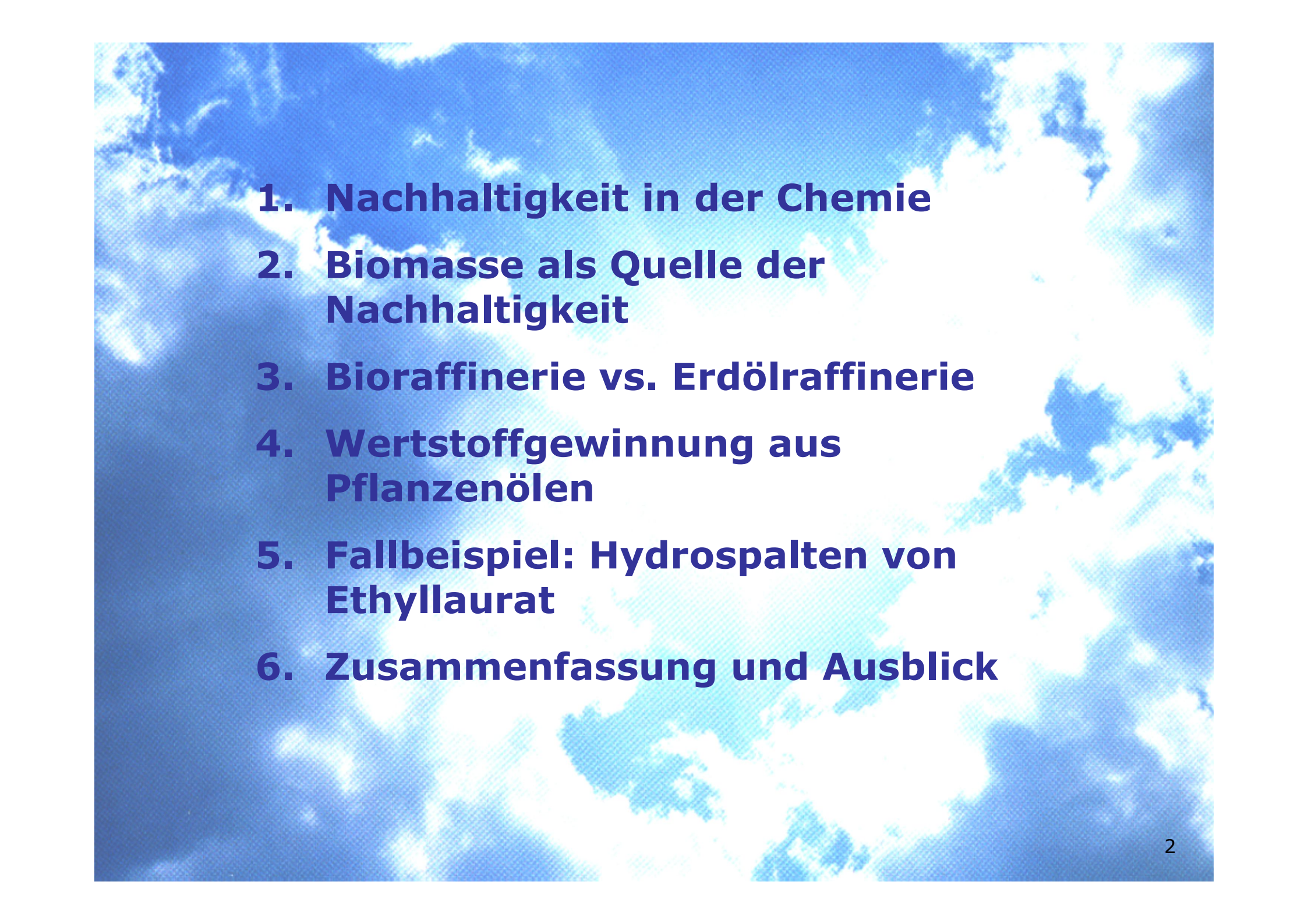
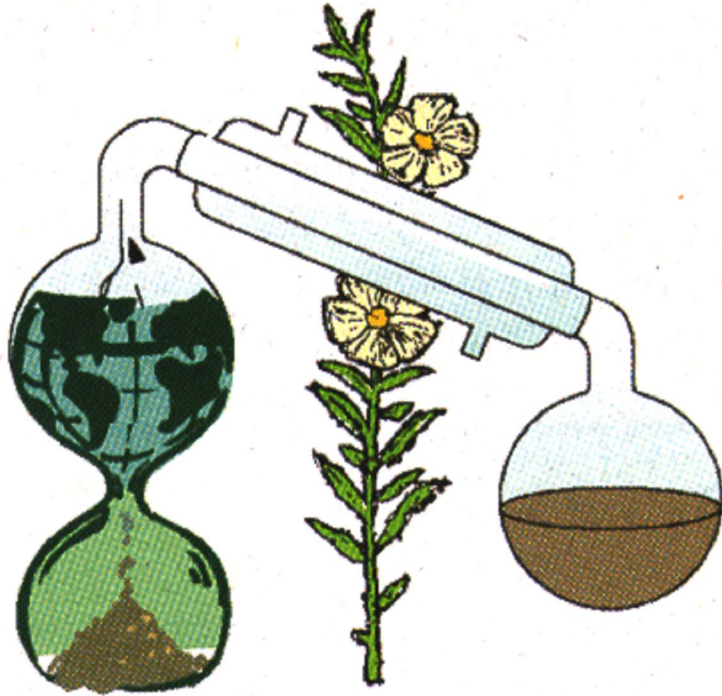


