

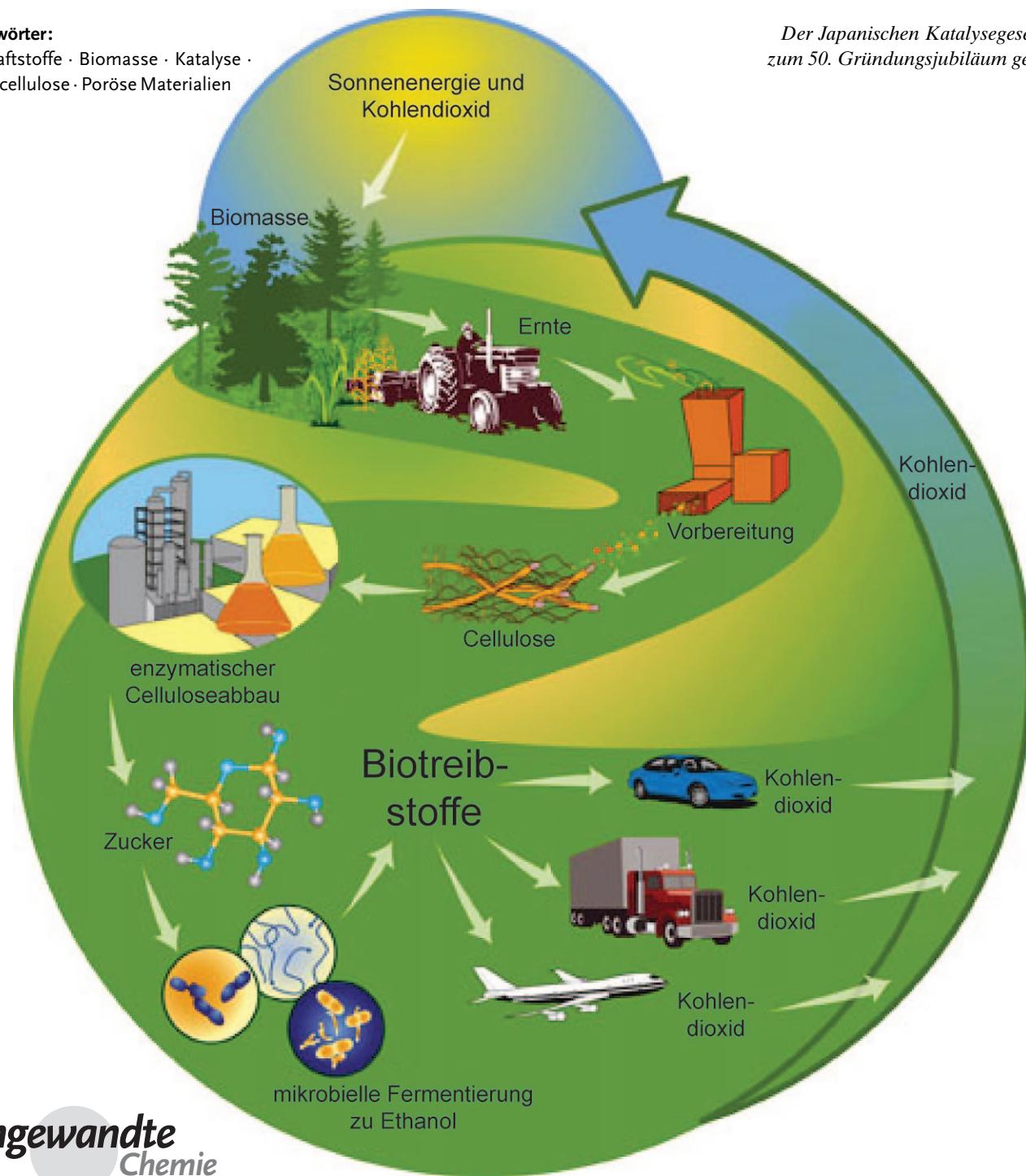
Bio- und BTL-Kraftstoffe in der Bioraffinerie: katalytische Umwandlung Lignocellulose-reicher Biomasse mit porösen Stoffen

Michael Stöcker*

Stichwörter:

Biokraftstoffe · Biomasse · Katalyse ·
Lignocellulose · Poröse Materialien

*Der Japanischen Katalysegemeinschaft
zum 50. Gründungsjubiläum gewidmet*



In einer Zeit, die sich so intensiv mit Erderwärmung, CO₂-Emissionen, der Sicherung der Energieversorgung und dem sparsamen Umgang mit fossilen Brennstoffen auseinandersetzen muss, ist der Einsatz erneuerbarer Energiequellen unverzichtbar. Dieser Aufsatz geht auf unterschiedliche Arten von Biomasse ein, die jeweils andere Kraftstoffe, Chemikalien und Energieträger liefern. Im Mittelpunkt steht die katalytische Umsetzung von Biomasse aus Holz. Wir schildern die Schwierigkeiten bei der Verarbeitung solcher Lignocellulose-reicher Ausgangsstoffe und den Einsatz poröser Katalysatoren für die Gewinnung von BTL(Biomass-To-Liquid)-Kraftstoffen in Bioraffinerien. Wir berichten ferner über die Aufklärung der komplexen Reaktionen, die Entwicklung von Katalysatoren und Prozessen und das angestrebte Produktspektrum und beschreiben ein nachhaltiges Konzept für Bioraffinerien auf Lignocellulose-Basis. Schließlich schildern wir die technologischen Herausforderungen beim Übergang zu Pilotanlagen und zur Großproduktion.

1. Einleitung

Gegenwärtig wird der weltweite Primärenergieverbrauch zu etwa drei Vierteln mit fossilen Energieträgern wie Mineralöl, Kohle und Erdgas (33, 24 bzw. 19 %) gedeckt; etwa ein Viertel steuern Kernkraft (5 %), Wasserkraft (6 %) und Biomasse (13 %) bei. Angesichts abnehmender Rohölvorräte, eines steigenden Kraftstoffbedarfs, einer zunehmenden Besorgnis über Klimaveränderungen als Folge der Verbrennung fossiler Energieträger und nicht zuletzt politischer Forderungen rücken erneuerbare Energieträger in letzter Zeit in den Mittelpunkt des Interesses. Die Bedeutung von Biomasse als in großen Mengen verfügbarem, erneuerbarem Rohstoff für Biokraftstoffe und wertvolle Chemikalien hat daher zugenommen.^[1-8] Ein Vorteil der Energieerzeugung aus Biomasse ist die günstigere Treibhausgasbilanz im Vergleich zu fossilen Brennstoffen, denn das bei der Verbrennung entstehende Kohlendioxid wird beim anschließenden Nachwachsen der Biomasse wieder aufgenommen (Abbildung 1).^[2]

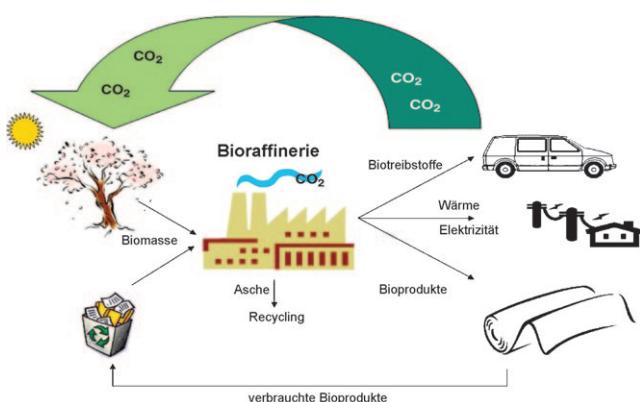


Abbildung 1. Nachhaltige Technologien in einer integrierten Bioraffinerie. Wiedergabe nach Lit. [5] mit freundlicher Genehmigung von *Science*.

Aus dem Inhalt

| | |
|--|------|
| 1. Einleitung | 9341 |
| 2. Biokraftstoffe: Definition, politische Bedeutung, Stand der Technik | 9342 |
| 3. Konzept einer Lignocellulose-Bioraffinerie für Biokraftstoffe der zweiten Generation | 9343 |
| 4. Einsatz von Biokraftstoffen heute | 9343 |
| 5. Bestandteile der Lignocellulose | 9343 |
| 6. Produktion von Biokraftstoffen aus Lignocellulose | 9345 |
| 7. Katalytische Umsetzung Lignocellulose-haltiger Biomasse | 9345 |
| 8. Anwendungen von Bioöl | 9349 |
| 9. Pilotanlagen | 9350 |
| 10. Ausblick | 9350 |

Zu Anfang des 20. Jahrhunderts wurden zahlreiche Produkte wie Lösungsmittel, Farbstoffe und Fasern aus Holz und anderen pflanzlichen Rohstoffen hergestellt.^[3] Nach dem zweiten Weltkrieg wurde zunehmend Mineralöl zur Produktion von Chemikalien eingesetzt. Die Energiekrise der 1970er Jahre führte dann zu einer erneuten Hinwendung zu biologischen Rohstoffen. Als der Ölpreis später sank, verloren diese aber wieder an Bedeutung.^[5]

Eine Verminderung der Abhängigkeit der Weltmärkte von fossilen Energieträgern durch den Einsatz erneuerbarer Rohstoffe würde die Rahmenbedingungen für das Klima und eine nachhaltige Wirtschaft deutlich verbessern.^[5] Schon die heutige Produktion und Anwendung von Biokraftstoffen der ersten Generation wie Biodiesel und Bioethanol sind daher Schritte in die richtige Richtung. Die zweite Generation der Biokraftstoffe wird vielseitiger sein: Integrierte Bioraffinerien werden neben den Biokraftstoffen selbst gleichzeitig auch Wärme, Strom und Bioprodukte liefern (Abbildung 1).

