

Abschlussbericht Max-Buchner-Forschungsstipendium

Arbeitskreis Prof. Dr. M. A. Liauw,
Sonja Winterle

Juli 2011

Kennziffer 2852: Metall-Nanopartikel in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten zur Umsetzung von Biomasse-Derivaten

Abstract:

Nachdem erfolgreich stabile Ruthenium-Nanopartikel in sauer-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten (ILs) hergestellt wurden, die in der Umsetzung von Cellobiose im wässrigen Medium katalytisch aktiv waren, wurde im Hinblick auf eine mögliche Überführung in einen kontinuierlichen Reaktionsprozess der Fokus der Forschung auf die Immobilisierung der Nanopartikel gelegt um so die Abtrennung und Rezyklisierung zu vereinfachen.

Wie bereits im Kurzbericht der ersten Förderperiode näher erläutert wurde, konnten erfolgreich nanopartikuläre multifunktionelle Katalysatorsysteme synthetisiert werden. Diese bestehen aus Ruthenium-Nanopartikeln, die Hydrierkatalysatoren darstellen und durch sauer-funktionalisierten ionische Flüssigkeiten (ILs) stabilisiert werden. Die Brønsted-saure Funktion letzterer vermittelt Dehydratisierungen, ermöglicht aber auch Depolymerisationen. Durch die Kombination aus Metall und Säure wird demzufolge ein Katalysator erzeugt, mit dem konsequente Hydrierungs- und Dehydratisierungsreaktionen durchgeführt werden können. Diese Art an Reaktionen ist speziell bei der Umwandlung von Biomasse in Chemikalien oder Lösungsmittel, wozu eine gezielte Defunktionalisierung angestrebt wird, sehr bedeutsam [1, 2, 3].

Im Folgenden soll die **Synthese der IL-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel** noch einmal kurz vorgestellt werden. Sie erfolgt in einer Direktsynthese durch Reduktion von in IL suspendiertem Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) mit Wasserstoff (s. Abbildung 1).

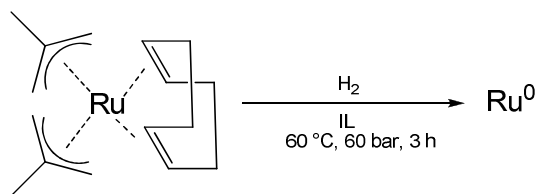
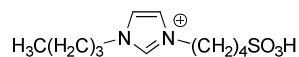


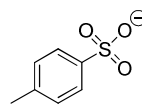
Abb. 1: Synthese von Ruthenium-Nanopartikeln.

Die zur Stabilisierung der Nanopartikel verwendeten ILs sind allesamt Imidazolium-basiert und tragen eine Sulfonsäuregruppe in einer Alkylseitenkette. Es kamen insgesamt fünf solcher ILs zum Einsatz, die sich alle in der Natur des Anions unterscheiden (s. Abbildung 2). Jede der ionischen Flüssigkeiten war in der Lage die Ruthenium-Partikel zu stabilisieren.

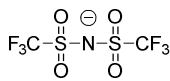
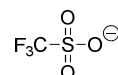
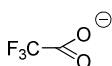
Kation:

[BSO₃BIM]

Anionen:

[HSO₄]

[pTSA]

[Tf₂N][CF₃SO₃][CF₃CO₂]Abb. 2: Saure ILs¹.

Die Bestimmung der Größenverteilung der synthetisierten Ruthenium-Nanopartikel erfolgte mittels Elektronentransmissionsspektroskopie (TEM). Die Partikeldurchmesser sind in Tabelle 1 angegeben.

Tab. 1: Durchmesser der hergestellten Ruthenium-Nanopartikel.

| | stabilisierende IL | Durchmesser in nm |
|---|--|----------------------|
| 1 | [BSO ₃ BIM][HSO ₄] | 2.1 ± 0.5 |
| 2 | [BSO ₃ BIM][pTSA] | 3.6 ± 1.0 |
| 3 | [BSO ₃ BIM][Tf ₂ N] | 2.6 ± 0.5 |
| 4 | [BSO ₃ BIM][CF ₃ SO ₃] | 2.1 ± 0.5 |
| 5 | [BSO ₃ BIM][CF ₃ CO ₂] | 2.0 ± 0.4 |

Die Aktivität der Katalysatorsysteme wurde anhand der Hydrierung von Acetophenon untersucht (für Details siehe Kurzbericht zur ersten Förderperiode).

