

**Hydrodesoxygenierung von
Biomasse Plattform-Chemikalien:
katalytische Umsetzung von Guaiacol, Furfural und
5-Hydroxymethylfurfural**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
Dipl.-Chem. Melanie Katrin Hellinger

aus
Freiburg im Breisgau

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt

Korreferent: Prof. Dr. Olaf Deutschmann

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2014

Kurzfassung

Der größte Teil des aktuellen weltweiten Energiebedarfs wird zur Zeit mit Hilfe von Kernenergie und fossilen Energieträgern wie Öl, Gas und Kohle gedeckt. Die Limitierung von fossilen Energieressourcen und der zunehmende Bedarf an Chemikalien und flüssigen Brennstoffen macht es nötig regenerative Energiequellen, wie Solar-, Wasser-, Windenergie und Biomasse, nutzbar zu machen. Dadurch kann auch der CO₂-Ausstoß vermindert werden. Biomasse ist die weltweit größte erneuerbare kohlenstoffbasierte Energiequelle und ist daher ein attraktiver Rohstoff für Brennstoffe und Chemikalien. Um verschiedene Rohstoffe in ein gut transportierbares Öl mit hoher Energiedichte zu verwandeln, ist die Pyrolyse von Biomasse eine vielversprechende Methode. Das resultierende Bio-Öl weist verschiedene funktionelle Gruppen (Aldehyd-, Hydroxy- und Phenol-Gruppen) auf und ist, aufgrund von Oligomer- und Polymerreaktionen, chemisch instabil. Für die weitere Nutzung in der chemischen Industrie oder als flüssiger Kraftstoff, ist es daher notwendig, die funktionellen Sauerstoffgruppen, zum Beispiel mittels Hydrodesoxygenierung, zu entfernen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol, Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural als repräsentative Vertreter der im Bio-Öl vorhandenen funktionellen Gruppen und Komponenten. Ziel ist die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol zu Benzol oder Cyclohexan, Furfural zu 2-Methylfuran und von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Dimethylfuran in hoher Produktausbeute und -reinheit zu ermöglichen.

Hierzu wurden verschiedene Edelmetallkatalysatoren sowie Cu-basierte Katalysatorsysteme im Batch-Reaktor untersucht. Dabei wurden neben typischen Trägeroxiden wie SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ auch Sirale sowie Zeolithe untersucht. Für die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol wurden nach 5 h bei 180 °C und 50 bar H₂ mit den folgenden Katalysatoren gute Resultate erzielt: Pt/SiO₂, Pt/H-MFI 90, Pd/H-MFI 90 und Ru/H-MFI 90. Die höchste Desoxygenierungsrate zu Cyclohexan ($140 \text{ mol}_{\text{Cyclohexan}} / (\text{mol}_{\text{Pt}} \cdot \text{h})$) wurde mit 1 % Pt/H-MFI 90 erreicht. An zwei ausgewählten Pt-Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass das verwendete Lösungsmittel für die katalytische Umsetzung eine wichtige Rolle spielt. Kein Lösungsmittel oder unpolare Lösungsmittel, wie verschiedene Alkane, sind

für die Umsetzung besonders gut geeignet. Langzeitstudien im kontinuierlichen Reaktor an Pt/SiO₂ bzw. Pt/H-MFI 90 zeigten, dass während der katalytischen Umsetzung die Katalysatoren deaktiviert werden. Dies trifft insbesondere für den Zeolith-geträgerten Pt-Katalysator zu. Wahrscheinlich ist dies auf Sintern der Edelmetallpartikel bzw. Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen. Unter milden Reaktionsbedingungen wird für alle Katalysatoren im ersten Reaktionsschritt der aromatische Ring hydriert. Anschließend findet in einem zweiten Reaktionsschritt die gewünschte Desoxygenierung statt, welche bevorzugt an den sauren Zentren, in Form einer säurekatalysierten Dehydratisierung, abläuft.

Für die Hydrodesoxygenierung von Furfural wurde beim Katalysatorscreening im Autoklaven (220 °C, 10 bar H₂ und 1,5 h) mit 10 % Cu/Al₂O₃ die höchste Selektivität zu 2-Methylfuran erhalten. Bei den Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren wurde folgende Fähigkeit zur Bildung von 2-Methylfuran beobachtet: Cu > Pd ≈ Pt > Cu/Ru > Ru. Für eine effiziente Hydrodesoxygenierung zu Methylfuran sind Temperaturen zwischen 200 und 250 °C am besten geeignet. Des Weiteren sind niedrige Reaktionsdrücke (10 bar H₂) sowie kurze Reaktionszeiten von Vorteil (≤ 1,5 h), da ansonsten eine Ringhydrierung auftritt. In Abhängigkeit von der Aktivkomponente wurden verschiedene Reaktionspfade über die Acetyl-, die Acetaldehyd- oder die Aldehydgruppe in Betracht gezogen. Es konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsnetzwerk wesentlich komplexer ist als bislang in der Literatur beschrieben wurde. Bei Verwendung alkoholischer Lösungsmittel können Acetale gebildet werden und über einen alternativen Reaktionspfad auch zu Methylfuran umgesetzt werden. Bei Verwendung von Ethern und Alkanen als Lösungsmittel wurde eine geringere Desoxygenierung beobachtet als mit den polaren Lösungsmitteln.

Da Voruntersuchungen zeigten, dass für die Hydrodesoxygenierung von Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) ähnliche Katalysatorsysteme geeignet sind, wurden für die katalytische Umsetzung von HMF der Fokus auf die interessantesten Systeme von Furfural gelegt. Sie wurden analog bei 220 °C, 10 bar H₂ für 1,5 h im Batch-Reaktor umgesetzt. Neben Dimethylfuran wurden sowohl diverse Zwischenprodukte, wie Methylfurfural, Bihydroxymethylfurfural als auch ringhydrierte Produkte detektiert. Des Weiteren wurden Nebenprodukte durch Reaktion mit dem alkoholischen Lösungsmittel beobachtet. Mit Pd/TiO₂ (P25) wurde die höchste Selektivität zu Dimethylfuran von

75 % (DMF-Bildungsrate $210 \text{ mol}_{\text{DMF}}/(\text{mol}_{\text{Pd}} \cdot \text{h})$) ermittelt. Ähnlich wie für Furfural wird das Reaktionsnetzwerk, über die entstandenen Produkte und Nebenprodukte, diskutiert.

Die in dieser Arbeit beschriebene Untersuchung der Hydrodesoxygenierung an verschiedenen Platin-, Palladium-, Ruthenium- und Kupferkatalysatoren trägt zu einem besseren Verständnis der katalytischen Umsetzung verschiedener Modellverbindungen bzw. Bio-Ölen bei. Die katalytischen Resultate wurden mit den charakteristischen Eigenschaften wie zum Beispiel der spezifischen Oberfläche, der Säurestärke, dem Reduktionsverhalten und der Partikelgröße der Katalysatoren korreliert und diskutiert. In Abhängigkeit vom Trägermaterial und von der Aktivkomponente wurden verschiedene Reaktionsmöglichkeiten in Betracht gezogen und mit den Studien in der Literatur verglichen. Für die verschiedenen Modellverbindungen, Guaiacol, Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural wurden verschiedene Katalysatorsysteme benötigt. In komplexen Reaktionsmischungen sowie Bio-Ölen muss daher ein Kompromiss zwischen schwachen und starken Hydrierkatalysatoren sowie zwischen starken und schwach sauren Trägermaterialien gefunden werden.

Abstract

Currently the world's energy demand is provided by nuclear energy and fossil fuels such as oil, gas and coal. The limitation of fossil energy resources and the increasing needs for chemicals and liquid fuels requires strong efforts in utilizing renewable energy sources like solar, water, wind and especially biomass. This also leads to a reduced CO₂ emission. Biomass is the world's largest renewable carbon-based source and is therefore an attractive feedstock for fuels and chemicals. Fast-pyrolysis is a promising method to convert various raw materials in an energy-dense and oily mixture that can be well transported. The resulting bio-oil, which contains a variety of oxygen-rich compounds (aldehyde, hydroxyl and phenol groups), is chemically unstable and undergoes oligomerization and polymerization reactions over time and temperature. For the further use in chemical industry or as fuel it is necessary to remove the oxygen containing groups, e.g. by hydrodeoxygenation.

This work deals with the hydrodeoxygenation of guaiacol, furfural and 5-hydroxymethylfurfural as representative model compounds. The aim is to transform guaiacol to benzene or cyclohexane, furfural into 2-methylfuran and 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-Dimethylfuran in high product purity.

For this purpose different noble metal catalysts, and Cu-based catalysts were investigated in batch reactor. Beside typical supports like SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ also Siraes and Zeolites were used. For the hydrodeoxygenation of guaiacol after 5 h at 180 °C and 50 bar H₂ good results were achieved over Pt/SiO₂ and H-MFI 90-supported Pt, Pd and Ru catalysts. The highest deoxygenation rate to cyclohexane ($140 \text{ mol}_{\text{Cyclohexan}}/(\text{mol}_{\text{Pt}} \cdot \text{h})$) was achieved with 1 % Pt/H-MFI 90. For two different Pt catalysts, the influence of the solvent on the catalytic conversion was studied. Different experiments without solvent and alkanes as solvent showed good results. Long-term studies in continuous flow setup using Pt/SiO₂ and Pt/H-MFI 90 showed deactivation after time on stream, especially for the zeolite supported catalyst. Reasons are sintering and coke deposition. For all catalysts the hydrogenation of the aromatic ring occurred as first step due to the mild reaction conditions. Afterwards the deoxygenation took place in the presence of acidic

sites due to acid-catalyzed dehydration.

A catalyst screening on the hydrodeoxygenation of furfural to 2-methylfuran in a batch autoclave (220 °C, 10 bar H₂ and 1,5 h) showed the highest efficiency for 10 % Cu/Al₂O₃. For Al₂O₃-supported catalysts, the following order for the formation of 2-methylfuran was determined : Cu > Pd ≈ Pt > Cu/Ru > Ru. Temperatures between 200 and 250 °C are well suited for this kind of reaction. Furthermore, low reaction pressures (10 bar H₂) and short reaction times (≤ 1,5 h) were beneficial, otherwise ring hydrogenation occurred. For the hydrodeoxygenation of furfural to 2-methylfuran various pathways have been discussed in literature. Depending on the active metal, the reaction occurred either on the acetyl, acetaldehyde or aldehyde group. Furthermore it is shown, that the reaction network is more complex than previously assumed from literature. With alcoholic solvents, acetals could be formed and were transformed in different reaction steps to 2-methylfuran. This additional reaction path seems to improve the deoxygenation of furfural. Using ethers or alkanes, less amounts of deoxygenated products were determined than with polar solvents.

Preliminary investigations have shown that similar catalytic systems are suitable for the hydrodeoxygenation of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. Hence, from each group of catalysts, the most suitable systems for the conversion of furfural were investigated at 220 °C, 10 bar H₂ and 1,5 h for the hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural in the batch autoclave. Beside dimethylfuran various intermediates such as methylfurfural, bihydroxymethylfurfural were detected. Also ringhydrogenated products and further side products, formed by reactions with the alcoholic solvent, were detected. With Pd/P25 the highest selectivity to Dimethylfuran of 75 % (DMF formation rate 210 mol_{DMF}/(mol_{Pd} · h)) were determined. Similar to furfural a complex reaction scheme was observed and discussed considering the formed products and side products.

By investigation of various platinum, palladium, ruthenium and copper catalysts this work leads to a better understanding of the reaction behavior during hydrodeoxygenation of various model compounds or biooils. The catalytic results were correlated with the textural properties such as the specific surface area, acid strength, reduction behavior and particle size of the catalysts and intensively discussed. Depending on the support

material and the active component, various possible reactions were considered and compared with literature. For the different model compounds, guaiacol, furfural and 5-hydroxymethylfurfural, different catalyst systems were required. Therefore, in more complex reaction mixtures and biooils a optimal compromise between weak and strong hydrogenation catalysts as well as between strong and weak acidic support materials must be found.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	XV
1 Einleitung	1
2 Katalytische Umsetzung von biomassebasierten Materialien:	
Stand der Forschung	5
2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol	6
2.1.1 Sulfidierte Katalysatoren	6
2.1.2 Ni- bzw. Mo-basierte Katalysatoren	7
2.1.3 Phosphidische Katalysatoren	8
2.1.4 Edelmetall-Katalysatoren	8
2.1.5 Upgrading mit Zeolithen	11
2.2 Hydrodesoxygenierung von Furfural	15
2.2.1 Cu-haltige Katalysatoren	15
2.2.2 Edelmetallkatalysatoren	18
2.2.3 Ni-basierte Katalysatoren	19
2.2.4 Acide Trägersysteme	19
2.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural	21
2.3.1 Edelmetallkatalysatoren	21
2.3.2 Unedle Metallkatalysatoren	24
2.3.3 Acide Trägersysteme	24
3 Ziel der Arbeit	29

4	Methoden und Materialien	31
4.1	Charakterisierungsmethoden	31
4.1.1	Stickstoff-Physisorption	31
4.1.2	Röntgendiffraktometrie	32
4.1.3	Bestimmung des Metallgehaltes	32
4.1.4	Ammoniak-TPD	33
4.1.5	Wasserstoff-TPR	33
4.1.6	Temperaturprogrammierte Oxidation	34
4.1.7	Röntgenabsorptionsspektroskopie	34
4.1.8	Elektronenmikroskopie	35
4.2	Katalysatorpräparation	36
4.2.1	Imprägnierung	36
4.2.2	Flammensprühpyrolyse	37
4.2.3	Sol-Gel Methode	39
4.2.4	Fällung	40
4.2.5	Vorbehandlung	40
4.3	Reaktionsdurchführung	41
4.3.1	Batch-Experimente	41
4.3.2	Kontinuierliche Versuchsdurchführung	45
5	Hydrodesoxygenierung von Guaiacol	49
5.1	Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung	49
5.1.1	Geträgerte Platinkatalysatoren	51
5.1.2	Geträgerte Palladiumkatalysatoren	58
5.1.3	Geträgerte Kupfer-Ruthenium-Katalysatoren	60
5.2	Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Umsetzung von Guaiacol	62
5.3	Katalysatorscreening	62
5.3.1	Platinkatalysatoren	63
5.3.2	Palladiumkatalysatoren	69
5.3.3	Kupfer-Ruthenium-Katalysatoren	72
5.3.4	Zusammenfassung & Diskussion	74

Inhaltsverzeichnis

5.4	Einfluss der Reaktionsbedingungen	75
5.4.1	Pt/SiO ₂	76
5.4.2	H-MFI 90-geträgerte Edelmetallkatalysatoren	78
5.5	Reaktionsnetzwerk der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol	80
5.6	Schlussfolgerungen	84
6	Hydrodesoxygenierung von Furfural	87
6.1	Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung	87
6.2	Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Umsetzung von Furfural	89
6.3	Katalysatorscreening	90
6.3.1	Platinkatalysatoren	90
6.3.2	Palladiumkatalysatoren	93
6.3.3	Kupfer-Ruthenium-Katalysatoren	96
6.3.4	Zusammenfassung & Diskussion	98
6.4	Einfluss der Reaktionsbedingungen	99
6.4.1	Einfluss der Reaktionstemperatur	99
6.4.2	Einfluss des Wasserstoffdruckes	101
6.4.3	Einfluss der Reaktionszeit	102
6.5	Reaktionsnetzwerk	104
6.6	Schlussfolgerungen	107
7	Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural	111
7.1	Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural	111
7.1.1	Trägermaterialien	112
7.1.2	Platinkatalysatoren	113
7.1.3	Palladiumkatalysatoren	113
7.1.4	Kupfer-Ruthenium-Katalysatoren	114
7.1.5	Zusammenfassung & Diskussion	119
7.2	Einblick in das Reaktionsnetzwerk	121
7.3	Schlussfolgerungen	123

8	Simultane Hydrodesoxygenierung von Guaiacol und 1-Octanol im kontinuierlichen Festbettreaktor	127
8.1	Katalysatorherstellung & Charakterisierung	127
8.2	Vergleich der Langzeitstabilität von Pt/SiO ₂ und Pt/H-MFI 90	130
8.3	Untersuchung zur Regeneration von Pt/H-MFI 90	134
8.4	Charakterisierung nach der katalytischen Messung	136
8.5	Temperaturabhängigkeit der Hydrodesoxygenierung über Pt/H-MFI 90 .	140
8.6	Schlussfolgerungen	143
9	Katalytische Umsetzung von biomassebasierten Plattformchemikalien in verschiedenen Lösungsmitteln	145
9.1	Katalysatorherstellung & Charakterisierung	146
9.2	Eigenschaften der Lösungsmittel	146
9.3	Hydrodesoxygenierung von Guaiacol	147
9.3.1	Pt/SiO _{2red.}	147
9.3.2	Pt/H-MFI 90 _{red.}	148
9.3.3	Charakterisierung nach der katalytischen Umsetzung	151
9.4	Hydrodesoxygenierung von Furfural	155
9.4.1	Pt/Al ₂ O _{3kalz.}	155
9.4.2	Pt/Siral 70 _{red.}	156
9.4.3	Charakterisierung nach der katalytischen Umsetzung	158
9.5	Weiterführende Diskussion	160
9.6	Schlussfolgerungen	162
9.6.1	Guaiacol	162
9.6.2	Furfural	163
10	Zusammenfassung und Ausblick	165
10.1	Zusammenfassung	165
10.1.1	Hydrodesoxygenierung von Guaiacol	166
10.1.2	Hydrodesoxygenierung von Furfural	167
10.1.3	Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural	169
10.2	Ausblick	170

Literaturverzeichnis **173**

A Weitere Abbildungen zur Katalysatorcharakterisierung sowie den katalytischen Eigenschaften **i**

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung i

A.2 Katalytische Umsetzung xi

B Weitere Tabellen zur Katalysatorcharakterisierung sowie den katalytischen Eigenschaften **xix**

B.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung xix

B.2 Katalytische Ergebnisse xxv

Nomenklatur

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
ANKA	Angströmquelle Karlsruhe (Synchrotron)
BET	N ₂ -Absorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller; dient zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche
BHMF	2,5-Bis(hydroxymethyl)furan
BHMTHF	2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran
C ₆ H ₁₂	Cyclohexan
C ₆ H ₁₂ O	Cyclohexanol
C ₇ H ₁₄ O	Methoxycyclohexan
C ₇ H ₁₄ O ₂	Methoxycyclohexanol
CEN	Center for Electron Nanoscopy (an der DTU)
CN	Campus Nord des KIT
DEE	Diethylether
DMF	2,5-Dimethylfuran
DTU	Dänemarks Technische Universität
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EMIMCl	Ethylmethylimidazoliumchlorid
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure (Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie)
F	Fällungsmethode (Abkürzung in der Katalysatorbezeichnung)
FF	Furfural
FFether	2,2-Difurfurylether
FFol	Furfurylalkohol

Abkürzung	Bezeichnung
FSP	Flammensprühpyrolyse
FT	Fourier Transformation
GC	Gaschromatograph
GC/FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
GC/MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
GC/MS-FID	Gaschromatograph mit Massenspektrometer und Flammenionisationsdetektor
GC/WLD	Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor
GUA	Guaiacol
GVL	γ -Valerolacton
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HD	2,5-Hexandion
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HMTHF	5-Hydroxymethyltetrahydrofurfural
H ₂ -TPR	Temperaturprogrammierte Wasserstoff-Reduktion
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
INT	Institut für Nanotechnologie
IWI	Trockenimprägnierung (Abkürzung in der Katalysatorbezeichnung)
KIT	Karlsruhe Institut für Technologie
LC	Linearkombination
LCA	Linearkombinationsanalyse
LMfrei	Lösungsmittelfrei
M-c-pentan	Methylcyclopentan
MF	Methylfuran
MFF	Methylfurfural
MFM	5-Methyl-2-furanmethanol, (5-Methyl-2-furyl)methanol
MTHF	2-Methyltetrahydrofuran
NH ₃ -TPD	Temperaturprogrammierte Ammoniak-Desorption
NP	Nebenprodukte

Inhaltsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
OGA	2-Oxopentandisäure
OMBM	5,5-(Oxybis(methylen))bis(2-Methylfuran)
P25	TiO ₂ , wurde von Evonik zur Verfügung gestellt
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PTFE	Polytetrafluorethylen
RON	Research Octane Number (Octanzahl, Klopfestigkeit)
SG	Sol-Gel Verfahren (zur Katalysatorherstellung, Abkürzung in der Katalysatorbezeichnung)
STEM	Scanning transmission electron microscopy (Rastertransmissionselektronenmikroskopie)
SUTW	Super Ultra Thin Window
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
THFF	Tetrahydrofurfural
THFFol	Tetrahydrofurfurylalkohol
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
W	Nassimprägnierung (Abkürzung in der Katalysatorbezeichnung)
WHSV	Weight hour space velocity
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgendiffraktometrie
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XANES	X-ray absorption near-edge structure (Röntgenabsorptions-Nahkanten-Struktur)

Indizes

Indizes	Bezeichnung
gebr.	Gebraucht
kalz.	Kalziniert
koll.	Kolloidal
mono.	Monoklin
pas.	Passiviert
tet.	Tetragonal
rec.	Wiederverwendet
red.	Reduziert
red. TPR	Messung direkt nach in-situ TPR
ref.	Referenz

Lateinische Symbole

Notation	Bezeichnung	Einheit
m_{HMF}	Menge an HMF	mg
$m_{Kat.}$	Katalysatormenge	mg
N	Koordinationszahl	
r	Bindungsabstand	nm
S	Selektivität	%
S_0^2	amplitude reduction factor (Reduktionsfaktor)	
S_{BET}	Spezifische Oberfläche	$m^2 g^{-1}$
$T_{Smp.}$	Schmelztemperatur	$^{\circ}C$
$T_{Sdp.}$	Siedetemperatur	$^{\circ}C$
TOF	Reaktionsrate (Turnover frequency)	h^{-1}, s^{-1}
TON	Reaktionsrate (Turnover Number)	h^{-1}, s^{-1}
X	Umsatz	%
Y	Ausbeute	%

Griechische Symbole

Notation	Bezeichnung	Einheit
λ	Wellenlänge	nm
ρ	Güte	[%]
σ^2	quadratische Abweichung	\AA^2
ΔE_0	Energieverschiebung zw. Theorie und Experiment	

1 Einleitung

Biomasse in Form von Holz war vor der Entdeckung von fossilen Energieträgern die primäre Energiequelle zur Wärmeengewinnung. Mit Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert, sowie der Entdeckung und Gewinnung fossiler Energieträger, trat die Biomasse durch energiereichere und günstigere fossile Energieträger in den Hintergrund [1]. Durch den Klimawandel und dem zunehmenden Bewusstsein der Endlichkeit fossiler Energieträger, rückt die Biomasse wieder in den Fokus. Zum einen als CO₂ neutrale Energiequelle zum anderen auch als Rohstoff für die chemische Industrie [2, 3]. Zur effizienteren Nutzung der erneuerbaren Ressourcen werden die bereits vorhandenen Technologien den heutigen Bedürfnissen und Möglichkeiten angepasst. So kann zum Beispiel aus Klärschlamm industriell Biogas gewonnen und mittels dezentralen Blockheizkraftwerken Strom und Wärme erzeugt werden [4, 5].

Die Besonderheit der Biomasse liegt darin, dass Energie in Form von chemischen Verbindungen gespeichert wird. Prinzipiell ist die Biomasse als Sekundärform der Solarenergie zu betrachten. Sie ist die einzige nachhaltige Quelle von nutzbaren organischen Kohlenstoff-Verbindungen. Im Gegensatz zu den anderen erneuerbaren Ressourcen, kann Biomasse neben der Stromerzeugung auch zur Erzeugung von Chemikalien sowie Kraftstoffen (btl-Kraftstoffe = Biomass-to-liquid-Kraftstoffe) verwendet werden. Von besonderem Vorteil ist, dass ihre Verwertung CO₂ neutral ist [2, 6]. Um die natürlichen Rohstoffe optimal nutzen zu können, müssen ihre Bestandteile und deren Zersetzungsprodukte genau bekannt sein, damit optimale Umwandlungsverfahren (z. B. Hydrodesoxygenierung) entwickelt werden können. Nur so kann gewährleistet werden, dass diese Rohstoffe ihre maximale Leistung bei der Energiegewinnung erreichen [6].

Als Biomasse bezeichnet man sämtliche Stoffe organischer Herkunft. Für die ener-

getische Nutzung werden hauptsächlich Holz, landwirtschaftliche Agrarabfälle (z. B. Stroh), schnell wachsende Pflanzen oder Pflanzenteile und marine Algen verwendet. Dabei ist darauf zu achten, dass die Verwendung von Biomasse nicht in Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion steht [6]. Häufig setzt sich die Biomasse aus drei verschiedenen Biopolymeren, Cellulose, Hemicellulose und Lignin, zusammen. Cellulose ist ein 1,4-verknüpftes Poly- β -D-glucopyranosid, das aus mehreren Monomereinheiten aufgebaut wird. Durch die starre und stabile Struktur dient die Cellulose als Gerüstsubstanz in der pflanzlichen Zellwand. Als Hemicellulose werden alle Kohlenhydrate der Zellwand bezeichnet. Einzige Ausnahme hiervon ist die Cellulose. Im Gegensatz zur Cellulose sind Hemicellulosen verzweigte Polysaccharide, die aus verschiedenen Monomereinheiten aufgebaut sind. Neben der stützenden Wirkung in der Zellmembran besitzt sie eine Wirkung als Reservestoff und als „Klebstoff“ zur Verkittung der Zellwände [6]. Bei Lignin handelt es sich um einen aus Phenolderivaten aufgebauten hochpolymeren Stoff. Aufgrund seiner dreidimensionalen Verknüpfung besitzt Lignin eine hohe Stabilität. Durch seine verkittende und versteifende Wirkung ist Lignin für die Druckstabilität der Pflanze verantwortlich. Eine starke Lignifizierung der Pflanze sorgt somit dafür, dass der Spross der Pflanze auch bei sinkendem Wasserdruck aufrecht stehen bleibt. Bei einem geringem Ligningehalt in der Pflanze ist der Wasserdruck für die Stabilität der Pflanze verantwortlich. Je nach Art der Biomasse liegen diese Verbindungen in verschiedenen Anteilen vor. In Abhängigkeit vom Standort, dessen Bodenbeschaffenheit sowie der Art der Bewirtschaftung sind zusätzlich weitere chemische Elemente wie zum Beispiel Stickstoff, Phosphor, usw. in der Biomasse vorhanden [6].

Für die energetische bzw. chemische Nutzung der Biomasse gibt es verschiedene Möglichkeiten. Sie kann entweder direkt verbrannt, oder in sekundäre Energieträger umgewandelt werden. Für die Bildung sekundärer Energieträger beziehungsweise Plattform-Chemikalien gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie zum Beispiel die thermochemische, biochemische und hydrothermale Umwandlung. Chemische Reaktionen wie beispielsweise Hydrolyse, Dehydratisierung, Aldolkondensation, Reforming, usw. werden ebenfalls für die Umwandlung verwendet. [1, 3, 6].

Bei der thermochemischen Behandlung gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Vorge-

hensweisen: die Vergasung und die Verflüssigung von Biomasse. Bei der Vergasung wird in einem Hochtemperaturverfahren die Biomasse zu Synthesegas (CO und H_2) umgewandelt. Anschließend können daraus synthetische Kraftstoffe, zum Beispiel über das Fischer-Tropsch-Verfahren, hergestellt werden. Zur Verflüssigung der Biomasse wird häufig die Flash-Pyrolyse verwendet. Bei diesem Verfahren wird die Biomasse unter inerten Bedingungen bei ca. 500°C zersetzt, anschließend werden die flüchtigen Gase abgekühlt und gesammelt. Diese sogenannten Bio-Öle können je nach Art der Biomasse unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen (Abb. 1.1). Während diverse phenolische Verbindungen wie Guaiacol aus der Zersetzung von Lignin stammen, werden die Furanderivate beispielsweise aus Cellulose und Hemicellulose gebildet. Organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Alkohole sowie Salze und Wasser sind ebenfalls Bestandteile des Öls [1, 7].

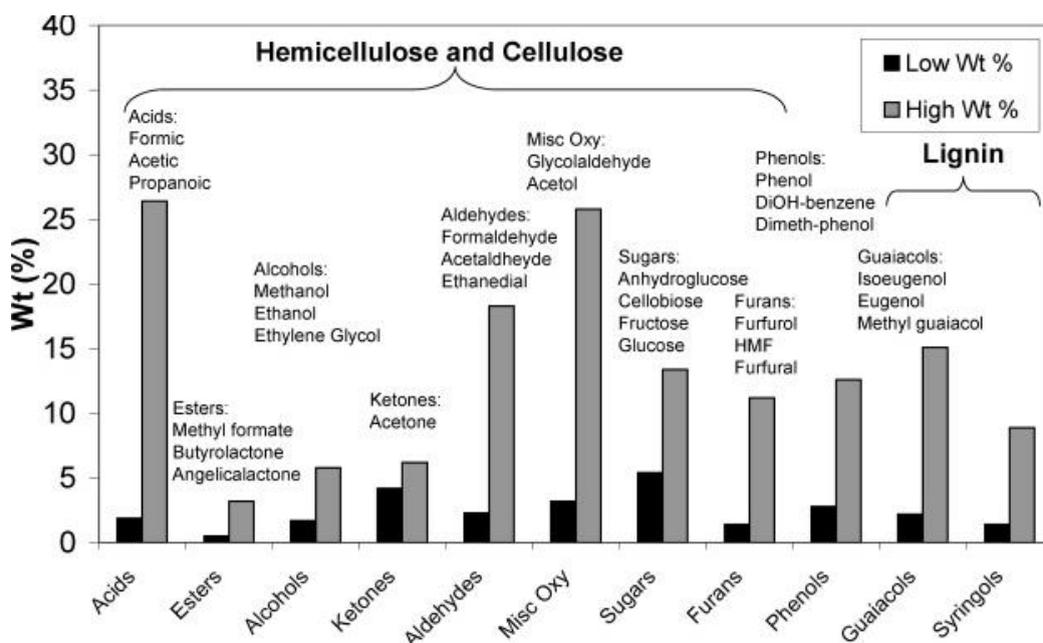


Abb. 1.1: Zusammensetzung von Bio-Öl [1].

Aufgrund des hohen Anteils an funktionellen (Hydroxy-, Aldehyd- und Phenol-) Gruppen sind Bio-Öle chemisch instabil und unterliegen mit der Zeit und bei erhöhter Temperatur verschiedenen Folgereaktionen (z. B. durch Polymerisation). Des weiteren besitzen Bio-Öle, wegen des hohen Oxygenat- und Wasseranteils, im Vergleich zu Erdöl eine niedrige Energiedichte sowie eine hohe Viskosität, welche für die Nutzung des Öls als

Kraftstoff problematisch sind. Die Herausforderung besteht darin, den Sauerstoffgehalt zu reduzieren und so die Qualität des Öls, seine Beständigkeit sowie seine Nutzungsmöglichkeiten zu erhöhen. Dies kann zum Beispiel mittels Hydrodesoxygenierung erreicht werden [1, 8, 9].

Neben der Kraftstoffherstellung könnte in Zukunft die Biomasse auch zur Herstellung von Fein- und Basischemikalien, wie zum Beispiel Furfural verwendet werden. Durch das Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) [10, 11] wurden verschiedene Plattform Moleküle hervorgehoben. Diese Moleküle sind potenzielle Zersetzungsprodukte der Biomasse und könnten somit zukünftig für eine umweltfreundlichere und vor allem nachhaltigere Herstellung von Chemikalien und Kraftstoffen verwendet werden [6, 10–12]. Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate Guaiacol (GUA), Furfural (FF) und 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) werden in diesen Studien erwähnt. Sie sind daher nicht nur als Modellverbindungen für die Hydrodesoxygenierung von Bio-Öl, sondern auch als Beispiele für die Umsetzung von Biomasse Plattform Molekülen zu wertvollen nachhaltigen Chemikalien aufzufassen.

2 Katalytische Umsetzung von biomassebasierten Materialien: Stand der Forschung

Eine effektive Methode zur Veredelung von Bio-Ölen bzw. zur Transformation von Biomasseplattform Molekülen (oder Bausteinen der Biomasse) ist die in Kapitel 1 erwähnte Hydrodesoxygenierung. Aus diesem Grund ist sie für die Produktion von Kraftstoffen und Chemikalien aus regenerativen Ressourcen von entscheidender Bedeutung. Während der Reaktion werden die sauerstoffhaltigen Gruppen mit Wasserstoff umgesetzt und es bilden sich gesättigte C-C-Bindungen sowie Wasser. Hydrodesoxygenierungsreaktionen werden derzeit in Anwesenheit eines heterogenen Katalysators bei Temperaturen zwischen 280 und 600 °C und bei erhöhtem Wasserstoffdruck durchgeführt. Dadurch wird nicht nur die Stabilität des Öls verbessert, sondern auch die Energiedichte der flüssigen Produkte weiter erhöht [1, 7, 13].

In der Literatur wurden für die Hydrodesoxygenierung von Bio-Öl und diverser Modellverbindungen (Guaiacol, Catechol, Furfural, usw.) verschiedene Katalysatorsysteme untersucht. Neben typischen Entschwefelungskatalysatoren (Hydrotreating-Katalysatoren) wie sulfidiertes CoMo oder NiMo wurden auch diverse Edelmetallkatalysatoren sowie reine Zeolithe auf die Fähigkeit zur Hydrodesoxygenierung untersucht. Des Weiteren werden Übergangsmetallcarbide, verschiedene Nitride sowie phosphidische Systeme als attraktive Katalysatoren zur Hydrodesoxygenierung dargestellt. Im Folgenden wird speziell auf die Systeme eingegangen, die für die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle relevant sind.

2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol

Phenolhaltige Verbindungen wie Guaiacol (GUA) entstehen bei der pyrolytischen Zersetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse bzw. im speziellen der Zersetzung von Lignin. Der Zersetzungsmechanismus ist aufgrund seiner Komplexität bis heute nicht eindeutig aufgeklärt [6]. Neben GUA und seinen Derivaten werden auch verschiedene Phenole und Syringole gebildet [1].

In der Literatur werden für die Aufarbeitung bzw. die Hydrodesoxygenierung phenolhaltiger Verbindungen verschiedene sulfidierte [14–20] und nicht-sulfidierte unedle Katalysatoren [21–23], aber auch Edelmetallkatalysatoren [24–28] und Zeolithe [29–33] verwendet. In dieser Arbeit wurde GUA als Modellverbindung ausgewählt. Aus diesem Grund wird im Nachfolgenden hauptsächlich auf die Hydrodesoxygenierung von GUA eingegangen.

2.1.1 Sulfidierte Katalysatoren

Sulfidierte CoMo- und NiMo-Katalysatoren sind typische Systeme zur Hydrodesoxygenierung [14–20]. Häufig werden Träger wie Aluminiumoxid ($\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [17], Kieselsäure ($\text{CoMoS}/\text{SiO}_2$) oder Kohlenstoff (CoMoS/C) [15, 18, 19] verwendet. Es sind aber auch trägerfreie Katalysatoren wie CoMoS-Katalysatoren bekannt. Centeno *et al.* [17] haben festgestellt, dass der aluminiumhaltige CoMoS-Katalysator (im Vergleich zu $\text{CoMoS}/\text{SiO}_2$, CoMoS/C und CoMoS) einer der aktivsten Katalysatoren für die Hydrodesoxygenierung der Carbonylgruppe sowie für GUA ist. Des Weiteren besitzt er die höchste Selektivität (36 %). Durch eine Modifikation der Al_2O_3 -geträgerten Katalysatoren mit Platin oder Kalium ($\text{Pt}/\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}/\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) kann eine höhere katalytische Aktivität als mit den unmodifizierten Katalysatoren erreicht werden [17]. Ferrari *et al.* [18] konzentrierten sich in ihrer Forschung an einem CoMoS/C -Katalysator auf den Einfluss der Sulfidierungstemperatur auf die katalytische Aktivität. Mit steigender Sulfidierungstemperatur nimmt die Aktivität des Katalysators ab, während sich bei den Endprodukten das Phenol/Catechol-Verhältnis erhöht. Puente *et al.* [15] verwenden für

2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol

die Herstellung ihrer Katalysatoren Aktivkohle auf der Basis von Kokosnussschalen. Eine Reihe dieser Aktivkohle wird über die Dauer von 3 h bei verschiedenen Temperaturen (25, 60, 90 und unter Rückfluss bei 110 °C) mittels einer oxidativen Behandlung mit HNO₃ aktiviert (N25, N60, N90, NR). Unter den Standardbedingungen von 280 °C, 3 h und 7 MPa Wasserstoff entstehen bei der Umsetzung von GUA Catechol und Phenol als Hauptprodukte. Die Behandlung mit Salpetersäure (HNO₃) bewirkt eine Erhöhung der sauerstoffreichen funktionellen Gruppen und eine Reduktion der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens des Katalysators [15].

Mittels sulfidierter Katalysatoren wurden schon bei einer Temperatur von 280 °C gute Umsätze erreicht. Allerdings findet während der Reaktion eine Entschwefelung des Katalysators statt. Dies führt einerseits zu einer Deaktivierung des Katalysators und andererseits wird durch die Bildung schwefelhaltiger Verbindungen in der Produktmischung eine aufwändige Entschwefelung notwendig [16, 17]. Auch wenn Co/Mo- und Ni/Mo-haltige Katalysatoren relativ günstig sind, werden sie als mögliche Quelle für Schwefelverbindungen in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

2.1.2 Ni- bzw. Mo-basierte Katalysatoren

Neben diesen klassischen Hydrotreating-Katalysatoren wurden für die Hydrodesoxygenierung auch metallische Nickel-Katalysatoren [21, 22] verwendet. Nach der Aktivierung in Wasserstoff erhielten Bykova *et al.* [21] bei 320 °C einen Guaiacolumsatz von 98 %. Der hierbei verwendete Ni-Katalysator wurde über das Sol-Gel-Verfahren synthetisiert. Die Selektivität zu Cyclohexan betrug etwa 66 %.

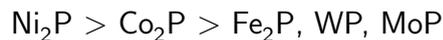
Des Weiteren wurde in der Literatur sowohl von NiMo-Carbiden [34, 35] und Mo-Nitriden [23] berichtet. Im Vergleich zu sulfidierten Katalysatoren weisen die Nitride eine geringere Aktivität sowie Selektivität auf. Die höchste Umwandlung von GUA (11 %) wurde bei 300 °C [23] erreicht. Auch die Ni- bzw. Mo-basierten Katalysatoren scheinen nur eine unbefriedigende Stabilität aufzuweisen. Durch das während der Umsetzung gebildete Wasser werden die Katalysatoren deaktiviert. Mo-nitride weisen zusätzlich deutlich schlechtere Umsätze auf und scheinen deshalb für die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen ungeeignet zu sein. Aus diesen Gründen sind sie für die Hydrodesoxygenierung

2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol

nur begrenzt geeignet und werden in dieser Arbeit nicht behandelt.

2.1.3 Phosphidische Katalysatoren

Zhao *et al.* [22] verwendeten bei der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol Übergangsmetallphosphide wie zum Beispiel Ni_2P und Fe_2P . Die Fähigkeit zur Hydrodesoxygenierung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ folgt der Reihenfolge:



Die Produktverteilung variiert in Abhängigkeit von der Verweilzeit sowie der aktiven Komponenten (Ni, Fe, Co, Mo, W). Als Produkte entstehen Phenol, Benzol, Methoxybenzol und bei geringen Kontaktzeiten, außer bei Ni_2P , auch Catechol [22]. Die phosphidischen Katalysatoren können als Alternative zu den sulfidierten Katalysatoren verwendet werden. Analog zu den schwefelhaltigen Verbindungen wird davon ausgegangen dass die Phosphate in der Reaktionsmischung instabil sind und phosphorhaltige Verbindungen gebildet werden. Dies führt analog zu einer Deaktivierung des Katalysators sowie einer aufwendigen Nachbehandlung. Daher werden sie in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

2.1.4 Edelmetall-Katalysatoren

Des Weiteren wurden zur Hydrodesoxygenierung von phenolhaltigem Bio-Öl verschiedene Edelmetallkatalysatoren wie zum Beispiel Pt/ZrO_2 oder Pd/C verwendet. Verschiedene Gruppen um Gutierrez [24], Lercher [36–38], etc. [25–28, 39, 40] untersuchten hierbei neben verschiedenen Trägern auch verschiedene Edelmetallkomponenten. Gutierrez *et al.* [24] verwendeten monometallische Rh, Pd und Pt-Katalysatoren sowie bimetallische Rh/Pt- und Pd/Pt-Katalysatoren auf einem ZrO_2 -Träger. In den Experimenten bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ wurde für alle Edelmetallkatalysatoren eine vollständige Umwandlung von GUA zu Benzol und geringen Mengen an Cyclohexanol erreicht ($X_{\text{ohne Kat.}} = 13\%$, $X_{\text{ZrO}_2\text{-Träger}} = 27\%$). Aufgrund der hohen Aktivität bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Katalysatoren ebenfalls bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Dabei wird deutlich, dass der monometallische Rh-Katalysator die höchste Aktivität von $98,9\%$ aufweist (vgl. Tabelle 2.1) und die Aktivität nach folgender Reihenfolge $\text{Rh} \approx \text{RhPt} > \text{RhPd} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{PdPt}$ abnimmt. Beim Vergleich der edelmetallhaltigen Katalysatoren mit einem konventionellen

2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol

Tabelle 2.1: Umsetzung von Guaiacol bei 100 °C, 80 bar, 5 h und 300 mg Katalysator [24]

Kat.	ohne	ZrO ₂	PdPt	Pt	Pd	RhPd	RhPt	Rh	CoMo
X _{GUA} [%]	5,6	5,1	5,2	10,0	13,7	32,7	98,7	98,9	13,8

Hydrotreating-Katalysator (CoMo/Al₂O₃) haben Gutierrez *et al.* festgestellt, dass bei der Umsetzung in Abhängigkeit von der Aktivkomponente unterschiedliche Hauptprodukte, Cyclohexanol bzw. Methylcyclohexandiol, gebildet werden (vgl. Abbildung 2.1) [24].

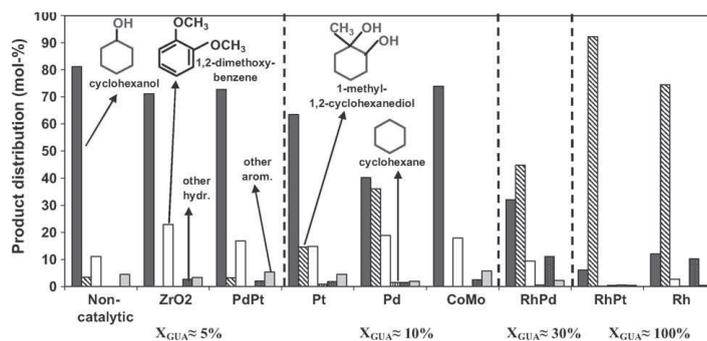


Abb. 2.1: Produktverteilung der katalytischen Umsetzung von Guaiacol bei 100 °C, 80 bar und 5 h [24].

Die Ergebnisse von Mullen *et al.* [25] weisen ebenfalls über Pt/C eine geringere Aktivität auf als über Pd/C und Ru/C. Lee *et al.* [26] konnten über verschiedene Ru- (5 wt.-%), Rh- (3 wt.-%), Pt- (5 wt.-%) und Pd-Katalysatoren (5 wt.-%) eine vollständige Umsetzung von GUA erzielen. Mit dem SiO₂-Al₂O₃ geträgerten Ru-Katalysator wurde in dieser Studie die höchste Selektivität zu Cyclohexan (60 %) erhalten. In Abhängigkeit vom Trägermaterial und der Aktivkomponente konnten in den erwähnten Studien [24–26] verschiedene Reaktionsprodukte (Cyclohexan, Cyclohexanon, Methoxycyclohexan, usw.) sowie unterschiedliche Produktverteilungen bestimmt werden. Darüber hinaus spielt die Acidität des Katalysatormaterials eine wichtige Rolle für Hydrodesoxygenierung von GUA.

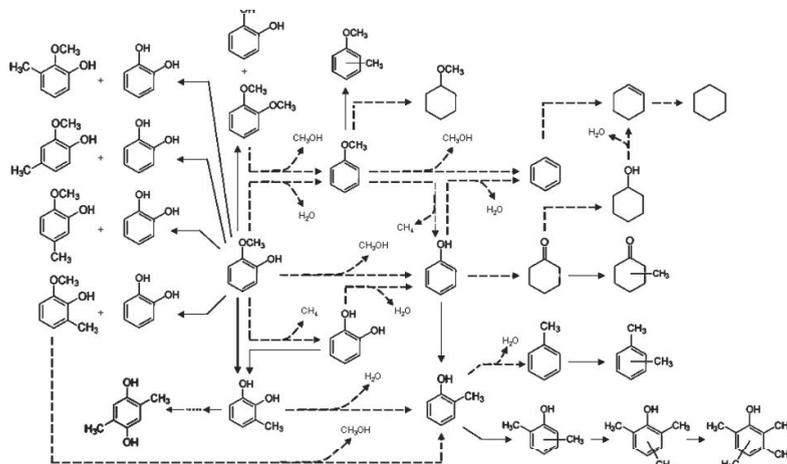
Des Weiteren wurde in der Gruppe von Gates [27, 28, 39, 40] die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol im kontinuierlichen Reaktor untersucht. Über 1 % Pt/Al₂O₃ und 1 % Pt/MgO konnte neben der Hydrierung auch eine direkte Hydrogenolyse der C-O-Bindung sowie eine Transalkylierung bei 300 °C beobachtet werden (siehe hierzu Schema 2.1). Mit

2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol

beiden Systemen konnte Phenol, Cyclopentanon sowie Catechol als Hauptprodukte identifiziert werden (s. Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Umsetzung von GUA im kontinuierlichen Reaktor (100 ml/min Feed mit einer Zusammensetzung von 30 % H₂/70 % He, molares Feed-Verhältnis H₂:GUA = 15; bei 300 °C, 1,4 bar) [40]

Kat.	X _{GUA}	WHSV	S _{Phenol}	S _{Catechol}	S _{Cyclopentanon}
	[%]	[g _{Reaktant} /(g _{Kat.} · h)]	[%]	[%]	[%]
Pt/MgO	6,4	11	51	25	17
Pt/Al ₂ O ₃	6,6	18	26	51	1



Schema 2.1: Reaktionsnetzwerk für die Hydrodesoxygenierung von GUA über Pt/Al₂O₃ bei 300 °C mit direkter Hydrogenolyse der C–O–Bindung und Hydrierung [28].

Zhao *et al.* [22, 36] entwickelten eine neue hoch effiziente Variante zur Umwandlung von phenolhaltigem Bio-Öl. Dabei findet die Hydrodesoxygenierung von Phenol und anderen phenolhaltigen Verbindungen in wässriger Phase bzw. unter Säurezugabe statt. Neben Pd können sowohl Pt, Ru als auch Rh unter Zusatz von Mineralsäure (H₃PO₄) effizient Phenolderivate hydrodesoxygenieren. Die Verwendung von Säuren wurde anschließend von Zhao *et al.* [22] genutzt um einen bifunktionalen Katalysator, der einen kostengünstigen Raney Ni Katalysator mit einer umweltfreundlicheren festen Säure wie Nafion/SiO₂ kombiniert, zu entwickeln. Guaiacol wurde mit diesem System bei 300 °C unter 40 bar H₂ innerhalb von 2 h vollständig zu Cyclohexan (S = 71 %), Cyclohexen (S

2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol

= 7,3%), Benzol (S = 5,6%) und Methan (S = 14%) umgesetzt (10 mmol Guaiacol, 0,3 g Raney Ni, 0,8 g Nafion/SiO₂) [22].

In Schema 2.2 sind die verschiedenen, beobachteten Reaktionswege in Gegenwart von Edelmetall- (links) und Nicht-Edelmetall-Katalysatoren (rechts) aufgeführt. Für die Umwandlung von GUA werden hauptsächlich Temperaturen über 250 °C verwendet [14, 19–21, 36, 37, 41]. Für Edelmetall (Rh und Pd basierend)-Katalysatoren wird in dem ersten Schritt der aromatische Ring hydriert. Aufgrund der schwächeren C-O-Bindung in den hydrierten Produkten kann nachfolgend eine Demethoxylierung sowie Dehydroxylierung stattfinden [20, 36]. Im Gegensatz zu diesen Resultaten, wurde in der Gruppe von Gates [27, 28, 39, 40], wie zuvor erwähnt, ein anderes Reaktionsschema beobachtet (Schema 2.1).

Für die Nicht-Edelmetall-Katalysatoren, hauptsächlich Ni, Co und/oder Mo, treten im allgemeinen drei verschiedene Reaktionswege, die Demethylierung, die Demethoxylierung und die Desoxygenierung parallel als erster Reaktionsschritt auf. In allen drei Fällen wird das aromatische System erhalten. Weitere Reaktionsschritte sind die Umwandlung zu Benzol sowie unter wasserstoffreicher Atmosphäre eine anschließende Sättigung der Doppelbindungen [14, 19–21, 37, 41]. Des Weiteren konnte für diverse (sulfidfreie) Ni-Katalysatoren, ähnlich zu den Edelmetallkatalysatoren, im ersten Reaktionsschritt eine Ringhydrierung beobachtet werden [21].

2.1.5 Upgrading mit Zeolithen

Eine weitere attraktive Katalysatorklasse zur Aufbereitung von Bio-Ölen sind Zeolithe. Ebenso wie die Hydrodesoxygenierungskatalysatoren können sie mittels Cracking, das heißt durch Abspaltung von CO, CO₂ bzw. H₂O, den Sauerstoffgehalt des Öles reduzieren. Weiterhin weisen sie eine gute thermische Stabilität auf. Von entscheidendem Vorteil ist, dass die Deoxygenierung mittels Zeolith-Katalysator in einigen Fällen ohne zusätzliches H₂ ablaufen kann. Demnach kann in manchen Fällen unter atmosphärischen Druck gearbeitet werden, wodurch die Betriebskosten reduziert werden können. Für die Aufarbeitung werden ähnliche Temperaturen (350 - 500 °C) benötigt wie bei der Herstellung von Bio-Ölen [1, 31]. In mehreren Studien wurde H-ZSM 5 auf die katalytische

2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol

Umsetzung von typischen Modellverbindungen [29, 30] sowie von reinem Bio-Ölen [31–33] untersucht.

Des Weiteren wurden in der Literatur auch geträgerte Zeolith-Katalysatoren (z. B. Pt, Ni als aktive Komponente) untersucht [42–46]. Vitolo *et al.* [33] und Castaño *et al.* [46] konnten in ihren Studien eine höhere Aktivität für Materialien mit einem niedrigen Si/Al-Verhältnis feststellen. Im Gegensatz zu Vitolo *et al.* konzentrieren sich Gayubo *et al.* [29, 30] auf verschiedene Modell-Verbindungen (zum Beispiel Alkohole, Phenole, Aldehyde, Ketone und Säuren) und nicht auf das gesamte Bio-Öl. Ihre Arbeiten zeigen, dass Alkohole bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (ca. 200 °C) schnell zu den entsprechenden Olefinen dehydrieren. Iso-Alkohole dehydrieren schneller als lineare Alkohole. Phenol und Methoxyphenol weisen bei der katalytischen Umsetzung mit HZSM-5 eine geringe Reaktivität auf. Bei der Umsetzung von Phenol entstehen Propylene und Butene, während bei der Reaktion von 2-Methoxyphenol Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffablagerungen, welche das Katalysatorbett deaktivieren, (z. B. durch Polymerisation [47]) gebildet werden. Essigsäure reagiert zunächst zu Aceton, welches weniger reaktiv ist wie Alkohole. Um einen höheren Acetonumsatz zu erreichen, sind längere Reaktionszeiten notwendig. Acetaldehyd hat ebenfalls eine geringe Reaktivität mit HZSM-5. Dabei entsteht das Trimer Trimethyltrioxan und eine geringe Menge C₆₊-Olefine.

Durch die Bildung von Kohlenstoff wird der Katalysator sukzessive deaktiviert und kann zu einer vollständigen Vergiftung des Katalysators führen [29, 30, 33]. Neben der Art des Reaktionsmediums ist die Koksablagerung stark von den Reaktionsbedingungen wie Wassergehalt, Temperatur, Raumgeschwindigkeit und Reaktionszeit abhängig. Bei einer Erhöhung des Wassergehaltes im Feedstrom verringert sich die Koksablagerung. Für die Umwandlung von biomasse-ähnlichen Materialien verwenden Murata *et al.* [44, 45] Platin und Rhenium modifizierte HZSM-5 Katalysatoren. Neben HZSM-5 untersuchten sie auch weitere zeolitische Trägermaterialien (z. B. USY, H-MOR, Beta, FER, Tube, L, Y). Die besten Resultate für die Hydrodesoxygenierung von biomasse-ähnlichen Materialien erreichten Murata *et al.* mit Pt/HZSM-5. Dabei werden in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial C₂-C₉ Alkane direkt gebildet. Durch eine Vorbehandlung mit Alkohol (zum Beispiel 1-Hexanol) kann die Alkanausbeute gesteigert werden [44, 45]. Pattiya *et al.* [32] verwenden für die Umsetzung von Bio-Öl

2.1 Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen: Guaiacol

neben ZSM-5 zwei mesoporöse Aluminasilicate Al-MCM-41 und Al-MSU-F sowie mit Aluminiumoxid stabilisiertes Ceroxid (MI-575). ZSM-5 scheint für die Umsetzung von Cassava Rhizomen (Dt. Maniokknollen) aus Thailand der aktivste Katalysator zu sein. Er erhöht die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen, verringert den Sauerstoffgehalt ligninhaltiger Verbindungen und reduziert die Erträge an verschiedenen Carbonylverbindungen, die eine Hydroxylseitenkette enthalten. Weiterhin führt ZSM-5 zu einer Erhöhung der gebildeten Essigsäure. Die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und die Reduktion des Sauerstoffgehalts führt zu einem Anstieg des Heizwertes und der Viskosität des Bio-Öls. Alle anderen untersuchten Katalysatoren (Al-MCM-41, Al-MSU-F und MI-575) zeigen auch Potenzial für das Upgrading von Bio-Öl. Jedoch weisen die ZSM-5 geträgerten Systeme bessere Ergebnisse auf [32].

In der Literatur wurde die Hydrodesoxygenierung eingehend bei hohen Temperaturen ($\geq 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) untersucht. Dabei lief die Umsetzung entweder über eine Ringhydrierung mit anschließender Desoxygenierung oder über eine direkte Desoxygenierung ab (Schema 2.2, Schema 2.1). Es wurden zwar eine Reihe von Zeolith-Katalysatoren eingesetzt, allerdings wurde in den Studien bislang nicht die Umsetzung von GUA an Zeolith-Katalysatoren im Detail untersucht. Es wird angenommen, dass sie aufgrund der hohen Acidität die Fähigkeit zur Hydrodesoxygenierung steigern können. Im Zuge dieser Studie werden daher auch Zeolith-haltige Katalysatoren auf die Hydrodesoxygenierung von GUA untersucht.

2.2 Hydrodesoxygenierung von Furfural

Durch eine säurekatalytische Umsetzung kann aus lignocellulosehaltiger Biomasse bzw. im Speziellen aus dem Hemicelluloseanteil und den daraus gewonnenen Zuckern, Furfural hergestellt werden [3, 12, 48–51]. Schon im Jahr 1821 wurde erstmalig von Döbereiner Furfural durch Wasserdampfdestillation von Kleie mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt [52]. Es ist ebenfalls wie GUA ein Bestandteil des Pyrolyse-Öls (vgl. Abb. 1.1). Des Weiteren ist Furfural als natürlicher Bestandteil in verschiedenen Lebensmitteln wie Wein, Kaffee oder Tee enthalten [52].

In der Literatur werden verschiedene Verwendungsmöglichkeiten von Furfural und dessen Reaktionsprodukte behandelt. Zum einen kann es als Chemikalie für die Herstellung von Resinharzen, Vitamin C und Lysin verwendet werden [53]; zum anderen kann es als Rohmaterial für die Herstellung verschiedener Furanverbindungen wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Furfurylalkohol und 2-Methylfuran dienen [12, 54, 55]. Furfurylalkohol kann anschließend zur Herstellung verschiedener Polymere (Polyfurfurylalkohol) und Kunststoffe verwendet werden; 2-Methylfuran kann aufgrund seiner hohen Oktanzahl (131) als Biokraftstoff der 2. Generation Anwendung finden, wenn es statt aus Zuckern aus Cellulose hergestellt wird [10, 52].

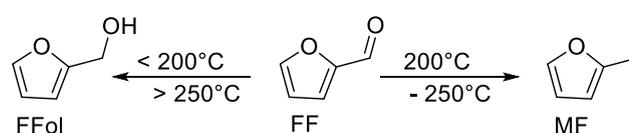
Untersuchungen an Furfural wurden schon Mitte der 40er Jahre über verschiedene Kupfer- und Kupferchromit Katalysatoren durchgeführt [56, 57]. Dabei handelte es sich im allgemeinen um Gasphasenreaktionen im kontinuierlichen Reaktor, mittels derer 2-Methylfuran und Furfurylalkohol hergestellt werden konnten. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Edelmetall- und unedle Metallkatalysatoren [56–60] untersucht, die im Folgenden eingehender betrachtet werden sollen. Dabei sind für diese Arbeit mit dem Fokus der Hydrodesoxygenierung speziell die Umsetzungen zu Furfurylalkohol (= Furfurol, FFol) und insbesondere zu 2-Methylfuran (MF) von Bedeutung (s. Schema 2.3).

2.2.1 Cu-haltige Katalysatoren

Bremner und Keays [56] untersuchten die Umsetzung von (gasförmigem) Furfural über verschiedenen Kupferkatalysatoren (Kupfer-Aluminium-Legierungen bzw. $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ so-

2.2 Hydrodesoxygenierung von Furfural

wie Kupferchromit) im kontinuierlichen Reaktor. Sie fanden heraus, dass die Produktselektivität durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, insbesondere von der Temperatur, abhängig ist. Bei Temperaturen unter 200 °C wurde hauptsächlich FFol, zwischen 200 und 250 °C jedoch MF und ab 250 °C wiederum FFol gebildet (s. Schema 2.3).



Schema 2.3: Temperaturabhängigkeit der Hydrodesoxygenierung von Furfural (FF) an 20 % Cu/Al₂O₃ nach Bremner und Keays [56].

Die verwendeten Cu/Al₂O₃ Katalysatoren enthielten zwischen 34 und 62 % Kupfer. Bei Temperaturen um 250 °C konnte MF in Ausbeuten von bis zu 89 % sowie FFol bis zu 8 % erhalten werden. Bei 250 °C wurden mittels Kupferchromit-Katalysatoren (Cu/Cr/Mg = 1/1,05/0,04) 87 % MF gewonnen [56]. Bei Temperaturen ≥ 200 °C wurden von Burnette *et al.* [57] sowie von Manly und Dunlop [58] im kontinuierlichen Reaktor (in der Gasphase) ebenfalls Kupferchromitkatalysatoren (CuCr₂O₃/C; Adkins-Katalysator: 46 % CuO, 50 % Cr₂O₃, 4 % CaO) auf die Hydrodesoxygenierung von FF bzw. FFol untersucht. Dabei konnten bis zu 95 % Methylfuran erzielt werden [57, 58]. Als Nebenprodukte wurden unter anderem 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF), 2-Pentanol, 1,2-Pentandiol, Furfurylalkohol und Tetrahydrofurfurylalkohol (THFFol) in geringen Mengen detektiert [58]. In überkritischem CO₂ wurden während der Hydrodesoxygenierung von FF bei 240 °C über einen Kupferchromitkatalysator (von Johnson Matthey) 90 % MF sowie geringe Mengen (≤ 3 %) an FFol, Tetrahydrofurfural (THFF) und MTHF erhalten [59]. Rao *et al.* [60] konnten in ihren Studien an C-geträgerten Katalysatoren den Einfluss des Cu⁺ zu Cu⁰ Verhältnisses auf die Hydrierung von FF untersuchen. An Cu⁰ findet bevorzugt die Aktivierung des H₂ statt, wohingegen an Cu⁺ die Aldehydgruppe adsorbiert wird. Demnach konnte mit steigendem Cu⁰-Anteil eine Abnahme der Reaktionsrate von 0,032 auf 0,018 s⁻¹ (TON) beobachtet werden. Für die Bildung von MF werden keine Informationen geliefert allerdings wird davon ausgegangen, dass die Reaktionsrate mit zunehmenden Cu⁰ ebenfalls abnimmt.

Sharma *et al.* [54] untersuchten den Einfluss von Zn und Zr in Kupferchromitkatalysa-

2.2 Hydrodesoxygenierung von Furfural

toren während der Umsetzung von FF in Isopropanol. Die Ergebnisse zeigten, dass Zn die Umsetzung von FF zu FFol begünstigte. Mit Zr als Promotor konnte die Selektivität zu FFol gesteigert werden. Des Weiteren nahm die Acidität der Probe sowie die Disperion des metallischen Cu zu. Die Selektivität zu Methylfuran welches als Nebenprodukt gebildet wurde, nahm mit zunehmender Zn- sowie Zr-Beladung ab.

Lukes und Wilson [61] erforschten in ihren Studien an CuCr_2O_3 - auch Ni-Cu- sowie Fe-Cu-Katalysatoren die Umsetzung von FF zu FFol, von FFol zu MF sowie von FF direkt zu MF (lösungsmittelfrei). Für die Umsetzung zu FFol wurden mit dem CuCr_2O_3 - und Ni-Cu-Katalysator vielversprechende Ausbeuten von 99 bzw. 97 % bei 175 bzw. 110 °C erzielt. Bei 230 °C wurden bei der Desoxygenierung von FFol zu MF über einen Fe-Cu-Katalysator die beste MF-Ausbeute (80 %) erlangt. Für die direkte Umwandlung konnten mit dem Fe-Cu-Katalysator (Fe:Cu = 10:90) bei erhöhter Reaktionstemperatur von 250 °C allerdings nur 25 % MF gebildet werden. Bei gleicher Reaktionstemperatur (250 °C) wurden über einen SiO_2 -geträgerten Cu-Fe-Katalysator (jeweils mit 25 %-iger Beladung) 99 % FF (in Toluol) zu 98 % MF und 1 % FFol umgesetzt. Wu *et al.* [62] zeigten in ihren lösungsmittelfreien Studien, dass die Präparationsmethode von Cu-Ca/ SiO_2 für die katalytische Umsetzung von Bedeutung ist. Mit Ca als Promotor konnte neben der Stabilität auch die Selektivität zu FFol verbessert werden. Der mittels Sol-Gel-Methode hergestellte Katalysator wies neben einer höheren FFol-Ausbeute auch eine bessere Langzeitstabilität als die imprägnierte Probe auf. MF wurde mit diesen Systemen lediglich in geringen Mengen gebildet.

Ebenso wie Wu *et al.* [62] und Lessard *et al.* [49] verwendeten Sitthisa und Resasco [63] SiO_2 als Trägermaterial für ihre Katalysatoren. An 10 wt.% Cu/ SiO_2 wurde FF in der Gasphase zu FFol in einem Temperaturbereich von 230 - 290 °C umgesetzt. Selbst bei 290 °C konnten nur geringe Mengen an MF (8 %) nachgewiesen werden. Der höchste FF Umsatz von 77 % sowie die höchste Ausbeute an FFol von 71 % wurde bei einer Temperatur von 270 °C erreicht. Es konnte gezeigt werden, dass im Furfural ausschließlich das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe mit der Kupferoberfläche reagiert. Als Grund wird eine abstoßende Wechselwirkung des aromatischen Ringsystems mit dem überlappenden 3d-Band des Kupfers angegeben [64].

2.2.2 Edelmetallkatalysatoren

Neben den Cu-haltigen Katalysatoren wurden auch verschiedene Edelmetallkatalysatoren untersucht. Mit 1 % Pd/SiO₂ wurde in der Gasphase Furan als Hauptprodukt ($Y_{250^\circ\text{C}} = 59\%$) gebildet [63]. FFol, Tetrahydrofurfurylalkohol (THFFol) und Tetrahydrofuran (THF) wurden zwischen 210 und 250 °C in geringen Mengen detektiert ($Y_{\text{FFol}} = \leq 10\%$, $Y_{\text{THFFA}} = < 10\%$, $Y_{\text{THF}} = \leq 14\%$). Diese Ergebnisse zeigen, dass im Vergleich zu den Cu-haltigen Proben an den Edelmetallkatalysatoren aufgrund der höheren Hydrierfähigkeit auch vermehrt ringhydrierte Produkte erzielt wurden. Die Aldehydgruppe bindet über das Kohlenstoffatom in Form einer Acetylspezies an die Katalysatoroberfläche [63]. Dadurch wird eine ablaufende Decarbonylierung begünstigt. Mittels 1 % Pt/SiO₂ und 1 % Rh/SiO₂ wurde FF in Propanol selektiv zu FFol ($S_{\text{Pt/SiO}_2} = 99\%$, $S_{\text{Rh/SiO}_2} = 96\%$, 100 °C, 100 bar H₂, 8 h) umgesetzt [53]. Der Umsatz beider Systeme konnte mit Sn als Promotor gesteigert werden wohingegen die Selektivität zu FFol abnahm [53].

Unter milden Bedingungen, 110 - 150 °C und 15 bar H₂, wurde in Anwesenheit von Pt/Co₂AlO₄ FF direkt in 1,5-Pentandiol umgesetzt ($Y_{140^\circ\text{C}} = 34\%$). Während FFol als Intermediat in der Reaktionsmischung auftrat, wurden MF, MTHF, 2-Pentanol, 1-Pentanol, THFFA, 1,2- und 1,4-Pentandiol als Nebenprodukte identifiziert [65]. Bei diesem Katalysatortyp sind die Co³⁺-Ionen für die Absorption an der Doppelbindung sowie die Ringöffnung verantwortlich, während Pt für die nachfolgende Hydrierung zuständig ist [65]. Des Weiteren wurde von Elliot und Hart [66] die katalytische Umsetzung von Furfural über 7,8 % Ru/C sowie 3 % Pd/C zwischen 150 und 300 °C in saurem wässrigem Medium untersucht. In Abhängigkeit von der Temperatur und dem verwendeten Katalysator konnten unterschiedliche Reaktionsprodukte wie THFFol, Cyclopentanone, Cyclopentanol, γ -Valerolacton (GVL), MTHF identifiziert werden. Der Ru-Katalysator weist eine höhere Hydrieraktivität auf als der Pd-Katalysator. So wurde mit Ru/C bei 150 und 200 °C hauptsächlich THFFol sowie bei Temperaturen $\geq 250^\circ\text{C}$ MTHF beobachtet wohingegen mit Pd/C bei 150 °C Cyclopentanone, bei 200 °C GVL, bei 250 °C MTHF und bei 300 °C 1-Pentanol gebildet. Bei Temperaturen $\geq 250^\circ\text{C}$ wird die Hydrierung durch die Bildung von CH₄ und CO₂ verdrängt. [66]. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen

2.2 Hydrodesoxygenierung von Furfural

(260 °C, 1,5 h, in Butanol) wie Román-Leshkov *et al.* [67] bzw. Joachim Reimer (siehe Kapitel 2.2.1) erzielten Zhang *et al.* [68] mit Ru/C bei einer vollständigen Umsetzung von FF zu 62 mol % MF.

2.2.3 Ni-basierte Katalysatoren

Sitthisa und Resasco [63] berichten in ihren Studien auch von einem SiO₂-geträgerten Ni-Katalysator. Mittels 5 % Ni/SiO₂ wurden in der Gasphase Furan und FFol als Hauptprodukte gebildet. Neben THFFol wurden auch Ringöffnungsprodukte wie Butanal ($Y_{250\text{ °C}} = 9\%$), Butanol ($Y_{250\text{ °C}} = 14\%$) und Butan ($Y_{250\text{ °C}} = 24\%$) beobachtet. Dies wurde anhand der stärkeren Wechselwirkung des Furanrings mit der Nickeloberfläche erklärt. Bei 250 °C fand hauptsächlich eine Decarbonylierung sowie Ringöffnung statt, während bei niedrigen Temperaturen die Reduktion zu Alkohol parallel ablief. Es wird deutlich, dass die Reaktion an Ni sowohl über die Acetyl-, die Acetaldehyd- als auch die Aldehydgruppe ablaufen kann. Analog zu den Edelmetallkatalysatoren wird auch hier eine Ringhydrierung beobachtet [47, 63, 69]. In den Studien von Xinghua *et al.* [70] wurde FF im wässrigen Medium unter erhöhtem Druck (30 bar H₂) zu Pentan umgesetzt. Hierfür wurden verschiedene γ -Al₂O₃-geträgerte Ni-Katalysatoren verwendet. Mit zunehmender Temperatur nahm die katalytische Umsetzung zu, allerdings bei Temperaturen > 140 °C sowie mit zunehmender Ni-Beladung von 6 auf 17 % nahm die Selektivität zu Pentan, aufgrund der Bildung kurzkettiger Alkane (C₁ - C₄), ab. Bei 140 °C wurde mit 10 % Ni/ γ -Al₂O₃ die höchste katalytische Umsetzung von 25 % sowie die höchste Selektivität zu Pentan von 87 % erreicht (2 g Katalysator, 2 ml FF, 40 ml Wasser).

2.2.4 Acide Trägersysteme

Xinghua *et al.* [70] untersuchten in ihren Studien auch SiO₂-Al₂O₃-geträgerte Ni-Katalysatoren. Bei 140 °C und 30 bar H₂ wurde mit 14 % Ni/SiO₂-Al₂O₃ die höchste katalytische Umsetzung von 63 % erreicht und weist somit eine deutlich höhere Umsetzung als die γ -Al₂O₃-geträgerte Probe auf (vgl. Kap. 2.2.3). Analog zum γ -Al₂O₃-geträgerten Katalysator nimmt mit zunehmender Temperatur die Umsetzung zu und die Selektivität zu Pentan ab. Mit zunehmender Ni-Beladung von 6 auf 14 % nahm

2.2 Hydrodesoxygenierung von Furfural

die Selektivität zu Pentan von 77 auf 96 % zu. Bei einer Ni-Beladung von 17 % nahm die Selektivität auf ca. 84 % ab. Diese Resultate zeigen, dass die metall-katalysierte Hydrierung sowie die säurekatalysierte Dehydratisierung gut miteinander wechselwirken. Dadurch kann die Aktivität sowie die Selektivität des Katalysators verbessert werden. Die schlechtere Selektivität bei höherer Ni-Beladung wird damit erklärt, dass die sauren Zentren durch die Ni-Partikel blockiert werden, wodurch die Wechselwirkung zwischen metall- und säurekatalysierter Umsetzung behindert wird.

Die aus der Literatur zusammengetragenen Beispiele zeigen deutlich, dass die katalytische Umsetzung von Furfural sowie die Produktverteilung stark von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Zeit aber auch vom Katalysatormaterial und dem Lösungsmittel abhängig ist. So wurden mit sauren Trägermaterialien in wässrigem Medium hauptsächlich Ringöffnungsprodukte (z. B. Pentan) gebildet. Mit den Edelmetallkatalysatoren wurden zusätzlich zu Furan, FFol und geringen Mengen MF ringhydrierte Produkte (z. B. MTHF, THFFol) erhalten. Dabei nahm die Fähigkeit zur Hydrierung wie folgt ab: Ru > Pd > Pt > Cu. Mit den Cu-haltigen Proben wurden vielversprechende Resultate für die Hydrodesoxygenierung von FF zu MF erhalten. Ziel ist es herauszufinden, mit welchen Materialien, sowie Reaktionsbedingungen die Hydrodesoxygenierung von FF zu MF effektiv durchgeführt werden kann.

2.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) kann aus hexosehaltiger Biomasse bzw. aus cellulose- und hemicellulosehaltiger Biomasse durch Dehydratisierung gewonnen werden [1–3, 8, 12, 51, 55, 71–75]. Darüber hinaus ist es Bestandteil des Bio-Öls (Abb. 1.1). HMF ist ein Ausgangsprodukt für eine Reihe von interessanten Molekülen, wobei die Hydrodesoxygenierung einen wichtigen Reaktionschritt darstellt. Zum einen kann HMF zu Furan-2,5-dicarbonsäure (Ersatzstoff für Terephthalsäure) oder 2,5-Bis-(hydroxymethyl)furan (BHMF) weiterverarbeitet werden, welche in der Polymerherstellung Anwendung finden [2, 10]. Zum anderen kann HMF zu Dimethylfuran (DMF) reduziert werden, welches aufgrund der hohen Oktanzahl (119 RON) als Kraftstoffzusatz bzw. Biokraftstoff der 2. Generation dient [10, 67].

