

Synergien zwischen Bio- und Ölraffinerien bei der Herstellung von Biomassetreibstoffen

George W. Huber und Avelino Corma*

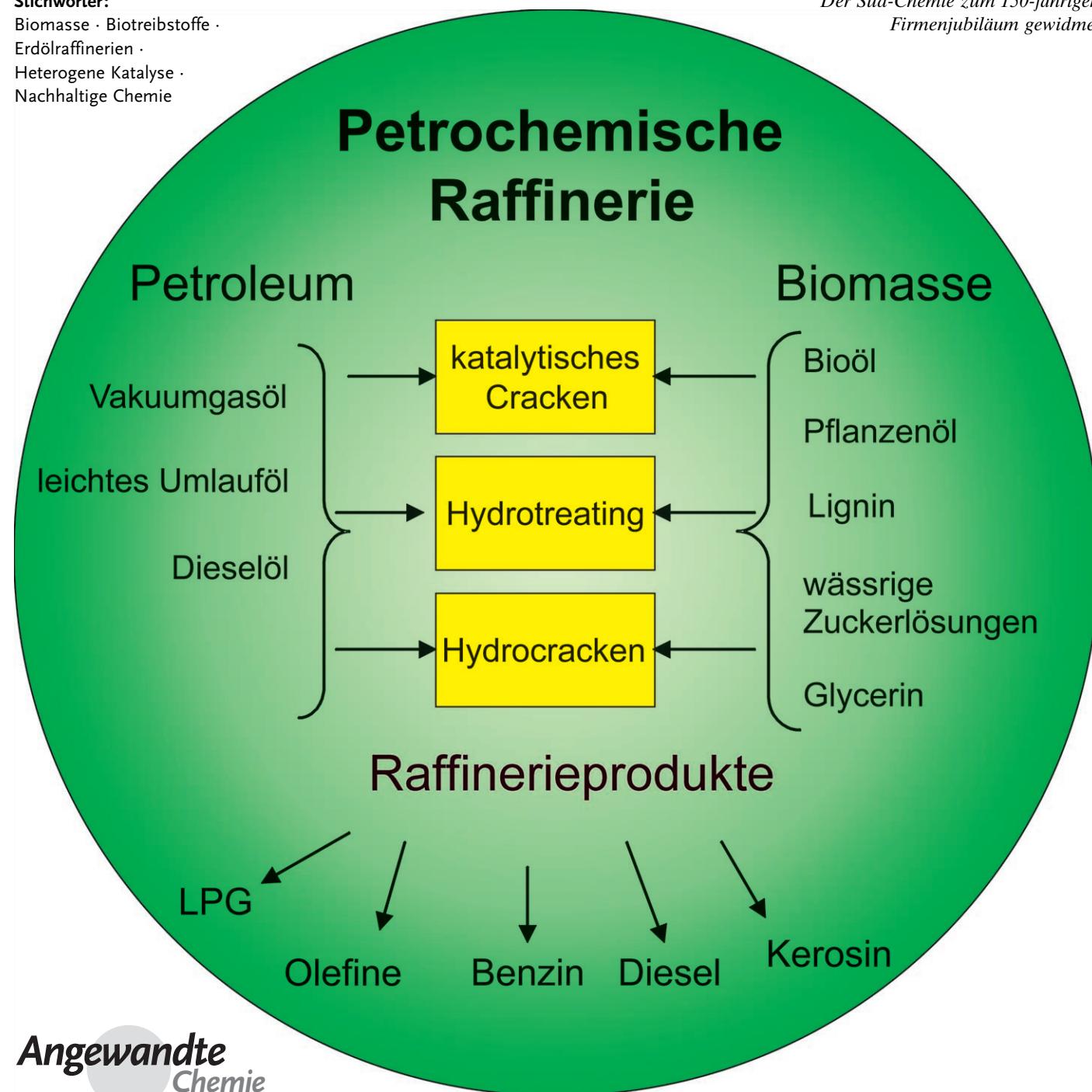
Stichwörter:

Biomasse · Biotreibstoffe ·

Erdölraffinerien ·

Heterogene Katalyse ·

Nachhaltige Chemie

Der Süd-Chemie zum 150-jährigen Firmenjubiläum gewidmet

Kontinuierlich steigende Erdölpreise werden dazu führen, dass Biotreibstoffe für unsere Energieversorgung zunehmend an Bedeutung gewinnen. Hydrotreating und katalytisches Cracken von Biomasse-Einsatzstoffen, die aus Cellulose, Stärke und Zucker oder auch pflanzlichen Ölen erhalten werden, bieten aussichtsreiche Perspektiven für die zukünftige Produktion solcher Biotreibstoffe. Die bereits existierenden Erdölraffinerien eignen sich dabei als Infrastruktur für die Herstellung von Biotreibstoffen, sodass ein schneller Umstieg auf nachhaltigere Energiequellen ohne große Kapitalinvestitionen in neue Reaktoren vollzogen werden kann. Die chemischen Prozesse und Katalysatoren sowie die technischen Herausforderungen bei der Produktion von Biotreibstoffen werden in diesem Aufsatz diskutiert.

1. Einführung

Zurückgehende Erdölreserven bei gleichzeitig steigendem Bedarf in Entwicklungsländern sowie politische und ökologische Bedenken hinsichtlich fossiler Brennstoffe zwingen uns, nach neuen Quellen für flüssige Treibstoffe zu suchen. Die derzeit einzige nachhaltige Quelle von organischen Kohlenstoffverbindungen ist Pflanzenbiomasse, und Biotreibstoffe – das sind Treibstoffe, die aus Pflanzenbiomasse hergestellt werden – sind die einzigen nachhaltigen flüssigen Treibstoffe.^[1-3] Biomasse ist ein billiger, nachwachsender und gut verfügbarer Kohlenstoffträger. Die Kosten der Produktion von Biomasse können regional stark schwanken. Der Europäische Biomasseverband (AEBIOM) berichtete, dass Biomasse in der Europäischen Union zwischen \$11 pro boe (barrel of oil energy equivalent) für feste industrielle Bioeinsatzstoffe und \$39 pro boe für Energiepflanzen wie Raps liegt.^[4] Für die Vereinigten Staaten von Amerika wurden die Kosten für Biomasse auf Cellulosebasis auf \$5–15 pro boe geschätzt.^[1,5] Große Mengen Biomasse sind weltweit verfügbar, und die Europäische Vereinigung der Biomasseindustrie (European Biomass Industry Association; EUBIA) schätzt, dass Europa, Afrika und Lateinamerika $8.9 \times 21.4 \times$ bzw. 19.9×10^{18} J Biomasse pro Jahr produzieren könnten.^[4] Biotreibstoffe setzen wesentlich weniger Treibhausgase frei als fossile Treibstoffe und können sogar Treibhauseffekt-neutral sein, wenn effiziente Methoden zu ihrer Herstellung entwickelt werden.^[5-8]

Eine vielversprechende Option für die Produktion von Biotreibstoffen, die Verwendung aus Biomasse hergestellter Einsatzstoffe in Kraftstoffraffinerien, steht im Mittelpunkt dieses Aufsatzes. Zusätzlich zur Biomasse müssen herkömmliche Einsatzstoffe zugeführt werden, wie in Abbildung 1 gezeigt, und die Ölkonzerne beginnen bereits, diese Möglichkeit zu prüfen. Ein jüngst erschienener Bericht der Universal Oil Products Corporation (UOP) zeigt auf, wie Biotreibstoffe ökonomisch in Kraftstoffraffinerien hergestellt werden können.^[9] Die Neste Oil Corporation baut gerade eine Anlage am Standort Porvoo Kilpilahti in Finnland, in der in einem modifizierten Hydrotreating-Verfahren Dieseltreibstoff aus Pflanzenöl hergestellt werden soll (3500 Barrel pro Tag).^[10] Da die Raffinerien bereits stehen, kann die

Aus dem Inhalt

1. Einführung	7321
2. Biomasse-Einsatzstoffe	7322
3. Katalytisches Cracken von Biomasse-Einsatzstoffen	7324
4. Hydrotreating von Biomasse-Einsatzstoffen	7332
5. Zusammenfassung und Ausblick	7335

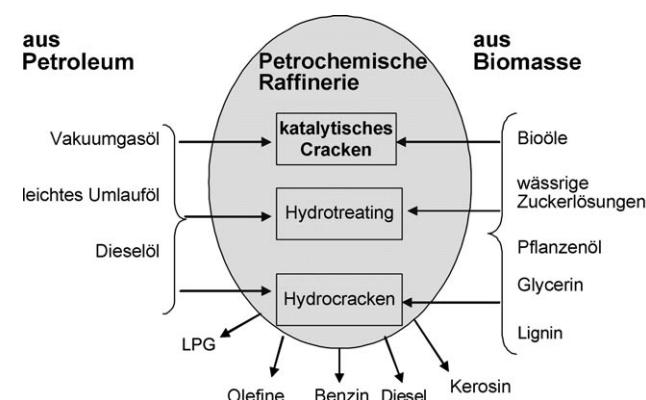


Abbildung 1. Umwandlung von petrochemischen und aus Biomasse erhaltenen Einsatzstoffen in Erdölraffinerien.

existierende Infrastruktur mit einem geringem Kapitaleinsatz an die Biotreibstoffherstellung angepasst werden.^[9] Weiterhin ist in den Raffinerien die Infrastruktur für das Verschneiden von Treibstoffen sowie für deren Test und Verteilung bereits vorhanden. Benzinraffinerien können auf dreierlei Weise genutzt werden, um Einsatzstoffe aus Biomasse zu Treibstoffen und Chemikalien umzusetzen: Durch 1) das FCC-Verfahren (fluid catalytic cracking), 2) Hydrotreating-Hydrocracking und 3) die Verwendung von Synthesegas oder Wasserstoff, die aus Biomasse gewonnen wurden. Beim FCC werden Produkte mit höherem Wasserstoffgehalt bezogen auf den Einsatzstoff erhalten, was durch das Entfernen von Kohlenstoff bedingt wird, der auf dem Katalysator verbleibt

[*] Prof. A. Corma

Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC
Universidad Politécnica de Valencia
Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia (Spanien)
Fax: (+34) 96-387-7809
E-Mail: acorma@itq.upv.es
Prof. G. W. Huber
Chemical Engineering Department
University of Massachusetts-Amherst
Amherst, MA 01003 (USA)

und im Regenerator unter Erzeugung von Prozesswärme verbrannt wird.^[11] Dagegen entstehen beim Hydrotreating-Hydrocracken durch Hydrierung flüssige Treibstoffe mit viel höherem Wasserstoffgehalt als der Einsatzstoff.^[12] Das Hydrotreating dient im Raffinierprozess auch zum Entfernen von Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff aus dem Einsatzstoff. Hier beschreiben wir die Möglichkeiten, Einsatzstoffe aus Biomasse in FCC- und Hydrotreating-Raffinerien umzusetzen. Auf die dritte Option, die Verwendung von Synthesegas, das aus Biomasse erzeugt wird, werden wir nicht eingehen. Bezuglich dieser Wasserstoff- und Synthesegasproduktion aus Biomasse verweisen wir auf eine Reihe früherer Übersichten.^[13–17] Die Europäische Kommission hat für 2010 das Ziel gesetzt, 5,75 % der für den Transport genutzten Brennstoffe mit Biotreibstoffen zu decken. Das Einspeisen aus Biomasse erhaltener Verbindungen in Raffinerien könnte das Ausmaß unserer Abhängigkeit vom Erdöl rasch verringern. Aus Erdöl gewonnene Einsatzstoffe sind chemisch verschieden von den Biomasse-Einsatzstoffen, sodass der Betrieb einer Raffinerie grundlegend umgestellt werden muss. Eine weitere Verbesserung hinsichtlich der Produktion von Biotreibstoffen in Raffinerien könnte folgen, wenn Steuerbefreiungen und Subventionen für alle Biotreibstoffe gelten würden, und nicht nur für Ethanol und Biodiesel. Da der Erdölprix weiter steigt, gehen wir davon aus, dass eine Raffiniertechnologie entwickelt werden wird, die zur Coproduktion von Biotreibstoffen und herkömmlichen Treibstoffen in derselben Raffinerie und sogar in denselben Reaktoren geeignet ist.

Zum Übergang in die „Kohlenhydratwirtschaft“ ist in dreierlei Hinsicht ein Umdenken notwendig: 1) bei der Produktion von Biomasse, 2) bei der Umwandlung von Biomasse in Treibstoffe und 3) bei der Umwandlung der Biotreibstoffe in mechanische Energie.^[15] Derzeit produzieren und raffinieren Petrochemiefirmen Rohöl, sie haben also Expertise hinsichtlich der Herstellung und Anwendung von Treibstoffen. Die Quellen für Biomasse werden dagegen von Agrarfürmen und Regierungsinstitutionen kontrolliert. Wer wird also auf dem Biotreibstoffmarkt den Ton angeben? Werden es die Agrarfürmen sein, die bereits Biomasseprodukte herstellen, aber technisch nicht in der Lage sind, Treibstoffe zu produzieren? Werden es Regierungsinstitutionen sein, in deren Hand sich große Teile des Waldlands befinden? Oder werden es die Ölkonzerne sein, die die technischen Möglichkeiten zur Herstellung flüssiger Treibstoffe, derzeit aber

keinen Zugriff auf Agrarressourcen haben? In einem realistischen Szenario könnten beide Industriezweige kooperieren: die Herstellung von Biomassevorstufen einerseits und die Umwandlung in Biotreibstoffe und deren Veredelung andererseits.

2. Biomasse-Einsatzstoffe

Der erste Schritt bei der Biotreibstoffherstellung ist die Gewinnung eines billigen und gut verfügbaren Einsatzstoffes. Hierfür kommen in Betracht: Abfälle (Agrarabfälle, Pflanzenrückstände, Holzabfälle), Waldprodukte (Holz, Ast- und Sägeabfälle, Bäume, Sträucher), Energiepflanzen (Stärkepflanzen wie Mais, Weizen, Gerste; Zuckerpflanzen, Gräser, pflanzliche Öle, Kohlenwasserstoffpflanzen) oder marine Biomasse (Algen, Wassergräser, Wasserhyazinthen).^[15] Pflanzenzucht, Biotechnologie und Gentechnologie versprechen die Entwicklung effizienter, schnell wachsender Nutzpflanzen, die während des Wachstums geringere Energie- und Düngemitteleinträge benötigen.

Biomasse-Einsatzstoffe stammen aus drei Hauptquellen: Cellulose, Stärke und Zucker (genießbare Biomasse) oder Triglyceride. Die Kosten der Biomasse schwanken regional, sie steigen aber allgemein in folgender Reihe: Cellulose-Biomasse < Stärke-(und Zucker)-Biomasse < Triglycerid-Biomasse. Die Kosten der Umwandlungstechnologien nehmen in folgender Reihe ab: Cellulose-Biomasse > Stärke-(und Zucker)-Biomasse > Triglycerid-Biomasse. Gleichwohl muss bedacht werden, dass die Kosten stark von Angebot und Nachfrage abhängen. Folglich sollten neue Anwendungen für Biomasse-Produkte zu einer Preissteigerung führen. Dies kann für Abfälle und für nicht aus der Nahrungsmittelproduktion stammende Biomasse sehr wichtig sein, wird aber dann zu regionalen Problemen führen, wenn Biomasse aus Nahrungsmitteln gewonnen wird.

2.1. Cellulose-Einsatzstoffe

Lignocellulose- oder Cellulose-Biomasse besteht hauptsächlich aus drei Struktureinheiten: Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Cellulose (ein kristallines Glucosepolymer) und Hemicellulose (ein komplexes amorphes Polymer, dessen



Avelino Corma Canos wurde in Moncófar, Spanien, geboren. Er promovierte 1976 und war anschließend Postdoc am Department of Chemistry der Queen's University (Kanada, 1977–1979). Seit 1990 ist er Direktor des Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) der Universidad Politécnica de Valencia. Zu seinen Forschungsgebieten zählen strukturierte Nanomaterialien und Molekularsiebe als Katalysatoren sowie die Synthese, Charakterisierung und Reaktivitäten bei Säure-Base- und Redoxkatalysen. Er untersucht auch die Umwandlung von Biomasse in Treibstoffe und Chemikalien.



