

Produktion von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Biomasse

Jürgen O. Metzger*

Stichwörter:

Biomasse · Kohlenhydrate · Kohlenwasserstoffe · Lignocellulose · Nachhaltigkeit

Professor Dieter Lenoir

zum 70. Geburtstag gewidmet

Weltweit wird intensiv an der Entwicklung neuer Techniken zur Erzeugung flüssiger Treibstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen gearbeitet, denn „*biomass is the only practical source of renewable liquid fuel*“.^[1] Diese Arbeiten sind für eine nachhaltige Entwicklung von größter Bedeutung.^[2] Gegenwärtig wird Biodiesel durch Umesterung von Pflanzenölen produziert^[3] und Ethanol durch Fermentation von Glucose. Prozesse zur effizienten Vergasung von Biomasse zu CO und H₂, also zu Synthesegas, sind derzeit in Entwicklung.^[4,5] Das Synthesegas kann in gut etablierten Prozessen weiter zu Methanol und durch Fischer-Tropsch-Synthese zu flüssigen Alkanen umgesetzt werden.

Die Agenda 21 der vereinten Nationen fordert in Kapitel 4.20 „*Kriterien und Verfahren zur Prüfung der Umweltverträglichkeit und des Ressourcenverbrauchs während des gesamten Produktzyklus und des Produktionsprozesses*“. Eine einfache Kennzahl für die Produktion von Biotreibstoffen ist die Gesamtenergieeffizienz, das ist der Heizwert des Biotreibstoffs bezogen auf die Energie, die zu seiner Produktion aufgewendet werden muss. Die Biodieselproduktion aus Rapsöl in Deutschland hat – ohne Berücksichtigung einer möglichen Verwertung des anfallenden Glycerins – eine Gesamtenergieeffizienz

von 1,9,^[6] diejenige aus Sojaöl in den USA von etwa 3.^[7]

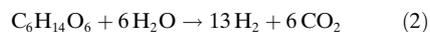
Die Energieeffizienz der Ethanolproduktion aus Mais in den USA wird mit 1.1 angegeben, ohne Berücksichtigung des Energieinhalts der Kuppelprodukte.^[8] Allerdings hat Pimentel kürzlich ausgeführt: „*In the U.S. ethanol system, considerably more energy, including high-grade fossil fuel, is required to produce ethanol than is available in the energy ethanol output. Specifically about 29% more energy is used to produce a gallon of ethanol than the energy in a gallon of ethanol.*“^[9] Etwa 67% der für die Ethanolproduktion benötigten Energie werden für den Fermentationsprozess einschließlich der notwendigen Destillation verbraucht, und davon wird mehr als die Hälfte benötigt, um das Ethanol vom Wasser abzudestillieren.^[8] Ein Prozess ohne einen solch aufwändigen Destillationsschritt wäre überaus wünschenswert.

Huber et al. haben nun gezeigt, dass es möglich ist, niedrige Alkane in einem Reforming-Prozess in wässriger Phase (APR = aqueous-phase reforming) aus sauerstoffhaltigen Molekülen der Biomasse wie Sorbit, das durch Reduktion von Glucose zugänglich ist, zu erhalten.^[10,11] Die Produktion von Alkanen aus wässrigen Kohlenhydratlösungen wäre vorteilhaft, da Alkane leicht vom Wasser abgetrennt werden können. Es wurde geschätzt, dass in einem solchen Prozess allein durch den Wegfall des Destillationsschritts die Gesamtenergieeffizienz für die Produktion von Alkanen aus Mais auf 2.2 steigen würde.^[8]

Die Reduktion von hochoxidierter Biomasse wie Kohlenhydraten zu Alkanen erfordert viel Wasserstoff, wie aus Gleichung (1) ersichtlich ist. Hier zeigt

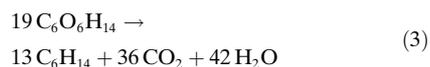


sich das Hauptproblem, das grundsätzlich mit einer Wasserstofftechnologie verbunden ist: Es gibt gegenwärtig noch keine energie- und kosteneffiziente Methode zur Herstellung von Wasserstoff zu seiner anschließenden Verbrennung als Treibstoff. Von großer Bedeutung ist daher, dass in früheren Arbeiten bereits gezeigt werden konnte, dass die Produktion von Wasserstoff in einem katalytischen Prozess bei 500 K in wässriger Lösung aus Polyolen wie Sorbit mit einem C/O-Verhältnis von 1:1, die aus Biomasse relativ gut zugänglich sind, möglich ist [Gl. (2)].^[12,13]



Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (2) pro Mol CO₂ liegt in der Größenordnung von 10⁸ bei 500 K. Die Gleichgewichtslage begünstigt also die Umwandlung von Sorbit in Gegenwart von Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid.