Aufgrund der Hydrophilie mancher Anionen der sauren ILs konnten sogar wasserlösliche Ruthenium-Nanopartikel erhalten werden. Dieser Umstand ist gerade im Feld der Biomasseumwandlung eine äußerst zuträgliche Eigenschaft, da die Substrate hydrophil sind und bei Dehydratisierungsreaktionen zwangsläufig Wasser freigesetzt wird.

Da als Ziel die Verwendung von Cellulose als erneuerbarer Rohstoff angestrebt wird, wurde **Cellulose**, ein Glucose-Dimer, als Modellsubstrat eingesetzt um die Aktivität der hergestellten Katalysatorsysteme zu testen (siehe Abbildung 3).

¹ Synthetisiert von B. Sc. Markus Meuresch, RWTH Aachen, 2009.

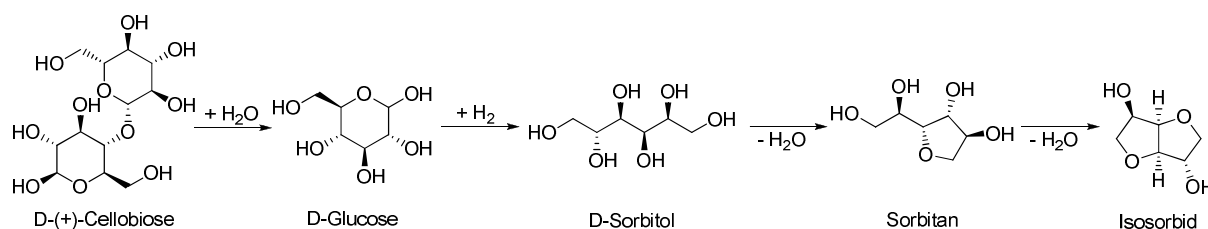


Abb. 3: Umsetzung von Cellobiose.

Die Umsetzung von Cellobiose erfordert ein Katalysatorsystem, welches in der Lage ist, konsekutiv Depolymerisation, Hydrierung und Dehydratisierung zu katalysieren. Ein solches System stellen die bereits vorgestellten Ruthenium-Nanopartikel in sauer funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten dar.

Das durch die Hydrierung von Glucose erhaltene Sorbitol hat Relevanz als Zuckerersatzstoff, Sorbitan-Ester sind wichtige Tenside und Nitrate des Isosorbids werden als Arzneimittel bei Infarkten eingesetzt [4], [5]. Für Ausführungen hinsichtlich des Standes der Technik wird auf den Antrag zur zweiten Förderperiode verwiesen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzung von Cellobiose in Verbindung mit den Ruthenium-Nanopartikeln in $[BSO_3BIM][HSO_4]$ vorgestellt (s. a. Kurzbericht der ersten Förderperiode).

Als sich gezeigt hatte, dass die Nanopartikel die Umsetzung von Cellobiose katalysieren, wurde beschlossen zu untersuchen, ob die Selektivität der Reaktion durch einfache Mittel eingestellt werden kann. Im Zuge dessen erwies sich die Wahl des Reaktionsmediums als probates Mittel (s. Tabelle 2).

Tab. 2: Umsetzung von Cellobiose an Ruthenium-Nanopartikeln stabilisiert in $[BSO_3BIM][HSO_4]$.

| | Lösungsmittel | Umsatz (%) | Selektivitäten (%) | | |
|---|------------------------|------------|--------------------|----------|-----------|
| | | | D-Sorbitol | Sorbitan | Isosorbid |
| 1 | $H_2O / [EMIM][Tf_2N]$ | > 99 | 94 | - | 6 |
| 2 | H_2O^1 | > 99 | 53 | 45 | 2 |
| 3 | $[EMIM][Tf_2N]^1$ | > 99 | 5 | - | 95 |

Bedingungen: 10 mol-% Ru bezogen auf Substrat, 50 bar H_2 , 150 °C, 15 h, Selektivitäten wurden durch HPLC bestimmt. ¹ Zugabe von 10 mol-% $[BSO_3BIM][HSO_4]$ bezogen auf Substrat.