In der Literatur wird hauptsächlich von der katalytischen Umsetzung von HMF über Edelmetallkatalysatoren berichtet [72, 76–78]. In einigen Fällen handelt es sich um bimetallische Systeme [78, 79], in denen ein edles mit einem unedlen Metall kombiniert wird [79]. Nur in seltenen Fällen werden unedle Metalle untersucht [76, 79–81].

2.3.1 Edelmetallkatalysatoren

In den 90er Jahren untersuchten Schiavo *et al.* [76] die katalytische Umsetzung von HMF in einer wässrigen Lösung. In Abhängigkeit vom Katalysator entstand im neutralen wässrigen Medium BHMF bzw. das ringhydrierte Analogon 2,5-Bis-hydroxymethyltetrahydrofuran (BHMTHF). Mittels Kupferchromit, Pt/C und PtO₂ entstand BHMF, für Pd/C 2,5-Bis-hydroxymethyltetrahydrofuran und für Ru/C konnten beide Produkte (BHMF und BHMTHF) beobachtet werden. In saurem Medium (pH = 2) entstanden mit Ru/C bzw. Pt/C Ringöffnungsprodukte wie Hexan-1,2,5-triol bzw. 1-Hydroxyhexan-2,5-dion. Mit Pd/C und Kupferchromit hingegen wurden keine Ringöffnungsprodukte gebildet.

2.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural

In Ethylmethylimidazoliumchlorid (EMIMCl, ionische Flüssigkeit) untersuchten Chidambaram und Bell [72] die Umsetzung von Glucose bzw. HMF zu DMF. Dabei entstand als Hauptprodukt 5-Methylfurfural (MFF) welches bei der Umsetzung zu DMF als Zwischenprodukt auftritt (Schema 2.4). Mit Pd/C wurde die höchste Reaktionsrate zu DMF beobachtet (10 % Pd/C > 5 % Rh/C > 5 % Pt/C > 5 % Ru/C; vgl. Tab. 2.3). Durch den Zusatz von Acetonitril war es möglich diese zu erhöhen (Tab. 2.3). Mit dem Pd-Katalysator war, wie im alkoholischen Medium in der ionischen Flüssigkeit, eine Ringhydrierung sichtbar.

Tabelle 2.3: Katalytische Umsetzung von HMF in EMIMCl (20 mmol EMIMCl, 1 mmol HMF, 0,02 mmol Katalysator 62 bar H₂, 1 h) [72]

Katalysator	Umsatz [%]	Rate [$\frac{\text{mol}_{\text{DMF}}}{\text{mol}_{\text{Kat.}} \cdot \text{h}}$]	Selektivität von ... in [%]					
			DMF	BHMF	MFF	MFM	MTHFA	HD
Pd/C	19	1,2	13	9	51	7	5	7
Pd/C ^a	47	7,5	32	1	36	8	0	10
Pt/C	11	0,1	2	16	75	0	0	2
Ru/C	23	0	0	12	78	4	0	3
Rh/C	16	0,5	6	3	83	2	0	3

^a = Zusatz von 25 mmol Acetonitril

Die Untersuchungen von Luijckx *et al.* [77] an 10 % Pd/C zeigen, dass die Umsetzung von HMF zu DMF bevorzugt in alkoholischen Lösungsmitteln stattfindet (1-Propanol > 2-Propanol > Wasser, HCl & Toluol > Dioxan > Wasser & HCl; 60 °C, 1 bar H₂). Dabei findet die Umsetzung sowohl über MFM als über die Acetalroute statt ($S_{\text{DMF}} = 36\%$, Schema 2.4). An 5 % Pd/Al₂O₃ hingegen wurde in Isopropanol hauptsächlich BHMF gebildet ($S_{\text{BHMF}} = 73\%$, $S_{\text{DMF}} = 0\%$). Durch Säurezusatz wurde die Umsetzung über die Acetalroute ermöglicht und es konnte ein besserer Umsatz mit einer höheren Selektivität zu DMF erzielt werden ($S_{\text{DMF}} = 28\%$) [77]. Nishimura *et al.* [78] untersuchten die Umsetzung von HMF zu DMF an bimetallic Pd/Au-Katalysatoren. Die Messungen wurden in THF (Tetrahydrofuran) mit dem Zusatz von HCl bei Atmosphärendruck und 60 °C durchgeführt. Sie beobachteten für den bimetallic Katalysator eine höhere

2.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural

Aktivität sowie eine höhere DMF Ausbeute als für die monometallischen Systeme. Über PdAu/C (Pd:Au = 1:1; Pd + Au = 0,94 mmol/g) wurde ein vollständiger Umsatz zu DMF ($Y = 97\%$), 5-Methylfurfurylalkohol ($Y = 2\%$) und 5-Methylfurfural ($Y = 2\%$) erzielt ($\text{TOF} = 2,7 \text{ mol}_{DMF}/\text{mol}_{Pd + Au}$).

Ohyama *et al.* [82] untersuchten anhand verschiedener Au-Katalysatoren die Umsetzung von HMF zu BHMF. Während über saure Trägersysteme wie TiO_2 , ZrO_2 , etc. kein BHMF sondern 1-Hydroxyhexan-2,5-dion gebildet wurde, erhielten sie über La_2O_3 -, CeO_2 - sowie Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren BHMF als Reaktionsprodukt. Mit Al_2O_3 wurde bei 120°C und 65 bar H_2 eine BHMF-Ausbeute von über 96% erzielt. Weiterhin wurden auch Al_2O_3 -geträgerte Pt-, Pd-, Ag- und Cu-Katalysatoren (mit 1%iger Beladung) untersucht. Während Pt/ Al_2O_3 und Pd/ Al_2O_3 eine geringe Selektivität zu BHMF aufwiesen, fand mit Cu/ Al_2O_3 keine Umsetzung statt. Für Ag/ Al_2O_3 konnte BHMF zwar in hoher Produktselektivität (100%) gebildet werden, allerdings wurden nur 5% HMF umgesetzt. Die Umsetzung zu DMF wurde in dieser Studie nicht betrachtet.

Román-Leshkov *et al.* [67] untersuchten die katalytische Umsetzung von HMF in 1-Butanol. Mittels eines Cu-Ru/C Katalysators (Stoffmengenverhältnis Cu:Ru = 3:1; 10% Ru) konnte ausgehend von Fructose zunächst HMF und anschließend DMF mit einer Ausbeute von 71% hergestellt werden (220°C , 6,8 bar H_2 , 10 h). Ausgehend von Maisstroh untersuchten Binder und Raines [71] unter identischen Bedingungen wie Román-Leshkov *et al.* die katalytische Umsetzung an einem Cu-Ru-Katalysator im Stoffmengenverhältnis von 3:2 (5% Ru). Dabei konnte bezogen auf das Maisstroh eine Gesamtausbeute an DMF von 9% erreicht werden. Bezogen auf die erhaltene Menge an HMF, welches aus dem Maisstroh hergestellt wurde, lag die DMF-Ausbeute bei 49%. Zhang *et al.* [68] untersuchten unter ähnlichen Bedingungen wie Román-Leshkov *et al.* [67] an Ru/C die katalytische Umsetzung von HMF in n-Butanol. Bei einer Temperatur von 260°C konnte nach 1,5 h eine DMF-Ausbeute von 60% erzielt werden.

De *et al.* [83] arbeiteten an der direkten Umsetzung von Fructose zu DMF. Zur katalytischen Umsetzung der Fructose wurde Ameisensäure als H_2 -Donator zugesetzt. An 5% Ru/C als Katalysator wurde das gebildete HMF bei 75°C zu DMF umgesetzt. Dabei konnte in Bezug auf die Fructose eine maximale DMF Ausbeute von 32% erzielt werden.

2.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural

Gallo *et al.* [84] berichten in ihren Studien über die Bildung von HMF und das anschließende upgrading: bei 200 °C wurde HMF über RuSn/C zu 46 % in DMF umgewandelt. Nakagawa und Tomishige [79] untersuchten die katalytische Umsetzung von HMF in saurem Medium an bimetallischen NiPd-Katalysatoren (40 °C und 80 bar H₂). Dabei konnten mit dem bimetallischen NiPd-Katalysator im einem Stoffmengenverhältnis von 7:1 nach 2 h 99 % HMF zu 96 % BHMTF sowie geringe Mengen an BHMF, Hydroxymethyltetrahydrofurfural (HMTHF) umgesetzt werden.

2.3.2 Unedle Metallkatalysatoren

Im Gegensatz zum bimetallischen NiPd-Katalysator wurden im sauren Medium unter den verwendeten Reaktionsbedingungen (40 °C, 80 bar H₂) mit Raney Ni sowie 10 % Ni/SiO₂ nur geringe Mengen HMF ($X \leq 28\%$) zu BHMF umgesetzt. Über Raney Ni wurde im sauren Medium zusätzlich HMTHF und BHMTF detektiert [79]. Hingegen in wässriger Lösung sowie erhöhter Temperatur wurde hauptsächlich BHMTF gebildet (140 °C, 70 bar H₂) [76]. Mittels Cu/Cr₂O₃-Katalysator wurde in wässriger Lösung stattdessen primär BHMF beobachtet [76]. Hansen *et al.* [80, 81] untersuchten in ihren Studien die katalytische Umsetzung von HMF an Cu-basierten Katalysatoren; in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Produkte wie 2,5-Dimethylfuran, 2,5-Furandicarbonsäure, Dimethylfuran, Dimethyltetrahydrofuran sowie 2-Hexanol gebildet. Bei 300 °C konnte in überkritischem Methanol eine maximale DMF Ausbeute von 34 % erreicht werden [80].

2.3.3 Acide Trägersysteme

Mittels Amberlyst-15 untersuchten Choudhary *et al.* die katalytische Umsetzung von HMF unter Zusatz von H₂O₂. Als Produkte wurden neben 2-Oxopentandisäure (OGA), Bernsteinsäure und Ameisensäure Spuren von Maleinsäure und Fumarsäure gebildet.

In der Literatur wurden die verschiedensten Reaktionsprodukte durch Desoxygenierung, Hydrierung, Polymerisation, Ringöffnung sowie Umlagerung beobachtet [69]. Für diese

2.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural

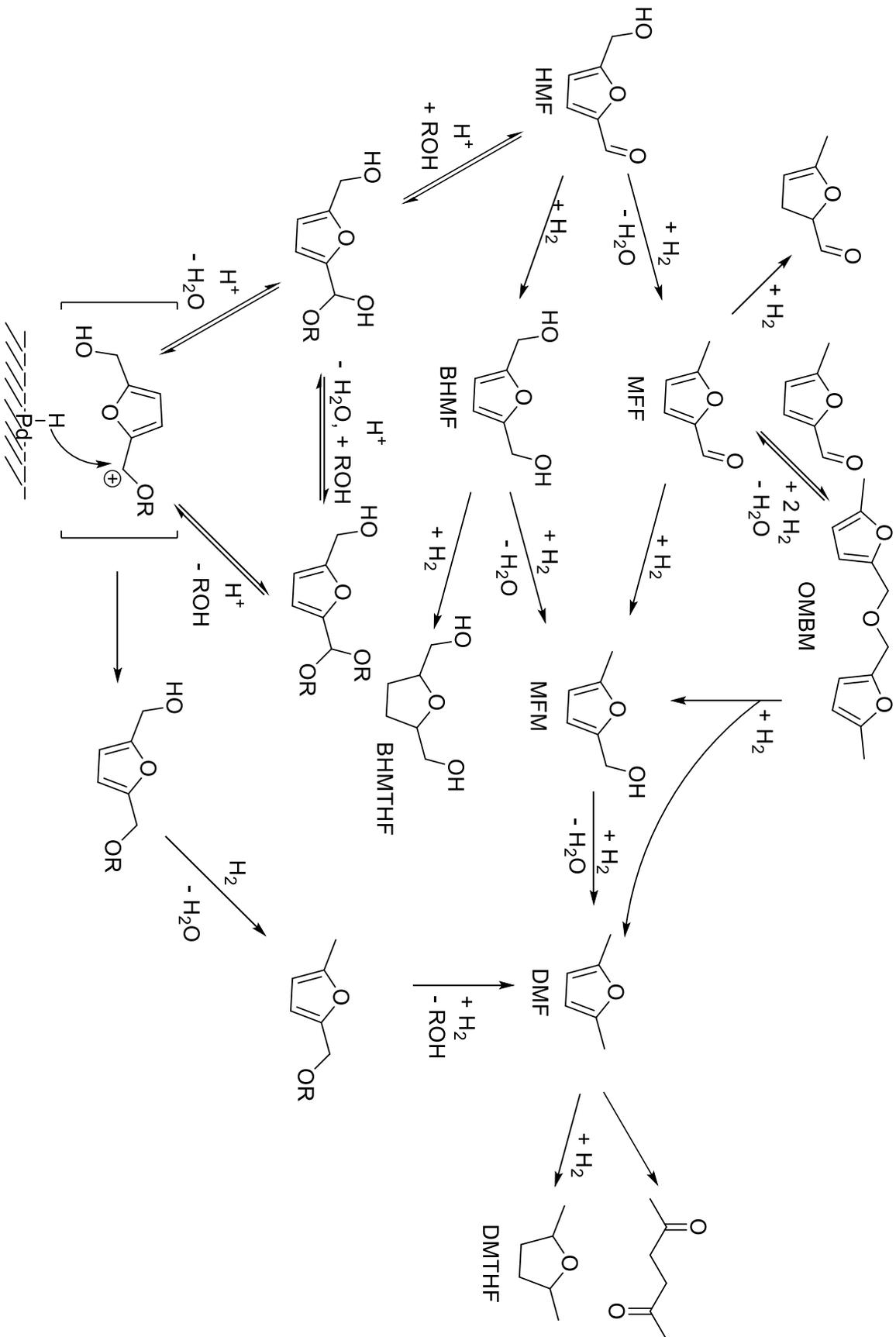
Arbeit ist die Hydrodesoxygenierung von HMF zu DMF von besonderem Interesse und soll hier näher betrachtet werden. In Schema 2.4 sind die verschiedenen Reaktionspfade zur Hydrodesoxygenierung von HMF dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden ringhydrierte Produkte von HMF und der Intermediate nicht abgebildet. Wie in Schema 2.4 ersichtlich, verläuft die Desoxygenierung auf drei verschiedenen Reaktionspfaden mit jeweils 3 bis 5 Reaktionsschritten [72, 77].

1. Zunächst findet unter Erhaltung der Aldehydgruppe eine Wasserabspaltung zu Methylfurfural (MFF), dann eine Hydrierung zu 5-Methylfurfurylmethanol (MFM) und anschließend die Desoxygenierung zu Dimethylfuran statt [78].
2. Im ersten Reaktionsschritt wird Bis-(Hydroxymethylfurfural) (BHMF) durch Hydrierung der Aldehydgruppe gebildet. In weiteren Reaktionsschritten findet dann eine Hydrogenolyse zu MFM und anschließend zu DMF statt [72, 76].
3. Analog zum ersten 1. Reaktionspfad wird zunächst Methylfurfural gebildet, anschließend findet durch Addition zweier MFF-Moleküle und anschließender Kondensation die Bildung von 5,5-(Oxybis(methylen))bis(2-Methylfuran) (OMBM) statt, welches unter Wasserstoffatmosphäre zu DMF und MFM umgesetzt werden kann [72].

Bei Verwendung von Alkoholen können zusätzlich durch Reaktion mit dem Lösungsmittel Acetale gebildet werden, die in weiteren Reaktionsschritten zu DMF umgesetzt werden können [77]. In Abhängigkeit vom Katalysator können unterschiedliche Reaktionspfade bevorzugt werden. Grund hierfür ist, dass in Abhängigkeit vom Katalysator die Adsorption von HMF über die Hydroxygruppe oder analog zu FF entweder über den Sauerstoff (Cu, Ni) und/oder den Kohlenstoff (Pd, Ni) der Aldehydgruppe stattfindet [63, 64].

Ebenso wie für Furfural ist aus den in der Literatur [67, 72, 76, 77] vermittelten Resultaten über die Umsetzung von 5-Hydroxymethylfurfural ersichtlich, dass die katalytische Umsetzung sowie die Art und Verteilung der Produkte stark von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Wasserstoffdruck und Reaktionszeit, aber auch vom Katalysatormaterial und dem Lösungsmittel abhängig ist. Für Pd/C zum Beispiel konnte in den

2.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural



Schema 2.4: Vorgeschlagener Reaktionsnetzwerk für die Hydrodesoxygenierung von HMF [72, 77].

2.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural

Literaturstudien gezeigt werden, dass in EMIMCl MFF und geringe Mengen an DMF, in wässriger Lösung BHMTfH und in alkoholischem Medium DMF entstand [72, 76, 77]. In saurem alkoholischem Medium war es zudem möglich die Selektivität zu DMF zu erhöhen [77]. Insgesamt weisen die Edelmetallkatalysatoren und im speziellen die Pd-haltigen Katalysatoren eine hohe Fähigkeit zur Hydrierung auf (vgl. Kap. 6).

Die selektive Hydrodesoxygenierung von HMF zu DMF unter milden Reaktionsbedingungen stellt eine große Herausforderung dar. Hierbei laufen aufgrund der hohen Reaktivität des HMFs sowie dessen Intermediaten viele Nebenreaktionen ab. Besonders wichtig ist es die Huminbildung zu vermeiden, aber auch Überhydrierung sowie Ringöffnung sind unerwünscht. Diverse Studien wurden in wässrigem Medium durchgeführt [76], allerdings ist ein aufwendiges Trennverfahren nötig um dieses anschließend wieder zu entfernen. Obwohl in alkoholischem Medium viele Nebenprodukte mit dem Lösungsmittel gebildet werden hat sich herausgestellt, dass Alkohole gut geeignet sind [67, 71, 77]. Aufbauend auf den Resultaten von Román-Leshkov *et al.* [67] wurde in dieser Arbeit für die Hydrodesoxygenierung n-Butanol als Lösungsmittel verwendet.

3 Ziel der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Hydrodesoxygenierung von Bestandteilen des Bio-Öls, bzw. von sogenannten Biomasseplattformmolekülen untersucht. Als Zersetzungsprodukte von Lignin, Cellulose und Hemicellulose werden Guaiacol (GUA), Furfural (FF) und 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in dieser Arbeit als Modellverbindungen für die Hydrodesoxygenierung eingesetzt. Sie repräsentieren die im Bio-Öl vorhandenen funktionellen Aldehyd-, Alkohol- und Phenol-Gruppen und dienen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Hydrodesoxygenierung von Bio-Ölen. Während der Hydrodesoxygenierung soll Guaiacol beispielsweise zu Benzol oder Cyclohexan, Furfural zu 2-Methylfuran und 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Dimethylfuran umgesetzt werden. Die erhaltenen Produkte können anschließend zur Herstellung verschiedener Chemikalien oder auch in Kraftstoffen als Zusätze verwendet werden.

Der Stand der Forschung (vgl. Kap. 2) zeigt, dass neben verschiedenen Katalysatorsystemen auch verschiedene Reaktionsbedingungen verwendet wurden. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Hydrodesoxygenierung bei milden Temperaturen ($\geq 250^\circ\text{C}$) in Verbindung mit verschiedenen Edelmetallkatalysatoren sowie Cu-basierte Katalysatorsystemen, da sie bereits bei tiefen Temperaturen eine hohe Hydrieraktivität aufweisen und zudem potenziell stabiler gegen Verunreinigungen sind, als Katalysatoren die auf weniger edlen Metallen basieren.

Der Unterschied bei Hydrodesoxygenierung von GUA in dieser Arbeit besteht im gewählten Temperaturbereich, welcher deutlich niedriger ist wie bei den in der Literatur beschriebenen Versuchen (vgl. Kap. 2.1).

Die Literaturstudien der verwendeten Furanderivate (Kap. 2.2 und 2.3) zeigen auf, dass mit FF und dem komplexeren HMF aufgrund der Aldehyd- bzw. der Aldehyd- und Alkohol-Gruppe eine Vielzahl verschiedener Reaktionsprodukte sowie Nebenprodukte bei-

spielsweise durch Polymerisation gebildet werden. Ziel ist es herauszufinden, wie die Umsetzung in Richtung der Zielprodukte 2-Methylfuran und 2,5-Dimethylfuran gesteuert werden kann (Kap. 6 und 7).

Aufbauend auf den Arbeiten in der Literatur wurden verschiedene Pt-, Pd-, Cu- und Ru-Katalysatoren hergestellt und auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Dadurch können sowohl der Einfluss des Trägermaterials (z. B. Siliciumdioxid, Titandioxid, usw.) als auch der Einfluss verschiedener Aktivkomponenten (Pt, Cu, Pd, Ru) ermittelt werden. Um den Einfluss der Präparationsmethoden zu ermitteln, wurden ausgewählte Katalysatoren über verschiedene Methoden (Flammensprühpyrolyse, Sol-Gel Methode, Fällung, Nassimprägnierung) hergestellt und mit den über die Trockenimprägnierung hergestellten Katalysatoren verglichen. Die hergestellten Katalysatoren werden mittels N_2 Physisorption, Röntgendiffraktometrie, optischer Emissionsspektroskopie, temperaturprogrammierter Ammoniak-Desorption, temperaturprogrammierter Wasserstoff-Reduktion, Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert und mit den katalytischen Eigenschaften korreliert.

Zum besseren Verständnis der ablaufenden Reaktion, werden zusätzlich zum Katalysatorscreening im Batch-Autoklaven (Kap. 5, 6 und 7) an ausgewählten Katalysatoren verschiedene Reaktionsparameter wie Temperatur, Wasserstoffdruck und Reaktionszeit untersucht. Dadurch können Rückschlüsse auf das Reaktionsnetzwerk gezogen werden. Des Weiteren werden für GUA und FF der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Hydrodesoxygenierung erforscht (Kap. 9). Zum einen werden durch die Verwendung von Alkoholen weitere Bestandteile des Bio-Öls untersucht und zum anderen wird angenommen, dass durch die Wahl des Lösungsmittels der Reaktionsmechanismus beeinflusst werden kann.

Weiterhin wird die katalytische Umsetzung von Guaiacol sowohl im Batch-Autoklaven (Kap. 5) als auch im kontinuierlichen Festbettreaktor (Kap. 8) untersucht.

4 Methoden und Materialien

In diesem Kapitel werden die angewendeten Charakterisierungsmethoden, Präparationsmethoden und die verwendeten Materialien dargestellt. Dabei wird kurz auf die Grundlagen und die experimentellen Parameter im Hinblick auf die verschiedenen Verfahren eingegangen. Des Weiteren wird hier die experimentelle Reaktionsdurchführung sowie das Vorgehen der Produktanalyse dargelegt.

4.1 Charakterisierungsmethoden

Die Katalysatoren werden über N_2 Physisorption, Röntgendiffraktometrie (XRD), optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES), temperaturprogrammierter Ammoniak-Desorption (NH_3 -TPD), temperaturprogrammierter Wasserstoff-Reduktion (H_2 -TPR), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert.

4.1.1 Stickstoff-Physisorption

Die spezifische Oberfläche der hergestellten Katalysatoren wird mit Hilfe der N_2 -Absorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) bestimmt. Dabei wird berücksichtigt, dass es neben der Monomolekularen- auch noch zu einer Mehrschichten-Physisorption kommen kann. Über die BET-Gleichung kann die zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht benötigte Stickstoffmenge ermittelt werden. Die spezifische Oberfläche wird anschließend durch Zuhilfenahme des Platzbedarfes eines Stickstoffmoleküls berechnet [85]. An einer Apparatur vom Typ BELSORP-mini II der Fa. Rubotherm erfolgt die Messung der Absorptionsisotherme. Die Proben werden zunächst bei $300\text{ }^\circ\text{C}$

2 h im Vakuum vorbehandelt. Anschließend erfolgt die Messung bei der Siedetemperatur von Stickstoff ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Der bei der Bestimmung der Oberfläche auftretende Fehler beschränkt sich im wesentlichen auf den Einwaagefehler, der maximal 0,3 % beträgt und somit vernachlässigt werden kann.

4.1.2 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (XRD; englisch X-Ray Diffraction) wird die Fähigkeit kristalliner Festkörper (z. B. Zirkondioxid) ausgenutzt, um Röntgenstrahlung zu beugen. Als Röntgenstrahlung bezeichnet man elektromagnetische Strahlung mit einer Wellenlänge in der Größenordnung der interatomaren Abstände ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ m}$). Durch die Beugung der Röntgenstrahlen an der Probe und den damit verbundenen Interferenzen entsteht ein für die jeweilige Probe charakteristisches Beugungsmuster [86]. Die Aufnahme der Beugungsmuster erfolgt an einem Diffraktometer des Typs X'Pert Pro D8 Advance der Firma PANalytical. Diese ist mit einem rotierenden Probenhalter, einem Nickel-Filter sowie einem Graphit-Monochromator ausgestattet. Als Röntgenstrahlung dient die $\text{Cu}-K_{\alpha 1/2}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54\text{ \AA}$. Als Beschleunigungsspannung wurden 40 kV angelegt und der Anodenstrom belief sich auf 45 mA. Die Messungen erfolgen mit einer Schrittweite von $0,017^{\circ}$ im 2θ -Modus ($20 - 80^{\circ}$) und einer Messzeit von 1 s pro Schritt. Zur Identifizierung der Substanzen wird das PDF-Verzeichnis des International Centre for Diffraction Data (ICDD) herangezogen.

Zusätzlich kann aus der Breite der erhaltenen Röntgenreflexe die Partikelgröße über die Scherrer-Gleichung abgeschätzt werden [87, 88].

4.1.3 Bestimmung des Metallgehaltes

Zur Bestimmung der Metallgehalte wird eine ICP-OES Analyse (ICP-OES = inductively coupled plasma optical emission spectroscopy bzw. dt. optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma) durchgeführt. Hierzu wird zunächst eine definierte Katalysatormenge mit einer Mischung aus 5 ml HNO_3 , 2 ml HF, 0,5 ml H_2O_2 und 2 ml HCl in einem Mikrowellenofen (Multiwave 3000 der Firma Anton Paar) aufgeschlossen. Die Messung des Metallgehaltes erfolgt an einem Emissionsspektrometer des Typs 725

4.1 Charakterisierungsmethoden

ICP-OES der Firma Agilent.

Die Messungen der Metallgehalte in einer Lösung weisen einen sehr geringen Fehler von $< 1\%$ auf. Zusätzlich muss der Einwaagefehler der maximal $0,3\%$ beträgt berücksichtigt werden.

4.1.4 Ammoniak-TPD

Zur Bestimmung der Säurezentren werden Desorptionsuntersuchungen (NH_3 -TPD) durchgeführt. Hierzu dient das Gerät AutoChem HP Chemisorption Analyzer 2950 der Firma Micromeritics. In etwa $0,1\text{ g}$ Katalysator werden in ein U-förmiges Quarzglas eingebracht und mit Quarzglaswolle fixiert. Bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Probe 30 min im kontinuierlichen Ar-Strom von 15 ml/min vorbehandelt. Anschließend wird die Probe bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ mit 15 ml/min NH_3 ($10\% \text{NH}_3/\text{Ar}$) gesättigt. Die Messung der Säurezentren erfolgt im kontinuierlichem Ar-Strom von 15 ml/min durch aufheizen auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Rampe: $4\text{ }^\circ\text{C}$), wodurch der absorbierte Ammoniak freigesetzt wird. Die Konzentration an Ammoniak wird kontinuierlich mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) erfasst.

Der Gesamt-Ammoniak-Desorption wird zwischen 50 und $800\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. In dieser Arbeit werden Signale unterhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$ als schwach und von $200 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ als stark acide Zentren bezeichnet (vgl. auch [89, 90]).

4.1.5 Wasserstoff-TPR

Mittels temperaturprogrammierter Reduktion mit Wasserstoff (H_2 -TPR) können Erkenntnisse über die Reduzierbarkeit der Katalysatoren erlangt werden. Hierfür wird ebenfalls das AutoChem HP Chemisorption Analyzer 2950 der Firma Micromeritics verwendet. $0,1\text{ g}$ Katalysator werden in einem u-förmigen Quarzglas mit Quarzwolle fixiert. Im kontinuierlichen Ar-Strom von 30 ml/min wird die Probe bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min vorbehandelt. Nach abkühlen auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Probe in Wasserstoffatmosphäre (30 ml/min H_2 in Ar) mit einer Rampe von $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Der Wasserstoffverbrauch wird mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt.

4.1.6 Temperaturprogrammierte Oxidation

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes auf der Katalysatoroberfläche wurde eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) durchgeführt. 10-100 mg des gebrauchten und in Ethanol und Methanol gewaschenen Katalysators werden in der Mitte eines Strömungsrohrreaktors platziert. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre (1000 ml 10 %O₂/N₂) wird der Reaktor mit einer Rampe von 5 °C/min auf 700 °C erwärmt. Während dessen kann gebundener Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid entfernt werden und mittels IR-Gasanalysegerät AO2020 (ABB) oder einem FTIR (MKS Instruments, MultiGasTM Analyzer 2030) detektiert werden.

4.1.7 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenabsorptionsspektroskopie bzw. die Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (EXAFS: Extended X-ray absorption fine structure) wurde verwendet, um die lokale chemische Umgebung des Platins zu charakterisieren. Die Messungen wurden an der X1 Beamline am HASYLAB und an der XAS-Beamline am ANKA unter Verwendung eines Si(111) Doppelmonochromators durchgeführt. Für Pt-haltige Katalysatoren wurden die Spektren in Transmission an der PtL₃ Kante (-200 bis 1000 eV bezogen auf die Kante) aufgenommen. Eine Pt-Folie wurde dabei zur Energiekalibrierung verwendet.

Für die ex-situ Untersuchungen wurden Pellets mit und ohne Zusatz von Cellulose hergestellt. Für in-situ TPR XANES Messungen (XANES = X-ray absorption near-edge structure, dt. Röntgenabsorptions-Nahkanten-Struktur; in Bezug auf die Kante : -200 bis 400 eV) wurde das Katalysatorpulver (Siebfraktion: 100 bis 200 μm) in eine 1 mm Kapillare eingebracht und mit Quarzwolle fixiert. In einem Wasserstofffluss (5 % H₂ in He) von 50 ml/min wurde der Katalysator mit Hilfe eines Gasgebläses mit 10 °C von Raumtemperatur bis zur Reduktionstemperatur erhitzt [91].

Die EXAFS Daten wurden mit der Software Athena und Artemis (IFEFFIT Paket [92]) analysiert. Dabei wurden die erhaltenen Spektren Energie kalibriert, normalisiert und vom Hintergrund extrahiert. Theoretisch berechnete Rückstreuungen können mittels FEFF Code [93, 94] berechnet und anschließend an die experimentellen Daten angepasst werden. Der Reduktionsfaktor (S_0^2) konnte durch Verwendung von Platin- oder Plationoxid-

4.1 Charakterisierungsmethoden

Standards ermittelt werden, während der Bindungsabstand (r), die mittlere quadratische Abweichung (σ^2), die Koordinationszahl (N) und die Energieverschiebung der Spektren zwischen Theorie und durchgeführtem Experiment (ΔE_0) über die Methode der kleinsten Quadrate optimiert wurde.

4.1.8 Elektronenmikroskopie

Mit der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (englisch: scanning transmission electron microscopy; kurz: STEM) können dünne Proben in atomarer Auflösung sichtbar gemacht werden. Auf diese Weise erhält man einen Eindruck von der Realstruktur des Kristalls. Weiterhin kann aus den aufgenommenen Abbildungen die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden. Dies ist mit anderen Messmethoden, wie der Röntgendiffraktometrie, nicht möglich. Von Vorteil bei diesem Verfahren ist, dass das Bauprinzip einer Substanz, beziehungsweise eines Katalysators, noch an mikrokristallinen und pulverförmigen Proben in einem Bereich von 1-100 nm bestimmt werden kann [95]. Im Vergleich zum Lichtmikroskop wird beim Transmissionsmikroskop ein Elektronenstrahl verwendet. Dabei dient Wolfram als Elektronenquelle. Eine Hochspannung beschleunigt die emittierten, hochenergetischen Elektronen. Mit Hilfe der Beschleunigungsspannung und der de Broglie Beziehung kann die Wellenlänge λ der Elektronen berechnet werden. Viele TEM-Geräte bieten die Möglichkeit, Proben auf ihre Elementarzusammensetzung hin zu untersuchen. Die energiedisperse Röntgenanalyse (EDX - Energy Dispersive X-Ray Analysis) beruht auf dem Prinzip, dass durch Beschuss der Probe mit hochenergetischen Elektronen und der ausgelösten Emission von Röntgenstrahlung ein Fluoreszenzspektrum entsteht. Dieses weist charakteristische Peaks der in der Probe enthaltenen Elemente auf. Die pulverförmigen Proben wurden entweder gemörsert oder mit Ethanol im Ultraschallbad dispergiert. Das fein gemörserte Pulver oder ein Tropfen der Suspension werden auf einen Cu-Grid, welcher mit einem löchrigen Kohlenstofffilm bedeckt ist, aufgebracht und dort gegebenenfalls getrocknet. An einem Mikroskop vom Typ FEI Titan 80-300 mit einer Spannung von 300 kV werden mit einem HAADF (High-Angle Annular Dark-Field) STEM-Detektor des Typs 3000 der Firma Fischione STEM-Bilder in einer Vergrößerung von 910k oder 1 M am KIT/INT CN oder an der Technische Universität Dänemarks

(DTU) am CEN (Center for Electron Nanoscopy) aufgenommen. Für die energiedisperse Röntgenanalyse wird ein EDX-Detektor des Typs SUTW der Firma EDAX verwendet.

4.2 Katalysatorpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Metallkatalysatoren hergestellt und katalytisch untersucht. Als Aktivkomponente wurde neben Edelmetallen wie Platin, Palladium und Ruthenium auch unedlere Metalle wie Kupfer verwendet. Für Edelmetallkatalysatoren wurde eine Beladung von 1 Gew.% und bei unedleren Metallen von 10 Gew.% verwendet. Die Eigenschaften der Katalysatoren können durch die Wahl der Herstellungsmethode variiert werden. Ausgewählte Katalysatorsysteme wurden neben der Trockenimprägnierung (IWI, Incipient Wetness Imprägnierung) auch über Nassimprägnierung (W, Wetness Imprägnierung), Flammensprühpyrolyse (FSP, flame spray pyrolysis) sowie Sol-Gel Methode (SG) hergestellt. Diese Katalysatoren werden entsprechend der Präparationsmethode mit W, FSP bzw. SG beschriftet. Alle anderen Systeme wurden nach der Incipient Wetness Imprägnierung hergestellt. Im Folgenden wird die Herstellung der Katalysatoren sowie deren Vorbehandlung erläutert.

4.2.1 Imprägnierung

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten der Imprägnierung verwendet. Die Trockenimprägnierung (Incipient wetness Imprägnierung) und die Nassimprägnierung (Wetness Imprägnierung). Für die verschiedenen Imprägnierungsmethoden wurden handelsübliche Trägermaterialien wie Siliciumdioxid (SiO_2 , Merck), γ -Aluminiumoxid (Al_2O_3 , Carl Roth), konventionelles Titandioxid (TiO_2 (Sigma-Aldrich), Titandioxid (P25, Evonik)), Ceroxid (CeO_2 , Auer) und monoklines Zirkondioxid (ZrO_2 , ABCR) sowie Zeolithe mit unterschiedlichen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen (H-MFI 27, H-MFI 55, H-MFI 90, H-MFI 240, Clariant; Siral 5, Siral 20, Siral 40, Siral 70, Sasol) verwendet. Nach der Trocknung bei 80°C für 24 h wurden diese für die Katalysatorsynthese eingesetzt. Darüber hinaus wurde tetragonales ZrO_2 über die Hydrazinmethode aus Zirkonylnitrat ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich; Zr-Gehalt: 27 %) hergestellt [96]. Weitere Informationen zu den Eigenschaften der Träger sind im Kapitel 5.1, Tabelle 5.1 zu finden.

4.2 Katalysatorpräparation

4.2.1.1 Incipient Wetness Imprägnierung

Bei der Trockenimprägnierung (IWI) handelt es sich um eine Tränkung ohne Lösungsmittelüberschuss. Die benötigte Lösungsmittelmenge entspricht exakt der Menge an destilliertem Wasser bzw. Ethanol, die der Träger gerade noch in den Poren aufnehmen kann, ohne dass sich eine überstehende Lösung bildet (Tab. B.1). Mit diesem Verfahren kann die zur Herstellung der Tränklösung benötigte Menge an Metallsalz entsprechend der gewünschten Metallbeladung berechnet (Tab. B.2) und eingewogen werden [97, 98]. Zur Herstellung der Katalysatoren wurden Platinnitrat (ChemPur, Pt-Gehalt: 57,14 %), Palladiumnitrat (ChemPur, Pd-Gehalt von 40,01 %), Rutheniumacetylacetonat (ChemPur, Ru-Gehalt von 26,13 %) und Kupfernitrat (Sigma-Aldrich als Precursor verwendet. Die hergestellten Katalysatoren wurden anschließend über Nacht bei 80 °C getrocknet und 2 h bzw. 4 h (für Cu- und Ru-Katalysatoren) bei 400 °C in statischer Atmosphäre kalziniert, wobei die Aufheizrate 100 K/min bzw. 200 K/min beträgt. Die Zeolithgeträgerten Cu/Ru-Katalysatoren wurden in zwei Teile aufgeteilt und anschließend 2 h bzw. 4 h kalziniert.

4.2.1.2 Wetness Imprägnierung

Bei der Wetness Imprägnierung (W) handelt es sich um eine Tränkung mit Lösungsmittelüberschuss. Die gewünschte Menge an Metallsalz (Tab. B.2) wird in einem Überschuss an Lösungsmittel (ca. 100 ml destilliertem Wasser bzw. Ethanol) gelöst. Nach Zugabe des Trägermaterials wird das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt [97, 98].

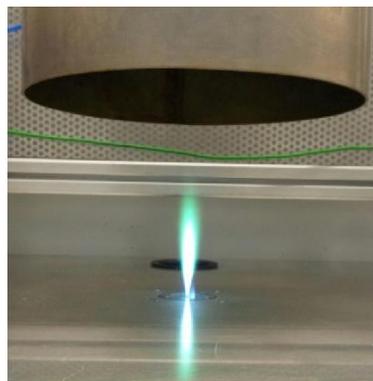
Die hergestellten Katalysatoren wurden anschließend 2 h bzw. 4 h (für Cu- und Ru-Katalysatoren) bei 400 °C in statischer Atmosphäre kalziniert, wobei die Aufheizrate 100 K/min bzw. 200 K/min betrug.

4.2.2 Flammensprühpyrolyse

Mittels Flammensprühpyrolyse (FSP) können in einem einstufigen Reaktionsprozess gemischte Metalloxide in einer Größe < 200 nm synthetisiert werden [99–101]. Für die Herstellung wurden Platinacetylacetonat (Sigma-Aldrich ≥ 97 % sowie ABCR 99 %),

4.2 Katalysatorpräparation

(a) FSP-Anlage am KIT



(b) Schematischer Aufbau

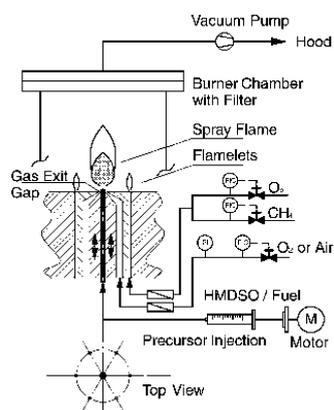


Abb. 4.1: FSP-Anlage (Bild b aus [99]).

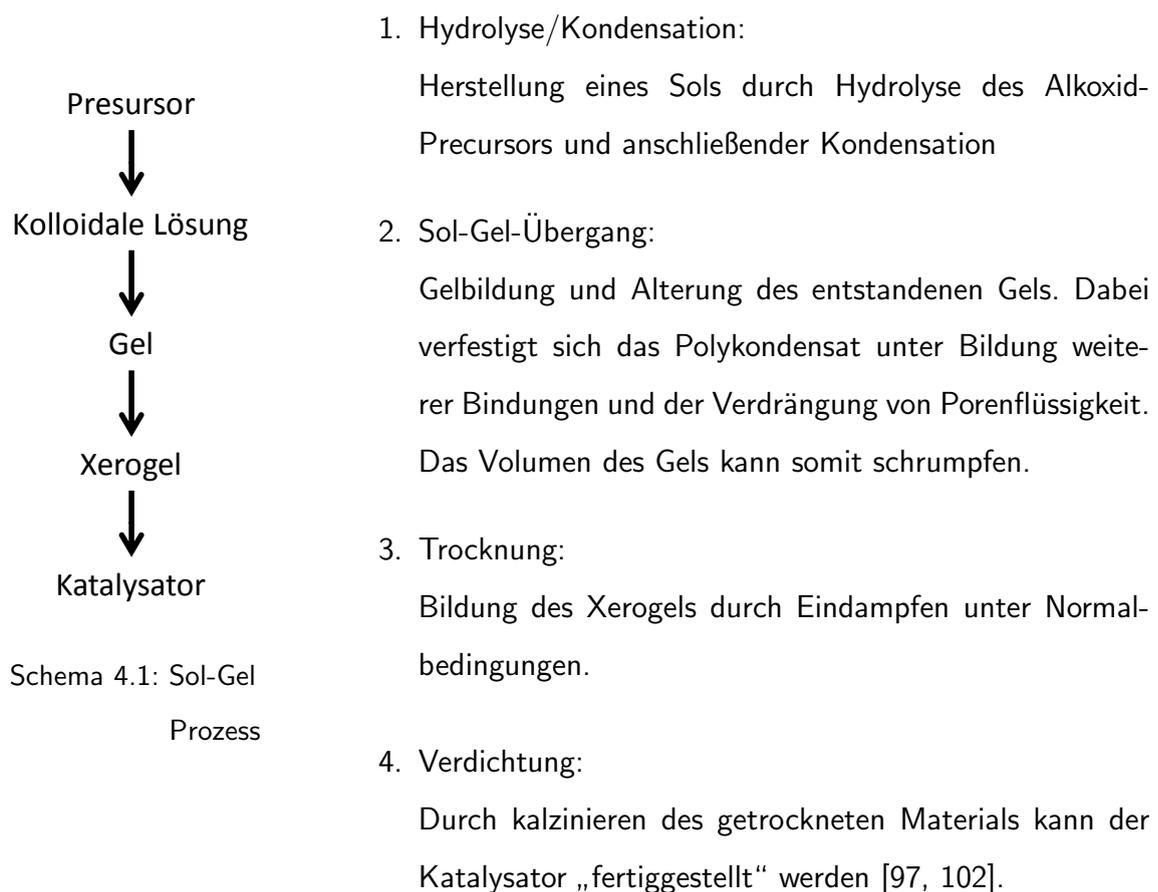
Palladiumacetylacetonat (ChemPur, Pd-Gehalt von 34,63 %), Aluminiumacetylacetonat (Merck, ≥ 98 %), Tetraethoxysilan (TEOS, Merck, ≥ 99 %) und/oder Titaniumisopropoxid (Alfa Aesar, ≥ 97 %) als Platin-, Palladium-, Aluminium-, Silicium- und/oder Titanprecursor verwendet. Für Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren wurde eine 0,25 molare Lösung in Toluol (BDH Prolabo, 99,9 %) und für SiO_2 - und TiO_2 -geträgerte Katalysatoren eine 0,5 molare Lösung in Xylol hergestellt. Platinacetylacetonat, Palladiumacetylacetonat wurden am Ende hinzugefügt, um eine Pt- bzw. Pd-Konzentration von 1 Gew.% zu erhalten (vgl. Tab. B.2).

In Abbildung 4.1 ist der Aufbau einer FSP-Anlage dargestellt. Die Reaktionslösung wird mit einer Injektionsgeschwindigkeit von 5 ml/min mittels einer Hamilton Spritzenpumpe (World Precision Instruments) in die Flamme gegeben. Dort wird die Lösung mit einer Düse bei einem Druck von ca. 3 bar fein dispergiert und die entstandenen Partikel werden auf einem gekühlten Filter oberhalb der Flamme gesammelt. Anschließend wurden die Katalysatoren 5 h lang bei 500 °C (Heizrampe: 100 °C/min) kalziniert.

4.2 Katalysatorpräparation

4.2.3 Sol-Gel Methode

Mittels Sol-Gel-Verfahren (SG) können Materialien mit spezifischen Eigenschaften, wie zum Beispiel einer hohen spezifischen Oberfläche, hergestellt werden. Aus diesem Grund eignet sich dieses Verfahren besonders gut zur Herstellung von Katalysatoren. Die Herstellung kann in verschiedene, nacheinander ablaufende Reaktionsschritte unterteilt werden (Schema 4.1) [97, 102].



Die über die Sol-Gel Methode (SG) hergestellten Katalysatoren wurden wie in [103] beschrieben hergestellt. Zur Synthese des SiO_2 -geträgerten Katalysators wurden Tetraethoxysilan, Essigsäure (Merck) und destilliertes Wasser vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Nach 35 min wurde eine Platinnitrat-Lösung hinzugefügt und bis zur Gelbildung weitergerührt. Für den Al_2O_3 geträgerten Katalysator wurde Aluminium-sec-butoxid (AsB, Merck) mit Platin(II)-acetylacetonat in n-Butanol vorgelegt und auf 40°C erhitzt. Zur Gelbildung wurde nach 2 h Essigsäure zugegeben und weitere 24 h gerührt.

Die Katalysatoren wurden bei 70 °C 24 h getrocknet und anschließend bei 500 °C 5 h (Heizrampe: 100 °C/min) kalziniert.

4.2.4 Fällung

Bei der Herstellung über die Fällungsmethode (F) ist es wichtig alle Syntheseschritte sorgfältig durchzuführen. Durch die Reihenfolge der Chemikalien, die Zugabegeschwindigkeit, den Mischvorgang, den pH-Wert und dessen Steuerung während der Synthese sowie dem Reifungsprozess, können die Eigenschaften des Katalysators gezielt beeinflusst werden. Die Bildung des Niederschlages wird in zwei Prozesse, die Keimbildung und das Wachstum unterteilt. Nachteilig ist hierbei, dass die Fällung mehrerer Komponenten nicht immer gleichzeitig erfolgt [97, 98].

Bei der Fällungsmethode wurde aus destilliertem Wasser und dem gewünschten Trägermaterial (Al_2O_3) eine Suspension hergestellt. Entsprechend der gewünschten Metallbeladung wurde Platinnitrat in destilliertem Wasser und 2 Tropfen HNO_3 gelöst und unter rühren langsam (innerhalb von 20 min) zur Suspension zugegeben und 1 h weiter gerührt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine 0,5 molare Natriumhydroxid-Lösung bis zu einem pH-Wert von 12 zugetropft. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur und weitere 2 h bei 80 °C gerührt. Nachdem diese abgekühlt war, wurde der Niederschlag mit Hilfe einer Vakuumpumpe abfiltriert, mit 50 ml Wasser gewaschen und bei 80 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Schließlich wurde das hergestellte Katalysatorpulver bei 400 °C 2 h lang in statischer Atmosphäre kalziniert, wobei die Aufheizrate 100 K/min betrug.

4.2.5 Vorbehandlung

Zur Aktivierung der Aktivkomponente wird der Katalysator mit einer Heizrate von 100 K/h in einem Volumenstrom (1000 ml/min) bestehend aus 10 Vol.-% Wasserstoff und 90 Vol.-% Stickstoff auf 300 °C aufgeheizt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Dabei wird lediglich das Edelmetallsalz zum Metall umgesetzt. Zirkondioxid, Aluminiumoxid, usw. dagegen werden nicht reduziert (vgl. [104]).

Die Zeolith-geträgerten Cu/Ru-haltigen Katalysatoren, die 2 h kalziniert wurden, wurden

4.3 Reaktionsdurchführung

analog wie oben beschrieben vorbehandelt. Alle anderen Cu/Ru-Katalysatoren wurden zusätzlich 1 h bei 30 °C mit einer Gasmischung aus 2 % Sauerstoff in Stickstoff passiviert, nachdem sie bei 350 °C für 2 h (Rampe: 120 K/h) reduziert wurden.

4.3 Reaktionsdurchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Katalysatoren an verschiedenen Modellverbindungen (Guaiacol, Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural) untersucht. Hierbei wurden die Experimente hauptsächlich in Batch-Reaktoren durchgeführt. An Guaiacol wurden allerdings auch Experimente in einem kontinuierlichen Festbettreaktor (an der DTU) durchgeführt.

4.3.1 Batch-Experimente

Die katalytischen Screening-Experimente wurden in 75 ml Edelstahl-Reaktoren durchgeführt. Am Deckel sind Manometer, Thermoelement, Sicherheitsventil sowie zwei Nadelventile zum Befüllen und Druck ablassen angebracht.

Die Autoklaven sind für die Reaktionsbedingungen von maximal 250 °C und 200 bar ausgelegt (Abb. 4.2). Mit einem Heizrührer der Firma Heidolph sowie einem an den Autoklaven angepassten Aluminiumring, werden die Autoklaven auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Die Innentemperatur wird über die Steuerung des Magnetrührers bzw. der Außentemperatur des Autoklaven geregelt und zusammen mit dem Reaktionsdruck digital am Computer ausgelesen.

Als Modellverbindung für das Bio-Öl wurden standardmäßig 2 mmol Guaiacol (Alfa Aesar, > 98 %) in 10 ml n-Hexadecan (Alfa Aesar, > 99 %), 4 mmol Furfural (Sigma-Aldrich, 99 %) in 20 ml 1-Butanol (Merck, $\geq 99,5\%$) oder 4 mmol 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) in 20 ml 1-Butanol verwendet. Nachdem der Reaktor mit N₂ und H₂ gespült wurde, wurde er mit H₂ auf den gewünschten Wasserstoffdruck



Abb. 4.2: Batch-Autoklav.

4.3 Reaktionsdurchführung

von 50 bar bzw. 10 bar eingestellt und unter einer Rührgeschwindigkeit von 750 rpm innerhalb von 30 bis 40 min auf die gewünschte Reaktionstemperatur von 180 °C bzw. 220 °C gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 5 bzw. 1,5 h wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und flüssige Proben entnommen, welche mittels Gaschromatographie/Flammenionisationsdetektor (GC/FID) analysiert wurden. In den verschiedenen Versuchsreihen wurden folgende Parameter variiert: der Katalysator, die Katalysatormenge, die Reaktionszeit, der Wasserstoffdruck, die Reaktionstemperatur und das Lösungsmittel.

Für die Messungen bei 250 °C wurden baugleiche Autoklaven verwendet. Sie sind für die Reaktionsbedingungen von maximal 300 °C und 200 bar ausgelegt. Zur Regelung der Temperatur werden Heizmanschetten verwendet, die die Autoklaven direkt nach der Innentemperatur regeln. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines digitalen Anzeigegerätes ausgelesen, der Druck wurde am Manometer abgelesen.

Ohne Lösungsmittel und bei Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel wurde analog wie in n-Hexadecan bzw. in 1-Butanol verfahren. Für die Untersuchungen in CO₂ wurden analoge Mengen an Guaiacol bzw. Furfural und n-Decan verwendet. Zunächst wurde der Reaktor mit N₂ und CO₂ gespült. Im Anschluss wurden durch einwiegen 6 g (ca. 35 bar) flüssiges CO₂ in den Autoklaven eingefüllt. Hierzu wurde eine CO₂-Flasche mit Steigrohr verwendet. Anschließend wurde der Druck mit H₂ um 50 bzw. 10 bar erhöht (Gesamtdruck_{kalt}: ca. 85 bzw. 45 bar, Gesamtdruck_{Reaktionstemperatur}: ca. 150 bzw. 70-80 bar). Unter Reaktionsbedingungen wird angenommen, dass Kohlenstoffdioxid als überkritisches Medium vorliegt (abgeleitet aus dem Phasendiagramm von reinem CO₂ [105]). Für die katalytische Umsetzung von GUA wurden bis 210 °C PTFE- und bei höheren Temperaturen Glas-Einsätze verwendet. Die Umsetzungen von FF und HMF wurden im Allgemeinen ohne Einsätze bzw. in Ausnahmefällen mit Glas-Inlets durchgeführt.

Bei der Hydrodesoxygenierung von GUA, FF und HMF handelt es sich um exotherme Reaktionen. Der Einfachheit halber wird zugrunde gelegt, dass es sich beim Batch-Autoklaven um einen idealen Rührkesselreaktor handelt. Vorhandene externe Stofftrans-

4.3 Reaktionsdurchführung

portprozesse zwischen Reaktor, Eduktmischung und Katalysator werden aufgrund der gleichen Rührgeschwindigkeit in den Kapiteln 5, 6 und 7 nicht berücksichtigt. Da schon von Anfang an mit kleinen Partikeln gearbeitet wird und der Katalysator während der katalytischen Umsetzung durch die Verwendung eines Magnetrührers weiter zerkleinert wird, werden die internen Stofftransporteigenschaften während der Reaktion nur geringfügig verändert. Daher sind sowohl interne als auch externe Stofftransporte vernachlässigbar.

4.3.1.1 GC-Analytik

Die Produkte in der flüssigen Phase wurden mit einem GC/MS (Shimazu: GCMS-QP 2010 plus, Säule: Restek GmbH, Rxi-5Sil, 30 m × 0,025 mm, Schichtdicke 0,25 μm) identifiziert. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Zur Analyse wurde die nachfolgend beschriebene Methode 2 gewählt.

Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe zweier Gaschromatographen der Firma Shimazu (GC2010 plus), die mit einer polaren (**GC1**: Restek GmbH, Rxi-624Sil, 30 m × 0,025 mm, Schichtdicke 1 μm) bzw. einer unpolaren Säule (**GC2**: Restek GmbH, Rxi-5Sil, 30 m × 0,025 mm, Schichtdicke 0,25 μm) bestückt sind. Für beide Geräte wird Helium als Trägergas verwendet. Die Produkte und Edukte wurden gegen einen internen Standard (n-Decan) kalibriert. Mit den erhaltenen Daten können Umsatz, Ausbeute und Selektivität bestimmt werden.

- Methode 1:

Für alle Reaktionsmischungen (GUA, FF, HMF) wurde zur Trennung der Edukte und Produkte zunächst eine polare Säule Rxi-624Sil (30 m × 0,025 mm, Schichtdicke 1 μm) der Firma Restek GmbH verwendet (GC1). Analog zur Produktidentifikation mittels GC/MS wurde die Temperatur 5 min bei 40 °C gehalten und anschließend mit einer Rampe von 5 K/min auf 70 °C erhitzt. Nachfolgend wurde mit 10 K/min auf 300 °C erwärmt und 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Gasfluss beträgt 40,9 ml/min bei einem Gasdruck von 143,8 kPa. Bei der Messung wurde Split-Injektion mit einem Splitverhältnis von 1:20 und einem Injektionsvo-

lumen von $1 \mu\text{L}$ gewählt.

- Methode 2:

Teilweise konnte Furfural mittels Methode 1 nicht vollständig von den in der Reaktion entstandenen Nebenprodukten getrennt werden. Dies trat hauptsächlich bei der Verwendung zeolithischer Trägersysteme (H-MFI) auf. Aus diesem Grund wurden die Produkte zusätzlich an einer unpolaren Säule Rxi-5Sil ($30 \text{ m} \times 0,025 \text{ mm}$, Schichtdicke $0,25 \mu\text{m}$) der Firma Restek untersucht (GC2). Dabei wurde ein zu Methode 1 analoges Temperaturprogramm gewählt. Der Gasfluss beträgt $43,7 \text{ ml/min}$ bei einem Gasdruck von 132 kPa . Bei der Messung wurde Split-Injektion mit einem Splitverhältnis von 1:20 und einem Injektionsvolumen $1 \mu\text{L}$ gewählt.

- Methode 3:

In der Reaktionsmischung zur Umsetzung von HMF konnte in Methode 1 das 2,5-Dimethylfuran nicht vom Lösungsmittel getrennt werden. Zur Quantifizierung wurde deshalb zusätzlich ein GC/FID mit unpolarer Säule Rxi-5Sil ($30 \text{ m} \times 0,025 \text{ mm}$, Schichtdicke $0,25 \mu\text{m}$) verwendet. Zu Beginn der Messung wurde die Temperatur 1 min bei 50°C gehalten, anschließend mit einer Rampe von 10 K/min auf 280°C erwärmt und 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Gasfluss beträgt $42,9 \text{ ml/min}$ bei einem Gasdruck von $134,8 \text{ kPa}$. Bei der Messung wurde Split-Injektion mit einem Splitverhältnis von 1:20 und einem Injektionsvolumen $1 \mu\text{l}$ gewählt.

Nicht kalibrierte Produkte wie Difurfurylether, Tetrahydrofurfurylalkohol, Furan und Tetrahydrofuran wurden auf Basis der effektiven Kohlenstoffzahl berechnet [106].

4.3 Reaktionsdurchführung

4.3.2 Kontinuierliche Versuchsdurchführung

Für die Hydrodesoxygenierung von GUA sowie 1-Octanol wurde eine Anlage mit kontinuierlichem Festbettreaktor verwendet. Die Anlage ist für einen Druckbereich von 5 - 100 bar und für eine maximale Temperatur von 600 °C ausgelegt. Sie besteht im wesentlichen aus drei Teilen. Die Dosiereinheit, dem Reaktor und der Aufbereitung der Reaktionsprodukte (Abb. 4.3). Im Reaktor werden die flüssigen Produkte mit dem Reak-

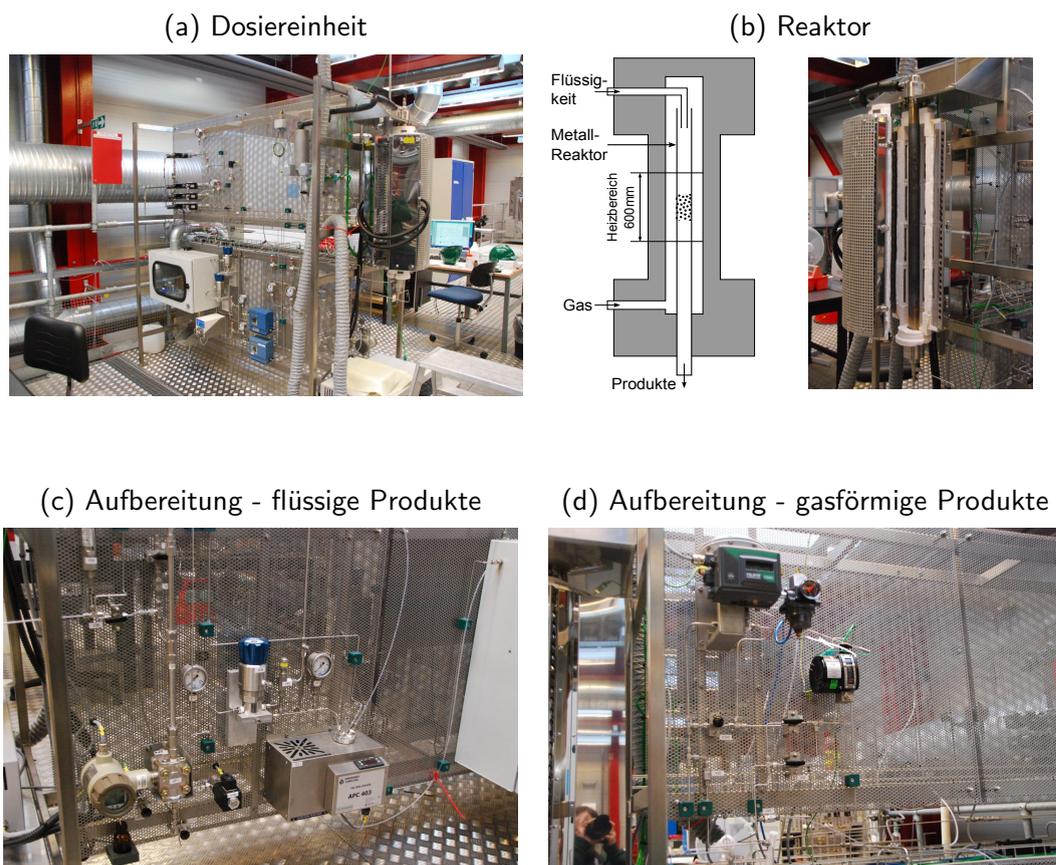


Abb. 4.3: Kontinuierliche Anlage der Technischen Universität Dänemarks (DTU).

tionsgas vermischt, über den Katalysator im Reaktor geleitet und anschließend können mittels Separator die flüssigen und gasförmigen Produkte voneinander getrennt und unabhängig voneinander weiter behandelt werden. Während die gasförmigen Produkte nach der Druckentfernung direkt einem GC/WLD zugeführt wurden, wurden die flüssigen Proben über einen Zeitraum von 2 h gesammelt und an einem GC/MS-FID analysiert. Die komplette Anlage einschließlich Produktentnahme wurde über ein Labviewprogramm

4.3 Reaktionsdurchführung

gesteuert und konnte dadurch autonom über mehrere Stunden bzw. Tage laufen. Die Steuereinheit mit integriertem Fließschema ist in Abb. 4.4 zu sehen. Die kontinuierlichen Experimente wurden in einem Edelstahl-Festbettreaktor durchgeführt. Die Bettlänge wurde durch Mischen von 1,0 g Katalysator mit Glaskugeln auf etwa 10 - 11 cm eingestellt. Vor der Reaktion wurde die Probe in-situ bei 300 °C für 1 h im kontinuierlichen Wasserstofffluss von 500 ml/min (10 % H₂ in Ar) bei 1 bar reduziert.

Für die katalytische Umsetzung wurde ein kontinuierlicher Wasserstoffstrom (80 % H₂ in N₂) von 500 ml/min verwendet und als Substrat (0,3 ml/min) wurde eine Lösung bestehend aus 5 % Guaiacol (GUA, Sigma-aldrich ≥ 99 %) in 1-Octanol (Sigma-Aldrich, ≥ 98 %) eingesetzt. Die Weight hour space velocity (WHSV) betrug 15 h⁻¹. Die Reaktionstemperatur lag zwischen 50 und 250 °C und der Druck betrug 100 bar.

Nachdem der Druck auf Normaldruck reduziert wurde, wurden gasförmige und flüssige Reaktionsprodukte voneinander getrennt. Alle 20 - 30 min wurden gasförmige Proben entnommen und mittels GC/WLD (Shimadzu GC-2014, Restek ShinCarbon ST (Silico Smooth[®] Stainless Steel) Säule, 2 m x 0,53 mm, mesh 80/100) analysiert. Dabei wurde Helium als Trägergas verwendet. Zu Beginn der Messung wurde die Temperatur 3,5 min bei 30 °C gehalten. Anschließend wurde mit 40 °C/min auf 300 °C erwärmt und nochmals 1 min gehalten.

Die flüssigen Produkte wurden auf 20 °C abgekühlt und über 30 min bzw. 2 h gesammelt.

4.3.2.1 Reaktivierung der verwendeten Katalysatoren

Nach der katalytischen Messung wurde der Katalysator drei mal mit jeweils 4 ml Ethanol und anschließend drei mal mit jeweils 4 ml Methanol gewaschen, um anhaftende Reaktionsverunreinigungen zu entfernen. Zur Entfernung von Kohlenstoffablagerungen aus dem vorherigen Experiment wurde der Katalysator in Luft für 10 h bei 400 °C kalziniert. Anschließend wurde der Katalysator, wie oben beschrieben wieder mit Glaskugeln vermischt und im kontinuierlichen Wasserstoffstrom vorbehandelt.

4.3.2.2 GC-Analytik

Die Identifikation und Quantifizierung der flüssigen Produkte erfolgte an einem GC/MS-FID (Shimadzu GC-MS/FID-QP2010 Ultra Ei; Säule: Sulpeco[™] 5, 30 m x

4.3 Reaktionsdurchführung

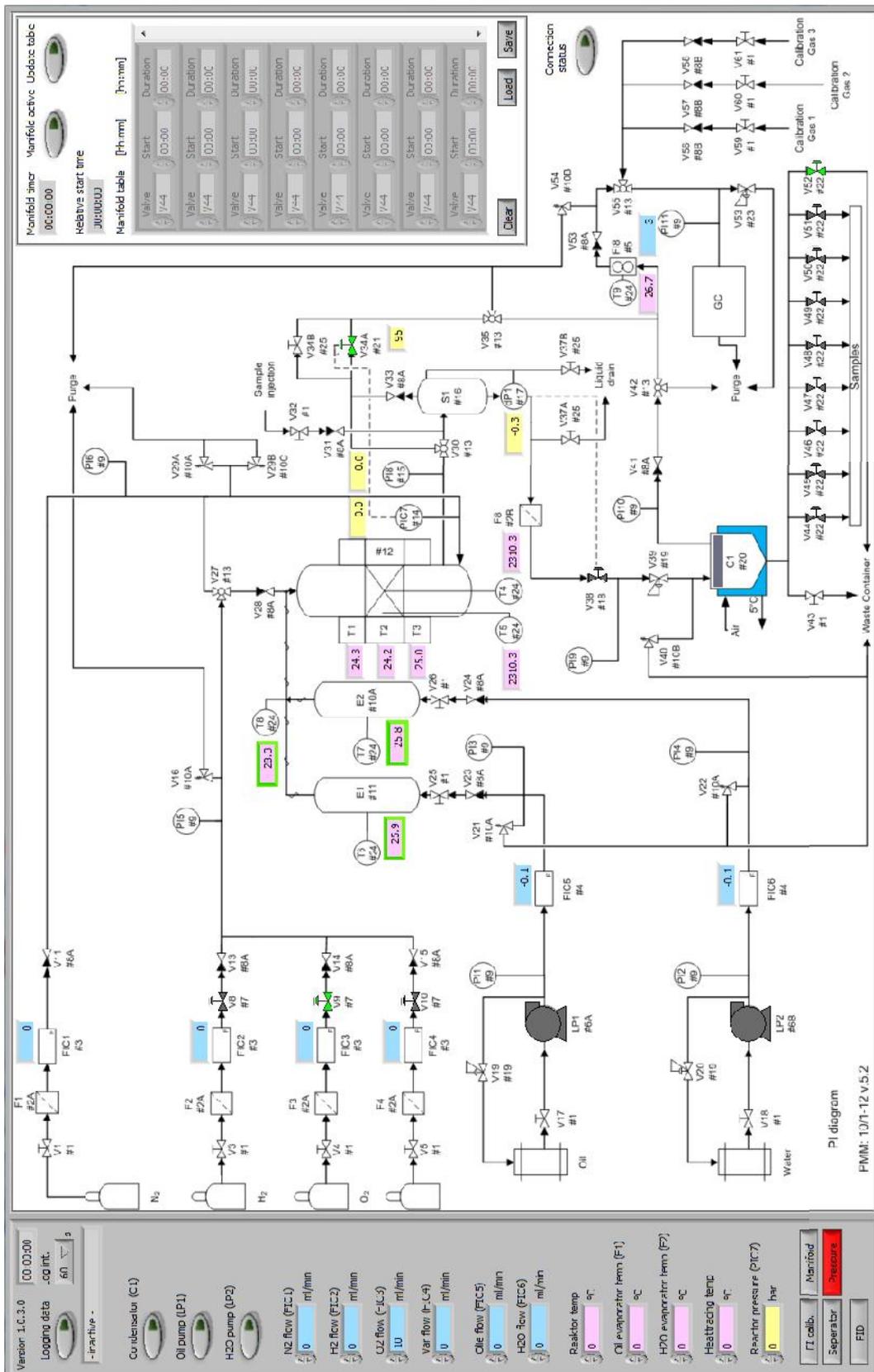


Abb. 4.4: Steuerungseinheit der Anlage mittels Labview (entnommen aus [107]).

4.3 Reaktionsdurchführung

0,32 mm x 0,5 μ m). Dabei wurde Helium als Trägergas verwendet. Zu Beginn der Messung wurde die Temperatur 3 min bei 40 °C gehalten und anschließend mit einer Rampe von 5 K/min auf 100 °C erhitzt. Nachfolgend wurde mit 1 K/min auf 115 °C, mit 5 K/min auf 150 °C und zum Schluss mit 20 K/min auf 250 °C erwärmt und 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Gasfluss betrug 171,4 ml/min bei einem Gasdruck von 60 kPa. Bei der Messung wurde Split-Injektion mit einem Split von 90 gewählt.

5 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

Dieses Kapitel beschreibt die Ergebnisse der katalytischen Hydrodesoxygenierung von Guaiacol an verschiedenen Pt-, Pd- und Cu/Ru-Katalysatoren im Hochdruckautoklaven. Weiterhin werden die Trägermaterialien und Präparationsmethode an ausgewählten Systemen variiert. Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.1 in der Literatur beschriebenen Untersuchungen werden in dieser Arbeit deutlich niedrigere Temperaturen (180 °C) und damit mildere Bedingungen verwendet. Die hergestellten Katalysatoren werden mit N₂-Physisorption, NH₃-TPD, XRD, TEM, und EXAFS charakterisiert und die Reaktionspfade diskutiert. Neben einem Katalysatorscreening der mittels IWI hergestellten Katalysatoren werden ausgewählte Systeme durch Variation der Reaktionszeit, des Wasserstoffdruckes und der Temperatur eingehender untersucht. Der Einfluss bei kontinuierlicher Fahrweise oder durch das Lösungsmittel werden in späteren Kapiteln (Kapitel 8, 9) dargelegt. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die katalytische Umsetzung wird in Kapitel 9 besprochen. Für drei ausgewählte Platinkatalysatoren konnte die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol zusätzlich in einem kontinuierlichen Festbettreaktor (an der DTU in Dänemark) untersucht werden (siehe hierzu Kapitel 8).

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

In Tabelle 5.1 sind die verwendeten Trägermaterialien und ihre strukturellen Eigenschaften aufgeführt. Mittels Röntgendiffraktometrie, N₂-Physisorption und NH₃-TPD konn-

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

ten Erkenntnisse über die Struktur, die spezifische Oberfläche sowie der Acidität die Trägermaterialien erhalten werden. Daraus ist erkennbar, dass die Acidität einfacher Oxide wie SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 und TiO_2 schwächer ist als für Al_2O_3 und diverse Zeolithe.

Tabelle 5.1: Charakteristische Eigenschaften wie spezifische Oberfläche und Acidität sowie Informationen über die Struktur und Zusammensetzung der verwendeten Trägermaterialien

Trägermaterial	Firma	Strukturelle Eigenschaften/ Zusammensetzung	S_{BET} [m^2/g]	Acidität [$\mu\text{mol}/\text{g}$]	
				schwach	stark
SiO_2	Merck	amorph	197	4	-
Al_2O_3	Carl Roth	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	178	232	187
TiO_2	Sigma-Aldrich	haupts. Anatas	11	13	-
P25 (TiO_2)	Evonik	Anatas und Rutil	56	147	290
CeO_2	Auer	kubisch	40	116	94
$\text{ZrO}_{2\text{mono.}}$	ABCR	monoklin	6	4	-
$\text{ZrO}_{2\text{tet.}}$	-	tetragonal und monoklin	65	67	89
Siral 5	Sasol	Boehmite (Al_2O_3 : SiO_2 = 95:5)	331	236	165
Siral 20	Sasol	Boehmite (Al_2O_3 : SiO_2 = 80:20)	367	504	-
Siral 40	Sasol	Boehmite (Al_2O_3 : SiO_2 = 60:40)	464	491	-
Siral 70	Sasol	Boehmite (Al_2O_3 : SiO_2 = 30:70)	423	379	76
H-MFI 27	Clariant	Modul 27	351	1089	303
H-MFI 55	Clariant	Modul 40	374	700	741
H-MFI 90	Clariant	Modul 85,7	426	352	299
H-MFI 240	Clariant	Modul 252	362	174	85

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

Durch Verwendung dieser Trägermaterialien wurden mit einer Reihe von präparativen Methoden (vgl. Kapitel 4.2) verschiedene Edelmetallkatalysatoren hergestellt.

5.1.1 Geträgerte Platinkatalysatoren

Die für die Hydrodesoxygenierung verwendeten Platinkatalysatoren deren Edelmetallgehalt, spezifische Oberfläche, Acidität und Partikelgröße sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Dabei ist ersichtlich, dass die charakteristischen Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Acidität und Partikelgröße) sowohl durch die Wahl des Trägermaterials als auch durch die Präparationsmethode beeinflusst werden.

Die Metallbeladung der Katalysatoren wurde mit ICP-OES bestimmt (Tab 5.2). Die gemessenen Werte sind etwas niedriger als die theoretisch berechneten Werte. Dies könnte an der geringen Pt-Beladung, aber vor allem bei den SiO₂-haltigen Proben an einem unzureichenden Aufschluss liegen.