Die Gleichungen (1) und (2) zeigen, dass es grundsätzlich möglich sein sollte, in Gegenwart der richtigen Katalysatoren aus den Molekülen der Biomasse den Wasserstoff zu erzeugen, der für ihre Reduktion zu Alkanen benötigt wird, möglicherweise sogar in einer Eintopfreaktion. Die Gesamtreaktion (3) ist ein exothermer Prozess, bei dem



aus 1.5 mol Sorbit etwa 1 mol Hexan erhalten wird. Etwa 95% des Heizwerts des Sorbits bleiben im Produkt erhalten, während nur 30% der Masse in das

[*] Prof. Dr. J. O. Metzger

Institut für Reine und Angewandte Chemie
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Postfach 2503
26111 Oldenburg (Deutschland)
Fax: (+49) 441-798-3618
E-mail:
juergen.metzger@uni-oldenburg.de

Produkt eingehen. Die restlichen 70% der Biomasse fallen als CO_2 und Wasser an.

Die Produktion der Alkane aus Sorbit durch den APR-Prozess wurde in einer Eintopfreaktion auf einem difunktionellen Weg durchgeführt, der erstens die Erzeugung von Wasserstoff am $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und zweitens die Dehydratisierung von Sorbit an einem festen sauren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator sowie schließlich die Hydrierung der gebildeten Doppelbindungen am Pt -Katalysator umfasst. Wenn diese Schritte gut aufeinander abgestimmt sind, dann wird der im ersten Reaktionsschritt gebildete Wasserstoff vollständig zur Hydrierung der dehydratisierten Zwischenprodukte verbraucht, sodass Sorbit in der Gesamtreaktion vollständig zu Alkanen plus CO_2 und Wasser umgesetzt wird. Der Reaktionsablauf ist in Abbildung 1 veranschaulicht.

Aus dem C_6 -Polyol Sorbit werden nicht nur Hexan, sondern auch niedrigere Alkane von Methan bis Pentan gebildet, wie aus Abbildung 2 ersichtlich ist. Eine Gesamtausbeute an Alkanen von bis zu 60% wurde erhalten. Interessanterweise scheint diese geringe Alkanausbeute hauptsächlich durch die mäßige Ausbeute an Wasserstoff be-

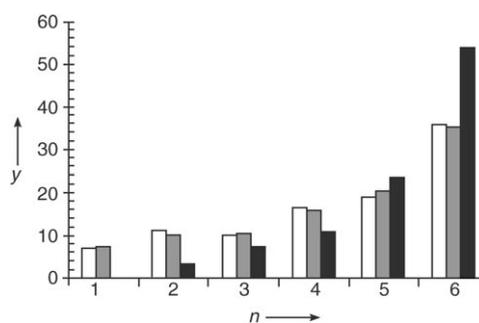


Abbildung 2. Selektivität γ der Kohlenstoffumwandlung für den APR-Prozess einer 5-proz. Sorbitlösung über $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gegen die Zahl der Alkankohlenstoffatome n : weiß, 498 K und 34.8 bar; grau, 538 K und 60.7 bar; schwarz, Wasserstoff wurde aus externer Quelle zugesetzt, 498 K und 34.8 bar.^[10]

dingt zu sein; so wird unter optimierten Bedingungen mit $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eine maximale Ausbeute von 61% Wasserstoff bezogen auf eingesetztes Sorbit erhalten.^[10] Dagegen konnte die Alkanausbeute auf 98% gesteigert werden, wenn Wasserstoff aus einer externen Quelle zugeführt wurde. In diesem Fall reagiert Sorbit nur zu Alkanen und Wasser ohne die Bildung von CO_2 , da der zur Reduktion benötigte Wasserstoff von außen zugeführt wird und nicht erst produziert werden muss. Die Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktion – Masse der

Sorbitlösung pro Masse des Katalysators pro Stunde – von 1.3 ist allerdings noch sehr niedrig.