Zurzeit werden Kraftstoffe, Chemikalien und Energie aus vielerlei Arten von Biomasse hergestellt, die aus Handel und Industrie, Wald- oder Landwirtschaft stammen können (Tabelle 1). Die Rohstoffe werden in biologischen, thermischen und/oder chemischen Verfahren oder auch mechanisch zu festen, flüssigen oder gasförmigen Kraftstoffen und/oder Chemikalien verarbeitet.

[*] M. Stöcker
SINTEF Materials and Chemistry
P.O.Box 124 Blindern, 0314 Oslo (Norwegen)
Fax: (+47) 2206-7350
E-Mail: michael.stocker@sintef.no

Tabelle 1: Erneuerbare und fossile Energieträger: von vielfältigen Biomassequellen zu Kraftstoffen und Energie.

| Biomasseproduktion | Biomasseverarbeitung | Kraft- und Brennstoff aus Biomasse | Umsetzung der Biomasse |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Waldwirtschaft | <i>mechanisch</i> | <i>feste Brennstoffe</i> | <i>Wärme</i> |
| - Durchforstungsholz | - Häckseln | - Pellets | - Einzelofen |
| - Restholz | - Spalten | - Holzkohle | - Zentralheizung |
| | - Brikettieren | | - Heizwerk |
| Landwirtschaft | <i>thermisch/chemisch</i> | <i>gasförmige Kraftstoffe</i> | <i>Elektrizität und Wärme</i> |
| - Getreide | - Pressen | - Biogas | |
| - Stroh | - Trocknen | - Holzgas | |
| - Mist | - Vergasen | - Wasserstoff | |
| - Energieholz | - Pyrolyse | <i>Flüssigkraftstoffe</i> | <i>Fernwärmeanlagen (CHP)</i> |
| - Ölplanten | - Veresterung | - Ethanol | - Dampfturbine und/oder |
| Handel und Industrie | <i>biologisch</i> | - Methanol | - Gasturbine |
| - Sägereste | | - Fischer-Tropsch-Kraftstoffe | - Stirling-Motor |
| - Abfälle der Holzindustrie | - alkoholische Gärung | - Pflanzenöl | - Verbrennungsmotor |
| - verbrauchtes Nutzholz | - Methangärung | - Pyrolyseöl | - Brennstoffzelle |
| - organische Reststoffe | | - Ester | |

1. Der Klimarat der Vereinten Nationen strebt eine Verringerung der Treibhausgasemissionen um 8 % bis 2010 und 50–80 % bis 2050 an.

2. Die Europäische Kommission gibt in ihrer Biokraftstoff-Richtlinie einen Anteil der Biokraftstoffe von 5.75 % bis 2010 und 20 % bis 2020 vor.

Allerdings konkurriert die Nutzung landwirtschaftlicher Flächen zum Anbau von Energiepflanzen mit der Produktion von Lebens- und Futtermitteln, und um einen Anteil der Biokraftstoffe von 5.75 % zu erreichen, werden schätzungsweise bis zu 13 % der gesamten landwirtschaftlichen Nutzfläche

2. Biokraftstoffe: Definition, politische Bedeutung, Stand der Technik

Biokraftstoffe sind Flüssigkeiten oder Gase, die aus Biomasse hergestellt und zu Transportzwecken eingesetzt werden. Bei der Verbrennung wird nicht mehr CO₂ freigesetzt, als bei der Photosynthese aufgenommen wurde (Abbildung 2). Dieser Kohlenstoffkreislauf (Abbildung 3) ist der Grund dafür, dass Biokraftstoffe im Kyoto-Protokoll des Klimarats der Vereinten Nationen nicht berücksichtigt wurden.

Im Interesse einer sicheren Energieversorgung und einer Begrenzung der Erderwärmung durch den Treibhauseffekt muss der Anteil der Energie aus erneuerbaren Quellen steigen und der aus fossilen Brennstoffen abnehmen. Auch die Politik richtet ihr Augenmerk auf Biokraftstoffe als Alternativen:



Michael Stöcker promovierte 1979 in Chemie an der Universität Münster, arbeitete anschließend 1980–1982 als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bergen (Norwegen) und wechselte 1982 ans Center for Industrial Research (SI, jetzt SINTEF), wo er heute die Position eines Chef-Wissenschaftlers innehat. 1988–1989 forschte er an der University of British Columbia in Vancouver (Kanada). Er war Honorarprofessor an den Universitäten Bergen (1999–2004) und Trondheim (2004–2007). Seine Forschungsinteressen sind spektroskopische Methoden, mikro- und mesoporöse Stoffe, Crack-Verfahren sowie katalytische Methoden für Bioraffinerien. Zwischen 1992 und 2004 war er Mitglied in Organen der International Zeolite Association. Er ist Herausgeber der Zeitschrift *Microporous and Mesoporous Materials* und Mitherausgeber des *Journal of Dispersion Science and Technology*.

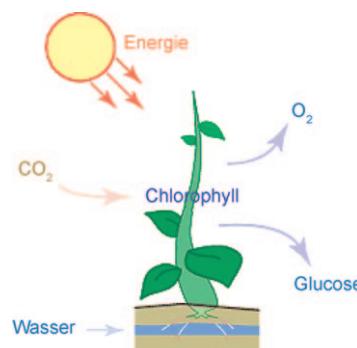


Abbildung 2. Photosynthese.

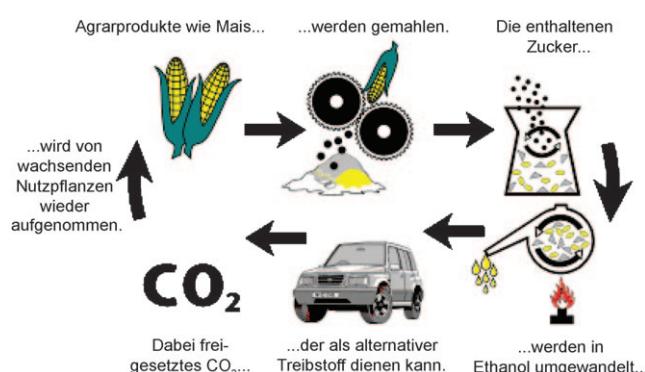


Abbildung 3. Der Kohlenstoffkreislauf.

der EU benötigt. Der Einsatz von Energiepflanzen hat also eine starke politische Komponente.

Bislang sind sowohl flüssige Biokraftstoffe der ersten Generation, wie Bioethanol und Biodiesel, als auch gasförmige Produkte, wie Biogas und Wasserstoff, verfügbar. Die Verfahren zur Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation befinden sich noch in der Entwicklung; der

Schwerpunkt liegt dabei auf dem Einsatz von Holz als Biomasse.

Für die Produktion von Bioethanol werden derzeit hauptsächlich kohlenhydratreiche (zucker- oder stärkehaltige) Pflanzen wie Mais, Zuckerrohr, Weizen, Gerste, Kartoffeln, Holz, Süßmais oder Zuckerrüben eingesetzt. Die Herstellung von Bioethanol durch Hydrolyse und Fermentierung ist aber ein komplexer und energieaufwändiger Prozess. Kommerzielle Verfahren, bei denen Holz eingesetzt werden kann, sind bislang nicht verfügbar. Biodiesel (das aus Fettsäuremethylestern besteht) ist dagegen sehr einfach durch Umesterung pflanzlicher Öle aus Raps (zu Rapsmethylester, RME), Sojabohnen, Sonnenblumenkernen oder Palmöl sowie tierischer Fette (Schlachtabfälle, Fischöl) zugänglich.^[9]

3. Konzept einer Lignocellulose-Bioraffinerie für Biokraftstoffe der zweiten Generation

Während die Biokraftstoffe der ersten Generation mit etablierten Verfahren produziert werden, befinden sich Prozesse, die neuartige Biokraftstoffe aus Holz erzeugen können, noch im Entwicklungsstadium.

Verfahren zur Vergasung von Biomasse wurden bereits ausgearbeitet. Aus Synthesegas (Syngas, eine Mischung aus CO und H₂), das auch durch Pyrolyse von Holz zugänglich ist, können mit erprobten Verfahren Biomethanol oder flüssige Fischer-Tropsch-Produkte (BTL, Biomass-to-Liquid) hergestellt werden (Abbildung 4).

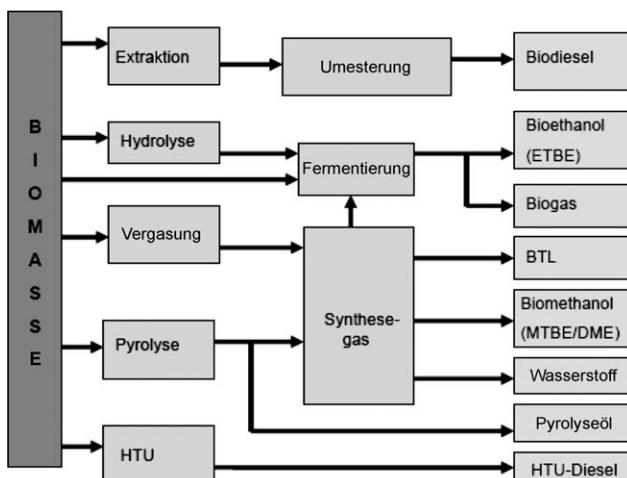


Abbildung 4. Verarbeitung Lignocellulose-haltiger Rohstoffe in einer Bioraffinerie (vereinfacht).