Tabelle 5.2: Präparierte und verwendete Platinkatalysatoren und ihre charakteristischen Eigenschaften

Katalysator	Pt-Beladung [%]		Methode	S _{BET} [m ² /g]	Acidität [μmol/g]		Partikelgröße [nm]	Dispersion ^b
	Theorie	ICP			schwach	stark		
Pt/SiO ₂	1	0,8	IWI	185	13	-	1,3	0,85
W Pt/SiO ₂	1	0,6	W	187	13	-	-	-
FSP Pt/SiO ₂	1	0,6	FSP	194	165	-	3,3 ^a	0,32
FSP Pt/SiO ₂ koll.	1	0,9	FSP	109	49	-	3,3 ^a	0,32
SG Pt/SiO ₂	1	0,7	SG	410	4	-	15,0 ^a	0,07
Pt/Al ₂ O ₃	1	0,9	IWI	166	509	31	0,8	1,30
W Pt/Al ₂ O ₃	1	1,0	W	171	460	-	-	-
FSP Pt/Al ₂ O ₃	1	0,9	FSP	175	446	58	-	-

a = Partikelgröße abgeschätzt aus der Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen (Scherrer Gleichung), *b* = Dispersion berechnet aus der Partikelgröße (siehe [108])

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

Tabelle 5.2 – Fortsetzung

Katalysator	Pt-Beladung [%]		Methode	S _{BET} [m ² /g]	Acidität [μmol/g]		Partikelgröße [nm]	Dispersion ^b
	Theorie	ICP			schwach	stark		
SG Pt/Al ₂ O ₃	1	0,8	SG	324	241	486	2,8 ^a	0,37
F Pt/Al ₂ O ₃	1	0,7	F	182	183	317	-	-
Pt/TiO ₂	1	0,8	IWI	8	36	-	-	-
Pt/P25	1	0,8	IWI	53	201	107	-	-
FSP Pt/TiO ₂	1	0,8	FSP	82	348	138	-	-
Pt/CeO ₂	1	1,0	IWI	45	98	-	-	-
Pt/ZrO ₂ mono.	1	0,8	IWI	6	13	4	-	-
Pt/ZrO ₂ tet.	1	0,4	IWI	50	85	129	-	-
Pt/Siral 5	1	0,9	IWI	320	4	664	-	-
Pt/Siral 20	1	0,9	IWI	366	299	415	-	-
Pt/Siral 40	1	0,9	IWI	461	830	-	-	-
Pt/Siral 70	1	0,9	IWI	432	616	-	-	-
Pt/H-MFI 27	1	0,7	IWI	349	1120	825	-	-
Pt/H-MFI 55	1	0,7	IWI	366	852	616	-	-
Pt/H-MFI 90	1	0,9	IWI	414	357	268	1,0	1,00
Pt/H-MFI 240	1	0,6	IWI	359	112	40	-	-

a = Partikelgröße abgeschätzt aus der Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen (Scherrer Gleichung), *b* = Dispersion berechnet aus der Partikelgröße (siehe [108])

Aufgrund der kleinen Pt-Partikelgröße wurde bei den imprägnierten SiO₂-geträgerten Pt-Katalysatoren keine Pt-Reflexe gefunden. Hingegen waren für die mittels SG und FSP hergestellten Katalysatoren deutliche Reflexe sichtbar. Die Partikelgrößen sind mit der Scherrer Gleichung abgeschätzt etwa 3 nm bzw. 15 nm für den FSP SiO₂- und SG SiO₂-geträgerten Katalysator groß.

Ausgewählte Katalysatoren (Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/H-MFI 90, Pt/H-MFI 55, FSP Pt/SiO₂) wurden zusätzlich mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

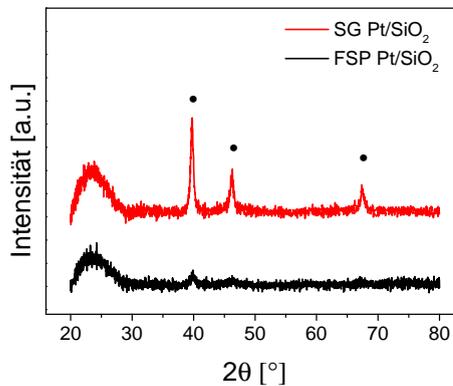


Abb. 5.1: Röntgendiffraktogramme von zwei selektierten SiO₂-geträgerten Pt-Katalysatoren. Die Röntgenreflexe von Platin sind in den Diffraktogrammen mit • gekennzeichnet.

untersucht (Abb. 5.2). Aus den erhaltenen Aufnahmen wurden die durchschnittliche Partikelgröße sowie die Partikelgrößenverteilung des Platins ermittelt werden (Abb. 5.3). Für 1% Pt/SiO₂ wurde neben dem kalzinierten Katalysator auch seine reduzierte Form untersucht. Die Unterschiede im mittleren Partikeldurchmesser für die kalzinierte (1,3 nm) und die reduzierte (1,6 nm) Probe liegen innerhalb der Standardabweichung und sind vernachlässigbar. Aus diesem Grund wurde bei den weiteren Pt-Katalysatoren nur die kalzinierte Spezies untersucht. Insgesamt konnten für den SiO₂-geträgerten Katalysator fein verteilte Partikel mit einem Durchmesser von 0,5 - 3 nm beobachtet werden. Der FSP-SiO₂-geträgerte Katalysator weist analog zu den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie einen etwas größeren Partikeldurchmesser von $3,6 \pm 1,5$ nm auf und stimmt mit dem über die Scherrer-Gleichung abgeschätzten Wert überein. Die Probe weist eine relativ breite Verteilung der Partikel 0,8 - 15,1 nm auf.

Der Al₂O₃-geträgerte Katalysator zeigt einen kleineren mittleren Partikeldurchmesser von $0,8 \pm 0,2$ nm mit einer sehr schmalen Partikelgrößenverteilung von 0,4 - 1,4 nm. Für Pt/H-MFI 90 hingegen konnte eine durchschnittliche Partikelgröße von $1,0 \pm 0,4$ nm ermittelt werden. Die Probe weist sehr kleine Partikel auf, welche im Bereich zwischen 0,2 und 3,0 nm liegen. Während der Al₂O₃-geträgerte Katalysator eine hohe Dispersion aufweist, sind am H-MFI 90-geträgerten System die Pt-Partikel hauptsächlich an der Korngrenze des Trägermaterials angeordnet. Das Pt konnte offensichtlich nicht in die mikroporöse Struktur des Trägermaterials eindringen. Obwohl 1% Pt/H-MFI 55 über das gleiche Präparationsverfahren wie der H-MFI 90-geträgerte Katalysator synthetisiert wur-

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

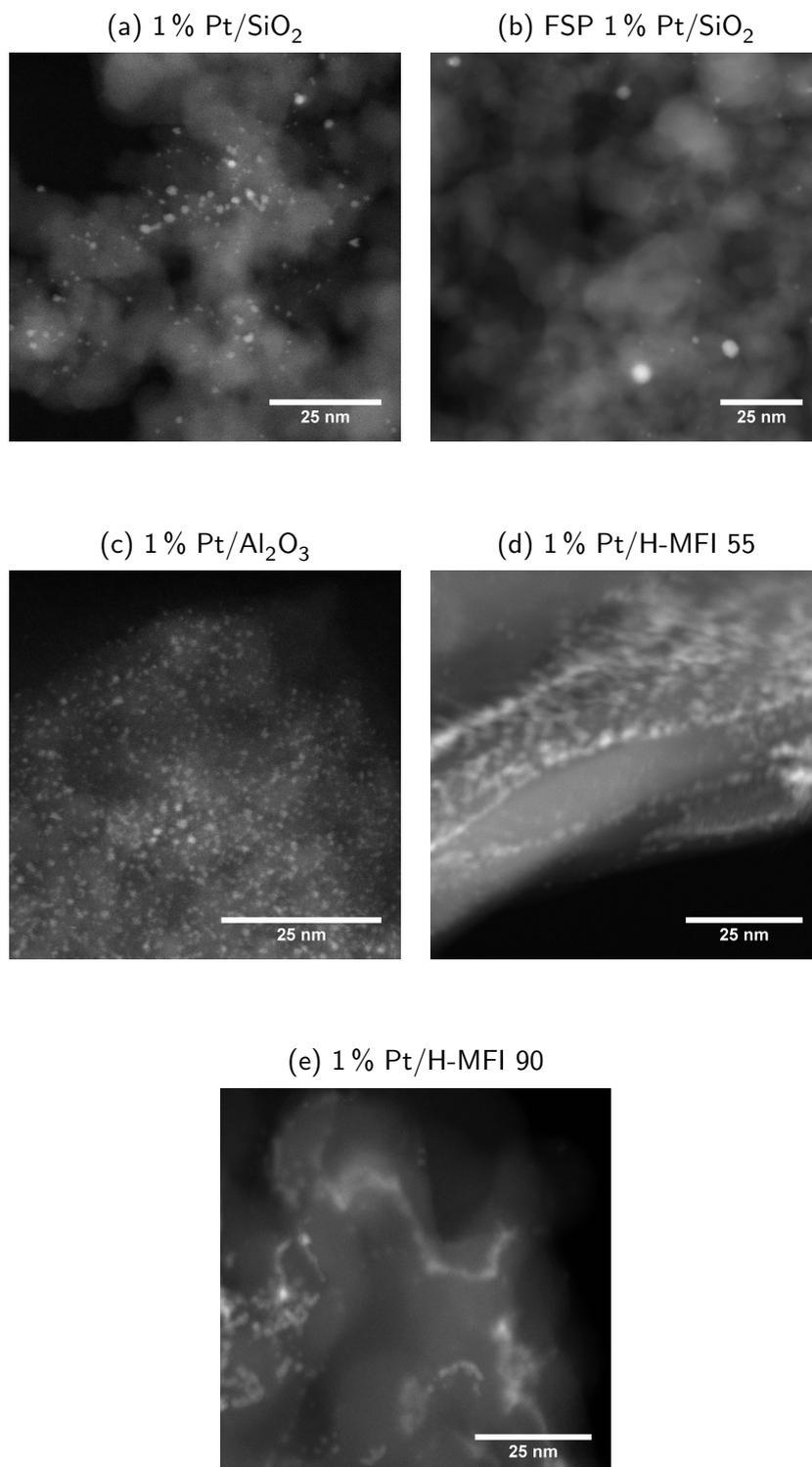


Abb. 5.2: STEM-Aufnahmen von a) 1 % Pt/SiO₂, b) 1 % Pt/FSP-SiO₂, c) 1 % Pt/Al₂O₃, d) 1 % Pt/H-MFI 55 und e) 1 % Pt/H-MFI 90.

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

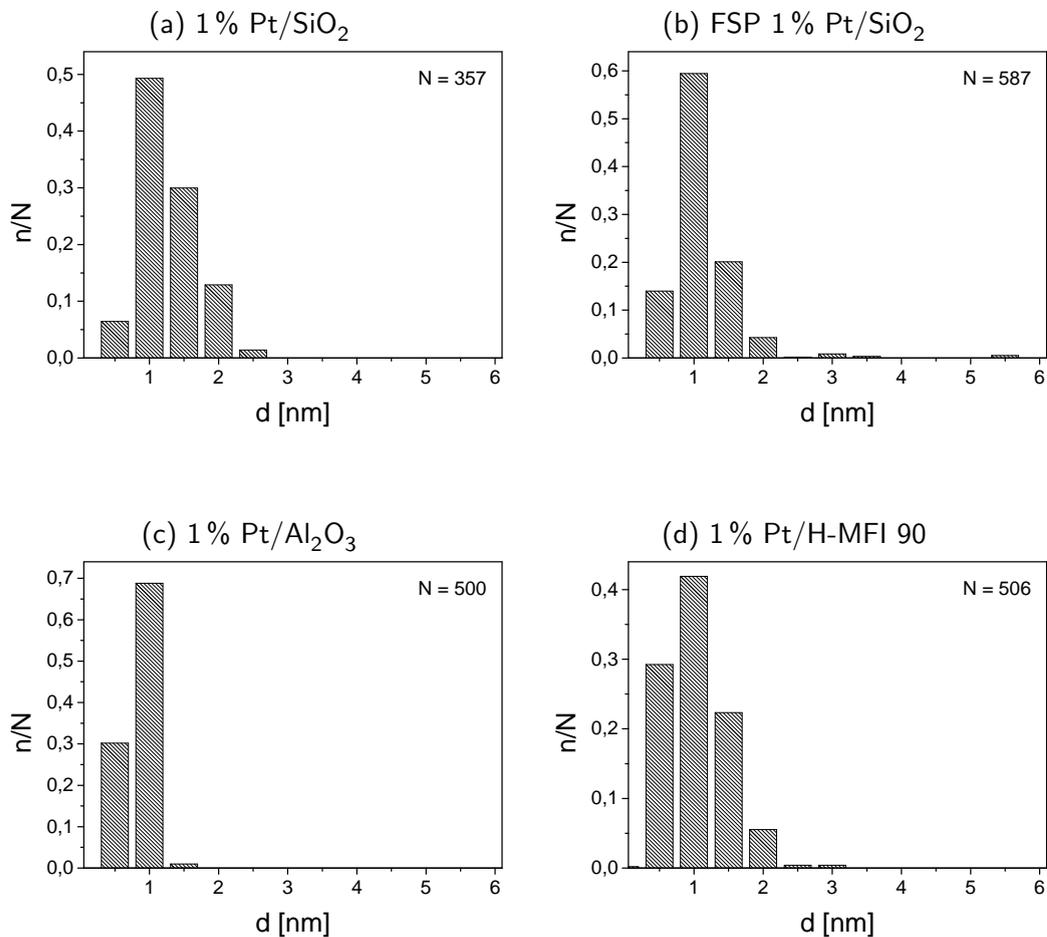


Abb. 5.3: Partikelgrößenverteilung von a) 1% Pt/SiO₂, b) 1% Pt/FSP-SiO₂, c) 1% Pt/Al₂O₃ und d) 1% Pt/H-MFI 90.

de, konnte eine breite Partikelgröße und teilweise eine geringe Pt-Dispersion beobachtet werden. Die Inhomogenität der Probe machte es unmöglich eine Partikelgrößenverteilung zu bestimmen. Zusätzlich wurden inhomogen verteilte Verunreinigungen von Eisen, Calcium und Kalium durch EDX identifiziert (Abb. 5.2d).

Konventionelle H₂-TPR war, vermutlich aufgrund der geringen Pt-Beladung von 1%, keine geeignete Methode, um die Reduktion von Pt zu untersuchen. Daher wurde an ausgewählten Katalysatoren (Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/H-MFI 90) in-situ TPR XANES Messungen durchgeführt. In Abb. 5.4a sind die XANES Spektren von Pt/SiO₂ an der Pt-L₃ Kante während der in-situ TPR als Funktion der Temperatur dargestellt. Die abnehmende Whiteline bei 11563 eV zeigt die Reduktion des Platins in Abhängigkeit von

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

der Temperatur an. Aus der Analyse der Linearkombination von Pt/SiO₂ ergab sich das Verhältnis aus metallischem und oxidiertem Pt (Abb. 5.4b). Die in-situ-TPR-Messung zeigt, dass die Reduktion teilweise bereits bei Raumtemperatur vonstatten geht und bei 200 °C vollständig abgeschlossen ist.

Die EXAFS-Daten des kalzinierten, reduzierten (frisch nach TPR oder Pellet nach einer Vorreduktion) und gebrauchten (nach der Reaktion) Pt/SiO₂ wurden in Abbildung A.6 dargestellt. Die erhaltenen Strukturparameter sind zusätzlich in Tabelle B.5 aufgeführt. An Pt/SiO₂_{kalz.} wurde für Pt eine ähnliche chemische Umgebung wie für PtO₂ gefunden. Die erhaltenen Daten legen die Vermutung nahe, dass Pt in Form von kleinen Clustern auf der SiO₂-Oberfläche fein verteilt vorliegt. Dies steht in Einklang mit den TEM-Daten und wird durch das in-situ Experiment unterstützt. Die reduzierte Probe weist eine ähnliche chemische Umgebung wie metallisches Pt auf. Die niedrige Koordinationszahl legt die Vermutung nahe, dass relativ kleine Pt-Partikel in der Probe vorliegen. Nach dem Modell von Puig-Molina [109] konnte eine Partikelgröße von 3 nm abgeschätzt werden. Dieses Ergebnis passt gut zu den Resultaten der Elektronenmikroskopie in denen für die reduzierte Probe eine Verteilung zwischen 0,5 und 3 nm sowie einem mittleren Durchmesser von 1,6 nm ermittelt wurde. Für den SG-SiO₂-geträgerten Katalysator konnte für die kalzinierte und die reduzierte Probe in Übereinstimmung mit den XRD-Daten große Pt-Partikel mit jeweils 12 Nachbarn beobachtet werden (s. Abb. A.7 und Tab. B.5).

In Abbildung 5.4c ist die in-situ XANES-Messung von Pt/Al₂O₃_{kalz.} als Funktion der Temperatur gezeigt. Ähnlich wie beim SiO₂-geträgerten Katalysator wurde die Probe mit zunehmender Temperatur reduziert (siehe hierzu auch Abb. 5.4b). Aus der in-situ Messung wird ersichtlich, dass bei Pt/Al₂O₃ die Reduktion des Platins bei ca. 100 °C beginnt und bei einer Temperatur von 320 °C komplett reduziert vorliegt. Die EXAFS-Untersuchungen der kalzinierten Probe ergaben für das Pt eine ähnliche Struktur wie für PtO₂ (6 O-Nachbarn im Abstand von 2,02 Å). Allerdings ist in den experimentellen Daten, aufgrund diverser Fehlorderungen in der Struktur, nur die erste Koordinationssphäre zu erkennen. Die Whiteline Intensität der reduzierten Probe (ex-situ) zeigt, dass die Reduktion zu metallischem Pt, bei einer Vorreduktion von 300 °C nur teilweise erzielt wurde oder die Partikel so klein sind, dass sie wieder reoxidiert wurden. Das Fourier-transformierte Spektrum weist nur einen Peak auf, welcher der Pt-O-Rückstreuung zu-

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

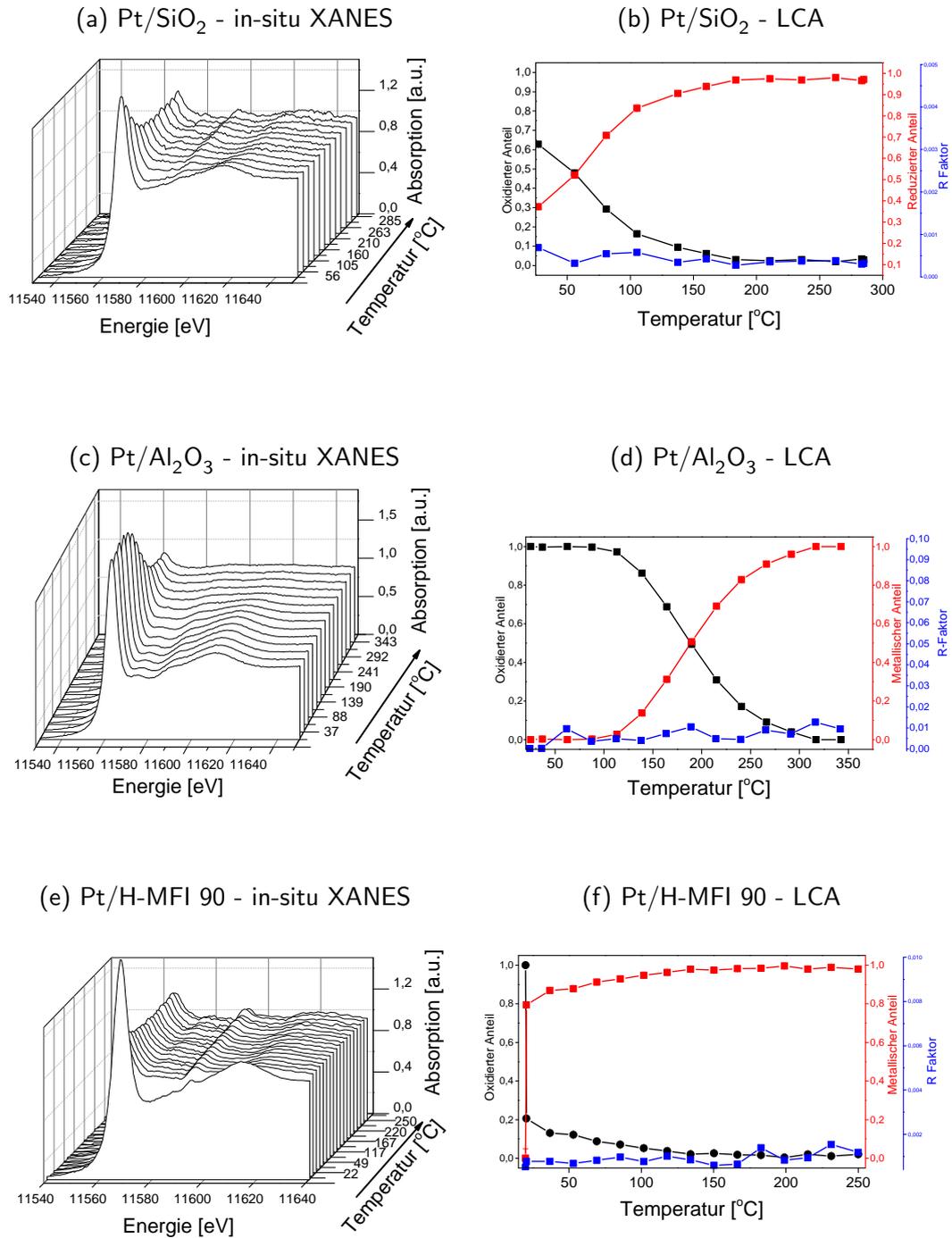


Abb. 5.4: XANES Spektren von a) 1% Pt/SiO₂_{kalz.}, c) 1% Pt/Al₂O₃_{kalz.} und e) 1% Pt/H-MFI 90_{kalz.} an der Pt L₃-Kante als Funktion der Temperatur während der Aktivierung in 5% H₂/He und Ergebnisse der Linearkombinationsanalyse mit Quantifizierung der metallischen und oxidischen Pt-Anteile als Funktion der Temperatur von b) 1% Pt/SiO₂_{kalz.}, d) 1% Pt/Al₂O₃_{kalz.} und f) 1% Pt/H-MFI 90_{kalz.} (Bedingungen: ~ 3 mg Katalysator, 50 ml/min, 5% H₂ in He).

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

geschrieben wird. Eine Pt-Rückstreuung wurde nicht beobachtet, hingegen zeigt die Linearkombinationsanalyse des XANES-Teils, dass ca. 58 % als metallisches Pt vorlag (Abb. A.8). Die kombinierte XANES und EXAFS Analyse (Tab. B.5) zeigt, dass die metallische Pt-Phase aus sehr kleinen Clustern besteht. Aufgrund der niedrigen Koordinationszahl und der hohen Fehlordnung ist der metallische Pt-Anteil im Fourier-transformierten Spektrum nicht sichtbar (s. Abb. 9.6).

Die in-situ XANES-Messung in Abbildung 5.4e stellt den Reduktionsverlauf von 1 % Pt/H-MFI 90 als Funktion der Temperatur dar. Die abnehmende Intensität an der Absorptionskante offenbart eine vollständige Reduktion bei Raumtemperatur. Durch eine Linearkombinationsanalyse konnte auch hier das Verhältnis zwischen oxidiertem und reduziertem Probe als Funktion der Temperatur aufgezeigt werden (Abb. 5.4e). Die frischen Proben des SiO₂- und des H-MFI 90-geträgerten Katalysators weisen ähnliche Ergebnisse auf. Auch hier wird davon ausgegangen, dass die Pt-Cluster klein verteilt auf der Oberfläche vorliegen. Dies steht in Einklang mit den STEM-Aufnahmen sowie den Daten der Röntgendiffraktometrie.

5.1.2 Geträgerte Palladiumkatalysatoren

Neben Pt-Katalysatoren wurden weiterhin verschiedene Palladiumkatalysatoren mit 1 %-iger Beladung hergestellt. Hierfür wurde teilweise neben der Trockenimprägnierung auch die Flammensprühpyrolyse und die Nassimprägnierung verwendet. Die Wahl der Präparationsmethode sowie die charakteristischen Eigenschaften sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Ebenso wie für die Pt-Katalysatoren sind auch hier die charakteristischen Eigenschaften der Katalysatoren, wie die spezifische Oberfläche, Acidität und Partikelgröße, vom Trägermaterial und von der Herstellungsmethode abhängig (Tab. 5.3). Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass durch die Nassimprägnierung und im speziellen die Flammensprühpyrolyse die Homogenität der Katalysatoren sowie die Verteilung der Pd-Partikel erhöht wird. Während mittels Scherrer Gleichung aus den Daten der Röntgendiffraktogrammen von Pd/TiO₂ und Pd/P25 eine PdO-Partikelgröße von 6 bzw. 8,3 nm bestimmt werden kann treten für den FSP-TiO₂-geträgerten Pd-Katalysator keine Palladium-Reflexe auf (s. Abb. A.1b). Die tatsächliche Pd-Beladung wurde mittels

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

ICP-OES überprüft (Tab 5.3) und stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den theoretischen Werten überein.

Tabelle 5.3: Übersicht aller Palladiumkatalysatoren und ihre charakteristischen Eigenschaften

Katalysator	Pd-Beladung [%]		Methode	S _{BET} [m ² /g]	Acidität [μmol/g]		Partikelgröße [nm]	Dispersion ^d
	Theorie	ICP			schwach	stark		
Pd/SiO ₂	1	0,9	IWI	169	9	9	7,2	0,15
Pd/Al ₂ O ₃	1	0,9	IWI	158	509	31	<i>-^b</i>	-
Pd/Al ₂ O ₃	1	0,9	W	173	263	232	<i>-^b</i>	-
Pd/Al ₂ O ₃	1	0,8	FSP	191	299	254	<i>-^b</i>	-
Pd/TiO ₂	1	0,9	IWI	14	36	-	6,0 ^a	0,19
Pd/P25	1	1,0	IWI	55	201	4	8,3 ^a	0,13
Pd/FSP-TiO ₂	1	0,9	FSP	102	375	294	<i>-^b</i>	-
Pd/CeO ₂	1	0,9	IWI	43	40	-	<i>-^b</i>	-
Pd/ZrO ₂ tet.	1	1,0	IWI	51	156	22	<i>-^b</i>	-
Pd/Siral 5	1	0,9	IWI	306	388	67	8,0 ^a	0,14
Pd/Siral 20	1	0,9	IWI	361	620	58	9,7 ^a	0,11
Pd/Siral 40	1	0,9	IWI	458	928	54	6,1 ^a	0,18
Pd/Siral 70	1	0,9	IWI	436	455	143	6,9 ^a	0,18
Pd/H-MFI 27	1	0,9	IWI	399	1231	709	<i>-^c</i>	-
Pd/H-MFI 55	1	0,9	IWI	408	808	727	<i>-^c</i>	-
Pd/H-MFI 90	1	1,0	IWI	432	433	241	<i>-^c</i>	-
Pd/H-MFI 240	1	0,9	IWI	400	178	62	<i>-^c</i>	-

a = Partikelgröße abgeschätzt aus der Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen (Scherrer Gleichung; Reflex bei $2\theta = 33,9^\circ$), *b* = keine PdO-Reflexe sichtbar, *c* = PdO-Reflexe sichtbar, aber aus den Daten nicht bestimmbar, *d* = Dispersion berechnet aus der Partikelgröße (siehe [108])

5.1.3 Geträgerte Kupfer-Ruthenium-Katalysatoren

Schließlich wurden verschiedene Cu/Ru-Katalysatoren präpariert und charakterisiert (Tabellen 5.4 und 5.5). In vergleichbaren Systemen kann festgestellt werden, dass bei Verwendung der gleichen Präparationsmethode (IWI) die spezifische Oberfläche mit zunehmender Metallbeladung abnimmt (siehe hierzu Tab. 5.4). In den Röntgendiffraktogrammen sind verschiedene Reflexe von metallischem Kupfer ($2\theta = 43,3^\circ, 50,5^\circ, 74,1^\circ$), von Kupferoxid (Tenorit; $2\theta = 35,7^\circ, 38,8^\circ$) sowie von metallischem Ruthenium ($2\theta = 38,5^\circ, 42,2^\circ, 44,0^\circ, 58,3^\circ, 69,3^\circ$) erkennbar (Abb. A.3). Die über die Scherrer-Gleichung abgeleiteten Partikelgrößen (Tab 5.4) zeigen allgemein, dass für die monometallischen Katalysatoren bei einer höheren Metallbeladung eine größere Partikelgröße ermittelt wird.

Tabelle 5.4: Übersicht über SiO₂-geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren und ihre charakteristischen Eigenschaften (Katalysatoren wurden von Joachim Reimer hergestellt [110])

Katalysator	Cu/Ru-Beladung [%]		Methode	S ^{BET} [m ² /g]	Acidität [μmol/g]		Partikelgröße ^a [nm]		
	Cu	Ru			schwach	stark	Cu	CuO	Ru
Cu/SiO ₂	1	-	IWI	180	9	4	39	-	-
	5	-	IWI	177	31	22	37	9	-
	10	-	IWI	167	22	18	48	5	-
Cu/Ru/SiO ₂ (3:1)	1,9	1	IWI	177	103	54	-	16	13
	9,4	5	IWI	156	80	80	13	-	11
Cu/Ru/SiO ₂ (3:2)	0,9	1	IWI	183	45	27	14	-	12
	4,7	5	IWI	172	165	45	-	12	9
Ru/SiO ₂	-	1	IWI	183	4	13	-	-	12
	-	5	IWI	179	9	13	-	-	26

^a = Partikelgröße abgeschätzt aus der Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen (Scherrer Gleichung)

5.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

Tabelle 5.5: Übersicht über H-MFI-geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren und ihre charakteristischen Eigenschaften. In dieser Tabelle sind ausschließlich Katalysatoren aufgeführt, die über die Trockenimprägnierung hergestellt wurden

Katalysator	Cu/Ru-Beladung [%]		S _{BET} [m ² /g]	Acidität [μmol/g]		Partikelgröße ^a [nm]		
	Cu	Ru		schwach	stark	Cu	CuO	Ru
Cu/H-MFI 55	10	-	309	607	834	75	-	-
Cu/Ru/H-MFI 55	10	1	307	558	1441	45	10	-
	9,4	5	303	495	1543	16	13	8
Ru/H-MFI 55	-	1		607	616	-	-	7
Cu/H-MFI 90	10	-	370	419	477	49	-	-
Cu/Ru/H-MFI 90	10	1	356	584	437	15	-	-
	9,4	5	345	125	852	- ^b	7	33
Ru/H-MFI 90	-	1	424	330	415	-	-	6

a = Partikelgröße abgeschätzt aus der Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen (Scherrer Gleichung), große Fehlerwahrscheinlichkeit aufgrund von Überlagerungen mit den Signalen des Trägermaterials,

b = Reflexe sichtbar, aber aus den Daten nicht bestimmbar

Die Ergebnisse der ICP-Analyse sind in Tab. B.3 wiedergegeben. Während der Kupferanteil relativ gut bestimmt werden konnte, wiesen die Ru-Gehalte große Differenzen zwischen den theoretischen und den gemessenen Werten auf. Allerdings war es nicht möglich die Proben komplett aufzuschließen. Vielmehr konnten ungelöste Rückstände der Proben beobachtet werden.

Mit der temperaturprogrammierten H₂-Reduktion konnte die Reduktion des Rutheniums sowie des Kupfers verfolgt und der Wasserstoffverbrauch dokumentiert werden (Tab. B.4, Abb. A.4). Es ist erkennbar, dass Ruthenium im Vergleich zu Kupfer bei niedrigeren Temperaturen reduziert wird. Des Weiteren verlagerte sich in Anwesenheit von Ruthenium die Reduktionstemperatur des Kupfers zu niedrigeren Temperaturen.

5.2 Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Umsetzung von Guaiacol

Zusätzlich wurden am Cu/Ru-Katalysator mit dem Stoffmengenverhältnis von 3:1 und einer Rutheniumbeladung von 5 % STEM Messungen durchgeführt [110] und mittels EDX untersucht. Neben Cu- und Ru-reichen Partikeln konnten auch Partikel mit einer Mischung aus Cu und Ru ermittelt werden. Die meisten Partikel der Probe weisen eine Grösse zwischen 3,5 und 4 nm auf. Allerdings wurden auch größere Partikel über 30 nm enthalten. Über eine EXAFS-Analyse an der Kupfer-Kante konnte gezeigt werden, dass analog zu den XRD Daten Ruthenium in seiner metallischen Form und Kupfer nach Exponierung an Luft als CuO sowie Cu₂O vorliegt [110].

5.2 Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Umsetzung von Guaiacol

In Tabelle B.7 ist die katalytische Umsetzung der reinen Trägermaterialien von aufgeführt. Der höchste Guaiacol Umsatz wurde mit SiO₂ erreicht und betrug 16 %. Die Blindaktivität (massenbezogene Reaktionsrate) der Trägermaterialien nimmt nach folgender Reihenfolge ab:

SiO₂ (16 %) > Sirale (9-13 %) ≈ ZrO_{2tet.} (11 %) > Al₂O₃ (8 %) > ZrO_{2mono.} (6 %) ≈ CeO₂ (5-4 %) ≈ H-MFI (6-1 %) ≈ P25 (4 %) > TiO₂ (0 %).

Außer für H-MFI 27 und H-MFI 55, die geringe Mengen an Cyclohexan (jeweils 1 %) bildeten, wurden bei 180 °C keine desoxygenierten Produkte gebildet.

Nachdem reine Zeolithe für die Hydrodesoxygenierung von Bio-Ölen in der Literatur verwendet wurden [29, 31, 33], wurden höhere Umsätze von Guaiacol zu desoxygenierten Produkten wie Cyclohexan, Benzol, usw. erwartet. Vermutlich ist die Temperatur von 180 °C zu niedrig um vergleichbare Umsätze zu erreichen.

5.3 Katalysatorscreening

Unter Standardreaktionsbedingungen von 2 mmol GUA, 1 mmol n-Decan, 10 ml Hexadecan, 180 °C, 50 bar H₂ und einer Reaktionszeit von 5 h wurde die Fähigkeit der über

5.3 Katalysatorscreening

IWI hergestellten Katalysatoren auf die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol untersucht. Hierzu wurden standardmäßig 50 mg Katalysator verwendet.

5.3.1 Platinkatalysatoren

Da die für das Screening verwendeten Katalysatoren alle die gleiche Pt-Beladung von 1 wt.-% besitzen, kann der Einfluss des Trägermaterials untersucht werden. Um die verschiedenen Katalysatoren übersichtlich darzustellen und besser vergleichen zu können, werden sie im Folgenden in 2 Gruppen unterteilt: konventionelle Oxidkatalysatoren und Silicium-Aluminium-Mischoxide, wie Sirale und Zeolithe.

5.3.1.1 Platin geträgert auf verschiedenen konventionellen Oxiden

Die Ergebnisse der Hydrodesoxygenierung (Abbildung 5.5, Tabelle B.8) zeigen deutlich, dass die Umsetzung von GUA sowie die gebildeten Reaktionsprodukte stark vom Trägermaterial sowie der Vorbehandlung der Katalysatoren abhängig ist. Mittels reduzierten Katalysatoren konnte eine höhere Umsetzung von GUA sowie eine größere Cyclohexanausbeute als mit den kalzinierten Proben erreicht werden. Nur im Falle des IWI-SiO₂-geträgerten Katalysators konnte für die kalzinierte Probe eine größere Ausbeute an Cyclohexan (12 %) als mit der reduzierten Probe (8 %) erhalten werden.

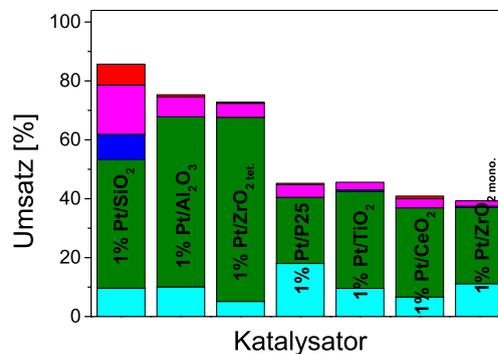
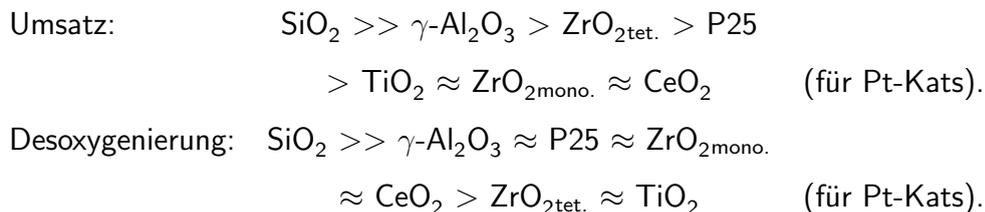


Abb. 5.5: Screening verschiedener reduzierter Pt-Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen (mit $Y_{\text{Methoxycyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Methoxycyclohexan}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexan}}$ (●) und $Y_{\text{Nebenprodukte}}$ (●); Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator).

5.3 Katalysatorscreening

Die ex-situ EXAFS-Untersuchungen an Pt/Al₂O₃ zeigen, dass die mit Wasserstoff vorbehandelten Katalysatoren in einem oxidierten Zustand in den Reaktor eingebracht werden (Abb. 9.6). Des Weiteren liegt sowohl der reduzierte als auch der kalzinierte IWI-SiO₂-geträgerte Katalysator laut der in-situ XANES-Ergebnisse unter Reaktionsbedingungen nahezu vollständig reduziert vor. Dennoch ist die Umsetzung der "reduzierten Katalysatoren" höher als die der nicht vorbehandelten Proben. Vermutlich ist die Reduktion der vorher mit Wasserstoff behandelten Proben in der Reaktionsmischung einfacher im Vergleich zu den kalzinierten. Darüber hinaus zeigen die in-situ Studien in Abhängigkeit vom Trägermaterial unterschiedliche Reduktionstemperaturen.

Für die Pt-Katalysatoren, die über die Trockenimprägnierung hergestellt wurden, erhalten wir in Bezug auf die Katalysatormasse folgende Reihenfolge der Reaktivität (Tab. B.8):



Dies deckt sich mit Ausnahme von CeO₂ mit der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren.

Weiterhin ist die Acidität der Katalysatoren für die Hydrodesoxygenierung von Bedeutung. Eine minimale Säurestärke von > 134 μmol/g scheint für diesen Reaktionstyp von Vorteil zu sein, während ein zu hoher Säuregehalt (> 892 μmol/g) zu einer verstärkten Koksbildung und anschließen zur Deaktivierung des Katalysators führt [30, 111].

Obwohl Pt/Al₂O₃ mehr saure Zentren als Pt/IWI-SiO₂ enthält, weist der IWI-SiO₂-geträgerte Katalysator eine höhere Aktivität auf. Neben dem unterschiedlichen Reduktionsverhalten der Pt-Partikel, werden phenolische Verbindungen über Adsorption an Al₂O₃ fest gebunden. Foster *et al.* [111] und Popov *et al.* [112] argumentieren, dass durch diese Bindung basische Zentren auf der Katalysatoroberfläche entstehen, welche während der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol als Katalysatorgift wirken. An SiO₂

5.3 Katalysatorscreening

dagegen werden mit phenolischen Verbindungen schwache Bindungen gebildet. Dies könnte eine Erklärung für den höheren Umsatz von Guaiacol am IWI-SiO₂-geträgerten Katalysator sein [111, 112].

Bei einem Vergleich der verschiedenen Herstellungsmethoden, wie IWI, W, FSP und SG, von 1 % Pt/SiO₂ (Abb. 5.6, Tab. B.8) ist ersichtlich, dass die Aktivität der Katalysatoren mit zunehmender spezifischer Oberfläche und verringerter Acidität abnimmt, einzige Ausnahme ist FSP Pt/SiO₂. Obwohl der FSP SiO₂-geträgerte Katalysator mehr saure Zentren und eine geringfügig größere spezifische Oberfläche besitzt, weist der über die Incipient Wetness imprägnierte Katalysator bessere Resultate sowohl im Hinblick auf die Aktivität als auch die Hydrodesoxygenierung auf. Durch die spezielle Synthesemethode könnten die Pt-Partikel in die Gerüststruktur des Trägermaterials eingelagert werden und somit die Anzahl an aktiven Pt-Partikeln an der Oberfläche reduzieren [113]. Weiterhin könnten vereinzelt auftretende größere Pt-Partikel zwischen 5 - 6 nm Grund für die schlechtere katalytische Performance sein. Daher wurde ein zweiter FSP Katalysator hergestellt. Hierbei wurde ein anderer SiO₂-Precursor, eine kolloidale SiO₂-Lösung für das „Trägermaterial“ verwendet (vgl. [113]). Mit diesem Material war es möglich die Aktivität um rund 10 % zu erhöhen.

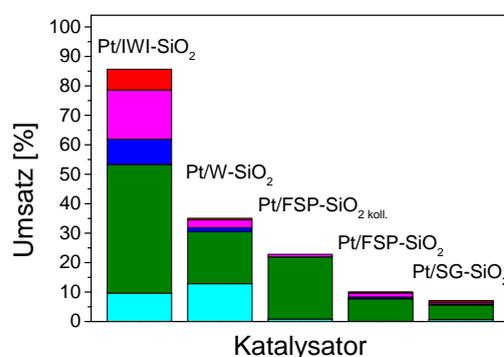


Abb. 5.6: Einfluss der Präparationsmethode von 1 % Pt/SiO₂ auf die katalytische Umsetzung von GUA unter Standardreaktionsbedingungen (mit $Y_{\text{Methoxycyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Methoxycyclohexan}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexan}}$ (●) und $Y_{\text{Nebenprodukte}}$ (●); Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator).

Mittels IWI konnte die beste Umsetzung zu Cyclohexan erlangt werden (vgl. Abbildung 5.6), wobei die katalytische Aktivität (massenbezogene Reaktionsrate) der vorreduzierten Pt-Katalysatoren wie folgt abnimmt:

$$\text{IWI (86 \%)} > \text{W (35 \%)} > \text{FSP}_{\text{koll.}} \text{ (23 \%)} > \text{FSP (10 \%)} > \text{SG (7 \%)} \quad (\text{für Pt/SiO}_2)$$

In der vorliegenden Katalysatorserie fand hauptsächlich eine Hydrierung des Aromaten statt. Für eine erfolgreichere Hydrodesoxygenierung ist eine höhere Desoxygenierungsaktivität erforderlich. Dies kann durch kleine Pt-Partikel mit niedriger Koordinationszahl, welche die CO-Hydrogenolyse fördern oder durch Verwendung von bifunktionellen Hydrierungs-Dehydrierungskatalysatoren, die saure Zentren aufweisen, erreicht werden. Insbesondere Zeolithe scheinen interessant zu sein, da sie kleine Pt-Partikel sowie eine hohe Acidität aufweisen.

5.3.1.2 Platin geträgert auf SiO₂/Al₂O₃-Mischoxiden

In Abbildung 5.7 sowie Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der Hydrodesoxygenierung über Pt imprägnierte Sirale und Zeolithe mit unterschiedlichen Aluminium zu Silicium Verhältnissen aufgeführt. Während in Abbildung 5.7 aufgrund der Übersichtlichkeit nur die reduzierten Katalysatoren dargestellt sind, sind in Tabelle 5.6 alle Ergebnisse aufgeführt. Abgesehen von Pt/Siral 5 weisen die reduzierten Katalysatoren eine höhere Aktivität als die kalzinierten Proben auf. Die Siral-geträgerten Katalysatoren weisen alle eine verhältnismäßig hohe spezifische Oberfläche und Acidität sowie einen moderaten Umsatz auf (Umsätze von: Pt/Siral 5_{red.}: 69 %, Pt/Siral 20_{red.}: 78 %, Pt/Siral 40_{red.}: 68 %, Pt/Siral 70_{red.}: 79 %). Allerdings kann zwischen den charakteristischen Eigenschaften wie der spezifische Oberfläche bzw. der Acidität und der katalytischen Performance kein klarer Zusammenhang hergestellt werden. Der Katalysator mit dem höchsten Siliciumanteil weist neben dem größten Umsatz auch die höchste Cyclohexanausbeute von 14 % auf. Diese Beobachtung passt zu den Resultaten der oxidischen Träger (Kapitel 5.3.1.1, Abb. 5.5). Obwohl der Katalysator die „geringste“ Acidität besitzt zeigte er unter den Siralen die beste katalytische Performance. Dieses Verhalten kann vermutlich, wie bei den SiO₂- und Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren, mit der Absorption phenolischer Verbindungen auf

5.3 Katalysatorscreening

der Katalysatoroberfläche erklärt werden.

Mit Ausnahme von Pt/Siral 5 kann mit abnehmender spezifischer Oberfläche sowie abnehmender Acidität eine Erhöhung des Umsatzes festgestellt werden. Bei einem Vergleich der Röntgendiffraktogramme fällt auf, dass Siral 5 einen weiteren Reflex bei $45,8^\circ$ aufweist (Abb. A.1). Dies könnte das abweichende Verhalten dieser Probe erklären. Eine deutlich bessere Performance, als mit den Siralen, wird mit diversen Zeolith-

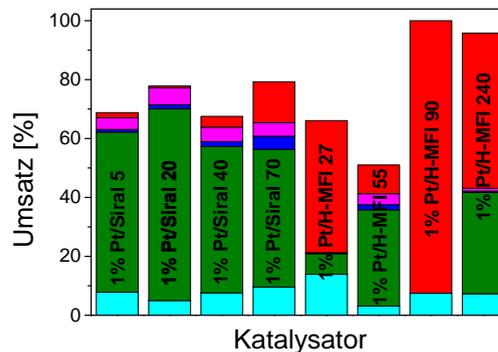


Abb. 5.7: Screening diverser reduzierter Pt-Katalysatoren mit einer Beladung von 1% unter Standardreaktionsbedingungen von GUA (mit $Y_{\text{Methoxycyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Methoxycyclohexan}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexan}}$ (●) und $Y_{\text{Nebenprodukte}}$ (●); Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180°C , 5 h, 50 bar H_2 , 50 mg Katalysator).

Katalysatoren erzielt (Abb. 5.7, Umsätze von: Pt/H-MFI 27_{red.}: 66%, Pt/H-MFI 90_{red.}: 100%, Pt/H-MFI 240_{red.}: 96%). Offensichtlich wird mit zunehmendem Siliciumgehalt des Trägers und zunehmender spezifischer Oberfläche eine erhöhte katalytische Umsetzung von Guaiacol erreicht (5.2 sowie 5.6). Ein ähnliches Verhalten wurde für die Selektivität zu Cyclohexan beobachtet (Pt/H-MFI 27_{red.}: 68%, Pt/H MFI 90_{red.}: 93%, Pt/H-MFI 240_{red.}: 55%). Der H-MFI 55-geträgerte Katalysator zeigte allerdings eine deutlich schlechtere katalytische Aktivität als erwartet (kalziniert: $X = 81\%$, $S_{\text{Cyclohexan}} = 12\%$; reduziert: $X = 51\%$, $S_{\text{Cyclohexan}} = 19\%$). Ein möglicher Grund könnte die mittels STEM ermittelte Partikelgrößenverteilung sein. Obwohl für den H-MFI 55-geträgerten Katalysator das gleiche Herstellungsverfahren verwendet wurde, entstand ein sehr inhomogener Katalysator mit breiter Partikelgrößenverteilung sowie eine geringer Pt-Dispersion.

5.3 Katalysatorscreening

Zusammenfassend wurden mit dem reduzierten H-MFI 90-geträgerten Katalysator die besten katalytischen Ergebnisse ($X = 100\%$) erreicht. Die Unterschiede in der Selektivität zu Cyclohexan zwischen dem kalzinierten (81 %) und reduzierten (93 %) Katalysator waren vernachlässigbar. Zu beachten ist, dass die in-situ EXAFS Studien (Kapitel 5.1.1) zeigten, dass die Pt-Partikel bereits bei niedriger Temperatur reduziert wurden. Daher sollten die kalzinierte sowie die reduzierte Probe unter Reaktionsbedingungen einen ähnlichen Oxidationszustand aufweisen.

Tabelle 5.6: Screening diverser 1 % Pt/SiO₂/Al₂O₃-Mischoxidkatalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von GUA unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator).

Katalysator	Vorbehandlung	X [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₇H₁₄O} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
Pt/Siral 5	kalz	78	0	1	4	64
	red.	69	2	1	4	54
Pt/Siral 20	kalz	64	0	1	4	55
	red.	78	1	1	6	65
Pt/Siral 40	kalz.	39	5	1	2	20
	red.	68	4	2	5	50
Pt/Siral 70	kalz.	48	16	2	1	15
	red.	79	14	4	5	47
Pt/H-MFI 27	kalz.	70	49	0	0	4
	red.	66	45	0	0	7
Pt/H-MFI 55	kalz.	81	10	4	6	52
	red.	51	10	2	4	33
Pt/H-MFI 90	kalz.	100	81	0	0	0
	red.	100	93	0	0	0
Pt/H-MFI 240	kalz.	99	63	0	1	25
	red.	96	53	0	1	34

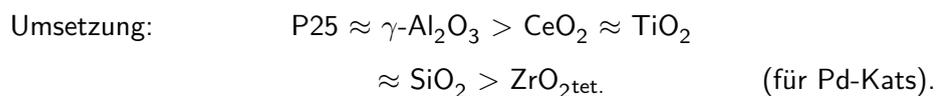
5.3 Katalysatorscreening

5.3.2 Palladiumkatalysatoren

Analog wurden die katalytischen Eigenschaften von geträgerten Pd-Katalysatoren in der Hydrodesoxygenierung von GUA untersucht. Wie für die Pt-Katalysatoren besitzen alle Katalysatoren die gleiche Pd-Beladung von 1 wt.-% und das Trägermaterial wurde variiert. Im ersten Schritt wird ein Überblick über die Aktivität der mittels IWI hergestellten Katalysatoren gegeben, anschließend wird der Einfluss der Präparationsmethode näher betrachtet. Um die verschiedenen Katalysatoren übersichtlich darzustellen und besser vergleichen zu können, werden auch diese wieder in zwei Gruppen, Palladium auf konventionellen Oxidträgern und Silicium-Aluminium-Mischoxidträgern, unterteilt.

5.3.2.1 Palladium geträgert auf verschiedenen konventionellen Oxiden

Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzung über diverse Pd-Katalysatoren ist in Abbildung 5.8a übersichtlich sowie in Tabelle B.9 zusammengefasst. Es ist deutlich erkennbar, dass die Aktivität sowie die Desoxygenierung stark vom Trägermaterial abhängt. Entgegen den Vermutungen (vgl. Kapitel 5.3.1) scheint die spezifische Oberfläche bzw. die Acidität der Katalysatoren allein keinen Einfluss auf die katalytische Umsetzung zu haben. Bei genauerer Betrachtung stellt sich heraus, dass eine geringe Oberfläche durch eine höhere Acidität ausgeglichen wird und demzufolge das Zusammenspiel zwischen der spezifischen Oberfläche, der Acidität und der Struktur des Trägermaterials von entscheidender Bedeutung ist. Mit Ausnahme des P25- und des CeO₂-geträgerten Katalysators konnte mit den kalzinierten Proben eine bessere Performance erzielt werden als mit den reduzierten Proben. Im Vergleich zu den Pt-Katalysatoren weisen die Pd-Katalysatoren neben einem niedrigeren Umsatz auch eine geringere Cyclohexanausbeute auf. Zusammenfassend ergab sich folgende Reihenfolge der Reaktivität (massenbezogene Rate) verschiedener über die Trockenimprägnierung hergestellter, kalzinierter Pd-Katalysatoren (vgl. Tabelle B.9) in Bezug auf die:



5.3 Katalysatorscreening

Desoxygenierung: $\text{SiO}_2 \gg \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx \text{P25} \approx \text{ZrO}_{2\text{mono.}}$
 $\approx \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_{2\text{tet.}} \approx \text{TiO}_2$ (für Pd-Kats).

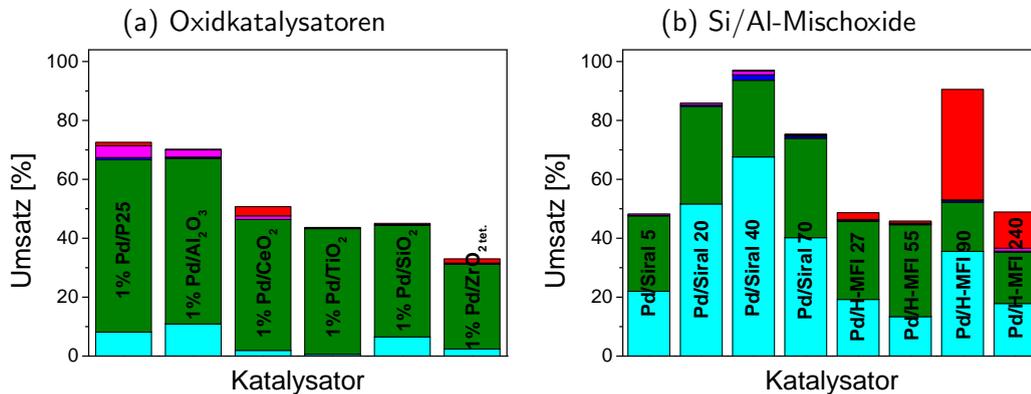


Abb. 5.8: Screening verschiedener kalzinierter Pd-Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen (mit $Y_{\text{Methoxycyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Methoxycyclohexan}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexan}}$ (●) und $Y_{\text{Nebenprodukte}}$ (●); Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator).

Ein Vergleich der verschiedenen Herstellungsmethoden der Al₂O₃- und TiO₂-geträgerten Katalysatoren zeigt, dass mit dem Herstellungsprozess die charakteristischen Eigenschaften, wie die spezifische Oberfläche, die Acidität, usw. verändert werden (Tab. 5.3). Es wird davon ausgegangen, dass durch die Nassimprägnierung und im speziellen die Flammensprühpyrolyse die Homogenität der Katalysatoren sowie die Verteilung der Pd-Partikel erhöht wurde. Durch die Wetness Imprägnierung konnte vermutlich aufgrund des gleichen Trägermaterials nur eine geringfügige Verbesserung des Umsatzes erzielt werden. Mittels Flammensprühpyrolyse konnte, im Gegensatz zu den Pt-Katalysatoren, die katalytische Performance beider Trägersysteme verbessert werden (Abb. 5.9 Tab. B.9). Dabei war vermutlich neben der besseren Homogenität auch die erhöhte spezifische Oberfläche von entscheidender Bedeutung.

5.3 Katalysatorscreening

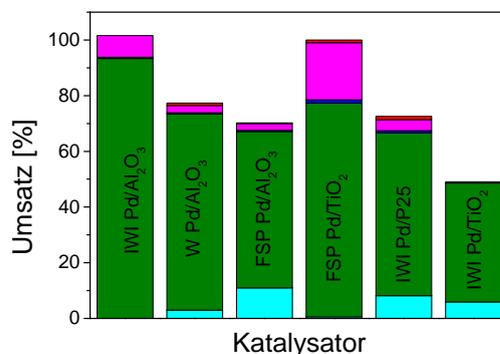


Abb. 5.9: Einfluss der Präparationsmethode von 1% Pd/Al₂O₃ und 1% Pd/TiO₂ auf die katalytische Umsetzung von GUA unter Standardreaktionsbedingungen (mit Y_{Methoxycyclohexanol} (●), Y_{Methoxycyclohexan} (●), Y_{Cyclohexanol} (●), Y_{Cyclohexan} (●) und Y_{Nebenprodukte} (●); Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator).

5.3.2.2 Palladium auf Si/Al-Mischoxide

Die Resultate zur Hydrodesoxygenierung über diverse Si/Al-geträgerte Pd-Katalysatoren sind in Abbildung 5.8b und Tabelle B.9 dargestellt. Obwohl die Siral-geträgerten Katalysatoren deutlich größere spezifische Oberflächen und höhere Aciditäten aufweisen, wurden mit ihnen ähnliche Resultate erzielt wie mit typischen Oxidkatalysatoren. Die Vorbehandlung der Katalysatoren scheint für die Siraie keine Rolle zu spielen. Die Unterschiede in der katalytischen Performance waren für die kalzinierten und reduzierten Proben gering. Somit können die Ergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich angesehen werden (Tab. B.9). Für die verschiedenen Siraie ist erkennbar, dass mit zunehmender Acidität und zunehmender spezifischer Oberfläche ein steigender Umsatz von GUA erzielt werden konnte, aber die Ausbeute zu desoxygenierten Produkten war sehr gering. Im Laufe der Reaktion wurden hauptsächlich Methoxycyclohexan (Abb. 5.8b, Tab. B.9) sowie verschiedene nicht quantifizierte Nebenprodukte gebildet.

Die Zeolith-geträgerten Katalysatoren und insbesondere die reduzierten Proben weisen eine bessere katalytische Performance als die Siral-geträgerten Systeme (Tab. B.9) auf. Für beide Katalysatorgruppen konnten mittels N₂-Physisorption relativ große spezifische Oberflächen (> 350 m²/g) sowie eine große Anzahl an Säurezentren ermittelt werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Hydrodesoxygenierung von GUA über

Pt-Katalysatoren wurden auch mit dem vorreduzierten H-MFI 90-geträgerten Palladiumkatalysatoren die höchste Desoxygenierung zu Cyclohexan erzielt (red: $X = 100\%$, $Y_{C_6H_{12}} = 57\%$; kalz: $X = 91\%$, $Y_{C_6H_{12}} = 38\%$). Demzufolge sind die Unterschiede in der katalytischen Umsetzung auf die unterschiedlichen Strukturen der Trägermaterialien zurückzuführen.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass konventionelle Pd-Oxidkatalysatoren und Siral-geträgerter Pd-Katalysatoren typische Hydrierkatalysatoren sind. Mit dem Zeolith-geträgerten Katalysator wurde analog wie bei den Pt-Katalysatoren die Fähigkeit zur Desoxygenierung verbessert. Die besten Resultate wurden mit dem reduzierten H-MFI 90-geträgerten Pd-Katalysator erreicht.

5.3.3 Kupfer-Ruthenium-Katalysatoren

Die hergestellten Cu-Ru-Katalysatoren wurden im Folgenden auf ihre Fähigkeit zur Hydrodesoxygenierung von Guaiacol untersucht. Die Ergebnisse der Pt- und Pd-Katalysatoren haben gezeigt, dass mit den H-MFI 90-geträgerten Katalysatoren in den jeweiligen Gruppen die höchste Desoxygenierung erzielt wurde. Aus diesem Grund wird neben klassischen SiO_2 -geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren auch Zeolith-geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren untersucht. Zur übersichtlicheren Darstellung werden die hergestellten Katalysatoren nach ihren Trägermaterialien in 2 Gruppen unterteilt: SiO_2 - und Zeolith-geträgerte Katalysatoren.

5.3.3.1 SiO_2 -geträgerte Katalysatoren

Die SiO_2 -geträgerten Katalysatoren wurden aufgrund schlechter Umsätze statt bei $180\text{ }^\circ\text{C}$ bei $210\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Reaktionsdauer von 20 h untersucht. In Tabelle B.10 sind die Ergebnisse der reduziert-passivierten Katalysatoren dargestellt. Auch unter erhöhter Reaktionstemperatur konnten mit Ausnahme von 5% Ru/ SiO_2 keine Umsätze $> 40\%$ erreicht werden. In Bezug auf die Hydrodesoxygenierung wurde mit 1% Ru/ SiO_2 nach 20 h die höchste Cyclohexanausbeute von 2% erzielt.

5.3 Katalysatorscreening

5.3.3.2 Zeolith-geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren

Die Zeolith-geträgerten Katalysatoren wurden sowohl unter Standardreaktionsbedingungen als auch bei 210 °C für 20 h untersucht. Die Ergebnisse beider Studien zeigen, dass der Katalysator mit einer Ru-Beladung von 1 % die beste katalytische Performance aufweist (Abb. 5.10, Tab. B.12 und Tab. B.11). Analog zu den Resultaten der Pt- und

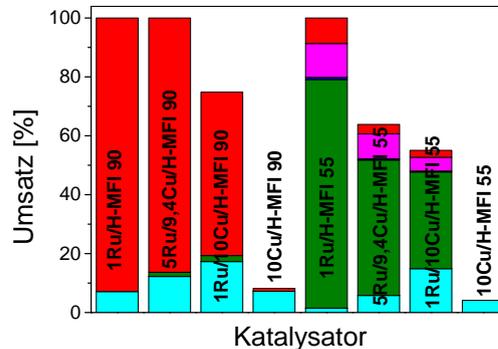


Abb. 5.10: Screening verschiedener kalzinierter, Zeolith-getrageter Cu/Ru-Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen (mit $Y_{\text{Methoxycyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Methoxycyclohexan}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexanol}}$ (●), $Y_{\text{Cyclohexan}}$ (●) und $Y_{\text{Nebenprodukte}}$ (●); Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator).

Pd-Katalysatoren wiesen die H-MFI 90-geträgerten Katalysatoren einen höheren Umsatz sowie eine höhere Fähigkeit zur Desoxygenierung auf. Offensichtlich wurde mit den Cu-haltigen Proben niedrigere Umsätze erlangt. Der bimetallische H-MFI 90-geträgerte Katalysator mit 5 % wies ebenfalls einen vollständigen Umsatz auf, doch die Selektivität zu Cyclohexan war mit 86 % geringer als beim monometallische H-MFI 90-geträgerten Ru-Katalysator ($S = 93\%$). Darüber hinaus wurde die Vorbehandlung der Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen untersucht. Die Resultate zeigen, dass die Vorbehandlung für die katalytische Umsetzung sowie die Produktausbeute von entscheidender Bedeutung ist. In Bezug auf die Umsetzung und die Fähigkeit zur Desoxygenierung wurden mit den kalzinierten Katalysatoren höhere Umsätze sowie eine größere Cyclohexanausbeute erzielt (kalziniert > reduziert > reduziert-passiviert). Wahrscheinlich war die Partikelgröße der kalzinierten Proben in der Reaktionsmischung kleiner. Dies könnte an den mildereren Reduktionsbedingungen bei direktem Einsatz in

der Hydrodesoxygenierung liegen.

Die Resultate der verschiedenen Cu/Ru-Katalysatoren zeigen, dass mit den monometallischen Ru-Katalysatoren in jeder Trägergruppe die höchsten Umsätze zu Cyclohexan erhalten wurden. Die Vorbehandlung der Katalysatoren ist für die katalytische Performance von entscheidender Bedeutung. Es konnte gezeigt werden, dass die kalzinierten Katalysatoren eine bessere Performance lieferten als die reduzierten bzw. die passivierten Proben. Über 1 % Ru/H-MFI 90 wurde die höchste Cyclohexanausbeute erzielt. In diesem Fall sind die Unterschiede in der Produktverteilung zwischen reduzierter und kalziniertes Probe vernachlässigbar ($Y \geq 90\%$).

5.3.4 Zusammenfassung & Diskussion

Die Ergebnisse des Katalysatorscreenings zeigen, dass die katalytische Aktivität durch die Wahl des Trägermaterials und der Aktivkomponente beeinflusst werden. Bei der Verwendung konventioneller Trägermaterialien (SiO_2 , Al_2O_3 , etc.) zur Katalysatorherstellung können zwar Umsätze von bis zu 100 % erreicht werden, allerdings ist die Reaktion kaum selektiv zur Desoxygenierung. Bei den verwendeten Edelmetallkatalysatoren handelt es sich um typische Hydrierkatalysatoren (vgl. [47]). Andererseits ist erkennbar, dass in allen Fällen stark acide Trägersysteme für die Hydrodesoxygenierung besser geeignet sind als konventionelle oxidische Träger. In Abhängigkeit von der Aktivkomponente (z. B. Pt, Pd) wiesen die Trägermaterialien unterschiedliche katalytische Eigenschaften auf. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Resultaten von Lee *et al.* [26], die die Hydrodesoxygenierung von GUA über Al_2O_3 und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Edelmetall-Katalysatoren untersuchten.

Die höchste Desoxygenierungsselektivität zu Cyclohexan von 93 % konnte mit 1 % Pt/H-MFI 90 erreicht werden. Über SiO_2 - bzw. H-MFI-geträgerte Katalysatoren wurde für die Aktivkomponente folgende Aktivitätsreihenfolge (massenbezogene Rate) gefunden:

$$\text{Pt} > \text{bzw. } \approx \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Cu}.$$

5.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Resultaten von Davda *et al.* [114] die sich in ihren Studien mit der wässrigen Reformierung an Ethylenglycol beschäftigten. Allerdings weisen die Ergebnisse von Gutierrez *et al.* [24] über ZrO₂-geträgerte Katalysatoren (180 °C, 80 bar) sowie Mullen *et al.* [25] über C-geträgerte Katalysatoren (320 °C, 138 bar, Verwendung von Bio-Öl), wahrscheinlich aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sowie Trägermaterialien, ein abweichendes katalytisches Verhalten von Ru > Pd > Pt auf. Ein Vergleich der ZrO₂-geträgerten Katalysatoren (Tab. B.8 und Tab. B.9) zeigt, dass auch hier Pt eine höhere Umsetzung von GUA und eine höhere Desoxygenierungsselektivität aufweist. Allerdings wird mittels Pd/ZrO_{2tet.} etwas mehr Cyclohexan gebildet als mit Pt/ZrO_{2tet.}. Die untersuchten Al₂O₃-geträgerten Proben (Pd/Al₂O₃ sowie Pt/Al₂O₃) dagegen weisen eine ähnliche katalytische Performance auf. Die Resultate weisen darauf hin, dass die Wechselwirkung der Trägermaterialien mit der Aktivkomponente von entscheidender Bedeutung ist. Ford *et al.* [115] z. B. zeigen in ihren Studien an verschiedenen Fettsäuren, dass über Pd/C sowie Pd/Al₂O₃ die Desoxygenierung via Decarboxylierung vonstattengeht während über Pd/SiO₂ primär eine Decarbonylierung ablief.

Aus diesem Grund wurden im Folgenden ausgewählte Katalysatorsysteme in Bezug auf ihre katalytische Aktivität eingehender untersucht.

5.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Für eine detaillierte Parameterstudie wurden im Folgenden die Reaktionsbedingungen bzgl. Temperatur, Reaktionszeit und Wasserstoffdruck an vier verschiedenen Katalysatorsystemen, PtSiO_{2red.}, Pt/H-MFI 90_{red.}, Pd/H-MFI 90_{red.} sowie Ru/H-MFI 90_{red.} eingehend untersucht. Unter den konventionellen Katalysatoren zeigte der SiO₂-geträgerte Pt-Katalysator die vielversprechendsten Resultate. Die H-MFI 90-geträgerten Katalysatoren wiesen einen deutlich höheren Desoxygenierungsgrad auf und werden im folgenden mit der SiO₂-geträgerten Probe verglichen. Des Weiteren werden die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auch in Bezug auf die Edelmetallkomponenten (Pt, Pd und Ru) untersucht.

5.4.1 Pt/SiO₂

In Abbildung 5.11a ist der Einfluss der Reaktionstemperatur dargestellt. Von 30 bis 50 °C nimmt der Umsatz von GUA von 60 % auf 100 % zu. Bei 50 °C durchläuft die Selektivität zu Methoxycyclohexan ein Minimum von 19 % und steigt anschließend bis 250 °C auf 71 % an. Die Umsetzung zu Methoxycyclohexan ist zwischen 30 und 250 °C konstant bei ca. 10 %. Die Selektivität zu Cyclohexanol sowie zu Cyclohexan durchlaufen bei 50 °C ein Maximum von 40 % bzw. 31 %. Interessanterweise ist die Selektivität zu Cyclohexan und die Fähigkeit zur Desoxygenierung bei 30 °C höher ($S = 20\%$) als bei 130 °C. Ein Grund hierfür könnte die hohe H₂-Bedeckung auf der Katalysatoroberfläche sein. Diese erklärt auch die bevorzugte Ringhydrierung bei niedrigen Temperaturen. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die H₂-Oberflächenbedeckung ab [116]. Dieses Verhalten kann die geringfügige Abnahme des Umsatzes bei 250 °C erklären. Nach wie vor findet im ersten Schritt Ringhydrierung statt und verhindert eine weitere Hydrierung. Für die Desoxygenierung werden in der Regel Temperaturen $> 250\text{ °C}$ benötigt (vgl. [24, 117]). Die Veränderung der H₂-Bedeckung sowie deren Einfluss auf den Reaktionspfad scheinen die wechselnde Produktverteilung bei verschiedenen Temperaturen zu verursachen.

Zusammenfassend wird am SiO₂-geträgerten Katalysator die höchste Desoxygenierungsaktivität bei einer relativ niedrigen Temperatur von 50 °C erzielt, während bei höheren Temperaturen ($T > 110\text{ °C}$) hauptsächlich eine Hydrierung stattfindet. Bereits bei 50 °C (aber auch bei höheren Temperaturen) wird nach 1 h eine vollständige Umsetzung von GUA erreicht.

Entgegen der Annahme, dass der Wasserstoffpartialdruck einen erheblichen Einfluss auf die Performance des Katalysators ausübt ([28, 117]), zeigen die Untersuchungsergebnisse, dass er bei 50 °C der Wasserstoffdruck fast keinen Einfluss auf die katalytische Umsetzung von GUA und deren Produktverteilung hat. Dies könnte an der niedrigeren Temperatur von 50 °C verglichen mit 300 °C in der Literatur liegen, welche zu einer höheren Wasserstoffbedeckung führt.

Abbildung 5.11c zeigt die katalytische Performance bei Variation der Reaktionszeit (bei 30 °C). Nach 0,5 h wurden nur 27 % GUA umgesetzt, während nach 5 h ein nahezu

5.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

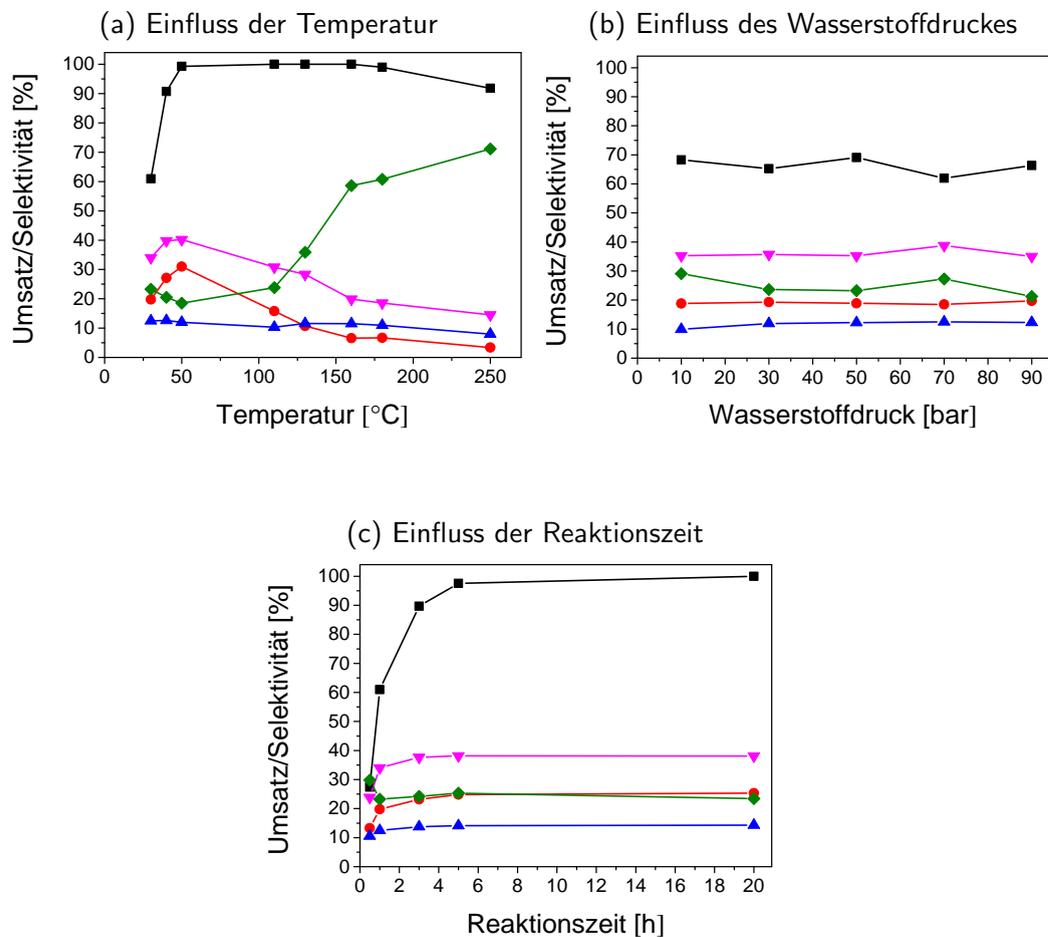


Abb. 5.11: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die katalytische Umsetzung von GUA (■) und die Selektivität zu Methoxycyclohexanol (◆), Methoxycyclohexan (▲), Cyclohexanol (▼) und Cyclohexan (●) (Reaktionsbedingungen: 2 mmol GUA, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, (a) 100 mg 1 % Pt/SiO₂red., 50 bar H₂, 30 - 250 °C, 1 h; (b) 1 - 90 bar H₂, 50 °C, 1 h; (c) 30 °C, 0,5 - 20 h).