Es ist also möglich, aus Polyolen wie Sorbit in hoher Ausbeute Alkane zu erzeugen. Allerdings muss Sorbit beispielsweise aus dem nachwachsenden Rohstoff Stärke erst in zwei Prozessschritten über Glucose produziert werden, wobei die Hydrierung der Glucose bereits Wasserstoff erfordert. Es wurde jedoch gezeigt, dass Glucose auch direkt im APR-Prozess zur Erzeugung von Wasserstoff eingesetzt werden kann – die Ausbeute ist mit 50% jedoch deutlich schlechter.^[12] Stärke wurde bisher offensichtlich noch nicht direkt eingesetzt.

Ein weiteres wichtiges Problem ist, dass das höchste Alkan, das aus Sorbit durch Reforming gebildet werden kann, Hexan ist, das sich wegen seiner hohen Flüchtigkeit nicht sehr gut als Treibstoff eignet. Dementsprechend sind höhere Alkane notwendig, aber aus den Kohlenhydraten der Biomasse, die ganz überwiegend aus Hexosen und Pentosen bestehen, nicht zugänglich. Huber et al.^[8] haben durch zusätzliche Reaktionsschritte das Kohlenstoffskelett vergrößert und konnten so im APR-Prozess entsprechend höhere Alkane herstellen. Als Schlüsselintermediate wurden Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF) verwendet, die aus Pentosen bzw. Hexosen durch Dehydratisierung zugänglich sind. Ein effizienter industrieller Prozess zur Produktion von HMF muss noch entwickelt werden, da diese Verbindung auch ein Schlüsselintermediat für eine auf den Molekülen der Biomasse aufbauende chemische Industrie ist.^[14] In zwei bis drei Reaktionsschritten wurden Furfural oder HMF in bekannten Reaktionen wie der Aldolkondensation in Moleküle mit C_8 - bis C_{15} -Ketten umgewandelt. Ein Beispiel für die Kondensation von zwei Äquivalenten Furfural mit einem Äquivalent Aceton ist in Abbildung 3 gegeben. Diese Moleküle gaben im APR-Prozess, der wegen starker Verkokung auf der Katalysatoroberfläche bei diesen größeren Molekülen modifiziert wurde („Vier-Phasen-Reaktorsystem“), höhere Kohlenwasserstoffe, deren Kettenlängen haupt-

weise

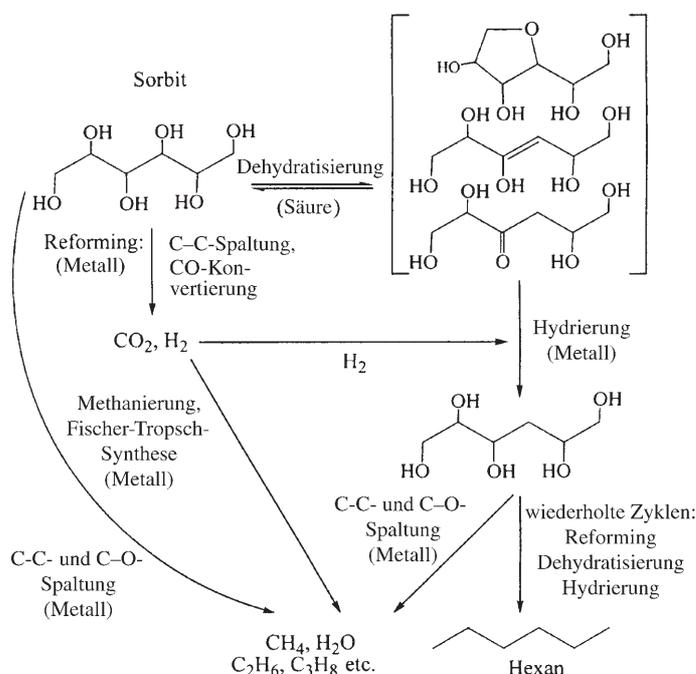


Abbildung 1. Bildung von Alkanen aus Sorbit in wässriger Lösung über einen $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator.^[10]

