

Spielt die Zeolithkatalyse in Bioraffinerien der Zukunft eine ähnlich große Rolle wie in der Erdölraffination?

Pierre A. Jacobs, Michiel Dusselier und Bert F. Sels*

Dem MPI für Kohlenforschung anlässlich des 100-jährigen Bestehens gewidmet

Umwandlung von Biomasse · Bioraffinerie · Heterogene Katalyse · Zeolithe

Katalytische Funktionalisierung von Rohölfraktionen in der Erdölraffinerie durch Zeolithe

Seit rund 50 Jahren werden synthetische Zeolithe für die katalytische Prozessierung von Erdölfraktionen eingesetzt. Ihr technologischer und wissenschaftlicher Erfolg beruht auf dem Vorhandensein einer kristallinen, porösen Matrix mit molekularen Abmessungen und einer hohen Brønsted-Acidität.^[1] Obwohl es inzwischen mehr als 200 Gerüstarten für Zeolithe gibt,^[2] werden nur etwa 10 für Zeolith-katalysierte Prozesse^[3] verwendet.^[1a]

In der Erdölraffination werden saure Zeolithkatalystoren eingesetzt, um das Kohlenwasserstoffgerüst aufzubrechen (monofunktionelles saures Cracken). Ist der Katalysator mit Edelmetallen beladen und ist Wasserstoff zugegen, findet (bifunktionelles) Hydrocracken statt. Mit Metallsulfid-beladenen bifunktionellen Katalysatoren (Hydrodesulfurierung) findet gleichzeitig eine Defunktionalisierung der Kohlenwasserstoffe statt (Abbildung 1). Diese Reaktionen laufen zumeist in der Gasphase ab, weshalb der Zeolithkatalysator während der Reaktion thermostabil sein muss. Auch muss er die Hydrothermalbehandlung zur Regeneration oder Koksbrennung überstehen.^[1,4]

Auf dampfstabilen oder ultrastabilen Y-Zeolithen (H-USY)^[5] beruht das innovative „Fluid Catalytic Cracking“ von Naphtha-Fraktionen.^[6] Der H-USY-Zeolith katalysiert hierbei vor allem Umlagerungsreaktionen und Funktionalitätsänderungen durch bimolekularen Wasserstofftransfer. Das Produkt ist ein aromatenreiches Benzin mit besonders hohen Oktanzahlen, das mit hoher Ausbeute gewonnen wird. Der H-ZSM-5-Katalysator hat kleinere Poren, in denen nur monomolekulares Cracken möglich ist.^[7] Solvations- und Begrenzungseffekte sorgen dafür, dass bei diesen Reaktionen der Übergangszustand präziser in die Leerstellen des Zeolithen passt und Porenoberfläche und Reaktant somit besser wechselwirken können.^[8]

Die Hydroisomerisierungs-/Hydrocrackverfahren von Naphtha-Fraktionen sind flexibel, und Temperaturänderungen von wenigen Grad im Reaktor reichen, um eine breite Produktpalette über Benzin und Diesel bis zu Kerosin und

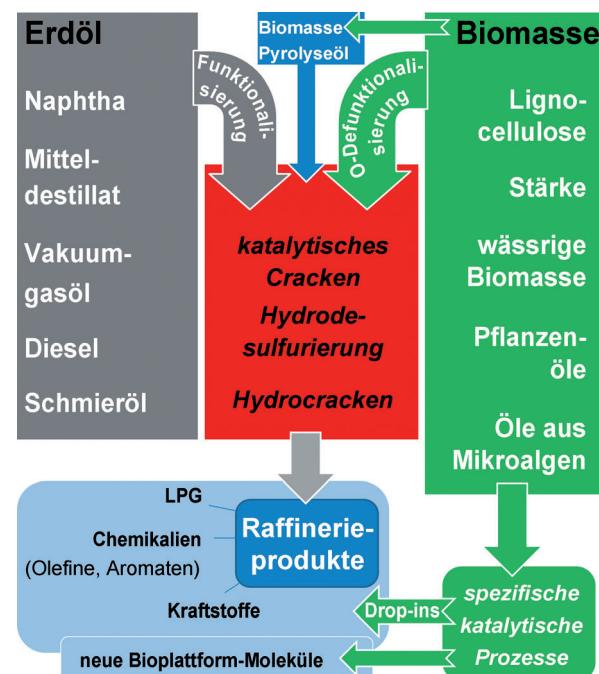


Abbildung 1. Substitution von Erdölfraktionen durch Biomassebestandteile in den wichtigen Katalyseverfahren der Rohölraffination und den Veredelungsprozessen für Kraftstoff-Drop-ins oder Plattformchemikalien.