5.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

vollständiger Umsatz von GUA (98 %) und nur geringe Veränderungen in der Produktverteilung beobachtet werden konnte. Mit zunehmender Reaktionszeit vergrößert sich die Selektivität zu Cyclohexan ($S_{0,5h} = 13\%$ auf $S_{5h} = 25\%$), Cyclohexanol ($S_{0,5h} = 24\%$ auf $S_{5h} = 38\%$) und Methoxycyclohexan ($S_{0,5h} = 11\%$ auf $S_{5h} = 14\%$), während die Selektivität zu Methoxycyclohexanol ($S_{0,5h} = 30\%$ auf $S_{5h} = 23\%$) abnimmt.

5.4.2 H-MFI 90-geträgerte Edelmetallkatalysatoren

In Abbildung 5.12 ist der Einfluss der Reaktionstemperatur über verschiedene H-MFI 90-geträgerte Edelmetallkatalysatoren dargestellt. Ähnlich wie beim SiO_2 -geträgerten Katalysator (vgl. 5.11a) nimmt die Umsetzung von GUA mit steigender Temperatur zu. Während beim SiO_2 -geträgerten Katalysator schon bei 50°C eine vollständige Umsetzung stattfindet, werden für die H-MFI 90-geträgerten Pt-, Pd- und Ru-Katalysatoren höhere Temperaturen von 90 , 160 und 160°C benötigt. Bei 50°C werden mit den H-MFI 90-geträgerten Katalysatoren nur geringe Mengen an Guaiacol ($X \leq 20\%$) umgesetzt und die Produktverteilung der untersuchten Katalysatoren sind sehr unterschiedlich. Während bei niedrigen Temperaturen überwiegend eine Ringhydrierung auftritt, findet bei höheren Temperaturen eine Desoxygenierung zu Cyclohexan statt. Die Desoxygenierungsaktivität über die H-MFI 90-geträgerten Katalysatoren ist bei hohen Temperaturen am vielversprechendsten, während bei niedriger Temperatur ($\sim 50^\circ\text{C}$) mit Pt/ $\text{SiO}_{2\text{red}}$ eine höhere Hydrierung und Desoxygenierungsaktivität beobachtet werden kann. Über Pt/ SiO_2 wird für die Selektivität von Cyclohexan ein Maximum von 31% bei 50°C erhalten. Im Gegensatz dazu werden mit Pt/H-MFI 90, Pd/H-MFI 90 und Ru/H-MFI 90 bei niedrigen Temperaturen fast kein Cyclohexan gebildet. Über 100°C nimmt die Bildung von Cyclohexan stark zu und besitzt für Pt/H-MFI 90 und Ru/H-MFI 90 bei 180°C ein Maximum von 96 bzw. 93% und für Pd/H-MFI 90 bei 250°C die maximale Cyclohexanausbeute von 79% . Durch eine weitere Temperaturerhöhung könnte im Fall von Pd/H-MFI 90 die Cyclohexanausbeute eventuell weiter gesteigert werden bis ein Maximum erreicht wird. Aufgrund der Bildung weiterer Reaktionsprodukte (s. hierzu Kapitel 8) kann vermutlich bei weiterer

5.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

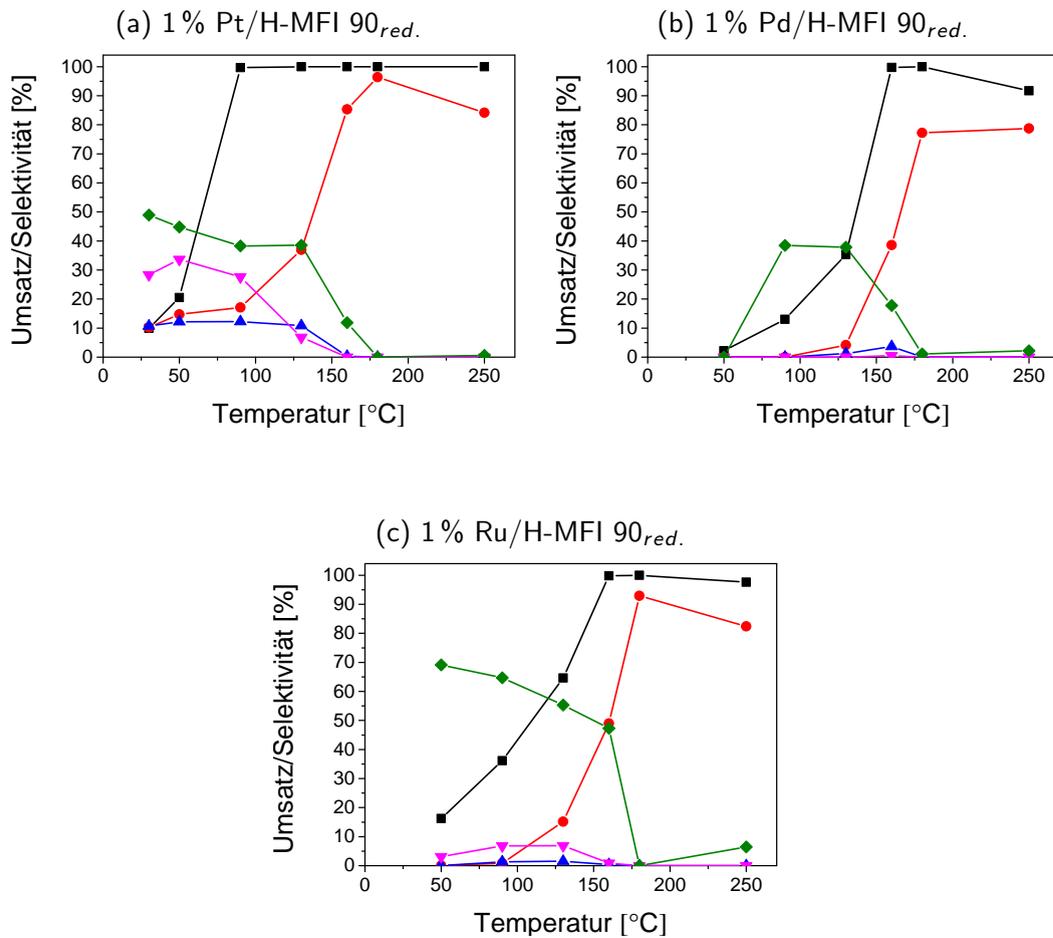


Abb. 5.12: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die katalytische Umsetzung von GUA (■) über a) 1% Pt/H-MFI 90_{red.}, b) 1% Pd/H-MFI 90_{red.} und c) 1% Ru/H-MFI 90_{red.} und die Selektivität zu Methoxycyclohexanol (◆), Methoxycyclohexan (▲), Cyclohexanol (▼) und Cyclohexan (●) (Reaktionsbedingungen: 2 mmol GUA, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 100 mg Katalysator, 50 bar H₂, 1 h, a) 30 - 250 °C; b/c) 50 - 250 °C).

5.5 Reaktionsnetzwerk der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

Temperaturerhöhung, analog zu Pt/H-MFI 90 und Ru/H-MFI 90 ein Rückgang der Cyclohexanselektivität beobachtet werden.

Wie für den SiO₂-geträgerten Katalysator hat über Pt/H-MFI 90 eine Veränderung des Wasserstoffdrucks bei 50 °C keine Auswirkungen auf die katalytische Umsetzung von GUA (~ 25 %) und die erhaltene Produktverteilung (Abb. A.14a). Lediglich bei 1 bar (Wasserstoffatmosphäre) waren der Umsatz (12 %) und die Selektivität zu Cyclohexanol (11 %) geringfügig niedriger. Für Pd/H-MFI 90 und Ru/H-MFI 90 nahm mit zunehmendem Wasserstoffdruck die Selektivität zu Methoxycyclohexanol zu (Abb. A.14b und A.14c).

Die Variation der Reaktionszeit bei 30 °C (Abb. A.15) zeigte keinen Einfluss auf die Produktverteilung. Nachdem der Umsatz nach 20 h immer noch lediglich 25 % und weniger betrug, wurden die Experimente zusätzlich bei 180 °C durchgeführt (Abbildung 5.13). Eine Erhöhung der Reaktionszeit führt zu einer Verringerung der Methoxycyclohexanol- und einer Erhöhung der Cyclohexanselektivität, sowie einer Erhöhung der Desoxygenierungsaktivität. Bei längerer Reaktionszeit nimmt die Selektivität zu Cyclohexan durch die Bildung weiterer Reaktionsprodukte (s. Kap. 8) ab.

Die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol über H-MFI 90-geträgerte Pt-, Pd- und Ru-Katalysatoren ist bei höheren Temperaturen besonders attraktiv und vereint eine hohe Acidität des Trägermaterials mit den Eigenschaften eines typischen Hydrierungskatalysators. Im Vergleich mit dem Pt- und Ru-Katalysator werden für die Hydrodesoxygenierung von GUA über Pd/H-MFI 90 höhere Temperaturen benötigt.

5.5 Reaktionsnetzwerk der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

In der Literatur sind für die Desoxygenierung von Guaiacol unterschiedliche Reaktionswege vorgeschlagen worden. In einem findet im ersten Reaktionsschritt unter Erhaltung des aromatischen Systems eine Desoxygenierung statt, während beim zweiten Reaktionspfad zunächst eine Ringhydrierung und anschließend eine säurekatalysierte

5.5 Reaktionsnetzwerk der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

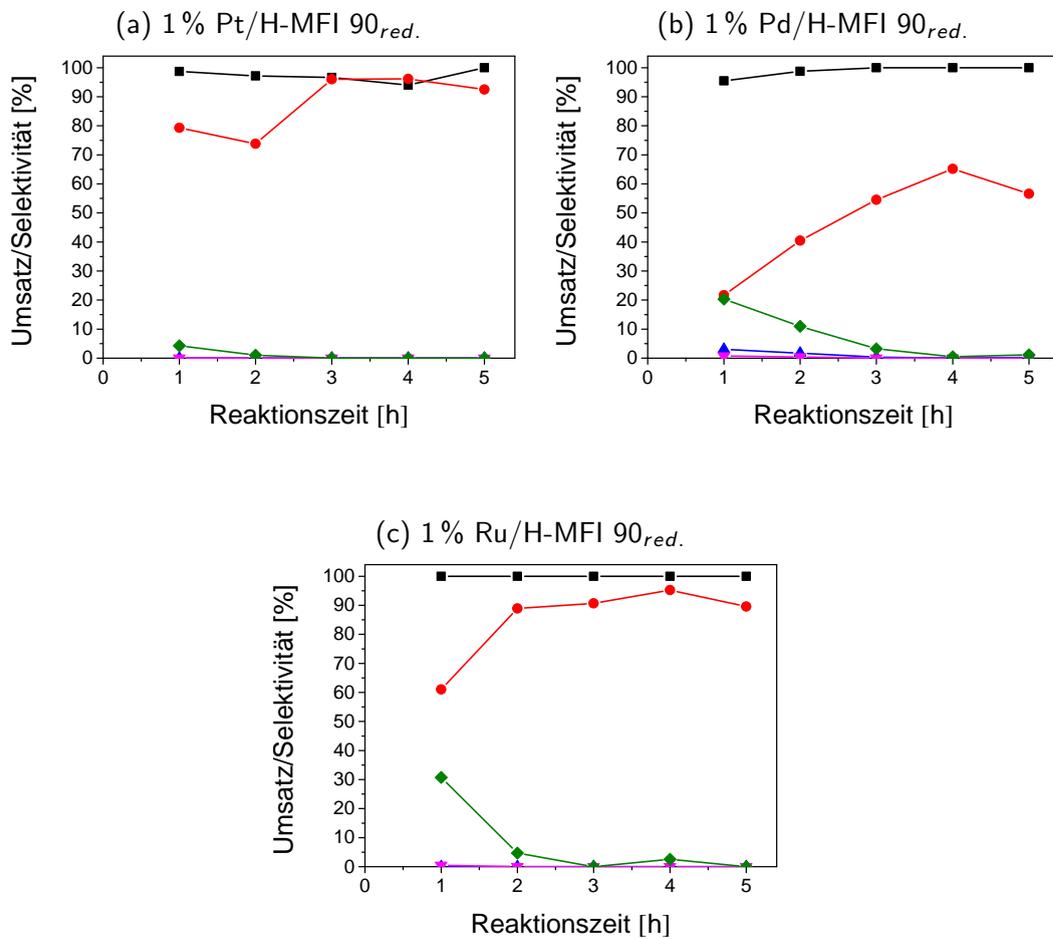


Abb. 5.13: Einfluss der Reaktionszeit auf die katalytische Umsetzung von GUA (■) über a/b) 1% Pt/H-MFI 90_{red.}, c/d) 1% Pd/H-MFI 90_{red.} und e/f) 1% Ru/H-MFI 90_{red.} und die Selektivität zu Methoxycyclohexanol (◆), Methoxycyclohexan (▲), Cyclohexanol (▼) und Cyclohexan (●) (Reaktionsbedingungen: 2 mmol GUA, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator, 180 °C, 1 - 5 h).

5.5 Reaktionsnetzwerk der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

Desoxygenierung stattfindet (Schema 2.2) [47, 118]. Die direkte Hydrogenolyse der CO-Bindung in Guaiacol wurde sowohl über Pt/Al₂O₃ als auch Pt/MgO beobachtet [27, 40]. Die Hydrierung dagegen scheint besonders über über Rh- und Pd-Katalysatoren abzulaufen [20, 38]. Interessanterweise wurde mit den verwendeten Katalysatoren keine CO Hydrogenolyse festgestellt. Stattdessen trat vornehmlich, aber vor allem für Pt/SiO₂, Ringhydrierung auf.

Im Gegensatz zu den in der Literatur berichteten Studien (Kapitel 2.1), in denen vorwiegend Temperaturen über 250 °C verwendet wurden, lag der Fokus dieser Arbeit darauf, bei niedrigeren Reaktionstemperaturen unterhalb 200 °C zu arbeiten. Dies kann auch der Grund für die im Vergleich zur Literatur nicht beobachtete CO-Hydrogenolyse des Guaiacols sein.

Generell läuft bei den verwendeten Edelmetallkatalysatoren, speziell bei niedrigen Temperaturen, die Hydrierung viel schneller ab als die Hydrodesoxygenierung. Schon Fagolini *et al.* [116] und Zanuttini *et al.* [119] erwähnten, dass die Ringhydrierung bei niedrigen Temperaturen bevorzugt stattfindet, da in aromatischen Systemen die CO-Bindung schwieriger zu spalten ist.

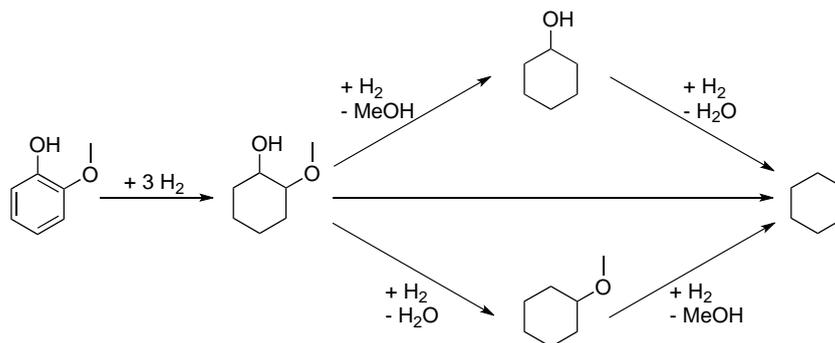
Anschließend sind zur Bildung von Cyclohexan zwei Reaktionspfade möglich. Bei Einem tritt Cyclohexanol und beim Anderen Methoxycyclohexan als Zwischenprodukt auf. Der SiO₂-geträgerten Pt-Katalysator war bei höheren Temperaturen recht inaktiv und wies eine geringe Acidität auf. Aus den in der Literatur berichteten Studien [26] ist ersichtlich, dass die Hydrodesoxygenierung durch saure Trägermaterialien gesteigert werden kann, welches sich durch die teilweise bessere katalytische Aktivität über siral- und Zeolith-geträgerte Katalysatoren bestätigt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine minimale Acidität erforderlich ist. Allerdings kann die katalytische Performance vermindert werden, wenn der Träger zu sauer (z. B. H-MFI 27) oder eine zu geringe Acidität (z. B. H-MFI 240, SiO₂) aufweist. Die H-MFI 90-geträgerten Edelmetallkatalysatoren (Pt/H-MFI 90, Pd/H-MFI 90 und Ru/H-MFI 90) mit ihren stark sauren Zentren lieferten bei Temperaturen über 120 °C vielversprechende Ergebnisse. Stark acide Trägermaterialien könnten durch ungewollte Polymerisationsreaktionen oder andere Kohlenstoffablagerungen deaktiviert werden (siehe hierzu auch Kapitel 8.4).

5.5 Reaktionsnetzwerk der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Gutierrez *et al.* [24] und Bykova *et al.* [21], in denen 1-Methylcyclohexan-1,2-diol (siehe Schema 2.2) als Zwischen- sowie Reaktionsprodukt detektiert wurde, konnten wir dieses Intermediat nicht in unserer Produktmischung identifizieren. Daher schlagen wir für die verwendeten Systeme das in Schema 5.1 dargestellte Reaktionsnetzwerk vor.

Im ersten Schritt findet über alle Katalysatoren die Hydrierung des aromatischen Rings statt. Mit den in dieser Studie verwendeten Zeolith-Katalysatoren läuft anschließend eine säurekatalysierte Desoxygenierung ab, die durch eine kleine Partikelgröße weiter verbessert werden kann. Ähnliche Ergebnisse wurden über $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Rh- und Ru-Katalysatoren [26] erhalten. Hier zeigten jedoch die Zeolith-basierten deutlich bessere Umsätze sowie einen höheren Desoxygenierungsgrad als die Siral-geträgerten Katalysatoren.

Von der Gruppe um Gates [27, 28, 40] wurden allerdings bei höheren Reaktionstemperaturen ($300\text{ }^\circ\text{C}$) über Pt-Katalysatoren aromatische Produkte gebildet (Schema 2.1).



Schema 5.1: Schema zur Hydrodesoxygenierung von GUA.

Weiterhin kann in einer Nebenreaktion eine Ringöffnung der hydrierten Reaktionsprodukte auftreten. Dieses Verhalten konnte von Castaño *et al.* [46] über Zeolith-geträgerte Katalysatoren beobachtet werden. Diese Art von Reaktion kann zu einer Kohlenstoffablagerung am Zeolithen und anschließend zu dessen Deaktivierung führen.

5.6 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der Hydrodesoxygenierung von GUA zeigen, dass die katalytische Umsetzung nicht nur von der Wahl der Aktivkomponente sowie dem Trägermaterial sondern auch der Vorbehandlung bzw. der Reduziertemperatur der Katalysatoren abhängig ist. Bei der Verwendung konventioneller Edelmetallkatalysatoren können zwar Umsätze von bis zu 100 % erreicht werden, allerdings ist die Desoxygenierungsaktivität der Katalysatoren nur wenig ausgeprägt. Dabei zeigen die Trägermaterialien in Abhängigkeit von der Aktivkomponente (z. B. Pt, Pd) unterschiedliche Einflüsse auf die katalytische Aktivität. In dieser Arbeit konnte die Desoxygenierungsaktivität durch die Verwendung von stark sauren Zeolithen verbessert werden. Interessanterweise werden für Zeolith-geträgerte Katalysatoren, um eine gute katalytische Umsetzung zu erzielen höhere Temperaturen ($T_{\text{Pt/H-MFI 90}} \leq 90^\circ\text{C}$ bzw. $T_{\text{Pd/H-MFI 90}}$ bzw. $T_{\text{Ru/H-MFI 90}} \leq 160^\circ\text{C}$) benötigt. Für Pt/SiO₂ dagegen wird bereits bei niedrigen Temperaturen eine hohe Umsetzung erzielt. Besonders interessant ist, dass GUA über H-MFI 90-geträgerte Katalysatoren bei höheren Temperaturen (ca. 180 °C) nahezu vollständig zu Cyclohexan umgesetzt wird. Das Screening der Aktivkomponente zeigte bei den H-MFI 90-geträgerten Katalysatoren folgende Abnahme der massenbezogenen Reaktionsrate:

$$\text{Pt} \approx \text{Ru} > \text{Pd} \gg \text{Cu}.$$

Die Resultate zeigen weiterhin, dass neben der Acidität sowohl eine kleine Partikelgröße als auch eine große spezifische Oberfläche für die Hydrodesoxygenierung von GUA von Vorteil sind. Die Reduzierbarkeit der Proben scheint insbesondere für die Pt-haltigen Proben von Bedeutung zu sein. Da die Hydrierung bei $T < 200^\circ\text{C}$ vor der Desoxygenierung stattfindet, kann sie die Fähigkeit zur Hydrodesoxygenierung wesentlich beeinflussen. Während für die Pt-geträgerten Katalysatoren mittels reduzierter Proben bessere Resultate erzielt wurden, fand die katalytische Umsetzung über Pd- und Ru-haltige Proben bevorzugt an den kalzinierten Proben statt. Für die Pt-haltigen Proben wurde unabhängig von der Vorbehandlung gleich große Partikel erhalten, während für die kalzinierten Pd- und Ru-Katalysatoren eine kleinere Partikelgröße und demzufolge eine höhere (massenbezogene) katalytische Aktivität erhalten wurde. Allerdings weisen die kalzinierten Proben eine geringere TOF (berechnet aus der Partikelgröße [108]) als die reduzierten Proben

5.6 Schlussfolgerungen

auf. Dementsprechend sollte in zukünftigen Studien der Dispersionseffekt weiter untersucht werden.

Durch die Wahl des Herstellungsverfahrens konnten die charakteristischen Eigenschaften wie spezifische Oberfläche, Acidität und Partikelgröße und daraus resultierend die katalytische Performance beeinflusst werden. Dementsprechend könnte in zukünftigen Studien durch eine Optimierung der Herstellungsprozesse die katalytische Aktivität verbessert werden.

Die katalytischen Untersuchungen zeigen, dass für alle Katalysatoren unter milden Reaktionsbedingungen im ersten Reaktionsschritt eine Hydrierung des aromatischen Rings stattfindet, bevor die Zwischenprodukte in einem zweiten Reaktionsschritt an den sauren Zentren desoxygeniert werden.

6 Hydrodesoxygenierung von Furfural

Als zweites Biomasse Plattform-Molekül, das im Bio-Öl vorkommt, wurde Furfural untersucht. In der Literatur (Kapitel 2.2) wurden die katalytischen Untersuchungen sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase durchgeführt. In dieser Studie wurde die Hydrodesoxygenierung, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, ausschließlich in der flüssigen Phase untersucht. Ziel war es, eine vollständige Hydrodesoxygenierung von Furfural zu Methylfuran zu erreichen. Durch ein Katalysatorscreening wurden verschiedene Katalysatorsysteme ausgewählt und anschließend durch Variation der Reaktionszeit, des Wasserstoffdruckes und der Temperatur eingehender untersucht. Dadurch konnten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die katalytische Umsetzung wird in Kapitel 9 besprochen.

6.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

Für die katalytischen Untersuchungen wurden die gleichen Pt-, Pd- und H-MFI- und SiO₂-geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren wie im vorherigen Kapitel, für die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol, verwendet und sind dort bereits beschrieben (Kapitel 5.1.1, 5.1.2 und 5.1.3). Zusätzlich wurden hier Al₂O₃-geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren verwendet. Deren Metall-Beladung, spezifische Oberfläche, Acidität und Partikelgröße sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

In einigen Röntgendiffraktogrammen sind Reflexe von metallischem Ruthenium ($2\theta = 38,5^\circ, 42,2^\circ, 44,0^\circ, 58,3^\circ, 69,3^\circ$) und Kupfer(II)-oxid ($2\theta = 35,7^\circ, 38,8^\circ, 44,0^\circ$) erkennbar (Abb. A.3). Aus den XRD-Daten, war es möglich aus der Breite der Reflexe mittels der Scherrer Gleichung die Partikelgröße der untersuchten Katalysatoren zu

6.1 Hergestellte Katalysatoren und deren Charakterisierung

Tabelle 6.1: Übersicht verschiedener Al_2O_3 -geträgerter Cu/Ru-Katalysatoren und ihre charakteristischen Eigenschaften. In dieser Tabelle sind ausschließlich Katalysatoren aufgeführt, die über die Trockenimprägnierung hergestellt wurden

Katalysator	Cu/Ru-Beladung [%]		S_{BET} [m^2/g]	Acidität [$\mu\text{mol}/\text{g}$]		Partikelgröße ^a [nm]	
	Cu	Ru		schwach	stark	CuO	Ru
Cu/ Al_2O_3	1	-	163	290	152	- ^b	-
	5	-	145	272	223	- ^c	-
	10	-	142	120	129	- ^b	-
Cu/Ru/ Al_2O_3 (3:1)	1,9	1	156	352	143	- ^c	19
	9,4	5	125	611	27	5	19
Cu/Ru/ Al_2O_3 (3:2)	0,9	1	166	442	103	- ^b	- ^b
	4,7	5	152	727	-	- ^b	- ^b
Ru/ Al_2O_3	-	1	183	420	40	-	27
	-	5	152	344	98	-	- ^b

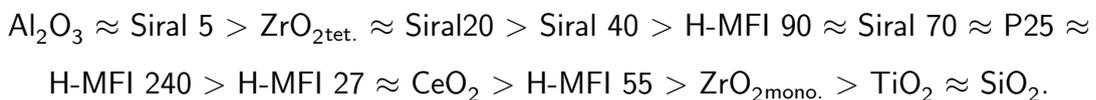
a = Partikelgröße abgeschätzt aus der Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen (Scherrer Gleichung), *b* = nicht untersucht, *c* = keine CuO-Reflexe sichtbar

bestimmen. Aufgrund von Überlagerungen der Reflexe mit denen des Trägermaterials können diese von der tatsächlichen Partikelgröße abweichen (Abb. A.3a). Durch ICP-Analysen an 5% Cu/ Al_2O_3 , 1,9% Cu/ 1% Ru/ Al_2O_3 , 9,4% Cu/ 5% Ru/ Al_2O_3 und 1% Ru/ Al_2O_3 (s. Tab. B.3) konnten, analog wie im vorherigen Kapitel erwähnt, der Kupferanteil relativ gut bestimmt werden, wohingegen die Ru-Gehalte große Differenzen zwischen den theoretischen und den gemessenen Werten aufwiesen. Auch hier war es nicht möglich die Proben komplett aufzuschließen. Die H_2 -TPR Untersuchungen (s. Tab. B.4, Abb. A.4, Abb. A.5) zeigen, wie in Kapitel 5.1.3 festgestellt, dass durch die Ru-Beladung die Reduktionstemperatur des Kupfers verringert wird.

6.2 Einfluss des Trägermaterials auf die katalytische Umsetzung von Furfural

In der Literatur wurde die katalytische Umsetzung von Furfural an verschiedenen Edelmetall- und Nichtedelmetallkatalysatoren untersucht (s. Kapitel 2.2). Bisher wurden an Zeolithen wie H-MFI verschiedene Studien an Bio-Ölen durchgeführt [29, 31, 33], aber nicht direkt für die Hydrodesoxygenierung von Furfural verwendet. Ziel dieser Untersuchung ist es im ersten Schritt die Reaktivität des Trägermaterials selbst zu untersuchen. Damit kann die katalytische Umsetzung des Trägermaterials und dessen Einfluss auf die Produktverteilung getrennt betrachtet werden.

Ohne Trägermaterial konnte unter Standardreaktionsbedingungen ein Blindumsatz von 16 % ermittelt werden. Davon wurden 12 % in Furfurol (FFol; Furfurylalkohol) umgewandelt. Nur mit Trägermaterial wurde der höchste Furfural Umsatz mit Al_2O_3 erreicht und betrug 98 %. Die katalytische Umsetzung der Trägermaterialien ergab folgende Reaktivitätsreihenfolge (Tab. B.13):



Am Beispiel der Sirale ist erkennbar, dass mit zunehmendem Al-Gehalt eine höhere katalytische Umsetzung zu Furfurol und Difurfurylether, die bei der Bildung von Methylfuran als Zwischenprodukte auftreten, stattfand. Demnach scheinen Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren für die katalytische Umsetzung von FF vielversprechend zu sein.

Auch wenn zahlreiche Reaktionen ablaufen, wurde kein oder nur geringe Mengen an Methylfuran ($\leq 1\%$) beobachtet (Tab. B.13). Stattdessen wurden verschiedene Nebenprodukte wie Butanal, Dibutylether aber auch Dibutylacetal, Dibutoxybutan sowie Furoin mittels GC/MS identifiziert. Die Reaktivität dieser Trägermaterialien zeigt, dass es sehr wichtig ist, eine hochaktive Hydrierkomponente einzuführen und daher wurde nachfolgend untersucht, ob durch Einbringen verschiedener Aktivkomponenten wie Cu, Ru, Pd und Pt die Hydrodesoxygenierung ermöglicht wird.

6.3 Katalysatorscreening

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben wurden eine Reihe von katalytischen Untersuchungen an Furfural in der Gasphase und in der Flüssigphase durchgeführt. Aufbauend auf den Arbeiten von Román-Leshkov *et al.* [67] an HMF wurden für die Hydrodesoxygenierung von FF weitere Cu/Ru-Katalysatoren auf Basis von SiO_2 , Al_2O_3 sowie H-MFI untersucht. Darüber hinaus wurden Pt- und Pd-Katalysatoren auf verschiedenen Trägermaterialien untersucht. Unter Standardreaktionsbedingungen von 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml Butanol, 220 °C, 10 bar H_2 und einer Reaktionszeit von 1,5 h wurde die Fähigkeit der hergestellten Katalysatoren auf die Hydrodesoxygenierung von Furfural mit dem Ziel untersucht, eine möglichst hohe Ausbeute an 2-Methylfuran zu erhalten. Je nach Metallbeladung, wurden für das Katalysatorscreening 20, 50 oder 100 mg Katalysator verwendet.

6.3.1 Platinkatalysatoren

Da die für das Screening verwendeten Katalysatoren alle die gleiche Pt-Beladung (1 wt.-%) besitzen, kann dadurch der Einfluss des Trägermaterials auf die Hydrodesoxygenierung von Furfural untersucht werden. Wie schon zuvor für GUA wurden auch hier die Katalysatoren in 2 Gruppen, typische Metalloxidkatalysatoren und Silicium-Aluminium-Mischoxide, wie Sirale und Zeolithe, unterteilt.

6.3.1.1 Platin geträgert auf verschiedenen konventionellen Oxiden

Die Ergebnisse des Screenings über diverse Pt-Katalysatoren (Abb. 6.1a, Tab. B.14) zeigen deutlich, dass die Hydrierung zu FFol in hohen Produktausbeuten abläuft. Für die Al_2O_3 -, P25- und ZrO_{2tet} -geträgerten Pt-Katalysatoren, die eine etwas höhere Acidität besitzen (Tab. 5.2), fand parallel die Bildung von Difurfurylether statt. Die Desoxygenierung zu Methylfuran lief anschließend in einem zweiten, langsamen Reaktionsschritt ab. Parallel hierzu wurde die Decarbonylierung von Furfural zu Furan beobachtet.

Unter den konventionellen Trägeroxiden wies der Al_2O_3 -geträgerte Pt-Katalysator, wie durch das Screening der Trägermaterialien angedeutet (Kapitel 6.2) die beste katalytische Performance bezüglich dem Umsatz und die Bildung von MF auf. Die katalytischen Eigenschaften der kalzinierten Proben sind in Hinblick auf die Desoxygenierung besser

6.3 Katalysatorscreening

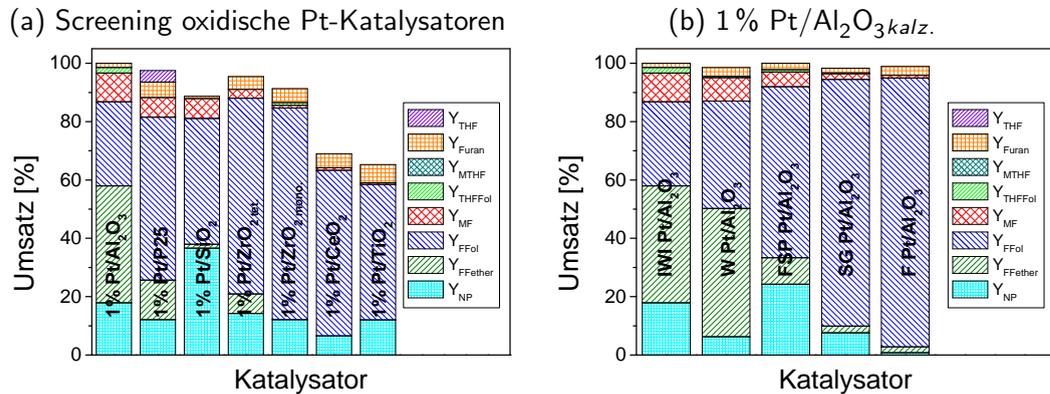
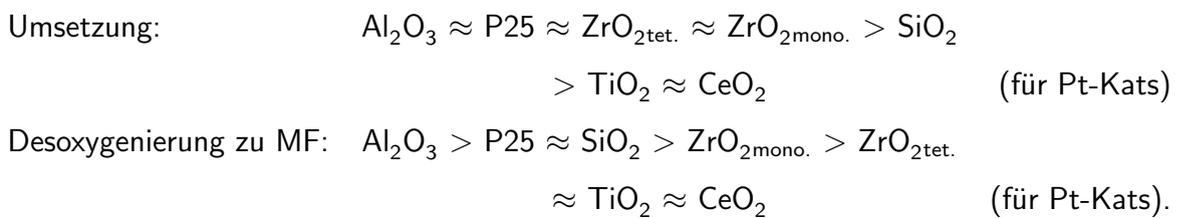


Abb. 6.1: a) Screening verschiedener kalzinierter Pt-Katalysatoren und b) Einfluss der Präparationsmethode von 1% Pt/Al₂O₃ kalz. auf die katalytische Umsetzung von FF unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator).

als die der analogen reduzierten Proben. In Abhängigkeit vom Trägermaterial wiesen die Katalysatoren unterschiedliche Reduktionstemperaturen auf (s. in-situ TPR XANES Kap. 5.1.1). Demzufolge ist die katalytische Performance beim schwerer reduzierbaren Pt/Al₂O₃ höher als bei Pt/SiO₂.

Zusammenfassend wurde folgende Reihenfolge der Reaktivität verschiedener, über die Trockenimprägnierung hergestellter, Katalysatoren (Tab. 5.1.1) erzielt:



Mittels GC/MS wurden diverse Nebenprodukte des Butanols und Furfurals identifiziert. Für die Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren wurde die katalytische Performance in Abhängigkeit von der Präparationsmethode untersucht. Unabhängig von der Präparationsmethode, der spezifischen Oberfläche sowie der Acidität wurden Umsätze > 98 % erzielt. Die Fähigkeit zur Desoxygenierung hingegen nahm mit steigender spezi-

fischer Oberfläche ab (Abb. 6.1b, Tab. B.14). Einzige Ausnahme ist der mittels Fällung hergestellte Katalysator. Grund hierfür könnte eine geringere Pt-Beladung sein. Nach der Herstellung konnte im Filtrat noch Pt nachgewiesen werden, sodass die Metallbeladung $< 1\%$ betrug (Tab. 5.2). Der mittels IWI hergestellte Katalysator lieferte mit 10% die höchste Ausbeute an MF. Die Fähigkeit zur Desoxygenierung nimmt wie folgt ab:

$$\text{IWI} > \text{W} > \text{FSP} > \text{SG} \approx \text{F}.$$

Für die SiO_2 - und TiO_2 -geträgerten Systeme konnte eine ähnliche Aktivitätsreihenfolge beobachtet werden (s. Tab. B.14, Abb. A.16).

6.3.1.2 Platin auf Si/Al-Mischoxiden

Während die Desoxygenierung zu Methylfuran mittels der H-MFI-geträgerten Katalysatoren im Vergleich zu den typischen Oxid-geträgerten Katalysatoren nicht gesteigert werden konnte ($Y = 3 - 6\%$), erhöhte sich die Selektivität zu Methylfuran für die Sirale mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt (Abb. 6.2, Tab. B.14). Für den reduzierten Katalysator konnte eine höhere Ausbeute an Methylfuran (17%) detektiert werden als mit der kalzinierten Probe (9%). Eine qualitative Betrachtung der GC-Daten hat gezeigt, dass für die kalzinierte Probe mehr Furoin und Dibutoxybutane wohingegen weniger säurekatalysierte Produkte gebildet wurden. Insgesamt werden mit den Pt geträgerten Si/Al-Mischoxidkatalysatoren im Vergleich mit den konventionellen Pt-Katalysatoren mehr Nebenprodukte durch Decarbonylierung sowie eine zusätzlich stattfindende säurekatalytische Reaktion gebildet. Im Gegensatz zur Hydrodesoxygenierung von Guaiacol sind die sauren Trägermaterialien für die Umsetzung von Furfural weniger geeignet. Eventuell kann durch Verwendung unpolarer Lösungsmittel die Bildung von Nebenprodukten sowie die säurekatalysierte Ringöffnung verhindert werden (s. Kapitel 9).

Unter den Pt-Katalysatoren wurde mit Pt/Siral $70_{red.}$ die höchste MF-Ausbeute erzielt ($Y_{MF} = 17\%$), wohingegen mit dem kalzinierten Pt/ Al_2O_3 nur 9% zu Methylfuran umgesetzt wurden. In Bezug auf ihre Nebenprodukte zeigen die Resultate unterschiedliche Produkte. Während Difurfuryl ether in beiden Produktmischungen identifi-

6.3 Katalysatorscreening

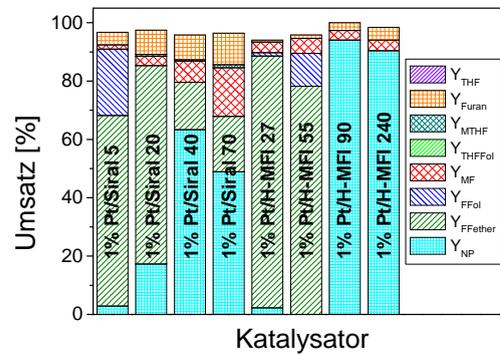


Abb. 6.2: Screening verschiedener reduzierter Pt-Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator).

ziert werden konnte, wurden mit dem Al₂O₃-geträgerten Katalysator nur geringfügige Mengen säurekatalysierte Produkte gebildet. Im weiteren Verlauf wurden zum besseren Verständnis der ablaufenden Reaktionen an beiden Systemen die Reaktionsparameter variiert (s. Kap. 6.4).

6.3.2 Palladiumkatalysatoren

Wie auch für die Pt-Katalysatoren, kann aufgrund der einheitlichen Pd-Beladung der Katalysatoren die Wechselwirkung zwischen Palladium und Trägermaterial auf die Hydridesoxygenierung untersucht werden.

6.3.2.1 Palladium geträgert auf verschiedenen konventionellen Oxiden

Für die meisten Pd-Katalysatoren wurden Umsätze von 100 % ermittelt (Abb. 6.3a und Tab. B.15). Es ist ersichtlich, dass auch in diesem Fall die kalzinierten Proben eine höhere Aktivität aufweisen. Die verschiedenen Ergebnisse der Bildung von Methylfuran resultieren aus dem unterschiedlichen Reaktionsfortschritt der kalzinierten und reduzierten Katalysatoren (s. Kapitel 6.4). Demzufolge wurde für den kalzinierten SiO₂-geträgerten Katalysator im Vergleich zur reduzierten Probe eine höhere MF Ausbeute (Y_{kalz.} = 11 % und Y_{red.} = 6 %) sowie eine geringere Ausbeute an FFol (Y_{kalz.} = 6 % und Y_{red.} = 43 %) bestimmt, während für den Al₂O₃-geträgerten Katalysator kein FFol detektiert und für die reduzierte Probe eine höhere MF Ausbeute erzielt wurde (Y_{kalz.} = 8 % und Y_{red.} =

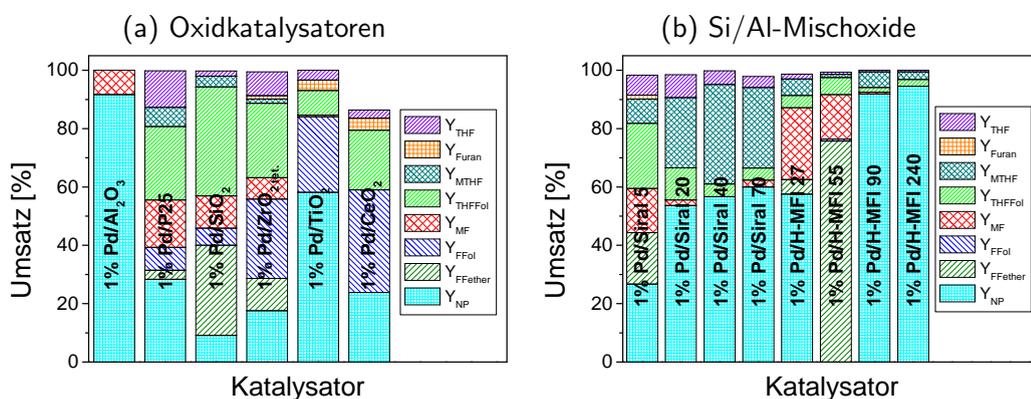
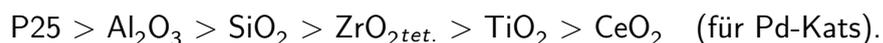


Abb. 6.3: Screening verschiedener a) kalzinierter und b) reduzierter Pd-Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator).

13%; Tab B.15). In Bezug auf die Desoxygenierung zu Methylfuran wurden zwischen den verwendeten Trägermaterialien deutliche Unterschiede festgestellt. Für die Bildung von MF ergab sich folgende Reihenfolge:



Des Weiteren ist offensichtlich, dass die Palladiumkatalysatoren eine große Fähigkeit zur Hydrierung zum Beispiel zu Tetrahydrofurfurylalkohol, Tetrahydrofuran oder Furan aufweisen.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Präparationsmethoden zur Herstellung des Al₂O₃- und TiO₂-geträgerten Katalysators wurde die spezifische Oberfläche sowie die Acidität der Proben variiert. Daraus resultierte eine Veränderung in der Aktivität (IWI > W > FSP) sowie der Produktverteilung der Katalysatorsysteme. Mit zunehmender spezifischer Oberfläche und abnehmender Acidität ist eine höhere Aktivität der Katalysatoren beobachtbar. Der mittels Nassimprägnierung hergestellte Al₂O₃-geträgerte Katalysator lieferte die höchste MF Ausbeute von 20%. Über die Flammensprühpyrolyse wurden 15% Methylfuran gebildet (Tab. B.15, Abb. A.17). Es wird davon ausgegangen, dass die Flammensprühpyrolyse sowie die Nassimprägnierung eine höhere Homogenität der Probe

6.3 Katalysatorscreening

ermöglichten. Durch die nachfolgende Parameterstudie (Kapitel 6.4) wurde sichtbar, dass der mittels Trockenimprägnierung hergestellte Katalysator eine höhere Aktivität aufweist. Allerdings läuft die Reaktion so schnell ab, dass bereits die Hydrierung von MF eingesetzt hat. Demnach wies der Katalysator mit der geringsten Aktivität die höchste Selektivität zu MF auf.

6.3.2.2 Palladium geträgert auf Si/Al-Mischoxiden

Die Resultate der katalytischen Umsetzung über Siral- und H-MFI-geträgerten Katalysatoren zeigten für alle Systeme eine nahezu vollständige Umsetzung ($\geq 98\%$) von FF (Abb. 6.3b, Tab. B.15). Auch mit diesen Palladiumkatalysatoren fand die Hydrierung zu THFFol, THMF und THF statt. Analog zu den Pt-Katalysatoren (Kap. 6.3.1.2) wurden auch hier mit den Zeolithkatalysatoren säurekatalysierte Produkte wie Pentan, Pentanon, etc. gebildet. In beiden Gruppen wird für die Probe mit dem niedrigsten Si-Gehalt die höchste Ausbeute an MF erzielt ($Y_{Pd/Siral\ 5} = 15\%$, $Y_{Pd/H-MFI\ 27} = 25\%$). Mit den kalzinierten Proben war die Ausbeute höher als mit den reduzierten Proben. Für die SiraLe kann mit zunehmender Acidität ein Rückgang, für die H-MFI-Katalysatoren eine Erhöhung der MF-Ausbeute beobachtet werden (vgl. Tab 5.3). Pd/H-MFI 55 hingegen weist vermutlich wie Pt/H-MFI 55 (s. hierzu 5.1.1) Verunreinigungen im Probenmaterial auf, wodurch die Aktivität verringert wird.

Die untersuchten Pd-Katalysatoren weisen mit wenigen Ausnahmen eine nahezu vollständige Umsetzung von FF sowie eine hohe Fähigkeit zur Hydrierung auf. Mittels typischer Oxidkatalysatoren wie Pd/P25_{red.} und W Pd/Al₂O₃_{kalz.} wurden die höchsten Ausbeuten an MF von 16 bzw 20 % erreicht. Bei Verwendung stark saurer Trägermaterialien wurde für diverse SiraLe und Zeolithe mit zunehmendem Al-Gehalt eine Erhöhung der Desoxygenierung zu MF festgestellt. Des Weiteren wurden auch mit den H-MFI-geträgerten Pd-Katalysatoren säurekatalysierte Nebenprodukte gebildet. Mit Pd/H-MFI 27_{kalz.} war es möglich die Ausbeute von Methylfuran auf 25 % zu steigern.

6.3.3 Kupfer-Ruthenium-Katalysatoren

Zur übersichtlicheren Darstellung werden die hergestellten Katalysatoren nach ihren Trägermaterialien in 3 Gruppen unterteilt: SiO_2 -, Al_2O_3 und Zeolith-geträgerte Katalysatoren.

6.3.3.1 SiO_2 -geträgerte Katalysatoren

In der Diplomarbeit von Joachim Reimer wurde die Hydrodesoxygenierung von FF über verschiedene reduziert-passivierte SiO_2 -geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren untersucht. Dabei konnte für Katalysatoren mit einem Cu:Ru-Stoffmengenverhältnis von 3:1 die höchsten Ausbeuten von 2% erzielt werden [110]. Über die SiO_2 -geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren wurde FFol als Hauptprodukt gebildet (Tab. B.16).

6.3.3.2 Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren

Analog zu den SiO_2 -geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren wurden auch verschiedene reduziert-passivierte Al_2O_3 -geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren untersucht (Tab. B.17, Abb. 6.4a). Während über die monometallischen Ru- und die bimetallichen Cu/Ru-Katalysatoren MF-Ausbeuten $< 8\%$ erzielt wurden, konnte mit den monometallischen Cu-Katalysatoren die MF-Ausbeute deutlich gesteigert werden (5% Cu/ Al_2O_3 : $Y_{MF} = 28\%$). Bei gleicher Cu-Belastung im Reaktor konnten mit 10% Cu/ Al_2O_3 27% MF gebildet werden und bei Erhöhung der Katalysatormenge auf 100 mg sogar 51%.

6.3.3.3 H-MFI-geträgerte Katalysatoren

In einer weiteren Studie wurden verschiedene H-MFI-geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren auf die Hydrodesoxygenierung von Furfural untersucht. Mit den H-MFI 90-geträgerten Proben wurden qualitativ betrachtet mehr säurekatalysierten Nebenprodukte als mit den H-MFI 55-geträgerten Proben erhalten. Des Weiteren wiesen die kalzinierten Proben unter Standardreaktionsbedingungen eine höhere katalytische Aktivität als die reduzierten sowie reduziert-passivierten Katalysatoren auf (kalziniert $>$ reduziert $>$ passiviert). Die höchste MF-Ausbeute von 8% wurde mit den bimetallichen Katalysatoren und im

6.3 Katalysatorscreening

speziellen mit 10 % Cu/ 5 % Ru/H-MFI 90_{kalz.} erzielt (Abb. 6.4b, Tab. B.18).

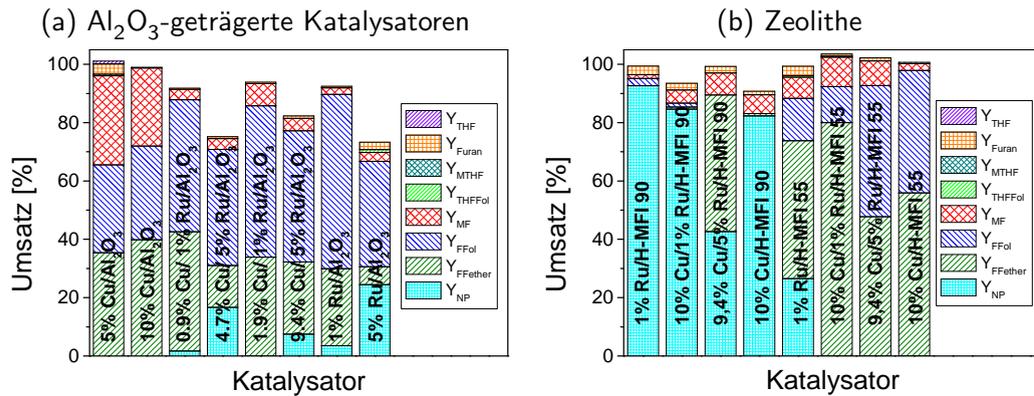


Abb. 6.4: Screening verschiedener a) passivierter und b) kalzinierter Cu/Ru-Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂; je nach Beladung 20 (5 % Ru), 50 (10 % Cu) oder 100 mg Katalysator (1 % Ru, 5 % Cu)).

Für die mittels Trockenimprägnierung hergestellten Cu/Ru-Katalysatoren wurde in Abhängigkeit vom Trägermaterial folgende massenbezogene MF-Bildungsrate ermittelt:

10 % Cu: Al₂O₃ > H-MFI 90 > H-MFI 55 > SiO₂

9,4 %Cu/5 % Ru: H-MFI 90 > H-MFI 55 ≈ Al₂O₃ > SiO₂

1 % Ru: H-MFI 55 > Al₂O₃ > H-MFI 90 ≈ SiO₂.

Unter den SiO₂- und den Zeolith-geträgerten Systemen waren die bimetallischen Systeme interessant. Analog zu den Resultaten der Pt-Katalysatoren sind auch die Zeolith-geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren aufgrund der Bildung von säurekatalysierten Nebenprodukten ungünstig. Über Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren hingegen wurde mit dem monometallischen Cu-Katalysator die höchste MF-Ausbeute (Y_{MF} = 51 %) erreicht. Anscheinend ist die Fähigkeit zur Hydrodesoxygenierung noch gut genug ausgeprägt, sodass eine Desoxygenierung stattfinden kann.

6.3.4 Zusammenfassung & Diskussion

Die höchste Desoxygenierungsselektivität zu MF von 51 % konnte mit 10 % Cu/Al₂O_{3pas} erreicht werden (X = 99 %). Während der Hydrodesoxygenierung war es schon mit reinem Al₂O₃ möglich, Umsätze von bis zu 100 % zu erreichen. Die erhaltenen Resultate zeigen jedoch, dass die Selektivität zu MF stark vom Trägermaterial und dessen Acidität sowie der Aktivkomponente abhängig ist (s. Kapitel 6.5). Die Al₂O₃-haltigen Katalysatoren weisen im Vergleich zu den anderen Trägermaterialien sowohl eine hohen FFol-Ausbeute als auch FFether-Ausbeute auf. Mit den sauren Trägermaterialien fand, wie in den Literaturstudien erwähnt [63, 69, 70], verstärkt die Bildung von säurekatalysierten Nebenprodukten statt, wohingegen mit den Pd-Katalysatoren die Hydrierung der Reaktionsprodukte sowie die Decarbonylierung von FF verstärkt auftrat [63, 66]. In Analogie mit der Literatur [53] wurde mit den Pt-Katalysatoren bevorzugt FFol gebildet. Im Gegensatz zu den Resultaten von Elliott und Hart [66] wurden während der Umsetzung an Ru-haltigen Proben relativ wenige ringhydrierte Produkte beobachtet. Stattdessen wurden FFol und FFether als Hauptprodukte gebildet. Über SiO₂-, Al₂O₃- bzw. H-MFI-geträgerte Katalysatoren kann für die Aktivkomponente jeweils die nachfolgende massenbezogene Reaktionsrate zur Bildung von Methylfuran ermittelt werden:

SiO ₂ :	Pd > Pt > Cu/Ru > Ru > Cu
H-MFI 55:	Pd > Cu/Ru > Pt ≈ Ru ≈ Cu
H-MFI 90:	Cu/Ru > Cu > Pt > Pd ≈ Ru
Al ₂ O ₃ :	Cu > Pd ≈ Pt > Cu/Ru > Ru

Die unterschiedlichen Tendenzen weisen darauf hin, dass die Wechselwirkung der Trägermaterialien mit der Aktivkomponente von entscheidender Bedeutung ist. In Übereinstimmung mit der Literatur [56–59, 61] konnten zwar an Cu/Al₂O₃ vielversprechende Resultate erzielt werden, allerdings waren die Ergebnisse an Cu/SiO₂ dagegen deutlich schlechter. Da Cu eine geringe Fähigkeit zur Hydrierung aufweist (vgl. Kap. 2.2) wird davon ausgegangen, dass die Hydrodesoxygenierung durch saure Trägermaterialien oder Säurezusatz, wie für die Umsetzung von HMF berichtet [77] (vgl. Kap. 2.3), verbessert werden kann. Eine schlechte Hydrierfähigkeit könnte durch Kombination mit

6.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

einer Säure bzw. einem aciden Trägermaterial ausgeglichen werden. Bei einer hohen Hydrierfähigkeit (z. B. Pt, Pd) hingegen dürfen keine saure Materialien (Säuren, acide Trägermaterialien) verwendet werden, da dadurch wie zuvor erwähnt säurekatalysierte Produkte verstärkt gebildet werden. Zusätzlich findet bei einer hohen Hydrierfähigkeit parallel zur Desoxygenierung auch eine unerwünschte Überhydrierung der Reaktionsprodukte statt. Durch die Verwendung schwach saurer Trägermaterialien wird die massenbezogene Reaktionsrate im Vergleich zu sauren Materialien herabgesetzt. Dadurch werden zwar höhere Ausbeuten an THFFol und THF erzielt, allerdings wird auch eine höhere MF-Ausbeute beobachtet.

6.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Für eine detaillierte Parameterstudie wurden die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Reaktionszeit und Wasserstoffdruck an sieben verschiedenen Katalysatorsystemen, Pt/Al₂O_{3kalz.}, Pt/Siral 70_{red.}, W Pd/Al₂O_{3kalz.}, Pd/P25_{red.}, Pd/H-MFI 27_{kalz.}, 10%Cu/1%Ru/H-MFI 55_{kalz.} sowie 9,4%Cu/5%Ru/H-MFI 55_{kalz.} eingehend untersucht. Diese wiesen in den jeweiligen Edelmetallgruppen eine vielversprechende Umsetzung zu MF auf. Da unabhängig vom Katalysator bei Variation der Reaktionsbedingungen ähnliche Reaktionsverhalten beobachtet wurden, werden sie nachfolgend gemeinsam betrachtet.

6.4.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 50 auf 220 °C kann in allen Systemen eine Zunahme des Umsatzes beobachtet werden. Die Ausbeute von FFol steigt zunächst an und nimmt anschließend durch die Bildung von MF und weiterer Reaktionsprodukte wie zum Beispiel Tetrahydrofurfurylalkohol (THFFol), Cyclopentanon, usw. wieder ab. In Abhängigkeit vom Katalysator und dessen Aktivität wird die maximale FFol-Ausbeute bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen erzielt (Tab. 6.2, Abb. 6.5). Für die Ausbeute an MF kann eine Zunahme beobachtet werden. Es wird allerdings angenommen, dass bei weiterer Temperaturerhöhung ($T > 250\text{ °C}$) die Ausbeute wieder sinkt, da

6.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

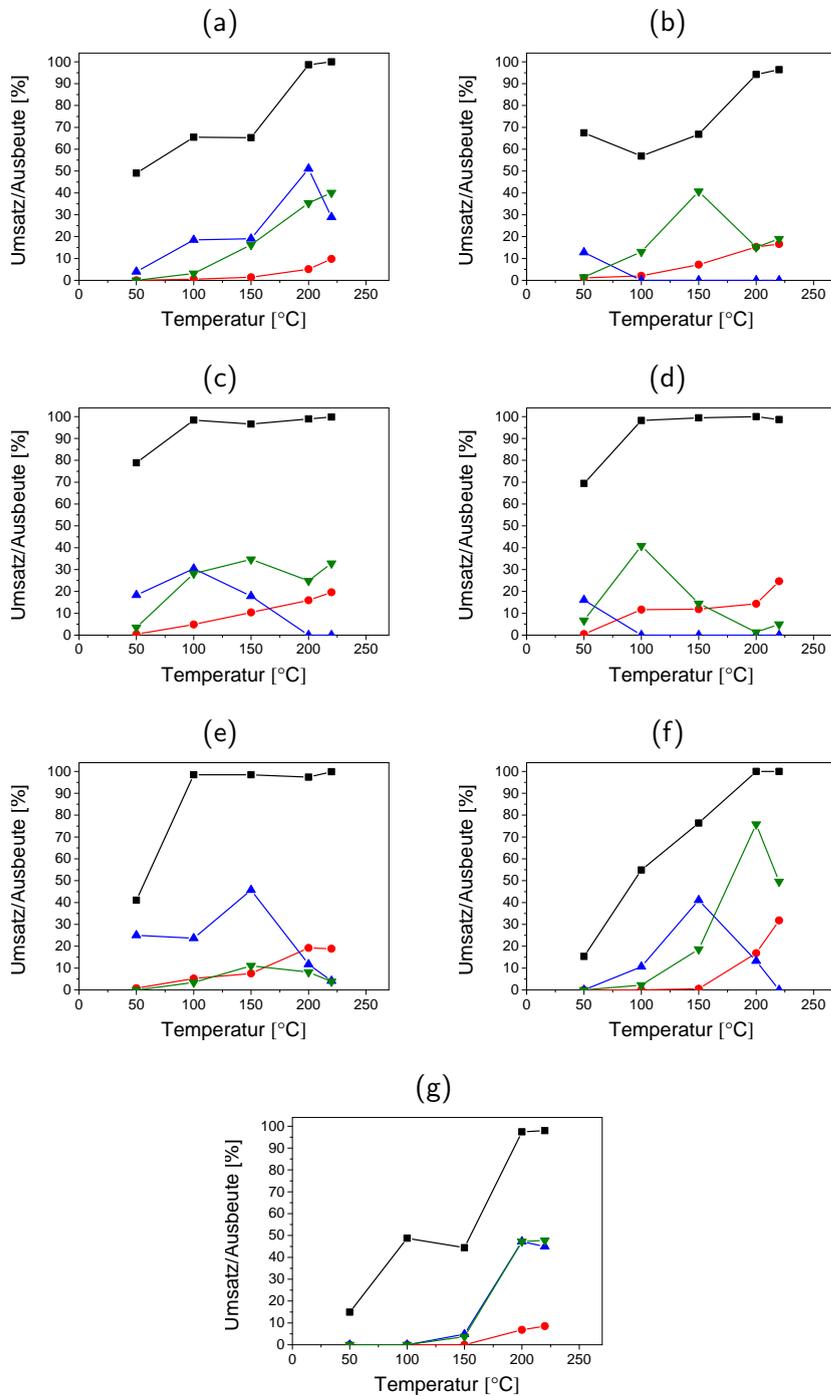


Abb. 6.5: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die katalytische Umsetzung von FF (■) über a) 1% Pt/Al₂O₃_{kalz.}, b) 1% Pt/Siral70_{red.}, c) W 1% Pd/Al₂O₃_{kalz.}, d) 1% Pd/H-MFI 27_{kalz.}, e) 1% Pd/P25_{red.}, f) 10% Cu/1% Ru/H-MFI 55_{kalz.} und g) 9,4% Cu/5% Ru/H-MFI 55_{kalz.} und die Ausbeute an FFol (▲), FFether (▼) und MF (●) (Reaktionsbedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 1,5 h, 50 - 220 °C, 10 bar H₂ a)-f) 100 mg, g) 20 mg Katalysator).

6.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

sich zum Einen das Gleichgewicht in Richtung FFol verschiebt [56] und zum Anderen eine Hydrierung des aromatischen Ringes zu Tetrahydromethylfuran stattfand. Für die Ausbeute an FFether kann im ersten Schritt eine Zunahme beobachtet werden. Diese nimmt anschließend durch die Bildung von FFol und MF ab. Überraschenderweise konnte ab einer Temperatur von 200 °C über verschiedene Katalysatoren (Pt/Siral 70_{red.}, W Pd/Al₂O_{3kalz.}, Pd/H-MFI 27_{kalz.} sowie 10 %Cu/1 %Ru/H-MFI 55_{kalz.}) eine erneute Zunahme des FFethers beobachtet werden. Es wird angenommen, dass dies mit der von Bremner und Keys [56] beobachteten temperaturabhängigen Aktivitätsabnahme des Katalysators und der daraus resultierenden Veränderung der Produktverteilung (s. Schema 2.3) zusammenhängt.

6.4.2 Einfluss des Wasserstoffdruckes

Die Variation des Wasserstoffdruckes von 10 auf 40 bar hat wie in Tabelle 6.2 ersichtlich unterschiedliche Einflüsse auf die katalytische Performance bzw. im Speziellen auf die erhaltenen Ausbeuten (Abb. A.18). Demzufolge muss zwischen zwei verschiedenen Fällen unterschieden werden:

1. Mit erhöhtem Wasserstoffdruck nimmt der Umsatz zu. Bei Verwendung von 9,4 %Cu/5 %Ru/H-MFI 55 kann zunächst bis 30 bar H₂ eine Zunahme der FFether-Ausbeute beobachtet werden. Anschließend wird die Ausbeute des FFethers aufgrund der Bildung von FFol und MF verringert. Über Pt/Al₂O₃ bleibt mit zunehmendem Wasserstoffdruck die FFether Ausbeute konstant. Es wird allerdings angenommen, dass eine weitere Erhöhung des Druckes, analog zum Cu/Ru-Katalysator, zu einer Verringerung der Ausbeute führt. Während über Pt/Al₂O₃ eine zunehmende FFol-Ausbeute beobachtet wird, kann über 9,4 %Cu/5 %Ru/H-MFI 55 eine geringere FFol-Ausbeute erhalten werden. Für Pt/Al₂O₃ wird angenommen, dass analog zum Cu/Ru-Katalysator, eine weitere Erhöhung des Druckes anschließend durch die Bildung von MF und weiterer Reaktionsprodukte zu einer Verringerung von FFol führt. Zwischen 10 auf 40 bar jedoch schwankt die Ausbeute von MF zwischen 7 und 10 %. Über 9,4 %Cu/5 %Ru/H-MFI 55 kann die MF-Ausbeute auf

19% gesteigert werden.

2. Unabhängig vom Reaktionsdruck wurde eine nahezu vollständige Umsetzung von FF erhalten (z. B. W Pd/Al₂O₃). Aufgrund der fortgeschrittenen Reaktion nimmt die FFether- und die FFol-Ausbeute ab. Für FFol beträgt die Ausbeute bereits bei 10 bar 0%. Für MF kann durch Ringhydrierung bzw. Ringöffnung ebenfalls eine Abnahme der Ausbeute beobachtet werden.

6.4.3 Einfluss der Reaktionszeit

Wie in Abb. A.19 und in Tab. 6.2 ersichtlich, nimmt der Umsatz mit der Reaktionszeit zu. An 9,4%Cu/5%Ru/H-MFI 55 können die ablaufenden Reaktionsschritte gut betrachtet werden. Mit zunehmender Reaktionszeit von 0,5 auf 5 h bzw. 1,5 h kann zunächst eine höhere FFether- und FFol-Ausbeute bestimmt werden, welche bei verlängerter Reaktionszeit wieder abnehmen. Bis zu einer Reaktionszeit von 5 h nimmt die MF-Ausbeute stetig zu. Die Ergebnisse der anderen Katalysatoren lassen vermuten, dass bei einer längerer Reaktionsdauer auch die MF-Ausbeute wieder sinkt.

Die unterschiedlichen Umsätze sowie die beobachteten Veränderungen der Produktausbeuten während der Parameterstudien sowie im Katalysatorscreening sind im Prinzip auf den unterschiedlichen Reaktionsfortschritt bzw. das unterschiedliche Aktivitätsverhalten der Katalysatoren zurückzuführen. Die Aktivität der untersuchten Katalysatoren im Hinblick auf die Umsetzung von FF und die Weiterreaktion der erhaltenen Produkte nahm demnach in folgender Reihenfolge ab:

Pd/H-MFI 27_{kalz.} > Pt/Siral 70_{red.} Pt/Siral 70_{red.} > Pd/P25_{red.} > W Pd/Al₂O_{3kalz.} >
Pt/Al₂O_{3kalz.} > 10%Cu/1%Ru/H-MFI 55_{kalz.} > 9,4%Cu/5%Ru/H-MFI 55_{kalz.}.

6.4 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Tabelle 6.2: Schematische Zusammenfassung der Parameterstudie (detaillierte Daten in Abb. 6.5, A.18 und A.19)

Katalysator	Temperaturerhöhung				Druckerhöhung				Reaktionszeit			
	X _{FF}	Y _{FFol}	Y _{MF}	Y _{FFether}	X _{FF}	Y _{FFol}	Y _{MF}	Y _{FFether}	X _{FF}	Y _{FFol}	Y _{MF}	Y _{FFether}
Pt/Al ₂ O ₃ kalz.	↑	Max. 200 °C	↑	↑	↑	↑	konst.	konst.	↑	↓	Max. 5 h	Max. Max. 5 h
Pt/Siral 70 _{red.}	↑	↓	↑	variabel	konst.	0 %	variabel	variabel	↑	0 %	Max. 3 h	↓
W Pd/Al ₂ O ₃ kalz.	↑	Max. 100 °C	↑	variabel	konst.	0 %	↓	↓	↑	0	↓	↓
Pd/H-MFI 27 _{kalz.}	↑	↓	↑	variabel	konst.	0 %	↓	↓	~ 100 %	0	Max. 3 h	Max. 3 h
Pd/P25 _{red.}	↑	Max. 150 °C	↑	Max. 150 °C	~ konst.	↓	↓	↓	konst.	↓	↓	↓
10Cu/1Ru/H-MFI 55 _{kalz.}	↑	Max. 150 °C	↑	variabel	konst.	0 %	Max. 20 bar	Max. 30 bar	↑	↓	↑	Max. Max.
9,4Cu/5Ru/H-MFI 55 _{kalz.}	↑	Max. 200 °C	↑	Max. 200 °C	↑	↓	↑	↓	↑	Max. 1,5 h	↑	↓

↑ = Zunahme, ↓ = Abnahme

6.5 Reaktionsnetzwerk

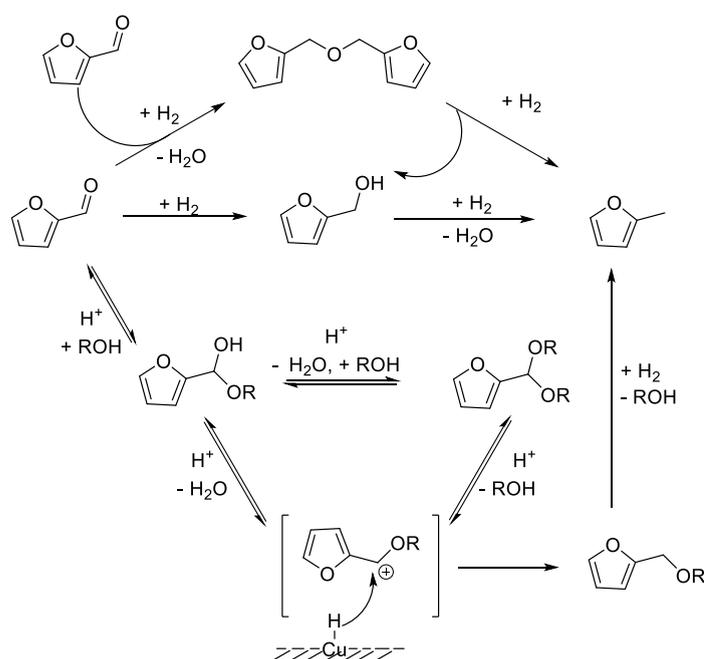
In Übereinstimmung mit der Literatur [63, 64] zeigen die Parameterstudien, dass die Hydrodesoxygenierung von MF in zwei wesentlichen Reaktionsschritten, einer Hydrierung zum Furfurylalkohol (FFol) und anschließend einer Desoxygenierung zum Methylfuran (MF) abläuft (Schema 6.1).

In der Reaktionsmischung konnten verschiedene Nebenprodukte wie Furoin, Difurfurylether, Furan, ringhydrierte Furanderivate (Tetrahydrofurfurylalkohol, Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuran) sowie verschiedene Ringöffnungsprodukte (Pentan, Pentanon, Levullinsäurebutylester) mittels GC/MS identifiziert werden. Da Butanol als Lösungsmittel verwendet wurde, konnten auch Acetale und Ether des Butanols sowie durch Reaktion von Butanol mit Furfural Butyltetrahydrofuran und 2-Furancarbonsäurebutylester detektiert werden (Schema 6.1).

In Schema 6.2 sind die verschiedenen, in dieser Arbeit beobachteten Reaktionspfade zur Hydrodesoxygenierung von FF zu MF abgebildet. Demnach sind 3-4 verschiedene Reaktionspfade zur Bildung von MF möglich. Einerseits kann MF über die Hydrodesoxygenierung von FFol entstehen. Dies wurde auch in verschiedenen Studien von Lessard *et al.* [49] sowie Sitthisa *et al.* [63] beobachtet und stellt im wesentlichen den erwarteten Reaktionsweg dar. Parallel kann die katalytische Umsetzung auch über Difurfurylether stattfinden. Dieses kann anschließend zu FFol sowie MF umgesetzt werden.

Durch Addition zweier FF-Moleküle kann Furoin hergestellt werden. In diesem Fall findet die Reaktion über die Acylspezies des Furfurals statt. Dieses kann im weiteren Reaktionsverlauf sowohl zu FFol als auch zu MF umgesetzt werden.

Bei Verwendung von Alkoholen können, wie durch die Identifikation von 2-Furancarbonsäurebutylester bestätigt, Acetale gebildet werden. Eigentlich ist für die Umsetzung zu Acetalen der Zusatz von Säure notwendig. In diesem Fall könnte die Acidität des Trägermaterials ausreichen. An SiO₂-geträgerten Katalysatoren ist dieser Reaktionsweg weniger wahrscheinlich. In Analogie zu den Resultaten von Luijckx *et al.* [77] zur Umsetzung von HMF wird angenommen, dass der erhaltene Butylester in weiteren Reaktionsschritten zu MF umgesetzt werden kann.



Schema 6.2: Reaktionspfade für die Hydrodesoxygenierung von Furfural zu MF.

Durch die Verwendung stark acider Trägermaterialien wurden säurekatalysierte Nebenprodukte, wie Pentan, Pentanon, Levullinsäurebutylester, usw. gebildet und identifiziert. Aufgrund der Braunfärbung der Katalysatoren nach der Reaktion wird zusätzlich angenommen, dass eine säurekatalysierte Polymerisation von FFol zu Huminen auftreten kann [69, 70]. In weiteren Nebenreaktionen sind die Decarbonylierung von Furfural zu Furan [63, 69], die Umlagerung zu Cyclopentanon [69, 120, 121] und die Umwandlung von FFol zu 5-Methyl-2-furanon [121, 122] beobachtbar (Schema 6.1). Parallel zur Bildung von MF ist, im speziellen über die Pd-Katalysatoren, eine Überhydrierung der erhaltenen Produkte wie Furan, FFol und MF beobachtbar [63] (s. Schema 6.1). Des Weiteren ist im ersten Reaktionsschritt, wie von Nakagawa *et al.* [123] berichtet auch die Hydrierung von Furfural zu Tetrahydrofurfural möglich. Dieses konnte allerdings in der Reaktionsmischung nicht identifiziert werden. Die Überhydrierung ist bei den verwendeten Pt-, Ru- und Cu-haltigen Proben weniger ausgeprägt (Überhydrierung: Pd > Pt > Ru > Cu). Die verschiedenen Reaktionspfade (Schema 6.1) zeigen, dass die Umsetzung von Furfural zu Methylfuran deutlich komplexer ist als zuvor angenommen. Für SiO_2 -geträgerte Systeme kann aufgrund einer geringen Acidität des Trägermaterials der Reaktionspfad

6.6 Schlussfolgerungen

über diverse Acetale ausgeschlossen werden.