George W. Huber erhielt den B.S. (1999) und den M.S. (2000) an der Brigham-Young-University (Provo, Utah) bei Calvin H. Bartholomew. Er promovierte 2005 an der University of Wisconsin-Madison bei James A. Dumesic über katalytische Verfahren zur Biotreibstoffherstellung in wässrigen Phasen. Anschließend war er als Postdoktorand bei Avelino Corma am Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Zurzeit untersucht er als Assistant Professor für chemische Verfahrenstechnik an der Universität von Massachusetts-Amherst die Herstellung von Biotreibstoffen und heterogenkatalytische Prozesse.

Hauptkomponente eine Xylose-Monomereinheit ist) bilden etwa 60–90 Gew.-% der terrestrischen Biomasse. Lignin, eine poliaromatische Verbindung, ist die andere Hauptkomponente von Cellulose-Biomasse. Cellulose besteht aus einem linearen Polysaccharid mit β -1,4-Verknüpfungen zwischen D-Glucopyranose-Monomeren, und sie ist ein kristallines Material mit einer ausgedehnten, ebenen, helicalen Konformation.^[18] Eine große Herausforderung beim Verarbeiten von Cellulose-Biomasse ist die Umwandlung der festen Substanzen in flüssige oder gasförmige Produkte.^[5, 18–20] Drei Haupttechnologien werden genutzt, um flüssige Produkte aus Cellulose-Biomasse zu erhalten: Hydrolyse (Produktion wässriger Zuckerlösungen), schnelle Pyrolyse (Bioöl-Produktion) und Verflüssigung (Bioöl-Produktion).^[15] Außerdem kann die Vergasung von Biomasse mit anschließenden Standard-Synthesegasreaktionen zur Umwandlung von Biomasse in flüssige Treibstoffe genutzt werden.^[15, 16]

Durch schnelle Pyrolyse oder durch Verflüssigung werden Bioöle erhalten.^[21–24] Diese komplexen Mischungen enthalten bis zu 400 verschiedenen Verbindungen: Säuren (Essigsäure, Propionsäure), Ester (Methylformiat, Butyrolacton, Angelicalacton), Alkohole (Methanol, Ethylenglycol, Ethanol), Ketone (Aceton), Aldehyde (Acetaldehyd, Formaldehyd, Ethanal), verschiedene Oxygenate (Glycolaldehyd, Acetol), Zucker (1,6-Anhydroglucose, Acetyl), Furane (Furfuralalkohol, 5-Hydroxymethylfurfural, Furfural), Phenole (Phenol, Dihydroxybenzole, Methylphenol, Dimethylphenol), Guaiacole (Isoeugenol, Eugenol, 4-Methylguaiacol) und Syringole (2,6-Dimethoxyphenol, Syringaldehyd, Propylsyringol).^[25] Bei der schnellen Pyrolyse sind die Verweilzeiten kurz (unter 2 s) und die Heizgeschwindigkeiten hoch (500 K s^{-1}), wobei moderate bis hohe Temperaturen (maximal 400–700 °C) und niedrige Drücke angewendet werden (1–5 atm). Die Pyrolyse liefert nicht die thermodynamischen Produkte, sondern durch optimierte Verweilzeiten und Temperaturen können die gewünschten Intermediate erhalten werden. Die Verflüssigung läuft bei höheren Drücken (50–200 atm) und niedrigeren Temperaturen (250–325 °C) ab als die Pyrolyse. Öle aus der schnellen Pyrolyse sind im Unterschied zu durch Verflüssigung gewonnenen Ölen wasserlöslich und reagieren sauer, überdies weisen sie höhere Sauerstoffgehalte und geringere Heizwerte auf (Tabelle 1).

Die erforderlichen Investitionen sind für die Pyrolyse niedriger als für die Verflüssigung, und viele Pyrolysetechniken werden schon kommerziell genutzt. Die Mehrkomponentenmischungen werden primär durch Depolymerisation und Fragmentierung der drei Hauptkomponenten von Cellulose-Biomasse erhalten (Cellulose, Hemicellulose und Lignin).^[15, 24] Die größten Hindernisse bei der Verwendung von Bioölen als Treibstoffe sind geringe Flüchtigkeit, hohe Viskosität, Verkokung, Korrosion und ein schlechtes Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen. Diese Probleme lassen sich durch entsprechende Modifizierungen lösen.^[26] Bei Transport und Lagerung von Bio-Rohölen kann es überdies zu einer langsamen Polymerisation und Kondensation kommen. Diese Vorgänge werden durch hohe Temperaturen, Sauerstoff und UV-Licht beschleunigt.

Cellulose-Biomasse kann auch durch saure oder enzymatische Hydrolyse zu Zuckern (für die Ethanolproduktion)

Tabelle 1: Eigenschaften von Bioöl aus schneller Pyrolyse (aus Holzprodukten), leichtem Bioöl (aus Holzprodukten) und Schweröl.^[26, 98]

Eigenschaft	Pyrolyseöl	leichtes Bioöl	Schweröl
Elementarzusammensetzung [Gew.-%]			
Kohlenstoff	54–58	73	85
Wasserstoff	5.5–7.0	8	11
Sauerstoff	35–40	16	1.0
Stickstoff	0–0.2	–	0.3
Asche	0–0.2	–	0.1
Wassergehalt [Gew.-%]			
pH-Wert	2.5	–	–
Spezifisches Gewicht	1.2	1.1	0.94
Höherer Heizwert [MJ kg^{-1}]	16–19	34	40
Viskosität [cP]	40–100 ^[a]	15 000 ^[b]	180 ^[a]
Feststoffe [Gew.-%]	0.2–1	–	1
Destillationsrückstand [Gew.-%]	bis 50	–	1

[a] 50 °C. [b] 61 °C.

und festem Lignin umgesetzt werden.^[8, 18, 27] Die Vorbehandlung der Biomasse steigert dabei die Gesamtausbeute an Zucker entscheidend. Zu diesem Zweck kommen physikalische, chemische und thermische Methoden oder Kombinationen dieser Verfahren in Betracht. Die Vorbehandlung soll die Kristallinität der Cellulose herabsetzen, die Oberfläche der Biomasse vergrößern, die Hemicellulose entfernen und die Ligninversiegelung aufbrechen.^[28]



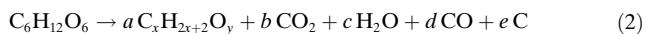
Die Hydrolysereaktion für die Umwandlung von Cellulose in Zucker ist in Gleichung (1) gezeigt.^[18] Dieser Prozess ist für Cellulose wesentlich schwieriger als für Stärke, weil Cellulose kristallin vorliegt. Die maximale Glucoseausbeute, die nach Hydrolyse von Cellulose mit Mineralsäuren erhalten wird, beträgt weniger als 80%,^[29] während die enzymatische Hydrolyse Glucoseausbeuten über 95 % ermöglicht.^[18] Organische Säuren liefern ebenfalls hohe Zuckerausbeuten.^[30] Hydrolysereaktionen wurden für Fermentierungsverfahren bereits optimiert, und es ist möglich, dies auch für andere Verfahren zur Herstellung flüssiger Treibstoffe zu tun.

2.2. Einsatzstoffe auf Stärke- und Zuckerbasis

Modifizierbare Biomasse besteht im Wesentlichen aus Stärken, die üblicherweise pflanzlichen Ursprungs sind. Stärken sind amorphe Glucosepolysaccharide mit α -1,4- und α -1,6-Glycosid-Verknüpfungen.^[31] Anders als Cellulose-Biomasse können Stärken wegen ihrer amorphen Struktur leicht in wasserlösliche Zucker überführt werden. Stärken werden gewöhnlich bei der Herstellung von Ethanol durch Fermentation eingesetzt; beispielsweise wird Ethanol in den Vereinigten Staaten derzeit aus Maismehl gewonnen. Zucker lassen sich aus bestimmten Biomassen wie Zuckerrohr auch direkt extrahieren.

2.3. Umwandlung von Cellulose- und Stärke-Biomassen

Es ist schwieriger, Cellulose-Biomasse in Treibstoffe umzuwandeln, als Biomassen auf Stärkebasis, da Cellulose eine stabile kristalline Struktur hat. Allerdings weisen Stärke und Cellulose eine ähnliche Elementzusammensetzung auf, und beide enthalten große Mengen an Sauerstoff. In Kohlenhydraten, die etwa 75 Gew.-% von Cellulose- und 100 Gew.-% Stärke-Biomassen ausmachen, liegen C- und O-Atome im Verhältnis 1:1 vor. Bioöle enthalten ebenfalls große Mengen oxygenierter Verbindungen, wobei durch schnelle Pyrolyse gewonnene Öle sauerstoffreicher sind als durch Verflüssigung gewonnene Öle.^[15, 24, 32] Die Herausforderung bei der Umwandlung von Biomasse ist das Entfernen von Sauerstoff aus dem hydrophilen Einsatzstoff unter Bildung eines Produkts mit günstigen Verbrennungs- und thermochemischen Eigenschaften. Sauerstoff kann durch katalytisches Cracken und Hydrotreating effizient in Form von CO, CO₂ oder H₂O aus Biomasse-Einsatzstoffen entfernt werden [Gleichung (2)]. Allerdings wird der Sauerstoff häufig nicht ausschließlich auf dem optimalen Reaktionsweg entfernt, sodass unerwünschte Nebenprodukte wie Koks oder Säuren entstehen.



2.4. Einsatzstoffe aus Triglyceriden

Triglyceride, Tierfette und pflanzliche Öle, sind nicht wasserlösliche, hydrophobe Moleküle aus einer Glycerin- und drei Fettsäure-Einheiten. Über 350 ölhaltige Pflanzen sind bekannt; Peterson zufolge sind Sonnenblume, Öldistel, Sojabohne, Baumwollaaten, Raps, Mais und Erdnuss am aussichtsreichsten für die Treibstoffherstellung.^[33] Derzeit werden Pflanzenöle zur Herstellung von Biodiesel durch Umesterung genutzt. Die Sojabohne ist in den Vereinigten Staaten die wichtigste Quelle für Bioöl; sie besteht zu 20 Gew.-% aus Triglyceriden, die aus den Samen extrahiert werden müssen. Alle Öl produzierenden Pflanzen enthalten Kohlenhydrate, Proteine, Fasern und anorganische Bestandteile.^[34]

Alle Triglyceride können in ein Glycerinmolekül und drei Fettsäuremoleküle zerlegt werden. Die Länge der Kohlenstoffkette sowie die Zahl der Doppelbindungen in den Fettsäuren variiert bei Pflanzenölen je nach Herkunft. Einige Triglycerid-Abfälle sind verfügbar, unter anderem gelbes Fett (Restaurantabfall) und Fettfilter-Rückstände (aus Kläranlagen).^[35] Gelbes Fett wird zu Tierfutter und Talg verarbeitet und enthält große Mengen freier Fettsäuren, die zu Korrosionsproblemen in chemischen Reaktoren führen können. Fett aus Fettfiltern kann kostenlos bezogen werden, es ist aber mit Abwasser verunreinigt.^[35] Schätzungen zufolge könnte Biodiesel aus gelbem Fett und Filterfett bis zu 2 % des Dieselsbedarfs der Vereinigten Staaten decken.^[15]

2.5. Umwandlung von Triglyceriden

Triglyceride lassen sich leichter in flüssige Treibstoffe umwandeln als Cellulose-Biomassen, weil sie bereits flüssige

Verbindungen mit hohem Energiegehalt sind und weniger Sauerstoff enthalten. Sie können sogar direkt in Dieselmotoren verbrannt werden, allerdings wirken sich die hohe Viskosität und die geringe Flüchtigkeit nachteilig aus, und es können Probleme durch Kohlenstoffablagerungen (auch in den Einspritzeinheiten), Verstopfung des Ölfängers oder Verdicken des Schmieröls auftreten.^[36, 37] Wegen dieser Schwierigkeiten müssen Pflanzenöle vor der Verwendung in herkömmlichen Dieselmotoren veredelt werden. Zur Umwandlung von Pflanzenölen in Treibstoffe dient am häufigsten die Umesterung von Triglyceriden zu Alkylfettsäureestern (Biodiesel). Pflanzenölabfälle wie Frittierzett können ebenfalls genutzt werden, allerdings muss der Prozess angepasst werden, da diese Einsatzstoffe mit freien Fettsäuren und Wasser verunreinigt sind.

3. Katalytisches Cracken von Biomasse-Einsatzstoffen

3.1. Erdöltechnologie

Das FCC-Verfahren ist der am weitesten verbreitete petrochemische Prozess zur Umwandlung der schweren Rohölfraktionen (Vakuumgasöl, VGO) in Benzin und andere Kohlenwasserstoffe.^[11] Dieser Prozess läuft in zwei Hauptreaktionszonen ab (Abbildung 2). Im ersten Reaktor wird der eingesetzte Kohlenwasserstoff (das VGO) mit einem heißen Partikelkatalysator umgesetzt, wobei die Crackprodukte und der verkohlte Katalysator entstehen. Danach wird der verkohlte Katalysator von den Crackprodukten getrennt, mit Dampf von verbliebenem Öl befreit und anschließend durch Verbrennen der Verkokungen in einem Regenerator bei 650–760°C und 2 bar regeneriert. Der heiße Katalysator wird dann in den Riser-Reaktor befördert, wo er erneut als Crackkatalysator zur Verfügung steht. Wie Abbildung 2 ent-

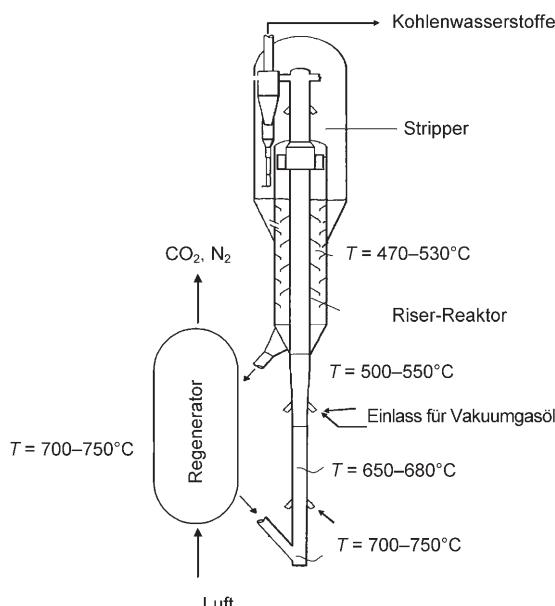


Abbildung 2. Aufbau eines typischen FCC-Reaktors.

nommen werden kann, lassen sich Biomasse-Einsatzstoffe an verschiedenen Stellen des FCC-Reaktors einbringen. Biomasse kann vor dem VGO-Einlass, zusammen mit VGO, nach dem VGO-Einlass, in den Regenerator oder in einen separaten Riser-Reaktor eingeführt werden. Alle diese Zonen weisen verschiedene Temperaturen und katalytische Aktivitäten auf.