Daneben kann aus Lignocellulose-reicher Biomasse durch schnelle Pyrolyse zunächst ein Bioöl erhalten werden, das dann in einem zweiten Schritt in Syngas umgewandelt oder in Phenole und/oder eine Kohlenhydratfraktion getrennt werden kann. Das Syngas kann beispielsweise über Fischer-Tropsch-Produkte oder Methanol zu Olefinen und/oder Benzin weiterverarbeitet werden. Die Phenole können

zur Produktion von Phenolharzen eingesetzt, die Kohlenhydratfraktionen katalytisch in Wasserstoff überführt werden (Abbildung 5).^[6]

Ein Überblick über eine moderne Bioraffinerie für den Rohstoff Holz ist in Abbildung 5 wiedergegeben, in dem die Biokraftstoffe der ersten Generation aus Pflanzenölen und Zuckerrohr oder Mais berücksichtigt sind. Auch die Beziehungen zwischen den Biokraftstoffen der ersten und zweiten Generation sind dargestellt. So können aus Cellulose und Hemicellulose Bioethanol hergestellt und aus Lignin in unterschiedlichen Verfahren (thermische Spaltung, schnelle Pyrolyse und vollständige Vergasung) wertvolle Chemikalien und Kraftstoffe erhalten werden.

Generell arbeitet eine Lignocellulose-Bioraffinerie ähnlich wie eine Rohölraffinerie: Der Rohstoff – hier hauptsächlich Lignin, Cellulose und Hemicellulose – wird in einer Reihe von Prozess-Schritten in Biokraftstoffe, Chemikalien, Wärme und Strom umgewandelt. Die logistischen Schwierigkeiten beim Betrieb einer Bioraffinerie, besonders die Bereitstellung einer hinreichenden Menge an Biomasse, z. B. zur Auslastung einer Fischer-Tropsch-Einheit, sind dabei nicht zu unterschätzen.

Für die gezielte und stereoselektive Einführung funktioneller Gruppen sind normalerweise teure chirale Katalysatoren oder ausgefeilte Syntheserouten erforderlich. Aus den in der Biomasse enthaltenen Kohlenhydraten könnten dagegen regio- und stereochemisch reine Ester, Carbonsäuren und Alkohole hergestellt werden.^[5]

4. Einsatz von Biokraftstoffen heute

Kraftstoffe mit einem niedrigen Gehalt an Biokraftstoffen (bis 5 Vol.-%; E5-Europa) sind in gewöhnlichen Benzin- oder Dieselmotoren zulässig und ohne besondere Anpassung der Fahrzeugmotoren einsetzbar.

Kraftstoffmischungen mit höheren Biokraftstoffanteilen werden gegenwärtig in Brasilien (Benzin mit maximal 25% EtOH; E25), den USA (10% EtOH/90% Benzin; E10) und Schweden (85% EtOH/15% Benzin; E85) angeboten. Dieselqualitäten mit 5–30 Vol.-% Fettsäuremethylester (FAME; B5, B10 und B30) sind weit verbreitet, ferner E95 für Dieselmotoren. Allerdings müssen die Fahrzeuge entsprechend angepasst werden.

Biobutanol ist als Biokraftstoff möglicherweise geeigneter als Bioethanol, denn es hat die gleiche Energiedichte, erhöht aber die Octanzahl des Kraftstoffs. Außerdem sind der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit von Biobutanol geringer, was die Handhabung vereinfacht und die Anforderungen an die Infrastruktur verringert.^[9]

5. Bestandteile der Lignocellulose

Holz ist in großen Mengen verfügbar und preiswert, es besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten.

Cellulose: unverzweigte Polysaccharide aus β -1,4-glucosidisch verknüpften D-Glucose-Molekülen in den Zellwänden der Holzfasern (Anteil ca. 41 %).

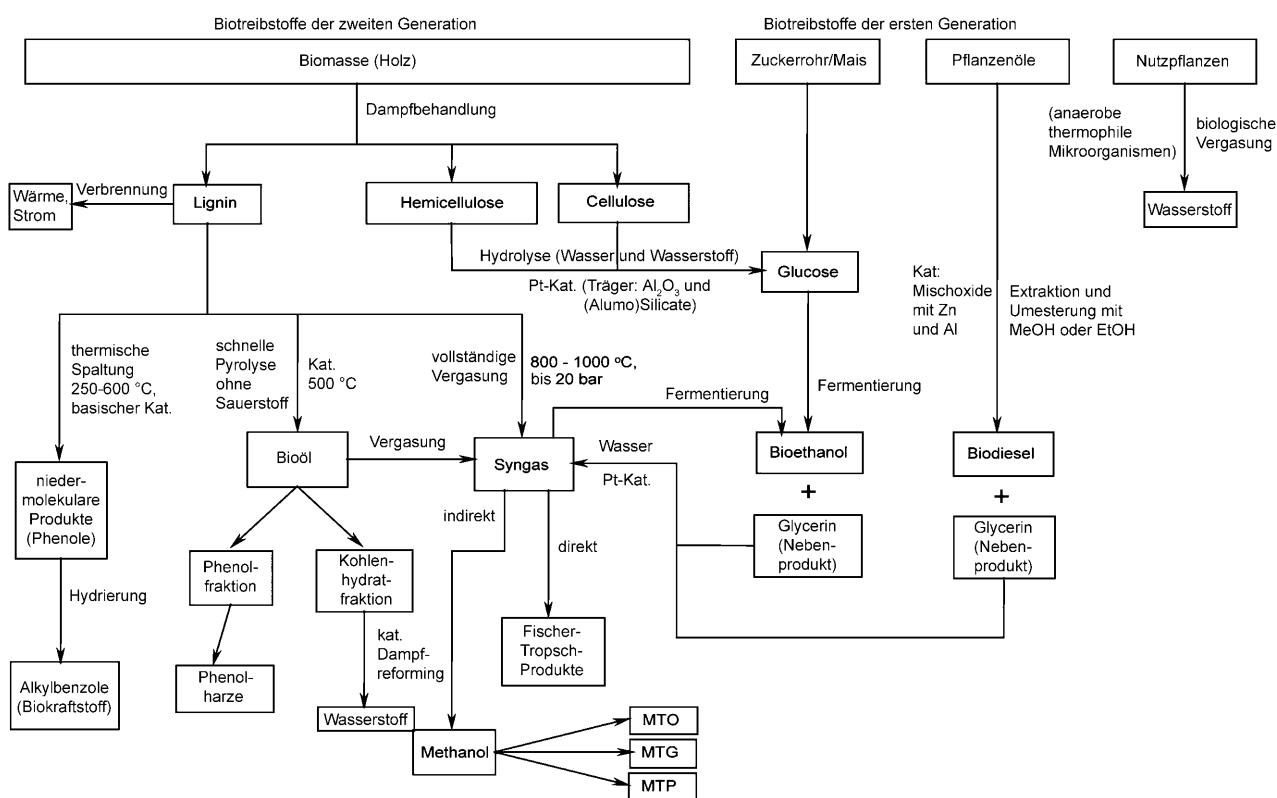
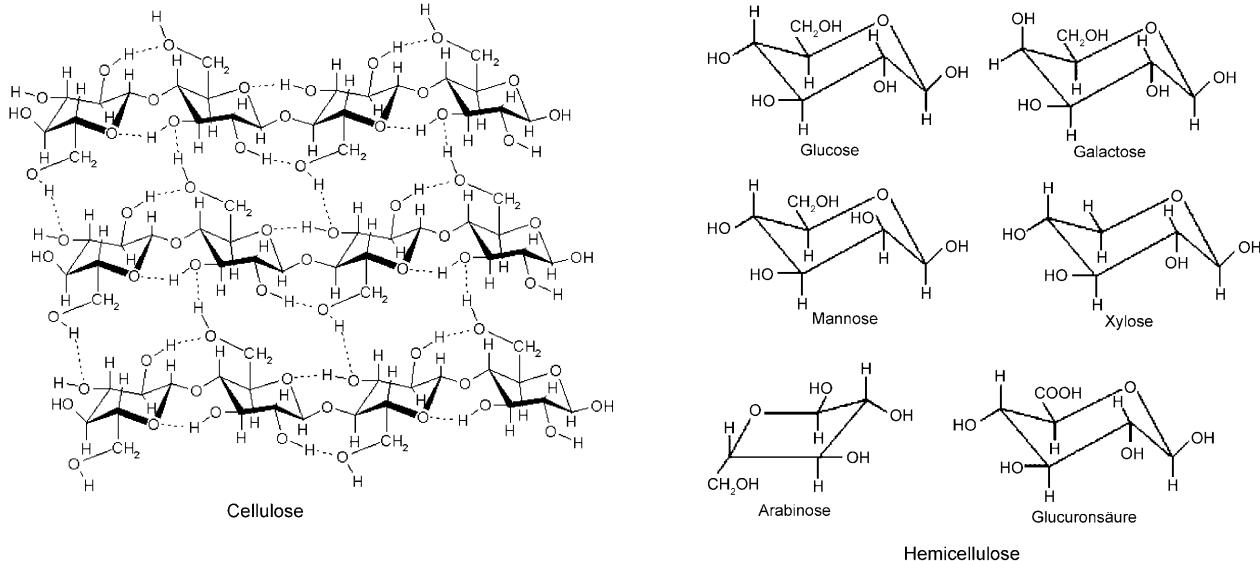


Abbildung 5. Prozess-Schema einer modernen Holz verarbeitenden Bioraffinerie. MTO: Umsetzung von Methanol zu Olefinen (Methanol-to-Olefines); MTG: Herstellung von Benzin aus Methanol (Methanol-to-Gasoline); MTP: Bildung von Propen aus Methanol (Methanol-to-Propylene).