Bei einer zweiphasigen Reaktionsführung in Wasser und $[EMIM][Tf_2N]$, wird Sorbitol mit einer Selektivität von 94 % erhalten (s. Eintrag 1). Bei diesem Reaktionssystem löst sich die Cellobiose in der wässrigen Phase, wohingegen die Nanopartikel hauptsächlich in der IL-Phase dispergiert sind.

Bei ausschließlicher Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium liegen Substrat und Katalysator in der gleichen Phase gelöst vor. Die Produktmischung besteht in diesem Fall aus 53% Sorbitol, 45 % Sorbitan und Spuren von Isosorbid (Eintrag 2).

Erfolgt die Reaktion in reiner $[EMIM][Tf_2N]$, liegt die Cellobiose in suspensierter Form vor. Als Produkt wird Isosorbid mit einer Selektivität von 95 % erhalten (Eintrag 3).

Diese Ergebnisse wurden auch in einer Sonderausgabe der Chemie Ingenieur Technik zum Thema „Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe“ veröffentlicht.²

² S. Winterle, M. A. Liauw, *Chem. Ing Tech.* **2010**, *82*, 1211.

Da sich die IL-stabilisierten Nanopartikel zwar nach der Reaktion durch Filtration verhältnismäßig leicht abtrennen lassen, jedoch die anschließende Rezyklisierung dadurch erschwert ist, wurde, auch im Hinblick auf die Implementierung in einen kontinuierlichen Prozess, die **Immobilisierung des Katalysators** vorgenommen.

Hierzu wurden die Nanopartikel in THF oder Dichlormethan gelöst, anschließend mit Silica 60 (30 wt.-% IL-stabilisierte Nanopartikel bezogen auf Silica) versetzt und für etwa zehn Minuten gerührt. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein gelbes bis braunes Pulver erhalten wurde (s. Abbildung 4). Die Immobilisierung wurde für alle Ruthenium-Nanopartikel-IL-Kombinationen durchgeführt.

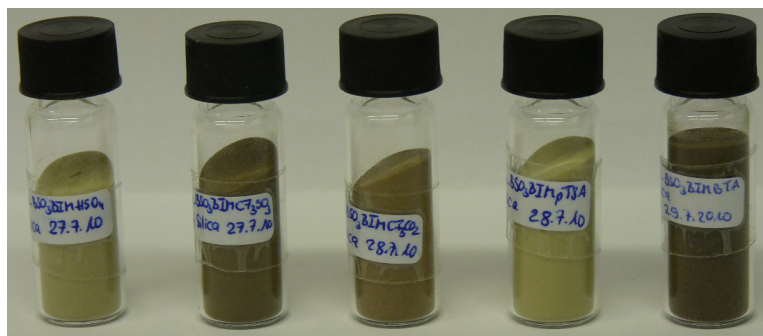


Abb. 4: Auf Silica immobilisierte Ruthenium-Nanopartikel. Stabilisierende ILs von li. n. re.: $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$, $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$, $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{pTSA}]$, $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Anschließend wurden wässrige Suspensionen der Katalysatoren angesetzt um festzustellen, ob die Nanopartikel auf dem Trägermaterial verbleiben oder abgelöst werden (s. Abbildung 5). Da die Immobilisierung über van-der-Waals-Wechselwirkungen erfolgt, spielt hier die Wasserlöslichkeit der IL eine wesentliche Rolle.