Beim FC-Cracken laufen verschiedene Reaktionen ab, z.B. Crackreaktionen (Cracken von Alkanen, Alkenen, Naphtha und Alkylarenen zu leichteren Produkten), Wasserstofftransfer, Isomerisierungen sowie Verkokung.^[38] Crackkatalysatoren sind saure Feststoffe, typischerweise Y-Zeolith, Kaolin und Aluminiumoxid oder Siliciumoxid-Aluminiumoxid. ZSM-5 wird den FCC-Katalysatoren häufig als Additiv zugesetzt. Zeolithe – und allgemeiner feste Säuren – werden am häufigsten als industrielle Katalysatoren für das Raffinieren von Erdöl und auch in der Petrochemie und bei der Herstellung von Fein- und Spezialchemikalien genutzt.^[39–41] Zeolithe sind kristalline mikroporöse Materialien mit definierten Poren, deren Durchmesser im Allgemeinen kleiner als 10 Å ist, obwohl kürzlich Strukturen mit größeren Poren entdeckt wurden.^[42,43] Zeolithe enthalten (saure) aktive Zentren, die im Zeolithgerüst erzeugt werden können. Stärke und Konzentration der aktiven Zentren können für bestimmte Anwendungen gezielt angepasst werden. Zeolithe weisen sehr große Oberflächen und Adsorptionskapazitäten auf. Die Kristallitgröße und das Adsorptionsverhalten können eingestellt werden, sodass stark hydrophobe wie auch stark hydrophile Eigenschaften möglich sind. Zeolithe können auch in Form von Nanokristallen^[44] aus hydrophoben Materialien hergestellt werden.^[45]

3.2. Katalytisches Cracken aus Cellulose erhaltenen Einsatzstoffe

Bioöle und andere aus Cellulose erhaltene Verbindungen werden durch katalytisches Cracken in Produkte mit niedrigerem Sauerstoffgehalt und höherer thermischer Stabilität umgewandelt. Vorteile des katalytischen Crackens sind, dass kein Wasserstoff benötigt wird, das Arbeiten unter Normaldruck keine zusätzlichen operativen Kosten bedingt und die Temperaturen denen der Bioölproduktion ähnlich sind. Daher ist das Verfahren technisch und wirtschaftlich günstiger als das Hydrotreating.^[46] Allerdings können schlechte Kohlenwasserstoffausbeuten sowie hohe Koksanteile bei der FCC mit Biomasse-Einsatzstoffen auftreten, was sich durch Anpassung der Reaktionsbedingungen und mit geeigneten Katalysatoren aber verbessern lässt. Als Produkte des katalytischen Crackens von Biomasse-Einsatzstoffen entstehen (aromatische und aliphatische) Kohlenwasserstoffe, wasserlösliche organische Verbindungen, Wasser, öllösliche organische Verbindungen, Gase (CO₂, CO, leichte Alkane) und Verkokungsprodukte.

3.2.1. Chemische Reaktionen beim katalytischen Cracken von Cellulose-Einsatzstoffen

Chen et al. untersuchten die Umwandlung von Kohlenhydraten an ZSM-5-Katalysatoren in einem Festbettreaktor

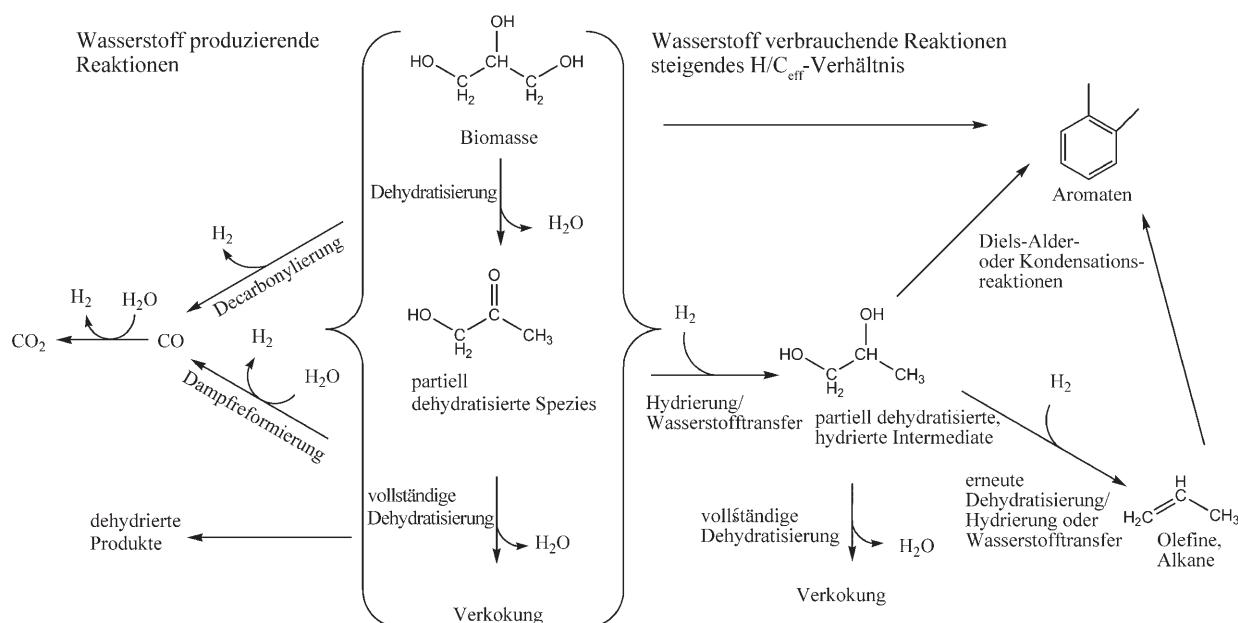
und wiesen Koks, CO, Kohlenwasserstoffe und CO₂ als Hauptprodukte nach.^[47] Sie berichteten, dass die größten Herausforderungen bei der Umwandlung von Biomasse das Entfernen von Sauerstoff aus der Biomasse und die Erhöhung des Wasserstoffgehaltes im Kohlenwasserstoffprodukt sind. Sie definierten das effektive H/C-Verhältnis [H/C_{eff}, Gl. (3)], um die chemischen Reaktionen beim katalytischen Cracken zur Umwandlung von Biomasse-Oxygenaten zu beschreiben.

$$\text{H/C}_{\text{eff}} = \frac{\text{H} - 2\text{O} - 3\text{N} - 2\text{S}}{\text{C}} \quad (3)$$

In Gleichung (3) stehen H, C, O, N und S für die Stoffmengen (in Mol) an Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff bzw. Schwefel, die im Einsatzstoff vorliegen. Für Glucose, Sorbit und Glycerin (sämtlich aus Biomasse erhalten) betragen die H/C_{eff}-Verhältnisse 0, 1/3 bzw. 2/3. Das H/C_{eff}-Verhältnis von Erdöl-Einsatzstoffen liegt zwischen etwas über 2 (bei flüssigen Alkanen) und 1 (bei Benzol). Wegen des hohen Sauerstoffgehalts ist Biomasse daher im Vergleich zu Erdöl wasserstoffarm. Wasserstoff kann aber beim katalytischen Cracken von Mischungen von Erdöl- auf Biomasse-Einsatzstoffe übertragen werden.^[9,48]

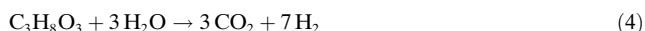
Wir haben postuliert, dass die Umwandlung von Oxygenaten aus Biomasse-Einsatzstoffen beim FCC-Prozess im Wesentlichen durch fünf Arten von Reaktionen erfolgt (Schema 1):^[48] 1) Dehydratisierungen, 2) Cracken von großen oxygenierten Molekülen zu kleineren Molekülen, 3) Wasserstoff erzeugende Reaktionen, 4) Wasserstoff verbrauchende Reaktionen und 5) Bildung größerer Moleküle durch C-C-Verknüpfungen (Aldol-Kondensationen oder Diels-Alder-Reaktionen). Beim FCC-Prozess kann Wasserstoff durch Dampfreformierung, Dehydrierung der Kohlenhydrate oder Kohlenwasserstoffe, durch die CO-Konvertierung (water-gas shift, WGS) oder durch Decarbonylierungen der partiell dehydratisierten Biomasse entstehen. Diese Reaktionen liefern CO, CO₂ und graphitischer Kohlenstoff sowie Wasserstoff. Der Wasserstoff kann das H/C_{eff}-Verhältnis der Produkte erhöhen, wie in Abbildung 2 gezeigt ist, und auf diese Weise die Synthese von Olefinen und Alkanen ermöglichen. Dabei kann der Wasserstoff entweder direkt von Kohlenwasserstoff auf Kohlenhydratketten übertragen werden oder durch Dehydrierungs-Hydrierungs-Sequenzen. Wasserstofftransferreaktionen treten an sauren Zentren auf, während Dehydrierungen-Hydrierungen stark von Metallzentren beschleunigt werden. Bei diesem Prozess entstehen auch Aromaten, möglicherweise durch Diels-Alder-Reaktionen von partiell dehydrierten/hydrierten Spezies. Um selektiv Olefine und Aromaten herzustellen, müssen die Dehydratisierungen, die Wasserstoff produzierenden Reaktionen und die Wasserstofftransferreaktionen mit dem richtigen Katalysator unter geeigneten Reaktionsbedingungen ausbalanciert werden.

Der Reaktionsweg, der die maximale Menge an Olefinen und Aromaten aus Biomasse liefert, benötigt auch die größte Wasserstoffmenge. Wie viel Wasserstoff erhalten wird, hängt davon ab, zu welchem Produkt der Kohlenstoff umgesetzt wird: Die maximale H₂-Menge steigt in der Reihe C < CO < CO₂. Wird beispielsweise Glycerin eingesetzt, so nimmt die pro Mol Kohlenstoff im Einsatzmaterial produzierte H₂-



Schema 1. Reaktionswege beim katalytischen Cracken aus Biomasse erhaltenen Oxygenaten.

Menge von 7/3 über 4/3 zu 1 ab, wenn CO_2 , CO bzw. C als Produkte entstehen [Gleichungen (4), (5) und (6)].



Decarbonylierungen und Decarboxylierungen sind weitere Reaktionen, die Produkte mit einem höheren $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$ -Verhältnis liefern: Aldehyde reagieren unter Abgabe von CO zu einem decarbonylierten Produkt, das ein höheres $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$ -Verhältnis aufweist. Säuren können CO_2 freisetzen, wobei das decarboxyierte Produkt ein höheres $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$ -Verhältnis hat. Diese Umwandlungen sind als interne Wasserstoffübertragungen anzusehen, bei denen Wasserstoff gleichsam produziert und verbraucht wird. Decarbonylierungen und Carboxylierungen treten an Zeolith-Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen auf.^[49] Zeolithe können auch Ketone decarbonylieren, z.B. in der Decarbonylierung-Kondensation von Aceton unter Bildung von CO und Isobuten.^[50,51] Diese Reaktion eröffnet einen weiteren Weg zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit längeren Kohlenstoffketten als der Einsatzstoff, und ähnelt darin der Dimerisierung beim Cracken von Paraffinen.

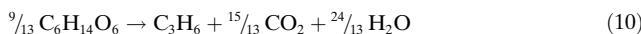
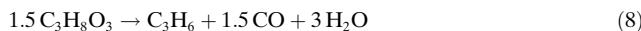
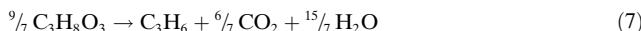
Hydrierungen, Wasserstofftransfer und Decarbonylierungen sind die Schüsselreaktionen, mit denen das $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$ -Verhältnis der Produkte erhöht werden kann. Wasserstoffübertragungen treten beim FC-Cracken von Erdöl-Einsatzstoffen auf.^[52] Typischerweise läuft die Reaktion unter Beteiligung eines Wasserstoffdonors (z.B. Naphthen) und eines Wasserstoffakzeptors (z.B. ein Olefin) ab.^[11] Die Naphthen-Konzentration ist gering, wenn nur Biomasse-Einsatzstoffe in die FCC-Einheit eingebracht werden, sodass eine zusätzliche

Wasserstoffquelle benötigt wird, wenn Produkte mit erhöhtem $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$ -Verhältnis hergestellt werden sollen. Der Wasserstofftransfer könnte über Verkokungsprodukte auf andere dehydratisierte Spezies erfolgen, wobei der Koks eine graphitartige dehydratierte Spezies bildet. Verbindungen mit geringen $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$ -Verhältnissen (z.B. Kohlenhydrate mit $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}} = 0$) werden keinen Wasserstoff produzieren, wenn sie zu Koks reagieren, deshalb müssen andere Wasserstofftransferreaktionen auftreten, da beim katalytischen Cracken von Zuckern Olefine und Aromaten entstehen. Wasserstoff kann auch aus wasserstofffreien Erdöl-Einsatzstoffen auf wasserstoffarme Biomasse-Einsatzstoffe übertragen werden.^[48]

Hydrierungen treten gewöhnlich an Metallocerflächen auf, an denen H_2 gespalten und dann umgesetzt wird. Metall- oder Metalloxid-Verunreinigungen auf der Zeolithoberfläche können die Dissoziation von H_2 bedingen, sodass anschließend Hydrierungen möglich sind. Alkene, Aromaten, Aldehyde und Ketone wurden auch mit sauren Katalysatoren erhalten.^[53–55] Der Schlüsselschritt bei diesem Mechanismus ist die Reaktion eines Carbeniumions mit molekularem Wasserstoff. Unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen ließ sich H_2 in der Gasphase nachweisen. Wir konnten zeigen, dass das H_2/CO -Verhältnis beim katalytischen Cracken von Glycerin niedrig ist, was darauf hindeutet, dass der größte Teil des produzierten Wasserstoffs verbraucht wird.^[48]

Die höchste theoretisch mögliche Ausbeute an Propen durch FC-Cracken von Glycerin liegt Gleichung (7) zufolge bei 77% bezogen auf Kohlenstoff. Bei dieser Reaktion wird der Sauerstoff in Form von CO_2 und H_2O entfernt. Wenn Sauerstoff aus Glycerin in Form von CO und H_2O entfernt wird [Gl. (8)], beträgt die maximale theoretische Ausbeute 66%. Wird Sauerstoff lediglich in Form von Wasser durch Dehydratisieren entfernt [Gl. (9)], so liegt die maximale theoretische Ausbeute von Kohlenstoff in Propen lediglich bei 33%. Demnach sollte zur Maximierung der Propenaus-

beute der Sauerstoff in Form von CO_2 und H_2O entfernt und der Verkokungsgrad minimiert werden. Eine ähnliche Analyse kann für Aromaten, Olefine oder andere Alkane durchgeführt werden. Die maximale theoretische Ausbeute sinkt mit abnehmendem $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$ -Verhältnis im Einsatzstoff, auch wenn Olefine oder Aromaten gewünscht werden. Beispielsweise liegt die maximale theoretische Propenausbeute aus Sorbit Gleichung (10) zufolge bei 72 %, unter dem Wert für Glycerin als Einsatzstoff.



Wir untersuchten das katalytische Cracken von wässrigen Sorbit- und Glycerinlösungen in einem Mikroaktivitätstest-(MAT)-Reaktor.^[48] Zu den Produkten dieser Reaktionen zählen Olefine (Ethen, Propen, Butene), Aromaten, leichte Paraffine (Methan, Ethan, Propan), CO, CO_2 , H_2 und Koks. Der Hauptunterschied zwischen den Katalysatoren ist, dass ZSM-5 weniger Verkokungsprodukte (unter 20 % molare Ausbeute an Kohlenstoff) und mehr Aromaten und Olefine liefert als beispielsweise ein neuer kommerzieller FCC-Katalysator, der Y-Zeolith in einer Siliciumoxid-Aluminium-oxid-Matrix enthält, ein kommerzieller Gleichgewichts-FCC-Katalysator mit V- und Ni-Spuren (ECat), Al_2O_3 und ein Y-Zeolith (30–50 % Verkokungsprodukte und geringere Anteile an Aromaten und Olefinen). Die maximalen molaren Kohlenstoffausbeuten an Oleinen und Aromaten gegenüber Verkokungsprodukten bei 500 °C für ZSM-5 und ECat sind in Abbildung 3 gezeigt. Die maximale theoretische molare Kohlenstoffausbeute für Propen [77 % bei 100 % Umsatz oder 62 % bei 80 % Umsatz sind in Gleichung (9) definiert] wird von keinem der beiden Katalysatoren erreicht. Der Abbildung 3 zufolge weisen die ECat-Katalysatoren einen 20 %-Anteil an Oleinen und Aromaten sowie 26 % Ausbeute an Verkokungsprodukten auf, wenn der Gesamtumsatz 80 % beträgt. Dies ähnelt der Gleichung (10) bei 80 % Umsatz. ZSM-5 liefert weniger Verkokungsprodukte und höhere Ausbeuten an Oleinen und Aromaten, sodass bei 80 % Umsatz eine Ausbeute um 45 % erreicht wird. Dies liegt aber immer noch unter der Ausbeute an Oleinen und Aromaten für ZSM-5 gemäß Gleichung (10), wonach die maximale theoretische Ausbeute bei 80 % Umsatz 53 % betragen würde.