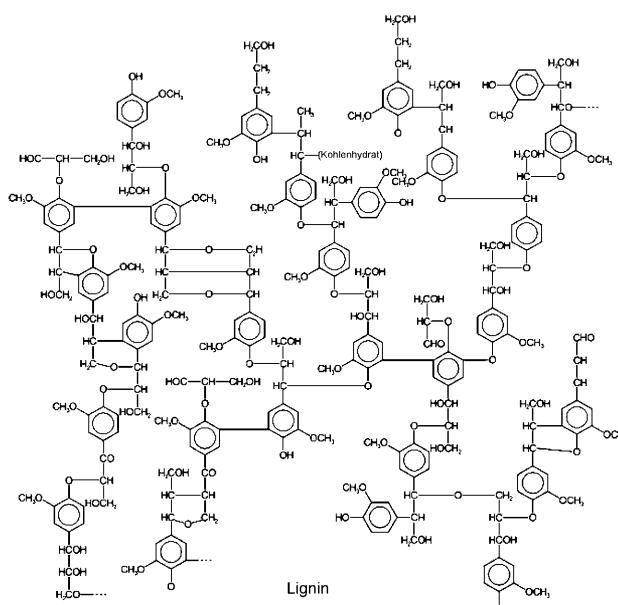


Hemicellulose: amorphe und heterogene Gruppe verzweigter Polysaccharide (Copolymer aus den Monomeren Glucose, Galactose, Mannose, Xylose, Arabinose und Glucuronsäure in beliebigen Verhältnissen). Die Hemicellulose umgibt die Cellulosefasern und verbindet so Cellulose und Lignin, ihr Anteil beträgt ca. 28%.

Lignin: ein komplexes verzweigtes Polymer, in dem unterschiedliche Phenylpropan-Einheiten über Ether- und

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen miteinander verknüpft sind. Lignin befindet sich zwischen den äußeren Schichten der Fasern, hält diese zusammen und verstellt ihre Struktur, sein Anteil beträgt ca. 27%.

Weiterhin enthält Lignocellulose kleine Mengen hier be- langloser organischer Verbindungen (ca. 4%).



6. Produktion von Biokraftstoffen aus Lignocellulose

Während Bioethanol mit etablierten Verfahren aus Cellulose und Hemicellulose gewonnen wird (Abbildung 5), sind für die Produktion von Biokraftstoffen aus Lignin neuartige Technologien erforderlich, die als BTL (Biomass-to-Liquid) bezeichnet werden.

Wegen der komplexen Struktur ist der direkte Einsatz der Lignocellulose als chemischer Rohstoff problematisch. In einer Bioraffinerie müssen naturgemäß andere Trennverfahren eingesetzt werden als in einer Rohölraffinerie. In letzterer ist die Destillation die wichtigste Methode, denn es sollen flüchtige Verbindungen getrennt werden. Die meisten Inhaltsstoffe von Biomasse sind dagegen nicht flüchtig. Zur Gewinnung wertvoller Chemikalien aus Lignocellulose sind daher die Extraktion mit Lösungsmitteln, die Chromatographie oder die Membrantrennung die Verfahren der Wahl.

Da Cellulose, Hemicellulose und Lignin mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und nach jeweils eigenen Mechanismen pyrolysiieren, müssen die drei Hauptbestandteile von Holz vor der Pyrolyse durch Behandlung mit Dampf voneinander getrennt werden.

Die Pyrolyse von Cellulose setzt schon bei sehr niedrigen Temperaturen ein (um 50 °C). Dabei laufen zwei thermische Abbauprozesse ab: eine allmähliche Zersetzung bei niedrigeren und eine schnelle Verflüchtigung bei höheren Temperaturen. Die Zersetzungsreaktionen umfassen Hydrolysen, Oxidationen, Depolymerisationen, Dehydatisierungen und Decarboxylierungen.^[10]

Hemicellulose wird leichter thermisch zersetzt als Cellulose. Die Pyrolyse setzt beim Erhitzen auf 100 °C (48 h) ein, und auch die kurzzeitige Einwirkung von heißem Dampf wirkt auf Hemicellulose depolymerisierend. Hemicellulose enthält mehr Feuchtigkeit als Lignin und zersetzt sich bei einer niedrigeren Temperatur.^[10]

Um eine mit Holz arbeitende Bioraffinerie wirtschaftlich betreiben zu können, muss der Ligningehalt berücksichtigt

werden. Lignin zersetzt sich über einen weiteren Temperaturbereich als Cellulose und Hemicellulose. Derzeit werden die Ligninabfälle aus der Papierherstellung zur Erzeugung von Wärme und Strom verbrannt. Es wurde aber nachgewiesen, dass die Pyrolyse von Lignin zwischen 250 und 600 °C wertvolle niedermolekulare Produkte liefern kann. Diese Befunde deuten darauf hin, dass mit formselektiven Katalysatoren eine Ligninspaltung bei tieferen Temperaturen möglich ist und diese Katalysatoren gleichzeitig die Produktverteilung günstig beeinflussen. So wurde Lignin durch eine basenkatalysierte Umsetzung in ein Bioöl aus niedermolekularen Phenolen überführt.^[11] Phenole, die sich bei der Spaltung der Phenylpropan-Einheiten der Lignin-Makromoleküle bilden, lassen sich trennen und in Phenolharze überführen. Das Bioöl kann aber auch zu einer Mischung von Alkylbenzolen hydriert werden, die als flüssiger Biokraftstoff eingesetzt werden könnten.^[5,19]

Abbildung 6 enthält ein Prozessdiagramm der Herstellung von Bioöl aus Lignin. Neben der Umwandlung des Bioöls zu Phenolen und Kraftstoffen kann auch die Kohlen-

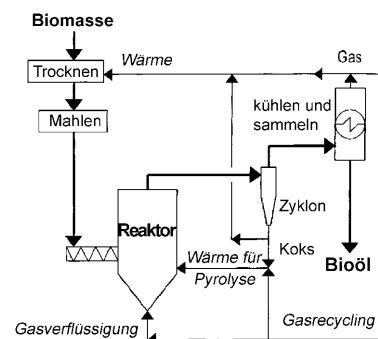


Abbildung 6. Flussdiagramm der Produktion von Bioöl aus Lignin.

hydratfraktion katalytisch mit Dampf in Reformern zu Wasserstoff umgesetzt werden. Daneben eröffnet die Vergasung von Bioöl zu Syngas einen Zugang zu Fischer-Tropsch-Produkten und indirekt (über Methanol) zu Olefinen und Benzin. Die flüssige Fraktion der Pyrolyseprodukte besteht aus einer wässrigen Phase, die zahlreiche niedermolekulare organische Sauerstoffverbindungen enthält, sowie einer nichtwässrigen Phase mit hochmolekularen, nicht wasserlöslichen organischen Verbindungen (vor allem Arenen). Diese Phase, das Bioöl, ist das interessanteste Produkt.^[10]

7. Katalytische Umsetzung Lignocellulose-haltiger Biomasse

7.1. Grundlagen und Stand der Technik

Bei der Produktion von Biokraftstoffen der ersten Generation wird nur ein kleiner Teil der eingesetzten Biomasse verarbeitet, und die Treibhausgasemissionen nehmen nur mäßig ab. Wegen der benötigten Investitionen ist der Einsatz von Holz für die Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation dagegen teurer.

Die heterogenkatalytische Produktion von Biokraftstoffen aus Holz ist in den letzten Jahren intensiv untersucht worden, wobei die Pyrolyse vorteilhafter war als andere thermochemische Verfahren.^[12–14] Die Pyrolyse eignet sich für die Verarbeitung großer Holzmengen zu Bioöl, aus dem dann Biokraftstoffe und Chemikalien erzeugt werden können (siehe Abbildung 5). Allerdings weist das Bioöl auch einige negative Eigenschaften auf: hoher Wasser- und Sauerstoffgehalt, Korrosivität, verringerte Stabilität, unzureichende Mischbarkeit mit Kraftstoffen auf Mineralölbasis, hohe Acidität und Viskosität und ein niedriger Brennwert. Diese Merkmale erschweren die direkte Aufarbeitung des Bioöls, das daher zunächst veredelt werden muss.^[15] Gegenwärtig sind zwar einige Verfahren zur thermochemischen Umwandlung von Holz in Biokraftstoffe und/oder Chemikalien bekannt, die Qualität des gebildeten Bioöls ist bei diesen Verfahren aber gewöhnlich zu gering für die Weiterverarbeitung zu hochwertigen Produkten.

Gegenwärtig werden drei interessante Ansätze zur Herstellung von Biokraftstoffen aus Holz verfolgt:

1. Produktion von BTL-Kraftstoff mit anschließender Raffinierung des Bioöls.
2. Vergasung der Biomasse, gefolgt von einer katalytischen Aufbereitung der Produkte.
3. Abtrennung der Kohlenhydrate und anschließende katalytische Umsetzung.

In der Literatur zur Produktion von Bioöl höherer Qualität wird allerdings über die nachteilige Bildung von weiterem Koks und Wasser berichtet. Ferner nimmt die Menge an organischer Phase ab.^[16,17]

Bislang wurden vier Ansätze untersucht, um die Qualität von Bioöl zu steigern:

- a) Katalytisches Fließbett-Cracken (fluidized catalytic cracking, FCC): $C_6H_8O_4 \rightarrow C_{4.5}H_6 + H_2O + 1.5CO_2$
- b) Decarboxylierung (DCO):
 $C_6H_8O_4 \rightarrow C_4H_8 + 2CO_2$
- c) Hydrodesoxygenierung (HDO):
 $C_6H_8O_4 + 4H_2 \rightarrow C_6H_8 + 4H_2O$
- d) Hydrierung (Hydro-treating, HT):
 $C_6H_8O_4 + 7H_2 \rightarrow C_6H_{14} + 4H_2O$

Die Summenformel $C_6H_8O_4$ repräsentiert hier die konzeptionelle stöchiometrische Zusammensetzung des Bioöls. Die bevorzugten Katalysatoren für das FCC-Verfahren sind ZSM-5 (Strukturcode: MFI) und Zeolith Y (Strukturcode: FAU)^[18–27], im verwendeten Reaktor wurde der Mikroaktivitätstest (MAT) durchgeführt.^[15,19] Entsprechende Verfahren wurde bislang nur mit Festbett-Reaktoren bei 340–500°C untersucht.