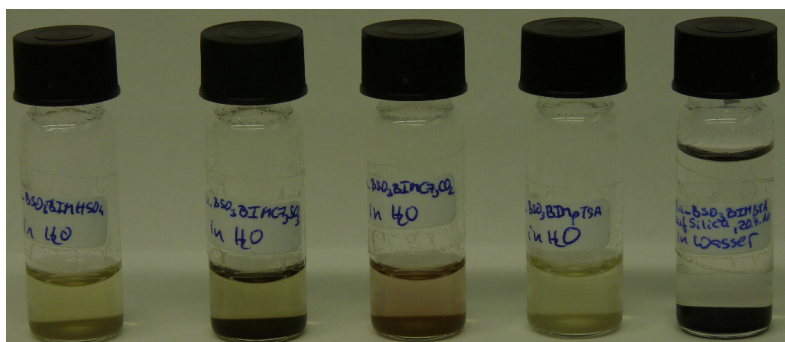


Abb. 5: In Wasser suspendierte immobilisierte Ruthenium-Nanopartikel. Stabilisierende ILs von li. n. re.: $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{HSO}_4]$, $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$, $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{pTSA}]$, $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Anhand der Farbe der wässrigen Phase (s. Abbildung 5) ist erkennbar, dass nur die IL $[\text{BSO}_3\text{BIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ausreichend schlecht wasserlöslich ist, so dass die Nanopartikel auf dem Träger verbleiben und nicht in Lösung gehen.

In Folgenden Versuchen wurden deshalb die durch diese IL stabilisierten Ruthenium-Nanopartikel für die **Umsetzung von Cellobiose** eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde Wasser gewählt, da dieses im Hinblick auf einen möglichst umweltfreundlichen Prozess und eine kontinuierliche Reaktionsführung besser geeignet ist als eine IL oder eine zweiphasige Mischung mit IL, wie sie zuvor auch eingesetzt worden war (s. Tabelle 2).

Generell wurde eine Aktivitätsminderung im Vergleich zu den nicht immobilisierten Nanopartikeln beobachtet, die auf die durch die Trägerung hervorgerufene Massentransportlimitierung zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde konnte die Dehydratisierung des Sorbitols zu Sorbitan bzw. Isosorbid (s. Abbildung 3) unter den gewählten Versuchsbedingungen nur noch mit geringen Selektivitäten, bzw. nicht mehr, beobachtet werden. Allerdings konnte der Katalysator nach der Reaktion durch Sedimentation oder Zentrifugieren leicht abgetrennt und wieder eingesetzt werden.

In Tabelle 3 sind einige wichtige Ergebnisse in der Umsetzung von Cellobiose an Silica-stabilisierten Ruthenium-Nanopartikeln in Kombination mit der IL [BSO₃BIM][Tf₂N] bei verschiedenen Reaktionstemperaturen angegeben.

Tab. 3: Umsetzung von Cellobiose an immobilisierten Ruthenium-Nanopartikeln stabilisiert in [BSO₃BIM][Tf₂N].

| Eintrag | T (°C) | Umsatz (%) | Selektivitäten (%) | | |
|---------|--------|------------|--------------------|------------|----------|
| | | | Glucose | D-Sorbitol | Sorbitan |
| 1 | 70 | 61 | 95 | 5 | 0 |
| 2 | 100 | 99 | 13 | 85 | 1 |
| 3 | 120 | >99 | 0 | 91 | 9 |
| 4 | 150 | >99 | 0 | 89 | 11 |

Bedingungen: 5 mol-% Ru bez. auf Substrat, 2,5 wt.-% Ru bez. auf IL, 30 wt.-% Ru-NP bez. auf Silica, 30 bar H₂, 15 h, in Wasser (1 mL). Selektivitäten wurden durch HPLC bestimmt.

Bei einer Temperatur von 70°C wird ein Umsatz von 61 % erreicht, wobei Glucose das Hauptprodukt der Reaktion ist (Eintrag 1). Durch eine Erhöhung um 30°C kann vollständiger Umsatz erreicht werden. Des Weiteren ist nun Sorbitol, das mit einer Selektivität von 85 % erhalten wird, das Hauptprodukt (Eintrag 2). Wird die Reaktion bei 120°C durchgeführt, wird die entstehende Glucose komplett zum Sorbitol hydriert und auch Sorbitan tritt mit einer Selektivität von 9 % auf. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur um 30°C hat allerdings kaum einen weiteren Einfluss auf die Selektivitäten; hier wird bei vollständigem Umsatz mit einer Selektivität von 89 % Sorbitol, bzw. Sorbitan (11 %) erhalten.