Keiner dieser Katalysatoren kommt der maximalen theoretischen Ausbeute nahe, sodass noch Raum für Verbesserungen bleibt. Die Experimente deuten auch an, dass die Umwandlung von Glycerin an Zeolithen ein formselektiver Prozess ist und die Reaktionsprodukte sich in Abhängigkeit von der Katalysatorstruktur ändern. Künftige Katalysatoren und Reaktoren sollten so ausgelegt werden, dass 1) die Bildung von Verkokungsprodukten minimiert, 2) die Geschwindigkeit des Wasserstofftransfers erhöht, 3) die CO-Produktion maximiert und 4) die CO_2 -Produktion durch verstärkte CO-Konvertierung erhöht wird.

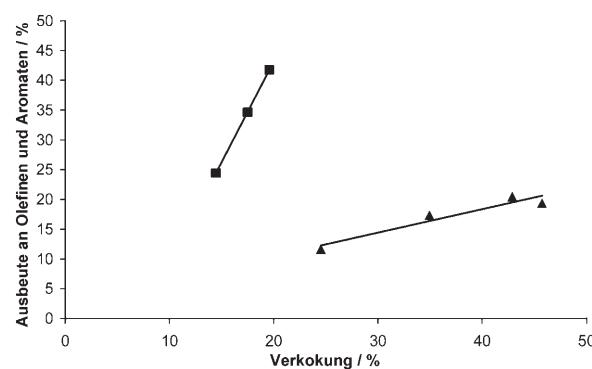
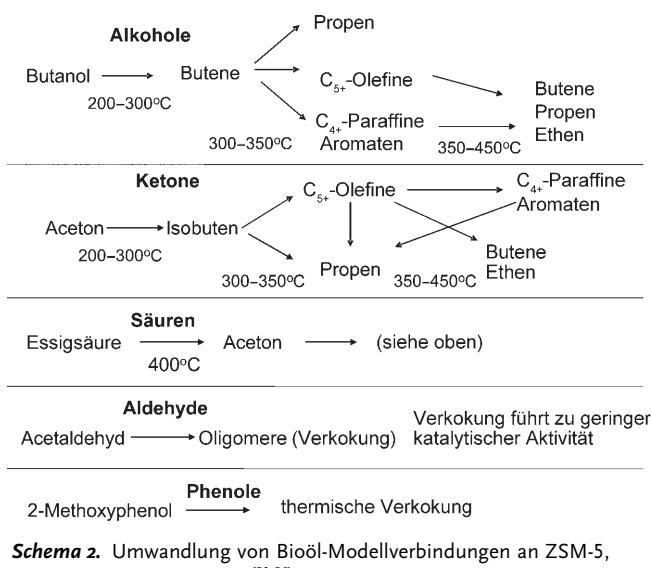


Abbildung 3. Ausbeute an Oleinen und Aromaten bei verschiedenen Ausbeuten an Verkokungsprodukten (oben) sowie Gesamtumsätzen (Gas plus Gase plus Aromaten; unten) beim katalytischen Cracken von Glycerin-Wasser-Mischungen (50 Gew.-%) im MAT-Reaktor an ZSM-5 (■) und an einem Gleichgewichts-FCC-Katalysator (ECat, ▲).

3.2.2. Katalytisches Cracken von Bioölen

Die Reaktionswege bei der Umsetzung an ZSM-5-Katalysatoren wurden für einige Verbindungen von Gayubo und Mitarbeitern untersucht (Schema 2).^[50,56,57] Die ausgewählten Einsatzstoffe weisen zwar höhere $\text{H}/\text{C}_{\text{eff}}$ -Verhältnisse auf als die meisten Komponenten in Bioölen, sie können aber als



Schema 2. Umwandlung von Bioöl-Modellverbindungen an ZSM-5, adaptiert von Gayubo et al.^[50,56]

Intermediate bei der Umwandlung von Biomasse-Einsatzstoffen in Olefine und Aromaten auftreten. Alkohole lassen sich bei 200°C zu Olefinen und bei 250°C zu höheren Olefinen umsetzen, wobei bei ca. 350°C Paraffine und kleine Mengen Aromaten erhalten werden.^[50,56,57] Phenol weist an ZSM-5 eine geringe Reaktivität auf und liefert nur kleine Mengen an Propen und Butanen. 2-Methoxyphenol und Acetaldehyd zersetzen sich ebenfalls vorwiegend thermisch zu Verkokungsprodukten.^[56] Aceton, das weniger reaktiv als Alkohole ist, wird zunächst dehydratisiert, disproportioniert dann bei 250°C unter Bildung von Isobuten und wandelt sich oberhalb 350°C in C₅₊-Olefine um. Diese werden schließlich zu C₅₊-Paraffinen, Aromaten und leichten Alkenen umgesetzt. Aus Essigsäure entsteht in einer komplexen Reaktion Aceton, das die genannten Produkte ergibt. Produkte, die durch Zeolithkatalyse aus Essigsäure und Aceton gewonnen wurden, enthielten beträchtlich mehr Verkokungsprodukte als solche aus Alkoholen. Demnach haben die einzelnen Bestandteile von Bioölen drastisch verschiedene Reaktivitäten und Koksbildungsgeschwindigkeiten.

Gayubo et al. empfahlen, dass diejenigen Fraktionen, die zur thermischen Verkokung führen (wie Aldehyde, Oxyphenoole und Furfurale), vor der Umsetzung an Zeolithen aus dem Bioöl entfernt werden sollten. Bioöle können mit Wasser extrahiert werden, wobei eine Ölphase (die im Wesentlichen die aus dem Lignin stammenden Komponenten enthält) und eine wässrige Phase mit organischen Verbindungen erhalten werden (Abbildung 4).^[26] Die Patentliteratur führt Flüssig-

Tabelle 2: Vergleich von Zeolithkatalysatoren zur Veredelung von aus Holz durch schnellen Pyrolyse erhaltenem Bioöl bei 370°C.^[60–62]

	HZSM-5	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (Verhältnis 0.14)	SAPO-5
Katalysatoreigenschaften			
Porengröße [nm]	0.54	3.15	0.80
BET-Oberfläche [m ² g ⁻¹]	329	321	330
Saure Oberfläche [cm ² g ⁻¹] ^[a]	224.9	–	125.5
Produktausbeuten [Gew.-% des Einsatzstoffes]			
flüssige organische Produkte	33.6	24.9	22.2
Gas	–	6.1	10.3
Koks + Kohle ^[b]	20.5–30.2	40	30.0
Teer ^[c]	0–4.1	–	9.5
wässrige Fraktion	–	25.0	24.2
Flüssige organische Produkte [Gew.-%]			
Kohlenwasserstoffe gesamt	86.7	45.6	51.0
Aromaten	85.9 ^[d]	2.1	27.5
Aliphaten	18.6	43.5	23.5

[a] Die saure Oberfläche wird durch thermische Desorption von Ammoniak bestimmt; sie umfasst Brönsted- und Lewis-saure Flächen.

[b] Verkokung bezeichnet organische Verbindungen, die nur durch Kalzinieren vom Katalysator entfernt werden konnten. Kohle ist definiert als organische Verbindungen, die im Reaktor durch thermische Zersetzung abgelagert wurden, nicht aber auf dem Katalysator. [c] Teer ist auf dem Katalysator abgelagertes Schweröl, das nur durch Waschen mit Hexan/Aceton entfernt werden konnte. [d] Toluole und Xyrole sind die häufigsten an HZSM-5 gebildeten Aromaten, wohingegen Benzol an SAPO- und MGAPO-Katalysatoren am häufigsten gebildet wird.

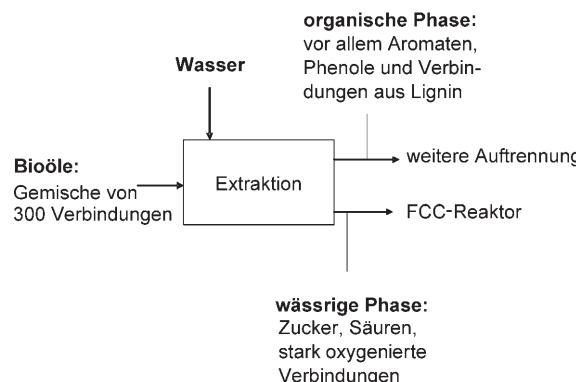


Abbildung 4. Auf trennung und Umwandlung von Bioölen.

flüssig-Extraktion von Bioölen zum selektiven Entfernen von Phenolen auf, die anschließend zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harze verwendet werden können.^[58,59] Die verschiedenen Fraktionen könnten durch katalytisches Cracken oder Hydrotreating weiterverarbeitet oder in Chemikalien umgewandelt werden.

Die Umwandlung von Bioöl, das aus Holz durch schnelle Pyrolyse gewonnen wurde, wurde in einem Flussreaktor bei 290–410°C und Verweilzeiten von 30 min in Gegenwart saurer Katalysatoren wie ZSM-5, H-Y-Zeolith, H-Mordenit, Silicalit und Siliciumoxid-Aluminiumoxid untersucht (Tabelle 2).^[60–63] Die Zeolithkatalysatoren ergaben höhere Kohlenwasserstoffausbeuten als die Siliciumoxid-Aluminiumoxid- und die Silicalit-Katalysatoren. ZSM-5 lieferte die größte

Menge an flüssigen organischen Produkten (34 Gew.-% des Einsatzstoffes).^[61] Die produzierten organischen Verbindungen waren bei ZSM-5 im Wesentlichen Aromaten und bei SiO₂-Al₂O₃ Aliphaten. Zwischen 30 und 40 Gew.-% des Bioöls lagerte sich als Verkokungsprodukt auf dem Katalysator oder als Kohlenstoff im Reaktor ab. Zu den gasförmigen Produkten zählen CO₂, CO, leichte Alkane und leichte Olefine. Große Mengen Verkokungsprodukte (zwischen 6 und 29 Gew.-% bezogen auf den Einsatzstoff), Kohle (zwischen 12 und 37 Gew.-%) und Teer (zwischen 12 und 37 Gew.-%) bildeten sich während der Umsetzung am Zeolith. Weil Bioöle thermisch instabil sind, finden während der Reaktion am Zeolith Crackreaktionen statt. Bakhshi und Mitarbeiter entwickelten daher einen Zwei-Reaktor-Prozess, bei dem im ersten, leeren Reaktor nur thermische Reaktionen ablaufen, und der zweite Reaktor, in dem sich der Katalysator befindet, den katalytischen Reaktionen vorbehalten ist.^[63] Der Vorteil des Zwei-Reaktor-Systems besteht in der längeren Katalysatorlebensdauer, da sich auf dem Katalysator weniger Koks ablagert.

3.2.3. Katalytisches Cracken von Lignin

Wegen seiner geringen Reaktivität ist es eine besondere Herausforderung, Lignin umzuwandeln, das aus polyaromatischen oxygenierten Verbindungen besteht. Phenole, die dem Lignin strukturell ähnlich sind, führen an ZSM-5-Katalysatoren zu großen Mengen an Verkokungsprodukten. Thring et al. untersuchten die Umwandlung von Alcell-Lignin

an ZSM-5-Katalysatoren bei 500–650 °C in einem Festbettreaktor (Tabelle 3).^[64] Die größte Ausbeute an flüssigen Produkten betrug 43 Gew.-%, und die Ausbeute an Verkokungsprodukten und Kohle lag bei 15–50 Gew.-%. Mit zu-

Tabelle 3: Umsetzungen von Lignin an ZSM-5-Katalysatoren bei WHSV = 5 h⁻¹.^[64]

Temperatur [°C]	500	550	600	650
Produktausbeuten [%]				
Gas	11	19	54	68
Flüssigkeit	39	43	30	11
Kohle + Koks	50	38	16	21
Flüssige Hauptprodukte [Gew.-%]				
Benzol	8.6	9.4	13.6	14.4
Toluol	33.1	36.7	42.4	43.7
Xylol	31.5	33.0	22.7	21.0
Ethylbenzol	3.0	2.1	1.9	1.3
Propylbenzol	4.2	2.5	1.3	1.0
C ₉₊ -Aromaten	9.0	5.1	6.0	3.0
Gaszusammensetzung [Gew.-%]				
Methan	8.7	5.3	4.4	13.9
Ethen	6.6	19.5	16.2	24.3
Ethan	4.5	2.6	2.8	2.9
Propen	8.2	21.1	11.4	13.4
Propan	34.6	13.7	6.6	2.6
C ₄	18.5	13.2	4.4	3.0
C ₅₊	4.8	2.4	1.0	3.9
CO	3.1	9.4	23.5	6.6
CO ₂	10.9	12.4	29.7	19.6
H ₂	0.2	0.3	0.1	0.1

nehmender Temperatur steigen auch die Ausbeuten an gasförmigen Produkten, während die Ausbeuten an Kohle und Verkokungsprodukten abnahmen, ebenso wie die Ausbeute an flüssigen Produkten. Die vorwiegenden Flüssigkomponenten waren Toluol, Benzol und Xylol, die an sauren Katalysatoren disproportionieren und isomerisieren können. Tests in kleinen FCC-Pilotanlagen wurden mit Ligninfraktionen von Pyrolyseöl durchgeführt, sowie mit Pyrolyseöl, VGO und Gemischen (Tabelle 4).^[9] Das Pyrolyseöl wurde nach Wasserzugabe in eine Ligninfraktion und eine wässrige Phase getrennt. Wie in Tabelle 4 gezeigt ist, kann das Lignin im Pyrolyseöl zu Benzin, Olefinen und leichtem Umlauföl (light cycle oil, LCO) umgesetzt werden.