Stand der Technik beim HDO-Verfahren ist eine Hydrierung in Gegenwart schwefelhaltiger NiMo- und CoMo-Katalysatoren bei ca. 400°C und hohem Wasserstoffdruck.^[3] Da die Verfügbarkeit von Wasserstoff in Raffinerien aber nicht gesichert ist, wird sich die Aufbereitung von Bioöl im HDO-Verfahren möglicherweise nicht durchsetzen.

Die vollständige Decarboxylierung (DCO) dürfte das beste Aufbereitungsverfahren für Bioöl sein, denn sie liefert Kohlenwasserstoffe, und der Einsatz von Wasserstoff ist nicht

erforderlich.^[3] In diesem Verfahren wurden Zeolithe der Typen ZSM-5 und USY eingesetzt. Die Decarboxylierung organischer Säuren führt zu einem qualitativ höherwertigen, säureärmeren und weniger korrosiven Bioöl, das zudem stabiler ist und einen höheren Brennwert aufweist. Bei diesem Prozess bilden sich allerdings große Mengen Koks. Daher sind neue Katalysatoren für die CO_2 -Abspaltung unter verschärften Bedingungen erforderlich, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu verbessern. Bislang wurden meist Bioöle eingesetzt, die auf thermischem Weg erhalten wurden. Mit besseren Katalysatoren sollten die genannten Probleme nicht mehr auftreten.

7.2. Ansätze zur Gewinnung von hochwertigem Bioöl

Die Steigerung der Qualität des Bioöls mithilfe von Heterogenkatalysatoren sollte hohe Priorität haben, denn auf diese Weise erzeugtes, hochwertiges Bioöl ließe sich in moderne Raffinerien einspeisen. Das Ziel ist letztlich die Verarbeitung aufbereiteter Bioöle zusammen mit den Kohlenwasserstoff-Fraktionen (wie Vakuumgasölen) konventioneller, Mineralöl verarbeitender Raffinerien.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollten mono- und difunktionelle Katalysatoren wie Zeolithe, mesoporöse Stoffe mit einheitlicher Porengröße (MCM-41, MSU, SBA-15), mikro-/mesoporöse Hybridmaterialien, die mit Edel- oder Übergangsmetallen dotiert sind, sowie basische Katalysatoren untersucht werden. Diese Katalysatoren sollten vor allem selektiv Decarboxylierungen vermitteln und hochwertiges Bioöl mit niedrigem Sauerstoff- und Wassergehalt liefern. Ein niedriger Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Alkoholen, Ketonen, Säuren oder anderen Carbonylverbindungen wird angestrebt, weil diese Verbindungen den direkten Einsatz und die gemeinsame Weiterverarbeitung des Bioöls stören. Edelmetalldotierte Katalysatoren fördern Reaktionen des Bioöls, die den Sauerstoffgehalt senken oder bei denen Ringöffnungen eintreten, aber nur eine minimale Menge an Wasserstoff verbraucht wird.

Auch die Stabilität der Katalysatoren unter Hydrothermalbedingungen muss gesteigert werden; überprüfen lässt sie sich durch den sukzessiven Zusatz von Wasser zum wasserfreien Ausgangsstoff. Die Beständigkeit gegen Desaktivierung und das Verhalten des Katalysators bei der Regenerierung müssen bei der Optimierung berücksichtigt werden. Dies schließt die Steuerung der Partikelgröße der Katalysatoren und ihrer Eigenschaften ein (z. B. Porosität, Acidität und Wechselwirkungen zwischen Metall und Trägermaterial).

In Rohölraffinerien reagiert ein flüssiges oder gasförmiges Substrat mit einem festen Katalysator. Bei der katalytischen Pyrolyse steht dagegen die feste Biomasse in direktem Kontakt mit dem festen Katalysator, und das gebildete Bioöl wird *in situ* im Pyrolysereaktor aufgearbeitet. Daher müssen die Eigenschaften des Katalysators auf diese neuen Aufgaben abgestimmt werden.

Das höherwertige Bioöl kann dann konventionellen Raffinaten zugemischt und mit dem FCC- und/oder HT-Verfahren weiter aufbereitet werden. Sowohl neuartige wie auch kommerziell verfügbare Katalysatoren sollten bezüglich

ihrer Eignung zur direkten Weiterverarbeitung von hochwertigem Bioöl und seinen Gemischen mit Kohlenwasserstoff-Fraktionen fossilen Ursprungs näher untersucht werden.

7.3. Mikro- und mesoporöse Stoffe als Katalysatoren zur Umsetzung Lignocellulose-haltiger Biomasse

7.3.1. Mikroporöse Stoffe

Die Pyrolyse von Holz in Gegenwart von H-ZSM-5 (einem mikroporösen Zeolithen mit dem Strukturcode MFI, Abbildung 7) wurde untersucht.^[28] Die Reaktionen – Desoxygenierungen, Decarboxylierungen und Decarbonylierun-

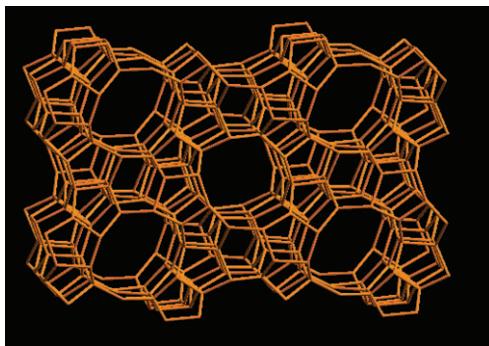


Abbildung 7. Struktur des Zeoliths H-ZSM-5 (Strukturcode: MFI) mit Poren aus zehngliedrigen Ringen. Porengröße: $5.1 \times 5.6 \text{ \AA}^2$.

gen des Bioöls sowie Crack-Reaktionen, Alkylierungen, Isomerisierungen, Cyclisierungen, Oligomerisierungen und Aromatisierungen – werden durch die sauren Zentren des Zeoliths katalysiert und folgen einem Carboniumionen-Mechanismus. Bei der Katalyse bilden sich allerdings auch Teer und Koks als unerwünschte Nebenprodukte. Bei der Regenerierung des deaktivierten Katalysators durch Abbrennen des Koks bei 500°C in Luft verringert sich die Aktivität des Katalysators für diese Umsetzung und die Weiterverarbeitung zu Arenen. Zeolith H-ZSM-5, der bei 500°C aktiviert wurde, weist hauptsächlich Brønsted-saure Zentren auf; bei höheren Temperaturen bilden sich mehr Lewis-saure Zentren, die zu Dehydroxylierungen führen. Die höchste Bioöl-Qualität wurde mit diesem Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 450°C erhalten.^[28] Auch Ni-H-ZSM-5 eignet sich als Katalysator für die schnelle Pyrolyse pflanzlicher Biomasse in einem Fließbettreaktor.^[29]

7.3.2. Mesoporöse Stoffe

Der Schwerpunkt der Entwicklung neuartiger Katalysatoren lag in letzter Zeit auf mesoporösen Stoffen mit einheitlicher Porengröße, z.B. MCM-41 (MCM: Mobil Composition of Matter) oder MSU (MSU: Michigan State University). Die Porengröße kann im Bereich von $2\text{--}10 \text{ nm}$ so eingestellt werden, dass die hochmolekularen organischen Stoffe, die in Holz vorkommen, umgesetzt werden (Abbildung 8).

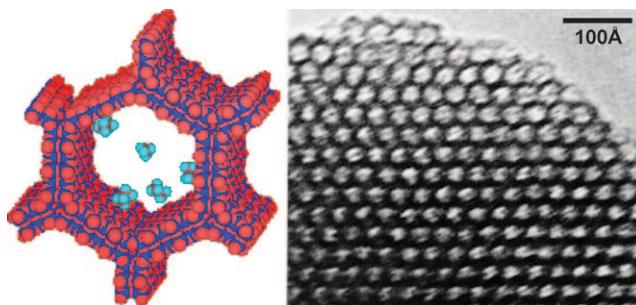


Abbildung 8. Links: Struktur des Alumosilicats MCM-41. In die Poren sind kleine Moleküle eingewandert (schematisch). Rechts: Zweidimensionale Anordnung hexagonaler Einheiten von MCM-41 (hochaufgelöstes Transmissionselektronenmikroskopiebild).

Die Verwendung mesoporöser Stoffe zur katalytischen Umsetzung von Biomasse wurde vom katalytischen Fließbett-Cracken (FCC) von Mineralöl übernommen, bei dem große Moleküle im Rückstand in den Makro- und Mesoporen zuerst zu Gasöl aufgebrochen werden, bevor in den Mikroporen der Zeolithe Y oder ZSM-5 schließlich Benzin oder Propen (Flüssiggas, LPG) gebildet werden (Abbildung 9). Obwohl es sich nicht um Kohlenwasserstoffe handelt, sondern um Kohlenhydrate, können die Lignocellulose-Makromoleküle aus dem Holz in den großen Poren mesoporöser Stoffe gespalten werden.