Heizöl herzustellen.^[9] Bifunktionelle Katalysatoren bestehend aus Pt auf H-USY oder H-Beta bewirken die Deprotonierung und schnelle Hydrierung von gerüstinternen Carbokationen und unterdrücken den bimolekularen Wasserstofftransfer. Eine ideale bifunktionelle Katalyse^[9,10] ist die Alkanumwandlung bei der katalytischen Entparaffinierung. Wichtigstes Element ist die Einführung von Verzweigungen an der Hauptkette. Die Spaltung von zentralen C-C-Einfachbindungen verkürzt die Kettenlänge von Kohlenwasserstoffen und senkt somit den Fließpunkt von wachsartigen Kohlenwasserstofffraktionen.

Die Hauptbestandteile von Biomasse und deren Eigenschaften

Holzige Biomassen enthalten als wichtigste Komponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin (Tabelle 1).^[11] Tri-

[*] Prof. P. A. Jacobs, Dr. M. Dusselier, Prof. B. F. Sels

Center for Surface Chemistry and Catalysis (COK), KU Leuven
Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Heverlee (Belgien)
E-Mail: bert.sels@biw.kuleuven.be

Tabelle 1: Typische Quellen für Biomasse und die Eigenschaften ihrer Bestandteile.

Quelle	Verbindungsklasse	Chemische Struktur	Typische Eigenschaften
Verholzte Materialien <i>Stroh, Sägemehl, Bagasse, Maisstroh, ...</i>	Cellulose	lineares Glucosebiopolymer mit mehrfachen internen und externen H-Brücken	kristallin, resistent gegen katalytische Hydrolyse
	Hemicellulose	verzweigtes Biopolymer aus Pentosen und Hexosen	Komplex, amorph
	Lignin	verzweigtes Biopolymer aus phenolische allylischen Alkoholen	amorph, resistent gegen katalytische/enzymatische Hydrolyse
Nicht essbare pflanzliche Öle	Triglyceride	Glycerin-Triester und Fettsäuren	Biodiesel der 1. Generation
Öle aus Mikroalgen	Triglyceride	Glycerin-Triester und Fettsäuren	Biodiesel der 2. Generation
Rückstände von zuckerhaltigen Feldfrüchten	Stärke, Zucker	Glucosepolymer, Mono- und Disaccharide	amorph

glyceride aus ungenießbaren pflanzlichen und Mikroalgenölen sind ebenfalls Grundlage nichtfossilen Kohlenstoffs.^[12] Aus den Rückständen von Nahrungsmittelgetreide kann auch Stärke zur Verfügung stehen. Wie diese Bestandteile letztendlich (katalytisch) umzusetzen sind, entscheidet sich aus ihrer Zusammensetzung und ihrem physikalischen Erscheinungsbild.^[14]



Pierre A. Jacobs ist seit 2008 Professor Emeritus an der KU Leuven, wo er während seiner aktiven Zeit als Professor für physikalische Chemie und Katalyse tätig war. Der industrielle Bezug seiner Forschung schlug sich in zahlreichen Patenten nieder und führte 2013 zur Zuerkennung des Alwin Mittasch-Preises anlässlich des 100. Jahrestages der Inbetriebnahme der ersten Ammoniakfabrik. Zu seinen weiteren Auszeichnungen zählen der Paul Emmett Award, der Donald Breck Award, der Syntex Award und der Kreitman Award.



Michiel Dusselier studierte Engineering and Catalytic Technology an der KU Leuven (M.Sc. 2009) und promovierte 2013 bei Prof. Sels und Prof. Jacobs über die Entwicklung von Katalyserouten mit Milchsäure als End- und Ausgangsmolekül. 2013 erhielt er die J. Breen Memorial Fellowship der ACS. Zurzeit ist er Postdoc bei Prof. Mark Davis am Caltech und forscht über Zeolithsynthese und Katalysen mit dem Schwerpunkt Energie und Biokunststoffe.



Bert F. Sels promovierte im Jahr 2000 an der KU Leuven über die Oxidationschemie mit heterogenen Katalysatoren. Zu seinen Auszeichnungen zählen der DSM Chemistry Award und der Incentive Award der Société Chimique Belge. 2005 erhielt er eine Assistenzprofessur an der KU Leuven, 2008 wurde er auf eine ordentliche Professur berufen. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Synthese, Charakterisierung und Anwendung heterogener Katalysatoren für die Umwandlung von erneuerbaren Rohstoffen in Chemikalien.