# **Kohlenwasserstoffe aus Pflanzenölen**

**Prof. Dr. W. Reschetilowski**  
**08.07.2009**

- 
- 1. Nachhaltigkeit in der Chemie**
  - 2. Biomasse als Quelle der Nachhaltigkeit**
  - 3. Bioraffinerie vs. Erdölraffinerie**
  - 4. Wertstoffgewinnung aus Pflanzenölen**
  - 5. Fallbeispiel: Hydrospalten von Ethyllaurat**
  - 6. Zusammenfassung und Ausblick**



Das neue Ziel der stoffwandelnden Industrie heißt **Nachhaltigkeit (Sustainability)**.

Als nachhaltig gilt die Chemie, wenn sie die Bedürfnisse der jetzigen Generation erfüllt, ohne die Möglichkeiten nachfolgender Generation zu beeinträchtigen.

---

Nachhaltige Chemie ist das Ziel

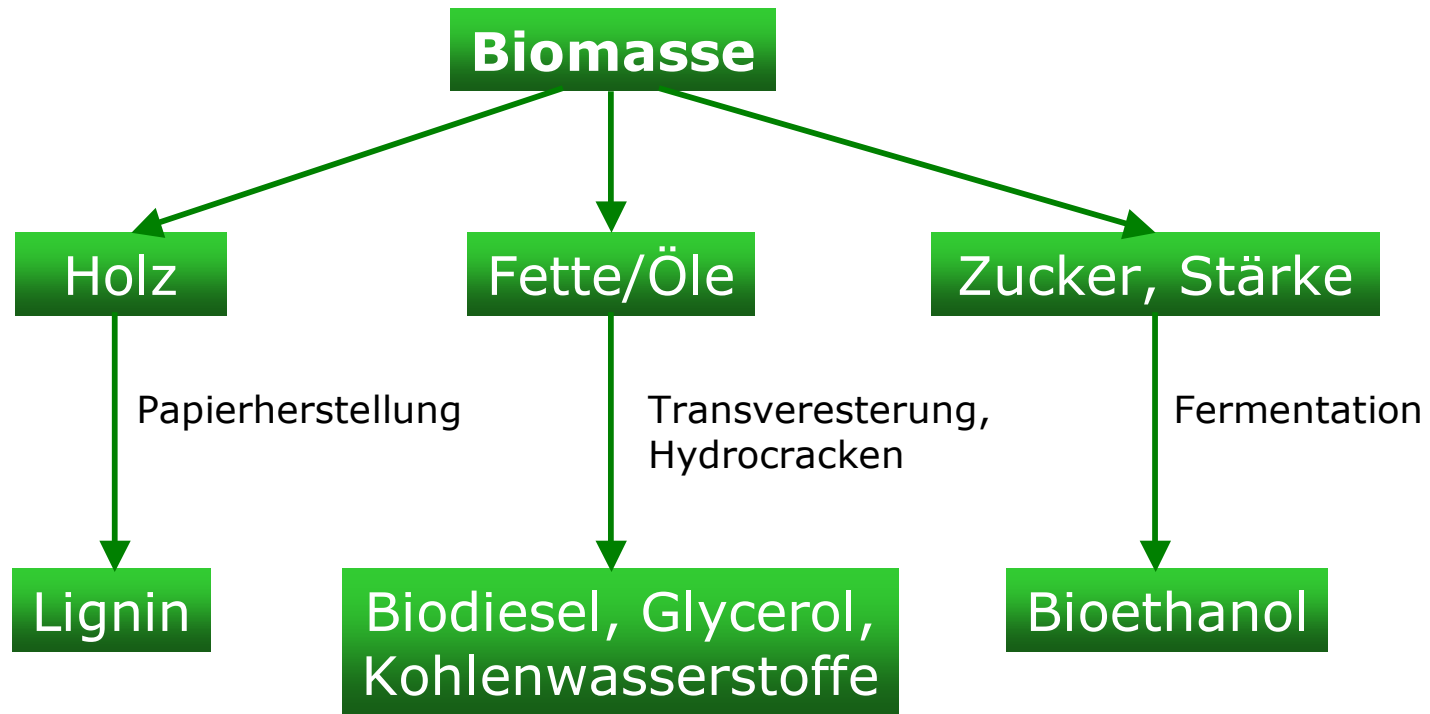


„Die **dauerhafte** Wirtschaft muss ausschließlich auf die regelmäßige Benutzung der jährlichen Sonnenenergie gegründet werden.“

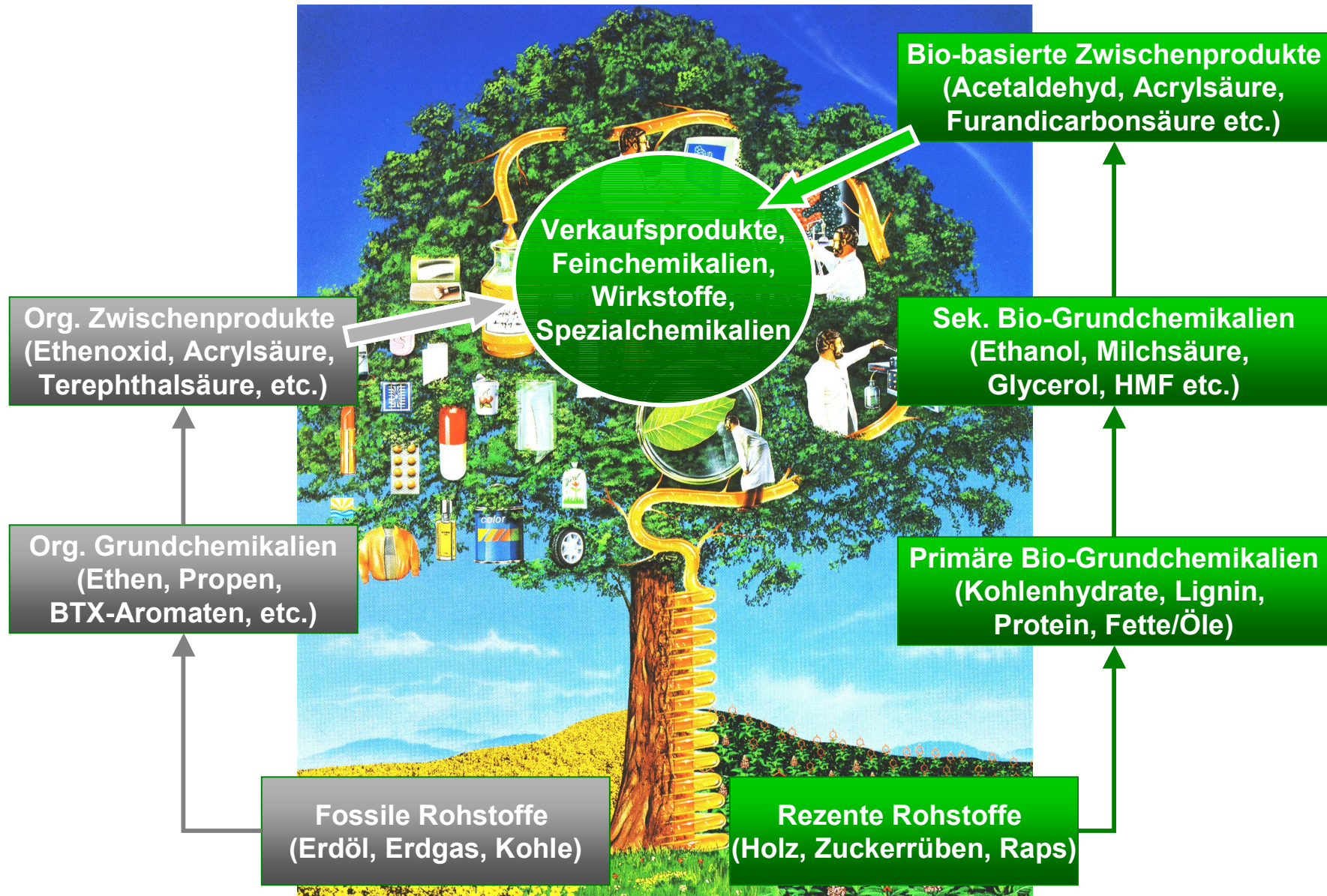
*„Die energetischen Grundlagen der Kulturwissenschaft“,  
A. Kröner, Leipzig, 1909*