Wie in der Literatur berichtet, findet die Umsetzung von FF entweder an der Acetyl- der Acetaldehyd- oder der Aldehydgruppe statt [63, 64, 124, 125]. Die Studien von Sitthisa *et al.* [63, 64] und Barteau *et al.* [124, 125] legen den Schluss nahe, dass in Abhängigkeit von der Aktivkomponente für SiO₂-geträgerte Katalysatoren mit Cu als Aktivkomponente eine Bindung über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe erfolgt, während mit Pd die Umsetzung an der Acetaldehyd- bzw. bei hohen Temperaturen an der Acylgruppe stattfindet [63, 64, 124, 125]. Eine Bindung über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe führt im nächsten Schritt zur Bildung von FFol. Bei einer Bindung an der Acetaldehydgruppe können zum einen durch Hydrierung FFol, aber auch weitere Reaktionsprodukte wie Difurfuryl ether, gebildet werden. Durch die Umwandlung der Acetaldehydgruppe in eine Acetylgruppe ist auch eine Decarbonylierung zu Furan [63, 124, 125] mit einer anschließenden Ringhydrierung zu Tetrahydrofuran möglich.

Da bei Verwendung der Pt-Katalysatoren teilweise Tetrahydrofuran in der Produktlösung identifiziert wurde, wurde auch hier angenommen dass die Reaktion über die Acetaldehydgruppe abläuft, wohingegen für die monometalischen Ru bzw. bimetalischen Cu/Ru-Katalysatoren die Umsetzung analog zum Cu über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe abläuft.

6.6 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse des Katalysatorscreenings verdeutlichen, dass für die Hydrodesoxygenierung ein Katalysator mit einer hohen Desoxygenierungsaktivität benötigt wird. Allerdings darf gleichzeitig die Hydrieraktivität nicht zu stark ausgeprägt sein. Im Gegensatz zur Umsetzung von Guaiacol sind für die Hydrodesoxygenierung von Furfural acide Trägermaterialien, aufgrund der Bildung säurekatalysierter Produkte, ungeeignet. In Analogie zu den Resultaten an GUA werden mit den edelmetallhaltigen Proben ringhydrierte Produkte gebildet, die allerdings bei der Hydrodesoxygenierung von FF zu MF unerwünschte Nebenprodukte darstellen. Im Katalysatorscreening wurden die besten Resultate über den Al₂O₃-geträgerten Cu-Katalysator mit einer 10%-igen Beladung erzielt. Unter Standardreaktionsbedingungen wurden 100% Furfural zu 51%

MF umgesetzt. Auch unter den Pd- bzw. Pt-haltigen Katalysatoren zeigt sich, dass Al_2O_3 für die Umsetzung von FF besonders gut geeignet ist.

Die Resultate deuten an, dass die spezifische Oberfläche für die Umsetzung eher eine untergeordnete Rolle spielt. So kann in Abhängigkeit von der Aktivkomponente der Reaktionsmechanismus in Richtung Hydrierung oder Decarbonylierung gesteuert werden. In Übereinstimmung mit der Literatur [63, 64, 124, 125] legen die Ergebnisse nahe, dass bei Verwendung von Pt- und Pd-Katalysatoren die Reaktion über die Acetaldehydgruppe abläuft, wohingegen für die monometalischen Ru bzw. bimetalischen Cu/Ru-Katalysatoren die Umsetzung analog zum Cu über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe abläuft.

Auch der Einfluss des alkoholischen Lösungsmittels auf die Umsetzung ist durch die Bildung diverser Nebenprodukte wie zum Beispiel 2-Furancarbonsäurebutylester sowie Butyltetrahydrofuran erkennbar. Durch die Wahl des Trägermaterials kann die Bildung diverser Acetale beeinflusst werden. Demnach können über schwach acide Trägermaterialien (z. B. SiO_2) keine Acetale gebildet werden. Daher wäre es interessant den Einfluss des Lösungsmittels genauer zu betrachten (s. Kap. 9).

Im Hinblick auf die Hydrodesoxygenierung von Bio-Ölen kann die Bildung von Nebenprodukten mit dem Lösungsmittels sowie durch säurekatalytische Reaktion vernachlässigt werden. Im Öl sind sowohl verschiedene Alkohole als auch diverse Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, usw.) vorhanden (Abb. 1.1), die die katalytische Umsetzung beeinflussen und ebenfalls zu den beobachteten Nebenprodukten führen können. Aus diesem Grund ist es auch in zukünftigen Studien interessant, die Hydrodesoxygenierung an stark aciden Katalysatorsystemen zu untersuchen.

Es ist ersichtlich, dass die katalytische Performance durch die Wahl der Vorbehandlung beeinflusst wird. So kann zum Beispiel für die Cu/Ru-Katalysatoren mit der kalzinierten Probe eine höhere Aktivität erreicht werden als mit der reduzierten oder der passivierten Probe (kalziniert > reduziert > passiviert).

An SiO_2 -, TiO_2 - und Al_2O_3 -geträgerten Katalysatoren wurde der Einfluss der Präparationsmethode untersucht. Analog zu den Resultaten der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol nahm die Aktivität wie folgt ab: $\text{IWI} > \text{FSP} > \text{W} > \text{SG}$. Mit den SiO_2 - und TiO_2 -geträgerten Katalysatoren wurde für die Desoxygenierung zu MF die gleiche

6.6 Schlussfolgerungen

Reihenfolge erhalten, wohingegen für die Al_2O_3 -geträgerten Katalysatoren mittels Nassimprägnierung die besten Resultate erzielt wurden.

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen weisen die Katalysatoren unterschiedliche Umsätze sowie Produktverteilungen auf. Diese sind hauptsächlich auf die unterschiedlichen Reaktionsfortschritte zurückzuführen. Um die Bildung von Methylfuran zu fördern, sind Temperaturen zwischen 200 und 250 °C gut geeignet. Des Weiteren sind niedrige Reaktionsdrücke (10 bar) sowie kurze Reaktionszeiten von Vorteil ($\leq 1,5$ h), da ansonsten eine Ringhydrierung auftritt.

7 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural

In diesem Kapitel wird eine Auswahl an Katalysatoren behandelt. In der Diplomarbeit von Joachim Reimer wurde gezeigt, dass mit SiO_2 -geträgerten Katalysatoren die Hydrodesoxygenierung von Furfural und HMF mit gleichen Systemen gute Resultate aufweisen [110]. Aus diesem Grund wurden ausschließlich Katalysatoren untersucht, die während der Hydrodesoxygenierung von FF eine überzeugende katalytische Performance zeigten. Wie bereits durch den Stand der Forschung (Kapitel 2.3) aufgezeigt, werden bei der Umsetzung von HMF einige Nebenprodukte durch Umlagerung, Huminbildung oder säurekatalytische Reaktionen gebildet [69, 110]. Deren Vermeidung gilt bisweilen als große Herausforderung. Ziel dieser Studie war die Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Dimethylfuran zu untersuchen. Um einen Einblick in die ablaufenden Reaktionswege zu erhalten, werden auch an HMF Parameterstudien durchgeführt.

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

Die Hydrodesoxygenierung von HMF zu Dimethylfuran wurde an ausgewählten Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen von 4 mmol HMF, 2 mmol n-Decan, 20 ml Butanol, 220 °C, 10 bar H_2 und einer Reaktionszeit von 1,5 h untersucht. Auf Grundlage der Ergebnisse von Joachim Reimer [110] wurden aus jeder Katalysatorgruppe die Katalysatoren ausgewählt, die für die Umsetzung von Furfural zu Methylfuran am besten

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

geeignet waren (s. Kapitel 6.3). Auch hier wird vom Katalysator eine hohe Fähigkeit zur Hydrierung erfordert. Die Polymerisation sowie säurekatalytischen Reaktionen hingegen sollen nach Möglichkeit vermieden werden. Die Edelmetallkatalysatoren weisen generell eine hohe Fähigkeit zur Hydrierung auf. Des Weiteren wurden in der Literatur [67] über Cu/Ru-Katalysatoren vielversprechende Ergebnisse erzielt, sodass in dieser Studie verschiedene Cu/Ru-Katalysatoren untersucht wurden. Analog zu den Ergebnissen an Furfural wird auch hier angenommen, dass bei einer hohen Acidität des Katalysators diverse Nebenreaktionen wie die säurekatalysierte Umwandlung und die Huminbildung verstärkt stattfinden. Die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren sind in Kapitel 5.1 sowie Kapitel 6.1 zu finden.

7.1.1 Trägermaterialien

Die katalytische Umsetzung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) wurde in der Literatur über verschiedenen Edelmetallkatalysatoren untersucht (s. Kapitel 2.2). Da bisher keine katalytischen Resultate an den Trägermaterialien selbst durchgeführt wurden, wurde zunächst deren Reaktivität untersucht. Dies erlaubt den katalytischen Einfluss des Edelmetalls vom Träger selbst zu separieren.

Ohne Trägermaterial wurde unter Standardreaktionsbedingungen ein Blindumsatz von 5 % beobachtet. Der höchste Umsatz von HMF betrug bei Verwendung von 100 mg des Trägermaterials Siral 70 98 %. Die Reaktivität nahm wie folgt bis auf 32 % bei SiO₂ ab:



Es wurden vor allem Nebenprodukte des HMFs, wie Difuranylethandion, Furandicarboxylat, Furanylethanon, Methyltetrahydrofurfurylalkohol, usw. beobachtet. Durch die Braunfärbung der untersuchten Proben wird analog zu den Ergebnissen in Kapitel 6 davon ausgegangen, dass Polymere bzw. Humine gebildet wurden. Des Weiteren wurde analog zur Hydrodesoxygenierung von Furfural durch Reaktion mit Butanol Dibutylether, Tributylester, usw. mittels GC/MS identifiziert, aber nicht quantifiziert (vgl. Kapitel 6). Die Bildung von Dimethylfuran (DMF) konnte nur in Spuren ($\leq 1\%$) über SiO₂, P25 sowie H-MFI 55 detektiert werden. Durch Imprägnierung der Trägermaterialien mit verschiedenen Metallen sollte die Polymerisation verringert und die Fähigkeit zur Hydrierung

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

gesteigert werden.

7.1.2 Platinkatalysatoren

Aus den hergestellten Pt-Katalysatoren wurden 3 Katalysatoren, Pt/Siral 70, Pt/Al₂O₃ und Pt/H-MFI 55, ausgewählt. Diese erzielten in der Gruppe der Platinkatalysatoren die besten Resultate für die Hydrodesoxygenierung von FF zu MF.

Anhand von Pt/Siral 70 wurde zusätzlich der Einfluss der Vorbehandlung untersucht. Dabei konnte für die kalzinierte Probe eine höhere Desoxygenierung zu Dimethylfuran beobachtet werden (Tab B.20). Die katalytischen Ergebnisse des Al₂O₃- und des H-MFI-geträgerten Pt-Katalysators erzielten ähnliche Resultate (Pt/Al₂O₃: X = 75 %, Y_{DMF} = 4 %; Pt/H-MFI 55: X = 70 %, Y_{DMF} = 9 %). Hingegen zeigte der Siral-geträgerte Katalysator analog zur Hydrodesoxygenierung von FF bessere katalytische Eigenschaften mit höherer DMF-Ausbeute (X = 100 %, Y_{DMF} = 41 %). In allen Katalysatorsystemen wurde parallel die Decarbonylierung zu FFol bzw. die Demethylierung zu FF beobachtet. Analog zu den Ergebnissen von FF wurden verschiedene Nebenprodukte durch Addition zweier HMF-Moleküle, Reaktion mit dem Lösungsmittel und durch eine säuekatalysierte Reaktion gebildet. Auch die Bildung von Huminen wurde durch die Braunfärbung der Katalysatoren nach der Reaktion bestätigt. Im Gegensatz zu Furfural wurde der zu FFether analoge Ether OMBM in der Produktmischung nicht identifiziert.

7.1.3 Palladiumkatalysatoren

Auch mit den Pd-Katalysatoren wurde für die kalzinierten Proben ein höherer Umsatz bzw. eine höhere Selektivität zu DMF als mit den reduzierten Proben beobachtet und es wurden Umsätze von bis zu 100 % erzielt (Abb. 7.1a, Tab. B.21).

In Bezug auf die Desoxygenierungsaktivität bzw. im speziellen die Bildung von Dimethylfuran, können zwischen den verwendeten Trägermaterialien deutliche Unterschiede festgestellt werden. Bei den Si/Al-Mischoxidkatalysatoren wird mit zunehmendem Al-Gehalt eine höhere Umsetzung und DMF-Ausbeute beobachtet. Auch die Präparationsmethode hatte einen großen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften (IWI > FSP > W, Abb. 7.1b, Tab. B.21). Insgesamt wurden die besten katalytischen Resultate mit einem an-

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

deren System, Pd/P25 erzielt ($Y_{\text{DMF}} = 75\%$). Für die katalytische Performance wurde folgende Reaktivitätsreihenfolge erzielt:



Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Furfural, stimmen hier die Aktivität zur Hydrodesoxygenierung mit der Fähigkeit zur Bildung von DMF überein. Dies liegt daran, dass die Desoxygenierung von HMF „langsamer“ bzw. in mehreren Reaktionsschritten abläuft, sodass nur geringe Mengen an DMF weiter umgesetzt wurden. Des Weiteren ist hier die Fähigkeit zur Ringhydrierung deutlich schwächer ausgeprägt. Durch eine parallel ablaufende Demethylierung wurde Furfural als Nebenprodukt gebildet. Auch hier liefen während der Umsetzung säurekatalysierte Reaktionen zum Beispiel zu Hexandione, Levullinsäurebutylester, Humine, etc. ab.

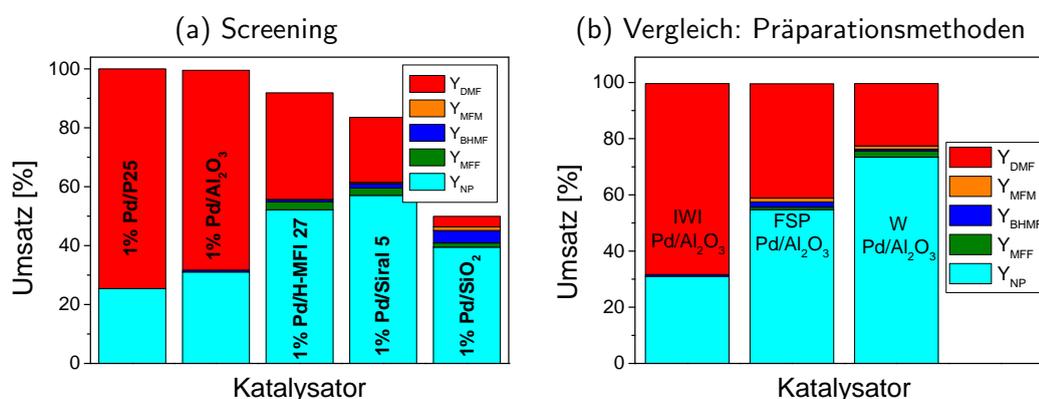


Abb. 7.1: Hydrodesoxygenierung von HMF an a) verschiedenen kalzinierten Pd-Systemen und b) Einfluss der Präparationsmethode von Pd/Al₂O₃_{kalz.} unter Standardreaktionsbedingungen (4 mmol HMF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator).

7.1.4 Kupfer-Ruthenium-Katalysatoren

Mit den Cu/Ru-Katalysatoren wurden für die Hydrodesoxygenierung von Furfural interessante Ergebnisse erzielt (Kap. 6). Daher wurden im nächsten Schritt ebenfalls verschie-

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

dene Cu/Ru-Katalysatoren eingesetzt und wiederum sowohl die Katalysatorbeladung als auch die Trägermaterialien variiert. In der vorhergehenden Studie an Furfural hat sich gezeigt, dass Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren für die Hydrodesoxygenierung von FF gut geeignet sind. In den Diplomarbeiten von Joachim Reimer [110] und Elvan Baydoğan [126] wurden SiO_2 - bzw. Al_2O_3 -geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren eingehend auf die Hydrodesoxygenierung von HMF untersucht und hier miteinander verglichen. Sie wurden als Alternative zu den in der Literatur (vgl. Kap. 2.3) bekannten Systemen CuRu/C [67, 71], CuSn/C [84] und Cu/ Cr_2O_3 [76] verwendet. Im Folgenden werden die hergestellten Katalysatoren nach ihren Trägermaterialien in 3 Gruppen, SiO_2 -, Al_2O_3 und H-MFI 55-geträgerte Katalysatoren, unterteilt.

7.1.4.1 SiO_2 -geträgerte Katalysatoren

In der Diplomarbeit von Joachim Reimer wurde die Hydrodesoxygenierung von HMF über verschiedene passivierte SiO_2 -geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren untersucht. Für die Katalysatoren mit einem Cu/Ru-Stoffmengenverhältnis von 3:1 konnten die höchsten Umsätze von 51 bzw. 65 % sowie Ausbeuten von 3 % DMF und 26 bzw. 55 % BHMF für die Proben mit 1 bzw. 5 %-iger Ru-Beladung erzielt werden [110]. Die erhaltenen Daten sind im Anhang (Tab. B.16) zusammengefasst.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen für die beiden bimetallicen Cu/Ru-Katalysatoren im Stoffmengenverhältnis 3:1 untersucht. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 220 auf 230 °C konnte für beide Katalysatoren die katalytische Performance geringfügig verbessern. Demnach wurde neben einer höheren Umsetzung auch eine Erhöhung der DMF- und der BHMF-Ausbeute beobachtet [110].

Die Variation des Wasserstoffdruckes zwischen 10 und 30 bar führte in beiden Fällen zu einer Erhöhung der Ausbeute bei 20 bar und anschließend zu einem minimalen Rückgang des Umsatzes bei 30 bar H_2 . Für DMF konnte in beiden Fällen ein Rückgang, für BHMF eine Erhöhung der jeweiligen Ausbeuten beobachtet werden [110].

Die Variation der Reaktionszeit wurde nur an 9,4 %Cu/5 %/ SiO_2 durchgeführt und ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Ab einer Reaktionszeit von 6 h konnte eine vollständige Umsetzung von HMF beobachtet werden. Ab einer Reaktionszeit von 19 h wird überwiegend DMF gebildet sodass bei einer Reaktionszeit von 20 h 32 % DMF gebildet wurden. Ver-

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

mutlich könnte bei einer weiteren Verlängerung der Reaktionszeit eine maximale Produktausbeute und anschließend aufgrund von Ringhydrierung oder Ringöffnung eine Abnahme der DMF-Ausbeute beobachtet werden (vgl. 7.1.4.2). Für die Bildung von BHMF ist zunächst eine Zunahme und bei längerer Reaktionszeit (ab 9 h) ein Rückgang der Ausbeute erkennbar.

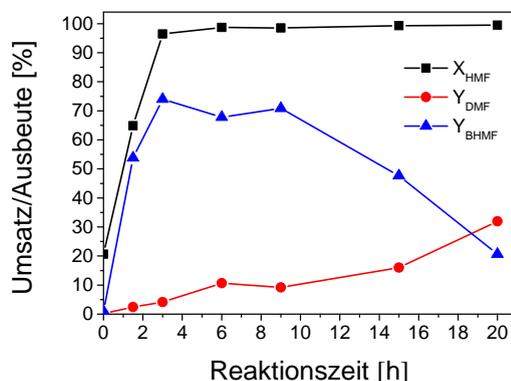


Abb. 7.2: Einfluss der Reaktionszeit auf die Hydrodesoxygenierung von HMF mit 9,4 %Cu/5 %Ru/SiO₂ (4 mmol HMF, 2 mmol n-Decan, 20 ml Butanol, 220 °C, 10 bar H₂, 20 mg Katalysator).

7.1.4.2 Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren

Für FF wurden an verschiedenen Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren interessante Ergebnisse erzielt (vgl. Kap. 6.3). In Anlehnung an diese Doktorarbeit wurden in der Diplomarbeit von Elvan Bydoğın [126] diverse Al₂O₃-geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren auf die katalytische Hydrodesoxygenierung von HMF untersucht. Die Ergebnisse weisen für den monometallischen Cu-Katalysator mit einer Beladung von 5 % sowie für den bimetallic Cu/Ru-Katalysator mit einer Ru-Beladung von 5 % im Stoffmengenverhältnis 3:1 (Cu:Ru) die beste katalytische Performance auf (Cu: X = 99 %, Y_{DMF} = 62 %, Cu/Ru: X = 100 %, Y_{DMF} = 75 %) [126]. Des Weiteren konnte sie in ihren Studien den Einfluss der Präparationsmethode auf die katalytische Umsetzung untersuchen. In beiden Fällen konnte mittels Flammensprühpyrolyse die Desoxygenierung zu DMF geringfügig verbessert werden (Cu: 67 %, Cu/Ru: 75 %), während über die Fällungs-Methode deutlich schlechtere Resultate (Cu: 36 %, Cu/Ru: 11 %) erzielt wurden [126]. Anschließend wurden die Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Wasserstoffdruck und Reaktionszeit

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

eingehender betrachtet. Hierfür wurden die folgenden Katalysatoren verwendet: der bimetallische Al_2O_3 -geträgerte Cu/Ru-Katalysator im Stoffmengenverhältnis von 3:1 mit 5 %-iger Ru-Beladung sowie 5 % Cu/ Al_2O_3 . Im Folgenden sind die Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 220 auf 230 °C konnte für beide Katalysatorsysteme (5 % Cu/ Al_2O_3 , 9,4 % Cu/5 % Ru/ Al_2O_3) bei gleichbleibendem Umsatz ein Rückgang der DMF-Ausbeute beobachtet werden. Zusätzlich ist eine Zunahme der BHMF-, MFM- sowie MFF-Ausbeuten erkennbar [126].

Die Variation des Wasserstoffdruckes zwischen 10 und 30 bar führte bei den beiden Katalysatoren zu unterschiedlichen Ergebnissen. Bei Verwendung des bimetallischen Katalysator wurde mit zunehmendem Wasserstoffdruck eine Erhöhung der DMF- und der BHMF-Ausbeute sowie eine Verringerung der MFM-Ausbeute ermittelt. Für den monometallischen Katalysator hingegen konnte bei einer Erhöhung auf 20 bar H_2 eine Verringerung der DMF-Ausbeute, sowie eine Erhöhung der BHMF-, MFM- und MFF-Ausbeute beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung auf 30 bar H_2 führte anschließend zu einer geringfügigen Erhöhung der DMF-Ausbeute sowie einer Verringerung an BHMF, MFM und MFF.

Bei Verwendung des bimetallischen Katalysators wurde mit zunehmender Reaktionszeit nach 2 h eine Zunahme des Umsatzes auf 100 % und eine Erhöhung der Dimethylfuran-Ausbeute ermittelt. Für den monometallischen Cu-Katalysator hingegen konnte mit zunehmender Reaktionszeit von 1 bis 3 h zunächst eine Erhöhung der DMF-Ausbeute und anschließend nach 5 h ein Rückgang an DMF beobachtet werden (Abb. 7.3) [126]. Grund für die Abnahme ist wahrscheinlich, wie von Schiavo und Descotes [76] beschrieben, die Hydrierung des aromatischen Rings zu Bis-(Hydroxymethyl)tetrahydrofuran (BHMTHF). Die weiteren Reaktionsprodukte wie BHMF, MFM und MFF sind in der Reaktionsmischung in sehr geringen Mengen vorhanden und lassen Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu (s. Kapitel 7.2). Da die Untersuchungen unter anderen Reaktionsbedingungen (2 mmol HMF, 0,2 mmol n-Decan, 3 h) durchgeführt wurden, wurden die zwei interessantesten mittels IWI hergestellten Katalysatoren sowie ein monometallischer Cu-Katalysator mit einer Cu-Beladung von 10 % unter den hier verwendeten Standardreaktionsbedingungen untersucht (Tab. 7.1). Die Ergebnisse weisen aufgrund

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

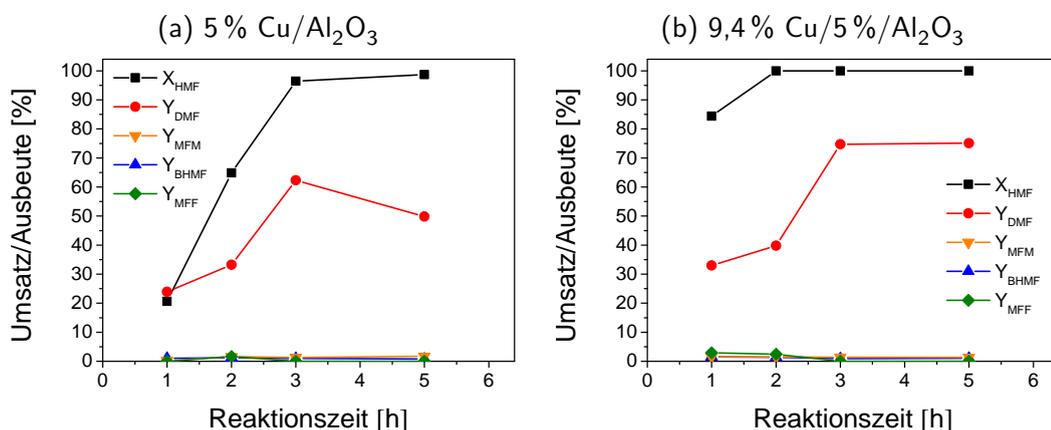


Abb. 7.3: Einfluss der Reaktionszeit auf die Hydrodesoxygenierung von HMF mit a) 5% Cu/Al₂O₃ und b) 9,4%Cu/5%Ru/Al₂O₃ (2,0 mmol HMF, 0,2 mmol n-Decan, 20 ml Butanol, 220 °C, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator).

der kürzeren Reaktionszeit einen geringeren HMF-Umsatz sowie eine schlechtere DMF-Produktausbeute auf. Aus diesen Resultate ist erkennbar, dass mittels der monometallischen Cu-Katalysatoren eine bessere katalytische Umsetzung sowie Selektivität zu DMF erzielt werden konnte. Bei gleicher Katalysatorbelastung weist 10% Cu/Al₂O₃ zwar einen niedrigeren Umsatz, aber eine höhere DMF-Ausbeute auf. Durch Verwendung der doppelten Katalysatormenge konnte eine vollständige Umsetzung sowie eine deutliche Steigerung des DMF-Umsatzes beobachtet werden (s. Tab. 7.1). Für die Al₂O₃-geträgerten

Tabelle 7.1: Hydrodesoxygenierung von HMF über verschiedenen Cu/Ru-Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol HMF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar).

Katalysator	Beladung [%]		m _{Kat.} [mg]	X [%]	Y _{DMF} [%]	Y _{BHMF} [%]	Y _{MFM} [%]	Y _{MFF} [%]
	Cu	Ru						
Cu/Al ₂ O ₃	5	-	100	85	4	3	1	4
	10	-	50	65	6	6	1	3
	10	-	100	100	29	1	1	2
Cu/Ru/Al ₂ O ₃	9,4	5	20	44	< 1	6	0	1

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

Katalysatoren wurde eine komplexe Reaktionsmischung mit vielen Nebenprodukten des HMFs wie Difuranylethandiol, Furandicarboxylat, usw. erhalten.

7.1.4.3 H-MFI 55-geträgerte Katalysatoren

Die H-MFI-geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren zeigten einen ähnlichen Sachverhalt wie die vorher beschriebenen Katalysatorsysteme. Die kalzinierten Proben weisen eine bessere Hydrodesoxygenierung bzw. höhere Ausbeute von DMF als die reduzierten Proben auf. Bei einem Vergleich der Resultate konnte in Bezug auf die katalytische Umsetzung sowie die Fähigkeit zur Bildung von DMF folgende Reihenfolge beobachtet werden (s. Tab. B.22):

9,4 % Cu/5 %Ru (3:1, 20 mg) < 1 % Ru (100 mg) < 10 % Cu/1 %Ru (16:1, 100 mg) < 9,4 % Cu/5 %Ru (3:1, 100 mg).

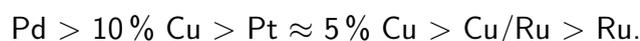
Unter den SiO₂- sowie den Zeolith-geträgerten Systemen waren, wie schon von Román-Leshkov *et al.* [67] berichtet, die bimetallischen Systeme besonders interessant. Allerdings konnte nur eine maximale DMF Ausbeute von 8 % erzielt werden. Über Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren hingegen konnte mit dem monometallischen Cu-Katalysator die höchste DMF Ausbeute von 29 % beobachtet werden. Im Hinblick auf die Bildung von DMF wies unter den untersuchten Cu/Ru-Katalysatoren 10 % Cu/Al₂O₃ die beste katalytische Performance auf.

7.1.5 Zusammenfassung & Diskussion

Analog zu den Ergebnissen an FF konnten auch während der Hydrodesoxygenierung von HMF zu DMF Umsätze von bis zu 100 % erreicht werden. Allerdings wurden neben DMF, BHMF, MFF und MFM auch hier zahlreiche Nebenprodukte des HMFs und des Butanols gebildet. Diese wurden entweder durch eine unzureichende Hydrierung oder in geringen Mengen auch durch Überhydrierung verursacht. Parallel konnten sowohl Demethylierung zu FF und Decarbonylierung zu FFol beobachtet werden. Die Etherbildung konnte nicht beobachtet werden, kann aber aufgrund der Komplexität der Reaktionsmischung nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren wurden im Einklang mit der Literatur

7.1 Katalytische Untersuchungen an 5-Hydroxymethylfurfural

[69] säurekatalysierte Produkte durch Ringöffnung und Polymerisation gebildet. Über die Al_2O_3 -geträgerten Katalysatoren konnte in Übereinstimmung mit den Resultaten von Chidambaram und Bell [72] in Abhängigkeit von der Aktivkomponente nachfolgende Reaktivität zur Bildung von Dimethylfuran (massenbezogene Rate; jeweils 100 mg) ermittelt werden:



Für die Hydrodesoxygenierung von HMF wurde über Pd/P25 eine vollständige Umsetzung sowie die höchste Selektivität zu Dimethylfuran von 75 % erreicht. Interessanterweise weist dieser Katalysator unter den verwendeten Systemen neben der niedrigsten spezifischen Oberfläche auch eine verhältnismäßig geringe Acidität auf. Diese Resultate zeigen, dass stark acide Trägermaterialien für die Hydrodesoxygenierung von Furanderivaten ungünstig sind, wohingegen eine hohe spezifische Oberfläche vielversprechend scheint. Überraschenderweise wurden selbst mit dem stark aciden H-MFI 27-geträgerten Pd-Katalysator 92 % HMF zu 36 % DMF-Ausbeute umgesetzt. Nachfolgend sind die besten 5 Katalysatoren abfallend nach ihrer Fähigkeit zur Bildung von Dimethylfuran (massenbezogene Reaktionsrate; jeweils 100 mg) aufgeführt:



Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Fähigkeit zur Bildung von Dimethylfuran nicht nur von der spezifischen Oberfläche und der Acidität abhängt. Der Einfluss der charakteristischen Eigenschaften scheint demnach deutlich komplexer zu sein. Offensichtlich haben die Wechselwirkung zwischen Aktivkomponente, Trägermaterial, HMF sowie dem verwendeten Lösungsmittel zusätzliche Bedeutung (s. Kapitel 7.2, vgl. Ergebnisse von FF Kapitel 6 und Kapitel 9.4). So konnte nach der Umsetzung an $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ FFol in der Produktmischung identifiziert werden, wohingegen an Pt/Siral 70 und an Al_2O_3 -geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren kein FFol in der Produktmischung vorhanden war. Diese Beobachtung zeigt, dass die Umsetzung auf verschiedenen Reaktionswegen abläuft. Wie in der Literatur erwähnt, kann durch die Veränderung einzelner Reaktionsparameter der Reaktionsablauf optimiert werden (s. Kap. 2.3). In wässrigem Medium wurde von Schiavo

7.2 Einblick in das Reaktionsnetzwerk

et al. [76] und Ohyama *et al.* [82] die Umsetzung von HMF untersucht. Bei Temperaturen $\leq 140^\circ\text{C}$ nimmt die Aktivität der Katalysatoren zur Bildung von BHMF und dessen Weiterreaktion zu BHMTHF wie folgt ab: $\text{Pd} > \text{Ru} > \text{Pt} > \text{Cu}$. Abgesehen von der Studie von Chidambaram und Bell [72] wurde hingegen die Hydrodesoxygenierung zu DMF über Pd- und im speziellen Pt-Katalysatoren in der Literatur vernachlässigt, sodass hier mit Pd/P25 überraschend gute Resultate erzielt wurden. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (50 ml 5 wt.-% HMF-Lösung in BuOH, 750 mg Katalysator; Katalysatoren: Cu/Ru/C mit 10 wt.-% Ru und Cu:Ru = 3:1, 6,8 bar H_2 , 220°C) erzielten Román-Leshkov *et al.* [67] nach 10 h bis zu 71 % DMF. Demzufolge weist Pd/P25 zwar eine ähnliche Produktausbeute auf, besitzt allerdings aufgrund der kürzeren Reaktionszeit sowie dem höheren $m_{\text{HMF}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis deutlich bessere katalytische Eigenschaften. Auch Binder und Raines [71] untersuchten über Cu:Ru (3:2)/C (5 wt.-% Ru) die Hydrodesoxygenierung von HMF, erhielten allerdings lediglich 49 % DMF.

Die bisher höchste Ausbeute von 99,6 % erzielten Nishimura *et al.* [78] über 5 wt.-% Pd/C (1 mmol HMF, 10 ml THF, 0,17 mmol HCl, 6 h, 60°C , Wasserstoffatmosphäre, 62,5 mg Katalysator). Dabei wurden eine höheren Katalysatorbeladung sowie ein geringeres $m_{\text{HMF}}/m_{\text{Kat.}}$ -Verhältnis gewählt. Zusätzlich ist dieses Ergebnis aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (versch. Temperaturen, Edukt-Lsg-Kat-Verhältnis, Säurezusatz, untersch. Reaktionszeit) nicht mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten vergleichbar. Demnach kann durch den Zusatz von Säure die Hydrodesoxygenierung gesteigert werden, allerdings können dadurch in Abhängigkeit vom Katalysatorsystem Ringöffnungsprodukte sowie Humine gebildet werden [76, 78, 82].

7.2 Einblick in das Reaktionsnetzwerk

Die Parameterstudien an den Cu/Ru-haltigen Katalysatoren zeigen deutlich, dass die Hydrodesoxygenierung wie in der Literatur berichtet [72, 76, 77] in mehreren Reaktionsschritten abläuft (s. Schema 2.4). So konnten in der Reaktionsmischung neben DMF auch Zwischenprodukte wie BHMF, MFF und MFM quantifiziert werden. Im Einklang mit der Literatur wurden während der Hydrodesoxygenierung von HMF viele Nebenprodukte gebildet [69].

7.2 Einblick in das Reaktionsnetzwerk

Da in dieser Arbeit mit Butanol als Lösungsmittel gearbeitet wurde konnten Acetale und Ether in der Produktmischung ebenso wie ringhydrierte Furanderivate und Ringöffnungsprodukte identifiziert werden. Über die untersuchten SiO_2 -Katalysatoren konnte durch eine genaue Analyse der Produktlösung gezeigt werden, dass die Reaktion bevorzugt über BHMF abläuft. Dieses Verhalten konnte auch von Román-Leshkov *et al.* [67] sowie Luijckx *et al.* [77] über kupferbasierte Katalysatoren bzw. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beobachtet werden.

Über die Al_2O_3 -geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren ist es sehr schwierig genaue Aussagen bezüglich des bevorzugten Reaktionsmechanismus zu treffen, da in den Studien von Elvan Baydođan die katalytischen Untersuchungen mit einer sehr niedrigen Katalysatorbelastung durchgeführt wurden. Unabhängig von der Reaktionszeit wurde eine vollständige Umsetzung von HMF erzielt, nur bei niedrigen Reaktionszeiten wurden geringe Mengen an BHMF bzw. MFF gebildet. Da die Reaktion zu MFF nach Chidambaram und Bell [72] schneller abläuft als zu BHMF, kann nicht ausgeschlossen werden dass die Reaktion auch über MFF abläuft. Die Untersuchungen mit höherer Katalysatorbelastung (s. Kap. 7.1.4.2) und an reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Kap. 7.1.1) bestätigen diese Vermutung.

Wie bei der Umsetzung von FF konnten Dibutylether und verschiedene Butylacetale mittels GC/MS identifiziert werden. Demnach können in Analogie zu Furfural Produkte wie 5,5-(Oxybis(methylen))bis(2-Methylfuran) (OMBM) und durch Reaktion von HMF mit dem Lösungsmittel gebildete Acetale nicht ausgeschlossen werden, obwohl sie aufgrund einer möglichen Weiterreaktion nicht identifiziert werden können. Zur Bildung der Acetale ist normalerweise der Zusatz von Säure notwendig. Somit können die sauren Zentren des Trägermaterials für eine eventuelle Bildung verantwortlich gemacht werden. Im Fall schwach saurer Trägermaterialien wie SiO_2 kann demnach dieser Reaktionspfad ausgeschlossen werden.

Bei einer unvollständigen Umsetzung von HMF kann der bevorzugte Reaktionsweg über verschiedene Katalysatoren grob abgeschätzt werden. Prinzipiell kann aufgrund der analysierten Produkte davon ausgegangen werden, dass in allen Fällen BHMF als Intermediat auftritt. Über SiO_2 sowie SiO_2 -geträgerte Cu/Ru-Katalysatoren wird der Reaktionspfad über MFF ausgeschlossen. Diese Annahme beruht auf der Tatsache, dass HMF nur unvollständig umgesetzt und kein MFF in der Produktmischung detektiert wurde. Über

7.3 Schlussfolgerungen

kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren hingegen scheint die Reaktion bevorzugt über MFF abzulaufen [72]. Für alle anderen Katalysatoren wird angenommen, dass die Reaktion sowohl über BHMf sowie MFF abläuft.

7.3 Schlussfolgerungen

Die in der Literatur beschriebenen Studien (Kap. 2.3), sowie die vorliegende Studie zeigen deutlich die Problematiken der Hydrodesoxygenierung von HMF auf. Aufgrund der hohen Reaktivität des Moleküls und des breiten Netzwerkes an Reaktionen ist es sehr schwierig Aussagen über den Reaktionsmechanismus zu treffen. Allerdings dienen die erhaltenen Ergebnisse als Grundlage für weitere Forschungsarbeiten. Allgemein wurden wie in der Literatur berichtet viele Nebenprodukte gebildet. Dennoch konnten mit den hergestellten Katalysatoren Ausbeuten von bis zu 75 % DMF erzielt werden.

Die Ergebnisse der katalytischen Hydrodesoxygenierung von HMF zeigten in Abhängigkeit von der Aktivkomponente sowie dem Trägermaterial unterschiedliche Reaktionsverhalten. Es wurden sowohl Additions-, Polymerisations- als auch säurekatalysierte Nebenprodukte erhalten. Über die Pt-Katalysatoren wurde neben den erwähnten Nebenreaktionen auch die Demethylierung zu FF beobachtet. Mit den Cu/Ru-Katalysatoren wurden schon für die Umsetzung von FF vielversprechende Resultate erzielt. Im Gegensatz zu den Resultaten von Ohyama *et al.* [82], in denen an Cu/Al₂O₃ keine Hydrierung stattfand, war es in dieser Studie im Vergleich zu Pt/Al₂O₃ mit Cu/Al₂O₃ möglich die DMF-Ausbeute von 4 auf 29 % zu steigern. Im Gegensatz zur Umsetzung von FF und der Studie von Luijckx *et al.* [77] wurden hier bei der Hydrodesoxygenierung von HMF mit den Pd-Katalysatoren hohe DMF-Ausbeuten erhalten. Durch die hohe katalytische Aktivität der Pd-Katalysatoren wurde die Bildung von DMF vorangetrieben, während bei der Umsetzung von FF MF zu unerwünschten Nebenprodukten weiter umgesetzt wurde. Luijckx *et al.* [77] verwendeten mit 60 °C eine deutlich niedrigere Reaktionstemperaturen, die wahrscheinlich für die geringere TOF ($8 \text{ mol}_{\text{HMF}}/(\text{mol}_{\text{Pd}} \cdot \text{h})$) bzw. DMF-Ausbeute verantwortlich ist. Bei einer vollständigen Umsetzung wurde über Pd/P25 die höchste DMF-Ausbeute von 75 % erreicht. Des Weiteren wurde gezeigt, dass durch die Wahl der Präparationsmethode die Reaktionsrate

zu DMF verändert wurde. Für Pd/Al₂O₃_{kalz.} (TOF: IWI ≈ FSP ≈ W ≈ 285 h⁻¹) nahm die DMF-Bildungsrate nach folgender Reihenfolge ab:

$$\begin{array}{ccccc} \text{IWI} & > & \text{FSP} & > & \text{W} \\ 194 \frac{\text{mol}_{\text{DMF}}}{\text{mol}_{\text{Pd}} \cdot \text{h}} & & 116 \frac{\text{mol}_{\text{DMF}}}{\text{mol}_{\text{Pd}} \cdot \text{h}} & & 63 \frac{\text{mol}_{\text{DMF}}}{\text{mol}_{\text{Pd}} \cdot \text{h}} \quad (\text{für Pd/Al}_2\text{O}_3) \end{array}$$

Offensichtlich kann das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten nicht nur durch die charakteristischen Eigenschaften wie Acidität und spezifische Oberfläche der Katalysatoren erklärt werden. Vielmehr ist die Wechselwirkung zwischen der Aktivkomponente und dem Trägermaterial mit HMF von entscheidender Bedeutung. So wurden zum Beispiel mit den SiO₂-geträgerten Katalysatoren eine geringere Reaktionsraten (TOF_{Pd/SiO₂} = 10 mol_{HMF}/(mol_{Pd} · h)) ermittelt als mit den Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren (TOF_{Pd/Al₂O₃} = 285 mol_{HMF}/(mol_{Pd} · h)). Diese Beobachtung sollte in zukünftigen Arbeiten, auch in Bezug auf die Aktivkomponente hin, weiter untersucht werden.

So konnte zum Beispiel festgestellt werden, dass in Abhängigkeit vom Katalysator und dessen Zusammensetzung die Umsetzung von HMF über verschiedene Reaktionsschritte ablaufen kann. Für die SiO₂-geträgerten Katalysatoren wurde keine Umsetzung über MFF beobachtet, während für alle anderen Systeme sowohl eine Umsetzung über MFF und BHMF stattfindet. Bei Verwendung saurer Trägersysteme konnte in alkoholischen Lösungsmitteln die Bildung diverser Butylacetale beobachtet werden. Dennoch weist das alkoholische Lösungsmittel, analog zu den Ergebnissen von FF, aufgrund der Bildung diverser Nebenprodukte mit HMF einen ungünstigen Einfluss in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung auf. Trotzdem wurden in den bisher durchgeführten Studien häufig Alkohole wie Butanol und Propanol verwendet [67, 71, 77] (vgl. Kap. 2.3) In Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von Bio-Ölen kann es zwar als weiterer Bestandteil des Öls betrachtet werden, allerdings sind in realistischen Bio-Ölen nur geringere Mengen an Alkohol vorhanden (vgl. Abb. 1.1).

Durch die Veränderung der Reaktionszeit konnte zunächst eine Erhöhung der BHMF-Ausbeute erzielt werden. Durch die Bildung von MFM sowie die anschließende Weiterreaktion zu DMF nimmt die BHMF-Ausbeute bei längeren Reaktionszeiten wieder

7.3 Schlussfolgerungen

ab. Falls die Reaktion über MFF abläuft wird analog zu BHMF zunächst eine Zunahme und anschließend eine Abnahme der MFF-Ausbeute erwartet. In Übereinstimmung mit BHMF kann für DMF ein ähnliches Verhalten festgestellt werden. Durch die Umsetzung von BHMF nimmt die DMF-Ausbeute erst zu, kann aber anschließend durch die Bildung ringhydrierter Produkte verringert werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur die Hydrodesoxygenierung von HMF weiter fortgeschritten ist. Bei einer unvollständigen Umsetzung, kann die DMF-Ausbeute mit einer Temperaturerhöhung gesteigert werden. Bei einer vollständigen Umsetzung hingegen wurde mit zunehmender Temperatur die DMF-Ausbeute aufgrund einer möglichen Weiterreaktion (z. B. durch Ringöffnung und/oder Ringhydrierung) verringert. Ähnliche Auswirkungen auf die DMF-Ausbeute werden bei einer Erhöhung des Wasserstoffdruckes erhalten. Demnach kann bei einer unvollständigen Umsetzung eine Zunahme und bei vollständigem Umsatz ein Rückgang der DMF-Ausbeute beobachtet werden.

8 Simultane Hydrodesoxygenierung von Guaiacol und 1-Octanol im kontinuierlichen Festbettreaktor

In den vorherigen Kapiteln wurde die Hydrodesoxygenierung von Modellmolekülen des Bio-Öls im Batch Reaktor untersucht. In diesem Kapitel soll nun die Hydrodesoxygenierung anhand von Guaiacol und 1-Octanol an drei ausgewählten Katalysatoren, 5 % Pt/SiO₂, 1 % Pt/SiO₂ und 1 % Pt/H-MFI 90, im kontinuierlichen Festbettreaktor bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (250 °C) zum Vergleich untersucht werden. Dabei sollte insbesondere die Langzeitstabilität sowie der Einfluss der Reaktionstemperatur (50 - 250 °C) eingehender erforscht werden. Des Weiteren wurde auch ein Reaktivierungsexperiment durchgeführt. Die Katalysatoren wurden sowohl vor als auch nach der katalytischen Umsetzung umfassend charakterisiert.

8.1 Katalysatorherstellung & Charakterisierung

Die Katalysatoren wurden, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, nach dem Incipient Wetness Verfahren hergestellt. Hiefür wurden SiO₂ und H-MFI 90 als Trägermaterialien verwendet und mit einer Lösung aus destilliertem Wasser und Platin(II)-nitrat (ChemPur, Pt-Gehalt: 57,14 %) entsprechend der gewünschten Beladungen von 5 und 1 Gew.-% imprägniert. Die verschiedenen Platinkatalysatoren sowie deren Beladung und strukturellen Eigenschaften sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren ist nur geringfügig kleiner als die der verwendeten Trägermaterialien. Die Acidität der Katalysatoren hängt wie die spezifische Oberfläche stark vom Trägermaterial ab.

8.1 Katalysatorherstellung & Charakterisierung

Tabelle 8.1: Übersicht über die hergestellten Katalysatoren und ihre charakteristischen Eigenschaften

Katalysator	Pt-Beladung [%]	S_{BET} [m^2/g]	Acidität [$\mu\text{mol}/\text{g}$]		Partikelgröße [nm]
			schwach	stark	
SiO ₂	0	194	4	-	-
Pt/SiO ₂	1	187	27	-	1,3
5Pt/SiO ₂	5	185	125	-	2,1 ^a
H-MFI 90	0	417	352	254	-
Pt/H-MFI 90	1	414	415	286	1,1

a = Partikelgröße abgeschätzt aus der Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen (Scherrer Gleichung)

Für die beiden Katalysatoren mit 1%-iger Beladung können für den Katalysator sowie für seine reduzierte Form keine Pt-Reflexe identifiziert werden (Abb. 8.4b und Abb. 8.4c). Dies deutet darauf hin, dass die Platin-Partikel in diesen beiden Proben sehr klein und stark dispergiert vorliegen. An 5% Pt/SiO₂ hingegen kann für den Katalysator sowie seine reduzierte Form PtO- bzw. Pt-Reflexe, bei 43,2° bzw. 40,1°; 46,6° sowie 67,7°, detektiert werden (Abb. 8.4a). Bei einem Vergleich der Röntgendiffraktogramme der SiO₂-geträgerten Katalysatoren wurden für 5% Pt/SiO₂, aufgrund der Pt-Reflexe, größere Pt-Partikel erwartet. Eine Begründung für diese Beobachtung könnte die höhere Pt-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche sein. Mittels Scherrer Gleichung konnte die Pt-Partikelgröße zu 2,1 nm für den unbehandelten Katalysator sowie zwischen 2 und 5 nm für die reduzierte Probe ermittelt werden. Um mehr Informationen über die Pt-Partikel sowie deren Verteilung zu erhalten, wurden die Katalysatoren mit einer Beladung von 1 Gew.-% mittels Elektronenmikroskopie eingehender betrachtet. Ausgewählte Aufnahmen sowie die Partikelgrößenverteilung von 1% Pt/SiO₂ und 1% Pt/H-MFI 90 sind in Abb. 8.1 dargestellt.

Für die frischen Katalysatoren für 1% Pt/SiO₂ und 1% Pt/H-MFI 90 konnte eine durchschnittliche Partikelgröße von 1,3 ± 0,7 nm bzw. 1,1 ± 0,5 nm ermittelt werden. Der

8.1 Katalysatorherstellung & Charakterisierung

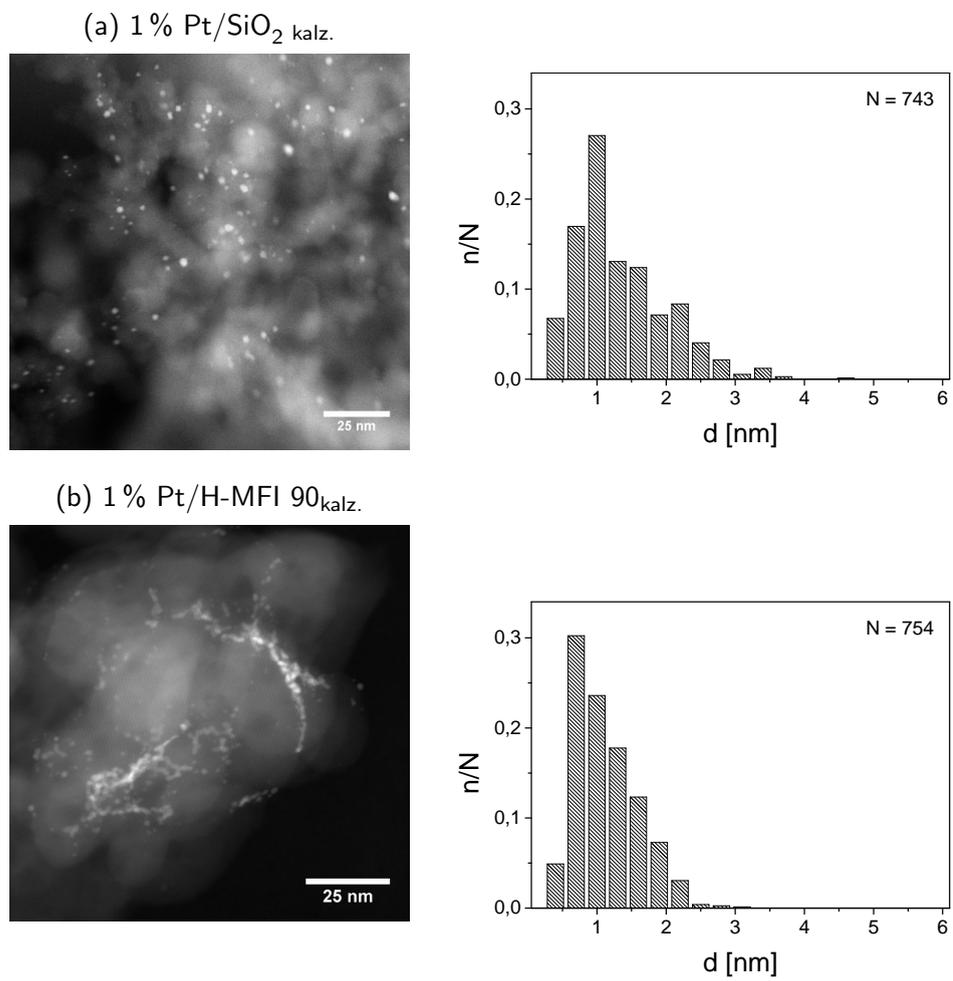


Abb. 8.1: STEM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung von a) 1 % Pt/SiO₂ kalz. und b) 1 % Pt/H-MFI 90_{kalz.}

8.2 Vergleich der Langzeitstabilität von Pt/SiO₂ und Pt/H-MFI 90

SiO₂-geträgerte Katalysator zeigte kleine, allerdings inhomogen verteilte Partikel (0,5 - 4,5 nm), die teilweise auch agglomeriert vorliegen. Diese inhomogene Verteilung auf dem Trägermaterial ist höchstwahrscheinlich der Präparationsmethode zuzuschreiben. Ein Vergleich der SiO₂-geträgerten Katalysatoren zeigt, dass der Katalysator mit 5%iger Beladung gemäß den XRD-Daten größere Partikel aufweist.

Während der SiO₂-geträgerte Katalysator trotz Inhomogenitäten eine hohe Dispersion aufweist, sind am H-MFI 90-geträgerten System die Pt-Partikel hauptsächlich an der Korngrenze des Trägermaterials angeordnet. Das Pt konnte nicht in die mesoporöse Struktur des Trägermaterials eindringen. Die Pt-Partikel liegen im Bereich zwischen 0,5 und 3 nm und weisen damit eine etwas kleinere Partikelgrößenverteilung wie die SiO₂-geträgerte Probe auf.

8.2 Vergleich der Langzeitstabilität von Pt/SiO₂ und Pt/H-MFI 90

Die katalytische Umsetzung bzw. die Langzeitstabilität dreier Katalysatoren, 5% Pt/SiO₂, 1% Pt/SiO₂ und 1% Pt/H-MFI 90 wurde auf die Hydrodesoxygenierung von GUA und 1-Octanol hin untersucht und anschließend miteinander verglichen. In Abbildung 8.2 sind die Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen zusammengefasst. Die katalytischen Ergebnisse der SiO₂-geträgerten Katalysatoren weisen in Bezug auf die katalytische Performance sowie die Langzeitstabilität deutliche Unterschiede zum H-MFI-geträgerten Katalysator auf. Bei einer Temperatur von 250 °C findet bei Verwendung der SiO₂-geträgerten Katalysatoren so gut wie keine Umsetzung bzw. keine Desoxygenierung von 1-Octanol statt. In diesem Fall steht 1-Octanol als reines Lösungsmittel für die katalytische Umsetzung von GUA zur Verfügung. Mit fortlaufender Reaktionsdauer kann für GUA eine langsam, aber stetig abnehmende Umsetzung beobachtet werden. Für 5% Pt/SiO₂ konnte zu Beginn der Messung ein Umsatz von 54% ermittelt werden, welcher im Reaktionsverlauf geringfügig bis auf 30% nach 82 h abnahm (Abbildung 8.2a). Für 1% Pt/SiO₂ sank innerhalb von 21 h die katalytische Umsetzung von 38% auf 18% (Abbildung 8.2b). In beiden Fällen fand vor

8.2 Vergleich der Langzeitstabilität von Pt/SiO₂ und Pt/H-MFI 90

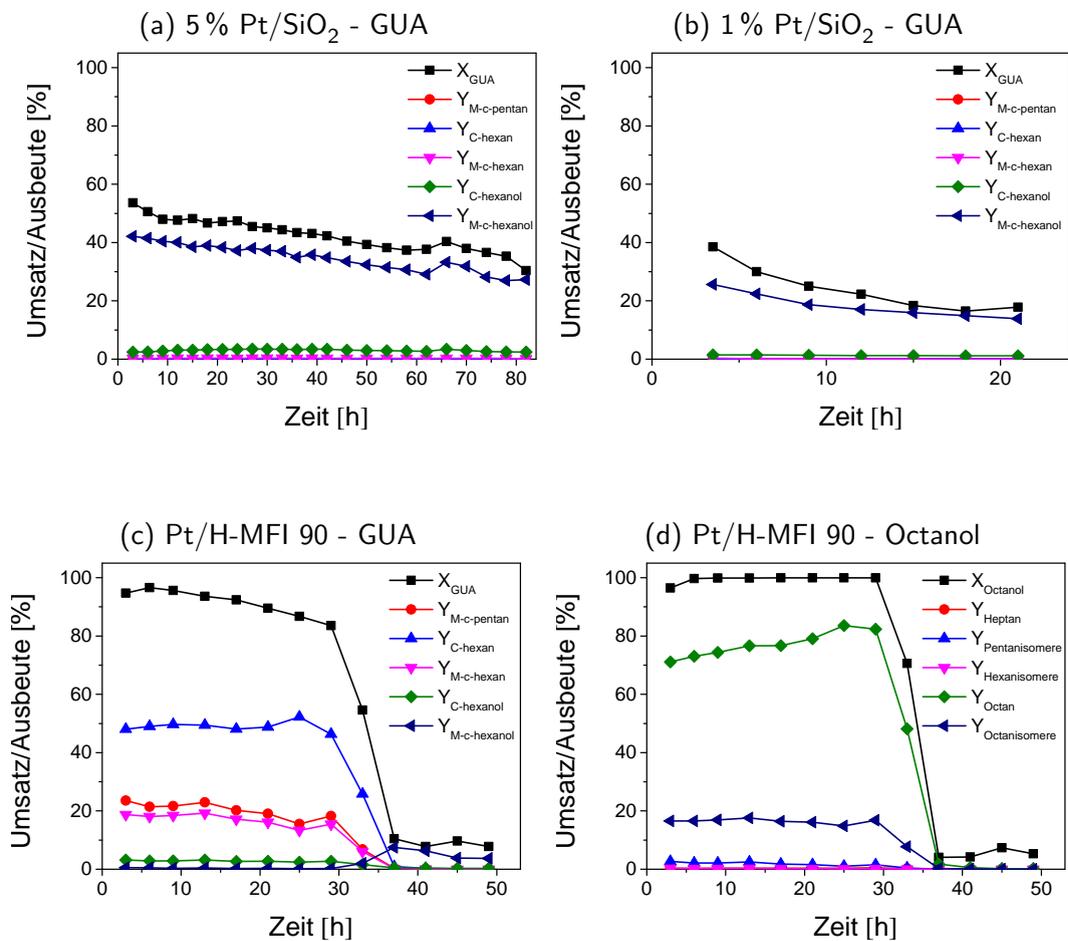


Abb. 8.2: Untersuchung zur Langzeitstabilität von a) 5 % Pt/SiO₂, b) 1 % Pt/SiO₂ und c) 1 % Pt/H-MFI 90 an GUA sowie von d) 1 % Pt/H-MFI 90 an 1-Octanol (Bedingungen: 0,3 ml/min 5 % GUA in 1-Octanol, 500 ml/min 80 % H₂/N₂, T = 250 °C, p = 100 bar, 1 g Katalysator).

8.2 Vergleich der Langzeitstabilität von Pt/SiO₂ und Pt/H-MFI 90

allem eine Hydrierung des Aromaten zu Methoxycyclohexanol (Ausbeute für 5 % bzw. 1 % Pt/SiO₂: 42-27 % bzw. 26-14 %), aber auch in geringen Mengen zu Cyclohexanol ($Y_{5\%Pt/SiO_2} = 3-2\%$, $Y_{1\%Pt/SiO_2} = 1\%$) statt. Die geringe Desoxygenierungsaktivität der Katalysatoren könnte an der niedrigen Acidität des Trägermaterials liegen (siehe Tabelle 8.1). Im Gegensatz zu 1 % Pt/SiO₂ weist der Katalysator mit 5 %-iger Beladung eine größere Acidität und damit auch einen höheren Umsatz von GUA sowie eine größere Produktausbeute an Methoxycyclohexanol auf. Über SiO₂-geträgerte Katalysatoren fand eine langsame Deaktivierung der Materialien statt. Für 5 % Pt/SiO₂ konnten nach 82 h immerhin noch 30 % GUA umgesetzt werden und für 1 % Pt/SiO₂ nach 21 h 18 %. Bei Betrachtung der katalytischen Umsetzung von 1 % Pt/SiO₂ fällt auf, dass im kontinuierlichen Reaktor hauptsächlich eine Hydrierung von GUA zu Methoxycyclohexanol stattfindet. Methoxycyclohexan, Cyclohexanol und Cyclohexan dagegen werden nur in sehr geringen Mengen gebildet ($Y_{Methoxycyclohexan} = < 1\%$, $Y_{Cyclohexanol} \approx 1\%$ und $Y_{Cyclohexan} \leq 1\%$). Ein Vergleich mit den in Kapitel 5.3.1 durchgeführten Experimenten zeigt eine davon abweichende Performance. Im Gegensatz zu den kontinuierlichen Experimenten, konnte im Batch-Autoklaven eine vollständige Umsetzung erreicht werden. Dabei wurde ebenfalls hauptsächlich Methoxycyclohexanol ($S_{Batch} = 71\%$, $S_{konti.} = 75\%$) gebildet. Für Cyclohexanol konnte eine deutlich höhere Selektivität von 14 % erzielt werden, während im kontinuierlichen Reaktor nur 5 % erzielt wurden. Aber auch die Mengen an Methoxycyclohexan sowie Cyclohexan fielen im Festbettreaktor mit $< 1\%$ geringer aus als im Batch-Autoklaven ($S_{Methoxycyclohexan} = 8\%$, $S_{Cyclohexan} = 3\%$). Wie in Kapitel 9 berichtet wird, hat das Lösungsmittel starken Einfluss auf die Umsetzung von Guaiacol. Das veränderte katalytische Verhalten wird dementsprechend mehr der Verwendung von 1-Octanol zugeschrieben.

Für 1 % Pt/H-MFI 90 kann eine abweichende katalytische Performance bestimmt werden. Neben der Umsetzung von Guaiacol kann über den H-MFI-geträgerten Katalysator eine nahezu vollständige Umsetzung von 1-Octanol zu Octan (71 %) sowie dessen Isomere (17 %) beobachtet werden (Abbildung 8.2d). Als Nebenprodukte konnten neben verschiedenen Pentanisomeren (3 %) auch diverse Hexane ($< 1\%$) und Heptanisomere ($< 1\%$) detektiert werden. Für GUA konnte ebenfalls ein vollständiger Umsatz zu

8.2 Vergleich der Langzeitstabilität von Pt/SiO₂ und Pt/H-MFI 90

Cyclohexan (48 %), Methylcyclohexan (19 %), Methylcyclopentan (24 %) und geringen Mengen an Cyclohexanol (3 %) ermittelt werden (Abbildung 8.2c). Im Einklang mit der hohen Acidität weist 1 % Pt/H-MFI 90 eine hohe Fähigkeit zur Hydrodesoxygenierung auf. Allerdings findet schon nach 33 h, vermutlich aufgrund von Koksbildung, eine Deaktivierung des Katalysators statt [33, 127, 128]. Mittels temperaturprogrammierter Oxidation (TPO) konnten 7 wt.-% auf der Katalysatoroberfläche bestimmt werden (siehe hierzu auch Kapitel 8.4). Nach einer Reaktionszeit von 33 h konnte zusätzlich zu den erwähnten Produkten Methoxycyclohexanol detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass die Desoxygenierung von der Katalysatordeaktivierung stärker betroffen ist als die Hydrierung. Nach 37 h wurden nur noch geringe Mengen an GUA und 1-Octanol umgesetzt ($X_{\text{GUA}} = 10\%$, $X_{\text{1-Octanol}} = 7\%$). Durch die Veränderung der Produktausbeuten ist erkennbar, dass bei 250 °C die Deaktivierung im ersten Zeitraum langsam vonstatten geht und anschließend zw. 30 und 37 h sehr schnell abläuft. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen ist eine langsame Desoxygenierung über den ganzen Zeitraum beobachtbar (vgl. Abb. A.22). Dies ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei höheren Temperaturen nicht das ganze Katalysatorbett von Beginn an eingesetzt wurde und sich eine Deaktivierungsfront durch den Reaktor bewegt.

Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzung von Guaiacol stehen im Einklang mit den in Kapitel 5.3.1 durchgeführten Experimenten im Batch-Autoklaven. In beiden Fällen konnte ein vollständiger Umsatz von Guaiacol zu hauptsächlich Cyclohexan ($S = 90\%$) erzielt werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit wird in den meisten Literaturstellen von einer Umsetzung von GUA zu verschiedenen aromatischen Produkten, wie zum Beispiel Phenol oder Catechol, berichtet [27, 28]. Wahrscheinlich ist dieses Verhalten nicht nur auf die Art des Katalysators, sondern auch auf die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (z. B. höhere Temperatur von 300 °C, niedrigerer Druck von 1,4 bar) zurückzuführen. In der Literatur wurden in der Regel für die Umsetzung von Guaiacol Temperaturen zwischen 250 und 450 °C verwendet. Des Weiteren sollte im speziellen auch der Reaktionsdruck und die daraus resultierende H₂-Oberflächenbedeckung [116] sowie die unterschiedlichen Feedströme und Feedzusammensetzungen berücksichtigt werden.

Nimmanwudipong *et al.* [28] und Runnebaum *et al.* [27] haben in ihren Studien an

8.3 Untersuchung zur Regeneration von Pt/H-MFI 90

Pt/Al₂O₃ bei einem Gesamtdruck von 1,4 bar gearbeitet, während in dieser Arbeit ein Gesamtdruck von 100 bar verwendet wurde. Das Wasserstoff/Feed-Verhältnis in der Reaktionsmischung und die dadurch erhaltene H₂-Oberflächenbedeckung könnten Grund für die Hydrierung des Aromaten sein. Darüber hinaus könnte, im speziellen bei der Verwendung von Zeolithen, bei Temperaturen über 300 °C eine Ringöffnung stattfinden [46]. Die beobachteten Ergebnisse der katalytische Umsetzung von 1-Octanol stehen im Einklang mit den Resultaten von Gayubo *et al.* [29]. In ihren Studien berichten sie über die katalytische Umsetzung verschiedener Alkohole, wie zum Beispiel Butanol und Propanol. Analog zu ihren Resultaten, kann im ersten Reaktionsschritt die Dehydratisierung von 1-Octanol zu Octen und anschließend in einem zweiten sehr schnellen Reaktionsschritt die Hydrierung zu Octan sowie die Umsetzung zu weiteren Kohlenwasserstoffen erhalten werden.

8.3 Untersuchung zur Regeneration von Pt/H-MFI 90

Um den Katalysator nochmals zu verwenden wurde der Katalysator in Ethanol sowie Methanol gewaschen und aufgrund der erhaltenen TPO-Resultate (s. Abb. 8.3) 10 h bei 400 °C kalziniert. In Tab. 8.2 wird die Aktivität des recycelten 1 % Pt/H-MFI 90 mit der des frischen Katalysators verglichen. Durch das Recycling war es möglich, die katalytische Aktivität des Katalysators zu steigern (s. Abb. A.21). Der Umsatz von GUA konnte auf 35 % und der von 1-Octanol auf 40 % erhöht werden. Schon nach 6 h wurden nur noch 10 % und nach 21 h 2 % GUA umgesetzt. Dabei konnten nach 3 h 13 % Cyclohexan sowie 6 % Methoxycyclohexanol gebildet werden. Des Weiteren wurden geringe Mengen an Methylcyclopentan (2 %) und Methylcyclohexan (3 %) detektiert. Bei längeren Reaktionszeiten wird GUA hauptsächlich zu Methoxycyclohexanol umgesetzt (nach 6 h: 7 %).

8.3 Untersuchung zur Regeneration von Pt/H-MFI 90

Tabelle 8.2: Vergleich der katalytischen Performance von frischem und recyceltem Pt/H-MFI 90 (Bedingungen: 0,3 ml/min 5 % GUA in 1-Octanol, 500 ml/min 20 % H₂/N₂, T = 250 °C, p = 100 bar; 1,00 bzw. 0,86 g frischer bzw. recycelter Katalysator).

Pt/H-MFI 90	Zeit [h]	X _{GUA} [%]	X _{1-Octanol} [%]
frisch	3	95	96
	6	97	100
	37	10	4
recycelt	3	35	40
	6	13	6

Für 1-Octanol konnte ein ähnliches Verhalten festgestellt werden. Während nach 6 h nur noch 5 % 1-Octanol zu Octan umgesetzt wurden, fand bei längeren Reaktionszeiten keine Umsetzung mehr statt.

Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Resultaten von Vitolo *et al.* [33], die an H-ZSM-5 verschiedene Regenerationszyklen untersuchten. Mit jedem Reaktionszyklus können sie eine abnehmende Aktivität sowie Stabilität vermerken.

Nach der Entfernung des Kohlenstoffs von der Katalysatoroberfläche wurden deutlich höhere Umsätze erwartet. Diese Beobachtungen zeigen deutlich, dass die Kohlenstoffablagerungen nicht der einzige Grund für die Deaktivierung des Katalysators sind. Interessanterweise weist der recycelte Katalysator eine niedriger Kohlenstoffablagerung, sowie eine geringere Acidität auf als die frische Probe. In den Röntgendiffraktogrammen als auch durch die STEM-Aufnahmen (siehe Kapitel 8.1 und 8.4) ist zu erkennen, dass die Pt-Partikel während der Reaktion gesintert sind. Des Weiteren ist durch Vergleich der STEM-Abbildungen zu erkennen, dass die Pt-Partikel regelmäßiger auf dem Trägermaterial verteilt sind. Die Pt-Partikel sind nun auch in der mikroporösen Struktur des Zeolithen und nicht nur an dessen Korngrenze zu finden. Veränderungen in der Acidität der Probe könnten ebenso für die schlechtere katalytische Aktivität verantwortlich sein [42].

8.4 Charakterisierung nach der katalytischen Messung

Für ein eingehenderes Verständnis der katalytischen Ergebnisse, wurden die Proben nach der Reaktion erneut charakterisiert. Hierzu wurden neben XRD und TPD auch NH₃-TPD und STEM Messungen durchgeführt. Die charakteristischen Eigenschaften sind in Tabelle 8.3 übersichtlich zusammengefasst.

Tabelle 8.3: Übersicht über die hergestellten Katalysatoren und ihre charakteristischen Eigenschaften nach der katalytischen Untersuchung

Katalysator	Temp. [°C]	S _{BET} [m ² /g]	Kohlenstoff- ablagerung [Gew.-%]	Acidität [μmol/g]		Partikel- größe [nm]
				schwach	stark	
1 %Pt/SiO ₂	250	185	5,0	9	13	4,0 - 9,7 ^a
5 % Pt/SiO ₂	250	151	4,1	9	-	6,9 - 8,1 ^a
1 % Pt/H-MFI 90	250	-	7,0	-	-	-
	250 _{rec.}	250	7,5	236	71	3,6
	200	383	5,5	432	98	-
	150	348	2,8	303	214	-

^a = Partikelgröße abgeschätzt aus der Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen (Scherrer Gleichung)

Mittels temperaturprogrammierter Oxidation konnte die bei der katalytischen Messung erhaltene Kohlenstoffablagerung ermittelt werden (siehe Abb. 8.3). Während der TPO wurde die Koksablagerung mit O₂ zu hauptsächlich CO₂ umgesetzt und entfernt. In Tabelle 8.3 ist ersichtlich, dass es auf dem H-MFI-geträgerten Katalysator zu einer höheren Koksablagerung wie bei den SiO₂-geträgerten Systemen gekommen ist. Dieses Verhalten kann durch die erhöhte Acidität des Zeolithen erklärt werden [30, 111]. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass mit zunehmender Temperatur die Koksablagerung zunimmt (Tab.: 8.3).