Biomasse in Erdölraffinerien

Wie in Abbildung 1 ebenfalls dargestellt, müssen die verschiedenen Biomasssorten erst prozessiert werden, bevor sie in die drei großen Raffinerieverfahren eingeschleust werden können. Am wichtigsten ist das Hydrocracken/Hydrotreating, um den Sauerstoff in Zuckern, Triglyceriden und Alkylphenolen zu defunktionalisieren. Nicht mehr erforderlich sind hingegen besonders angepasste Hydrotreating-Katalysatoren zur Beseitigung von Spuren von S und N und für die Hydrierung von Arenen und Polyarenen. Die Verarbeitung von Biomasse-Rohstoffen macht oftmals andere Katalysatoreigenschaften mit einer anderen Verteilung der Säure- und Metallfunktionalitäten erforderlich. Sofern keine Vorsulfidierung der Metalle nötig ist, stehen auch Pt-Pd/H-Zeolithe zur Verfügung. Nach Abbildung 1 sollten konventionelle Erdölraffinerien auch in der Lage sein, Mischungen von Rohöl und Biomasse zu verarbeiten, entsprechend einer EU-Vorgabe, wonach 20 % fossile durch erneuerbare Energien zu substituieren sind.^[15]

Die Substitution fossiler Kohlenwasserstoffe in Ölraffinerien wird bereits breit diskutiert.^[16] Mittels katalytischer Schnellpyrolyse (catalytic fast pyrolysis, CFP) können verschiedene Biomasssorten indirekt in konventionelle Raffinerien eingeschleust werden. Die produzierten Bioöle haben vergleichbare Eigenschaften, unabhängig vom benutzten H-ZSM-5-Katalysator.^[17] Bifunktionelle Ga/H-ZSM-5-Zeolithe bieten verbesserte Kraftstoffeigenschaften. Decarbonylierung und Aromatisierung werden durch die Ga-Zentren katalysiert, die Säurefunktion ist für die Oligomerisierung zuständig.^[18]

Andere spezifische Katalyseverfahren produzieren „Drop-in“-Kraftstoffe (Substitute) sowie neue Bioplattformmoleküle (Abbildung 1).^[19] Die Wahl des richtigen Plattformmoleküls ist nicht ganz einfach. Es sollte einfach zu synthetisieren sein, flexible Rohstoffe zulassen und als Vorstufe für eine breite Produktpalette eingesetzt werden können. Glucose ist ein wichtiges Bioplattformmolekül,^[20] weitere Vertreter sind 5-(Hydroxymethyl)furfural (HMF), Lävulinsäure, Milchsäure und Glycerol.^[21] Unlängst wurden Richtlinien zusammengefasst, wie solche Moleküle auszuwählen sind.^[22] Aktiv im Kommen als Synthese- und Veredelungskatalysatoren sind Lewis-saure^[23] oder bifunktionelle Zeolithe.^[24] Zu diesem Thema gibt es bereits Über-

sichten,^[14,25] aber vergleichende Studien über die Veredelungsverfahren von Petrochemikalien und Bioplattformprodukten fehlen bislang, ebenso wie genauere Angaben darüber, wie die Schlüsselkonzepte der Zeolith-Technologie (z.B. die Formselektivität) übertragen werden können.

Defunktionalisierung von Biomassekomponenten in integrierten Bioraffinerien

Eine integrierte Bioraffinerie wandelt Biomasse durch Pyrolyse, Hydrothermalverfahren und Fermentation in Biokraftstoffe, Bioöle und Biogas (sowie Biochemikalien) um.^[26] Verwendung der Biomasse-Rohstoffe und die integrierte Verfahrenstechnik sind derzeit Gegenstand intensiver Forschung (Abbildung 2).^[27] Eine Schlüsselposition nehmen (Zeolith)-katalysierte chemische Verfahren ein.^[28]

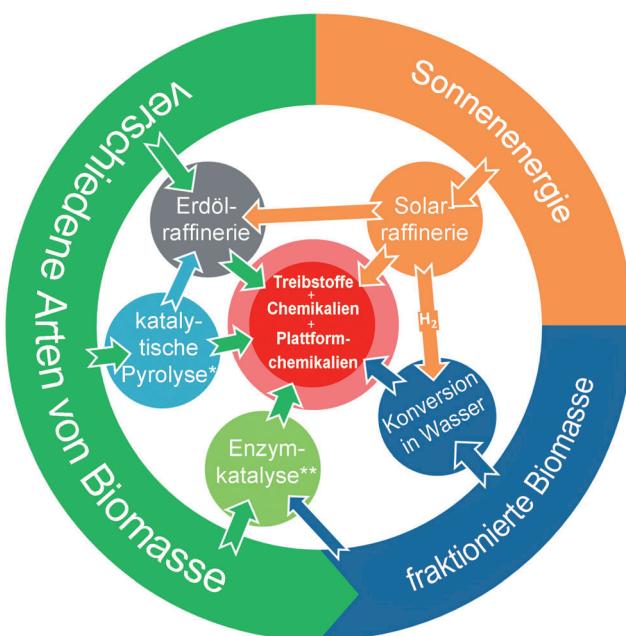


Abbildung 2. Konzept integrierter Bioraffinerien. * Nicht katalytische Pyrolyse/Vergasung wäre integrierbar. ** Vorstellbar wären Enzyme auf Zeolithträger.

