2007, 1, 39–48.
- [2] B. E. Dale, S. Kim, in *Biorefineries—industrial processes and products, Bd. 1* (Hrsg.: B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm), Wiley-VCH, Weinheim, 2006, S. 41–66.
- [3] G. Berndes, J. Hanson, *Energy Policy* 2007, 35, 5965–5979.
- [4] E. Johnson, R. Heinen, *Ind. Biotechnol.* 2008, 4, 257–261.
- [5] X. Yan, O. R. Inderwildi, D. A. King, *Energy Environ. Sci.* 2010, 3, 190–197.
- [6] J.-P. Lange, I. Lewandowski, P. Ayoub, in *Sustainable Development in the Process Industry—cases and impacts* (Hrsg.: J. Harmsen, J. B. Powell), Wiley, Hoboken, 2010, S. 171–208.
- [7] B. D. Solomon, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2010, 1185, 119–134.
- [8] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 2006, 106, 4044–4098.
- [9] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2411–2502.
- [10] P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 10502–10509; *Angew. Chem.* 2011, 123, 10686–10694.
- [11] J. S. Luterbacher, D. Martin Alonsoa, J. A. Dumesic, *Green Chem.* 2014, 16, 4816–4838.
- [12] M. Dusselier, M. Mascal, B. F. Sels, *Top. Curr. Chem.* 2014, 353, 1–40.
- [13] J. B. Butt, E. E. Petersen, in *activation, deactivation and poisoning of catalysts*, Academic Press, San Diego, 1988.
- [14] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, *Appl. Catal. A* 2001, 212, 3–16.
- [15] J.-P. Lange, *CatTech* 2001, 5, 82–95.
- [16] J.-P. Lange, R. Price, P. M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 4479–4483; *Angew. Chem.* 2010, 122, 4581–4585.
- [17] D. C. Elliott, D. Beckman, A. V. Bridgwater, J. P. Diebold, S. B. Gevert, Y. Solantausta, *Energy Fuels* 1991, 5, 399–410.
- [18] F. de Miguel Mercader, M. J. Groeneveld, S. R. A. Kersten, C. Geantet, G. Toussaint, N. W. J. Way, C. J. Schaverien, K. J. A. Hogendoorn, *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 985–997.
- [19] S. Lima, A. Fernandes, M. M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A. A. Valente, *Catal. Lett.* 2010, 135, 41–47.
- [20] K. J. Zeitsch, in *The Chemistry and Technology of Furfural and its many By-Products*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [21] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* 2012, 5, 150–166.
- [22] K. Xiong, W.-S. Lee, A. Bhan, J. G. Chen, *ChemSusChem* 2014, 7, 2146–2149.
- [23] B. Rozmysłowicz, P. Mäki-Arvela, S. Lestari, O. A. Simakova, K. Eränen, I. L. Simakova, D. Y. Murzin, T. O. Salmi, *Top. Catal.* 2010, 53, 1274–1277.
- [24] K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allen-son, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A. G. Marshall, R. P. Rodgers, O. C. Mullins, T. Solbakken, *Oilfield Rev.* 2007, 19, 22–43.
- [25] I. Gawel, D. Bociarska, P. Biskupski, *Appl. Catal. A* 2005, 295, 89–94.
- [26] G. van Rossum, W. Zhao, M. Castellvi Barnes, J.-P. Lange, S. R. A. Kersten, *ChemSusChem* 2014, 7, 253–259.
- [27] <http://www.food-info.net/uk/colour/caramel.htm>.
- [28] L. W. Kroh, *Food Chem.* 1994, 51, 373–379.
- [29] M. Choura, N. M. Belgacem, A. Gandini, *Macromolecules* 1996, 29, 3839–3850.
- [30] J. van Buijtenen, J.-P. Lange, R. J. Price, Patent application WO 2011/076736 (Shell. Int.).
- [31] C. J. Barrett, J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B* 2006, 66, 111–118.
- [32] A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 2564–2601; *Angew. Chem.* 2012, 124, 2614–2654.
- [33] K. L. Von Hebel, J.-P. Lange; WO 2011/141545 (Shell Int.).
- [34] D. Martin Alonso, S. G. Wettstein, M. A. Mellmer, E. I. Gurbuzab, J. A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 76–80.
- [35] S. Kumar, J.-P. Lange, G. Van Rossum, S. R. A. Kersten, *Biomass and Bioenergy* 2015, 83, 96–104.
- [36] S. Kumar, J.-P. Lange, G. Van Rossum, S. R. A. Kersten, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2015, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00547.
- [37] J.-P. Lange, S. Wadman, patent application WO 2014/064070 (Shell Int.).
- [38] B. J. Arena, *Appl. Catal. A* 1992, 87, 219–229.