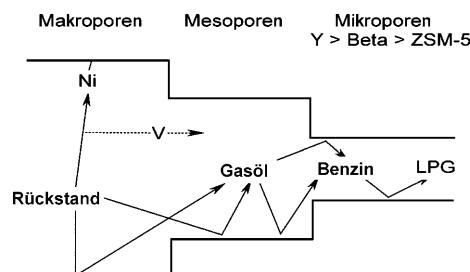


Abbildung 9. Konzept der Porenweite eines FCC-Katalysators. LPG = Flüssiggas. Wiedergabe nach Lit. [30] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Die mesoporösen Katalysatoren können in der vorliegenden Form eingesetzt werden. Da sie gewisse Mengen an Wasser tolerieren müssen, wurde aber auch versucht, die Stabilität unter Hydrothermalbedingungen durch Dampfbehandlung zu erhöhen. Ferner wurde untersucht, ob die Qualität des Öls durch die Einführung von Edel- und/oder Übergangsmetallen in den Katalysator verbessert werden kann, die die Sauerstoff-Freisetzungskapazität steigern und/oder Decarboxylierungen erleichtern.^[16,17,31–34]

Die Untersuchungen wurden in Festbettreaktoren vorgenommen (Abbildung 10). Der Katalysator befand sich stets im Reaktor, die Biomasse im Schaft. Reaktor und Schaft wurden miteinander verbunden und in einen Ofen eingebracht. Sobald eine Reaktionstemperatur von 500°C erreicht wurde, tritt die Biomasse in den Reaktor ein, und das Experiment beginnt.

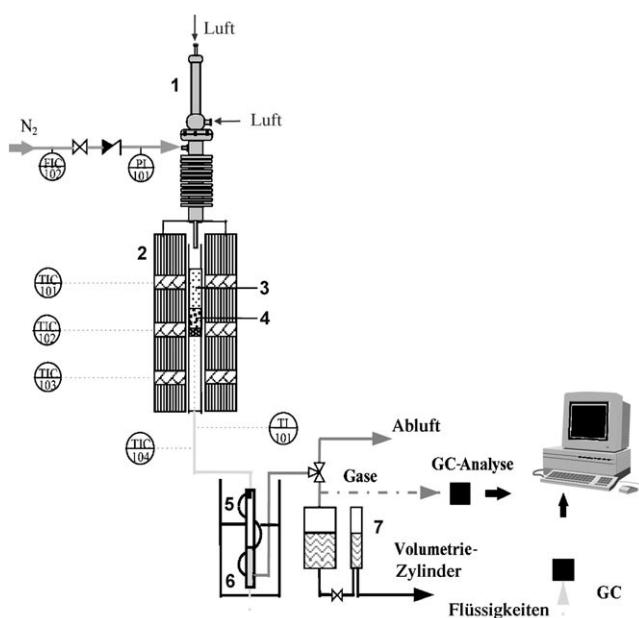


Abbildung 10. Festbettseinheit zur katalytischen Umsetzung von Holz. 1. Einführungseinheit, 2. Ofen, 3. Biomasse, 4. Katalysatorbett, 5. Kältebad, 6. Abscheidung flüssiger Produkte, 7. Sammlung gasförmiger Produkte. Wiedergabe nach Lit. [32] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Zwei unterschiedliche Rohstoffe wurden für die Untersuchungen eingesetzt: Lignocel (LIG, aus Buchenholz) und Miscanthus (MIS, eine Energiepflanze). Folgende Al-MCM-41-Proben mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen wurden untersucht: Si/Al = 20 („MCM-1“); Si/Al = 40 („MCM-2“) und Si/Al = 60 („MCM-3“). Ferner wurden auch drei metallhaltige mesoporöse Proben eingesetzt: Cu-Al-MCM-41 („Cu-MCM“), Fe-Al-MCM-41 („Fe-MCM“) und Zn-Al-MCM-41 („Zn-MCM“). Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 zusammengefasst.^[32]

Verglichen mit konventionellen, nichtkatalytischen Pyrolysen verändert die Gegenwart von MCM-41 die Qualität der Pyrolyseprodukte erheblich. Mit allen Katalysatoren nahm der Gehalt an Phenolen zu, die sehr wichtig für die Klebstoffindustrie sind. Ein niedriges Si/Al-Verhältnis bei MCM-41 wirkte sich günstig auf die Ausbeute an Phenolen und die Zusammensetzung aus. Bei den übergangsmetallhaltigen Katalysatoren Fe-Al-MCM-41 und Cu-Al-MCM-41 war die Ausbeute an Phenolen maximal. Bei Verwendung von Al-MCM-41 nahm auch der Anteil unerwünschter sauerstoffhaltiger Verbindungen im Bioöl ab, dieses sollte daher eine höhere Stabilität aufweisen.^[32]

Verglichen mit Pyrolysen ohne Katalysator nimmt der Anteil flüssiger Produkte ab, die Menge gasförmiger Produkte ist gleich groß oder geringer, es entsteht aber mehr Koks. Der wichtigste Befund bei der Analyse der gasförmigen Pyrolyseprodukte war die höhere Konzentration an Wasserstoff in Gegenwart von Übergangsmetallen, besonders bei Einsatz von Cu-Al-MCM-41. Lignocel lieferte mit allen untersuchten Katalysatoren mehr Kohlenwasserstoffe, Miscanthus größere Mengen an Phenolen.^[32]

Die Resultate wurden auch mit denen mikroporöser Stoffe (ZSM-5) verglichen; Abbildung 12 lässt erkennen, dass

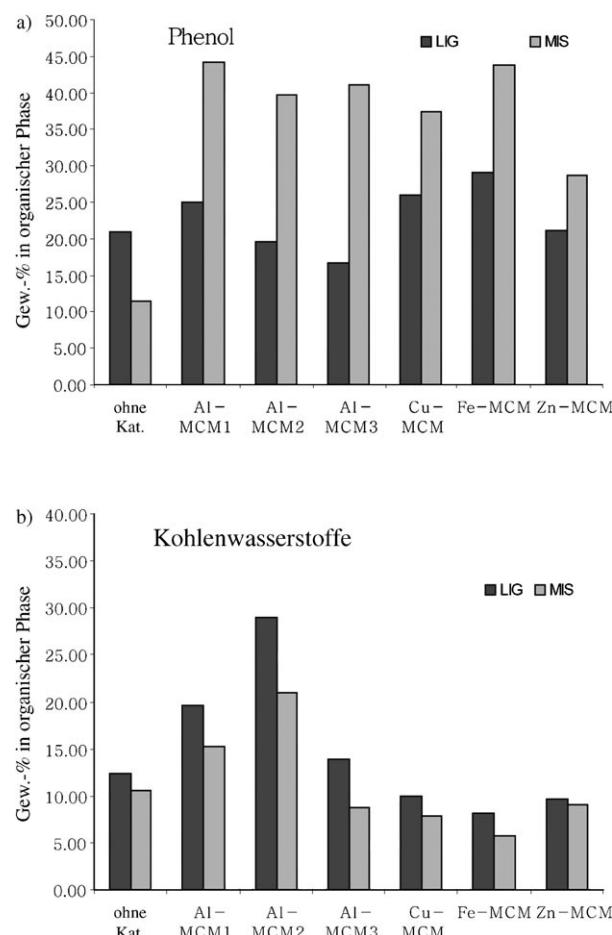


Abbildung 11. Gewinnung von Phenolen (a) und Kohlenwasserstoffen (b) aus den Rohstoffen Lignocel (LIG) und Miscanthus (MIS) mit mesoporösem MCM-41 mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen und Übergangsmetallgehalten. Wiedergabe nach Lit. [32] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

bei Verwendung von mesoporösem MCM-41 die Ausbeute an Phenolen wie an Kohlenwasserstoffen am höchsten ist.

Iliopoulos et al. untersuchten, wie sich Dampf und Änderungen der Acidität von Al-MCM-41 (Si/Al-Verhältnisse 50 und 30) auf die Aufbereitung von Lignocellulose-haltiger Biomasse auswirken und verglichen dies mit Pyrolysen mit rein silicatischem MCM-41 sowie ohne Katalysator.^[17] MCM-41 beeinflusste stets die Produktausbeute und -qualität. Dies wurde hauptsächlich eindimensionalen Mesoporen (Durchmesser ca. 2–3 nm) und der großen Oberfläche von MCM-41 (ungefähr $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sowie seiner geringen Acidität zugeschrieben. All dies trug zu einer gesteuerten Umsetzung hochmolekularer Lignocellulose-Bestandteile bei. Hauptgründe für die höhere Qualität des Bioöls bei Einsatz von Al-MCM-41 waren die höhere Konzentration an Phenolen und der niedrigere Säuregehalt. Eine mäßig starke Einwirkung von Dampf auf die Al-MCM-41-Proben bei 550 und 750°C (Partialdruck des Dampfs 20 %) führte zu aktiven Katalysatoren, die wegen der relativ kleinen Oberfläche und der geringeren Zahl saurer Zentren eine andere Selektivität aufwiesen (Abbildung 13).^[17]

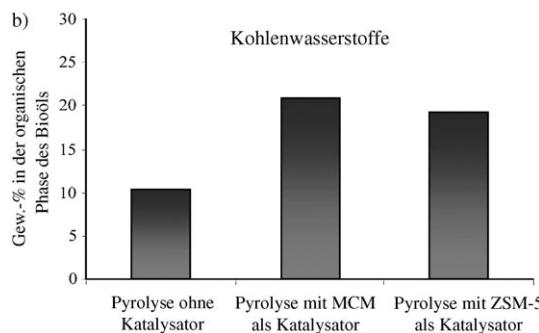
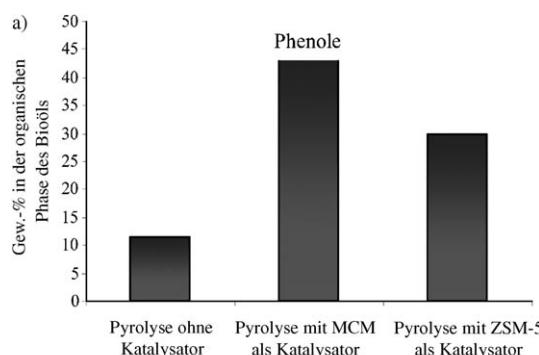


Abbildung 12. Vergleich der Produktion von Phenolen (a) und Kohlenwasserstoffen (b) mit mesoporösem MCM-41 (MCM) oder mikroporösem ZSM-5 als Katalysator sowie einer Pyrolyse ohne Katalysator.