Neu für das Bioraffineriekonzept ist die direkte Produktion von Bioplattformmolekülen aus Biomassebestandteilen mit hoher Ausbeute. Wegen ihres hohen Sauerstoffanteils sind die Biomassekomponenten wenig flüchtig, sehr gut in Wasser löslich, sehr reaktiv und thermisch instabil. Ihre Prozessierung erfordert katalytische Verfahren in wässriger Phase bei moderaten Temperaturen.^[29]

An dieser Stelle ist auch die momentane „Revolution“ durch Schiefergas und Schieferöl zu erwähnen. Trotz der fossilen Herkunft dieser Rohstoffe und der bislang noch nicht sehr nachhaltigen Technologie könnten sie zum „Game Changer“ für Raffinerien (und die chemische Industrie) werden.^[30] Schieferöle haben, anders als die meisten Rohöle, einen hohen Paraffinanteil^[31] mit Kohlenwasserstoffketten von weit über 50 C-Atomen. Daher müssen sie analog zu

Fischer-Tropsch-Flüssigkeiten (Wachsen) speziell prozessiert werden. Möglichkeiten sind katalytisches Hydrocracken und die Hydroisomerisierung mit Pt auf H-Zeolithen.^[32] Die Vorstellung ist, dass Schiefergas zur Produktion von Biokraftstoffen (und Biochemikalien) eingesetzt werden kann und große Mengen von Wasserstoff verfügbar macht.^[30] Durchsetzen sollten sich für die Wasserstoffproduktion letztendlich nachhaltige Technologien, die ihre Energie aus „Solar-Raffinerien“ beziehen (Abbildung 2).^[33] Im Zuge der Wasserstoffforschung wird auch das Potenzial von Zeolithen ausgelotet.^[34] Vielversprechende Ansätze sind die katalytische Dampfreformierung von Bioethanol mit Ni/Cs-Y und die photokatalytische Wasserspaltung mit TiO₂ und CdS auf Zeolithträgern. Erwähnt werden sollte auch die wässrige Reformierung an Pt/Aluminiumoxid-Katalysatoren, die Bioplattformmoleküle und nachhaltigen Wasserstoff in der folgenden Reihenfolge produziert: Glucose < Sorbitol < Glycerin < Ethylenglycol (< Methanol).^[35] Kaum Beachtung finden bislang wässrige Reformierungsverfahren an Pt auf H-Zeolithen.^[24] Diese Methode zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen ist jedoch durchaus bekannt und auch leistungsfähiger als die mit Pt auf Aluminiumoxid. Daher kommt die Forschung an (bifunktionellen) Zeolithen als Reformierungskatalysatoren keineswegs zu früh.

Aus Holz werden Bioplattformmoleküle durch katalytische Direktsynthese in flüssig-wässriger Phase produziert. Die Umwandlung von konzentrierter Stärke durch bifunktionelle Zeolithe wurde 1989 entdeckt und etabliert.^[36] Für konzentrierte Cellulosegele wurde diese Methode zwanzig Jahre später realisiert.^[37] Protonen an der Oberfläche des Zeolithkristalls hydrolysieren zunächst die Stärkekette. Anschließend hydrieren Ru-Cluster im Inneren des Zeolithen die gebildete Glucose mit hoher Ausbeute zu Sorbitol. Weil bei den Reaktionstemperaturen die Glucose karamellisieren kann, muss die Hydrierung im Vergleich zur Hydrolyse rasch ablaufen. Eine saubere Balance von Säure- und Metallfunktionen des Katalysators ist daher wichtig. Zugabe von Spuren von Mineralsäure in der richtigen Menge hydrolysiert die Celluloseketten zu Glucose-Oligomeren. In Kombination mit dem Ru/H-USY-Katalysator kann das entstandene Katalysesystem bei guter Balance der Katalysatoren große Mengen von Hexitolen produzieren (Abbildung 3).