3.2.4. Katalytisches Cracken von Gemischen aus Biomasse- und Erdöl-Einsatzstoffen

Wir haben Mischungen aus VGO und Glycerin (50 Gew.-% in Wasser) sowie reines VGO in einem MAT-Reaktor mit einem frischen FCC-Katalysator bei 500 °C umgesetzt (Abbildung 5), um den Zusatz von Biomasse- zu Erdöl-Einsatzstoffen zu simulieren.^[48] Die Experimente mit VGO/Glycerinlösung-Mischungen (9:1 und 2:1 volumetrisch, entsprechend molaren Kohlenstoffverhältnissen für VGO/Glycerin von 31:1 bzw. 7:1) belegen, dass die Wasserstoffübertragung vom VGO auf die Biomasse in derartigen Mischungen erleichtert ist. Diese Ergebnisse sind mit denen von Marinan-

Tabelle 4: Ausbeuten [Gew.-%] beim FC-Cracken von VGO, Mischungen aus Pyrolyseöl und VGO, Mischungen der Ligninfraktion des Pyrolyseöls und VGO und der Ligninfraktion des Pyrolyseöls.^[9]

Produkt	VGO	VGO mit 20 Gew.-% Pyrolyseöl	VGO mit 20 Gew.-% der Ligninfraktion	Ligninfraktion
Ethen	2.0	3.3	3.6	3.8
Propan	1.2	2.1	2.4	0.7
Propen	5.9	6.1	6.3	2.6
Butane	11.1	13.5	14.3	2.7
Benzin	42.7	40.6	41.3	28.8
LCO ^[a]	14.8	9.1	9.7	15.6
CSO ^[b]	18.5	4.8	4.7	6.2
Koks	3.8	7.1	9.2	16.1
Wasser + CO ₂	0.0	13.5	8.5	23.5

[a] Leichtes Umlauföl. [b] Gereinigtes Schlammöl.

geli et al. in Einklang, die ebenfalls zeigten, dass VGO als Wasserstoffdonor fungieren kann.^[9] Als gestrichelte Linien in Abbildung 5 sind die molaren Kohlenstoffausbeuten der Produkte aufgeführt, die erhalten werden, wenn Glycerin und VGO-Moleküle nicht miteinander reagieren würden oder die Mischungseffekte rein additiv wären (Additiv-Effekt, berechnet durch Addieren der Ausbeuten für Glycerinlösungen und VGO unter Berücksichtigung der Massenverhältnisse beider Einsatzstoffe und Normalisierung auf 100%). Im Vergleich zum VGO führt das Glycerin-Cracken zu signifikanten Mengen an CO und CO₂, einer ähnlichen Wasserstoffausbeute, mehr Methan und Ethen aber weniger Ethan, mehr Propen aber weniger Propan und wesentlich weniger Butenen und Butan. Die Olefin/Paraffin-Verhältnisse sind beim Glycerin-Cracken viel höher. Wichtig ist, dass beim Mischen von Glycerin und VGO die Ausbeuten an Ethen und Propen stärker erhöht werden, als mit einem Additiv-Effekt erklärt werden könnte. Die Gasausbeuten für Glycerin/VGO-Mischungen sind höher als nach einem Additiv-Effekt zu erwarten wäre, was darauf hinweist, dass auch synergistische Effekte eine Rolle spielen. Allerdings war die Ausbeute an Verkokungsprodukten den Ausbeuten ähnlich, die beim Vorliegen eines Additiv-Effekts zu erwarten sind. Diese Experimente wurden an Standard-FCC-Katalysatoren ausgeführt, die nur geringe Olefinmengen erzeugen. Eine Verbesserungsmöglichkeit für die Olefin- und Arenausbeuten bei der Kombination von Glycerin- und Erdöl-Einsatzstoffen in einem FCC-Reaktor wäre die Zugabe von ZSM-5 zum FCC-Katalysator, da ZSM-5 mehr Olefine und weniger Verkokungsprodukte erzeugt als der FCC1-Katalysator.

3.3. Katalytisches Cracken von Triglyceriden

Das katalytische Cracken und die Pyrolyse von Pflanzenölen können zur Herstellung flüssiger Brennstoffe genutzt werden, die lineare und cyclische Paraffine, Olefine, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren enthalten. Da Pflanzenöle thermisch instabil sind, können beim schnellen Erhitzen unter Luftausschluss unkatalysierte Reaktionen auftreten. Beim katalytischen Cracken von Pflanzenölen durch Pyrolyse kann

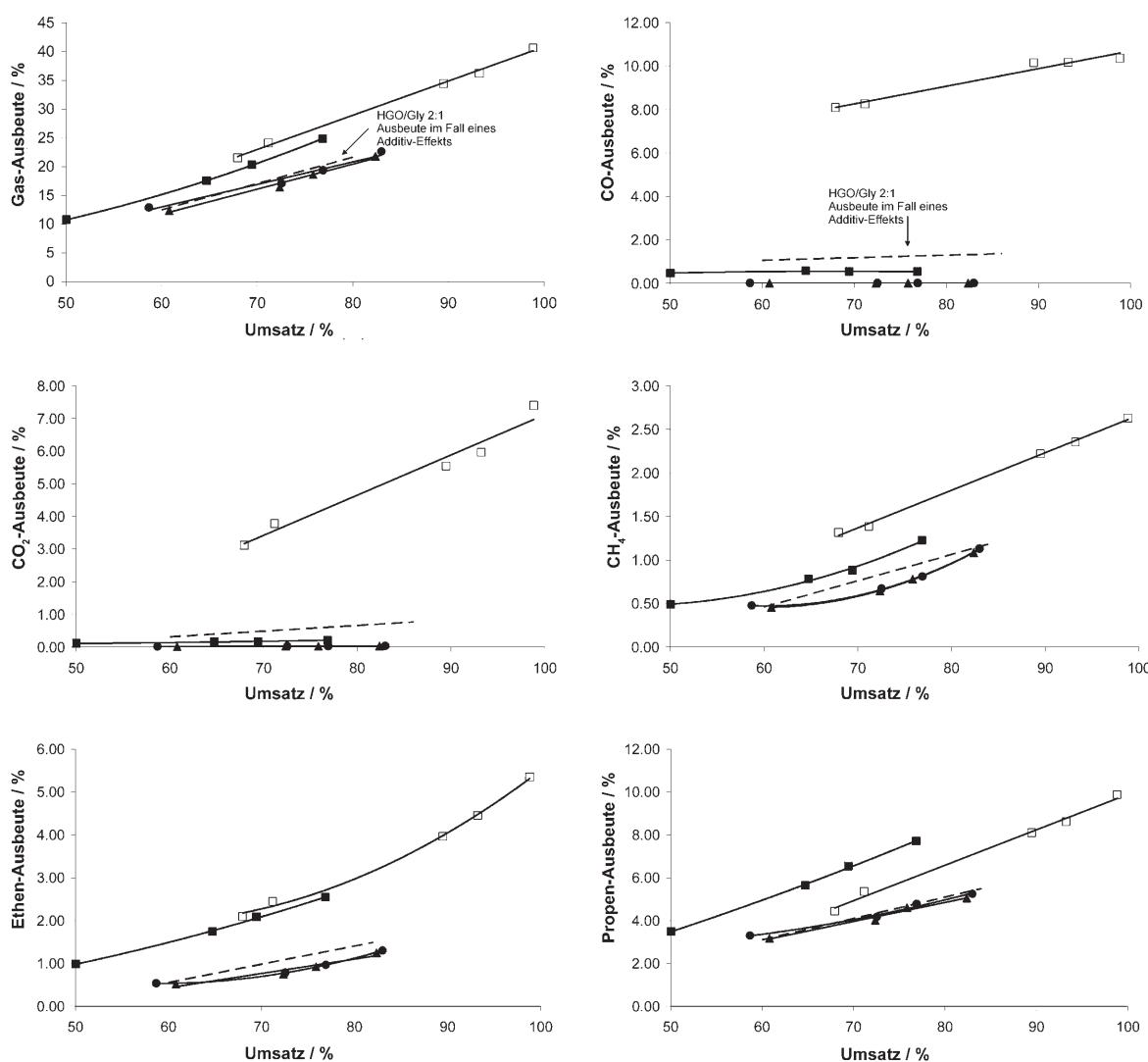
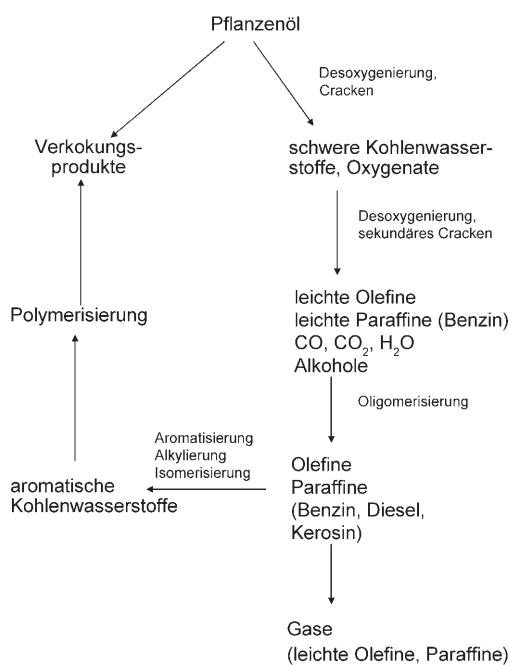


Abbildung 5. Gasphasenausbeuten beim katalytischen Cracken von Mischungen aus Vakuumgasöl (VGO) und Glycerin an FCC1-Katalysatoren im MAT-Reaktor bei 500°C. □: Glycerin, ■: Glycerin-VGO (1:2), ●: Glycerin-VGO (1:9), ▲: VGO. Glycerin wurde als wässrige Lösung (50 Gew.-%) in den Reaktor eingebracht. Gestrichelte Linien sind Ausbeuten unter der Annahme eines Additiv-Effekts von Glycerin und VGO. Die Ausbeuten sind bezogen auf die molare Kohlenstoffselektivität, und das Molekulargewicht von VGO wird mit demjenigen von Phenylheptan gleichgesetzt. Der Umsatz von VGO und Glycerin-VGO-Mischungen schließt Gase, Verkokungsprodukte und Benzinfraktionen der simulierten Destillation ein. Zum Umsatz für reines Glycerin gehören Verkokungsprodukte, Gase und Aromaten.

überdies der Zusatz fester Katalysatoren die Produktausbeute erhöhen, sodass sowohl homogene als auch heterogene Komponenten zu berücksichtigen sind. Das Cracken von Pflanzenölen wird seit 1921 untersucht,^[65] und die Pyrolyseprodukte von Pflanzenölen wurden als Brennstoffe in beiden Weltkriegen genutzt.^[66] Hauptsächlich Zeolithkatalysatoren wie HZSM-5, β-Zeolith und USY-Zeolithe wurden für diese Reaktion getestet.^[67,68] Leng et al. haben einen Reaktionsweg für das katalytische Cracken von Pflanzenölen postuliert (Schema 3):^[69] Zunächst entstehen durch Desoxygenierungen und Crackreaktionen schwere Kohlenwasserstoffe und Oxygene. Diese werden wiederum in Sekundärreaktionen gecrackt und desoxygeniert, sodass leichte Olefine, leichte Paraffine, CO, CO₂, H₂O und Alkohole resultieren. Die leichten Olefine oligomerisieren anschließend zu Olefinen und Paraffinen, die als Benzin, Diesel und Kerosin genutzt

werden können. Außerdem werden durch Aromatisierungen, Alkylierungen und Isomerisierungen aromatische Kohlenwasserstoffe produziert, die zu unerwünschten Verkokungsprodukten polymerisieren können. Bei Crackreaktionen der Benzin-, Diesel- und Kerosin-Fraktionen entstehen leichte Olefine und Paraffine.

UOP untersuchte auch das katalytische Cracken von Pflanzenölen.^[9,70] In Tabelle 5 sind die Ausbeuten für das katalytische Cracken von VGO und Pflanzenölen bei einem für die Benzin- und Olefinproduktion optimierten Prozess gezeigt. Demnach kann Pflanzenöl zur Herstellung von Olefinen und Benzin genutzt werden, wobei die Ausbeuten ähnlich sind wie bei Verwendung von VGO. Twaiq et al. nutzten ZSM-5-Katalysatoren und erhielten Ausbeuten von 28, 9 und 5 % an Benzin, Kerosin bzw. Diesel aus Palmöl.^[68] Das katalytische Cracken von Pflanzenölen bietet sich als



Schema 3: Postulierter Reaktionsweg für das Cracken von Pflanzenölen an HZSM-5 nach Leng et al.^[69]

Tabelle 5: Ausbeuten [Gew.-%] beim katalytischen Cracken von Vakuumgasöl (VGO) und Pflanzenöl/Fett.^{[70][a]}

Produkt	optimiert für Benzin		optimiert für Olefine	
	VGO	Pflanzenöl /Fett	VGO	Pflanzenöl /Fett
Methan/Ethan			4.1	4.1
Ethen	1.5	1.9	8.6	8.7
Propan	0.7	0.8	2.0	2.1
Propen	4.0	4.6	22.0	22.4
C ₄ -Fraktion	7.9	6.6	15.0	13.5
Benzin	45.5	45.4	27.3	23.0
LCO	17.5	11.4	9.5	5.0
CSO	19.5	13.1	5.0	3.0
Koks	3.4	4.5	6.5	6.5
Wasser	0	11.7	0	11.7
RON ^[b] von Benzin	92.1	94.8	94.8	96.8

[a] Basierend auf MAT-Tests, Modellierung, Verfahren zur Ausbeutenausberechnung. [b] Forschungsoctanzahl.

Alternative für die Herstellung von Benzin und Olefinen an, insbesondere, wenn die chemischen Prozesse verstanden und verbesserte Katalysatoren und Reaktoren entwickelt werden können.

3.4. Dampfreformierung von Verkokungsprodukten aus dem katalytischen Cracken von Biomasse

Große Mengen an Verkokungsprodukten entstehen beim katalytischen Cracken von Cellulose-Einsatzstoffen an Standard-FCC-Katalysatoren. Die Verkokungsprodukte werden typischerweise verbrannt und liefern Prozesswärme, sie könnten allerdings auch zu Synthesegas umgesetzt werden; so entstünde ein wertvolles Produkt, das an anderer Stelle im

Raffinerprozess verwendet werden kann. Die Umwandlung von Verkokungsprodukten aus dem FCC-Prozess in Synthesegas war Gegenstand von Patenten. Hettinger et al. von Ashland Oil beschrieben in den 1980er Jahren in zwei Patenten einen FCC-Prozess zum Entfernen von Verkokungsprodukten aus verkochten FCC-Katalysatoren.^[71–73] Dabei reagiert CO₂ mit den Verkokungsprodukten unter Bildung von CO und H₂O. Dieser Prozess könnte auch dazu beitragen, die CO₂-Emissionen des FCC-Prozesses zu senken.^[71] Die Autoren postulierten ein zweistufiges Regeneratorsystem: In der ersten Stufe entfernt CO₂ den Großteil an Wasserstoff aus den Verkokungsprodukten (sowie etwas Kohlenstoff), und in einem zweiten Regenerator werden die noch vorhandenen Verkokungsprodukte verbrannt, wobei ausreichend Wärme für die Crackreaktion entsteht. Der FCC-Katalysator wurde durch Zugabe von Metallen modifiziert, um die Aktivität in der Kohlenstoffreformierung zu erhöhen, und mehrere FCC-Katalysatoren mit 1 Gew.-% Metallanteil wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der Reformierung von Verkokungen mit CO₂ untersucht.

Dampfreformierungen wurden auch zur Regenerierung verkochter FCC-Katalysatoren genutzt. Der erste solche Prozess wurde 1950 in einem Patent von Phillips Petroleum erwähnt.^[74] Die Autoren berichten über zwei Experimente, bei denen ein verkochter FCC-Katalysator bei 650 °C mit Luft und mit einem Dampf-Sauerstoff-Gemisch regeneriert wurde. Das Auslassgas des mit Luft regenerierten Katalysators bestand im Wesentlichen aus N₂, CO₂, CO und O₂, eine Dampf-Sauerstoff-Mischung ergab 38 Vol.-% CO₂, 30 Vol.-% CO und 32 Vol.-% H₂.

Im Prinzip könnte Biomasse mit H₂O oder CO₂ zur Herstellung von Synthesegas in einen FCC-Regenerator einge führt werden. Zu diesem Zweck muss die Beschickung in einer Zone mit geringem Sauerstoffgehalt erfolgen, wo mehrere Reaktionen auftreten können: Zersetzung der Biomasse zu Synthesegas, Bildung von Verkokungsprodukten, Dampfreformierung der Verkokungsprodukte, Reformierung mit CO₂ sowie die CO-Konvertierung. Wir werden die Thermodynamik der Verkokung sowie der Reformierung der Verkokungsprodukte bei einem FCC-Prozess unter Verwendung von Ethylenglycol als Biomasse-Oxygenat und mit Graphit als Kohlenstoffprodukt berechnen. Ethylenglycol kann sich zu Synthesegas zersetzen [Gl. (11)] oder zu Kohlenstoff und Wasser [Gl. (12)]. Die Reformierung unter Verwendung von Kohlendioxid umfasst die Reaktion der Verkokungsprodukte (hier C) mit CO₂ unter Bildung von CO wie in Gleichung (13) gezeigt ist (Boudouard-Reaktion). Bei der Dampfreformierung reagiert der Kohlenstoff mit Wasser zu CO und H₂ [Gl. (14)]. Zwei andere Reaktionen, die auch an diesem Prozess beteiligt sein können, sind die CO-Konvertierung (WGS) und die Methanierung [Gl. (15) bzw. Gl. (16)]. Wir betrachten außerdem Benzol als aromatische Modellverbindung und beschreiben die Benzol-Dampf- sowie die Benzol-CO₂-Reformierung in den Gleichungen (17) bzw. (18).