Der Einsatz von Al-MCM-41 als Katalysator zur Pyrolyse ist also aussichtsreich, insbesondere wegen des höheren Phenolgehalts des Bioöls und der entsprechend höheren Qualität. Auch mit silicatischem MCM-41 ließ sich Biomasse pyrolyseren. Dabei wurde die Lignocellulose an der großen Oberfläche der Mesoporen in erhöhtem Maß thermisch aufgebrochen, und es bildeten sich große Mengen flüssiger Produkte. Voraussetzung für eine höhere Produktqualität und Selektivität der Reaktion scheint dabei die Feinabstimmung zwischen Acidität und Porosität von MCM-41 zu sein.^[17]

Triantafyllidis et al. untersuchten die katalytische Umsetzung von Lignocel mit zwei mesoporösen Alumosilicaten: MSU-S/H mit hexagonalen Mesoporen und hoch poröses MSU-S/W mit unregelmäßigen Kanälen.^[16] Katalysatoren des Typs MSU-S lieferten ein Bioöl mit einer deutlich geringeren Menge an organischer Phase und mehr Koks und Holzkohle als Reaktionen mit Al-MCM-41 oder ohne Katalysator. Bei Umsetzungen mit MSU-S-Katalysatoren bildeten sich sehr selektiv polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) und schwere Fraktionen, aber nur geringe Mengen an Säuren, Alkoholen, Carbonylverbindungen und Phenolen. Der Propengehalt der Pyrolysegase war ebenfalls erhöht. MSU-S enthält anscheinend acidere Zentren als Al-MCM-41 (Abbildung 14).^[16] Mit Al-MCM-41 als Katalysator ist die Ausbeute an Phenolen bei der Pyrolyse Lignocellulose-haltiger Biomasse am größten.

Die Acidität mesoporöser Stoffe (Art, Stärke und Zahl der sauren Zentren) und ihre Porenstruktur müssen noch genauer untersucht werden, um Struktur-Eigenschafts-Be-

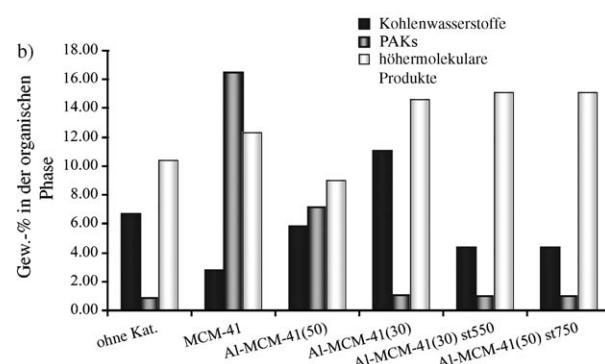
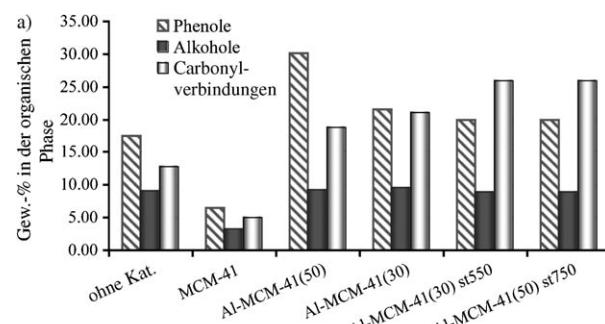


Abbildung 13. Konzentrationen an Phenolen, Alkoholen und Carbonylverbindungen (a) sowie Kohlenwasserstoffen, PAKs (polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen) und höhermolekularen Produkten (b) in der organischen Phase des Bioöls, das bei der Pyrolyse von Lignocel mit mesoporösem MCM-41 mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen entsteht. (Die Zahlen in Klammern geben die Si/Al-Verhältnisse an, st550 und st750 stehen für eine Dampfeinwirkung bei 550 bzw. 750 °C.) Wiedergabe nach Lit. [17] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

ziehungen für den Einsatz als Katalysator bei der Umsetzung von Lignocellulose zu erhalten.^[16]

Die Befunde über den Einsatz von MCM-41 als Katalysator bei der Umsetzung von Holz wurden durch Park et al. bestätigt.^[35] Sie untersuchten die katalytische Aufarbeitung von Bioöl mit MCM-41, das pyrolytisch aus dem Holz der Japanischen Lärche hergestellt worden war. Die Katalysatoren bewirken eine Sauerstoffübertragung unter Bildung von Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und beseitigen damit die Hauptursache für die Instabilität von Bioöl. Mit diesen Katalysatoren wurde aber nicht nur ein stabileres Bioöl erhalten, sondern auch der Gehalt an Phenolen stieg. Wegen der größeren Zahl saurer Zentren ist Al-MCM-41 bei der Aufbereitung von Bioöl aktiver als das silicatische MCM-41. Schließlich erwies es sich als besser, das bei der Pyrolyse entstehende dampfförmige Bioöl durch eine Schicht des Katalysators strömen zu lassen, statt das Holz direkt mit dem Katalysator zu mischen.^[35]

8. Anwendungen von Bioöl

Aus hochwertigem Bioöl können Biokraftstoffe und/oder wertvolle Chemikalien hergestellt werden (siehe Abbil-

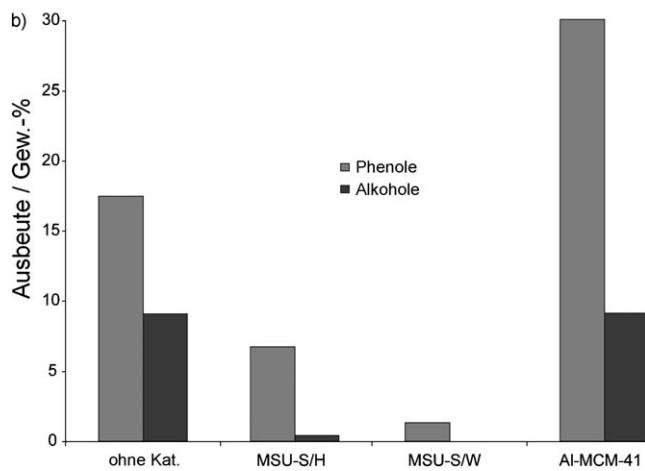
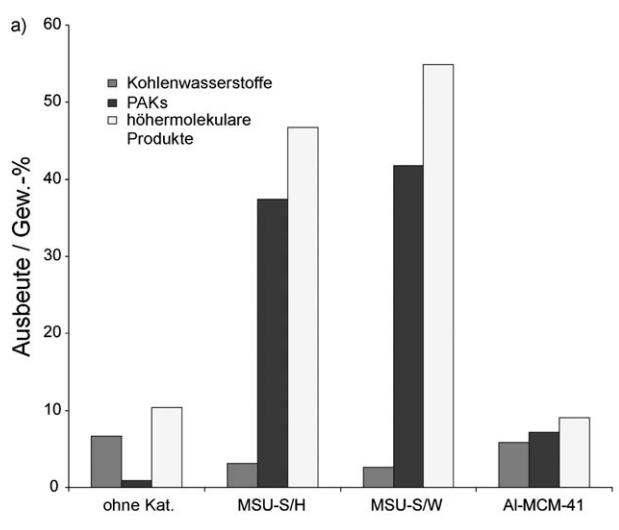


Abbildung 14. Kohlenwasserstoffe, PAKs und höhermolekulare Produkte (a) sowie Phenole und Alkohole (b) in der organischen Phase des Bioöls, das bei der Pyrolyse von Lignocel (aus Buchenholz) mit mesoporösen Katalysatoren der Typen MSU-S und AI-MCM-41 gebildet wird. Wiedergabe nach Lit. [16] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

dung 5). Durch die Vergasung von Bioöl zu Syngas werden Fischer-Tropsch-Produkte und Methanol zugänglich. Aus Methanol wiederum lassen sich Olefine und Benzin herstellen. Nach der Auf trennung des Bioöls können Phenole und Wasserstoff (aus der Kohlenhydratfraktion) gewonnen werden. Alternativ kann Bioöl zur Erzeugung von Wärme und Elektrizität eingesetzt werden (Abbildung 15).