*Wilhelm Ostwald  
(1853 - 1932)*

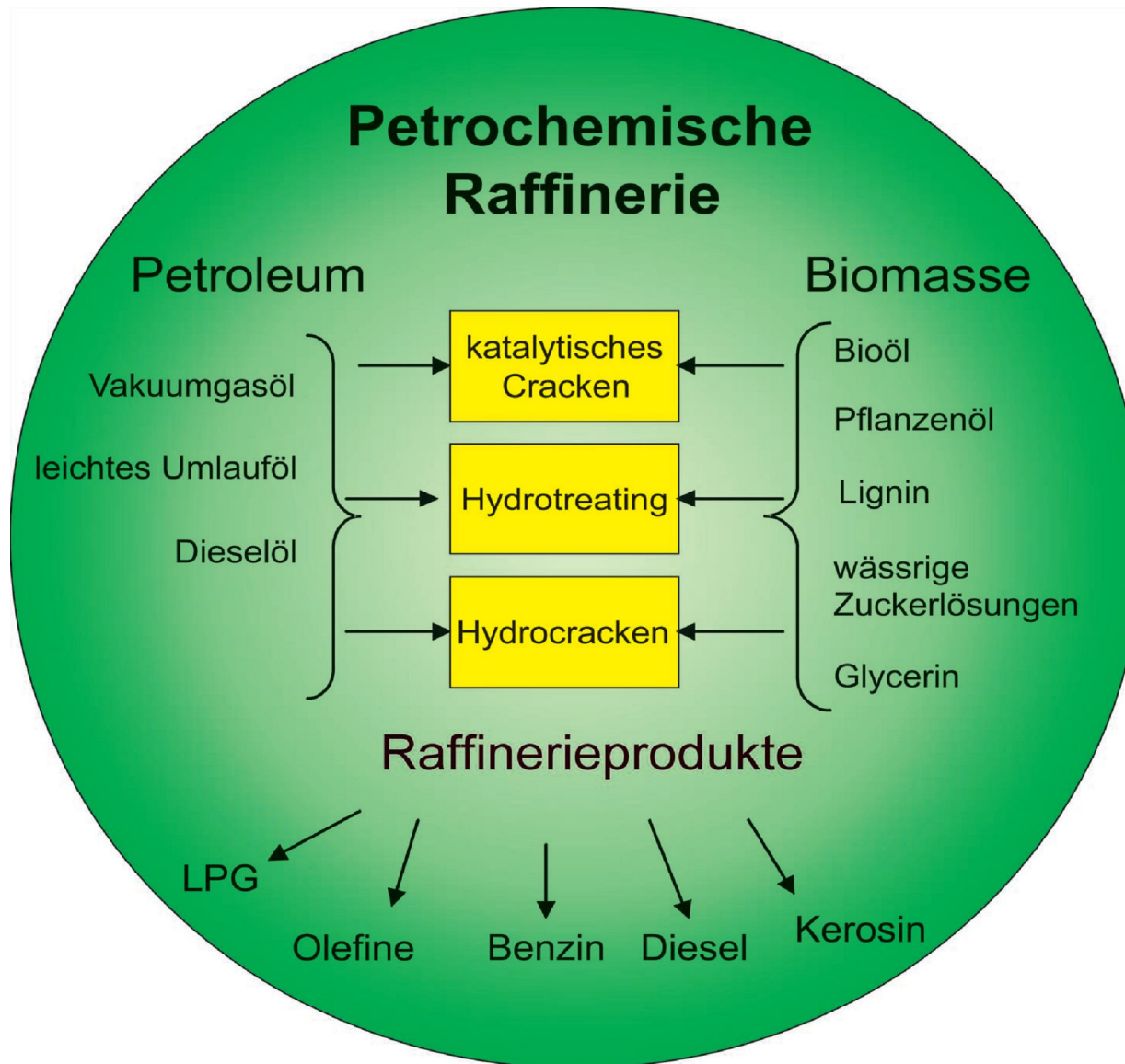


Biomasse als erneuerbarer Rohstoff



Erdöl- und Biomasse-basierte Wertschöpfungsketten  
(ausgewählte Beispiele)





G.W. Huber and A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7184.