Die Reaktionen in den Gleichungen (11) und (12) sind zwischen 200 und 900 °C thermodynamisch bevorzugt, wobei freie Standardreaktionsenthalpien (G/RT) unter -10 kJ mol^{-1} (bezogen auf Kohlenstoff) erhalten werden. Dies weist darauf hin, dass Synthesegas und Koks tatsächlich aus Ethylenglycol (und ebenso Glucose) unter diesen Bedingungen hergestellt werden können. In Abbildung 6 sind die freien Standardreaktionsenthalpien für die Reformierung

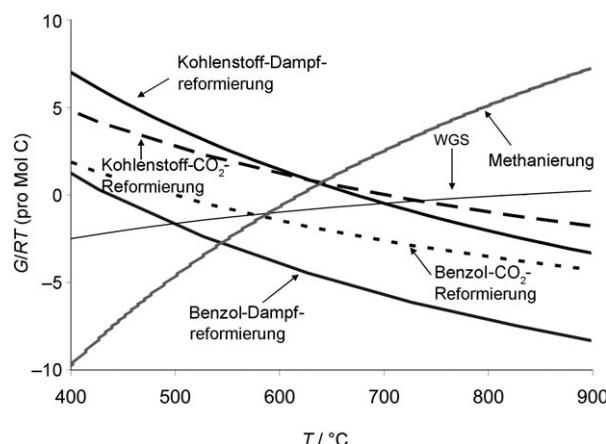


Abbildung 6. Thermodynamische Daten für Reaktionen bei der Dampf- und CO₂-Reformierung von Biomasseverbindungen.

von Kohlenstoff mit CO₂ [Gl. (13)], die Reformierung von Kohlenstoff mit H₂O [Gl. (14)], die WGS-Reaktion [Gl. (15)] und die Methanierung [Gl. (16)] gezeigt. Da die Verkokungsprodukte aromatische Verbindungen sein können, die Wasserstoff enthalten, haben wir die Reformierung von Benzol mit H₂O und CO₂ ebenfalls aufgeführt [siehe Gleichungen (17) bzw. (18)]. Alle in Abbildung 6 gezeigten Werte sind auf ein Mol Kohlenstoff normiert. Die Reformierung von Kohlenstoff mit H₂O und CO₂ ist oberhalb 700 °C thermodynamisch bevorzugt, die H₂O- und die CO₂-Reformierung von Benzol oberhalb 450 bzw. 500 °C. Alle Reformierungsreaktionen mit CO₂ und H₂O sind endotherm, und bei steigender Temperatur erhöht sich auch die freie Reaktionsenthalpie. Die WGS-Reaktion sowie die Methanierungen sind exotherm, sodass sich bei steigender Temperatur die freie Reaktionsenthalpie verringert. Die WGS-Reaktion ist unterhalb 800 °C thermodynamisch bevorzugt. Wenn das Ziel die Herstellung von Wasserstoff ist, wird ein zusätzlicher WGS-Reaktor benötigt, der bei geringerer Temperatur gefahren wird, um CO und H₂O zu H₂ und CO₂ umzusetzen. Die

Methanierung ist unterhalb 600 °C thermodynamisch bevorzugt, dagegen werden die CH₄-Gehalte oberhalb 700 °C gering sein.

Experimente mit temperaturprogrammierter Desorption belegten, dass Synthesegas aus Biomasse an FCC-Katalysatoren hergestellt werden kann.^[75] Vor Beginn wurden wässrige Glucoselösungen (30 Gew.-% Glucose) auf FCC-Katalysatoren aufgebracht. Diese Glucose-Katalysator-Mischung wurde dann im Heliumstrom oder in einem mit Wasserdampf gesättigtem Heliumstrom aufgeheizt, um eine temperaturprogrammierte Desorption zu bewirken. Eine massenspektrometrische Analyse wies H₂, CO und CO₂ als Hauptprodukte nach. Nach der Reaktion wurde der Kohlenstoffgehalt des Katalysators elementaranalytisch bestimmt. Zwei Katalysatoren wurden untersucht: ein frischer FCC-Katalysator und ein FCC-Katalysator, der mit Nickel imprägniert wurde (2 Gew.-% Ni).

Mit wasserfreiem Helium wurden nur kleine Mengen H₂, CO und CO₂ erhalten, und 63% des Kohlenstoffs wurde vom Katalysator in Form von gasförmigen Produkten entfernt.^[75] Mit Wasser gesättigtes Helium führte zur Bildung großer H₂- und CO-Mengen, wobei das Wasser verbraucht wurde (Abbildung 7). Die H₂- und CO-Signale sind beim nickelhaltigen Katalysator signifikant größer, was darauf hinweist, dass Nickel – etwa auf dem Katalysator während des FCC-Prozesses abgelagertes Nickel – die Reaktion fördert. Diese Experimente belegen, dass Synthesegas aus Biomasse-Einsatzstoffen (Glucose) unter Verwendung von Standard-FCC-Katalysatoren und einem modifizierten FCC-Katalysator herstellbar ist und dass die Verkokungsprodukte, die während der katalytischen Crackens entstehen, zu Synthesegas umgesetzt werden können.

4. Hydrotreating von Biomasse-Einsatzstoffen

4.1. Benzintechnologie

Hydrotreating ist generell teurer als katalytisches Cracking, weil Wasserstoff benötigt wird. Heutzutage wird in Benzinraffinerien zumeist auch das VGO mit Wasserstoff umgesetzt, um Schwefel (Hydrodesulfurierung, HDS), Stickstoff (Hydrodenitrifizierung, HDN), Metalle (Hydodemettallierung, HDM) und Sauerstoff (Hydrodesoxygenierung, HDO) zu entfernen. Die Polyaromaten im schweren Gasöl reagieren dabei mit Wasserstoff. Typische Katalysatoren für diese Reaktion sind schwefelhaltiges CoMo und NiMo, als Reaktionsbedingungen sind 300–450 °C, 35–170 bar H₂ und Raumgeschwindigkeiten (liquid-hourly space velocity, LHSV) von 0.2–10 h⁻¹ üblich.

4.2. Hydrotreating von Cellulose-Einsatzstoffen

4.2.1. Hydrotreating von Bioöl-Modellverbindungen

Durch Hydrotreating oder Hydrodesoxygenierung können Bioöle in beständigere Brennstoffe mit höherer Energiedichte umgewandelt werden, die potenziell mit Erdöl-Einsatzstoffen gemischt werden können. In einer Erdölraffi-

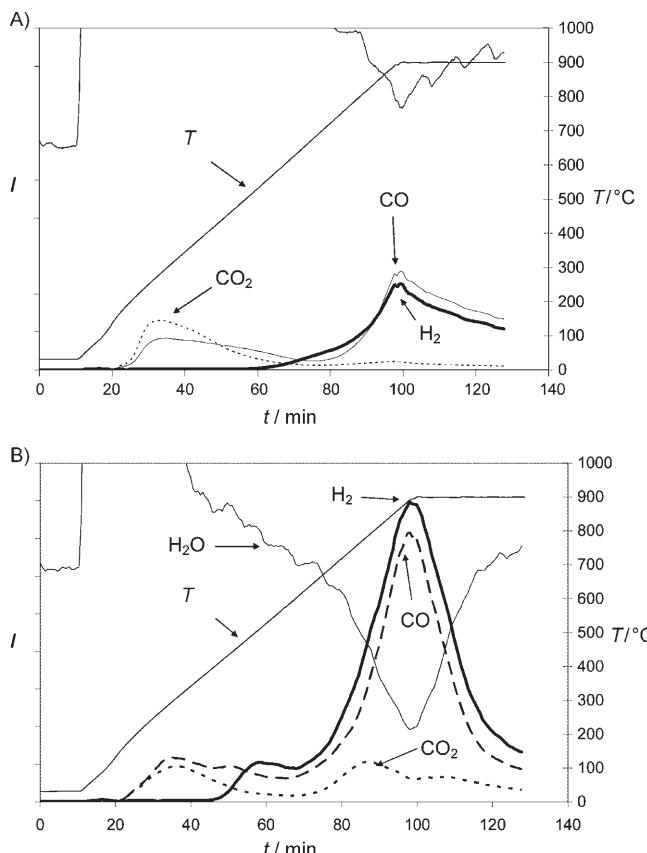


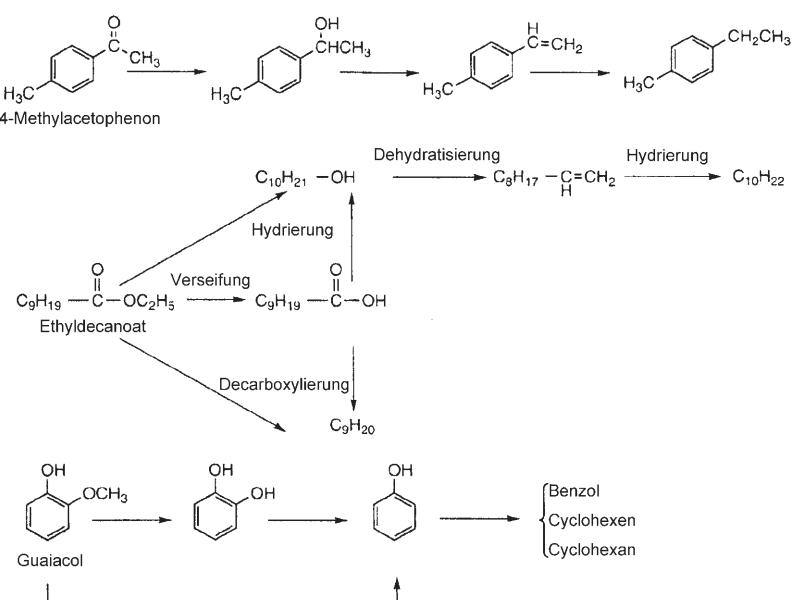
Abbildung 7. Reaktion von mit Wasser gesättigtem He an Katalysatoren, die mit wässrigen Glucoselösungen imprägniert wurden (30 Gew.-% Glucose). A) Kommerzieller FCC-Katalysator; B) Ni/FCC-Katalysator (2 Gew.-% Ni). Temperaturprofil: Heizen auf 900°C mit 10 Kmin⁻¹ und 30 Minuten Halten bei 900°C. 1.00 g Katalysator wurde mit 0.75 g wässriger Glucoselösung (30 Gew.-% Glucose) imprägniert.

nerie wird das Hydrotreating bei 300–600 °C unter 35–170 atm H₂ an schwefelhaltigen CoMo- und NiMo-Katalysatoren durchgeführt. Bei Verwendung dieser Katalysatoren muss Schwefel zum Bioöl gegeben werden, um eine Desaktivierung zu vermeiden. Auch schwefelfreie Katalysatoren wurden für die Hydrodesoxygenierung eingesetzt: Pt/SiO₂–Al₂O₃,^[76] Vanadiumnitrid^[77] und Ruthenium. Während der Hydrodesoxygenierung reagiert der Sauerstoff im Bioöl mit H₂ unter Bildung von Wasser und gesättigten Produkten mit C–C-Einfachbindungen. Ein partielles Hydrotreating (mehr als 5 Gew.-% Sauerstoff im Produkt) steigert die Viskosität des Öls; daher ist Desoxygenierung zu weniger als 5 Gew.-% Sauerstoff nötig, um anwendungsfähige Brennstoffe mit geringer Viskosität zu erhalten.^[78] Es ist auch wünschenswert, die Hydrierung von Aromaten in den Biölen zu vermeiden, da diese die Octanzahl verringern und den H₂-Verbrauch erhöhen würde. Furaminsky^[79] und Elliott et al.^[23] haben Überichten zur Hydrodesoxygenierung geschrieben.

Delmon und Mitarbeiter untersuchten die Hydrodesoxygenierung von Bioöl-Modellverbindungen an schwefelhaltigen CoMo- und NiMo-Katalysatoren, um

die Hauptreaktionswege, den Einfluss der Reaktionsparameter und eine mögliche Vergiftung der Katalysatoren aufzudecken.^[80–84] Als Modell für Bioöl diente eine Mischung aus Guaiacol, 4-Methylacetophenon und Ethyldecanoat (Schema 4). In dieser Mischung sind Ketone, Ester, Aromaten und Phenole enthalten; während des Umwandlungsprozesses entstehen auch Carbonsäuren und Alkohole. Die Ketogruppe in 4-Methylacetophenon wird oberhalb von 200°C leicht und selektiv zur Methylengruppe hydriert.^[82] Carboxy- und Guaiacyl-Gruppen sind nicht so reaktiv wie Ketogruppen, sodass Temperaturen über 300°C benötigt werden. Carbonsäuren lassen sich sowohl hydrieren als auch decarboxylieren.^[82] Guaiacol wurde zu Catechol und anschließend zu Phenol hydriert, bildete aber auch Verkokungsprodukte, die den Katalysator deaktivierten. Eine zunehmende Acidität des Trägers erhöhte die Decarboxylierungs- und Hydrierungsgeschwindigkeiten von Ethyldecanoat und führte zur vermehrten Bildung von Verkokungsprodukten aus Guaiacol. Delmon zufolge ist Kohlenstoff wegen seiner geringen Acidität ein guter Katalysatorträger für Hydrodesoxygenierungen, weil die unerwünschten Verkokungsreaktionen zurückgedrängt werden.

Elliott und Mitarbeiter haben ein zweistufiges Hydro-treating-Verfahren für die Umwandlung von Bioölen an schwefelhaltigem CoMo/Al₂O₃ oder schwefelhaltigem NiMo/Al₂O₃ entwickelt.^[32, 78, 85] Pro 1 L Bioöl liefert dieser Prozess 0.4 L raffiniertes Öl mit einem Sauerstoffgehalt unter 1 Gew.-%. Im ersten Schritt werden bei niedriger Temperatur (270°C, 136 atm H₂) diejenigen Bioöl-Verbindungen katalytisch hydriert, die sich anderenfalls thermisch zersetzen und Verkokungsprodukte bilden würden, die den Reaktor verstopfen. Als zweiter Schritt folgt eine katalytische Hydrierung bei höherer Temperatur (400°C, 136 atm H₂). Derartig konvertierte Bioöle haben eine Forschungs-octanzahl (research octane number, RON) von 72 und ein Verhältnis von



Schema 4. Reaktionswege bei Hydrodesoxygenierungen von 4-Methylacetophenon, Ethyldecanoat und Guaiacol nach Ferrari et al. (Wiedergabe nach Lit. [80] mit Genehmigung).

matischem zu aliphatischem Kohlenstoff zwischen 38:62 und 22:78. Während dieses Prozesses werden 20–30 % des Kohlenstoffs im Bioöl zu gasförmigen Kohlenstoffverbindungen umgesetzt, sodass die Gesamtausbeute abnimmt. Die Katalysatorstabilität sowie die Bildung von Ablagerungen in den Reaktoren wurden als Schwachpunkte des Prozesses identifiziert, die in zukünftigen Hydrotreating-Katalysatoren zu verbessern sind.