Neben der Verkokung, konnte auch ein Sintern der Pt-Partikel beobachtet werden (siehe Abb. 8.4 und Abb. 8.5). Mittels der Scherrer Gleichung konnte ausgehend von den

8.4 Charakterisierung nach der katalytischen Messung

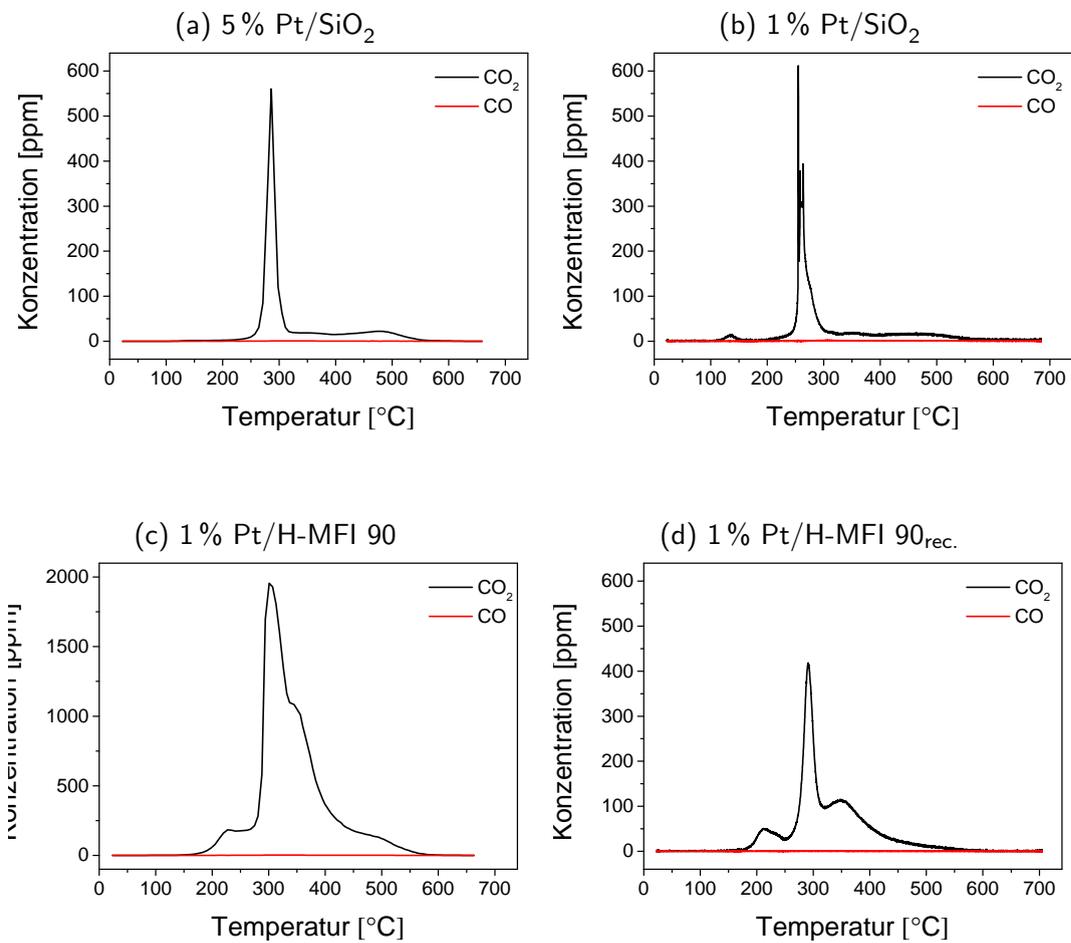


Abb. 8.3: Ergebnisse der temperaturprogrammierten Oxidation von a) 5% Pt/SiO₂, b) 1% Pt/SiO₂, c) 1% Pt/H-MFI 90 und d) 1% Pt/H-MFI 90_{rec.} (Bedingungen: 10 - 100 mg Katalysator, 1 L/min 10% O₂/N₂, T = 25 - 700 °C, Rampe = 5 K/min).

8.4 Charakterisierung nach der katalytischen Messung

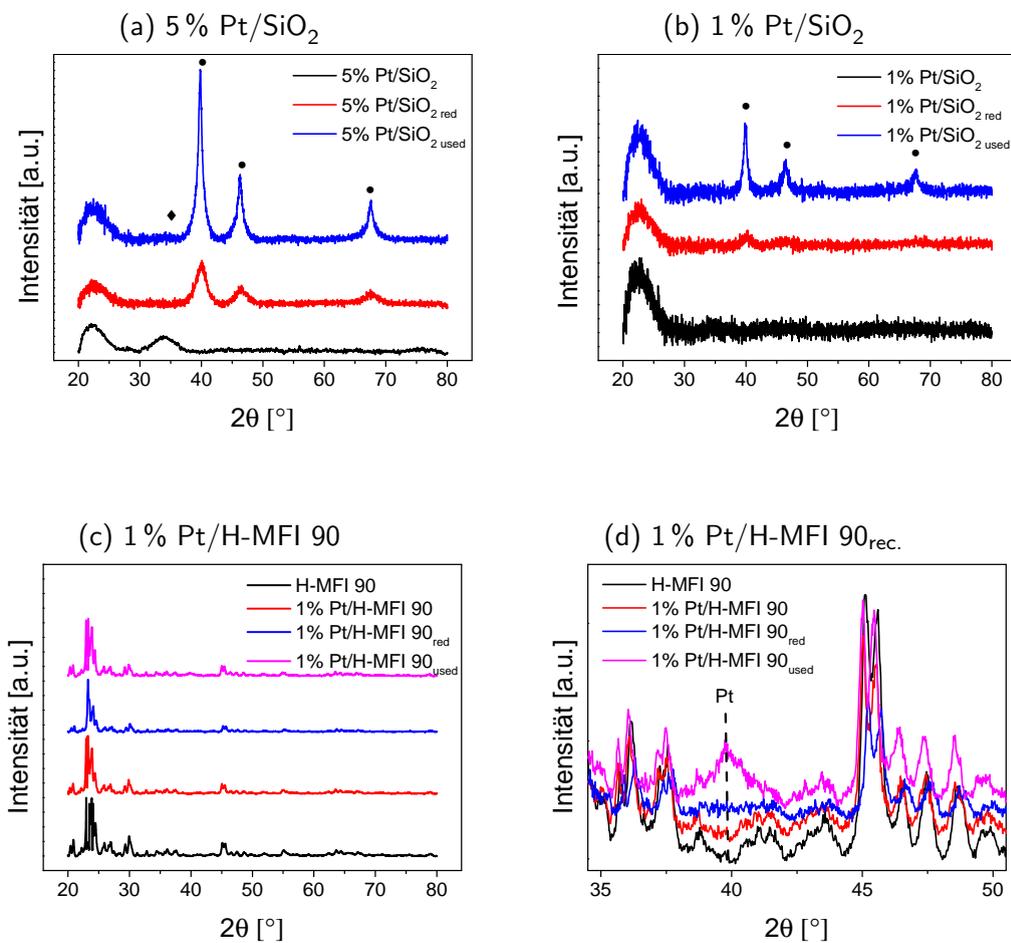


Abb. 8.4: Röntgendiffraktogramme von a) 5% Pt/SiO₂, b) 1% Pt/SiO₂ und c)/d) 1% Pt/H-MFI 90 vor und nach der Reaktion. Die Röntgenreflexe von Platin und Platinoxid sind in den Diffraktogrammen mit ◆ und ● gekennzeichnet. (Bedingungen: 10 - 100 mg Katalysator, 1 L/min 10% O₂/N₂, T = 25 - 700 °C, Rampe = 5 K/min).

8.4 Charakterisierung nach der katalytischen Messung

Röntgendiffraktogrammen für 1% Pt/SiO₂ sowie für 5% Pt/SiO₂ die Partikelgröße zu 4,0 - 9,7 nm sowie 6,9 - 8,1 nm bestimmt werden. Bei einem Vergleich der Partikelgrößen des frischen Katalysators (Tab. 8.1) mit der gebrauchten Probe (Tab. 8.3) fällt auf, dass sich die Partikel im Laufe der katalytischen Umsetzung vergrößert haben. Für den H-MFI 90-geträgerten Katalysator konnte das Sintern ebenfalls in den Röntgendiffraktogrammen beobachtet werden (Abb. 8.4c und Abb. 8.4d). Aufgrund der komplexen Reflexe des Trägermaterials ist es schwierig mittels Scherrer Gleichung die Partikelgröße zu bestimmen. Daher wurden an 1% Pt/H-MFI 90 zusätzlich STEM-Aufnahmen durchgeführt (Abb. 8.5). Durch einen Vergleich der STEM-Abbildungen des frischen und des gebrauchten Katalysators ist zu erkennen, dass die Pt-Partikel der bereits verwendeten Probe regelmäßiger auf dem Trägermaterial verteilt sind. Die Pt-Partikel sind nun auch in der mikroporösen Struktur des Zeolithen und nicht nur an dessen Korn- grenze zu finden. Die Pt-Partikel liegen in einem Bereich zwischen 0,8 und 15,1 nm und der aus der Partikelgrößenverteilung bestimmte Mittelwert liegt bei $3,6 \pm 1,5$ nm.

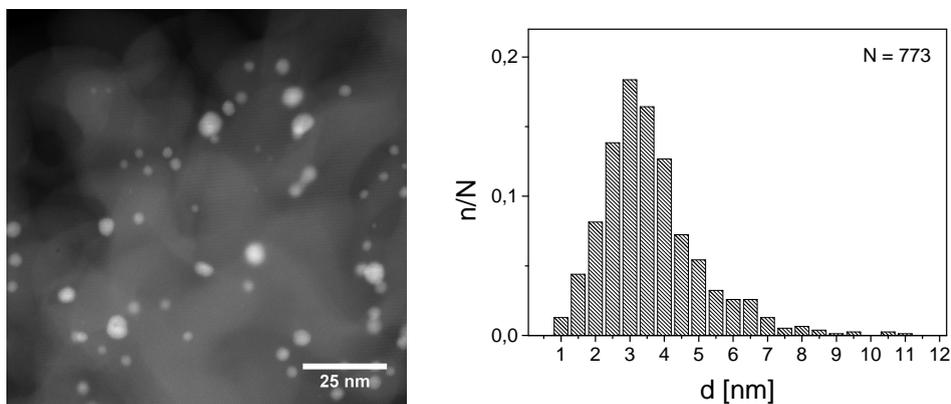


Abb. 8.5: STEM-Aufnahme und Partikelgrößenverteilung von 1% Pt/H-MFI 90.

Im Fall von 1% Pt/H-MFI 90 ist das Sintern weniger ausgeprägt als bei den SiO₂-geträgerten Katalysatoren. Wahrscheinlich war die Agglomeration der Pt-Partikel durch die höhere Koksablagerung am H-MFI 90-geträgerten Katalysator weniger stark ausgeprägt als bei den SiO₂-geträgerten Systemen [128].

Zusätzlich wurde die Acidiät der Katalysatoren nach der Messung erneut untersucht. Hierbei zeigt sich deutlich, dass sich während der katalytischen Messung auch die Acidiät verändert (siehe Abb. A.20, Tab. 8.3). Die Anzahl der stark aciden Zentren, aber

8.5 Temperaturabhängigkeit der Hydrodesoxygenierung über Pt/H-MFI 90

auch die Gesamtacidität, nahm während der Reaktion ab [42]. Dies könnte zum einen daran liegen, dass die stark aciden Zentren in schwache umgewandelt wurden, aber auch Veränderungen in der Verteilung der Pt-Partikel (s. STEM-Aufnahmen) könnten mitverantwortlich sein.

8.5 Temperaturabhängigkeit der Hydrodesoxygenierung über Pt/H-MFI 90

Um weitere Informationen über die katalytische Aktivität von 1 % Pt/H-MFI 90 zu erhalten, wurde die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 50 und 250 °C variiert. Wie zu erwarten, ist die katalytische Performance abhängig von der Temperatur. Bei niedriger Temperatur ($\approx 50\text{ °C}$) findet keine Umsetzung der beiden Reaktanden statt. Mit zunehmender Temperatur steigen die Umsätze an GUA und 1-Octanol an und ab 200 °C kann sowohl für GUA als auch für 1-Octanol eine vollständige Umsetzung dokumentiert werden (s. Abb. 8.6).

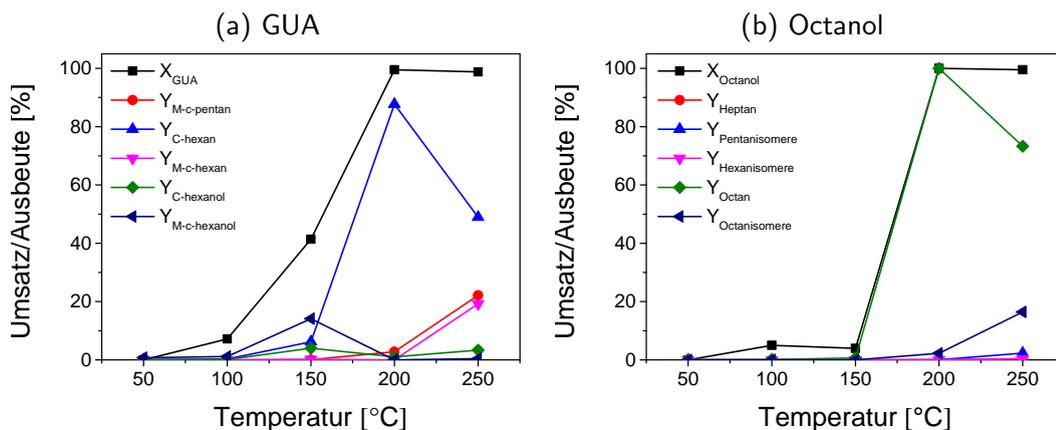


Abb. 8.6: Temperaturabhängigkeit von a) GUA und b) 1-Octanol an 1 % Pt/H-MFI 90 (Bedingungen: 0,3 ml/min 5 %GUA in 1-Octanol, 500 ml/min 80 % H₂/N₂, T = 50 - 250 °C, p = 100 bar, 1 g 1 % Pt/H-MFI 90).

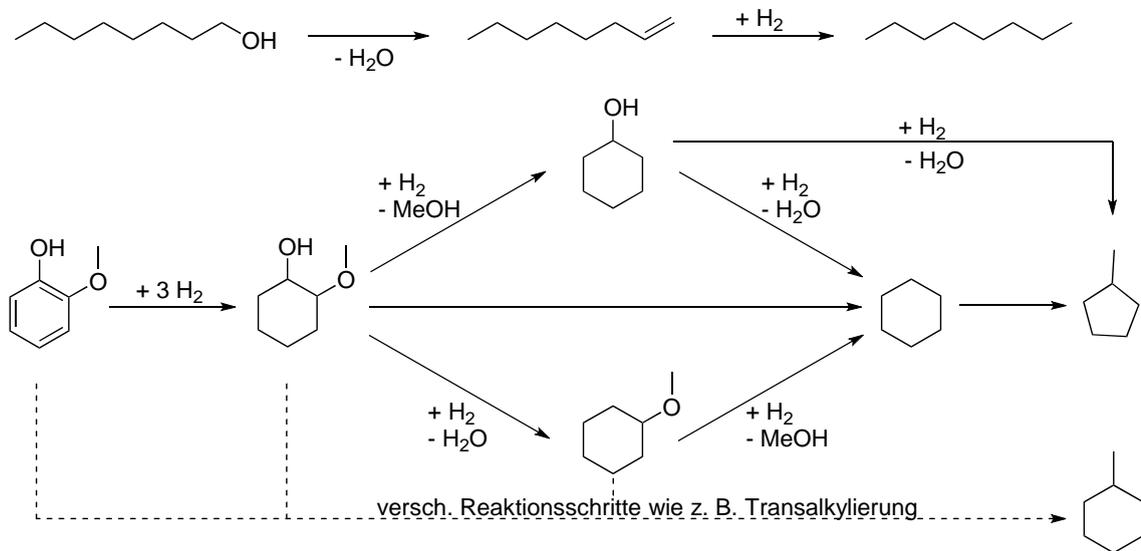
8.5 Temperaturabhängigkeit der Hydrodesoxygenierung über Pt/H-MFI 90

Während der Hydrodesoxygenierung wurde GUA zu Methoxycyclohexanol, Cyclohexanol, Methylcyclohexan, Cyclohexan und Methylcyclopentan umgesetzt. Darüber hinaus konnten Nebenprodukte wie Methoxycyclohexan identifiziert werden (genaue Daten s. Abb. 8.6a sowie Tab. B.23). Octan wurde hauptsächlich in Octan und seine Isomere umgesetzt. Aber auch geringe Mengen diverser Pentane ($< 3\%$), Hexane ($< 1\%$) sowie Heptan ($< 1\%$) konnten identifiziert werden. Des Weiteren wurde durch Kombination zweier Octanolmoleküle Dioctylether ($\leq 2\%$) sowie durch Reaktion von GUA mit Octanol Cyclohexylether ($\leq 3\%$) gebildet.

Für GUA findet wie schon in Kapitel 5 erwähnt im ersten Schritt eine Ringhydrierung statt, der sich eine schnelle Desoxygenierung anschließt (s. Schema 8.1). Von 50 bis 200 °C nimmt die Ausbeute an Cyclohexan von 0 auf 88 % stetig zu. Bei höheren Temperaturen ($T \geq 200\text{ °C}$) wird vermutlich aus Cyclohexan Methylcyclopentan gebildet, da die Ausbeute an Cyclohexan bei 250 °C auf 49 % abnahm. Von 200 °C an wurde Methylcyclopentan in geringen Mengen (3 %) gebildet und nahm bis 250 °C auf 22 % zu. Bei 200 °C konnte neben Methylcyclopentan und Cyclohexan ebenfalls Methylcyclohexan ($Y = 19\%$) gebildet werden. Auf Grund der katalytischen Daten ist es nicht möglich einen vollständigen Reaktionsmechanismus für die Umsetzung zu Methylcyclohexan aufzustellen. Vermutlich ist die Bildung von Methylcyclohexan die Folge vieler verschiedener Reaktionsschritte, wie zum Beispiel Transalkylierung und Hydrierung [27, 28]. Während der Hydrodesoxygenierung wurden Methoxycyclohexanol und Cyclohexanol als Zwischenprodukte gebildet. Bei 150 °C wurde die maximale Ausbeute an Methoxycyclohexanol (14 %) erreicht, welches bei höheren Temperaturen in einem weiteren Reaktionsschritt zu Cyclohexanol und anschließend zu Cyclohexan umgesetzt wurde. Ab einer Temperatur von 150 °C wurde Cyclohexanol in geringen Mengen ($\leq 4\%$) detektiert.

Bei der Hydrodesoxygenierung von 1-Octanol findet in einem ersten Reaktionsschritt eine Desoxygenierung zu Octen und in einer raschen Folgereaktion die Hydrierung zu Octan statt (s. Schema 8.1). In weiteren Folgereaktionen werden verzweigte Octanisomere ($< 17\%$) sowie geringe Mengen diverser Hexane ($< 1\%$) und Pentane ($< 3\%$) gebildet (genaue Daten s. Tab. B.24). Des Weiteren kann in einer Nebenreaktion Octanol zu Heptan und Methanol umgesetzt werden. Allerdings fand über 1 % Pt/H-MFI 90 die Umsetzung zu Heptan nur in vernachlässigbaren Mengen ($< 1\%$) statt. Während bei

8.5 Temperaturabhängigkeit der Hydrodesoxygenierung über Pt/H-MFI 90



Schema 8.1: Reaktionsmechanismus für die Hydrodesoxygenierung von GUA und 1-Octanol.

Temperaturen $\leq 150\text{ }^\circ\text{C}$ Octan nur in geringen Mengen gebildet wurde, wurde bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ eine maximale Octanausbeute von 100% erreicht. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf $250\text{ }^\circ\text{C}$ nahm die Ausbeute auf 73% ab. Bei erhöhter Temperatur wird Octan offensichtlich in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe sowie diverse Octanisomere (16%) wie Methylheptan und Methylhexan umgewandelt. Außerdem konnten verschiedene Hexan- und Pentanisomere in geringen Mengen als Nebenprodukte identifiziert werden. Die Resultate der temperaturabhängigen Hydrodesoxygenierung ist mit den in Kapitel 5.3.1 durchgeführten Experimenten in Bezug auf die gebildeten Reaktionsprodukte gut vergleichbar. Die Umsetzung von GUA jedoch ist im kontinuierlichen Reaktor niedriger als bei der gleichen Reaktionstemperatur im Batch Reaktor. Dieses Verhalten könnte einerseits mit der im Festbettreaktor zwar geringeren WHSV von 15 h^{-1} (Batch-Autoklav: 79 h^{-1}), aber andererseits auch durch die verwendeten Lösungsmittel erklärt werden. Im Batch-Reaktor ist im Gegensatz zum kontinuierlichen Reaktor das Lösungsmittel an der Reaktion unbeteiligt. Wie in Kapitel 9 gezeigt wird, hat die Wahl des Lösungsmittel enormen Einfluss auf die katalytische Umsetzung von Guaiacol.

In weiteren Experimenten wurde die Langzeitstabilität von 1% Pt/H-MFI 90 in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von GUA und 1-Octanol bei 150 sowie $200\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Während bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ eine vollständige Umsetzung von GUA und 1-Octanol erzielt wurde,

8.6 Schlussfolgerungen

konnte bei 200 °C keine vollständige Umsetzung mehr erreicht werden. Als Reaktionsprodukte wurden Cyclohexan, Methoxycyclohexan und Octan gebildet während in einer Nebenreaktion Cyclohexylether und Dioctylether entstanden. Nach 32 h ist der Umsatz von GUA < 10 % und von 1-Octanol < 5 %.

Bei 150 °C dagegen findet keine Umsetzung von 1-Octanol statt und GUA kann nur zu 50 % umgewandelt werden. Bereits nach einer Reaktionszeit von 10 h ist der Umsatz < 10 %. Als Reaktionsprodukt wurde hauptsächlich Methoxycyclohexanol gebildet, während Cyclohexan und Cyclohexanol in geringen Mengen detektiert wurden.

In beiden Experimenten ist von Beginn an eine schnelle Deaktivierung des Katalysators sowie eine abnehmende Aktivität von GUA und 1-Octanol erkennbar (Abb. A.22). Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass mit zunehmender Temperatur die Stabilität des Katalysators zunimmt.

8.6 Schlussfolgerungen

In dieser Studie wurde die Hydrodesoxygenierung von GUA und 1-Octanol über ausgewählte Pt-Katalysatoren untersucht. Wie in Kapitel 5 schon gezeigt, haben das Trägermaterial und dessen charakteristische Eigenschaften großen Einfluss auf die katalytische Performance, die Produktverteilung sowie die Langzeitstabilität. In Gegenwart der SiO₂- und des Zeolith-geträgerten Pt-Katalysatoren wurde analog zu den Resultaten im Batch-Autoklaven (Kap. 5) in allen Fällen eine Ringhydrierung beobachtet. Für die Desoxygenierung zu Cyclohexan hingegen werden bei niedrigen Temperaturen (< 250 °C) stark sauren Zentren, wie sie im Zeolithen vorliegen, benötigt. Demnach wurde mit den schwach sauren SiO₂-geträgerten Katalysatoren nur geringe Mengen desoxygenierter Produkte detektiert. Neben einer unvollständigen Umsetzung von GUA wurde Octanol, wahrscheinlich aufgrund der geringen Acidität nicht umgesetzt. Allerdings weisen die beiden Katalysatoren eine hohe katalytische Stabilität auf.

Mit 1 % Pt/H-MFI 90 hingegen wurde ein vollständiger Umsatz von GUA sowie von 1-Octanol bei Temperaturen \geq 200 °C erreicht. Darüber hinaus konnte der Einfluss der katalytischen Performance in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt werden. Neben Cyclohexan und Octan wurden bei 250 °C auch Methylcyclohexan, und Methylcyclopen-

tan gebildet. Es war offensichtlich, dass mit höherer Temperatur die Langzeitstabilität des Katalysators zunimmt. Bei 250 °C wurden nach einer Reaktionszeit von etwa 30 h eine schnelle Deaktivierung sowie Aktivitätsabnahme beobachtet.

Die Ergebnisse zum Wiedereinsatz des Katalysators zeigen, dass es sehr schwierig ist den Katalysator zu regenerieren. Gründe hierfür wurden durch eine erneute Charakterisierung der Katalysatoren erlangt. Die Deaktivierung des Katalysators wurde neben der Koksbildung möglicherweise auch durch andere Einflüsse wie Sintern der Katalysatoren sowie der Veränderung der Acidität verursacht. In zukünftigen Studien sollte deshalb die Stabilität der Katalysatoren, durch zum Beispiel Einführung von Übergangsmetallen wie Wolfram, verbessert werden.

9 Katalytische Umsetzung von biomassebasierten Plattformchemikalien in verschiedenen Lösungsmitteln

In den Kapiteln 5, 8 und 6 wurde die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol und Furfural in Hexadecan bzw. Butanol untersucht. Bei der Umsetzung von GUA im Festbettreaktor wurde gezeigt, dass Octanol im Gegensatz zu Hexadecan ebenfalls desoxygeniert wird. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass die Selektivität zum Zielprodukt, Cyclohexan bzw. 2-Methylfuran, stark vom Lösungsmittel beeinflusst werden kann. Des Weiteren werden bei Verwendung von alkoholischen Lösungsmitteln Nebenprodukte durch Reaktion des Eduktes mit dem Lösungsmittel gebildet (vgl. Kap. 6, 7 und 8). Allerdings sind Alkohole auch Bestandteile von Bio-Ölen. Demzufolge ist es für die katalytische Umsetzung von Bio-Ölen interessant auch die Umsetzung in Alkoholen näher zu untersuchen. In diesem Kapitel werden jeweils an den zwei besten Pt-Katalysatoren (für GUA Pt/SiO_{2red.} und Pt/H-MFI 90_{red.} bzw. für FF Pt/Al₂O₃ und Pt/Siral 70) der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die katalytische Umsetzung untersucht. Da die Furanderivate ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen, wird der Lösungsmiteleinfluss, aufgrund der vereinfachten Struktur nur an FF untersucht und nicht an HMF.

9.1 Katalysatorherstellung & Charakterisierung

Für die Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden sowohl für GUA als auch für FF jeweils die zwei Pt-Katalysatoren (GUA: Pt/SiO_{2red.} und Pt/H-MFI 90_{red.}; FF: Pt/Al₂O₃ und Pt/Siral 70) mit den besten katalytischen Eigenschaften ausgewählt. Die Katalysatoren wurden wie in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben nach dem Incipient Wetness Verfahren hergestellt. Hierfür wurden wie SiO₂, Al₂O₃, Siral 70 und H-MFI 90 als Trägermaterialien verwendet und mit einer Lösung aus destilliertem Wasser und Platin(II)-nitrat (ChemPur, Pt-Gehalt: 57,14 %) entsprechend der gewünschten Beladungen von 1 Gew.-% imprägniert. Die Resultate der strukturellen Untersuchungen sowie die charakteristischen Eigenschaften wie die spezifische Oberfläche und die Acidität sind in Kapitel 5.1.1 bzw. für Pt/H-MFI 90 in Kapitel 8.1 zu finden.

9.2 Eigenschaften der Lösungsmittel

Für die katalytischen Experimente wurden verschiedene Lösungsmittel verwendet. In Tabelle 9.1 sind ihre Eigenschaften wie Reinheit, Siedepunkt usw. aufgeführt.

Tabelle 9.1: Eigenschaften verschiedener Lösungsmittel [129–133]

Lösungsmittel	Firma [%]	Reinheit [%]	T _{Smp.} [%]	T _{Sdp.} [%]	Dichte [g/ml]	Polaritäts- zahl
n-Hexan	Sigma	≥ 99,0 %	-95	69	0,66	0
n-Hexadecan	Sigma	99 %	18	287	0,77	-0,3
Diethylether	Sigma	≥ 99,8 %	-116	35	0,71	2,9
Tetrahydrofuran	Sigma	≥ 99,5 %	-108	64	0,89	4,2
1-Butanol	Merck	≥ 99,5 %	-89	118	0,81	3,2
1-Octanol	Fluka	> 99,5 %	-16	195	0,82	3,9
CO ₂	Air Liquide	4.8	-79 ^a	-57 ^a	1,98 10 ⁻³	-

a = am Tripelpunkt

9.3 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol wurde an zwei verschiedenen Katalysatoren, Pt/SiO_{2red.} und Pt/H-MFI 90_{red.}, unter Standardreaktionsbedingungen (s. Kap. 4.3) untersucht und getrennt voneinander betrachtet (s. Abb. 9.1).

9.3.1 Pt/SiO_{2red.}

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die katalytische Umwandlung über Pt/SiO_{2red.} ist in Abbildung 9.1a dargestellt. Die beste Umsetzung wird bei Verwendung diverser Alkane, wie n-Hexan (100 %) und n-Hexadecan (86 %), als Lösungsmittel erreicht. Aber auch ohne Lösungsmittel werden überraschend hohe Umsetzungen von GUA (91 %) beobachtet. Dabei wird angenommen das der Standard_{Decan} mit 0,19 ml vernachlässigt werden kann. Alkohole scheinen für die Hydrodesoxygenierung von GUA weniger geeignet ($X_{1-Butanol} = 62\%$, $X_{1-Octanol} = 12\%$). Neben einer niedrigeren Umsetzung finden unter den verwendeten Reaktionsbedingungen Reaktionen zwischen verschiedenen Lösungsmittelmolekülen statt. Dies führt wahrscheinlich dazu, dass die aktiven Zentren teilweise durch die ablaufenden Nebenreaktionen blockiert sind. Allerdings sind auch Alkohole im Bio-Öl enthalten, sodass deren katalytische Umsetzung bei Betrachtung von Bio-ölen ebenfalls interessant wäre (vgl. Kap. 8). Mit Diethylether und Tetrahydrofuran wurde eine weitere Lösungsmittelklasse untersucht. Während mit klassischem Diethylether 46 % GUA umgesetzt wurde, konnte mit Tetrahydrofuran so gut wie keine Umsetzung erreicht werden. Es wird angenommen, dass durch die Adsorption des THFs an der Katalysatoroberfläche eine Konkurrenz-Adsorption auftritt. Somit wird davon ausgegangen, dass die Reaktion von Guaiacol sterisch gehindert ist.

Neben den klassischen Lösungsmitteln wurde auch CO₂ als Alternative untersucht. Dieses wurde in flüssiger Form in den Autoklaven dosiert. Unter Reaktionsbedingungen (6 g bzw. 35 bar CO₂, 50 mg 1 % Katalysator, 50 bar H₂, 180 °C, 5 h) konnte lediglich ein Umsatz von 8 % erzielt werden.

Wie der Umsatz ist auch die Fähigkeit zur Desoxygenierung vom Lösungsmittel abhängig

(s. Abb. 9.1a bzw. Tabelle B.25). Über Pt/SiO_{2red.} ergab sich folgende Reihenfolge in Bezug auf die Reaktivität:

n-Hexan > Lösungsmittelfrei > n-Hexadecan > 1-Butanol > Diethylether > 1-Octanol
≈ Kohlenstoffdioxid > Tetrahydrofuran

bzw. die Desoxygenierungsaktivität:

1-Butanol > n-Hexadecan > Lösungsmittelfrei ≈ n-Hexan > Diethylether ≈ 1-Octanol
≈ Kohlenstoffdioxid ≈ Tetrahydrofuran.

9.3.2 Pt/H-MFI 90_{red.}

In Abbildung 9.1b und Tabelle B.26 sind die Ergebnisse der Hydrodesoxygenierung von GUA über Pt/H-MFI 90_{red.} dargestellt. Analog zu den Ergebnissen über Pt/SiO_{2red.} wurden mit n-Hexadecan und n-Hexan die höchsten Umsätze und die höchste Selektivität zur Desoxygenierung erzielt. Und es ergab sich folgende Reihenfolge in Bezug auf die Aktivität:

n-Hexadecan ≈ n-Hexan > ohne > Diethylether > 1-Butanol ≈ Kohlenstoffdioxid >
1-Octanol > Tetrahydrofuran

bzw. die Desoxygenierung:

n-Hexadecan ≈ n-Hexan > Diethylether > ohne > 1-Butanol > Kohlenstoffdioxid >
1-Octanol ≈ Tetrahydrofuran.

Insgesamt ist ersichtlich, dass die Lösungsmittelklasse sowie die Polarität der Lösungsmittel für die katalytische Umsetzung von entscheidender Bedeutung ist. Unpolare Lösungsmittel wie Alkane haben positive Auswirkungen auf die katalytische Performance, polare Lösungsmittel liefern schlechtere Resultate. Sauerstoffhaltige Lösungsmittel adsorbieren stark an den aktiven Zentren des Katalysators [134] und reagieren unter den verwendeten Reaktionsbedingungen mit dem Katalysator. Sie werden ebenfalls desoxygeniert oder bilden diverse Nebenprodukte mit sich selbst (in Butanol z. B. Dibutylether) und mit Guaiacol. Dadurch stehen einige aktive Zentren des Katalysators für die Desoxygenierung von Guaiacol nicht zur Verfügung. Es wird davon ausgegangen, dass analog

9.3 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

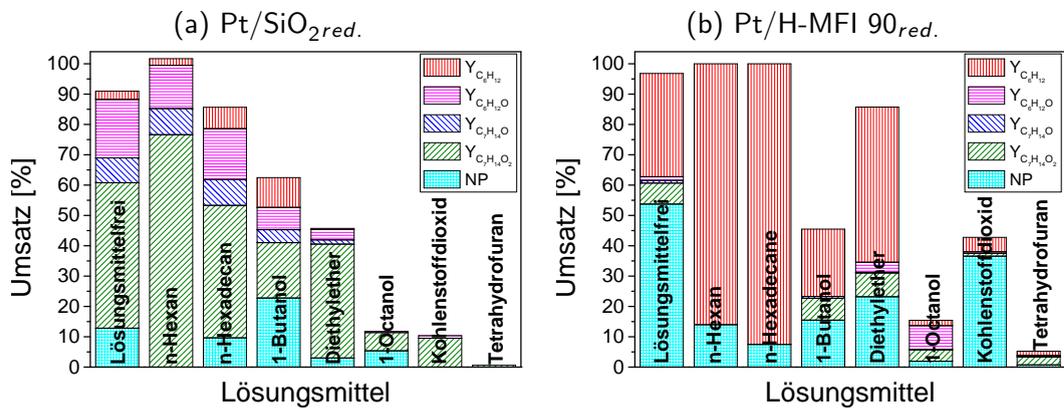


Abb. 9.1: Katalytische Umsetzung von Guaiacol über a) Pt/SiO₂red. und b) Pt/H-MFI 90red. in verschiedenen Lösungsmitteln unter Standardreaktionsbedingungen (2 mmol GUA, 1 mmol (0,19 ml) n-Decan, 10 ml Lösungsmittel, 6 g CO₂ oder ohne Lösungsmittel; 50 mg Katalysator, 50 bar H₂, 180 °C, 5 h).

zu Phenol auch Guaiacol durch Alkohole bzw. polare Lösungsmittel solvatisiert werden kann [134]. Wie von He *et al.* an Phenol berichtet [134] kann durch die Solvatisierung der Katalysatoroberfläche sowie des Reaktanden die Aktivierungsenergie zur Hydrierung herabgesetzt werden. Diese Beobachtung liefert eine Erklärung für die hohe Desoxygenierung von Guaiacol in Butanol an Pt/SiO₂. In Pt/H-MFI 90 hingegen trat durch das saure Trägermaterial eine stärkere Solvatisierung an der Katalysatoroberfläche auf, wodurch die Umsetzung von Guaiacol behindert wurde.

Bei Verwendung von Tetrahydrofuran wird davon ausgegangen, dass die Sauerstoffgruppe mit Guaiacol solvatisiert und zusätzlich durch die ringförmige Struktur eine sterische Hinderung auftritt.

An Guaiacol wurden bisher keine Studien zum Einfluss des Lösungsmittels durchgeführt. Allerdings belegen viele Studien, dass die Wahl des Lösungsmittels enormen Einfluss auf die katalytische Umsetzung hat. Bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel konnte Guaiacol über H-ZSM 5 (Si/Al-Verhältnis = 24) erst bei Temperaturen von über 450 °C umgewandelt werden [29]. Lee *et al.* [26] und Gutierrez *et al.* [24] verwendeten n-Decane bzw. n-Hexadecane in ihren Studien und konnten mit verschiedenen Edelmetallkatalysatoren (z. B. Ru/SiO₂-Al₂O₃ bzw. Rh/ZrO₂) Umsätze von bis zu 100 bzw. 99 % bei deut-

9.3 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

lich niedrigeren Temperaturen von 250 bzw. 100 °C erreichen. Während von Gutierrez *et al.* [24] hauptsächlich eine Ringhydrierung beobachtet wurde ($Y_{C_6H_{12}} = 0\%$), erzielten Lee *et al.* bis zu 60 % Cyclohexan (Cyclohexan Bildungsrate = $53 \text{ mol}_{C_6H_{12}} / (\text{mol}_{Ru} \cdot \text{h})$). An Phenol wurden mit Pd/C bzw. H-ZSM-5 Studien in Wasser, Methanol sowie Hexadecan durchgeführt [134]. Bei Verwendung von Methanol wurde eine geringere Reaktionsrate als in Wasser und Hexadecan gefunden. Dies passt zu den Resultaten in dieser Arbeit. Des Weiteren zeigten die Studien von He *et al.* [134] und Drelinkiewicz *et al.* [135], dass die H_2 -Löslichkeit der Lösungsmittel im Gegensatz zur Polarität keinen Einfluss auf die katalytische Umsetzung hat. Aus diesem Grund wurde sie in dieser Studie nicht weiter verfolgt.

In Schema 5.1 und 8.1 ist der Mechanismus der Hydrodesoxygenierung von GUA abgebildet. Bei der Variation der Lösungsmittel wurden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel weitere Nebenprodukte identifiziert. In Butanol, CO_2 und ohne Lösungsmittel wurde nach der Hydrodesoxygenierung von GUA an Pt/SiO₂ Methoxycyclohexanon gefunden. Dies legt den Schluss nahe, dass Methoxycyclohexanol sowohl aus GUA als auch aus Methoxycyclohexanon gebildet werden kann (vgl. Schema 2.2). Analog zu den beobachteten Ergebnissen von Furfural und HMF könnte auch bei Verwendung von Alkoholen eine Bildung von Acetalen erfolgen. Diese Vermutung wird durch die Resultate von He *et al.* [134] unterstützt. Es wurde berichtet, dass die Acetalbildung deutlich schneller abläuft als die Hydrierung zu Cyclohexanon [134]. Die Etherbildung von Methylenbis(oxybis)cyclohexan wurde nur in Butanol über Pt/SiO₂ beobachtet. Die Ergebnisse in dieser Untersuchung und die Studie von He *et al.* [134] deuten an, dass die Verwendung von Alkoholen für die Hydrodesoxygenierung von phenolischen Verbindungen ungeeignet ist.

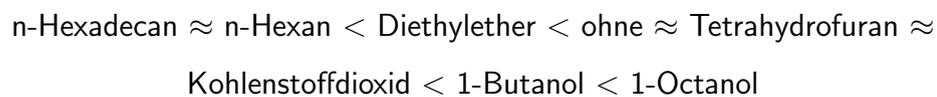
Von Wan *et al.* [117] wurde die Desoxygenierung von p-Cresol in Wasser und überkritischem n-Heptan untersucht. In polaren Lösungsmitteln fand bevorzugt eine vertikale Adsorption an der Hydroxylgruppe statt, wohingegen in unpolaren Lösungsmitteln eine co-planare Adsorption des aromatischen Rings mit einer anschließenden Ringhydrierung auftrat. Durch niedrige Wasserstoffdrücke sowie hohe Temperaturen kann die Wasserstoffbedeckung verringert werden, wodurch eine vertikale Adsorption bevorzugt wird [117]. Die in dieser Arbeit verwendete Temperatur ist im Vergleich mit den

9.3 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

Studien in der Literatur deutlich niedriger. Deshalb wird davon ausgegangen, dass unabhängig vom Lösungsmittel eine Ringhydrierung stattfindet. Die Desoxygenierung wird anschließend in Übereinstimmung mit den Resultaten in Kapitel 5 durch die Acidität des Trägers vorangetrieben.

9.3.3 Charakterisierung nach der katalytischen Umsetzung

Die XRD-Daten nach der katalytischen Messung zeigen deutlich, dass die Pt-Partikel während der Reaktion sintern. Das Sintern ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel sowie dem Trägermaterial und ist unterschiedlich stark ausgeprägt (s. Abb. 9.2 und Kapitel 8.4). Analog zu den Beobachtungen in Kapitel 8.4 sieht es so aus, dass das Sintern am Zeolithen, vermutlich durch eine stärkere Kohlenstoffablagerung, schwächer ausgeprägt war als für SiO_2 . Interessanterweise weisen die Messungen mit der höchsten Aktivität den kleinsten Sinterungseffekt auf:



Mit Ausnahme von Tetrahydrofuran, an dem so gut wie keine Umsetzung stattfand, nahmen die Pt-Partikel mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu. Demnach scheinen die Aktivität sowie die Vergrößerung der Pt-Partikel miteinander verknüpft zu sein.

Um mehr Informationen über die Struktur des Platins zu erhalten, wurden nach der Reaktion in Hexadecan, Hexan und BuOH sowie nach der lösungsmittelfreien Umsetzung zusätzlich Röntgenabsorptionsmessungen an den Proben durchgeführt. In Tabelle 9.2 sind die Ergebnisse der Linearkombinationsanalyse und im speziellen die reduzierten Pt-Anteile zusammengefasst (Abb. A.10 und A.11). Dabei wurden PtO_2 , eine Pt-Folie sowie $\text{Pt/C}_{\text{Graphit}}$ (Pt-Partikel: 3 nm) als Referenz verwendet.

Im Gegensatz zu $\text{Pt/SiO}_{2\text{red}}$ TPR , bei der das Spektrum direkt nach der in-situ-Reduktion (vgl. Abb. 5.4a) aufgenommen wurde, wurde Pt/H-MFI 90 ex-situ reduziert bzw. aktiviert (vgl. Kap. 4.2.5) und vor der XAS-Messung dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Die in-situ

9.3 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

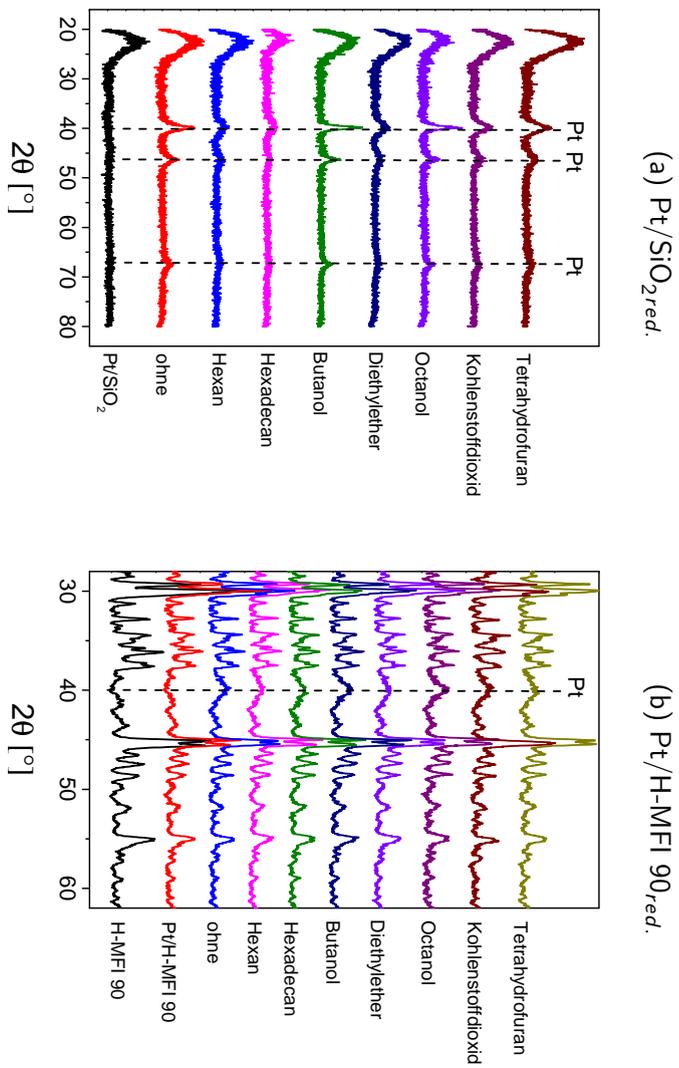


Abb. 9.2: Röntgendiffraktogramme von a) Pt/SiO_{2,red.} und b) Pt/H-MFI 90_{red.} nach der katalytischen Messung in verschiedenen Lösungsmitteln

9.3 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

XAS-Untersuchungen haben gezeigt, dass Pt vollständig reduziert wird (Abb. 5.4e, Kap. 5.1.1). Allerdings konnte hier gezeigt werden, dass Pt unter der Luftwirkung wieder reoxidiert wird. Mittels Linearkombinationsanalyse des XANES-Bereichs konnte ein Oxidanteil von 15 % ermittelt werden.

Die Linearkombinationsanalyse der Katalysatoren nach der katalytischen Untersuchung in GUA (s. Abb. A.10 und A.11) hat gezeigt, dass die Proben vorwiegend reduziert vorliegen. Der höchste Oxidanteil von 9 % wurde für den in Hexadecan untersuchten SiO₂-geträgerten Katalysator beobachtet.

Tabelle 9.2: Auswertung der Pt L₃-XANES Spektren mittels Linearkombinationsanalyse - Anteil an metallischem Pt in Pt/SiO₂ bzw. Pt/H-MFI 90 vor und nach der Hydrodesoxygenierung von GUA (lösungsmittelfrei oder in Hexadecan, Hexan oder Butanol)

Probe	Lösungsmittel	metallischer Pt-Anteil
Pt/SiO ₂ _{red.} TPR	-	0,97
Pt/SiO ₂ _{LMfrei}	Lösungsmittelfrei	1,00
Pt/SiO ₂ _{Hexadecan}	Hexadecan	0,91
Pt/SiO ₂ _{Hexan}	Hexan	0,96
Pt/SiO ₂ _{BuOH}	Butanol	0,97
Pt/H-MFI 90 _{red.}	-	0,85
Pt/H-MFI 90 _{LMfrei}	Lösungsmittelfrei	0,96
Pt/H-MFI 90 _{Hexadecan}	Hexadecan	0,99
Pt/H-MFI 90 _{Hexan}	Hexan	0,98
Pt/H-MFI 90 _{BuOH}	Butanol	1,00

Abbildung 9.3 sowie die weiteren im Anhang gezeigten Abbildungen A.12 und A.13 zeigen die Fourier transformierten Spektren der untersuchten Pt/SiO₂- und Pt/H-MFI 90-Katalysatoren. Die entsprechenden Strukturparameter sind in Tabelle B.6 zusammengefasst. Für Pt/SiO₂_{Hexadecan} wurde im Vergleich zu den anderen Fourier transformierten Spektren ein zusätzlicher Rückstreubeitrag zwischen 1 - 2 Å beobachtet, der der Pt-O Rückstreuung zugeschrieben werden kann (Abb. A.6b). Weiterhin ist in Tabelle B.5 er-

9.3 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

sichtlich, dass der Pt-O Bindungsabstand kürzer als in der kalzinierten Probe und in PtO_2 ist. Insgesamt kann für diese Probe eine abweichende Struktur ermittelt werden, die weder der oxidierten, noch der metallischen Phase entspricht. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass die Struktur des Platins einem core-shell Modell (Kern-Schalen Modell) ähnelt (vgl. Abb. A.12c). Die Platin-Partikel besitzen einen reduzierten Kern, auf dem rundum eine oxidierte Pt-Schicht aufliegt [136–138]. Auch die anderen Proben (außer $\text{Pt}/\text{H-MFI } 90_{\text{BuOH}}$) weisen laut Linearkombinationsanalyse nach der Hydrodesoxygenierung einen Oxidanteil auf, der aufgrund des geringen Anteils mittels XANES nicht nachgewiesen werden kann.

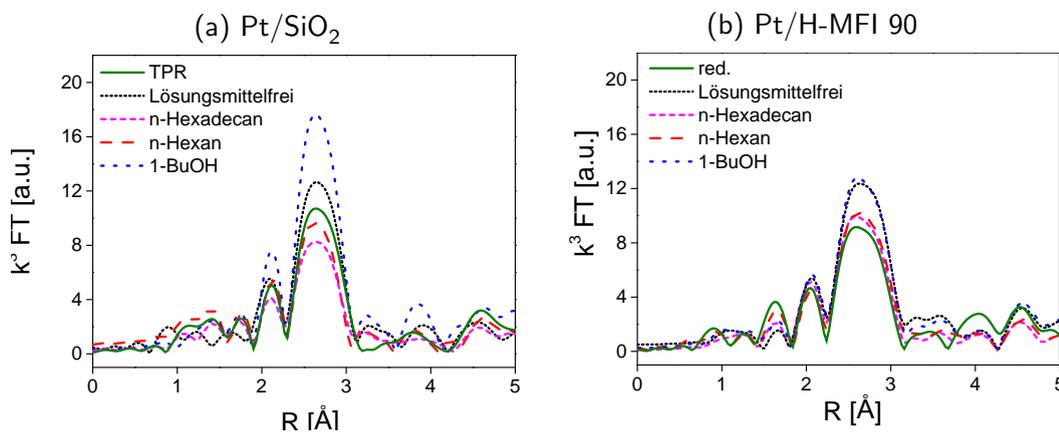


Abb. 9.3: Vergleich der Fourier transformierten k^3 -gewichtete EXAFS Spektren der reduzierten und der lösungsmittelfrei sowie in n-Hexadecan, n-Hexan und 1-Butanol gemessenen Katalysatoren; a) Pt/SiO_2 und b) $\text{Pt}/\text{H-MFI } 90$.

Die Anzahl der Nachbaratome in der 1. Koordinationsschale sowie die Beiträge zwischen 1,5 und 3,2 Å weisen in Übereinstimmung mit den Daten der Röntgendiffraktometrie darauf hin, dass die Pt-Partikel während der Reaktion in den meisten Lösungsmitteln sintern. Im Fall von $\text{Pt}/\text{H-MFI } 90$ kann die zunehmende Anzahl der Nachbaratome neben dem Sintern in der Reaktion auch mit der Umwandlung der oxidischen in die metallische Phase während der Messung erklärt werden, was durch die LC-Analyse (Tab. 9.2) bestätigt wird. Da die Pt-Partikel nach der Reaktion, aufgrund größerer Pt-Partikel, nicht wieder reoxidiert werden, wird vielmehr davon ausgegangen, dass die Partikel im Verlauf der

9.4 Hydrodesoxygenierung von Furfural

Reaktion sintern (vgl. auch Kap. 8.4).

In Übereinstimmung mit den XRD-Daten, wurde für die in BuOH gemessene Probe die höchste sowie für die lösungsmittelfrei gemessene Probe die zweithöchste Partikelgröße ermittelt. Die Zunahme der Partikelgröße in BuOH wurde von einer abnehmenden interatomaren Fehlordnung begleitet.

9.4 Hydrodesoxygenierung von Furfural

In der Literatur [47, 49, 53, 54, 57–59, 65, 69, 70, 139] (vgl. Kapitel 2.2) wurden verschiedene Lösungsmittel für die Umsetzung von FF verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sowie verschiedener Katalysatorsysteme sind die Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar. Des Weiteren werden bei der Umsetzung in Butanol diverse Nebenprodukte durch die Reaktion mit dem Lösungsmittel sowie von FF bzw. HMF mit dem Lösungsmittel gebildet (vgl. Kap. 6 und 7).

Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Hydrodesoxygenierung von Furfural wurde an zwei verschiedenen Katalysatoren Pt/Al₂O₃ und Pt/Siral 70 unter Standardreaktionsbedingungen untersucht und getrennt voneinander betrachtet (s. Abb. 9.4). Ziel dieser Untersuchung war es herauszufinden, wie die Hydrodesoxygenierung durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden kann. Des Weiteren wurde angenommen dass mit sauerstofffreien Lösungsmitteln die Produktion von Nebenprodukten vermindert werden kann.

9.4.1 Pt/Al₂O₃_{kalz.}

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die katalytische Umwandlung über Pt/Al₂O₃_{kalz.} ist in Abbildung 9.4a dargestellt. Die beste Umsetzung zu Methylfuran wird bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln wie 1-Butanol (X = 100 %, Y = 10 %) und 1-Octanol (X = 97 %, Y = 5 %) erhalten. Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen fand die Umsetzung zu MF sowohl über Furfurylalkohol sowie über Difurfurylether statt. Mit den unpolaren Lösungsmitteln hingegen wurden 34 bzw 47 % Furfural mit Hexan bzw. Hexadecan umgesetzt.

9.4 Hydrodesoxygenierung von Furfural

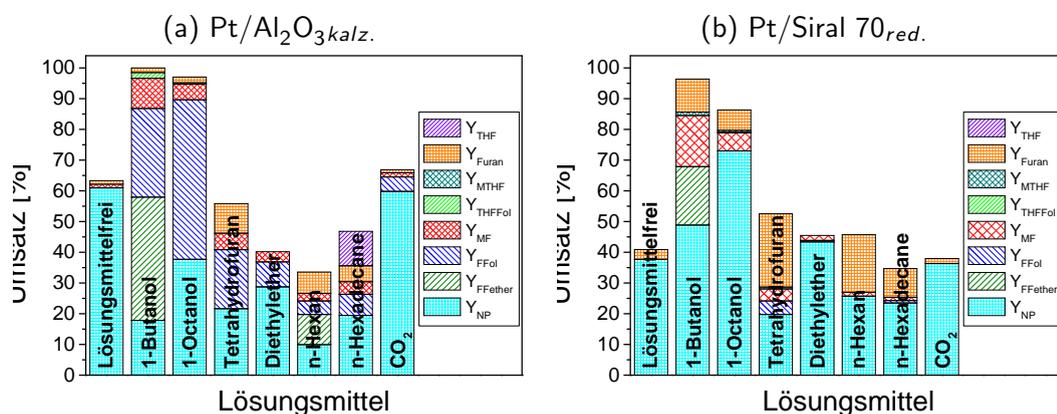


Abb. 9.4: Katalytische Umsetzung von Furfural über a) Pt/Al₂O_{3kalz.} und b) Pt/Siral 70_{red.} in verschiedenen Lösungsmitteln unter Standardreaktionsbedingungen (4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml Lösungsmittel, 6 g CO₂ oder ohne Lösungsmittel; 100 mg Katalysator, 10 bar H₂, 220 °C, 1,5 h).

Ohne Lösungsmittel sowie mit Kohlenstoffdioxid konnten zwar hohe Umsätze erlangt werden, allerdings wurde nur eine sehr geringe Menge an MF von 1% erzielt. Über Pt/Al₂O_{3kalz.} ergab sich folgende Reihenfolge in Bezug auf die Reaktivität:

1-Butanol > 1-Octanol > Kohlenstoffdioxid ≈ Lösungsmittelfrei > Tetrahydrofuran > n-Hexadecan > Diethylether > n-Hexan

bzw. die Desoxygenierung zu Methylfuran:

1-Butanol > 1-Octanol ≈ Tetrahydrofuran > n-Hexadecan ≈ Diethylether ≈ n-Hexan > Lösungsmittelfrei ≈ Kohlenstoffdioxid .

9.4.2 Pt/Siral 70_{red.}

Über Pt/Siral 70_{red.} wurde analog zu den Untersuchungen an Pt/Al₂O_{3kalz.} bei Verwendung von Alkoholen die höchste Aktivität sowie die höchste Desoxygenierung zu MF ermittelt. Mit Ausnahme von Tetrahydrofuran wurde auch hier eine abnehmende Aktivität und Desoxygenierung zu MF beobachtet (s. Abb. 9.4b).

Über Pt/Al₂O_{3kalz.} ergab sich folgende Reihenfolge in Bezug auf die Reaktivität:

9.4 Hydrodesoxygenierung von Furfural

1-Butanol > 1-Octanol > Tetrahydrofuran > Diethylether \approx n-Hexadecan >
Lösungsmittelfrei \approx n-Hexan \approx Kohlenstoffdioxid

bzw. die Desoxygenierung zu Methylfuran:

1-Butanol > Tetrahydrofuran > 1-Octanol > Diethylether > n-Hexadecan \approx
Kohlenstoffdioxid > n-Hexan \approx Lösungsmittelfrei .

Für die Hydrodesoxygenierung von FF konnte im Gegensatz zu den Resultaten an GUA eine andere Aktivitätsreihenfolge beobachtet werden. Die polaren Lösungsmittel wiesen eine bessere katalytische Performance auf als die unpolaren Lösungsmittel. Tetrahydrofuran zeigte auch bei der Umsetzung von FF eine Sonderstellung. Ebenso wie für Guaiacol wird angenommen, dass dies durch die ringförmige Struktur des Moleküls und der daraus resultierenden sterischen Hinderung erklärt werden kann. Die deutlich schlechteren Resultate der unpolaren Lösungsmittel sind durch die schlechtere Löslichkeit von Furfural in diesen Lösungsmitteln erklärbar. Während Furfural in Tetrahydrofuran, Butanol und Octanol gut mischbar war, verschlechterte sich die Mischbarkeit mit abnehmender Polarität. In unpolaren Lösungsmitteln wie Hexadecan und Hexan bildete sich mit Furfural eine Suspension. Dadurch wurde der Kontakt zwischen Furfural, Wasserstoff und Katalysator behindert.

In Kohlenstoffdioxid sowie Versuchen ohne Lösungsmittel fand durch Polymerisation eine Huminfbildung von Furfural statt. Dementsprechend konnten zwar Umsätze von bis zu 67 bzw. 63 % gefunden werden, allerdings fiel die Umsetzung zu MF mit $\leq 1\%$ sehr gering aus.

An $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{kalz.}}$ ist ersichtlich, dass die Reaktion sowohl über den Difurfurylether als auch über Furfural ablaufen kann. Als weitere Nebenprodukte des Furfurals konnten Propylfuran, Furfurylfuran sowie Ringöffnungsprodukte (Butanol, Butanal, Dibutylether, usw.) identifiziert werden. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Decarbonylierung und die anschließende Ringöffnung in den einzelnen Lösungsmitteln unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass in Konkurrenz zur Desoxygenierung eine Decarbonylierung der Aldehydgruppe stattfand. Anschließend findet in weiteren Reaktionsschritten die Ringhydrierung sowie die Ringöffnung statt (s. Schema 6.2).

In der Literatur wurde die Umsetzung von Furfural in verschiedenen Lösungsmitteln wie

diversen Alkoholen (Ethanol, Propanol, Isopropanol) [53, 54, 65], Wasser [70, 139], Toluol [49] aber auch scCO_2 [59] sowie in der Gasphase [57, 58] untersucht (s. Kapitel 2.2). Auffällig war, dass sowohl mit den Alkoholen als auch mit Wasser nicht von der Umsetzung zu MF sondern zu FFol und/oder diverser Ringöffnungsprodukte (Pentandiol, Pentan, usw.) berichtet wurde [53, 54, 65, 70, 139]. Im Gegensatz hierzu wurde FF in scCO_2 , in der Gasphase bzw. in Toluol nahezu vollständig zu MF umgesetzt [49, 57–59] und scheinen vielversprechend zu sein (vgl. Kap. 2.2). Im Gegensatz zu den Resultaten in der Literatur [49, 53, 54, 58, 59, 65, 70, 139] wurden in dieser Studie analog zu den Untersuchungen in HMF [67, 77] an den Pt-Resultaten mit alkoholischen Lösungsmitteln die vielversprechendsten Resultate erzielt. Allerdings sind die Resultate dieser Studie aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sowie der verschiedenen Katalysatorsysteme nicht direkt mit der Literatur vergleichbar.

9.4.3 Charakterisierung nach der katalytischen Umsetzung

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen (Abb. 9.5) an 1% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{kalz}}$ zeigen eine stärkere Ausprägung der für metallisches Platin typischen Reflexe (z. B. bei $39,8^\circ$) nach der katalytischen Untersuchung. Dies weist darauf hin, dass bei der Umsetzung ein Sintern der Pt-Partikel stattfand. An Pt/Siral 70 hingegen ist der Effekt des Sinterns in den Diffraktogrammen nicht sichtbar. Es wird angenommen, dass durch die verstärkt auftretende Decarbonylierung mehr Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche vorliegt und dadurch das Sintern behindert wird (s. Kapitel 9.3.3).

An Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{kalz}}$ wurde nach der Reaktion in CO_2 eine Röntgenabsorptionsmessung durchgeführt (s. Abb. 9.6). In der frischen und reduzierten Probe konnten keine metallischen Pt-Peaks ermittelt werden (s. Kapitel 5.1.1). Ein Vergleich der Fourier transformierten Spektren der reduzierten Probe mit der gebrauchten zeigt, dass der Katalysator unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vollständig reduziert wurde (Abb. 9.6b). Des Weiteren ist ein Sintern der Pt-Partikel erkennbar. Dies steht in Einklang mit den Daten der Röntgendiffraktometrie. Während für den frischen Katalysator keine Signale sichtbar waren, konnten für die Probe nach der katalytischen Umsetzung kleine Pt-Reflexe beobachtet werden.

9.4 Hydrodesoxygenierung von Furfural

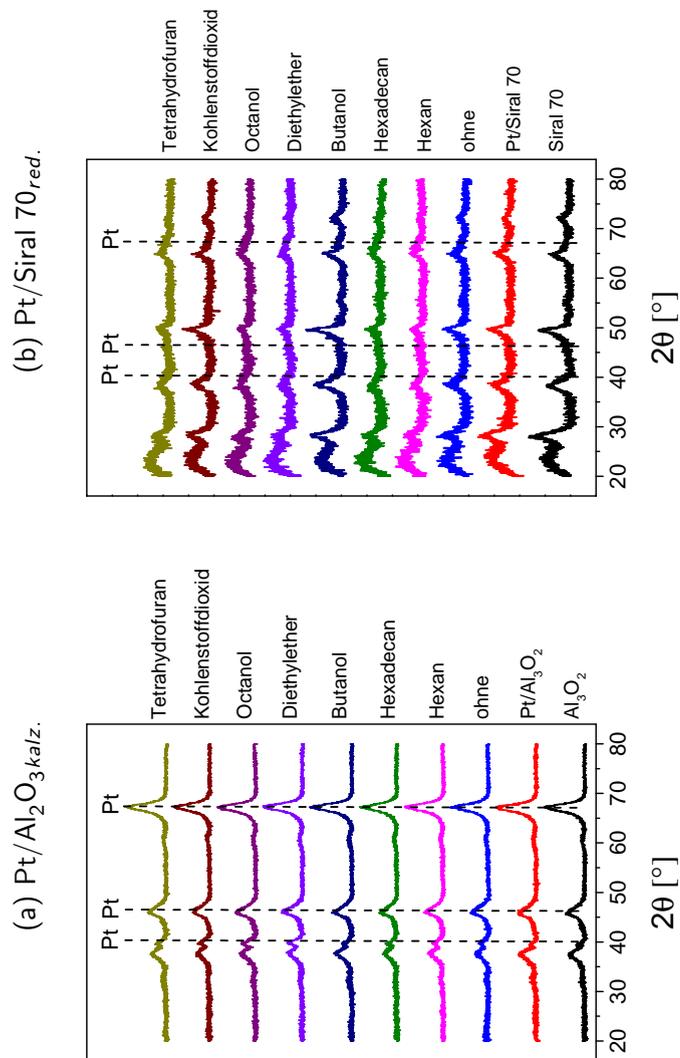


Abb. 9.5: Röntgendiffraktogramme von a) Pt/ Al_2O_3 kalz. und b) Pt/Siral 70_{red.} nach der katalytischen Messung in verschiedenen Lösungsmitteln

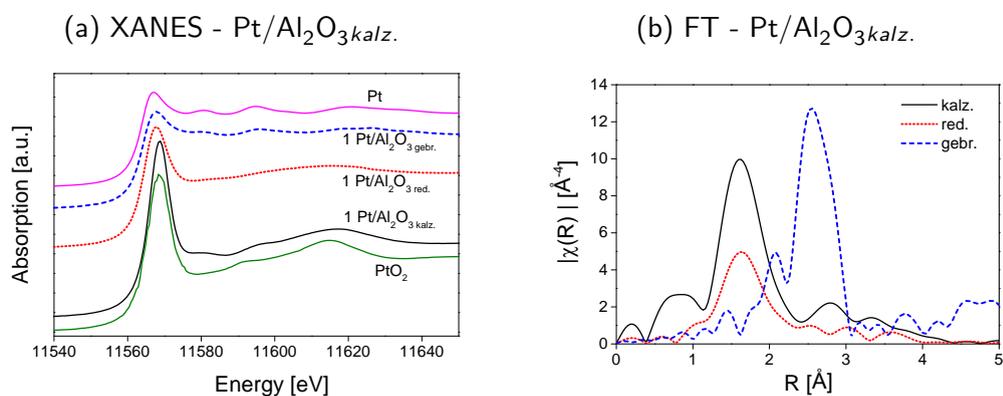


Abb. 9.6: Vergleich der XANES-Spektren des kalzinierten, reduzierten und gebrauchten Pt/Al₂O₃kalz. an der Pt L₃-Kante und Fourier transformierte k³-gewichtete EXAFS Spektren der kalzinierten, reduzierten und gebrauchten Pt/Al₂O₃kalz.

9.5 Weiterführende Diskussion

Durch die in diesem sowie in den vorhergehenden Kapitel 5, 6 und 7 erhaltenen Ergebnisse wird deutlich, dass für die Umsetzung von Modellmischungen, bestehend aus mehreren Komponenten, bzw. Pyrolyse-Ölen ein Kompromiss zwischen den untersuchten Katalysatorsystemen und Lösungsmitteln gewählt werden muss. Im Gegensatz zu GUA sind für die Furanderivate mäßig acide Trägersysteme mit einer Acidität um 445 μmol/g besonders gut geeignet. Aber auch die weiteren Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Druck sind wichtig. So war es zum Beispiel in den Studien von Luijckx *et al.* [77] und Nishimura *et al.* [78] unter milden Reaktionstemperaturen ($\leq 60^\circ\text{C}$) durch den Zusatz einer flüssigen Säure (z. B. HCl) möglich sowohl die Hydrodesoxygenierung von HMF als auch die DMF-Ausbeute zu erhöhen. Luijckx *et al.* [77] führen die verbesserte Hydrodesoxygenierung in Alkoholen darauf zurück, dass durch die Verfügbarkeit saurer Zentren die Reaktion bevorzugt über die Acetalroute (vgl. Schema 2.4) stattfindet. Demnach sind für die Hydrodesoxygenierung von Modellmischungen sowie Bio-Ölen in Abhängigkeit von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels bzw. des Öls mehrere Kompromisse vorstellbar, die in nachfolgenden Studien weiter verfolgt werden sollten. Dabei ist zusätzlich zu beachten, dass bei der Umsetzung von Furanderivaten verstärkt Nebenprodukte durch Polymerisation, Umlagerung, usw. beobachtet wurden (vgl. Kap.

9.5 Weiterführende Diskussion

5, 6 und 7 sowie [47, 69]).

In unpolaren Lösungsmitteln bzw. Modellmischungen wird angenommen, dass entgegen den in Kapitel 6 und 7 erhaltenen Resultate auch für die Furanderivate stark saure Träger wie H-MFI verwendet werden können, um analog zu den Resultaten von GUA (Kap. 5) eine hohe Desoxygenierung zu ermöglichen. Es wird erwartet dass dadurch auch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte verhindert werden kann. Allerdings sollte durch eine geeignete Wahl des Lösungsmittels bzw. der Reaktanden gewährleistet werden, dass eine homogene Reaktionsmischung entsteht.

Bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln und Reaktionsmischungen gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 150 und 220 °C werden einerseits schwach bzw. mäßig acide Trägermaterialien wie SiO₂ oder Al₂O₃ empfohlen. Dadurch kann die Bildung säurekatalysierter Nebenprodukte wie die Ringöffnung vermieden werden. Andererseits sind in Analogie zu den Literaturstudien [77–79] unter milden Reaktionstemperaturen (< 150 °C) auch stark acide Trägermaterialien (z. B. H-MFI) vorstellbar. Dabei wird angenommen, dass die Reaktion der Furanderivate hauptsächlich über die Acetalroute abläuft. Die Umsetzung der phenolischen Verbindungen kann zwar auch über die Acetalroute erfolgen [134], allerdings werden eher die in Schema 5.1 dargestellten Reaktionspfade erwartet.

Als Katalysatormaterialien können für komplexere Mischungen im ersten Schritt für die hier behandelten Verbindungen jeweils die zwei besten Katalysatoren untersucht werden. Des Weiteren sind mechanische Mischungen der verwendeten Katalysatoren wie Cu/Al₂O₃ mit ein bis zwei weiteren wie Pt/SiO₂, Pt/H-MFI 90, Pd/H-MFI 90, Pd/P25 oder Pd/Al₂O₃ vorstellbar. Die genauen Mischungen werden entsprechend der Zusammensetzung und der Polarität der Modellmischung ausgewählt. Nach Möglichkeit soll für alle Komponenten eine optimale Umsetzung erzielt werden.

In polaren/alkoholischen Lösungsmitteln wird bei hohen Temperaturen (150 - 250 °C) eine Mischung aus Cu/Al₂O₃-Pd/Al₂O₃ bzw. Cu/Al₂O₃-Pd/P25 vorgeschlagen. Diese könnten gegebenenfalls noch mit Pt/SiO₂ kombiniert werden. Bei niedrigeren Temperaturen könnten die vorgeschlagenen Mischungen mit Pt/H-MFI 90 kombiniert oder eine Säure (z. B. HCl) zugesetzt werden.

In unpolaren Lösungsmitteln werden hauptsächlich stark acide, zeolith-basierte Katalysatoren oder alternativ bei Verwendung mäßig acider Katalysatoren (z. B. Cu/Al₂O₃, Pt/SiO₂ oder Pd/P25) und Katalysatormischungen (z. B. Cu/Al₂O₃-Pd/Al₂O₃) der Zusatz von Säure vorgeschlagen. In der Literatur wurden hauptsächlich die Hydrodesoxygenierung von GUA [24], allerdings nicht die Umsetzung von FF oder HMF in unpolaren Lösungsmitteln betrachtet. In dieser Studie wurden lediglich zum Vergleich Untersuchungen durchgeführt, sodass über die geeignete Katalysatorwahl nur Mutmaßungen gemacht werden können.

Anschließend können in einem zweiten Schritt die geeigneten Katalysatormischungen über verschiedene Präparationsmethoden (vgl. Kap. 4.2) hergestellt werden.

9.6 Schlussfolgerungen

Die Resultate der Hydrodesoxygenierung von GUA und FF zeigen dass die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel-Katalysator, Lösungsmittel-Reaktand (GUA bzw. FF) sowie Reaktand-Katalysator durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden kann. Da die Polarität sowie die Löslichkeit der Reaktanden im Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung sind, wäre es in interessant in weiteren Studien den Lösungsmittelanteil unter Reaktionsbedingungen genau zu betrachten. Bisher wird angenommen, dass das Lösungsmittel sowohl in einer flüssigen als auch in der Gasphase vorliegt. Die H₂-Löslichkeit ist in den klassischen Lösungsmitteln vernachlässigbar. In CO₂ hingegen sollte der Einfluss der H₂-Löslichkeit auf die Hydrodesoxygenierung noch untersucht werden. Des Weiteren ist ersichtlich, dass durch die Variation des Lösungsmittels unterschiedliche Nebenprodukte (z. B. Butanol: Butylether; DEE: Ethanol, Methoxyethan; usw) gebildet wurden. Zusätzlich kann dadurch, im speziellen bei Verwendung von alkoholischen Lösungsmitteln der Reaktionsmechanismus beeinflusst werden.

9.6.1 Guaiacol

Es hat sich gezeigt, dass unpolare Lösungsmittel für die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol bzw. phenolhaltigen Verbindungen gut geeignet sind. Die lösungsmittelfreien Untersuchungen lieferten überraschend gute Resultate. Obwohl GUA in alkoholischen

9.6 Schlussfolgerungen

Lösungsmitteln besser löslich ist als in unpolaren Lösungsmitteln, sind Alkohole (wie in der Studie an Pt/H-MFI 90 ersichtlich sowie von He *et al.* [134] beobachtet) für die Desoxygenierung von phenolischen Verbindungen ungeeigneter, da sie die aktiven Zentren des Katalysators blockieren. Analog zu den Ergebnissen von FF und HMF (Kapitel 6 und 7) können bei Verwendung von Butanol diverse Nebenprodukte des Butanols sowie durch Kombination zwischen Butanol und GUA detektiert werden.

Allerdings konnte durch die auftretende Solvatisierung die Aktivierungsenergie herabgesetzt werden, so dass an Pt/SiO₂ selbst mit Butanol als Lösungsmittel gute Resultate in Bezug auf die Desoxygenierung von Cyclohexan erzielt werden konnten.

Der wesentliche Reaktionsmechanismus der Umsetzung scheint durch das Lösungsmittel nur geringfügig beeinflusst zu werden. Es wurde vermittelt, dass die Umsetzung zu Methoxycyclohexanol bzw. Cyclohexanol auch über Methoxycyclohexanon ablaufen kann. Des Weiteren kann ebenso wie für FF und HMF über stark acide Trägermaterialien die Umsetzung über Acetale erfolgen. In Butanol ließen sich ebenso Hinweise auf die Bildung von Methylenbis(oxybis)cyclohexan finden, welches in weiteren Reaktionsschritten zu Cyclohexan umgesetzt werden kann. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Partikel während der katalytischen Umsetzung sintern. Bei Verwendung unpolarer Lösungsmittel war dieser Effekt deutlich schwächer ausgeprägt als bei polaren Lösungsmitteln. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass aufgrund der höheren Kohlenstoffablagerung an Pt/H-MFI 90 der Sinterungseffekt schwächer war als für Pt/SiO₂. Über Pt/H-MFI konnte im Vergleich zu Pt/SiO₂ mit jedem Lösungsmittel ein geringeres Partikelwachstum und eine höhere Fähigkeit zur Desoxygenierung beobachtet werden. Die höchste Desoxygenierung zu Cyclohexan von 93 % wurde bei Verwendung von Hexadecan erzielt.