Mit H-Zeolithen hydrolysiert auch teilweise die Cellulose selbst zu Glucose und HMF. Die kleinen Poren der H-MOR- und H-Beta-Zeolithe verhindern die Polymerisation der Glucose zu Huminsäuren.^[38]

Klassische Hydrodesulfurierungs- oder spezifische Hydrodeoxygenierungskatalysatoren (HDO) wie Ni/Mo auf Aluminiumoxid reduzieren Lignin zu phenol-, alkylphenol- und arenreichen Bioölen.^[39] Insbesondere H-ZSM-5 eignet sich zum Cracken von Lignin oder Lignocellulose-Biomasse für die Gewinnung von Biokraftstoffen (und Biochemikalien).^[40] Dass auch Pd/H-Beta-Zeolithe ein großes Potenzial haben, zeigten HDO-Studien an Lignin-Modellverbindungen.^[41]

In den drei wichtigsten katalytischen Reformierverfahren für Öle aus Mikroalgen^[42] werden bifunktionelle HDO-Katalysatoren mit Metallen auf H-Zeolithen – wie Ni oder Pt-Re auf H-ZSM-5 oder Ni-Nanopartikel auf H-Beta^[12] – für die

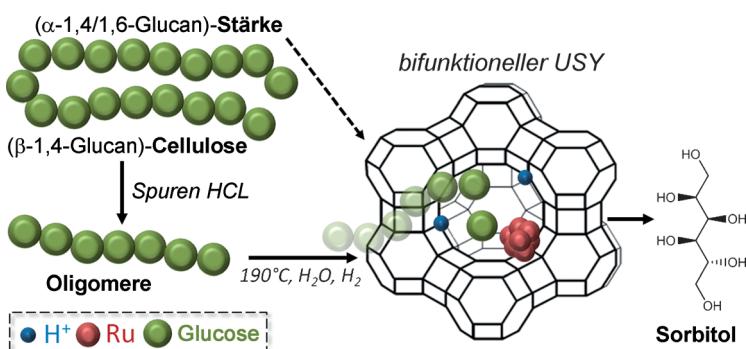


Abbildung 3. Bifunktionelle Umwandlung von gelöster Stärke^[36] und Cellulose^[37] in konzentrierter wässriger Lösung bei 190°C mit Ru auf dampfbehandelten NH_4Y -Zeolithen.

direkte Umsetzung zu Diesel-Alkanen eingesetzt. H-Zeolithen gelten außerdem als vielversprechend für die selektive Kettonisierung von Biomasse-Carbonsäuren, denn sie aktivieren auf ihrer Oberfläche gezielt die Acylspezies und weniger Carboxylate.^[43]

Dealuminierung/Desilifizierung von H-Zeolithen für die Umwandlung von Biomasse

Zeolithen in der Erdölraffinerie müssen vor allem thermisch und unter Hydrothermalbedingungen stabil sein. In integrierten Bioraffinerien ist Stabilität in flüssigem heißem Wasser eine Anforderung an den Katalysator. Ebenfalls sollte er kleine Mengen Mineralsäuren vertragen.^[37]

Hydrothermale Kalzinierung (oder Dampfbehandlung) von H- oder NH_4^+ -Zeolithen oder die Anwendung von starken Säuren auf H- oder kationenausgetauschte Zeolithen führen zur Dealuminierung des Kristallgitters und machen das Material dampfresistent. Je nach Grad der Behandlungen kann migrierendes Siliciumdioxid die entstandenen Gitterfehlstellen und die gebündelten Silanol-Endgruppen mehr oder weniger stark ausgleichen. Externe Al_xO_y -Spezies bilden sich, und ein zweites mesoporöses System (25–30 nm) entsteht.^[44] Das Innere von USY-Zeolithen ist, wie gezeigt wurde,^[45] durch Mesoporen in mikroporöse Domänen fragmentiert. Ein Teil der Mesoporen verbindet die mikroporösen Domänen mit dem extragranulären Raum, andere haben sehr kleine Öffnungen oder sind vollständig blockiert. Um die ideale Acidität für die mono- und bifunktionelle Katalyse einzustellen, müsste die Behandlung so erfolgen, dass die Zeolithdomänen innerhalb eines regelmäßigen Netzwerks von offenen Mesoporen maximal dispergiert sind. Dichtere Zeolithen wurden auf ihre Dampfstabilität hin bislang weniger untersucht. Dennoch lassen dampfbehandelte H-ZSM-5-^[46] und H-Mordenit-Zeolithen ein ähnliches Bild erkennen.^[47]