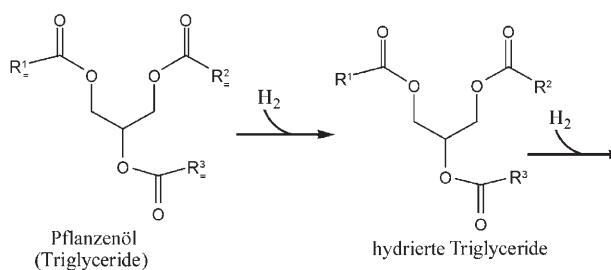
4.2.2. Hydrotreating von Lignin

Lignin, das aus Papiermühlen, Cellulose verarbeitenden Ethanolfabriken oder aus Bioölen stammt, kann durch Hydrotreating in Brennstoffe oder Chemikalien umgewandelt werden. Experimente zur Desoxygenierung von Lignin-Einsatzstoffen an Standardkatalysatoren (schwefelhaltiges NiMo und CoMo) lieferten bei 250–450°C Phenole, Cyclohexane, Benzole, Naphthaline und Phenanthrene mit Flüssigölausbeuten von 61 % bezogen auf das ursprüngliche Lignin.^[86–89] Ein Prozess zur Umwandlung von Lignin in ein oxygeniertes Benzinadditiv mit hoher Octanzahl wurde am National Renewable Energy Laboratory entwickelt.^[90,91] Der erste Schritt ist dabei eine basenkatalysierte Depolymerisierung von Lignin mit NaOH in Methanol oder Ethanol bei 320°C und 120 atm.^[90,92] Die flüssigen Produkte werden von den Feststoffen getrennt und mit Schwefelsäure neutralisiert, bevor das Lignin im Toluolstrom extrahiert wurde. Das Lignin, das mono-, di- und polyalkylierte substituierte Phenole und Benzole mit kleinen Mengen Alkoxyphenolen und Alkoxybenzolen enthält, wird dann vom Toluolstrom separiert und in eine Hydrotreating-Einheit aus zwei Reaktoren für Hydrodesoxygenierung und Hydrocracken/Hydrierung von cyclischen Verbindungen überführt; beide Schritte laufen an den schwefelhaltigen Standardkatalysatoren ab. Die Produkte bestehen aus Alkylbenzolen (C_7 – C_{11}), mehrfach verzweigten Paraffinen (C_5 – C_{11}) und mono-, di-, tri- und polyalkylierten Cyclohexanen und Cyclopentanen. Der Prozess liefert zu 65 % Aromaten mit einer Octanzahl zwischen 100 und 110. Die Produktionskosten des Benzinadditivs mit hoher Octanzahl werden unter Annahme einer kompletten Auflösung von Lignin und einer Gesamtausbeute von 70 % auf 0.28 US-Dollar pro Liter geschätzt.

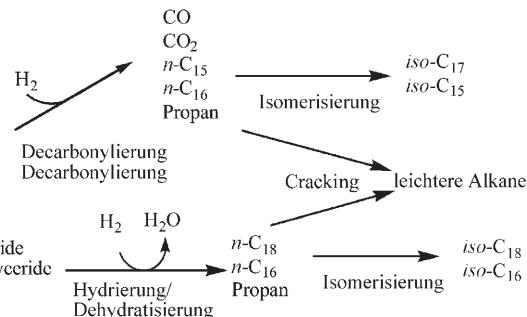
4.3. Hydrotreating von Triglyceriden

Pflanzenöle können durch Hydrotreating zu flüssigen Alkanen umgesetzt werden, die sehr hohe Cetanzahlen (zwischen 80 und 100) und gute Treibstoffeigenschaften aufweisen, wie in Tabelle 5 gezeigt ist.^[70] Dort sind auch die Eigenschaften von Biodiesel und Heizöl aufgeführt. Es wird ersichtlich, dass die hydrierten Pflanzenöle bessere Treibstoffe sind als Biodiesel. Ein zehnmonatiger Praxistest mit sechs Postlieferwagen, die mit Gemischen aus Petrodiesel und hydriertem Tallöl betrieben wurden, bestätigte eine erheblich größere Wirtschaftlichkeit.^[93] Neste Oil hat einen modifizierten Hydrotreating-Prozess zur Herstellung von Diesel entwickelt, das als NExBTL-Brennstoff vermarktet wird. Die Vorteile des Hydrotreatings gegenüber der Umesterung liegen in der Kompatibilität mit der vorhandenen Infrastruktur und den Motoren sowie in der flexiblen Wahl der Einsatzstoffe.^[94]

Die Reaktionswege für die Hydrierung von Pflanzenölen sind in Schema 5 gezeigt.^[95] Der erste Schritt ist die Hydrierung von C=C-Bindungen. Die hydrierten Pflanzenöle bilden dann freie Fettsäuren, Diglyceride und Monoglyceride. Unter den Bedingungen des Hydrotreatings entstehen Säuren, sodass der Reaktor korrosionsbeständig sein muss. Die Säuren, Diglyceride und Monoglyceride können auch Wachse bilden, die den Reaktor verstopfen, wenn sie nicht entfernt oder zu Alkanen umgesetzt werden. Bei geringeren Raumgeschwindigkeiten und Temperaturen gehen die freien Fettsäuren, Diglyceride, Monoglyceride und Wachse zwei verschiedene Reaktionswege ein, wobei geradkettige Alkane entstehen. Der erste ist die Decarbonylierung, wobei flüssige n -Alkane entstehen (C_{17} aus einer C_{18} -Fettsäure), CO oder CO_2 und Propan. Bei diesem Reaktionsweg wird am wenigsten Wasserstoff verbraucht. Alternativ können Triglyceride Dehydratisierungen-Hydrierungen eingehen, die flüssige n -Alkane (C_{18} aus einer C_{18} -Säure) und Propan ergeben. Die geradkettigen Alkane können in leichtere und isomerisierte Alkane umgewandelt werden. Es ist wahrscheinlich, dass beim Hydrotreating entstehende organische Säuren solche Isomerisierungen und Crackreaktionen katalysieren. Wenn geradkettige Alkane gewünscht sind, was typischerweise für Dieselbrennstoffe der Fall ist, dann sollten diese Reaktionen minimiert werden. Allerdings sind Isomerisierungen nötig,



Schema 5. Reaktionswege für die Umwandlung von Pflanzenölen durch Hydrotreating.



wenn man Flugzeugtreibstoff erhalten möchte. Große Mengen geradkettiger Alkane heben auch den Stockpunkt von Dieselbrennstoffen an, sodass Isomerisierungen erforderlich werden, um dieses Problem zu lösen.^[9]

Es wurde vielfach gezeigt, dass Pflanzenöle wie Sonnenblumenöl, Sojabohnenöl, Rapsöl, Palmöl, Fettsäurefraktionen von Tallöl und Mischungen hiervon durch Hydrotreating in flüssige Paraffine überführt werden kann (hauptsächlich in die geradkettigen nC_{15} – nC_{18} -Alkane).^[96] Das Hydrotreating erfolgte bei 350–450°C, 48–152 bar H₂-Partialdruck und einer Raumgeschwindigkeit von 0.5–5.0 h⁻¹ an den Hydrotreating-Standardkatalysatoren Cobalt-Molybdän (CoMo) und Nickel-Molybdän (NiMo). Flüssige Alkane entstehen auch durch das Hydrotreating von Tallöl, einem Nebenprodukt des Kraft-Aufschlusses von Kiefern und Fichten, das geringen wirtschaftlichen Wert besitzt und große Mengen an ungesättigten Fettsäuren enthält (30–60 Gew.-%).^[97]

In einer Erdölraffinerie kann das Hydrotreating nicht nur mit Erdöl-Einsatzstoffen, sondern auch mit Mischungen aus Pflanzenöl und VGO effizient durchgeführt werden (Abbildung 8).^[95] Verdünnt man aber das Pflanzenöl mit VGO, so muss die Kontaktzeit angepasst werden, um weiterhin hohe Schwefel- und Stickstoffumsätze zu erzielen. Dies könnte aber zu einer schnelleren Desaktivierung der Katalysatoren führen, sodass die Standzeit der Katalysatoren abnimmt.^[9] Auch Wasser, das beim Hydrotreating von Pflanzenölen entsteht, könnte die Katalysatordesaktivierung beschleunigen. Stark saure Pflanzenöle wie gelbes oder braunes Fett sind für Hydrotreating-Standardreaktoren problematisch; daher muss in einem vorgesetzten Prozess zunächst die Acidität des Einsatzstoff verringert werden, um das Metall des Reaktors nicht zu beschädigen. Wir haben gezeigt, dass Hydrotreating-Katalysatoren Schwefel oder Stickstoff auch in Gegenwart von Pflanzenölen aus dem VGO entfernen können, wenn ähnliche Flussgeschwindigkeiten wie für reines VGO eingehalten werden.^[95] Die Ausbeute an nC_{15} – nC_{18} -Alkanen (Abbildung 8E) steigt mit zunehmender Konzentration an Sonnenblumenöl. Für Gemische mit großen Sonnenblumenöl-Anteilen (30 und 50 Gew.-%) nehmen die Ausbeuten an diesen Alkanen ab, wenn die Reaktionstemperatur 350°C übersteigt. Die nC_{15} – nC_{18} -Alkane werden bei diesen hohen Temperaturen zu leichteren Produkten geackert, was wahrscheinlich an der höheren Konzentration an aciden Verbindungen im Reaktor liegt.

In Abbildung 8F sind die maximalen nC_{15} – nC_{18} -Ausbeuten prozentual für verschiedene VGO-Sonnenblumenöl-Mischungen aufgetragen. Die PMCY (percentage of maximum yield) ist definiert als die Ausbeute an nC_{15} – nC_{18} -Alkanen vermindert um die Ausbeute an diesen Alkanen aus dem VGO dividiert durch die maximale Ausbeute an nC_{15} – nC_{18} -Verbindungen, wenn alle im Triglycerid vorhandenen Fettsäuren zu nC_{15} – nC_{18} -Alkanen umgewandelt wurden. Die PMCY steigt mit zunehmender Temperatur für einen Sonnenblumenöl-Zusatz von 5 Gew.-% und liegt für diesen Einsatzstoff bei 65–70% (bei 350–450°C). Für einen Sonnenblumenöl-Zusatz von 15 Gew.-% nimmt der Wert von 9 auf 83% zu, wenn die Temperatur von 300 auf 350°C angehoben wird, während ein weiterer Anstieg auf 450°C die PMCY auf 40% senkt. Die PMCY bei einem Sonnenblumenöl-Zusatz

von 30 Gew.-% nimmt von 85 auf 56 und 26% ab, wenn die Temperatur von 350 über 400 auf 450°C erhöht wird. Macht der Sonnenblumenöl-Zusatz 50 Gew.-% aus, so sinkt die PMCY von 70 auf 26% ab, wenn die Temperatur von 350 auf 450°C erhöht wird.

Die Abbildung 8G zeigt, dass der Schwefel-Umsatz für VGO mit zunehmender Temperatur steigt. Abbildung 8 macht deutlich, dass die optimalen Bedingungen für das Hydrotreating von VGO und von Pflanzenölen verschieden sind. Bei industriellen Anwendungen könnten daher Pflanzenöle in einen anderen Reaktorteil eingeführt werden als das VGO. Dieser Bereich würde auch variieren, je nachdem, welche Temperatur vorliegt und welcher Einsatzstoff zugeführt werden soll. Ein detailliertes Modell der Reaktionskinetik beim Hydrotreating von Pflanzenöl sollte dabei helfen, diese optimalen Bedingungen zu finden. Künftige Untersuchungen zu den chemischen Vorgängen beim Hydrotreating von Pflanzenölen und von VGO werden in Kombination mit der Entwicklung besserer Katalysatoren zu effizienten Prozessen für das Hydrotreating von pflanzenölhaltigen Mischungen in Erdölraffinerien führen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Da der Erdölpreis steigt, ist es wahrscheinlich, dass Biotreibstoffe für unsere Energieversorgung weiter an Bedeutung gewinnen werden. Die Verarbeitung von Biomasse-Einsatzstoffen durch katalytisches Cracken und Hydrotreating ist eine vielversprechende Alternative für die Herstellung von Biotreibstoffen. Bei diesen Methoden kann die existierende Infrastruktur genutzt werden, sodass nur geringe Kosten für die Umrüstung entstehen. Künftige Arbeiten sollten die Reaktionswege von Biomasse-Einsatzstoffen weiter aufklären und neue, selektivere Katalysatoren finden. Zu den Biomasse-Einsatzstoffen gehören Cellulose-Biomasse, Biomasse auf Stärkebasis und Pflanzenöle. Pflanzenöle sind wegen ihrer hohen Energiedichte und ihres geringen Sauerstoffgehalts, und weil sie bereits flüssig sind, am einfachsten in flüssige Brennstoffe umzuwandeln. Benzin und Diesel können durch katalytisches Cracken bzw. Hydrotreating von Triglyceriden hergestellt werden. Auf diesem Weg erhaltener Dieseltreibstoff weist bessere Eigenschaften auf als Biodiesel (Tabelle 6).^[70]

Tabelle 6: Vergleich der Eigenschaften von Biodiesel und hydriertem Pflanzenöl.^[70]

Eigenschaft	Biodiesel	Hydriertes Pflanzenöl
Cetanzahl	50	80–90
Dichte [g mL ⁻¹]	0.883	0.78
Änderung der NO _x -Emissionen [%]	+10	0 bis –10
Destillation [°C] ^[a]	340–355	265–320
Schwefelgehalt [ppm]	<10	<10
Unterer Heizwert [MJ kg ⁻¹]	38	44
Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	11	0
Stockpunkt [°C]	–5	–5 bis –30

[a] Temperaturbereich für 10–90%.

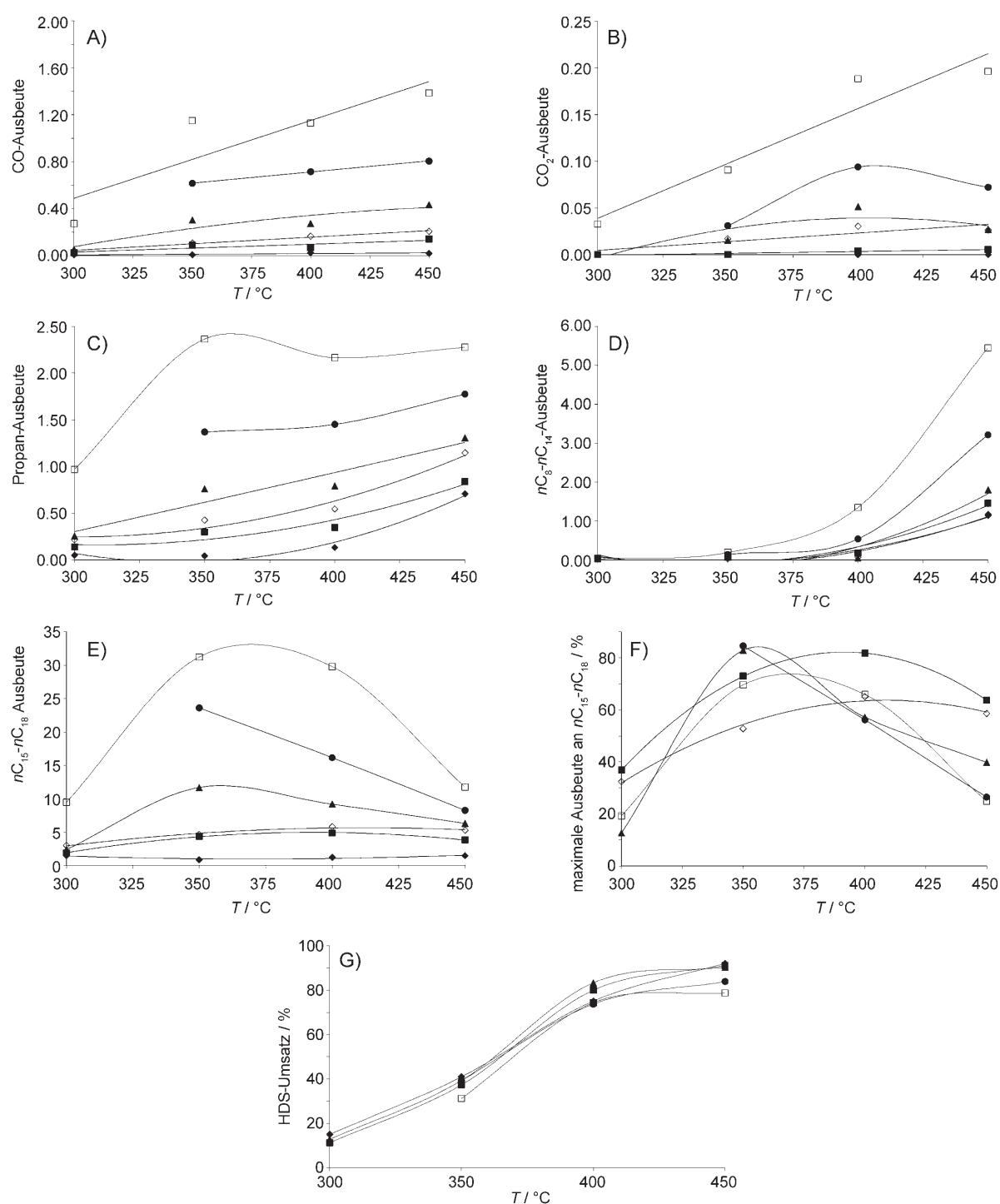


Abbildung 8. Molare Kohlenstoffproduktausbeuten, maximale Ausbeuten an geradkettigen C₁₅–C₁₈-Alkanen und Schwefelumsatz beim Hydrotreating von Mischungen aus Vakuumgasöl (VGO) und Sonnenblumenöl an NiMo/Al₂O₃-Katalysatoren bei Raumgeschwindigkeiten von 5.2 h⁻¹ und 50 atm H₂. Alle Datenpunkte wurden nach 6 h Laufzeit aufgenommen. ◆: 100 Gew.-% VGO, ■: 95 Gew.-% VGO und 5 Gew.-% Sonnenblumenöl, ◇: 90 Gew.-% VGO und 10 Gew.-% Sonnenblumenöl, ▲: 85 Gew.-% VGO und 15 Gew.-% Sonnenblumenöl, ●: 70 Gew.-% VGO und 30 Gew.-% Sonnenblumenöl, □: 50 Gew.-% VGO und 50 Gew.-% Sonnenblumenöl.