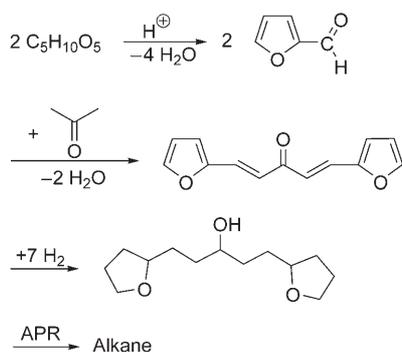


Abbildung 3. Synthese eines C₁₃-Substrats aus Pentosen. Dabei wird zunächst Furfural gebildet, anschließend folgen eine Aldolkondensation mit Aceton und eine Hydrierung. Der modifizierte APR-Prozess einer 1-proz. Lösung in Hexadecan mit von außen zugeführtem Wasserstoff gab bei 523–538 K Alkane in einer Ausbeute von 79% mit einer Selektivität von 69% für C₁₃ und 20% für C₁₂.^[8]

sächlich jener des Substratmoleküls entsprachen.

Ein Ziel der Agenda 21 ist „die Förderung der umweltverträglichen und nachhaltigen Nutzung erneuerbarer natürlicher Ressourcen“. Das Hauptproblem des APR-Prozesses ist wohl, dass die Substrate Kohlenhydrate oder daraus synthetisierte Substanzen sind. Zwar besteht der überwiegende Anteil pflanzlicher Biomasse aus Kohlenhydraten, aber Kohlenhydrate als nachwachsende Rohstoffe, wie sie für diesen Prozess benötigt werden, können nur aus landwirtschaftlichen Produkten wie Zuckerrohr oder Mais erhalten werden. Nun sollten aber die Rohstoffe für die Produktion von flüssigen Treibstoffen und von Wasserstoff aus einer hochproduktiven Biomasse, die möglichst keine oder nur sehr wenig Düngemittel und Pflanzenschutzmittel beim Anbau erfordert, gewonnen werden.^[15] Das ist bei Mais, Zuckerrohr und entsprechenden Kulturpflanzen nicht der Fall. Weiterhin ist die flächenbezogene Energieausbeute pro Jahr im Vergleich zu jener für Lignocellulose von Bäumen, deren Anbau kaum Düngemittel und Pflanzenschutzmittel erfordert, relativ niedrig. Der APR-Prozess kann jedoch nicht auf Lignocellulose angewendet werden. Dagegen kann Lignocellulose wie jede sonstige Biomasse vollständig zu Synthesegas vergast werden, aus dem wiederum in großindustriell hervorragend entwickelten Prozessen Kohlenwasser-

stoffe und Methanol hergestellt werden können.^[4,5] Neben der vollständigen Vergasung wird auch die schnelle Pyrolyse von Lignocellulose zu einem „Bioöl“ untersucht. Dieses kann in einem zweiten Reaktionsschritt zu Synthesegas vergast werden oder getrennt werden in eine phenolreiche Fraktion aus dem Lignin, die möglicherweise für die Produktion von Phenolharzen eingesetzt werden kann, und in eine Fraktion, die aus den Kohlenhydraten der Lignocellulose gebildet wird und die in einem Reforming-Prozess zu Wasserstoff oder Synthesegas umgesetzt werden kann (Bioraffinerie^[16]).^[17]

Bemerkenswerterweise hat Olah kürzlich „jenseits von Öl und Gas eine Methanolwirtschaft“ vorgeschlagen, in der Methanol als wirkungsvoller Energiespeicher, als Treibstoff und als Rohstoff für die Chemie genutzt wird.^[18] Ein nachhaltiger Zugang zu einer Methanolwirtschaft könnte durch Wiederaufforstung von verwüsteten Flächen zur Bereitstellung der notwendigen Menge an lignocellulosehaltiger Biomasse,^[19] durch deren effiziente Umwandlung in Synthesegas und schließlich durch Umwandlung des Synthesegases in Methanol und Kohlenwasserstoffe ermöglicht werden.^[20]