Behandlung der H-USY-Zeolithen mit Base^[48] führt zu einer Hydrolyse der Siloxanbrücken, und Mesoporen von 3 nm Größe entstehen.^[49] Es resultiert ein Zeolith mit trimodaler Porosität. Er enthält die Mikroporen aus der Synthese, große Mesoporen aus der Dampf- oder Säurebehandlung sowie kleinere „schwammartige“ Mesoporen aus der

Desilifizierung. Eine solche hierarchische Porenarchitektur nützt der raschen Diffusion von Hydrocrack-Produkten und verhindert ein nachgelagertes Hydrocracken. Mit der Herstellung hierarchischer Zeolithen befasst sich eine Übersicht,^[50] und auch die Definition des Hierarchiefaktors,^[51] der bereits auf Materialien mit 10-Ring-Porentopologie^[52] und sogar auf hydrophile Zeolithen mit hohem Aluminiumoxidanteil angewendet wurde,^[53] ist aufgeführt.

Kombinierte Synthese/Modifikation von Zeolithkatalysatoren zur Umwandlung von Biomasse

Aggregate von mesoporösen Zeolith-X-Nanoplättchen mit hierarchischer Verknüpfung der Mikro-, Meso- und Makroporosität innerhalb des Partikels entstehen durch Hydrothermalsynthese an Templaten.^[53] Solche hydrophilen hierarchischen Zeolithen weisen eine verstärkte Affinität für die Sorption von oxidierten polaren Biomassekomponenten auf. Eine hohe Stabilität gewinnen sie durch den Austausch mit dreiwertigen Ionen.^[54] Anwendungsmöglichkeiten für diese Zeolithen sind die Hydrolyse und Veresterung von Triglyceriden aus Mikroalgen oder pflanzlichen Ölen.

Zur Einführung von Mesoporosität in das ZSM-5-Zeolithgerüst kann der Katalysator auch direkt an Templaten aus Hard- und Soft-Carbon synthetisiert werden. Solche Katalysatoren haben eine gute Crack-Aktivität^[55] und ergeben größeren Ausbeuten an niedermolekularen Olefinen und Koks.^[56] Im Wesentlichen entspricht dies der Umwandlung eines H-ZSM-5-Katalysators in einen USY-Crack-Katalysator. Hydrocrack-Katalysatoren auf der Basis von H-ZSM-5-Nanoplättchen^[57] verbinden die für Zeolithen typische Selektivität mit einem erhöhten Stofftransfer. Dieses Eigenschaftsprofil gilt allgemein für hierarchische Zeolithen.^[58] Zeolithen mit unterschiedlich großen Nanotopologien haben auch eine verlängerte Lebensdauer als Raffinationskatalysatoren.^[59]

Die hohe Affinität von Enzymen für die Umwandlung von spezifischen Biomassefraktionen macht es sinnvoll, die Biokatalyse mit chemischen Verfahrenstechniken zu verbinden (Abbildung 2). Als ideales Trägermaterial bieten sich Zeolithen an, deren Porosität durch die neuen Verfahren genau eingestellt werden kann. Favorisiert sind derzeit mesoporöse Silikate.^[60]

Ein Problem könnte noch die Stabilität der Zeolithen in flüssigem heißen Wasser bei Temperaturen von 150–190°C sein, den Bedingungen vieler Biomasseverfahren. H-ZSM-5 ist stabil, aber H-USY wird amorphisiert, und dies geschieht umso schneller, je höher das Si/Al-Verhältnis im Zeolithgitter ist.^[61] Die amorphe Phase enthält zwar weiterhin Al^{IV} , aber das Volumen der Mikroporen ist kleiner, und es sind weniger Zugangsstellen vorhanden. Eine Lösung kann die Synthese in einem F^- -Medium sein. Derartig synthetisierte Zeolithen haben aktive polare Zentren, die in den defektfreien apolaren Wänden eingebettet sind.^[62] Bisher wurde diese Struktur nur für Sn- und Ti-Substitutionen nachgewiesen, aber Ähnliches

sollte auch für Al gelten. Eine alternative Methode ist die Behandlung von H-USY-Zeolithen mit siliciumorganischen Verbindungen. Solche Katalysatoren sind in Umsetzungen bei 200°C in Öl/Wasser-Mischungen stabil.^[63]

Schlussfolgerungen

Zeolithkatalysatoren werden seit langem erfolgreich in Raffinerien für die mono- und bifunktionelle saure Katalyse von Rohölfraktionen eingesetzt. Dieser Erfolg kann sich für die Raffination von Biomasse in integrierten Bioraffinerien fortsetzen. Um die Eigenschaften der Zeolithe an die speziellen Anforderungen der Umwandlung von Biomasse anzupassen, wurden Strategien entwickelt, die die katalytische Spezifität der Zeolithe erhalten und gleichzeitig die Zugänglichkeit der aktiven Zentren erhöhen. Dies ist möglich durch kombinierte Dealuminierung und Desilifizierung und die damit verbundene Einführung von hierachischer Mikro-, Meso- und Makroporosität in die Materialien. Solche Neuentwicklungen sind die Grundlage für verbesserte Verfahren in petrochemischen, aber auch in Bioraffinerien. Ein Problem ist noch die Instabilität der Zeolithkatalysatoren im flüssigheißen wässrigen Medium, das für die chemische Umwandlung der Biomasse-Rohstoffe eingesetzt wird. Aber auch dafür gibt es bereits Lösungen.