Cellulose-Biomasse, die billigste und am besten verfügbare Form von Biomasse, ist als Feststoff mit geringer Energiedichte schwieriger in einen Biotreibstoff umzuwandeln. Der erste Schritt zur Verwendung von Cellulose-Biomasse in einer Erdölraffinerie ist die Überführung in flüssige Bioöle, was durch schnelle Pyrolyse oder Verflüssigung gelingt. Al-

ternativ kann man durch Hydrolyse wässrige Zuckerlösungen und festes Lignin herstellen. Das katalytische Cracken von Bioölen, Zuckern und Lignin liefert Olefine und Aromaten. Unter typischen FCC-Bedingungen entstehen zwar große Mengen an Verkokungsprodukten, die aber zur Erzeugung von Prozesswärme genutzt oder durch Dampf- oder CO₂-

Reformierung zu Synthesegas umgesetzt werden können; ansonsten müssten zum Cracken dieser Substanzen Bedingungen entwickelt werden, bei denen weniger Verkokungsprodukte entstehen. Das Hydrotreating von Bioölen und Lignin liefert Dieselbrennstoffe und Benzin. Dieser Hochdruckprozess benötigt große Mengen an Wasserstoff, der allerdings künftig mithilfe von Energiequellen wie Sonnenlicht, Windenergie oder Biomasse erzeugt werden könnte. Es gibt viele Möglichkeiten, Biomasse in Erdölraffinerien zu verarbeiten, und wenn wir die Herstellungsverfahren für Biotreibstoffe weiterentwickeln, wird sich unsere Gesellschaft weiter in Richtung einer nachhaltigen Wirtschaft bewegen.

Diese Arbeit wurde vom CICYT (Projekt Nr. MAT 2006-14274-C02-01) und von BioeCon unterstützt.

Eingegangen am 3. November 2006
Online veröffentlicht am 3. Juli 2007
Übersetzt von Dr. Markus Hoelscher, Aachen

- [1] D. L. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, San Diego, **1998**.
- [2] D. L. Klass, *Encyclopedia of Energy, Vol. 1* (Hrsg.: C. J. Cleveland), Elsevier, Dordrecht, **2004**.
- [3] L. R. Lynd, J. H. Cushman, R. J. Nichols, C. E. Wyman, *Science* **1991**, *251*, 1318.
- [4] European Biomass Industry Association, <http://www.eubia.org>, geprüft im Dezember 2005.
- [5] L. R. Lynd, C. E. Wyman, T. U. Gerngross, *Biotechnol. Prog.* **1999**, *15*, 777.
- [6] „Fuel Cycle Evaluations of Biomass-Ethanol and Reformulated Gasoline“: K. S. Tyson, Report No. NREL/TP-263-2950, DE94000227, National Renewable Energy Laboratory, **1993**.
- [7] C. E. Wyman, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1994**, *45/46*, 897.
- [8] C. E. Wyman, N. D. Hinman, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1990**, *24/25*, 735.
- [9] „Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries“: R. Marinangeli, T. Marker, J. Petri, T. Kalnes, M. McCall, D. Mackowiak, B. Jerosky, B. Reagan, L. Nemeth, M. Krawczyk, S. Czernik, D. Elliott, D. Shonnard, Report No. DE-FG36-05GO15085, UOP, **2006**.
- [10] Neste Oil, <http://www.nesteoil.com>, geprüft im Januar 2006.
- [11] J. Biswas, I. E. Maxwell, *Appl. Catal.* **1990**, *63*, 197.
- [12] R. J. Farrauto, C. Bartholomew, *Introduction to Industrial Catalytic Processes*, Chapman & Hall, London, **1997**.
- [13] R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumescic, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 171.
- [14] D. Dayton, *National Renewable Energy Laboratory*, Golden, Colorado, **2002**.
- [15] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044.
- [16] „Preliminary Screening—Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas“: P. L. Spath, D. C. Dayton, National Renewable Energy Laboratory, Report No. NREL/TP-510-34929, **2003**. (<http://www.osti.gov/bridge>).
- [17] „Update of Hydrogen from Biomass—Determination of the Delivered Cost of Hydrogen“: P. L. Spath, M. K. Mann, W. A. Amos, NREL, Report No. NREL/MP-510-33112, **2003**. (<http://www.osti.gov/bridge>).
- [18] C. E. Wyman, S. R. Decker, M. E. Himmel, J. W. Brady, C. E. Skopec, L. Viikari in *Polysaccharides*, 2. Aufl. (Hrsg.: S. Dumitriu), Dekker, New York, NY, **2005**.
- [19] C. E. Wyman, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, Y. Y. Lee, *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1959.
- [20] B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries—Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [21] A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2000**, *4*, 1.
- [22] D. C. Elliott, E. G. Baker, D. Beckman, Y. Solantausta, V. Tolentino, S. B. Gevert, C. Hörmann, A. Östman, B. Kjellström, *Biomass* **1990**, *22*, 251.
- [23] D. C. Elliott, D. Beckman, A. V. Bridgwater, J. P. Diebold, S. B. Gevert, Y. Solantausta, *Energy Fuels* **1991**, *5*, 399.
- [24] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 848.
- [25] T. A. Milne, F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch, D. Johnson in *Developments in Thermal Biomass Conversion* (Hrsg.: A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocock), Blackie Academic and Professional, London, **1997**, S. 409.
- [26] S. Czernik, A. V. Bridgwater, *Energy Fuels* **2004**, *18*, 590.
- [27] C. E. Wyman, *Annu. Rev. Energy Environ.* **1999**, *24*, 189.
- [28] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 673.
- [29] L. T. Fan, M. M. Gharpuray, Y. H. Lee, *Cellulose Hydrolysis*, Springer, Berlin, **1987**.
- [30] N. S. Mosier, C. M. Ladisch, M. R. Ladisch, *Biotechnol. Bioeng.* **2002**, *79*, 610.
- [31] U.S. Department of Energy „Feedstock Composition Gallery“ (http://www.eere.energy.gov/biomass/feedstock_glossary.html), **2005**.
- [32] D. C. Elliott, A. Oasmaa, *Energy Fuels* **1991**, *5*, 102.
- [33] C. L. Peterson in *The Biodiesel Handbook* (Hrsg.: G. Knothe, J. Krahl, J. V. Gerpen), AOCS Press, Champaign, IL, **2005**.
- [34] D. R. Erickson, E. H. Pryde, O. L. Brekke, T. L. Mounts, R. A. Falb, *Handbook of Soy Oil Processing and Utilization*, American Soybean Association and the American Oil Chemist's Society, St. Louis, Missouri, und Champaign, Illinois, **1980**.
- [35] „Urban Waste Grease Resource Assessment“: G. Wiltsee, National Renewable Energy Laboratory, Report No. NREL/SR-570-26141, **1998**. (<http://www.osti.gov/bridge>).
- [36] G. Knothe, J. Krahl, J. V. Gerpen, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, IL, **2005**.
- [37] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
- [38] A. Corma, P. J. Miguel, A. V. Orchilles, *J. Catal.* **1994**, *145*, 171.
- [39] A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.
- [40] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559; A. Corma, V. Fornés, E. Ortega, *J. Catal.* **1985**, *92*, 284.
- [41] A. Chica, A. Corma, *J. Catal.* **1999**, *187*, 167.
- [42] A. Corma, M. J. Diaz-Cabanas, J. L. Jordá, C. Martínez, M. Molinell, *Nature* **2006**, *443*, 842.
- [43] K. G. Strohmaier, D. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16035.
- [44] M. A. Cambor, A. Corma, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, S. Valencia, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 341.
- [45] W. Adam, A. Corma, T. I. Reddy, M. Renz, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3631.
- [46] A. V. Bridgwater, *Appl. Catal. A* **1994**, *116*, 5.
- [47] N. Y. Chen, J. T. F. Degnan, L. R. Koenig, *Chemtech* **1986**, *16*, 506.
- [48] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvauaud, P. O'Connor, *J. Catal.* **2007**, *247*, 307.
- [49] P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, E. Iglesia, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1617.
- [50] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 2619.
- [51] G. J. Hutchings, P. Johnston, D. F. Lee, A. Warwick, C. D. Williams, M. Wilkinson, *J. Catal.* **1994**, *147*, 177.
- [52] A. Corma, B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1985**, *27*, 29.
- [53] S. Seeger, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2613.
- [54] C. Walling, L. Ballyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2968.

- [55] J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4312.
- [56] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2610.
- [57] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, B. Valle, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, 80, 1244.
- [58] R. M. Gallivan, P. K. Mattschei (American Can Company, USA), US-Patent 4233465, **1980**.
- [59] H. L. Chum, S. K. Black (Midwest Research Institute, USA), US-Patent 4942269, **1990**.
- [60] J. D. Adjaye, S. P. R. Katikaneni, N. N. Bakhshi, *Fuel Process. Technol.* **1996**, 48, 115.
- [61] S. P. R. Katikaneni, J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi, *Energy Fuels* **1995**, 9, 1065.
- [62] R. K. Sharma, N. N. Bakhshi, *Energy Fuels* **1993**, 7, 306.
- [63] S. T. Srinivas, A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, *Can. J. Chem. Eng.* **2000**, 78, 343.
- [64] R. W. Thring, S. P. R. Katikaneni, N. N. Bakhshi, *Fuel Process. Technol.* **2000**, 62, 17.
- [65] C.-C. Chang, S.-W. Wan, *Ind. Eng. Chem.* **1947**, 39, 1543.
- [66] D. G. Lima, V. C. D. Soares, E. B. Ribeiro, D. A. Carvalho, E. C. V. Cardoso, F. C. Rassi, K. C. Mundim, J. C. Rubim, P. A. Z. Suarez, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, 71, 987.
- [67] T. A. Milne, R. J. Evans, N. Nagle, *Biomass* **1990**, 21, 219.
- [68] F. A. Twaiq, N. A. M. Zabidi, S. Bhatia, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 3230.
- [69] T. Y. Leng, A. R. Mohamed, S. Bhatia, *Can. J. Chem. Eng.* **1999**, 77, 156.
- [70] M. J. McCall, T. L. Marker, J. Petri, D. Mackowiak, S. Czernik, D. Elliott, D. Shonnard, *230th American Chemical Society National Meeting*, Washington DC, **2005**.
- [71] W. P. Hettinger, *Catal. Today* **1999**, 53, 367.
- [72] W. P. Hettinger, S. M. Kovach, J. F. Hoffman (Ashland Oil, USA), US-Patent 4450241, **1984**.
- [73] W. P. Hettinger, S. M. Kovach, J. F. Hoffman (Ashland Oil, USA), US-Patent 4425259, **1984**.
- [74] J. A. Guyer (Phillips Petroleum Company, USA), US-Patent 2518775, **1950**.
- [75] A. Corma, G. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor (BioeCon), European Patent Application 061189825-1211, **2006**.
- [76] Y.-H. E. Sheu, R. G. Anthony, E. J. Soltes, *Fuel Process. Technol.* **1988**, 19, 31.
- [77] S. Ramanathan, S. T. Oyama, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16365.
- [78] D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Vol. 1* (Hrsg.: A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocock), Blackie Academic and Professional, London, **1996**, S. 611.
- [79] E. Furimsky, *Appl. Catal. A* **2000**, 199, 147.
- [80] M. Ferrari, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, *J. Catal.* **2001**, 198, 47.
- [81] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* **1995**, 154, 288.
- [82] E. Laurent, B. Delmon, *Appl. Catal. A* **1994**, 109, 77.
- [83] E. Laurent, B. Delmon, *Appl. Catal. A* **1994**, 109, 97.
- [84] E. Laurent, B. Delmon, *J. Catal.* **1994**, 146, 281.
- [85] D. C. Elliott, E. G. Baker, J. Piskorz, D. S. Scott, Y. Solantausta, *Energy Fuels* **1988**, 2, 234.
- [86] J. Piskorz, P. Majerski, D. Radlein, D. S. Scott, *Energy Fuels* **1989**, 3, 723.
- [87] P. M. Train, M. T. Klein, *Fuel Sci. Technol.* **1991**, 9, 193.
- [88] M. A. Ratcliff, D. K. Johnson, F. L. Posey, H. L. Chum, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1988**, 17, 151.
- [89] A. Oasmaa, R. Alen, D. Meier, *Bioresour. Technol.* **1993**, 45, 189.
- [90] J. S. Shabtai, W. W. Zmierzczak, E. Chornet (The University of Utah Research Foundation, USA), US-Patent 5959167, **1999**.
- [91] „Lignin Process Design Confirmation and Capital Cost Evaluation“: L. Montague, National Renewable Energy Laboratory, Report No. NREL/SR-510-31579, **2003**. (<http://www.osti.gov/bridge>).
- [92] J. E. Miller, L. Evans, A. Littlewolf, D. E. Trudell, *Fuel* **1999**, 78, 1363.
- [93] A. Wong, E. Hogan in *Biomass: A Growth Opportunity in Green Energy and Value-Added Products* (Hrsg.: R. P. Overend, E. Chornet), Elsevier Science, Oakland, CA, **1999**, S. 837.
- [94] M. Stumborg, A. Wong, E. Hogan, *Bioresour. Technol.* **1996**, 56, 13.
- [95] Hydrotreating von Mischungen aus Pflanzenöl und Vakuumgasöl: G. W. Huber, R. S. Martinez, A. Corma, *Appl. Catal. A*, im Druck.
- [96] W. K. Craig, D. W. Soveran, US-Patent 4992605, **1991**.
- [97] J. Monnier, G. Tourigny, D. W. Soveran, A. Wong, E. N. Hogan, M. Stumborg (Natural Resources Canada, USA), US-Patent 5705722, **1998**.
- [98] D. C. Elliott, G. F. Schiefelbein, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. Pap.* **1989**, 34, 1160.