Eine Elementaranalyse ergab, dass der Ruthenium-Gehalt der Lösung nach der Reaktion bei nur 1 ppm lag; was zeigt, dass das Metall in ausreichendem Maße von der IL stabilisiert wird und auf dem Träger verbleibt.

Der Austrag an IL wurde mittels Ionenchromatographie (IC) untersucht. Hier war zu erkennen, dass bei Einsatz von 2 mol-% Ruthenium bezogen auf Cellobiose (100 mg) nach dem ersten Satzversuch ein Verlust von 667 ppm an IL auftrat (30 bar H₂, 100°C, 15 h). In den folgenden drei Rezyklisierungen kam es zu weiteren Verlusten von 105, 21 und 4 ppm. Einhergehend mit dem Verlust an IL wurde eine kontinuierlich abnehmende Aktivität in der Hydrierung festgestellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieser Umstand auf eine teilweise Agglomeration der Nanopartikel zurückgeführt werden kann, die durch den Verlust an stabilisierender IL auftritt. Erste Versuche mit einer Kombination an ionischen Flüssigkeiten, bzw. dem Einsatz eines anderen Trägers, bewirkten zwar einen deutlich reduzierten IL-Verlust, jedoch war die Gesamtaktivität des Katalysators deutlich erniedrigt, weshalb hier noch keine befriedigende Lösung gefunden werden konnte.

Da erkennbar war, dass das Katalysatorsystem dazu in der Lage war Cellobiose zu depolymerisieren und anschließend zu hydrieren, wurde in ersten Versuchen amorphe Cellulose als Substrat getestet. Es konnte Sorbitol mit einer Selektivität von bis zu 97 % erhalten werden; allerdings verläuft die Reaktion so langsam, dass nach 20 Stunden

Reaktionszeit nur Umsätze von etwa 10 % erzielt werden. Eventuelle Massentransportlimitierungen aufgrund von schlechter Durchmischung der Reaktionsmischung konnten dadurch ausgeschlossen werden, dass die Reaktion testweise in einem Reaktor mit mechanischem Rührwerk durchgeführt wurde.

Demnach ist klar, dass das Katalysatorsystem in jetziger Form zu inaktiv für diese Umsetzung ist und angepasst werden muss.

Ergebnisse des geförderten Projektes wurden auf folgenden **Konferenzen** in Form von Posterbeiträgen präsentiert:

| | |
|--------------|---|
| Juni 2011 | 15 th Annual Green Chemistry & Engineering Conference and 5 th International Conference on Green & Sustainable Chemistry, Washington DC, USA. Posterpräsentation mit dem Titel: "Ionic liquid-stabilized nanoparticles for the conversion of cellobiose and 5-(hydroxymethyl)furfural". |
| August 2010 | 3 rd International Conference on Green Chemistry, Ottawa, Kanada. Posterpräsentation mit dem Titel: "Catalytic Conversion of Biomass Derivatives". |
| Februar 2010 | Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe - Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik (DECHEMA), Frankfurt. Posterpräsentation mit dem Titel: „Catalytic Conversion of Cellobiose“. |

Aus dem Projekt ging innerhalb des Förderzeitraumes folgende **Veröffentlichung** hervor:

S. Winterle, M. A. Liauw, *Chem. Ing Tech.* **2010**, 82, 1211.

Wegen weiterer geplanter Veröffentlichungen ist der vorliegende Bericht in dieser Form bitte noch nicht zu veröffentlichen.

Danksagung

Der Max-Buchner-Forschungstiftung sei für das Stipendium gedankt. Großer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Jürgen Klankermayer (RWTH Aachen) für die intensive Begleitung des Projekts, den fruchtbaren Input und die intensiven Diskussionen.

Literaturquellen:

- [1] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 4044.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews* **2007**, 107, 2411.
- [3] M. Schlaf, *Dalton Transactions* **2006**, 4645.
- [4] L. Zarif, J. Greiner, J. G. Riess, *Journal of Fluorine Chemistry* **1989**, 44, 73.
- [5] G. Flèche, M. Huchette, *starch/stärke* **1986**, 38, 26.