Um ein tieferes chemisches Gesamtverständnis der Katalyse zu gewinnen, sind weitere Studien nötig. Wichtig ist aber auch die Entwicklung einer neuen Generation von Zeolithkatalysatoren, die die spezifischen Reaktorbedingungen besser tolerieren. Ein weiterer Aspekt, der außerhalb der Zielsetzung dieses Essays liegt, sind die (form)selektiven Reaktionen in der Petrochemie und ihre Möglichkeiten als Inspirationsquelle für die Entwicklung selektiver Verarbeitungsverfahren für Bioplattformmoleküle.

M.D. dankt der FWO Vlaanderen für ein Stipendium. Um allgemeine Aussagen und Schlussfolgerungen zu stützen, wurden ausgewählten neuere Übersichten zitiert, auf eine umfassende Nennung der Originalliteratur wurde jedoch verzichtet.

Eingegangen am 27. Januar 2014
Online veröffentlicht am 25. Juli 2014

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] a) W. Vermeiren, J. P. Gilson, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1131–1161;
b) R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3rd ed., McGraw Hill, New York, **2004**.
- [2] IZA-Structure-Commission, Database of Zeolite Structures, <http://izasc.biw.kuleuven.be/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>; 23. Januar 2014.
- [3] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 399–434.
- [4] C. Marcilly, *J. Catal.* **2003**, *216*, 47–62.
- [5] C. V. McDaniel, P. K. Maher, *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., London, **1968**, S. 168.
- [6] a) R. von Ballmoos, D. H. Harris, J. S. Magee, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCV, Weinheim, **1997**, S. 1955; b) P. B. Venuto,

E. T. Habib, Jr., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York, **1979**.

- [7] M. A. den Hollander, M. Wissink, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. A* **2002**, *223*, 85–102.
- [8] R. Gounder, E. Iglesia, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3491–3509.
- [9] J. Weitkamp, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 292–306.
- [10] M. Guisnet, *Catal. Today* **2013**, *218–219*, 123–134.
- [11] a) G. W. Huber, A. Corma, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7320–7338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7184–7201; b) M. He, Y. Sun, B. Han, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9798–9812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9620–9633.
- [12] C. Zhao, T. Bruck, J. A. Lercher, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1720–1739.
- [13] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2010**, *14*, 578–597.
- [14] E. Taarning, C. M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, S. I. Andersen, C. H. Christensen, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 793–804.
- [15] TransportPolicy.net, <http://transportpolicy.net>; 23. Januar 2014.
- [16] S. J. Bennett, P. J. G. Pearson, *Chem. Eng. Res. Des.* **2009**, *87*, 1120–1139.
- [17] S. Tan, Z. Zhang, J. Sun, Q. Wang, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 641–650.
- [18] Y.-T. Cheng, J. Jae, J. Shi, W. Fan, G. W. Huber, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1416–1419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1387–1390.
- [19] P. N. R. Vennestrøm, C. M. Osmundsen, C. H. Christensen, E. Taarning, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10686–10694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10502–10509.
- [20] R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1096–1107.
- [21] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538–1558.
- [22] a) J. J. Bozell, G. R. Petersen, *Green Chem.* **2010**, *12*, 539–554;
b) M. Dusselier, M. Mascal, B. F. Sels, *Top. Curr. Chem.* **2014**, 353, DOI: 10.1007/128_2014_544.
- [23] a) Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1566–1580; b) L. Bui, H. Luo, W. R. Gunther, Y. Román-Leshkov, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8180–8183; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8022–8025.
- [24] E. D'Hondt, S. Van de Vyver, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.* **2008**, 6011–6012.
- [25] D. Kubička, I. Kubičková, J. Čejka, *Catal. Rev.* **2013**, *55*, 1–78.
- [26] M. F. Demirbas, *Appl. Energy* **2009**, *86*, S151–S161.
- [27] M. L. Granados, P. J. M. Torres, *Catal. Today* **2012**, *195*.
- [28] J.-M. Park, A. Kondo, J.-S. Chang, C. Perry Chou, P. Monsan, *Bioresour. Technol.* **2013**, *135*, 1.
- [29] C.-H. Zhou, X. Xia, C.-X. Lin, D.-S. Tong, J. Beltramini, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588–5617.
- [30] P. C. A. Bruijnincx, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12198–12206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11980–11987.
- [31] C. Sandu, B. Wright, online unter <http://www.hydrocarbonprocessing.com>; 1. Juli 2013.
- [32] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Gillion, J. A. Martens, *Oil Gas Sci. Technol.* **2009**, *64*, 91.
- [33] a) R. Schlögl in *Chemical Energy Storage* (Hrsg.: R. Schlögl), De Gruyter, **2013**, S. 233–255; b) R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6550–6553; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6424–6426.
- [34] A. Chica, *ISRN Chem. Eng.* **2013**, Article ID 907425.
- [35] a) R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, *418*, 964–967; b) R. R. Davda, J. W. Shabaker, G. W. Huber, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 171–186.
- [36] P. A. Jacobs, H. Hinnekens, EPA 0329923, **1989**.
- [37] J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, P. Jacobs, B. Sels, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5590–5592.
- [38] P. Lanzafame, D. M. Temi, S. Perathoner, A. N. Spadaro, G. Centi, *Catal. Today* **2012**, *179*, 178–184.
- [39] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijnincx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599.
- [40] J. C. Hicks, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2280–2287.