9.6.2 Furfural

Bei der Umsetzung von FF hat sich ebenfalls gezeigt, dass durch die Verwendung unpolarer Lösungsmittel weniger Nebenprodukte durch Reaktion zwischen Lösungsmittelmolekülen und durch Reaktion zwischen Lösungsmittel und FF gebildet wurden. Allerdings war es in unpolaren Lösungsmitteln sowie in DEE nicht möglich

FF vollständig zu lösen. Das Lösungsmittel verhinderte vielmehr, aufgrund der Bildung verschiedener Phasen, die katalytische Umsetzung. Ohne Lösungsmittel sowie CO_2 wurde FF durch Polymerisationsreaktionen hauptsächlich in Humine umgesetzt. In THF fand aufgrund der Konkurrenz-Adsorption durch das Lösungsmittel eine begrenzte Umsetzung von FF statt. Im Gegensatz zu GUA zeigen die erhaltenen Ergebnisse deutlich, dass die Hydrodesoxygenierung von FF bevorzugt in polaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Alkoholen abläuft. Die besten Resultate in Bezug auf die Aktivität sowie die Desoxygenierung zu Methylfuran wurden in Butanol erzielt.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass neben der Desoxygenierung eine Decarbonylierung der Aldehydgruppe stattfand. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass für Pt/Siral 70 bevorzugt eine Decarbonylierung mit anschließender Ringhydrierung und Ringöffnung stattfindet. An Pt/ Al_2O_3 hingegen findet die Umsetzung über Difurfurylether sowie Furfurol statt.

Mittels Röntgendiffraktometrie und Röntgenabsorption konnte gezeigt werden, dass an Pt/ Al_2O_3 die Pt-Partikel während der Reaktion sintern. An Pt/Siral 70 hingegen konnte dieser Effekt mittels Röntgendiffraktometrie nicht beobachtet werden, kann aber nicht vollkommen ausgeschlossen werden.

Für die Umsetzung von Modellmischungen bzw. Pyrolyse-Ölen müssen Kompromisse zwischen den untersuchten Katalysatorsystemen sowie den Lösungsmitteln geschlossen werden. Insgesamt ist es hierfür wichtig die genauen Eigenschaften sowie Zusammensetzung des Gemisches zu kennen. Vereinfacht kann festgehalten werden, dass in polaren Lösungsmitteln schwach bzw. mäßig acide Trägermaterialien vorteilhaft sind, wohingegen in unpolaren Lösungsmitteln stark acide Systeme Anwendung finden.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse und Schlussfolgerungen nochmals zusammengefasst und in einen übergeordneten Zusammenhang gestellt. Des Weiteren werden verschiedene Möglichkeiten vorgestellt, wie die vorliegende Arbeit in der Zukunft weitergeführt werden kann.

10.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von Edelmetall- sowie Kupferkatalysatoren hergestellt, charakterisiert und auf die Hydrodesoxygenierung von Guaiacol, Furfural und HMF untersucht.

Die spezifische Oberfläche sowie die Acidität der Katalysatoren wurde im wesentlichen durch die Wahl des Trägermaterials beeinflusst und während der Imprägnierung nur geringfügig verändert. Die Herstellung ausgewählter Katalysatoren über verschiedene Synthesemethoden hingegen lieferte neben einer veränderten spezifischen Oberfläche auch eine Veränderung der Säurestärke. Die H_2 -TPR sowie die in-situ XANES H_2 -TPR Untersuchungen zeigen, dass bei Verwendung der gleichen Aktivkomponente in Abhängigkeit vom Trägermaterial die Reduziertemperatur der Proben beeinflusst wurde (Pt/H-MFI 90: Raumtemperatur, Pt/SiO₂: Raumtemperatur - 200 °C, Pt/Al₂O₃: 100 - 320 °C). Aber auch die Aktivkomponente hat deutlichen Einfluss auf die Reduziertemperatur der Proben (Pt/H-MFI 90: Raumtemperatur, Ru/H-MFI 90: 120 - 140 °C, Cu/H-MFI 90: 150 und 190 °C).

Die Röntgendiffraktometrie zeigte aufgrund der Abwesenheit charakteristischer Beugungsreflexe für Pt und Pd, dass in einer Reihe von Proben eine gute Dispersion erzielt wurde. Dies wurde durch die EXAFS-Untersuchungen sowie mittels Transmissi-

onselektronenmikroskopie unterstützt. Für die Cu/Ru-Katalysatoren wurden hingegen metallisches Kupfer, Kupferoxid sowie metallisches Ruthenium mit Partikelgrößen von > 20 nm (abgeschätzt über die Scherrer-Gleichung) gefunden. Ursache hierfür ist vermutlich die höhere Cu- bzw. Ru-Beladung.

Mit der Transmissionselektronenmikroskopie konnten für die Pt-Katalysatoren kleine Partikel zwischen 0,5 und 3 nm ermittelt werden, während für die untersuchten Cu/Ru-Katalysatoren in Übereinstimmung mit den XRD-Daten größere Partikel beobachtet wurden. Des Weiteren wiesen die Katalysatoren neben Cu- und Ru-reichen Partikeln auch Partikel mit einer Mischung aus Cu und Ru auf.

Schließlich hatte die Wahl der Präparationsmethode großen Einfluss auf die Partikelgröße der Aktivkomponente. Obwohl zum Beispiel mittels Sol-Gel-Verfahren eine hohe spezifische Oberfläche erzielt wurde, wiesen die Katalysatoren große Pt-Partikel auf.

Die Ergebnisse der Hydrodesoxygenierung von Guaiacol, Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural zeigen auf, dass die Fähigkeit zur Hydrodesoxygenierung neben der Wahl des Katalysators auch durch die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Druck, Temperatur und Reaktionszeit beeinflusst werden kann. Im folgenden werden die wichtigsten Resultate in Abhängigkeit von der untersuchten Modellverbindung zusammengefasst.

10.1.1 Hydrodesoxygenierung von Guaiacol

Die katalytischen Untersuchungen zur Hydrodesoxygenierung über verschiedene Katalysatoren zeigen, dass die katalytische Aktivität durch die Wahl des Trägermaterials und der Aktivkomponente gesteuert werden kann. Unter milden Reaktionsbedingungen wird für alle vorliegenden Katalysatoren im ersten Reaktionsschritt der aromatische Ring hydriert. Anschließend findet in einem zweiten Reaktionsschritt eine Desoxygenierung statt. In dieser Arbeit wurde weiterhin festgestellt, dass bifunktionelle Katalysatoren bei milden Bedingungen besonders gut geeignet sind. Durch die Edelmetallkomponente (z. B. Pt) wird eine hohe Hydrierfähigkeit, während mit stark aciden Trägermaterialien eine hohe Dehydratisierung gewährleistet wird. Letzteres scheint unter milden Reaktionsbedingungen ($T \leq 250$ °C) die effektivste Möglichkeit zur C-O Bindungsspaltung. Insgesamt wurde

10.1 Zusammenfassung

mit 1 % Pt/H-MFI 90 die höchste Selektivität zu Cyclohexan von 93 % erreicht. Über SiO₂- bzw. H-MFI-geträgerte Katalysatoren wurde für die Aktivkomponente folgende Aktivitätsreihenfolge (Rate bezogen auf die Katalysatormasse) beobachtet:



Allerdings zeigen die Ergebnisse auch, dass für die Pt- und Pd-Katalysatoren unterschiedliche Reaktivitätsreihenfolgen in Bezug auf die Trägeroxide gefunden wurden. Sie können nicht alleine auf die Dispersion zurückgeführt werden, sondern beinhalten auch den Einfluss des Trägermaterials (z. B. bifunktionelle Katalysatoren) und dessen Einfluss auf die Gestalt der Partikel (unterschiedlich aktive Oberflächen).

Interessanterweise werden für Zeolith-geträgerte Katalysatoren für die Desoxygenierung zu Cyclohexan höhere Temperaturen ($> 130^\circ\text{C}$) benötigt, während mit Pt/SiO₂ bereits bei niedrigen Temperaturen (50°C) hohe Umsätze erzielt werden. Allerdings wird über Pt/SiO₂ eine maximale Cyclohexanausbeute von 31 % erzielt, wohingegen mit den Zeolith-geträgerten Katalysatoren Ausbeuten von bis zu 93 % wurden. Des Weiteren wurde beobachtet, dass auch das Lösungsmittel für die katalytische Umsetzung eine wichtige Rolle spielt. Verschiedene Alkane scheinen für die Umsetzung besonders gut geeignet. Besonders attraktiv für kommerzielle Anwendungen sind kontinuierliche Prozesse. Weiterhin erlauben sie die Untersuchung der Stabilität der Katalysatorsysteme. Die in dieser Arbeit durchgeführten Langzeitstudien zeigen zwar eine hohe katalytische Aktivität von Pt/H-MFI 90, doch deaktivieren sie nach mehreren Stunden. Dabei verläuft die Deaktivierung recht abrupt. Dies ist zum einen auf Kohlenstoffablagerungen zurückzuführen, zum anderen wird auch eine Abnahme der Anzahl der sauren Zentren sowie ein Sintern der Pt-Partikel beobachtet. In dieser Hinsicht ist Pt/SiO₂ deutlich stabiler, wenn auch die anfängliche katalytische Aktivität geringer ist.

10.1.2 Hydrodesoxygenierung von Furfural

Für die Hydrodesoxygenierung von Furfural wurden verschiedene Katalysatoren untersucht. Im Allgemeinen weisen die kalzinierten Proben eine höhere katalytische Aktivität auf als die entsprechen reduzierten bzw. nach der Reduktion passivierten Katalysatoren. Wahrscheinlich war die Partikelgröße der nicht vorreduzierten Proben in der Reaktionsmi-

sung kleiner. Dies könnte an den milderen Reduktionsbedingungen bei direktem Einsatz in der Hydrodesoxygenierung liegen. Weiterhin zeigte sich, dass der Umsatz sowohl vom Metall als auch dem Trägermaterial abhingen. Für SiO_2 und H-MFI 55 benötigte es vor allem Metalle, die für ihre Hydrieraktivität bekannt sind (Pd, Pt), während Cu- und Cu/Ru-basierte Katalysatoren gut für die Hydrodesoxygenierung bei Verwendung saurer Trägermaterialien wie H-MFI 90 und Al_2O_3 waren. Obwohl der Cu-Katalysator eine höhere Beladung als die Edelmetallkatalysatoren aufwies, konnten an schwach sauren Trägermaterialien keine vergleichbare katalytische Aktivität, wie mit den edelmetallhaltigen Proben erzielt werden. An sauren Trägermaterialien hingegen war es möglich, die Weiterreaktion durch Ringhydrierung und Ringöffnung zu verringern, sodass eine höhere Selektivität zu 2-Methylfuran erzielt wurde. Dementsprechend wurden unter Standardreaktionsbedingungen von 220°C , 10 bar H_2 und 1,5 h mit 10 % Cu/ Al_2O_3 die höchste 2-Methylfuran Ausbeute von 51 % erzielt. Über Al_2O_3 -geträgerten Katalysatoren nahm die Selektivität zu 2-Methylfuran wie folgt ab: $\text{Cu} > \text{Pd} \approx \text{Pt} > \text{Cu/Ru} > \text{Ru}$. Weiterhin wurde beobachtet, dass die katalytische Umsetzung durch die Wahl der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden kann. Vor allem Veränderungen in der Reaktionszeit zeigten eine zunehmende Bildung von Nebenprodukten durch eine Weiterreaktion von 2-Methylfuran sowie anderen erhaltenen Zwischenprodukten. Demzufolge sind die verschiedenen Selektivitätsverhalten der Katalysatoren hauptsächlich auf unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Die erhaltenen Resultate zeigen auf, dass im Gegensatz zur Literatur eine Reihe von weiteren Reaktionspfaden in Betracht gezogen werden müssen. So kann die Reaktion nicht nur über Furfurylalkohol sondern auch über diverse Additionsprodukte und Ether des Furfurals stattfinden. Bei Verwendung alkoholischer Lösungsmittel können zusätzlich Acetale gebildet werden und über einen weiteren Reaktionsweg auch zu 2-Methylfuran umgesetzt werden. Obwohl mit Alkoholen viele Nebenprodukte gebildet wurden führt dieser zusätzliche Reaktionspfad, im Gegensatz zu GUA, zu einer erhöhten Desoxygenierung. Weder mit Ethern noch mit Alkanen konnte die Desoxygenierungsrate wesentlich gesteigert werden.

10.1.3 Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural

Die Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural kann analog zu Furfural durch die Wahl der verwendeten Katalysatoren sowie die Reaktionsbedingungen beeinflusst werden. Die erhaltenen Resultate zeigen deutlich, dass die Ergebnisse weder durch die spezifische Oberfläche noch durch die Acidität alleine erklärbar sind. Im Vergleich zu GUA sind stark saure Zentren, aufgrund der Bildung von säurekatalysierten Nebenprodukten für die Hydrodesoxygenierung von HMF ungünstig. Der Einfluss der charakteristischen Eigenschaften wie Partikelgröße, spezifische Oberfläche und Acidität scheint demnach deutlich komplexer zu sein. Es wird vielmehr angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen Aktivkomponente, Trägermaterial, HMF sowie dem verwendeten Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung ist. Unter Standardreaktionsbedingungen konnten zwar Umsätze von bis zu 100 % erzielt werden, allerdings wurden durch Polymerisation, Umlagerung usw. zahlreiche Nebenprodukte gebildet. Durch eine geeignete Katalysatorwahl konnten diese vermindert werden. In dieser Studie wurde mit 1 % Pd/P25 die höchste Selektivität zu Dimethylfuran von 75 % erzielt. Analog zu Furfural konnte auch hier gezeigt werden, dass die Reaktion in Abhängigkeit vom Katalysatorsystem und den Reaktionsbedingungen über unterschiedliche Reaktionspfade ablaufen kann.

10.2 Ausblick

Die Hydrodesoxygenierung ist eine Möglichkeit, biomassebasierte Chemikalien aus Plattformmolekülen wie Guaiacol, Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural herzustellen. Zum anderen ist sie wichtig, um Bio-Öl zu stabilisieren, sodass dieses als Ausgangsstoff zur Herstellung hochwertiger Chemikalien und synthetischer Kraftstoffe verwendet werden kann. Zusätzlich bietet die Hydrodesoxygenierung die Möglichkeit, komplexe Bio-Öle zu einem einfacherem „Mix“, welcher besser aufgetrennt werden kann, umzusetzen. Aus diesen Gründen ist die Hydrodesoxygenierung ein wichtiger Forschungsbereich. Zur effizienten Nutzung der Biomasse ist die Weiterentwicklung bestehender Prozesse sowie die Entwicklung neuer Katalysatoren bzw. Verbesserung bestehender Katalysatoren wichtig. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die charakteristischen Eigenschaften für die katalytische Umsetzung von Bedeutung sind. Um die verwendeten Katalysatorsysteme gezielt weiterentwickeln zu können, sind daher weitere Untersuchungen zur Bestimmung der aktiven Zentren des Katalysators, die Bestimmung der Dispersion der Aktivkomponente sowie die Porosität der Proben wichtig. Die Untersuchung weiterer Katalysatoren mittels Elektronenmikroskopie bzw. verschiedener spektroskopischer Methoden wie IR und EXAFS können weitere Informationen über die Absorptionsfähigkeit bzw. die sauren Zentren, die Partikelgröße, den Oxidationszustand sowie die chemische Umgebung der Metalle liefern.

Die vorliegende Arbeit verdeutlicht, dass zur katalytischen Umsetzung verschiedener Modellverbindungen wie GUA und FF unterschiedliche Katalysatoren sowie Lösungsmittel notwendig sind. Für FF und HMF hingegen scheinen ähnliche Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen eine gute Performance zu liefern. Für die Umsetzung von Mehrkomponentenmischungen oder Bio-Öl müssen demnach Kompromisse zwischen den einzelnen Systemen getroffen werden.

Diese Resultate weisen darauf hin, dass die Wahl der Ausgangsmaterialien, die Aufbereitungsmethode von Bio-Ölen, sowie der spätere Verwendungszweck für die Auswahl der Katalysatoren von entscheidender Bedeutung ist. Für die Herstellung diverser Chemikalien sind Trennverfahren vor oder nach der katalytischen Umsetzung vorstellbar.

10.2 Ausblick

Die Wahl des Katalysators kann in diesem Fall gezielt für einen Anwendungszweck ausgewählt werden. Für die Verwendung als Kraftstoffzusatz hingegen ist eine möglichst umfassende Desoxygenierung des Öls wichtig. Demzufolge ist es in diesem Fall wichtig durch die Wahl des Katalysators eine hohe Desoxygenierung aller Verbindungen zu gewährleisten.

Im Allgemeinen wurde im Verlauf dieser Arbeit die Trockenimprägnierung zur Katalysatorsynthese verwendet. Erste Untersuchungen in dieser Arbeit haben gezeigt dass durch die Wahl einer anderen Präparationsmethode die katalytische Performance verändert wird. In zukünftigen Arbeiten sollte der Herstellungsprozess vor allem in Bezug auf die Dispersion, der Variation der Trägermaterialien sowie Porosität bei den verschiedenen Verfahren (Sol-Gel Verfahren, Flammensprühpyrolyse sowie Fällung der Aktivkomponenten) optimiert werden.

Auch andere Synthesemethoden wie Ionenaustausch [98], Mikrowellensynthese [140] oder Hydrothermale Katalysatorherstellung [141] könnten in der Zukunft für die Herstellung interessant sein, um diese Katalysatoreigenschaften zu erreichen. Mit dem Ionenaustausch kann zusätzlich zu einer hohen Dispersion der Partikel die Aktivkomponente gezielt in der äußeren oder der inneren Schale platziert werden [98]. Auch die Verwendung weiterer Trägermaterialien wie zum Beispiel Amberlyst 15 oder verschiedene Kohlenstoffe (z. B. Graphit, Aktivkohle oder Diamantpulver) sind vielversprechende Möglichkeiten.

In dieser Studie wurden hauptsächlich Edelmetallkatalysatoren untersucht. Aufgrund der hohen Materialkosten könnte die Verwendung unedler Systeme zukünftig weiter verfolgt werden. In dieser Hinsicht sind auch Mischkatalysatoren bestehend aus einem unedlen (z. B. Ni, Fe) und einem Edelmetall (z. B. Pt, Pd, etc.) denkbar (vgl. Cu/Ru-Katalysatoren, Kap. 5.1.3 und 6.1) und liefern viele weitere Möglichkeiten.

Des Weiteren könnte mittels in-situ EXAFS Studien die Struktur des Katalysators unter Reaktionsbedingungen betrachtet oder mit Hilfe der in-situ ATR Infrarotspektroskopie der Reaktionsmechanismus verfolgt werden, um somit zur vollständigen Aufklärung der Reaktionsmechanismen beizutragen. Hierzu kann auch eine IR-Diamantsonde, die sich im Autoklaven befindet oder in-situ NMR verwendet werden.

In Bezug auf die katalytischen Untersuchungen sind verschiedene Vorgehensweisen vorstellbar. Zum einen ist die Identifizierung sowie Quantifizierung der Nebenprodukte von Interesse. Speziell für die Messungen im Batch-Autoklaven ist die Analyse der Gasphase wichtig, da sich in ihr leichtflüchtige Reaktionsprodukte befinden können, die neben den vorhandenen Nebenprodukten die Lücken in der Massenbilanz schließen. Zum anderen sollte in weiteren katalytischen Experimenten die Reaktionsparameter wie Menge der Reaktanden, Katalysatormenge, Säurezusatz, Wassereinfluß, usw. untersucht werden.

Die ersten Studien haben gezeigt, dass neben dem Katalysatorscreening im Autoklaven insbesondere die Durchführung von kontinuierlichen Versuchen interessant und wichtig sind. An Guaiacol sollten Untersuchungen bei geringerem Reaktions- bzw. Wasserstoffdruck durchgeführt werden, mit dem Ziel die Ringhydrierung zu hemmen. Dadurch könnte die Produktausbeute in Richtung Benzol und verschiedener aromatischer Produkte verschoben werden.

An Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural wurden bisher keine Untersuchungen im kontinuierlichen Reaktor durchgeführt. Hierbei ist zunächst eine Untersuchung zur Langzeitstabilität der besten Katalysatoren (z. B. Pd/P25) interessant.

Schließlich sollten die verwendeten Katalysatoren sowohl im Batch-Autoklaven als auch an ausgewählten Systemen im kontinuierlichen Reaktor an einer Modellmischung, bestehend aus mehreren Komponenten (z. B. Guaiacol, Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural) und im weiteren Verlauf in realistischem Bio-Öl untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- [2] P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning. Nach der Petrochemie: eine chemische Industrie auf der Basis erneuerbarer Ressourcen. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10686–10694.
- [3] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic. Katalytische Flüssigphasenumwandlung oxygenierter Kohlenwasserstoffe aus Biomasse zu Treibstoffen und Rohstoffen für die Chemiewirtschaft. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7298–7318.
- [4] J. Schäfer, *Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Vergärung von Biomüll und Klärschlamm 12th ed.*, F. I. Verlag (Ed.), Fraunhofer IGB, Stuttgart, Stuttgart, **1998**.
- [5] Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB). Energieeffiziente Kläranlagen - Hochlasfaulung für Klärschlamm. *Broschüre Fraunhofer-Institut* **2013**.
- [6] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomass - Grundlagen, Techniken und Verfahren 2nd ed.*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [7] P. M. Mortensen, J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, A. D. Jensen. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal. A* **2011**, *407*, 1–19.
- [8] Y.-C. Lin, G. W. Huber. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 68–80.

- [9] T. S. Nguyen, M. Zabeti, L. Lefferts, G. Brem, K. Seshan. Conversion of lignocellulosic biomass to green fuel oil over sodium based catalysts. *Bioresour. Technol.* **2013**, *142*, 353–360.
- [10] T. Werpy, G. Petersen. Top Value Added Chemicals From Biomass Volume 1 - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. *U. S. Department of Energy* **2004**.
- [11] J. E. Holladay, J. J. Bozell, J. F. White, D. Johnson. Top Value-Added Chemicals from Biomass Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. *U. S. Department of Energy* **2007**, PNNL-16983.
- [12] J. J. Bozell, G. R. Petersen. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554.
- [13] E. Furimsky. Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl. Catal. A* **2000**, *199*, 147 – 190.
- [14] V. N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet. Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed. *Catal. Today* **2009**, *143*, 172–178.
- [15] G. de la Puente, A. Gil, J. J. Pis, P. Grange. Effects of Support Surface Chemistry in Hydrodeoxygenation Reactions over CoMo/Activated Carbon Sulfided Catalysts†. *Langmuir* **1999**, *15*, 5800–5806.
- [16] E. Laurent, B. Delmon. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts: I. Catalytic reaction schemes. *Appl. Catal. A* **1994**, *109*, 77–96.
- [17] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon. Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules. *J. Catal.* **1995**, *154*, 288–298.

- [18] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange. CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature. *Catal. Today* **2001**, *65*, 257–264.
- [19] P. E. Ruiz, B. G. Frederick, W. J. De Sisto, R. N. Austin, L. R. Radovic, K. Leiva, R. García, N. Escalona, M. C. Wheeler. Guaiacol hydrodeoxygenation on MoS₂ catalysts: Influence of activated carbon supports. *Catal. Commun.* **2012**, *27*, 44–48.
- [20] Y.-C. Lin, C.-L. Li, H.-P. Wan, H.-T. Lee, C.-F. Liu. Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Rh-Based and Sulfided CoMo and NiMo Catalysts. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 890–896.
- [21] M. V. Bykova, D. Y. Ermakov, V. V. Kaichev, O. A. Bulavchenko, A. A. Saraev, M. Y. Lebedev, V. A. Yakovlev. Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study. *Appl. Catal. B* **2012**, *113–114*, 296–307.
- [22] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher. Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using RANEY[registered sign] Ni and Nafion/SiO₂ catalysts. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 412–414.
- [23] C. Sepúlveda, K. Leiva, R. García, L. R. Radovic, I. T. Ghampson, W. J. DeSisto, J. L. G. Fierro, N. Escalona. Hydrodeoxygenation of 2-methoxyphenol over Mo₂N catalysts supported on activated carbons. *Catal. Today* **2011**, *172*, 232–239.
- [24] A. Gutierrez, R. K. Kaila, M. L. Honkela, R. Slioor, A. O. I. Krause. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catal. Today* **2009**, *147*, 239–246.
- [25] C. A. Mullen, A. A. Boateng, S. E. Reichenbach. Hydrotreating of fast pyrolysis oils from protein-rich pennycress seed presscake. *Fuel* **2013**, *111*, 797–804.
- [26] C. R. Lee, J. S. Yoon, Y.-W. Suh, J.-W. Choi, J.-M. Ha, D. J. Suh, Y.-K. Park. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 54–58.

- [27] R. C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, D. E. Block, B. C. Gates. Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/ γ -Al₂O₃. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 113–118.
- [28] T. Nimmanwudipong, R. C. Runnebaum, D. E. Block, B. C. Gates. Catalytic Conversion of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Alumina: Reaction Network Including Hydrodeoxygenation Reactions. *Energy Fuels* **2011**, 25, 3417–3427.
- [29] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2610–2618.
- [30] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2619–2626.
- [31] R. K. Sharma, N. N. Bakhshi. Conversion of non-phenolic fraction of biomass-derived pyrolysis oil to hydrocarbon fuels over HZSM-5 using a dual reactor system. *Bioresour. Technol.* **1993**, 45, 195–203.
- [32] A. Pattiya, J. O. Titiloye, A. V. Bridgwater. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, 81, 72–79.
- [33] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M. G. Gallo. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading–regenerating cycles. *Fuel* **2001**, 80, 17–26.
- [34] W. Zhang, Y. Zhang, L. Zhao, W. Wei. Catalytic Activities of NiMo Carbide Supported on SiO₂ for the Hydrodeoxygenation of Ethyl Benzoate, Acetone, and Acetaldehyde. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2052–2059.
- [35] M. A. Patel, M. A. S. Baldanza, V. T. da Silva, A. V. Bridgwater. In situ catalytic upgrading of bio-oil using supported molybdenum carbide. *Appl. Catal.* **2013**, 458, 48–54.

- [36] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher. Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3987–3990.
- [37] H. Y. Zhao, D. Li, P. Bui, S. T. Oyama. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts. *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 305–310.
- [38] C. Zhao, J. He, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes. *J. Catal.* **2011**, *280*, 8 – 16.
- [39] T. Nimmanwudipong, R. Runnebaum, D. Block, B. Gates. Catalytic Reactions of Guaiacol: Reaction Network and Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 779–783.
- [40] T. Nimmanwudipong, C. Aydin, J. Lu, R. Runnebaum, K. Brodwater, N. Browning, D. Block, B. Gates. Selective Hydrodeoxygenation of Guaiacol Catalyzed by Platinum Supported on Magnesium Oxide. *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 1190–1196.
- [41] E.-M. Ryymin, M. L. Honkela, T.-R. Viljava, A. O. I. Krause. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃. *Appl. Catal. A* **2010**, *389*, 114–121.
- [42] C. Zhao, S. Kasakov, J. He, J. A. Lercher. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation. *J. Catal.* **2012**, *296*, 12–23.
- [43] Z. Du, X. Ma, Y. Li, P. Chen, Y. Liu, X. Lin, H. Lei, R. Ruan. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: Catalyst screening in a pyroprobe. *Bioresour. Technol.* **2013**, *139*, 397–401.
- [44] K. Murata, Y. Liu, M. Inaba, I. Takahara. Hydrocracking of Biomass-Derived Materials into Alkanes in the Presence of Platinum-Based Catalyst and Hydrogen. *Catal. Lett.* **2010**, *140*, 8–13.

- [45] K. Murata, Y. Liu, M. Inaba, I. Takahara. Production of Synthetic Diesel by Hydro-treatment of Jatropha Oils Using Pt-Re/H-ZSM-5 Catalyst. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2404–2409.
- [46] P. Castaño, A. Gutiérrez, I. Villanueva, B. Pawelec, J. Bilbao, J. M. Arandes. Effect of the support acidity on the aromatic ring-opening of pyrolysis gasoline over Pt/HZSM-5 catalysts. *Catal. Today* **2009**, *143*, 115–119.
- [47] H. Wang, J. Male, Y. Wang. Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1047–1070.
- [48] D. Reyes-Luyanda, J. Flores-Cruz, P. Morales-Pérez, L. Encarnación-Gómez, F. Shi, P. Voyles, N. Cardona-Martínez. Bifunctional Materials for the Catalytic Conversion of Cellulose into Soluble Renewable Biorefinery Feedstocks. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 148–161.
- [49] J. Lessard, J.-F. Morin, J.-F. Wehrung, D. Magnin, E. Chornet. High Yield Conversion of Residual Pentoses into Furfural via Zeolite Catalysis and Catalytic Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran. *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1231–1234.
- [50] G. Dautzenberg, M. Gerhardt, B. Kamm. Bio based fuels and fuel additives from lignocellulose feedstock via the production of levulinic acid and furfural. *Holzfor-schung* **2011**, *65*, 439–451.
- [51] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Froling, J. M. J. Antal, J. W. Tester. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 32–65.
- [52] B. Pignataro, *Ideas in chemistry and molecular sciences 1st ed.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [53] V. Vetere, A. B. Merlo, J. F. Ruggera, M. L. Casella. Transition metal-based bi-metallic catalysts for the chemoselective hydrogenation of furfuraldehyde. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 914 – 920.

Literaturverzeichnis

- [54] R. V. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken, A. K. Dalai. Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Appl. Catal. A* **2013**, *454*, 127–136.
- [55] B. Kamm. Production of Platform Chemicals and Synthesis Gas from Biomass. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5056–5058.
- [56] J. G. M. Bremner, R. K. F. Keeys. 202. The hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol and sylvan (2-methylfuran). *J. Chem. Soc.* **1947**, 1068–1080.
- [57] L. W. Burnette, I. B. Johns, R. F. Holdren, R. M. Hixon. Production of 2-Methylfuran by Vapor-Phase Hydrogenation of Furfural. *J. Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 502–505.
- [58] D. G. Manly, A. P. Dunlop. Catalytic Hydrogenation. I. Kinetics and Catalyst Composition in the Preparation of 2-Methylfuran. *The Journal of Organic Chemistry* **1958**, *23*, 1093–1095.
- [59] J. G. Stevens, R. A. Bourne, M. V. Twigg, M. Poliakoff. Real-Time Product Switching Using a Twin Catalyst System for the Hydrogenation of Furfural in Supercritical CO₂. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8856–8859.
- [60] R. Rao, R. Baker, M. Vannice. Furfural hydrogenation over carbon-supported copper. *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 51–57.
- [61] R. M. Lukes, C. L. Wilson. Reactions of Furan Compounds. XI. Side Chain Reactions of Furfural and Furfuryl Alcohol over Nickel-Copper and Iron-Copper Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4790–4794.
- [62] J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang. Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu-Ca/SiO₂ catalyst. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 633–637.
- [63] S. Sitthisa, D. Resasco. Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 784–791.

- [64] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena, D. E. Resasco. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts. *J. Catal.* **2011**, 277, 1–13.
- [65] W. Xu, H. Wang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu. Direct catalytic conversion of furfural to 1,5-pentanediol by hydrogenolysis of the furan ring under mild conditions over Pt/Co₂AlO₄ catalyst. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3924–3926.
- [66] D. C. Elliott, T. R. Hart. Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil. *Energy Fuels* **2009**, 23, 631–637.
- [67] Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature* **2007**, 447, 982–985.
- [68] J. Zhang, L. Lin, S. Liu. Efficient Production of Furan Derivatives from a Sugar Mixture by Catalytic Process. *Energy Fuels* **2012**, 26, 4560–4567.
- [69] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige. Catalytic Reduction of Biomass-Derived Furanic Compounds with Hydrogen. *ACS Catalysis* **2013**, 3, 2655–2668.
- [70] Z. Xinghua, W. Tiejun, M. Longlong, W. Chuangzhi. Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts. *Fuel* **2010**, 89, 2697–2702.
- [71] J. B. Binder, R. T. Raines. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1979–1985.
- [72] M. Chidambaram, A. T. Bell. A two-step approach for the catalytic conversion of glucose to 2,5-dimethylfuran in ionic liquids. *Green Chem.* **2010**, 12, 1253–1262.
- [73] B. R. Caes, R. T. Raines. Conversion of Fructose into 5-(Hydroxymethyl)furfural in Sulfolane. *ChemSusChem* **2011**, 4, 353–356.

Literaturverzeichnis

- [74] R. Zhang, H. Liu, B. Wang, L. Ling. Insights into the effect of surface hydroxyls on CO₂ hydrogenation over Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst: A computational study. *Appl. Catal. B* **2012**, *126*, 108–120.
- [75] A. Osatiashtiani, A. F. Lee, D. R. Brown, J. A. Melero, G. Morales, K. Wilson. Bifunctional SO₄/ZrO₂ catalysts for 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from glucose. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 333–342.
- [76] V. Schiavo, G. Descotes, J. Mentech. Hydrogénation catalytique du 5-hydroxyméthylfurfural en milieu aqueux. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, 704–711.
- [77] G. C. A. Luijkx, N. P. M. Huck, F. van Rantwijk, L. Maat, H. van Bekkum. Ether formation in the hydrogenolysis of Hydroxymethylfurfural over palladium catalysts in alcoholic solution. *Heterocycles* **2009**, *77*, 1037–1044.
- [78] S. Nishimura, N. Ikeda, K. Ebitani. Selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2,5-dimethylfuran (DMF) under atmospheric hydrogen pressure over carbon supported PdAu bimetallic catalyst. *Catal. Today* **2013**.
- [79] Y. Nakagawa, K. Tomishige. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst. *Catal. Commun.* **2010**, *12*, 154–156.
- [80] T. S. Hansen, K. Barta, P. T. Anastas, P. C. Ford, A. Riisager. One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2457–2461.
- [81] T. S. Hansen, I. Sádaba, E. J. García-Suárez, A. Riisager. Cu catalyzed oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid under benign reaction conditions. *Appl. Catal. A* **2013**, *456*, 44–50.
- [82] J. Ohyama, A. Esaki, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma. Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1033–1036.

- [83] S. De, S. Dutta, B. Saha. One-Pot Conversions of Lignocellulosic and Algal Biomass into Liquid Fuels. *ChemSusChem* **2012**, 5, 1826–1833.
- [84] A. Gallo, T. Tsoncheva, M. Marelli, M. Mihaylov, M. Dimitrov, V. Dal Santo, K. Hadjiivanov. Size controlled copper nanoparticles hosted in mesoporous silica matrix: Preparation and characterization. *Appl. Catal. B* **2012**, 126, 161–171.
- [85] J. Seifert, G. Emig. Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen. *Chem. Ing. Tech.* **1987**, 59, 475–484.
- [86] H.-J. Wedler, G.; Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie 6th ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2012**.
- [87] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 1918, 98–100.
- [88] J. I. Langford, A. J. C. Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* **1978**, 11, 102–113.
- [89] M. P. Pachamuthu, V. V. Srinivasan, R. Maheswari, K. Shanthi, A. Ramanathan. Lewis acidic ZrTUD-1 as catalyst for tert-butylation of phenol. *Appl. Catal. A* **2013**, 462–463, 143–149.
- [90] P. M. Mortensen, J.-D. Grunwaldt, P. A. Jensen, A. D. Jensen. Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil. *ACS Catalysis* **2013**, 3, 1774–1785.
- [91] J.-D. Grunwaldt, N. van Vegten, A. Baiker. Insight into the structure of supported palladium catalysts during the total oxidation of methane. *Chem. Commun.* **2007**, 4635–4637.
- [92] B. Ravel, M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrot. Rad.* **2005**, 12, 537–541.

Literaturverzeichnis

- [93] J. J. Rehr, R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.* **2000**, 72, 621–654.
- [94] J. J. Rehr, J. J. Kas, M. P. Prange, A. P. Sorini, Y. Takimoto, F. Vila. Ab initio theory and calculations of X-ray spectra. *C.R. Phys.* **2009**, 10, 548–559.
- [95] H. Naumer, W. Heller, *Untersuchungsmethoden in der Chemie - Einführung in die moderne Analytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1986**, 1. Auflage.
- [96] D. Ciuparu, A. Ensuque, G. Shafeev, F. Bozon-Verduraz. Synthesis and apparent bandgap of nanophase zirconia. *Mater. Sci. Lett.* **2000**, 19, 931–933.
- [97] J. Haber, J. H. Block, B. Delmon. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1257–1306.
- [98] F. Pinna. Supported metal catalysts preparation. *Catal. Today* **1998**, 41, 129–137.
- [99] L. Mädler, H. Kammler, R. Mueller, S. Pratsinis. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *J. Aerosol Sci.* **2002**, 33, 369 – 389.
- [100] W. J. Stark, S. E. Pratsinis. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles. *Powder Technol.* **2002**, 126, 103 – 108.
- [101] B. Thiébaud. Final Analysis: Flame Spray Pyrolysis: A Unique Facility for the Production of Nanopowders. *Platinum Met. Rev.* **2011**, 55, 149–151.
- [102] R. Corriu, D. Leclercq. Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1524–1540.
- [103] S. Fessi, A. S. Mamede, A. Ghorbel, A. Rives. Sol-gel synthesis combined with solid-solid exchange method, a new alternative process to prepare improved Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for methane combustion. *Catal. Commun.* **2012**, 27, 109–113.
- [104] F. Schott, *Untersuchungen zur katalysierten NO_x-Reduktion mittels H₂ an Pt/WO₃/ZrO₂-Katalysatoren unter O₂-reichen Bedingungen*, Dissertation, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Universität Karlsruhe, **2009**.

- [105] P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, 4. Auflage.
- [106] K. Schofield. The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, *34*, 330 – 350.
- [107] A. Tiedje, P. M. Mortensen, R. Trane, *045-28 POC: Pyrolysis Oil Converter High Pressure Liquid and Gas Flow Reactor System*, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, **2012**.
- [108] *Handbook of heterogeneous catalysis*, **2008**, Dateiformat Volltext: PDFProduktionsjahr der Online-Ausg.: 2008. <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz278225721cov.htm>.
- [109] A. Puig-Molina, F. M. Cano, T. V. W. Janssens. The Cu Promoter in an Iron-Chromium-Oxide Based Water-Gas Shift Catalyst under Industrial Conditions Studied by in-Situ XAFS. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15410–15416.
- [110] J. Reimer, *Untersuchungen zur heterogenkatalytischen Hydrodesoxygenierung von Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural*, Diplomarbeit, KIT: ITCP/IKFT, **2011**.
- [111] A. Foster, P. M. Do, R. Lobo. The Synergy of the Support Acid Function and the Metal Function in the Catalytic Hydrodeoxygenation of m-Cresol. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 118–128.
- [112] A. Popov, E. Kondratieva, J. M. Goupil, L. Mariey, P. Bazin, J.-P. Gilson, A. Travert, F. Maugé. Bio-oils Hydrodeoxygenation: Adsorption of Phenolic Molecules on Oxidic Catalyst Supports. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15661–15670.
- [113] M. Ramin, N. van Vegten, J. D. Grunwaldt, A. Baiker. Simple preparation routes towards novel Zn-based catalysts for the solventless synthesis of propylene carbonate using dense carbon dioxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *258*, 165–171.
- [114] R. Davda, J. Shabaker, G. Huber, R. Cortright, J. Dumesic. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Appl. Catal. B* **2003**, *43*, 13 – 26.

- [115] J. Ford, J. Immer, H. H. Lamb. Palladium Catalysts for Fatty Acid Deoxygenation: Influence of the Support and Fatty Acid Chain Length on Decarboxylation Kinetics. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 175–184.
- [116] F. Faglioni, W. A. Goddard. Energetics of hydrogen coverage on group VIII transition metal surfaces and a kinetic model for adsorption/desorption. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014704–18.
- [117] H. Wan, R. Chaudhari, B. Subramaniam. Catalytic Hydroprocessing of p-Cresol: Metal, Solvent and Mass-Transfer Effects. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 129–139.
- [118] E. Furimsky. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catal. Today* **2013**, *217*, 13–56.
- [119] M. S. Zanuttini, C. D. Lago, C. A. Querini, M. A. Peralta. Deoxygenation of m-cresol on Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catal. Today* **2013**, *213*, 9–17.
- [120] M. Hronec, K. Fulajtarová. Selective transformation of furfural to cyclopentanone. *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 100 – 104.
- [121] M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj. Effect of catalyst and solvent on the furan ring rearrangement to cyclopentanone. *Appl. Catal. A* **2012**, *437–438*, 104 – 111.
- [122] Y. Yang, Z. Du, Y. Huang, F. Lu, F. Wang, J. Gao, J. Xu. Conversion of furfural into cyclopentanone over Ni-Cu bimetallic catalysts. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1932–1940.
- [123] Y. Nakagawa, H. Nakazawa, H. Watanabe, K. Tomishige. Total Hydrogenation of Furfural over a Silica-Supported Nickel Catalyst Prepared by the Reduction of a Nickel Nitrate Precursor. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1791–1797.
- [124] R. Shekhar, M. A. Barteau, R. V. Plank, J. M. Vohs. Adsorption and Reaction of Aldehydes on Pd Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7939–7951.
- [125] J. L. Davis, M. A. Barteau. Polymerization and decarbonylation reactions of aldehydes on the Pd(111) surface. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1782–1792.

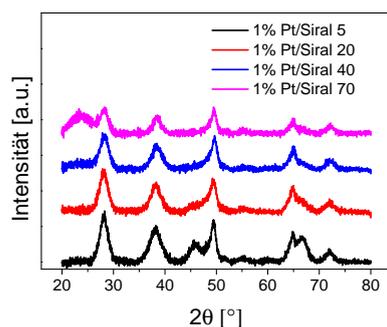
- [126] E. Baydogan, *Synthese und Charakterisierung heterogener Cu/Ru-Katalysatoren und deren Anwendung in der Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural*, Diplomarbeit, KIT: ITCP/IKFT, **2013**.
- [127] Z. He, X. Wang. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy* **2012**, Band 1, 28 – 52.
- [128] R. Ravenelle, J. Copeland, A. Pelt, J. Crittenden, C. Sievers. Stability of Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Model Biomass Solutions. *Top. Catal.* **2012**, 55, 162–174.
- [129] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), *GESTIS -Stoffdatenbank*, Stand 18. Februar 2014. <http://gestis.itrust.de/>.
- [130] VEGA, Stand 18. Februar 2014. http://www.vega.com/de/Dielektrizitaetszahl-Liste_H.htm.
- [131] Sigma-Aldrich, Stand 18. Februar 2014. <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [132] Merck, *Merck Millipore*, Stand 18. Februar 2014. <http://www.merckmillipore.de/>.
- [133] L. Snyder. Classification of the solvent properties of common liquids. *J. Chromatogr. A* **1974**, 92, 223 – 230.
- [134] J. He, C. Zhao, J. A. Lercher. Impact of solvent for individual steps of phenol hydrodeoxygenation with Pd/C and HZSM-5 as catalysts. *J. Catal.* **2014**, 309, 362 – 375.
- [135] A. Drelinkiewicz, A. Waksmundzka, W. Makowski, J. Sobczak, A. Król, A. Zieba. Acetophenone Hydrogenation on Polymer–Palladium Catalysts. The Effect of Polymer Matrix. *Catal. Lett.* **2004**, 94, 143–156.
- [136] S. T. Christensen, J. W. Elam, F. A. Rabuffetti, Q. Ma, S. J. Weigand, B. Lee, S. Seifert, P. C. Stair, K. R. Poepelmeier, M. C. Hersam, M. J. Bedzyk. Nanoparticle growth: Small 6/2009. *Small* **2009**, 5, DOI: 10.1002/smll.200990026.

- [137] K. Paredis, L. K. Ono, S. Mostafa, L. Li, Z. Zhang, J. C. Yang, L. Barrio, A. I. Frenkel, B. R. Cuenya. Structure, Chemical Composition, And Reactivity Correlations during the In Situ Oxidation of 2-Propanol. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6728–6735.
- [138] M. Filez, H. Poelman, R. K. Ramachandran, J. Dendooven, K. Devloo-Casier, E. Fonda, C. Detavernier, G. B. Marin. In situ {XAS} and {XRF} study of nanoparticle nucleation during O₃-based Pt deposition. *Catal. Today* **2014**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.011>.
- [139] H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani. Metal-free oxidative synthesis of succinic acid from biomass-derived furan compounds using a solid acid catalyst with hydrogen peroxide. *Appl. Catal. A* **2013**, *458*, 55–62.
- [140] M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, C. O. Kappe. Mikrowellenunterstützte Synthese von kolloidalen anorganischen Nanokristallen. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11510–11561.
- [141] H. Song, R. M. Rioux, J. D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G. A. Somorjai. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3027–3037.

A Weitere Abbildungen zur Katalysatorcharakterisierung sowie den katalytischen Eigenschaften

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

(a) Siral-getragerte Pt-Katalysatoren



(b) Pd/TiO₂

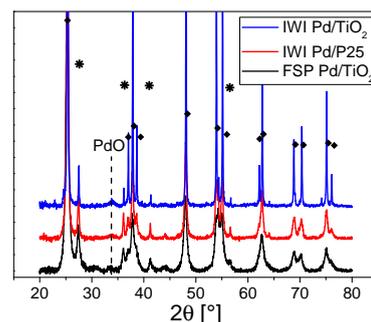


Abb. A.1: Röntgendiffraktogramme diverser Siral-getragener Pt- sowie verschiedener Pd-Katalysatoren.

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

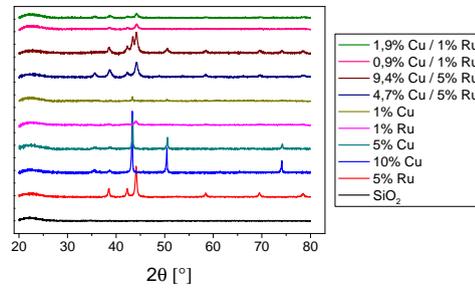
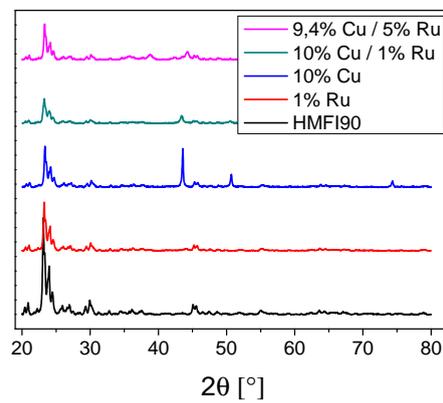
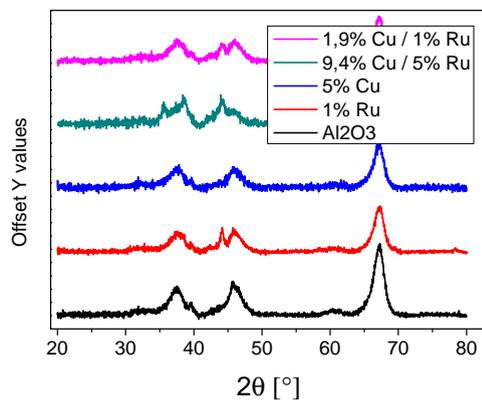


Abb. A.2: Röntgendiffraktogramme verschiedener SiO₂-geträgerter Katalysatoren.

(a) Al₂O₃-geträgerter Katalysatoren

(b) H-MFI 90-geträgerter Katalysatoren



(c) H-MFI 55-geträgerter Katalysatoren

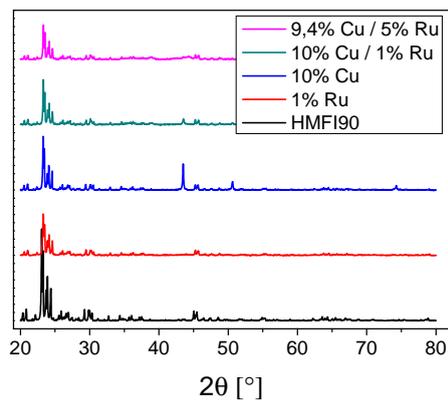
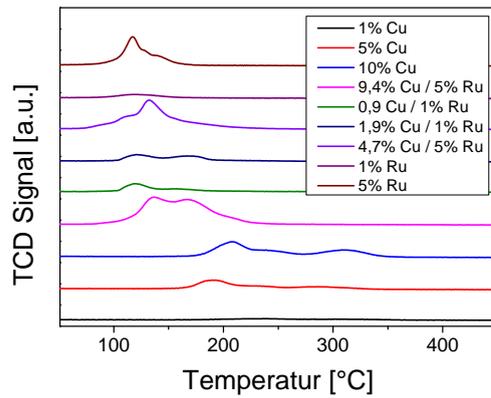


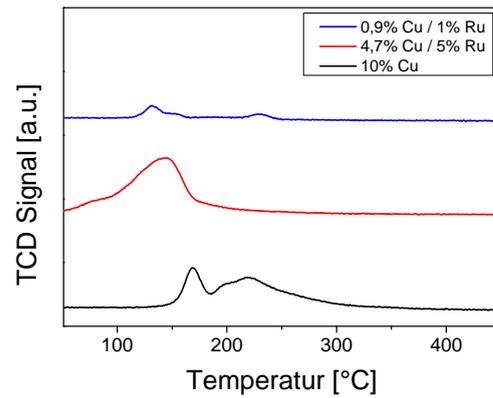
Abb. A.3: Röntgendiffraktogramme verschiedener Cu/Ru-Katalysatoren.

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

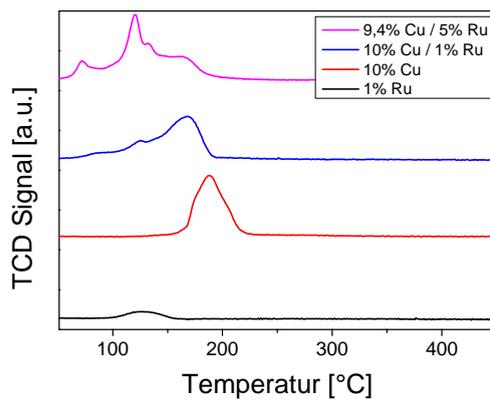
(a) SiO₂-geträgerte Katalysatoren



(b) Al₂O₃-geträgerte Katalysatoren



(c) H-MFI 90-geträgerte Katalysatoren



(d) H-MFI 55-geträgerte Katalysatoren

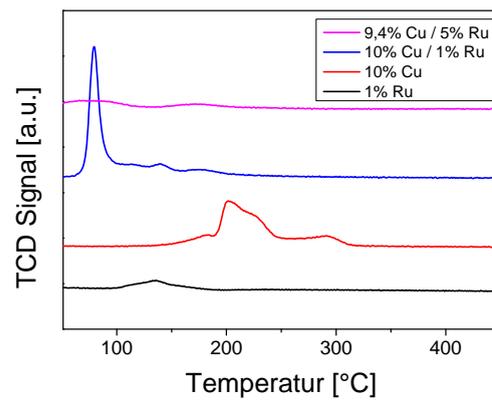


Abb. A.4: Ergebnisse der H₂-TPR verschiedener Cu/Ru-Katalysatoren.

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

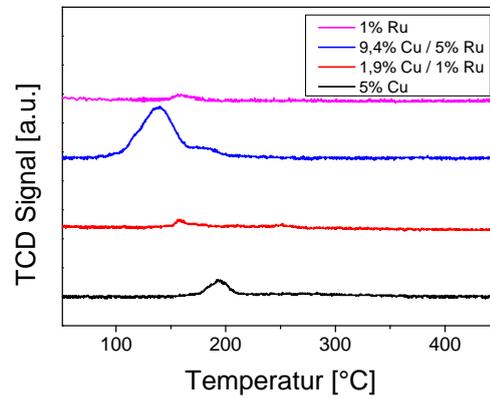


Abb. A.5: Ergebnisse der H₂-TPR verschiedener Al₂O₃-geträgerter Katalysatoren [126].

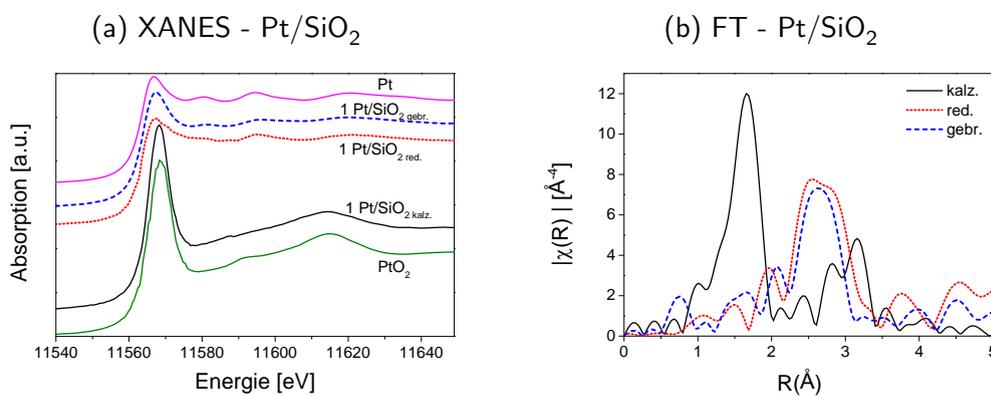


Abb. A.6: Vergleich der a) XANES-Spektren der kalzinierten und reduzierten Pt/SiO₂ Proben an der Pt L₃-Kante und b) Fourier transformierte k³-gewichtete EXAFS Spektren von kalziniertem, und reduziertem Pt/SiO₂.

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

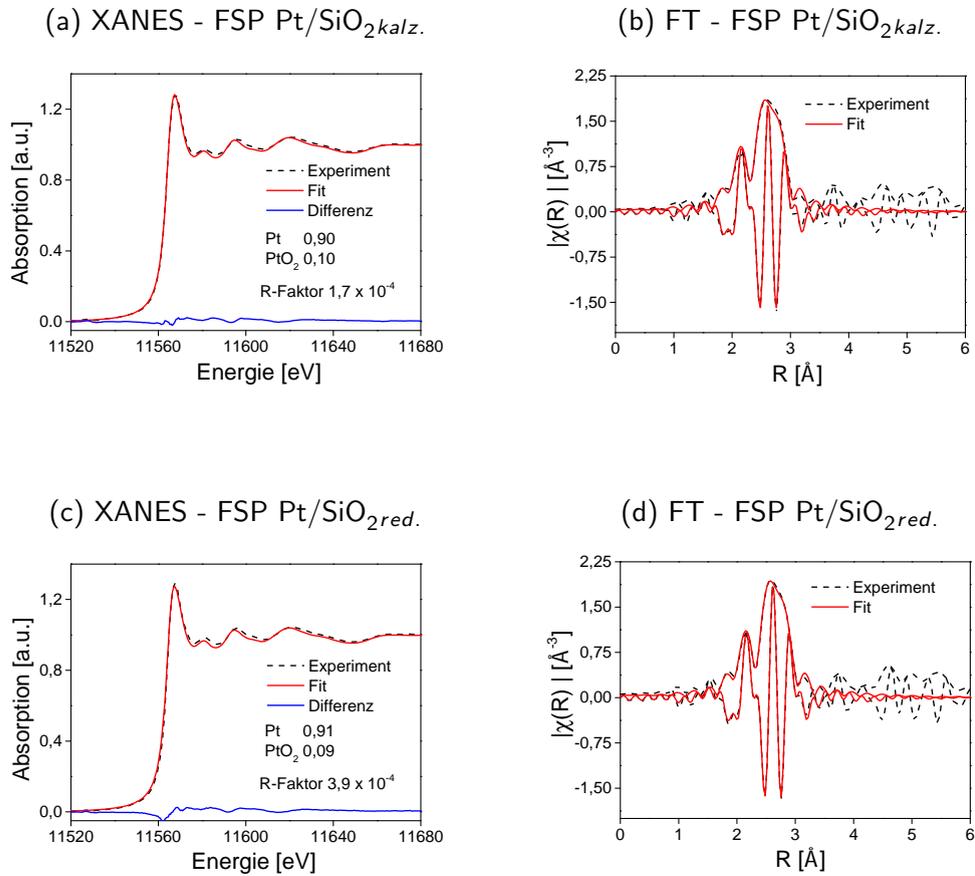


Abb. A.7: XANES-Spektren von a) kalziniertem und c) reduziertem SG Pt/SiO₂ an der Pt L₃-Kante und Fourier transformierte Spektren von b) kalziniertem und d) reduziertem SG Pt/SiO₂

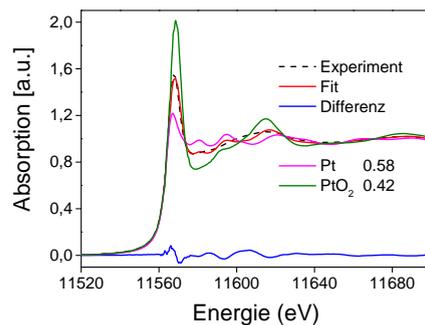


Abb. A.8: Linearkombination von Pt/Al₂O₃*red.* (nach Exposition an Luft) im Bereich zwischen -20 und 70 eV relativ zur Pt L₃-Kante (metallisches Pt und PtO₂ wurden als Referenz verwendet).

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

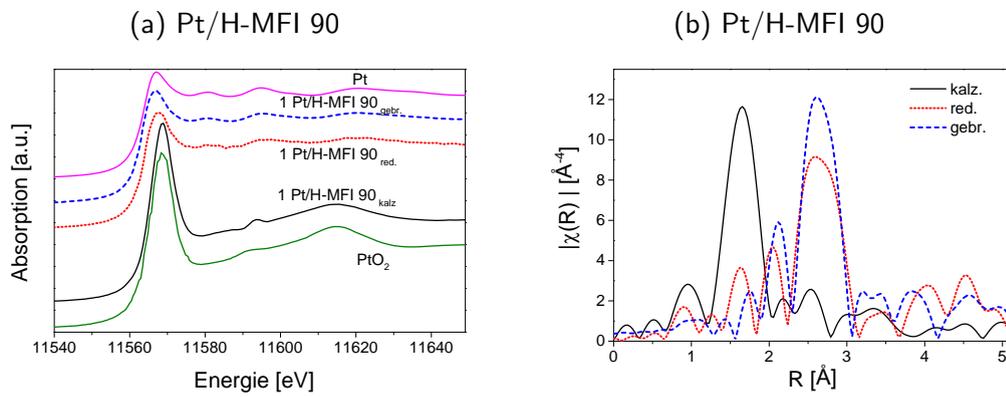


Abb. A.9: Vergleich der a) XANES-Spektren der kalzinierten und reduzierten Pt/H-MFI 90 Proben an der Pt L₃-Kante und b) Fourier transformierte k³-gewichtete EXAFS Spektren von kalziniertem, und reduziertem Pt/H-MFI 90.

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

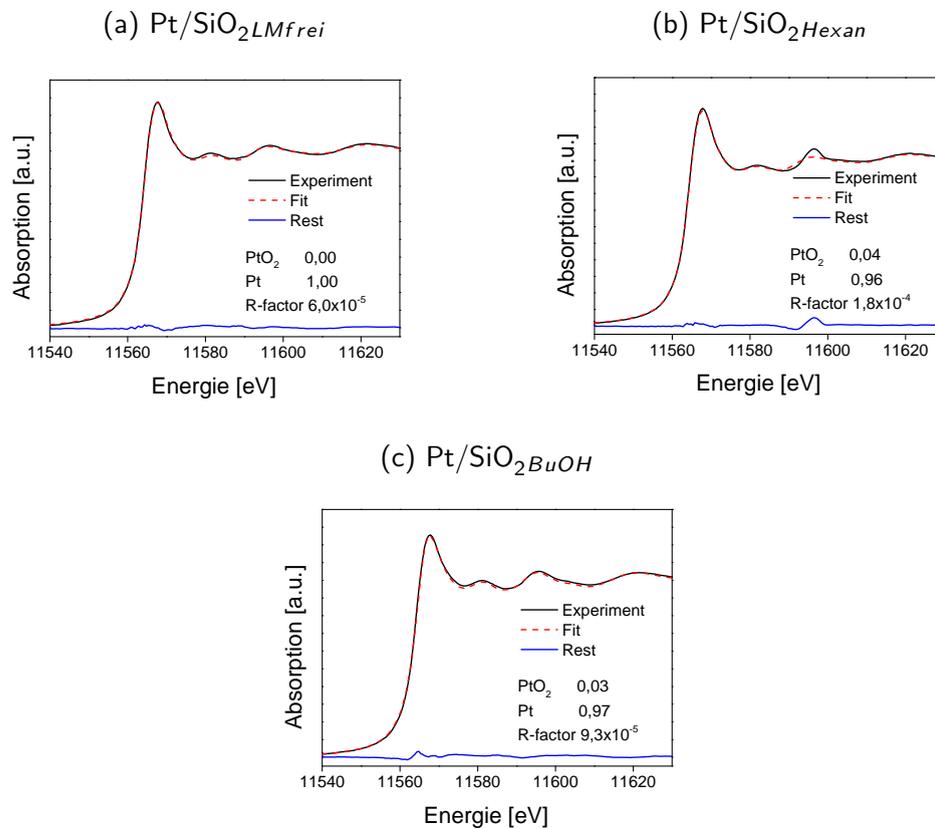


Abb. A.10: Linearkombinationsanalyse der XANES-Spektren von Pt/SiO₂ an der Pt L₃-Kante nach der katalytischen Umsetzung in verschiedenen Lösungsmitteln: a) Lösungsmittelfrei, b) n-Hexan und c) Butanol

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

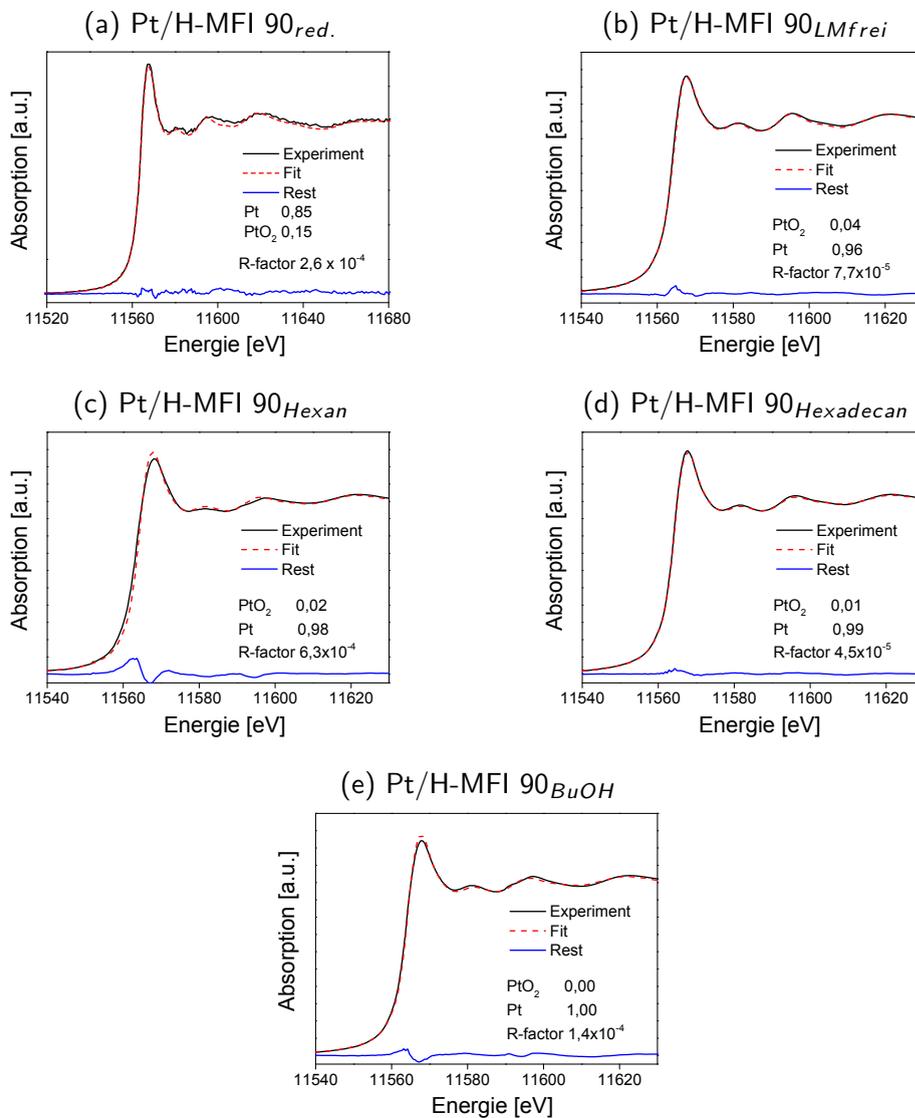


Abb. A.11: Linearkombinationsanalyse der XANES Spektren des a) reduzierten Pt/H-MFI 90 sowie Pt/SiO₂ an der Pt L₃-Kante nach der katalytischen Umsetzung von GUA in verschiedenen Lösungsmitteln: b) Lösungsmittelfrei, c) n-Hexan, d) n-Hexadecan, e) Butanol.

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

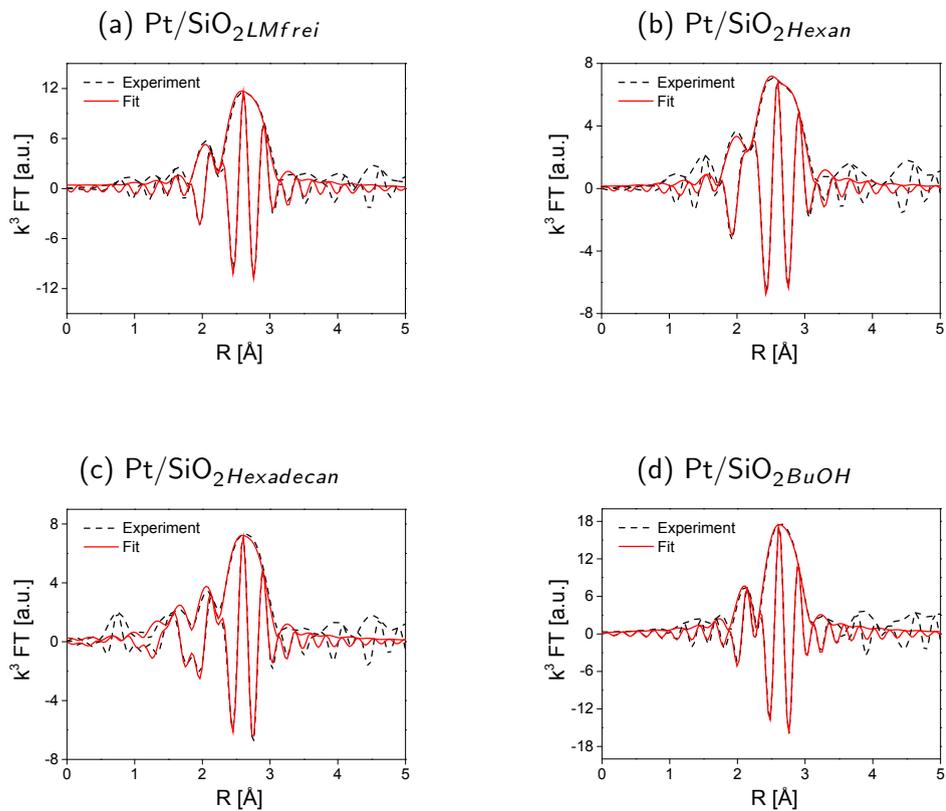


Abb. A.12: Fourier transformierte k^3 -gewichtete EXAFS-Spektren von Pt/SiO₂ an der Pt L₃-Kante nach der katalytischen Umsetzung von GUA in verschiedenen Lösungsmitteln: a) Lösungsmittelfrei, b) n-Hexan, c) n-Hexadecan, d) Butanol.

A.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

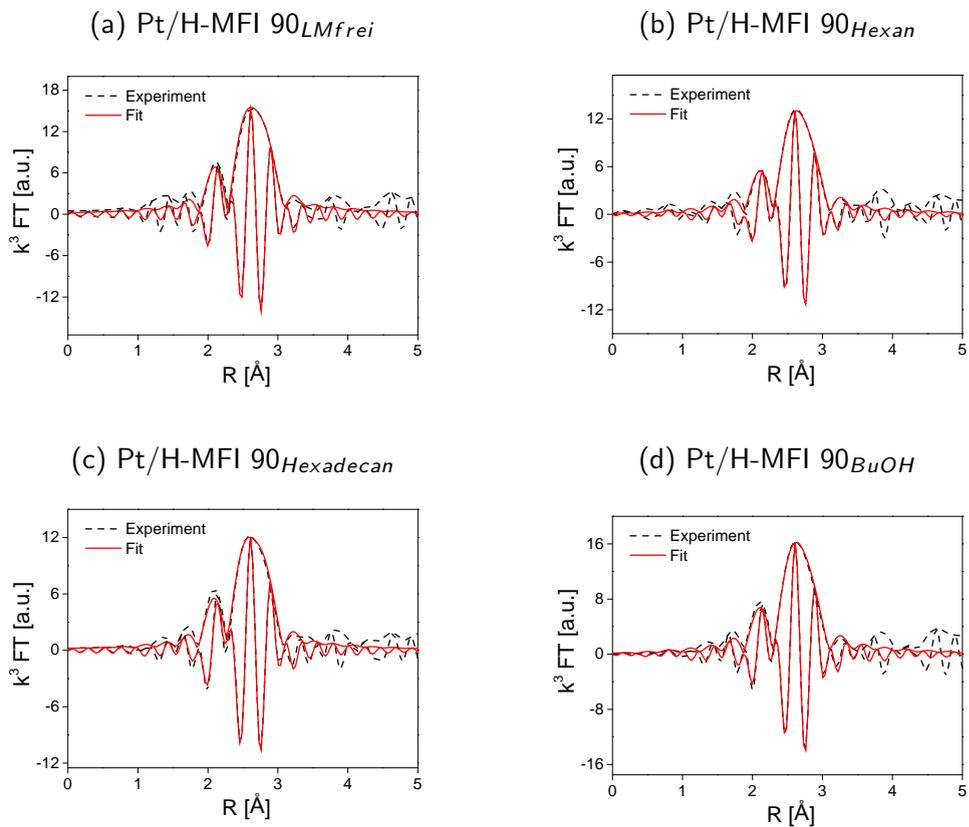


Abb. A.13: Fourier transformierte k^3 -gewichtete EXAFS-Spektren von Pt/H-MFI 90 an der Pt L_3 -Kante nach der katalytischen Umsetzung von GUA in verschiedenen Lösungsmitteln: a) Lösungsmittelfrei, b) n-Hexan, c) n-Hexadecan, d) Butanol.

A.2 Katalytische Umsetzung

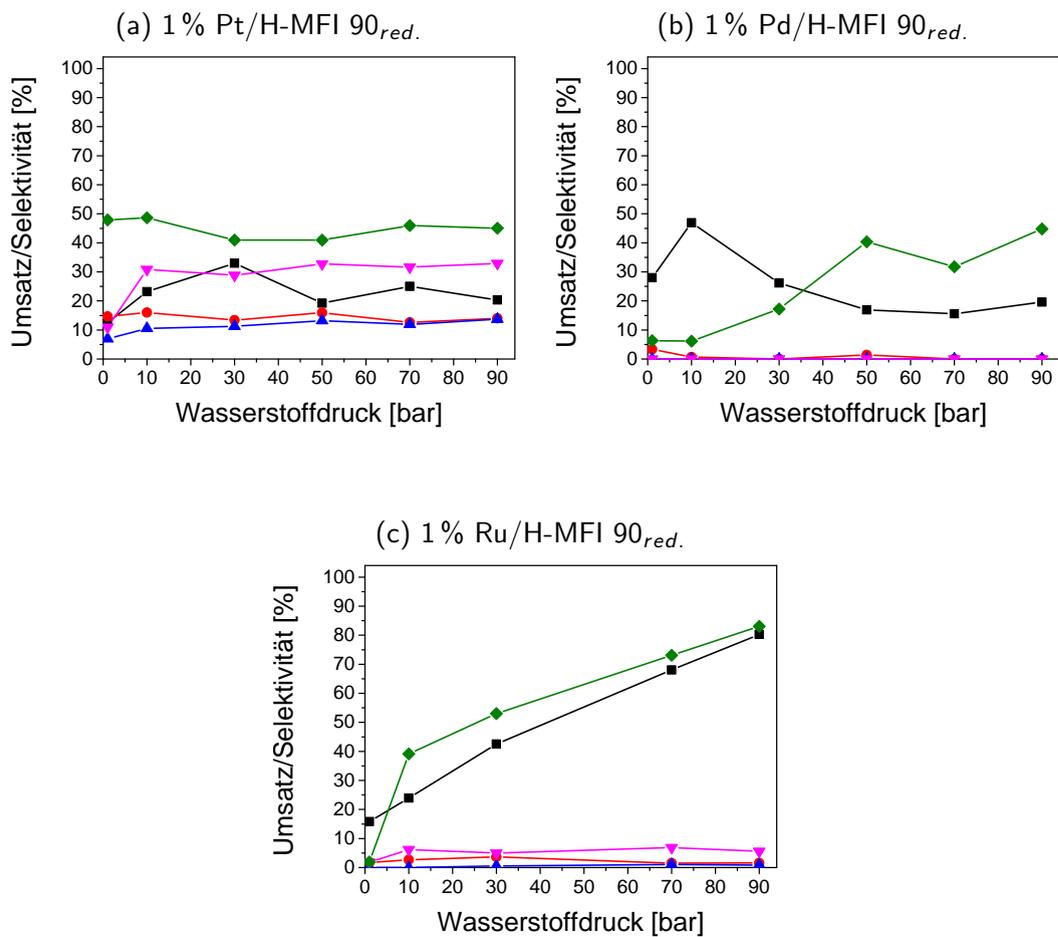


Abb. A.14: Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die Hydrodesoxygenierung von GUA (■) über a) 1% Pt/H-MFI 90_{red}, b) 1% Pd/H-MFI 90_{red} und c) 1% Ru/H-MFI 90_{red} und die Selektivität zu Methoxycyclohexanol (◆), Methoxycyclohexan (▲), Cyclohexanol (▼) und Cyclohexan (●) (2 mmol GUA, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 50 mg Katalysator, 1 - 90 bar H₂, 1 h, a) 50 °C; b/c) 130 °C).