Online veröffentlicht am 22. Dezember 2005

- [1] T. E. Bull, *Science* **1999**, 285, 1209.
- [2] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, U. Schneidewind, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 402–425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 414–436; J. O. Metzger, M. Eissen, *C. R. Chim.* **2004**, 7, 569–581; S. Boshchen, D. Lenoir, M. Scheringer, *Naturwissenschaften* **2003**, 90, 93–102.
- [3] G. Knothe, J. van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, AOCS, Champaign, **2005**.
- [4] D. L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, San Diego, **1998**.
- [5] *Biomasse-Vergasung – Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung?* (Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.), Landwirtschaftsverlag, Münster, **2004**.
- [6] K. Kraus, G. Niklas, M. Tappe, *Aktuelle Bewertung des Einsatzes von Rapsöl/RME im Vergleich zu Dieselkraftstoff*, Umweltbundesamt, Berlin, **1999**.
- [7] J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, H. Shapouri, *Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum*

Diesel for Use in an Urban Bus, Final Report, May 1998, U.S. Department of Energy's Office of Fuels Development and U.S. Department of Agriculture's Office of Energy, <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>.

- [8] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, 308, 1446–1450.
- [9] D. Pimentel, *Nat. Resour. Res.* **2003**, 12, 127–134.
- [10] G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1575–1577; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1549–1551.
- [11] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 171–186.
- [12] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, 418, 964–967.
- [13] G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science* **2003**, 300, 2075–2077.
- [14] F. W. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 728–737.
- [15] E. Chornet, S. Czernik, *Nature* **2002**, 418, 928–929.
- [16] B. Kamm, M. Kamm, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, 64, 137–145.
- [17] S. Czernik, R. French, C. Feik, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4209–4215.
- [18] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2692–2696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2636–2639.
- [19] Der derzeitige Weltenergieverbrauch beträgt 400×10^{18} J. Holz hat einen durchschnittlichen Energieinhalt von 17×10^9 J pro Tonne. Bei einer Effizienz der Energieumwandlung von 80%, die möglich sein sollte, bisher aber noch nicht erreicht ist, würden also jährlich ca. 30 Mrd. Tonnen Holz benötigt. In den gemäßigten Breiten ist ein jährlicher Holzzuwachs von bis zu durchschnittlich 20 t/ha in Kurzumtriebsplantagen zu erreichen, in tropischen Trockenwäldern von 30 t/ha. Das bedeutet, dass eine Fläche von 1 Mrd. Hektar tropischer Trockenwald bzw. 1.5 Mrd. Hektar Wald in den gemäßigten Zonen für den globalen Energiebedarf benötigt wird. Landwirtschaftliche Flächen stehen dafür nicht zur Verfügung. Sie werden für die steigende Nahrungsmittelproduktion für die auf 9 Milliarden anwachsende Weltbevölkerung benötigt. Die bestehenden Wälder können dafür nur partiell genutzt werden. Es stehen aber weltweit genügend Flächen zur Wiederaufforstung zur Verfügung. Die Menschen haben in historischer Zeit in allen Erdteilen Milliarden Hektar an ehemals bewaldeter Fläche verwüstet, und diese Verwüstung schreitet gegenwärtig mit Riesenschritten weiter voran. Es ist die größte transdisziplinäre Herausforderung für Wissenschaft und

Technik, die Verwüstung zu stoppen, umzukehren und die Milliarden Hektar verwüsteten Landes wiederaufzuforsten und die Lignocellulose kontinuierlich

zur Produktion des Methanols und der Kohlenwasserstoffe zu nutzen, die für den globalen Energiebedarf benötigt werden. Die Beiträge der Chemie zur

Lösung dieser Aufgabe werden von außerordentlicher Bedeutung sein.^[20]

[20] A. Hüttermann, J. O. Metzger, *Nachr. Chem.* **2004**, 52, 1133–1138.

Chemie

rund um die Uhr

Das Buch zum Jahr der Chemie

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Wiley-VCH, Kundenservice
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de



Mädfessel-Herrmann, K. /
Hammar, F. /
Quadbeck-Seeger, H.-J.
Herausgegeben von der
Gesellschaft Deutscher
Chemiker
2004. X, 244 Seiten, mehr
als 300 Abbildungen kom-
plett in Farbe. Gebunden.
€ 19,90 / sFr 32,-
ISBN 3-527-30970-5

WILEY-VCH

15793411_gu