- [41] C. Zhao, D. M. Camaioni, J. A. Lercher, *J. Catal.* **2012**, 288, 92–103.
- [42] B. Peng, Y. Yao, C. Zhao, J. A. Lercher, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2114–2117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2072–2075.
- [43] T. N. Pham, T. Sooknoi, S. P. Crossley, D. E. Resasco, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2456–2473.
- [44] M. Hunger in *Zeolites and Catalysis, Reactions and Applications*, Vol. 2 (Hrsg.: J. Cejka, A. Corma, S. Zones), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 493.
- [45] J. Zečević, C. J. Gommes, H. Friedrich, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4289–4293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4213–4217.
- [46] L. H. Ong, M. Dömök, R. Olindo, A. C. van Veen, J. A. Lercher, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 9–20.
- [47] J. Garcés, M. Olken, G. John Lee, G. Meima, P. Jacobs, J. Martens, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1175–1181.
- [48] J. C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S. J. Huynink, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 355–360.
- [49] K. P. de Jong, J. Zečević, H. Friedrich, P. E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10272–10276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10074–10078.
- [50] a) D. Verboekend, J. Perez-Ramirez, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 879–890; b) K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 46–66.
- [51] J. Pérez-Ramírez, D. Verboekend, A. Bonilla, S. Abelló, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3972–3979.
- [52] C. Martínez, E. Doskocil, A. Corma, *Top. Catal.* **2013**, 1–15.
- [53] A. Inayat, I. Knoke, E. Spiecker, W. Schwieger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1998–2002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1962–1965.
- [54] C. Zhao, W. Song, J. A. Lercher, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2714–2723.
- [55] D. H. Park, S. S. Kim, H. Wang, T. J. Pinnavaia, M. C. Papapetrou, A. A. Lappas, K. S. Triantafyllidis, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7781–7784; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7645–7648.
- [56] M. Rigutto in *Zeolites and Catalysis, Reactions and Applications*, Vol. 2 (Hrsg.: J. Cejka, A. Corma, S. Zones), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 301.
- [57] E. Verheyen, C. Jo, M. Kurttepeli, G. Vanbutsele, E. Gobechiya, T. I. Korányi, S. Bals, G. Van Tendeloo, R. Ryoo, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, *J. Catal.* **2013**, *300*, 70–80.
- [58] a) M. Hartmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6004–6006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5880–5882; b) S. Lopez-Orozco, A. Inayat, A. Schwab, T. Selvam, W. Schwieger, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2602–2615.
- [59] X. Mu, D. Wang, Y. Wang, M. Lin, S. Cheng, X. Shu, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 69–79.
- [60] M. Hartmann, X. Kostrov, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6277–6289.
- [61] R. M. Ravenelle, F. Schüßler, A. D'Amico, N. Danilina, J. A. van Bokhoven, J. A. Lercher, C. W. Jones, C. Sievers, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19582–19595.
- [62] R. Gounder, M. E. Davis, *AIChE J.* **2013**, *59*, 3349–3358.
- [63] P. A. Zapata, J. Faria, M. P. Ruiz, R. E. Jentoft, D. E. Resasco, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8570–8578.