A.2 Katalytische Umsetzung

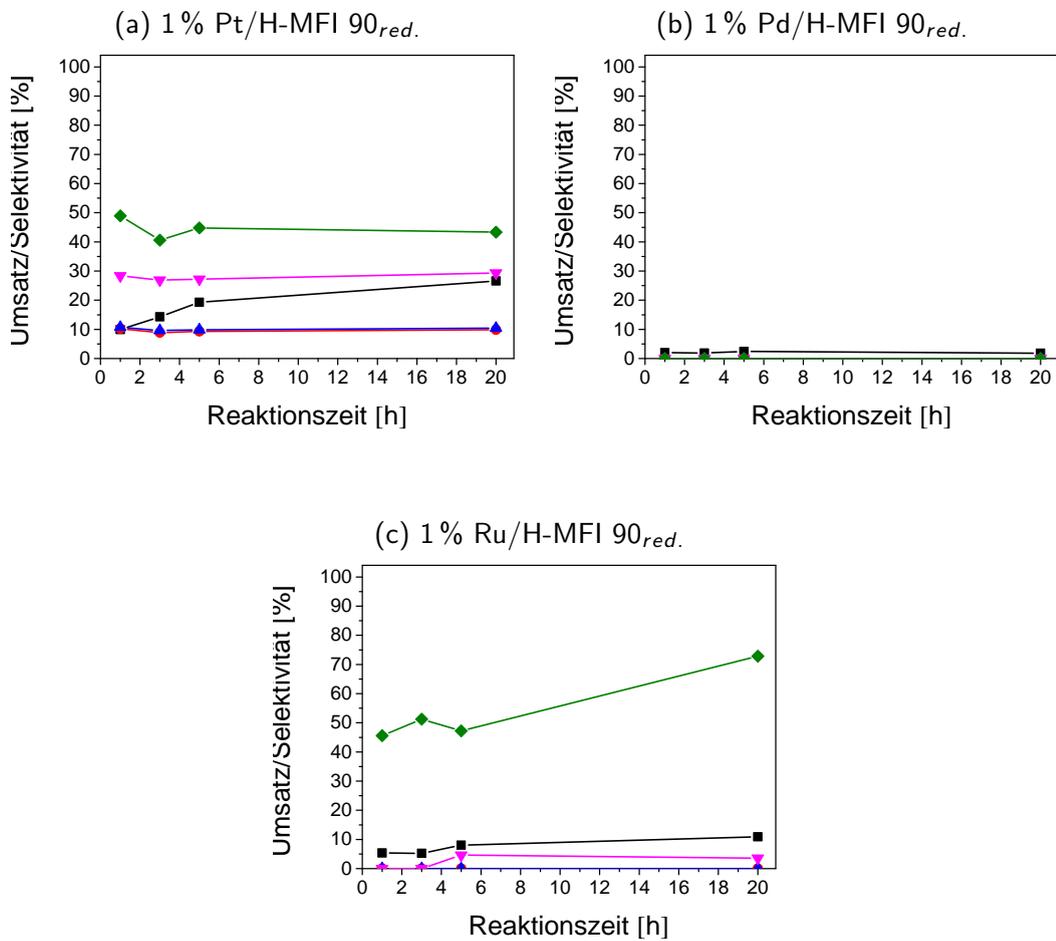


Abb. A.15: Einfluss der Reaktionszeit auf die katalytische Umsetzung von GUA (■) über a) 1% Pt/H-MFI 90_{red.}, b) 1% Pd/H-MFI 90_{red.} und c) 1% Ru/H-MFI 90_{red.} und die Selektivität zu Methoxycyclohexanol (◆), Methoxycyclohexan (▲), Cyclohexanol (▼) und Cyclohexan (●) (2 mmol GUA, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, , 50 bar H₂, a) 100 mg Katalysator, 30 °C, 1 - 20 h; b/c) 50 mg Katalysator, 30 °C, 1 - 20 h;).

A.2 Katalytische Umsetzung

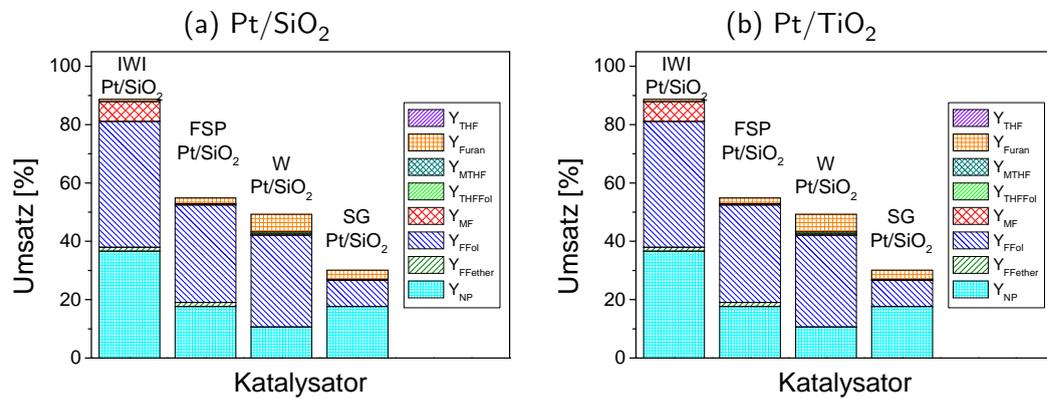


Abb. A.16: Einfluss der Präparationsmethode von a) 1 % Pt/SiO₂ und b) 1 % Pt/TiO₂ auf die katalytische Umsetzung von FF unter Standardreaktionsbedingungen.

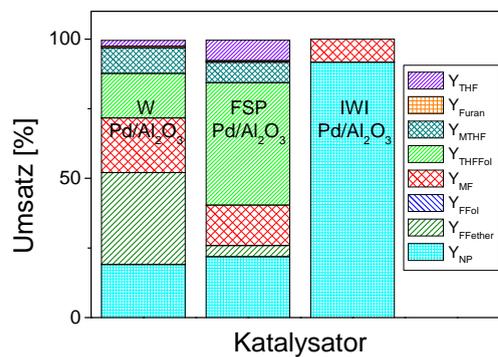


Abb. A.17: Einfluss der Präparationsmethode von 1 % Pd/Al₂O₃ auf die katalytische Umsetzung von FF unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator).

A.2 Katalytische Umsetzung

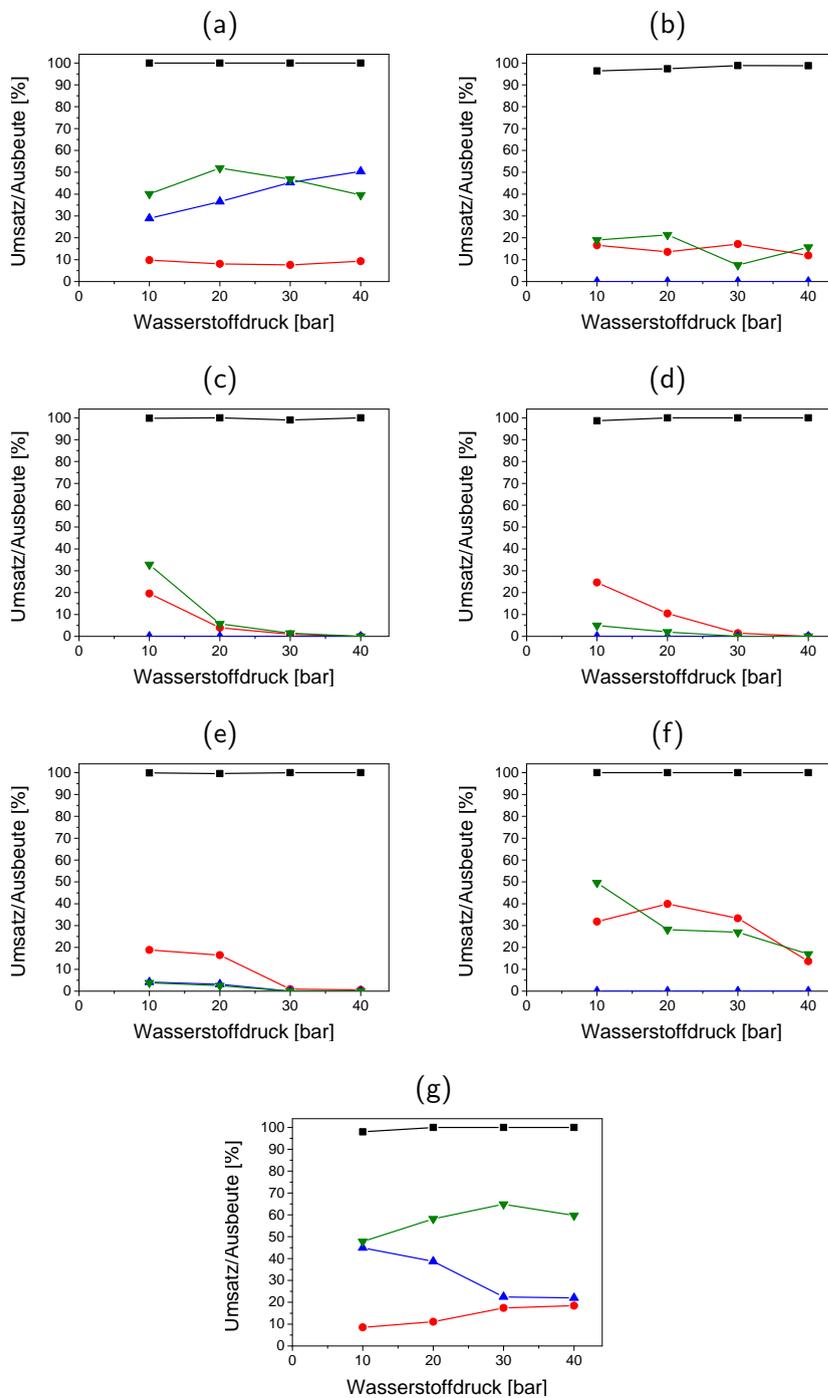


Abb. A.18: Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die katalytische Umsetzung von FF (■) über a) 1% Pt/Al₂O₃_{kalz.}, b) 1% Pt/Siral70_{red.}, c) W 1% Pd/Al₂O₃_{kalz.}, d) 1% Pd/H-MFI 27_{kalz.}, e) 1% Pd/P25_{red.}, f) 10% Cu/1% Ru/H-MFI 55_{kalz.} und g) 9,4% Cu/5% Ru/H-MFI 55_{kalz.} und die Ausbeute an FFol (▲), FFether (▼) und MF (●) (Reaktionsbedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 1,5 h, 220 °C, 10 - 40 bar H₂; a)-f) 100 mg, g) 20 mg Katalysator).

A.2 Katalytische Umsetzung

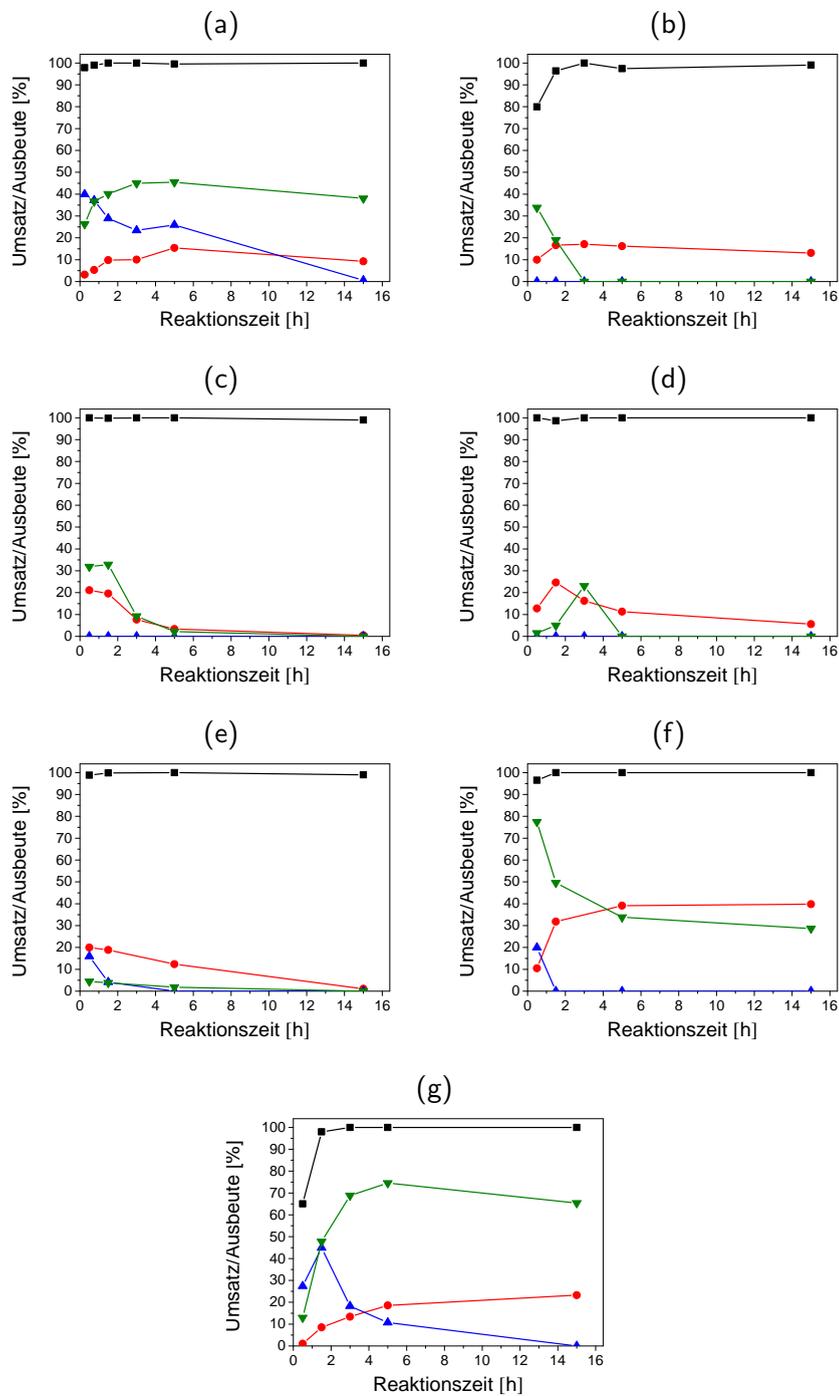


Abb. A.19: Einfluss der Reaktionszeit auf die katalytische Umsetzung von FF (■) über a) 1% Pt/Al₂O₃_{kalz.}, b) 1% Pt/Siral70_{red.}, c) W 1% Pd/Al₂O₃_{kalz.}, d) 1% Pd/H-MFI 27_{kalz.}, e) 1% Pd/P25_{red.}, f) 10% Cu/1% Ru/H-MFI 55_{kalz.} und g) 9,4% Cu/5% Ru/H-MFI 55_{kalz.} und die Ausbeute an FFol (▲), FFether (▼) und MF (●) (Reaktionsbedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 10 bar H₂; a) 0,25 - 15 h, b-g) 0,5 - 15 h, 220 °C; a)-f) 100 mg, g) 20 mg Katalysator).

A.2 Katalytische Umsetzung

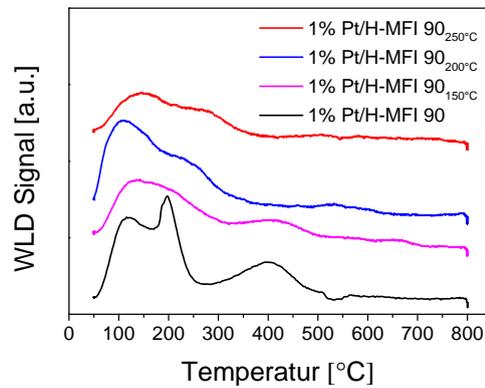


Abb. A.20: NH₃-TPD von 1% Pt/H-MFI 90 vor und nach der katalytischen Umsetzung bei 250, 200 und 150 °C.

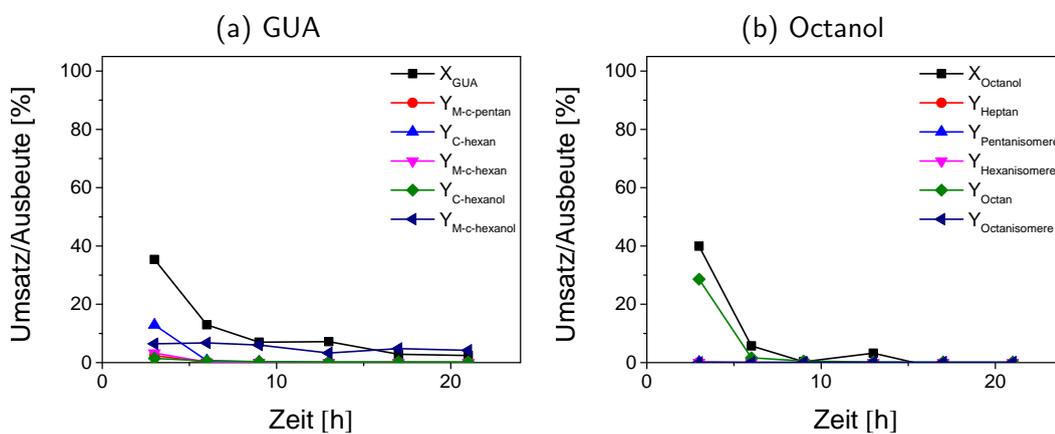


Abb. A.21: Untersuchung zur Langzeitstabilität von a) GUA und b) 1-Octanol an 1% Pt/H-MFI 90 an 1-Octanol (Bedingungen: 0,3 ml/min 5%GUA in 1-Octanol, 500 ml/min 80% H₂/N₂, T = 250 °C, p = 100 bar, 1 g Katalysator).

A.2 Katalytische Umsetzung

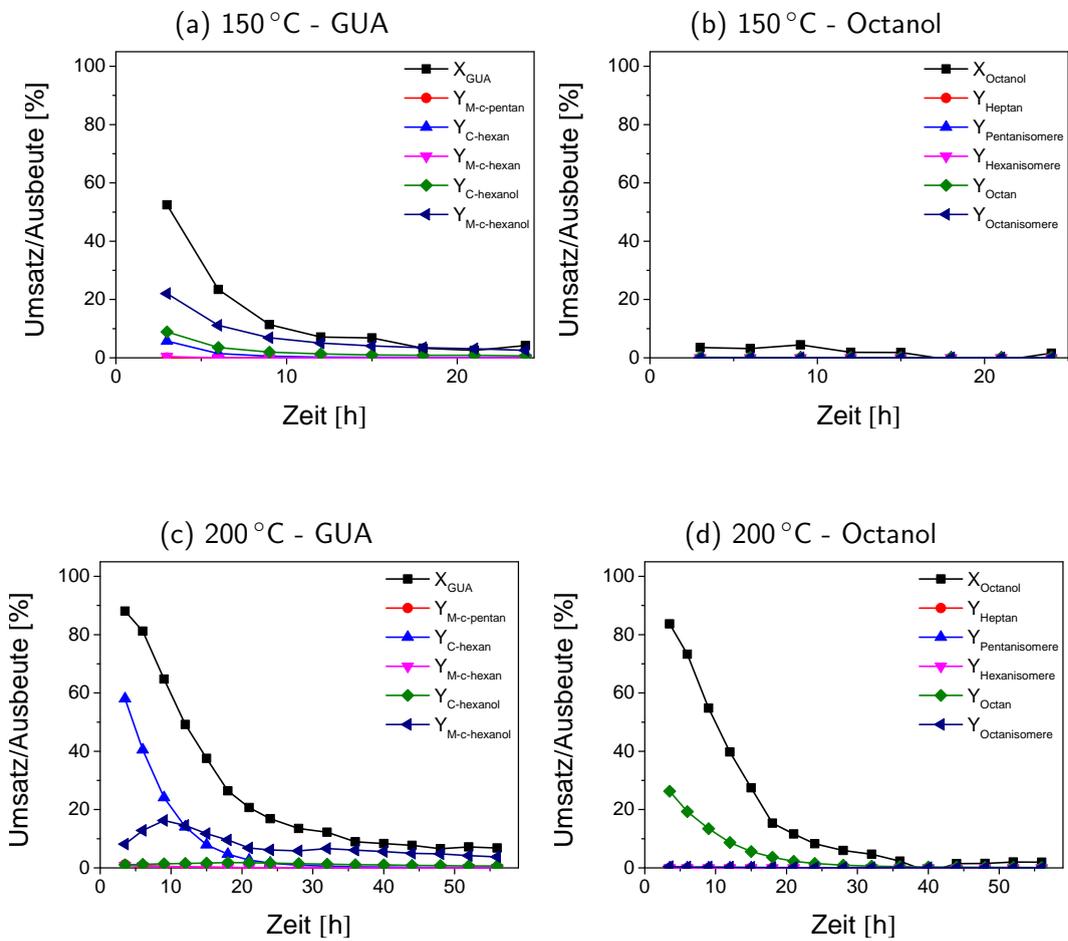


Abb. A.22: Untersuchung zur Langzeitstabilität von a)/c) GUA und b)/c) Octanol über 1 % Pt/H-MFI 90 (Bedingungen: 0,3 ml/min 5 %GUA in 1-Octanol, 500 ml/min 80 % H_2/N_2 , $p = 100$ bar, 1 g Katalysator; a)/b) $T = 150$ °C, c)/d) $T = 200$ °C).

B Weitere Tabellen zur Katalysatorcharakterisierung sowie den katalytischen Eigenschaften

B.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

Tabelle B.1: Experimentell bestimmtes Porenvolumen

Träger- material	Porenvolumen [g _{H₂O} /g _{Träger}]
SiO ₂	2,96
Al ₂ O ₃	0,38
TiO ₂	0,36
P25	1,32
CeO ₂	0,35
ZrO _{2mono.}	0,35
ZrO _{2tet.}	0,33
Siral 5	1,24
Siral 20	1,27
Siral 40	1,51
Siral 70	0,84
H-MFI 27	0,96
H-MFI 55	0,66

B.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

Tabelle B.1 – Fortsetzung

Träger- material	Porenvolumen [g _{H₂O} /g _{Träger}]
H-MFI 90	1,04
H-MFI 240	0,51

Tabelle B.2: Beladung der Katalysatoren, verwendete Metallprecursor und die Precursormenge

Metall	Beladung [Gew.-%]	Metall- precursor	m _{Precursor} [mg _{Precursor} /g _{Träger}]
Pt	1	Pt(NO ₃) ₂	17,3
	5	Pt(NO ₃) ₂	86,7
	1	Pt(acac) ₂ <i>Sigma</i>	20,8
	1	Pt(acac) ₂ <i>ABCR</i>	20,1
Pd	1	Pd(NO ₃) ₂	25,0
	1	Pd(acac) ₂	28,9
Ru	1	Ru(acac) ₃	38,3
	5	Ru(acac) ₃	191,5
Cu	0,9	Cu(NO ₃) ₂	33,6
	1,9	Cu(NO ₃) ₂	70,9
	5	Cu(NO ₃) ₂	186,7
	9,4	Cu(NO ₃) ₂	350,9
	10	Cu(NO ₃) ₂	373,3

B.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

Tabelle B.3: ICP-Analyse der Cu/Ru-Katalysatoren

Katalysator	Präparations- methode	Beladung [%]			
		Theorie		ICP-Analyse	
		Cu	Ru	Cu	Ru
Cu/Ru/SiO ₂ (3:1)	IWI	1,9	1	1,7	0,5
	IWI	9,4	5	8,5	1,5
	FSP	9,4	5	6,9	2,1
Cu/Al ₂ O ₃	IWI	5	-	5,4	-
Cu/Ru/Al ₂ O ₃ (3:1)	IWI	1,9	1	1,9	0,3
	IWI	9,4	5	9,9	4,5
Ru/Al ₂ O ₃	IWI	-	1	0,1	0,3
Cu/H-MFI 55	IWI	10	-	9,8	-
Cu/Ru/H-MFI 55	IWI	10	1	9,6	0
	IWI	9,4	5	9,2	0
Ru/H-MFI 55	IWI	-	1	-	0
Cu/H-MFI 90	IWI	10	-	10,0	-
Cu/Ru/H-MFI 90	IWI	10	1	10,3	0
	IWI	9,4	5	9,4	0
Ru/H-MFI 90	IWI	-	1	-	0

B.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

Tabelle B.4: Ergebnisse der H₂-TPR-Untersuchung an verschiedenen Cu/Ru-Katalysatoren

Katalysator	Beladung [%]		Reduktionstemperatur R [°C]		H ₂ -Verbrauch [ml/g]	
	Cu	Ru	Ru	Cu	Theorie	gemessen
Cu/SiO ₂	1	-	-	-	1,9	-
	5	-	-	180 - 220	18,9	21,4
	10	-	-	195 - 200	37,4	42,5
Cu/Ru/SiO ₂ (3:1)	1,9	1	- ^a	- ^a	11,8	11,9
	9,4	5	130 - 145	160 - 175	57,3	65,2
Cu/Ru/SiO ₂ (3:2)	0,9	1	110 - 130	- ^a	8,2	9,8
	4,7	5	105 - 115	120 - 145	40,3	43,7
Ru/SiO ₂	-	1	110 - 130	-	5,1	5,1
	-	5	100 - 135	-	22,9	26,7
Cu/Al ₂ O ₃	5	-	-	172 - 209	19,0	6,8*
	10	-	-	160 - 180, 200 - 240	37,4	32,0
Cu/Ru/Al ₂ O ₃ (3:1)*	1,9	1	150 - 184	245 - 260	11,9	4,9*
	9,4	5	81 - 218		57,3	44,0*
Cu/Ru/Al ₂ O ₃ (3:2)	0,9	1	130 - 140	225 - 235	8,3	4,8
	4,7	5	110 - 160		40,7	38,9
Ru/Al ₂ O ₃	-	1	144 - 180	-	4,7	2,2*
Cu/H-MFI 55	10	-	-	190 - 240	38,8	39,2
Cu/Ru/H-MFI 55	10	1	72 - 90		42,7	24,4
	9,4	5	60 - 90		57,9	8,2
Ru/H-MFI 55	-	1	130 - 140	-	4,7	6,0
Cu/H-MFI 90	10	-	-	150 - 210	38,8	43,6
Cu/Ru/H-MFI 90	10	1	120 - 130	130 - 180	42,7	42,1
	9,4	5	69 - 73	115 - 125	58,0	65,9
			128 - 132			
Ru/H-MFI 90	-	1	100 - 155	-	4,7	5,7

* = Messungen wurden von Elvan Baydoğan durchgeführt, *a* = nicht detektierbar

B.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

Tabelle B.5: Daten zur Struktur verschiedener Pt-Katalysatoren an der Pt-L₃-Kante (N = Anzahl der Nachbaratome, r = Abstand der Atome, σ^2 = Debye-Waller Faktor, ρ = Güte des Fits zwischen experimentellen und theoretischen Daten [92])

	Schale	Atom	N	r [Å]	σ^2 [10 ⁻³ Å ²]	ρ [%]
PtO _{2ref}	1.	O	6,0 ^s	2,02 ± 0,01 ^a	2,7 ± 0,9 ^a	4,5
	2.	Pt	6,0 ^s	3,1 ^{a~}	2,7 ± 0,5 ^a	
Pt _{ref}	1.	Pt	12,0 ^s	2,75 ^{a~}	4,4 ± 0,3 ^a	1,2
	2.	Pt	6,0 ^s	3,89 ^a	6,5 ± 0,152 ^a	
Pt/SiO _{2kalz.}	1.	O	5,0 ± 0,5 ^a	2,00 ± 0,01 ^a	2,5 ± 1,2 ^a	4,7
	2.	Pt	5,8 ± 2,4 ^a	3,08 ± 0,02 ^{a~}	7,4 ± 2,6 ^a	
Pt/SiO _{2red.TPR}	1.	Pt	9,6 ± 1,0 ^a	2,75 ± 0,01 ^a	6,3 ± 0,7 ^a	2,8
	2.	Pt	3,7 ± 3,2 ^a	3,89 ± 0,01 ^{a~}	7,6 ± 6,4 ^a	
Pt/SiO _{2gebr.} (Hexadecan)	1.	O	1,8 ± 0,5 ^a	1,97 ± 0,02 ^a	12,2 ± 5,2 ^a	1,4
	2.	Pt	7,5 ± 0,5 ^a	2,74 ^{a~}	6,8 ± 0,5 ^a	
SG Pt/SiO _{2kalz.}	1.	O	11,7 ± 0,7 ^a	2,76 ± 0,01 ^a	5,1 ± 0,3 ^a	1,5
SG Pt/SiO _{2red.}	1.	O	11,7 ± 0,5 ^a	2,76 ± 0,01 ^a	4,9 ± 0,2 ^a	< 1
Pt/Al ₂ O _{3kalz.}	1.	O	6,0 ^s	2,02 ± 0,02 ^a	4,1 ± 1,7 ^a	5,4
Pt/Al ₂ O _{3red.}	1.	O	2,8 ± 0,7 ^a	2,02 ± 0,01 ^a	3,8 ± 2,0 ^a	7,3
Pt/H-MFI 90 _{kalz.}	1.	O	5,0 ± 0,5 ^a	2,02 ± 0,01 ^a	1,6 ± 1,3 ^a	6,5
Pt/H-MFI 90 _{red.}	1.	O	0,9 ± 0,1 ^a	1,98 ± 0,02 ^a	2,6 ± 1,9 ^a	2,1
	2.	Pt	8,1 ± 0,8 ^a	2,75 ± 0,01 ^a	5,5 ± 0,5 ^a	
Pt/H-MFI 90 _{gebr.} (Hexadecan)	1.	Pt	10,5 ± 0,9 ^a	2,75 ± 0,01 ^a	6,4 ± 0,5 ^a	2,9

$$\Delta E_0 \text{ PtO}_{2ref} = 12,9 \pm 1,0; \Delta E_0 \text{ Pt/SiO}_{2kalz.} = 11,8 \pm 1,3;$$

$$\Delta E_0 \text{ 1Pt/SiO}_{2gebraucht} = 11,0 \pm 3,1; S_0^2 = 0,83;$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt}_{ref} = 7,8 \pm 0,5; \Delta E_0 \text{ Pt/SiO}_{2red.TPR} = 7,7 \pm 0,9; S_0^2 = 0,77;$$

$$\Delta E_0 \text{ SG Pt/SiO}_{2kalz.} = 12,4 \pm 1,3; \Delta E_0 \text{ Pt/SiO}_{2red.} = 8,3 \pm 0,4;$$

$$S_0^2 = 0,83;$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_{3kalz.} = 13,9 \pm 2,5, \Delta E_0 \text{ Pt/Al}_2\text{O}_{3red.} = 13,9 \pm 2,5, S_0^2 = 0,81;$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt/H-MFI } 90_{kalz.} = 12,4 \pm 1,3, \Delta E_0 \text{ Pt/H-MFI } 90_{red.} = 7,4 \pm 0,8,$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt/H-MFI } 90_{gebraucht} = 8,1 \pm 0,9, S_0^2 = 0,76;$$

s = Set Parameter, a = Anpassung, ~ = Fehler < 1 %

B.1 Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Hydrodesoxygenierung

Tabelle B.6: Strukturelle Eigenschaften verschiedener Pt-Katalysatoren an der Pt-L₃-Kante (N = Anzahl der Nachbaratome, r = Abstand der Atome, σ^2 = Debye-Waller Faktor, ρ = Güte des Fits zwischen experimentellen und theoretischen Daten [92])

	Atom	N	r [Å]	σ^2 [10 ⁻³ Å ²]	ρ [%]
Pt/SiO ₂ <i>redTPR</i>	Pt	9,6 ± 1,0 ^a	2,75 ± 0,01 ^a	6,3 ± 0,7 ^a	2,8
	Pt	3,7 ± 3,2 ^a	3,89 ± 0,01 ^{a~}	7,6 ± 6,4 ^a	
Pt/SiO ₂ <i>LMfrei</i>	Pt	10,2 ± 0,8 ^a	2,75 ± 0,01 ^a	6,1 ± 0,5 ^a	1,6
PtSiO ₂ <i>Hexan</i>	Pt	9,3 ± 0,8 ^a	2,74 ± 0,01 ^a	7,6 ± 0,6 ^a	1,3
Pt/SiO ₂ <i>Hexadecan</i>	O	1,8 ± 0,5 ^a	1,97 ± 0,02 ^a	12,2 ± 5,2 ^a	1,4
	Pt	7,5 ± 0,5 ^a	2,74 ^{a~}	6,8 ± 0,5 ^a	
Pt/SiO ₂ <i>BuOH</i>	Pt	10,6 ± 0,4 ^a	2,76 ± 0,01 ^a	5,1 ± 0,2 ^a	0,4
Pt/H-MFI 90 _{<i>red.</i>}	O	0,9 ± 0,1 ^a	1,98 ± 0,02 ^a	2,6 ± 1,9 ^a	2,1
	Pt	8,1 ± 0,8 ^a	2,75 ± 0,01 ^a	5,5 ± 0,5 ^a	
Pt/H-MFI 90 _{<i>LMfrei</i>}	Pt	10,0 ± 0,7 ^a	2,76 ± 0,01 ^a	5,4 ± 0,3 ^a	2,9
Pt/H-MFI 90 _{<i>Hexan</i>}	Pt	9,2 ± 1,0 ^a	2,76 ± 0,01 ^a	6,0 ± 0,5 ^a	2,5
Pt/H-MFI 90 _{<i>Hexadecan</i>}	Pt	10,5 ± 0,9 ^a	2,75 ± 0,01 ^a	6,4 ± 0,5 ^a	2,9
Pt/H-MFI 90 _{<i>BuOH</i>}	Pt	10,6 ± 0,6 ^a	2,76 ± 0,01 ^a	5,7 ± 0,3 ^a	1,1

$$\Delta E_0 \text{ 1Pt/SiO}_2\text{Hexadecan} = 11,0 \pm 3,1; S_0^2 = 0,83;$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt/SiO}_2\text{red.TPR} = 7,7 \pm 0,9; \Delta E_0 \text{ Pt/SiO}_2\text{LMfrei} = 7,1 \pm 0,7;$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt/SiO}_2\text{Hexan} = 6,2 \pm 0,7; \Delta E_0 \text{ Pt/SiO}_2\text{BuOH} = 8,2 \pm 0,4; S_0^2 = 0,77;$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt/H-MFI 90red.} = 7,4 \pm 0,8; \Delta E_0 \text{ Pt/H-MFI 90LMfrei} = 10,0 \pm 0,7;$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt/H-MFI 90Hexan} = 10,1 \pm 1,1; \Delta E_0 \text{ Pt/H-MFI 90Hexadecan} = 8,1 \pm 0,9;$$

$$\Delta E_0 \text{ Pt/H-MFI 90BuOH} = 9,8 \pm 0,6; S_0^2 = 0,76;$$

s = Set Parameter, a = Anpassung, ~ = Fehler < 1 %

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.7: Katalytische Umsetzung von Guaiacol unter Standardreaktionsbedingungen (100 mg Trägermaterial 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂)

Trägermaterial	X _{GUA} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{Nebenprodukte} [%]
SiO ₂	16	0	15
Al ₂ O ₃	8	0	8
TiO ₂	0	0	0
P25	4	0	4
CeO ₂	4	0	4
ZrO _{2mono.}	6	0	11
ZrO _{2tet.}	11	0	11
Siral 5	11	0	11
Siral 20	13	0	13
Siral 40	9	1	9
Siral 70	13	1	13
H-MFI 27	1	0	1
H-MFI 55	1	0	1
H-MFI 90	6	0	6
H-MFI 240	5	0	5

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.8: Screening diverser Metalloxid-geträgerter Pt-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von GUA unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator)

Katalysator	Vorbehandlung	X _{GUA} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₇H₁₄O} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
Pt/SiO ₂	kalz	80	9	8	14	30
	red.	86	7	9	17	44
W Pt/SiO ₂	kalz	96	6	6	12	43
	red.	35	1	1	3	18
FSP Pt/SiO ₂	kalz	13	1	0	1	7
	red.	10	0	1	1	8
FSP Pt/SiO ₂ <i>koll.</i>	kalz	31	0	0	2	29
	red.	23	0	0	1	21
SG Pt/SiO ₂	kalz	20	2	1	2	8
	red.	7	1	0	1	5
Pt/Al ₂ O ₃	kalz	56	0	1	3	40
	red.	78	1	3	7	58
Pt/ZrO ₂ <i>tet.</i>	kalz.	57	0	2	3	46
	red.	75	0	2	5	63
Pt/ZrO ₂ <i>mono.</i>	kalz.	18	0	0	1	11
	red.	39	0	0	2	26
Pt/TiO ₂	kalz.	33	0	0	2	22
	red.	46	0	1	3	33
Pt/P25	kalz.	39	1	1	5	26
	red.	54	1	1	6	39
Pt/CeO ₂	kalz.	46	0	0	3	30
	red.	41	1	0	3	25

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.9: Screening diverser Pd-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von GUA unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator)

Katalysator	Vorbehandlung	X _{GUA} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₇H₁₄O} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
Pd/SiO ₂	kalz.	45	0	0	0	38
	red.	27	0	0	0	6
Pd/Al ₂ O ₃	kalz.	70	0	0	2	56
	red.	60	0	0	1	34
W Pd/Al ₂ O ₃	kalz.	77	1	0	3	70
	red.	62	0	0	1	32
FSP Pd/Al ₂ O ₃	kalz.	100	0	0	8	93
	red.	99	0	1	8	93
Pd/ZrO _{2tet.}	kalz.	33	1	0	0	29
	red.	25	2	0	1	13
Pd/TiO ₂	kalz.	49	0	0	0	43
	red.	29	0	0	0	19
Pd/P25	kalz.	73	1	1	4	59
	red.	91	0	1	7	75
FSP Pd/TiO ₂	kalz.	100	1	1	21	77
	red.	100	0	1	18	72
Pd/CeO ₂	kalz.	51	3	0	1	44
	red.	58	0	0	2	50
Pd/Siral 5	kalz.	48	0	< 1	< 1	26
	red.	58	< 1	< 1	< 1	48
Pd/Siral 20	kalz.	86	0	< 1	< 1	33
	red.	89	0	< 1	< 1	32
Pd/Siral 40	kalz.	97	< 1	2	1	26
	red.	99	< 1	2	2	26

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.9 – Fortsetzung

Katalysator	Vorbe- handlung	X_{GUA} [%]	$Y_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ [%]	$Y_{\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}}$ [%]	$Y_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}}$ [%]	$Y_{\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2}$ [%]
Pd/Siral 70	kalz.	75	< 1	< 1	< 1	34
	red.	67	< 1	1	< 1	47
Pd/H-MFI 27	kalz.	49	2	< 1	< 1	26
	red.	77	3	1	< 1	20
Pd/H-MFI 55	kalz.	13	< 1	0	< 1	3
	red.	37	< 1	< 1	< 1	21
Pd/H-MFI 90	kalz.	91	38	< 1	< 1	17
	red.	100	57	< 1	< 1	1
Pd/H-MFI 240	kalz.	49	12	< 1	1	17
	red.	50	9	< 1	< 1	17

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.10: Screening verschiedener reduziert-passivierter SiO₂-geträgerter Cu/Ru-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von GUA (Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 210 °C, 5 h, 50 bar H₂, 20 mg Katalysator).

Katalysator	Beladung [%]		X _{GUA} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₇H₁₄O} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
	Cu	Ru					
Cu/SiO ₂	1	-	17	0	0	1	4
	5	-	20	0	0	1	4
	10	-	9	0	0	0	0
Cu/Ru/SiO ₂ (3:1)	1,9	1	10	0	0	0	1
	9,4	5	15	0	1	0	1
Cu/Ru/SiO ₂ (3:2)	0,9	1	11	0	0	0	0
	4,7	5	13	0	0	0	2
Ru/SiO ₂	-	1	21	2	0	1	2
	-	5	100	0	1	13	86

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.11: Screening verschiedener Zeolith-geträgerter Cu/Ru-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von GUA (Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 210 °C, 5 h, 50 bar H₂, 20 mg Katalysator).

Katalysator	Vorbe- handlung	X _{GUA} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₇H₁₄O} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
10Cu/H-MFI 55	kalz.	6	0	0	0	1
	pas.	13	2	0	0	2
1Ru/10Cu/H-MFI 55	kalz.	32	4	0	3	20
	pas.	2	0	0	0	0
5Ru/9,4Cu/H-MFI 55	kalz.	51	10	0	6	25
	pas.	9	1	0	0	3
1Ru/H-MFI 55	kalz.	100	25	1	13	56
	pas.	65	11	0	8	40
10Cu/H-MFI 90	kalz.	10	0	0	0	0
	pas.	2	0	0	0	0
1Ru/10Cu/H-MFI 90	kalz.	39	33	0	0	0
	pas.	20	10	0	0	0
5Ru/9,4Cu/H-MFI 90	kalz.	100	90	0	0	2
	pas.	19	6	0	0	0
1Ru/H-MFI 90	kalz.	65	0	3	26	6
	pas.	98	90	0	0	0

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.12: Screening verschiedener Zeolith-geträgerter Cu/Ru-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von GUA unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml n-Hexadecan, 180 °C, 5 h, 50 bar H₂, 50 mg Katalysator).

Katalysator	Vorbehandlung	X _{GUA} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₇H₁₄O} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
10Cu/H-MFI 55	kalz.	4	0	0	0	0
	red.	3	0	0	0	0
	pas.	3	0	0	0	0
1Ru/10Cu/H-MFI 55	kalz.	55	2	0	5	33
	red.	3	1	0	0	0
	pas.	5	0	0	0	1
5Ru/9,4Cu/H-MFI 55	kalz.	64	3	0	8	46
	red.	7	1	0	0	1
	pas.	5	0	0	0	1
1Ru/H-MFI 55	kalz.	100	9	1	11	78
	red.	100	14	1	8	73
	pas.	41	5	0	2	26
10Cu/H-MFI 90	kalz.	8	1	0	0	0
	red.	7	0	0	0	0
	pas.	4	0	0	0	0
1Ru/10Cu/H-MFI 90	kalz.	75	55	0	0	2
	red.	5	2	0	0	0
	pas.	10	4	0	0	0
5Ru/9,4Cu/H-MFI 90	kalz.	100	86	0	0	1
	red.	13	5	0	0	0
	pas.	10	4	0	0	0
1Ru/H-MFI 90	kalz.	100	93	0	0	0
	red.	100	90	0	0	0
	pas.	100	77	0	0	0

Tabelle B.13: Katalytische Umsetzung von Furfural unter Standardreaktionsbedingungen
(2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂; 100 mg
Trägermaterial)

Träger- material	X _{FF} [%]	Y _{MF} [%]	Y _{FFol} [%]	Y _{Furan} [%]	Y _{THF} [%]	Y _{MTHF} [%]	Y _{THFFol} [%]	Y _{FFether} [%]
-	16	0	12	0	0	0	0	0
SiO ₂	13	0	4	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	98	1	34	0	0	0	0	57
TiO ₂	16	0	12	0	0	0	0	0
P25	53	0	28	0	0	0	0	1
CeO ₂	41	0	38	0	0	0	0	0
ZrO _{2mono.}	21	0	17	0	0	0	0	0
ZrO _{2tet.}	88	Spuren	63	0	0	0	0	10
Siral 5	96	1	14	0	0	0	0	80
Siral 20	84	1	0	0	0	0	0	64
Siral 40	71	1	0	0	0	0	0	23
Siral 70	55	1	0	0	0	0	0	13
H-MFI 27	43	0	0	0	0	0	0	7
H-MFI 55	34	Spuren	0	0	0	0	0	5
H-MFI 90	60	0	0	1	0	0	0	0
H-MFI 240	49	0	0	1	0	0	0	0

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.14: Screening diverser Pt-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von Furfural unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator)

Katalysator	Vorbe- handlung	X _{FF} [%]	Y _{MIF} [%]	Y _{FFol} [%]	Y _{Furan} [%]	Y _{THF} [%]	Y _{MTHF} [%]	Y _{THFFol} [%]	Y _{FFether} [%]
Pt/Al ₂ O ₃	kalz	100	10	29	2	0	0	2	40
	red.	100	6	50	2	0	0	0	36
W Pt/Al ₂ O ₃	kalz	99	8	37	3	0	Spuren	0	44
	red.	99	7	35	4	0	0	Spuren	53
FSP Pt/Al ₂ O ₃	kalz	100	5	59	2	0	0	1	9
	red.	99	4	68	2	0	0	1	11
F Pt/Al ₂ O ₃	kalz	99	1	92	3	0	0	0	2
	red.	99	2	83	4	0	0	0	5
SG Pt/Al ₂ O ₃	kalz	98	2	85	2	0	0	Spuren	2
	red.	99	1	89	2	0	0	0	3
Pt/SiO ₂	kalz	89	7	43	1	0	0	0	1
	red.	62	1	39	6	0	0	0	0
W Pt/SiO ₂	kalz	49	Spuren	31	6	0	0	1	0
	red.	48	Spuren	29	7	0	0	1	0
FSP Pt/SiO ₂	kalz	55	1	33	2	0	0	0	1
	red.	57	1	36	2	0	0	0	3
Pt/SG-SiO ₂	kalz	30	Spuren	9	3	0	0	0	0
	red.	24	0	7	3	0	0	0	0
Pt/TiO ₂	kalz.	65	1	46	6	0	0	0	0
	red.	81	1	64	5	0	0	0	Spuren

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.14 – Fortsetzung

Katalysator	Vorbe- handlung	X _{FF} [%]	Y _{MF} [%]	Y _{FFol} [%]	Y _{Furan} [%]	Y _{THF} [%]	Y _{MTHF} [%]	Y _{THFFol} [%]	Y _{FFether} [%]
Pt/P25	kalz.	98	7	56	5	4	0	0	14
	red.	96	6	57	6	1	0	Spuren	9
FSP Pt/TiO ₂	kalz.	100	5	57	2	0	Souren	Spuren	3
	red.	100	8	66	4	0	0	1	3
Pt/ZrO ₂ tet.	kalz.	95	3	67	4	0	0	0	7
	red.	99	4	65	3	0	0	0	7
Pt/ZrO ₂ mono.	kalz.	91	1	73	5	0	0	0	0
	red.	95	1	73	6	0	0	0	0
Pt/CeO ₂	kalz.	69	1	57	5	0	0	0	0
	red.	85	1	69	6	0	0	Spuren	0
Pt/Siral 5	kalz.	99	2	11	4	0	0	0	83
	red.	97	2	23	4	0	0	0	65
Pt/Siral 20	kalz.	95	3	0	6	0	Spuren	0	72
	red.	97	3	0	8	0	1	0	68
Pt/Siral 40	kalz.	94	5	0	7	0	Spuren	0	31
	red.	96	7	0	9	0	1	0	16
Pt/Siral 70	kalz.	90	9	0	9	0	1	0	37
	red.	96	17	0	11	0	1	0	19
Pt/H-MFI 27	kalz.	77	3	3	6	2	0	0	47
	red.	94	4	1	1	0	0	0	86
Pt/H-MFI 55	kalz.	95	7	11	3	0	0	0	77
	red.	94	5	11	1	0	0	0	78
Pt/H-MFI 90	kalz.	99	3	0	4	0	0	0	0
	red.	100	3	0	3	0	0	0	0
Pt/H-MFI 240	kalz.	99	4	0	4	0	0	0	0
	red.	98	4	0	4	0	0	0	0

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.15: Screening diverser Pd-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von Furfural unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator)

Katalysator	Vorbe- handlung	X _{FF} [%]	Y _{MF} [%]	Y _{FFol} [%]	Y _{Furan} [%]	Y _{THF} [%]	Y _{MTHF} [%]	Y _{THFFol} [%]	Y _{FFether} [%]
Pd/SiO ₂	kalz	100	11	6	0	2	4	37	31
	red.	100	6	43	1	4	0	25	11
Pd/Al ₂ O ₃	kalz	100	8	0	0	0	0	0	0
	red.	100	13	0	0	5	24	18	11
W Pd/Al ₂ O ₃	kalz	100	20	0	1	2	9	16	32
	red.	100	19	0	Spuren	3	13	22	20
FSP Pd/Al ₂ O ₃	kalz	100	15	0	1	7	7	44	4
	red.	100	12	1	1	10	20	34	3
Pd/ZrO _{2tet.}	kalz.	99	7	27	1	8	1	26	11
	red.	99	7	31	0	0	0	0	0
Pd/TiO ₂	kalz.	100	1	26	4	3	0	9	0
	red.	64	1	26	4	2	0	7	0
Pd/P25	kalz.	100	16	8	0	13	7	25	3
	red.	100	19	4	0	12	9	23	4
FSP Pd/TiO ₂	kalz.	100	8	31	1	9	1	22	3
	red.	100	14	24	1	10	2	20	6
Pd/CeO ₂	kalz.	86	0	35	4	3	0	20	0
	red.	91	0	39	10	2	0	16	0
Pd/Siral 5	kalz.	98	15	0	1	7	8	22	18
	red.	99	14	0	1	7	9	27	16
Pd/Siral 20	kalz.	99	2	0	0	8	24	11	0
	red.	98	1	0	0	7	34	8	0
Pd/Siral 40	kalz.	100	0	0	0	5	34	4	0
	red.	99	0	0	0	6	35	6	0

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.15 – Fortsetzung

Katalysator	Vorbe- handlung	X _{FF} [%]	Y _{MF} [%]	Y _{FFol} [%]	Y _{Furan} [%]	Y _{THF} [%]	Y _{MTHF} [%]	Y _{THFFol} [%]	Y _{FFether} [%]
Pd/Siral 70	kalz.	99	2	0	0	4	28	4	0
	red.	99	1	0	0	3	27	2	0
Pd/H-MFI 27	kalz.	99	25	0	0	2	6	4	5
	red.	100	18	0	0	1	7	2	0
Pd/H-MFI 55	kalz.	98	15	1	0	0	1	6	76
	red.	71	2	0	0	0	0	Spuren	69
Pd/H-MFI 90	kalz.	100	1	0	0	1	5	2	0
	red.	100	0	0	0	1	5	0	0
Pd/H-MFI 240	kalz.	100	0	0	0	1	3	2	0
	red.	100	0	0	0	0	2	1	0

Tabelle B.16: Screening verschiedener reduziert-passivierter SiO₂-geträgerter Cu/Ru-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von FF (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂) [110].

Katalysator	Beladung		m _{Kat.} [mg]	X _{FF} [%]	Y _{MF} [%]	Y _{FFol} [%]	Y _{NP} [%]
	Cu	Ru					
Cu/SiO ₂	5	-	100	21	0	17	4
	10	-	50	11	0	6	5
Cu/Ru/SiO ₂ (3:1)	1	-	100	71	2,1	44	21
	9,4	5	20	79	1,8	60	17
Cu/Ru/SiO ₂ (3:2)	0,9	1	100	58	1,2	38	19
	4,7	5	20	63	1,2	41	21
Ru/SiO ₂	-	1	100	61	1,3	50	10
	-	5	20	18	0,0	9	9

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.17: Screening verschiedener reduziert-passivierter Al_2O_3 -geträgerter Cu/Ru-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von FF (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar).

Katalysator	Beladung [%]		$m_{\text{Kat.}}$ [mg]	X_{FF} [%]	Y_{MF} [%]	Y_{FFol} [%]	Y_{Furan} [%]	Y_{THF} [%]	Y_{MTHF} [%]	Y_{THFFol} [%]	Y_{FFether} [%]
	Cu	Ru									
Cu/ Al_2O_3	5	-	100	97	31	30	4	1	1	0	41
	10	-	50	94	27	32	0	0	Spuren	0	39
	10	-	100	99	51	10	0	0	1	1	35
Cu/Ru/ Al_2O_3 (3:1)	1,9	1	100	94	8	52	1	0	0	0	34
	9,4	5	20	82	4	45	1	0	0	0	25
Cu/Ru/ Al_2O_3 (3:2)	0,9	1	100	92	4	45	Spuren	0	0	0	41
	4,7	5	20	75	4	40	1	0	0	0	14
Ru/ Al_2O_3	-	1	100	93	2	60	1	0	0	0	26
	-	5	20	73	3	36	3	0	0	1	6

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.18: Screening verschiedener Zeolith-geträgerter Cu/Ru-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von FF unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol FF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂).

Katalysator	Vorbehandlung	m _{Kat.} [mg]	X _{FF} [%]	Y _{MF} [%]	Y _{FFol} [%]	Y _{Furan} [%]	Y _{THF} [%]	Y _{MTHF} [%]	Y _{THFFol} [%]	Y _{FFether} [%]
10Cu/ H-MFI 55	kalz.	100	100	2	42	0	0	Spuren	0	63
	red.	100	85	1	32	0	0	0	0	55
	pas.	100	73	1	23	0	0	0	0	49
1Ru/10Cu/ H-MFI 55	kalz.	100	100	10	12	1	0	Spuren	0	76
	red.	100	100	11	18	1	0	Spuren	0	70
	pas.	100	100	4	9	Spuren	0	Spuren	0	86
5Ru/9,4Cu/ H-MFI 55	kalz.	20	98	9	45	1	0	2	0	48
	kalz.	100	100	25	0	1	0	0	0	56
	red.	20	98	8	55	Spuren	0	2	0	24
	red.	100	100	18	1	1	0	0	0	90
	pas.	20	94	4	60	0	0	1	0	14
	pas.	100	99	4	9	1	0	0	0	88
1Ru/ H-MFI 55	kalz.	100	99	7	15	3	0	0	1	47
	red.	100	91	4	16	1	0	0	Spuren	57
	pas.	41	94	3	13	1	0	0	0	63
10Cu/ H-MFI 90	kalz.	100	91	6	0	2	0	0	0	0
	red.	100	98	7	0	2	0	0	0	1
	pas.	100	95	6	0	2	0	0	0	0
1Ru/10Cu/ H-MFI 90	kalz.	100	94	5	1	2	0	0	0	1
	red.	100	100	5	0	1	0	0	0	0
	pas.	100	100	4	0	1	0	0	0	0
5Ru/9,4Cu/ H-MFI 90	kalz.	20	99	8	0	2	0	0	0	47
	kalz.	100	98	6	1	3	0	0	0	0
	red.	20	100	4	0	1	0	0	0	71
	red.	100	99	7	0	2	0	0	0	0
	pas.	20	100	5	0	1	0	0	0	58
	pas.	100	100	7	0	1	0	0	0	0
1Ru/ H-MFI 90	kalz.	100	99	1	3	3	0	0	0	0
	red.	100	97	1	1	3	0	0	0	0
	pas.	100	98	1	0	3	0	0	0	0

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.19: Katalytische Umsetzung von 5-Hydroxymethylfurfural unter Standardreaktionsbedingungen (4 mmol HMF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂; 100 mg Trägermaterial)

Trägermaterial	X _{HMF} [%]	Y _{DMF} [%]	Y _{BHMF} [%]	Y _{MFM} [%]	Y _{MFF} [%]
SiO ₂	33	Spuren	2	0	0
Al ₂ O ₃	75	0	1	0	5
P25	46	Spuren	1	0	9
Siral 70	98	0	9	0	5
H-MFI 27	75	0	3	0	Spuren
H-MFI 55	45	Spuren	3	0	Spuren

Tabelle B.20: Screening verschiedener Pt-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol HMF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator).

Katalysator	Vorbehandlung	X _{HMF} [%]	Y _{DMF} [%]	Y _{BHMF} [%]	Y _{MFM} [%]	Y _{MFF} [%]
Pt/Al ₂ O ₃	kalz	75	4	6	2	5
Pt/H-MFI 55	kalz.	70	9	1	0	3
Pt/Siral 70	kalz.	100	41	3	0	0
	red.	100	32	4	0	0

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.21: Screening diverser oxidischer Pd-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von 5-Hydroxymethylfurfural unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol HMF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂, 100 mg Katalysator).

Katalysator	Vorbehandlung	X _{HMF} [%]	Y _{DMF} [%]	Y _{BHMF} [%]	Y _{MFM} [%]	Y _{MFF} [%]
Pd/SiO ₂	kalz	50	4	4	1	1
Pd/Siral 5	kalz.	84	22	1	Spuren	3
	red.	100	16	1	1	2
Pd/H-MFI 27	kalz.	92	36	1	0	3
	red.	93	34	1	0	3
Pd/Al ₂ O ₃	kalz	100	68	1	0	0
	red.	100	60	1	Spuren	1
W Pd/Al ₂ O ₃	kalz	100	22	1	1	2
	red.	96	18	4	1	3
FSP Pd/Al ₂ O ₃	kalz	100	41	2	1	1
	red.	100	21	3	1	Spuren
Pd/P25	kalz.	100	75	0	0	0
	red.	100	64	0	0	Spuren

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.22: Screening verschiedener Zeolith-geträgerter Cu/Ru-Katalysatoren in Bezug auf die Hydrodesoxygenierung von HMF unter Standardreaktionsbedingungen (Bedingungen: 4 mmol HMF, 2 mmol n-Decan, 20 ml 1-Butanol, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂).

Katalysator	Vorbehandlung	m _{Kat.} [mg]	X _{HMF} [%]	Y _{DMF} [%]	Y _{BHMF} [%]	Y _{MFM} [%]	Y _{MFF} [%]
1Ru/10Cu/H-MFI 55	kalz.	100	57	1	2	0	2
	red.	100	42	1	1	0	1
5Ru/9,4Cu/H-MFI 55	kalz.	20	43	Spuren	3	0	0
	kalz.	100	82	8	2	0	4
	red.	20	49	Spuren	5	0	0
	red.	100	91	3	7	1	4
1Ru/H-MFI 55	kalz.	100	48	Spuren	Spuren	0	1

Tabelle B.23: Temperaturabhängigkeit der katalytische Umsetzung von Guaiacol im kontinuierlichen Festbettreaktor (Bedingungen: 0,3 ml/min 5%GUA in 1-Octanol, 500 ml/min 80% H₂/N₂, T = 50 - 250 °C, p = 100 bar, 1 g Katalysator)

Temp. [°C]	X _{GUA} [%]	Y _{M-c-opentan} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₇H₁₄O} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
50	0	0	0	0	0	1
100	7	0	0	0	0	1
150	41	0	6	0	4	14
200	100	3	88	0	1	0
250	99	22	50	19	3	0

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.24: Temperaturabhängigkeit der katalytische Umsetzung von 1-Octanol im kontinuierlichen Festbettreaktor (Bedingungen: 0,3 ml/min 5%GUA in 1-Octanol, 500 ml/min 80% H₂/N₂, T = 50 - 250 °C, p = 100 bar, 1 g Katalysator)

Temp. [°C]	X _{1-Octanol} [%]	Y _{Heptan} [%]	Y _{Pentan} [%]	Y _{Hexan} [%]	Y _{Octan} [%]	Y _{Octan} [%]
50	0	0	0	0	0	0
100	5	0	0	0	0	0
150	4	0	0	0	1	0
200	100	0	0	0	100	2
250	100	0	2	0	73	16

Tabelle B.25: Katalytische Umsetzung von Guaiacol in verschiedenen Lösungsmitteln (2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml Lösungsmittel, 50 mg Pt/SiO₂red., 180 °C, 5 h, 50 bar H₂)

Lösungsmittel	X _{GUA} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
ohne	91	3	19	8	48
n-Hexan	100	2	14	9	77
n-Hexadecan	86	7	17	9	44
1-Butanol	62	10	7	4	18
Diethylether	46	0	3	1	38
1-Octanol	12	0	0	0	6
CO ₂	10	0	0	0	10
Tetrahydrofuran	1	0	0	0	1

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.26: Katalytische Umsetzung von Guaiacol in verschiedenen Lösungsmitteln (2 mmol Guaiacol, 1 mmol n-Decan, 10 ml Lösungsmittel, 50 mg Pt/SiO₂red., 180 °C, 5 h, 50 bar H₂)

Lösungsmittel	X _{GUA} [%]	Y _{C₆H₁₂} [%]	Y _{C₆H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₂O} [%]	Y _{C₇H₁₄O₂} [%]
ohne	97	34	1	1	7
n-Hexan	100	86	0	0	0
n-Hexadecan	100	93	0	0	0
1-Butanol	45	22	0	1	7
Diethylether	86	51	3	0	8
1-Octanol	15	2	8	0	4
CO ₂	43	5	1	0	1
Tetrahydrofuran	5	1	0	0	3

Tabelle B.27: Katalytische Umsetzung von Furfural in verschiedenen Lösungsmitteln (4 mmol Furfural, 2 mmol n-Decan, 20 ml Lösungsmittel, 100 mg Pt/Al₂O₃red., 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂)

Lösungsmittel	X _{FF} [%]	Y _{MF} [%]	Y _{Furfural} [%]	Y _{Furan} [%]	Y _{THF} [%]	Y _{MTHF} [%]	Y _{THFFol} [%]	Y _{FFether} [%]
ohne	64	1	0	1	0	0	0	0
1-Butanol	100	10	29	2	0	0	2	40
1-Octanol	97	5	52	2	0	0	1	0
Tetrahydrofuran	56	5	19	10	n.b.	0	0	0
Diethylether	40	3	8	n.b.	0	0	0	0
n-Hexan	34	2	4	7	0	0	0	10
n-Hexadecan	47	4	7	5	11	0	0	0
CO ₂	67	1	5	1	0	0	0	0

n.b. = nicht bestimmbar, da Überlagerung mit dem Lösungsmittel

B.2 Katalytische Ergebnisse

Tabelle B.28: Katalytische Umsetzung von Furfural in verschiedenen Lösungsmitteln (4 mmol Furfural, 2 mmol n-Decan, 20 ml Lösungsmittel, 100 mg Pt/Siral 70_{red.}, 220 °C, 1,5 h, 10 bar H₂)

Lösungsmittel	X _{FF} [%]	Y _{MF} [%]	Y _{Furfurol} [%]	Y _{Furan} [%]	Y _{THF} [%]	Y _{MTHF} [%]	Y _{THFFol} [%]	Y _{FFether} [%]
ohne	41	0	0	3	0	0	0	0
1-Butanol	96	17	0	10	0	1	0	19
1-Octanol	86	6	0	7	0	1	Spuren	0
Tetrahydrofuran	53	4	4	24	n.b.	1	0	0
Diethylether	46	2	1	n.b.	0	0	0	0
n-Hexan	46	1	0	19	0	0	0	0
n-Hexadecan	35	1	1	9	0	0	0	0
CO ₂	38	0	0	2	0	0	0	0

n.b. = nicht bestimmbar, da Überlagerung mit dem Lösungsmittel

Publikationen

Veröffentlichungen

1. M. Leicht, F. J. P. Schott, M. Bruns, S. Kureti. NO_x reduction by H₂ on WO_x/ZrO₂-supported Pd catalysts under lean conditions. *Appl. Catal. B* **2012**, 117–118, 275-282.
2. R. Ahmad, M. Hellinger, M. Buchholz, H. Sezen, L. Gharnati, C. Wöll, J. Sauer, M. Döring, J.-D. Grunwaldt, U. Arnold. Flame-made Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for dimethyl ether production. *Catal. Commun.* **2014**, 43, 52-56.
3. M. Hellinger, H. W. P. de Carvalho, S. Baier, D. Wang, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites. *Appl. Catal. A* **2015**, 490, 181-192.

Tagungsvorträge

1. M. Hellinger, B. Mutz, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt
Catalytic Upgrading of Biomass Platform Molecules: Guaiacol and Furfural as Representatives
1st KIC InnoEnergy Scientist Conference: Sustainable Energy - Discoveries and Applications **2012**
Leuven, Belgien
2. M. Hellinger, H. W. P. de Carvalho, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt
Influence of the preparation method of 1% Pt/SiO₂ on the catalytic conversion of guaiacol
XIth European Congress on Catalysis **2013**
Lyon, Frankreich

Posterbeiträge

1. M. Hellinger, F.J.P. Schott, S. Kureti
NO_x-Reduktion mittels H₂ an WO₃/ZrO₂-geträgerten Pt- und Pd-Katalysatoren unter O₂-reichen Bedingungen
44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker mit Jahrestreffen Reaktionstechnik **2011**
Weimar, Deutschland
2. M. Leicht, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt
Catalytic Transformation of Biomass Platform Molecules
Summerschool "Energy and Materials from the Sun" **2011**
Kerkrade, Niederlande
3. M. Hellinger, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt
Katalytische Umwandlung von Guaiacol als repräsentatives Biomasse-Plattform-Molekül
45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker **2012**
Weimar, Deutschland
4. M. Hellinger, J. Reimer, L. Gharnati, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt
Catalytic Transformation of Biomass Platform Molecules - Conversion of guaiacol, furfural and 5-hydroxymethylfurfural
15th International Congress on Catalysis **2012**
München, Deutschland
5. M. Hellinger, B. Mutz, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt
Pt-katalysierte Hydrodesoxygenierung von Guaiacol und Furfural als Modellbestandteile von Pyrolyseölen
Workshop der AG Chemie und Energie **2012**
Karlsruhe, Deutschland
6. M. Hellinger, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt
Supported Pt and Pd catalysts for the catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol
528. WE-Heraeus Seminar on "Energy-Related Catalysis Today and Tomorrow:

From Fundamentals to Application" **2012**

Bad Honnef, Deutschland

7. M. Hellinger, H. W. P. de Carvalho, W. Kleist, J.-D. Grunwaldt

Influence of the preparation method of 1% Pt/SiO₂ on the catalytic conversion of
guaiacol

XIth European Congress on Catalysis **2013**

Lyon, Frankreich

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt für die Betreuung der Arbeit und die interessante Aufgabenstellung bedanken. Ich möchte mich besonders für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Freiheit bei der Planung und Durchführung der wissenschaftlichen Arbeiten sowie der Möglichkeit für 3 Monate an der DTU, in Dänemark, zu arbeiten bedanken.

Prof. Dr. Olaf Deutschmann danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT), dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem MatAkt-Projekt, dem europäischen Institut für Technologie (EIT) unter dem KIC InnoEnergy Projekt SynCon, dem KIC InnoEnergy Doktorandenprogramm, insbesondere für die Finanzierung des Auslandsaufenthaltes, sowie der Helmholtz Research School "Energy-Related Catalysis".

Evonik Industries, der Clariant GmbH, Sasol GmbH und der Auer-Remy GmbH wird an dieser Stelle für die Bereitstellung von P25, der Zeolithe, der Sirale bzw. CeO_2 gedankt.

Prof. Anker Degn Jensen danke ich für die Betreuung der wissenschaftlichen Arbeit, sowie die wertvollen Ratschläge während meines Auslandsaufenthaltes an der DTU. Des Weiteren möchte ich mich für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima am dortigen Institut (Department of Chemical and Biochemical Engineering, DTU) bedanken. Besonderer Dank gilt Anders Tiedje, für die technische Unterstützung, Peter Mølgaard Mortensen für die Unterstützung bei der experimentellen Durchführung sowie der Datenauswertung, sowie Anna Trubetskaya, Maria del Mar Cortada und Dominik Bjørn Rasmussen für die angenehme Gesellschaft sowohl im Büro als auch während der Freizeit.

Für ihre Diskussionsbereitschaft sowie die wertvollen wissenschaftlichen Anregungen zu meiner Arbeit möchte ich mich besonders bei Loubna Gharnati und Martin Schubert bedanken.

Wolfgang Kleist danke ich für die Anregungen und Tipps zur Gestaltung der Paper.

Joachim Reimer und Elvan Baydođan danke ich herzlich, für die Herstellung der SiO₂- und Al₂O₃-geträgerten Cu/Ru-Katalysatoren sowie für die Bereitstellung der katalytischen Eigenschaften aus ihren Diplomarbeiten.

Bei Benjamin Mutz möchte ich mich für die Herstellung verschiedener Pt-Katalysatoren sowie der Durchführung einiger katalytischer Experimente zur Hydrodesoxygenierung von FF an Pt-Katalysatoren im Rahmen seiner Vertiefearbeit bedanken.

Dem Hamburger Synchrotronstahlungslabor (HASYLAB; DESY) und der Ångströmquelle Karlsruhe (ANKA) danke ich für die Bewilligung von Strahlzeit und die finanzielle Unterstützung, insbesondere im Rahmen des MatAkt-Projektes des BMBF. Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. Stefan Mangold für die technische Unterstützung während der Messzeiten am ANKA. Henning Lichtenberg, Maria Casapu, Dimitry Doronkin und Hudson Wallace Pereira de Carvalho danke ich für die technische und wissenschaftliche Unterstützung bei der Durchführung der Experimente am Synchrotron. Hudson Wallace Pereira de Carvalho danke ich weiterhin herzlich, für die Auswertung der EXAFS- und der XANES-Daten sowie für die wissenschaftliche Unterstützung bei der Interpretation der erhaltenen Ergebnisse.

Di Wang, Sina Baier und Davide Deiana danke ich für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, Angela Beilmann für die Durchführung der N₂-Physisorptionsmessungen und Hermann Köhler für die Bestimmung des Metallgehaltes der Katalysatoren mittels optischer Emissionsspektroskopie. Doreen Neumann-Walter und Ruaa Ahmad danke ich für die Unterstützung und Durchführung einiger temperaturprogrammierter Desorptions- (NH₃-TPD) und Reduktionsmessungen (H₂-TPR).

Jakob Munkholt Christensen danke ich für die Unterstützung bei den TPO-Experimenten an der DTU und Jan Pesek für die Durchführung von einigen TPO-Experimenten am KIT. Jan Pesek danke ich weiterhin für die technische Unterstützung am Campus Süd sowie für die Vorbehandlung verschiedener Katalysatoren.

Siegbert Johnsen danke ich für die Bereitstellung fehlender sowie verschwundener

Arbeitsmaterialien und die moralische Unterstützung. Egbert Kehrwecker und seinem Werkstattteam danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei allen technischen Problemen sowie für die schnelle und gute Umsetzung der Arbeiten. Carsten Weiss danke ich für die aufmunternden Worte sowie die sehr freundliche Begrüßung jeden Morgen.

Andrea Rösel und Evangelina Mina und Marion Lenzner danke ich für die Durchführung von Verwaltungsarbeiten, Leonhard Rutz, Georg Hofmann, Holger Kahrau und Roland Fritz für die Computeradministration.

Martin Reichardt und Bettina Leicht danke ich für die Bilder der verschiedenen Reaktoren.

Des Weiteren danke ich Bettina Leicht, Harald Leicht, Martin Schubert und Sina Baier für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Beim AK Grunwaldt bedanke ich mich für die nette und entspannte Arbeitsatmosphäre am Campus Süd. Insbesondere Marina Tepluchin, Kirsten Schuh, Jan Pesek, Sina Baier, Loubna Gharnati und Karin Walter danke ich für die schöne Zeit.

Beim Arbeitskreis von Manfred Döring (KIT, CN) möchte ich mich herzlich für die Unterstützung bei fehlenden Materialien, aber vor allem auch für die gemeinsamen Mittagspausen und Aktivitäten bedanken. Insbesondere Ruaa Ahmad, Johannes Schröder, Monika Fuchs, Diana Deutsch, Ludger Lautenschütz, Michael Adolph und Marion Lenzner waren für mich in vielerlei Hinsicht eine große Hilfe und Unterstützung.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern, meinen Schwestern und meinem Mann bedanken, auf deren Unterstützung ich mich stets verlassen konnte.