- [39] D. C. Elliott, K. L. Peterson, D. S. Muzatko, E. V. Alderson, T. R. Hart, G. G. Neuenschwander, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2004, 113–16, 807–825.
- [40] B. Kusserow, S. Schimpf, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* 2003, 345, 289–299.
- [41] P. S. Metkar, E. J. Till, D. R. Corbin, C. J. Pereira, K. W. Hutchenson, S. K. Sengupta, *Green Chem.* 2015, 17, 1453–1466.
- [42] D. C. Elliott, L. J. Sealock, Jr., E. G. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1542–1548.
- [43] L. N. Ding, A. Q. Wang, M. Y. Zheng, T. Zhang, *ChemSusChem* 2010, 3, 818–821.
- [44] C. Z. Li, M. Y. Zheng, A. Q. Wang, A. Q. Wang, T. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 6383–6390.
- [45] M. W. Hahn, J. R. Copeland, A. H. Vanpelt, C. Sievers, *ChemSusChem* 2013, 6, 2304–2315.
- [46] R. M. Ravenelle, F. Schüssler, A. D'Amico, N. Danilina, J. A. van Bokhoven, J. A. Lercher, C. W. Jones, C. Sievers, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 19582–19595.
- [47] H. Xiong, H. N. Pham, A. K. Datye, *Green Chem.* 2014, 16, 4627–4643.
- [48] T. Okuhara, *Chem. Rev.* 2002, 102, 3641–3666.
- [49] M. Zdražil, *Catal. Today* 1988, 3, 269–365.
- [50] S. Harris, R. R. Chianelli, in *theoretical aspects of heterogeneous catalysis* (Hrsg.: J. B. Moffat), Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [51] R. B. Levy, M. Boudart, *Science* 1973, 181, 547–548.
- [52] A. P. E. York, C. Pham-Huu, P. Del Gallo, M. J. Ledoux, *Catal. Today* 1997, 35, 51–57.
- [53] A. York, *Chem. Br.* 1999, 35, 25–27.
- [54] R. H. Bowker, M. C. Smith, M. L. Pease, K. M. Slenkamp, L. Kovarik, M. E. Bussell, *ACS Catal.* 2011, 1, 917–922.
- [55] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, H. J. Whitfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2002, 99, 6476–6481.
- [56] A. Navrotsky, C. Ma, K. Lilova, N. Birkner, *Science* 2010, 330, 199–201.
- [57] P. A. Zapata, J. Faria, M. Pilar Ruiz, R. E. Jentoft, D. E. Resasco, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 8570–8578.
- [58] H. N. Pham, A. E. Anderson, R. L. Johnson, K. Schmidt-Rohr, A. K. Datye, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 13163–13167; *Angew. Chem.* 2012, 124, 13340–13344.
- [59] W. Lin, H. Cheng, J. Ming, Y. Yu, F. Y. Zhao, *J. Catal.* 2012, 291, 149–154.
- [60] R. M. Ravenelle, J. R. Copeland, A. H. Pelt, J. C. Crittenden, C. Sievers, *Top. Catal.* 2012, 55, 162–174.
- [61] A. L. Jongerius, J. R. Copeland, G. S. Foo, J. P. Hofmann, P. C. A. Bruijnincx, C. Sievers, B. M. Weckhuysen, *ACS Catal.* 2013, 3, 464–473.
- [62] R. M. Ravenelle, J. R. Copeland, W.-G. Kim, J. C. Crittenden, C. Sievers, *ACS Catal.* 2011, 1, 552–561.
- [63] B. J. O'Neill, D. H. K. Jackson, A. J. Crisci, C. A. Farberow, F. Shi, A. C. Alba-Rubio, J. Lu, P. J. Dietrich, X. Gu, C. L. Marshall, P. C. Stair, J. W. Elam, J. T. Miller, F. H. Ribeiro, P. M. Voyles, J. Greeley, M. Mavrikakis, S. L. Scott, T. F. Kuech, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 13808–13812; *Angew. Chem.* 2013, 125, 14053–14057.

- [64] J.-P. Jolivet, in *Metal Oxide Chemistry and Synthesis—from solution to solid state*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [65] C. M. Wai, S. Wang, *J. Chromatogr. A* **1997**, *785*, 369–383.
- [66] Y. Iwai, N. Okamoto, S. Ohta, Y. Arai, K. Sakanishi, *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *40*, 227–231.
- [67] Y. Takeshita, Y. Sato, S. Nishi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4496–4499.
- [68] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Reye, F. Dumeignil, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2079–2098.
- [69] J.-L. Dubois, patent application WO 2008/129208 (Arkema); B. R. Sereshki, S.-J. Balan, G. S. Patience, J.-L. Dubois, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 1050–1056.
- [70] J.-L. Dubois, patent application WO 2009/081021 (Arkema).
- [71] J. C. Cowan, D. J. Weinritt, *Water-Formed Take Deposits*, Guld, Houston, **1976**.
- [72] D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3125–3128.

Eingegangen am 20. April 2015,  
veränderte Fassung am 22. Mai 2015  
Online veröffentlicht am 12. Oktober 2015

---