Bioöl besserer Qualität kann mit dem FCC-Verfahren und/oder durch eine Hydrierung (HT) weiter aufbereitet werden, das katalytisch hergestellte Bioöl kann also zusammen mit fossilen Kohlenwasserstoff-Fraktionen im FCC- und/oder HT-Verfahren eingesetzt werden. Die direkte Verarbeitung von Bioöl und die Beimischung zu fossilen Kohlenwasserstoffen wird den Bedarf an fossilen Energieträgern verringern. Letzteres, der Einsatz von Bioöl als Rohstoff für konventionelle Raffinerien und seine Weiterverarbeitung

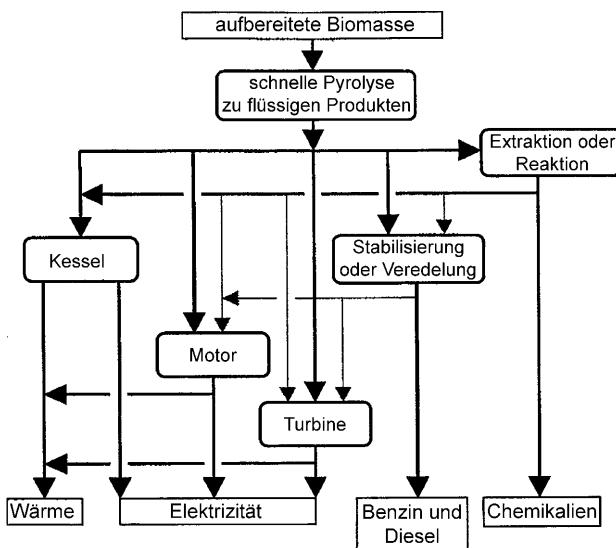


Abbildung 15. Anwendungen von Bioöl.

zusammen mit Mineralölfraktionen (wie Vakuumgasölen), sollte dabei das Hauptziel sein.^[3]

9. Pilotanlagen

BTL-Verfahren zur Herstellung von Biokraftstoffen sind gegenwärtig in der Entwicklung, und mehrere Pilotanlagen sind in Bau oder bereits in Betrieb.^[36,37] Am weitesten fortgeschritten ist wahrscheinlich die Anlage von Choren in Freiberg, die in Zusammenarbeit mit Shell betrieben wird. Für die Jahre 2007 und 2008 hat Choren die Produktion von 15 000 t a^{-1} „SunFuel“ angekündigt, die durch Pyrolyse aus 68 000 t a^{-1} Biomasse erhalten werden sollen. Ein Ausbau auf 200 000 t a^{-1} „SunFuel“ aus $1\text{ 000 000 t a}^{-1}$ Biomasse ist für die nächsten Jahre vorgesehen. Choren Industries setzt dabei auf die Fischer-Tropsch-Technologie.^[7]

Eine zweistufige Pilotanlage zur Produktion von Biokraftstoffen (bioliq) ist am Forschungszentrum Karlsruhe in Bau.^[38] Das Forschungszentrum kooperiert hier mit der Lurgi AG. Bei diesem Ansatz werden möglicherweise über die (indirekte) Methanolroute oder das MTsynfuel-Verfahren Biokraftstoffe hergestellt.^[7]

Weitere BTL-Pilotanlagen sind in Güssing (Österreich) und Värnamo (Schweden) in Bau.

10. Ausblick

Der Einsatz CO₂-neutraler und erneuerbarer Biomasse zur Kraftstoffproduktion ist eine eminent wichtige Alternative zu fossilen Energieträgern. Allerdings stehen einer ökonomischen Produktion von Biokraftstoffen mit dem BTL-Verfahren einige Hindernisse entgegen:

- Hohe Investitionskosten
- Niedrige volumetrische Energiedichte von Biomasse
- Fehlende Infrastruktur
- Grenzen der Produktivität bei der Photosynthese

- Kultivierbare Fläche für die Produktion von Energiepflanzen (die nicht für die Lebensmittelproduktion benötigt wird)

Besonders die niedrige Energiedichte von Holz (der häufigsten Form von Biomasse) erschwert die Überführung in Biokraftstoffe. Die Pyrolyse Lignocellulose-haltiger Biomasse mit geeigneten Katalysatoren zu hochwertigem Bioöl ist immer noch die Hauptschwierigkeit für Holz verarbeitende Bioraffinerien. Das Ziel ist es, Bioöl hoher Qualität anschließend direkt oder als Beimischung in konventionellen Raffinerien im FCC- oder HT-Verfahren zu Diesel und/oder Benzin umzusetzen. Für die Hydrierung sind hohe Wasserstoffdrücke erforderlich, der benötigte Wasserstoff lässt sich aber möglicherweise auch aus Biomasse gewinnen (katalytische Dampfreformierung der Kohlenhydratfraktion, siehe Abbildung 5). Es gibt einige weitere Möglichkeiten zum Einsatz von Biomasse in Mineralölraffinerien. Die Weiterentwicklung von Verfahren zur Gewinnung von Biokraftstoffen wird ihren Beitrag zu einer nachhaltigen Energiewirtschaft leisten.^[1,7]

In einer Zeit, die sich so stark mit der Erderwärmung, Kohlendioxidemissionen, der Sicherung der Energieversorgung und einem geringeren Verbrauch fossiler Kraftstoffe beschäftigt, wird der Einsatz erneuerbarer Energieträger unumgänglich. Eine dieser erneuerbaren Ressourcen ist die Biomasse!

Es sind noch nicht alle Probleme bei der katalytischen Umsetzung von Holz gelöst. Folgende Punkte müssen noch näher erforscht werden:

1. Der Mechanismus der katalytischen Überführung von Lignocellulose-haltiger Biomasse in Bioöl einschließlich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und der Produktverteilung.
2. Die Weiterentwicklung der Katalysatoren unter Berücksichtigung von Porosität, Acidität, Wechselwirkungen zwischen Metall und Träger, Steuerung der Bildung der Katalysatorpartikel, verbesserte Stabilität der Katalysatoren unter Hydrothermalbedingungen und Robustheit gegen Desaktivierung.
3. Prozessbedingungen und Produktion im Großmaßstab.

Holz verarbeitende Bioraffinerien konkurrieren nicht mit herkömmlichen Rohölraffinerien, sondern ergänzen diesen Wirtschaftszweig.

Eingegangen am 12. Februar 2008

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2008

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

-
- [1] G. W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7184.
[2] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164.
[3] S. R. A. Kersten, W. P. M. van Swaaij, L. Lefferts, K. Seshan, *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*
-

(Hrsg.: G. Centi, R. A. van Santen), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, vor allem Kap. 6, S. 119.

- [4] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 848.
[5] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cainey, C. A. Eckert, W. J. Frederick, Jr., J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschanplinski, *Science* **2006**, *311*, 484.
[6] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 696.
[7] M. Hartmann, *Erdöl Erdgas Kohle* **2007**, *123*, 362.
[8] B. Kamm, M. Kamm, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 592.
[9] R. Cascone, *Hydrocarbon Process.*, **2007**(9), 95.
[10] A. Demirbas, *Energy Convers. Manage.* **2000**, *41*, 633.
[11] J. S. Shabtai, W. W. Zmierczak, E. Chornet, D. Johnson, US-Patentanmeldung 972,461, **2003**.
[12] A. V. Bridgwatter, G. V. C. Peacocke, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2000**, *4*, 1.
[13] S. Yaman, *Energy Convers. Manage.* **2004**, *45*, 651.
[14] A. Demirbas, M. Balat, *Energy Convers. Manage.* **2006**, *47*, 2371.
[15] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044.
[16] K. S. Triantafyllidis, E. F. Iliopoulos, E. V. Antonakou, A. A. Lappas, H. Wang, T. J. Pinnavaia, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *99*, 132.
[17] E. F. Iliopoulos, E. V. Antonakou, S. A. Karakoulia, A. A. Lappas, I. A. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, *Chem. Eng. J.* **2007**, *134*, 51.
[18] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, B. Valle, J. Bilbao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 1244.
[19] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, *J. Catal.* **2007**, *247*, 307.
[20] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 2619.
[21] J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi, *Fuel Process. Technol.* **1995**, *45*, 161.
[22] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 2610.
[23] J. D. Adjaye, S. P. R. Katikaneni, N. N. Bakhshi, *Fuel Process. Technol.* **1996**, *48*, 115.
[24] P. T. Williams, P. A. Horne, *Fuel* **1995**, *74*, 1839.
[25] S. P. R. Katikaneni, J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi, *Energy Fuels* **1995**, *9*, 1065.
[26] T. Davidian, N. Guilhaume, E. Iojoiu, H. Provendier, C. Mirodatos, *Appl. Catal. B* **2007**, *73*, 116.
[27] G. W. Huber, P. O'Connor, A. Corma, *Appl. Catal. A* **2007**, *329*, 120.
[28] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M. G. Gallo, *Fuel* **2001**, *80*, 17.
[29] B. Valle, A. G. Gayubo, A. Atutxa, A. Alonso, J. Bilbao, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2007**, *5*, A86.
[30] S. T. Sie, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 587.
[31] J. Adam, M. Blazsó, E. Mészáros, M. Stöcker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, M. Grønli, G. Øye, *Fuel* **2005**, *84*, 1494.
[32] E. Antonakou, A. Lappas, M. H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, *Fuel* **2006**, *85*, 2202.
[33] J. Adam, E. Antonakou, A. Lappas, M. Stöcker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, G. Øye, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 93.
[34] M. H. Nilsen, E. Antonakou, A. Bouzga, A. Lappas, K. Mathisen, M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105*, 189.
[35] H. J. Park, J.-K. Jeon, K. Y. Jung, Y. S. Ko, J. M. Sohn, Y.-K. Park, *Korean Chem. Eng. Res.* **2007**, *45*, 340.
[36] M. Schingnitz, D. Volkmann, *Erdöl Erdgas Kohle* **2004**, *120*, 81.
[37] Nachrichten, *Erdöl Erdgas Kohle* **2003**, *119*, 110.
[38] N. Dahmen, E. Dinjus, E. Henrich, *Oil Gas Eur. Mag.* **2007**, *33*, 31.