Umwandlung von petrochemischen und aus Biomasse stammenden Einsatzstoffen zu Wertstoffen

## Pflanzenöl - nachwachsendes Alternativ-Öl

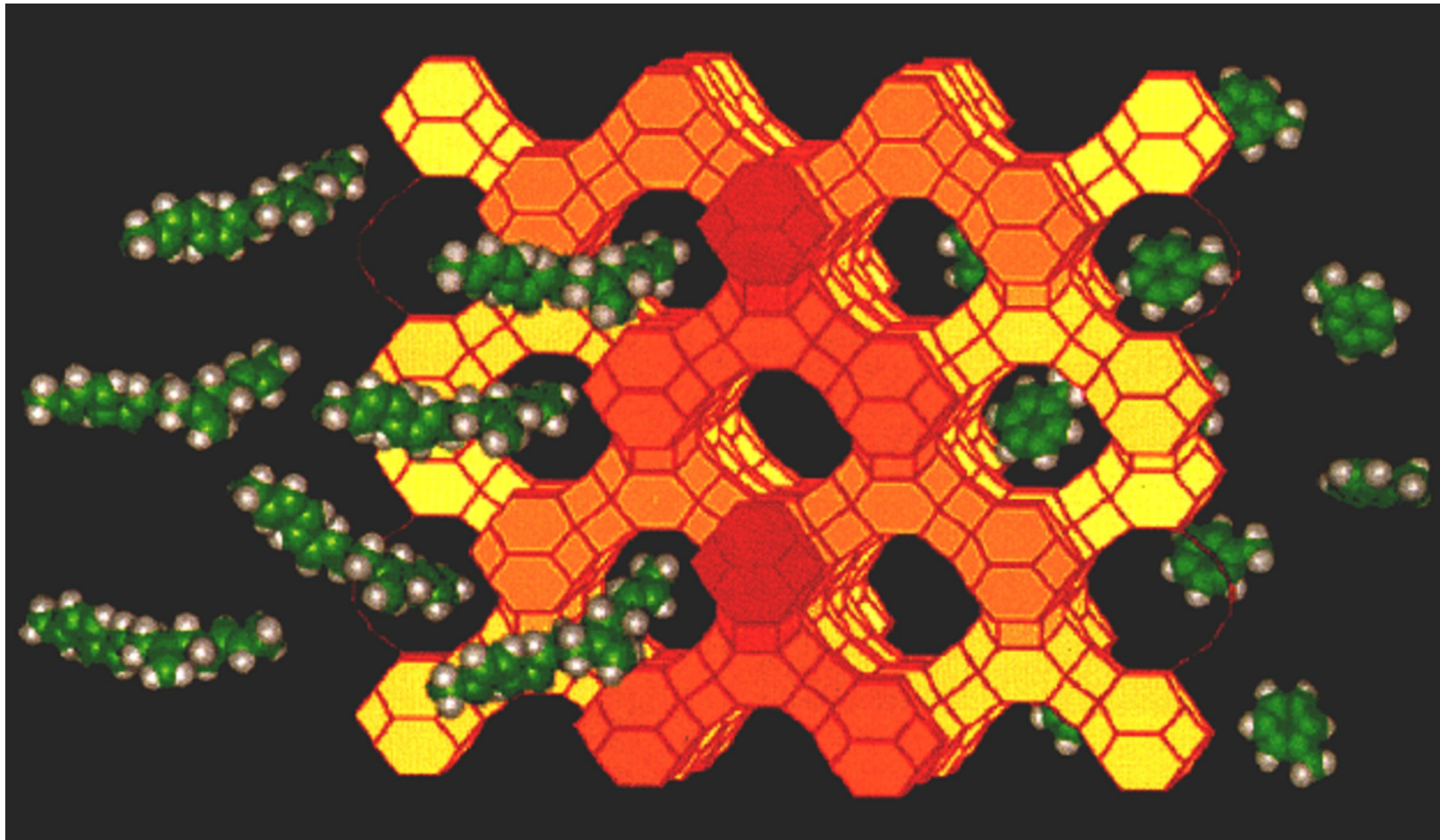
- Hoher Energiegehalt
- Flexibilität der Einsatzstoffe und breites Produktspektrum
- Kompatibilität zur Infrastruktur der Petrochemie
- Geringer Anteil von Schwefel- und Stickstoffverbindungen  
(Katalysatorgifte!)

Elementarzusammensetzung (Beispiele, nur organischer Anteil)	C	H Ma.-%	O
Pflanzenöl $\text{CH}_{1,9}\text{O}_{0,1}$	78	12	11
Referenz Erdöl $\text{CH}_{1,8}\text{O}_{<0,01}\text{S}_{0,004}$	86	13	<1

---

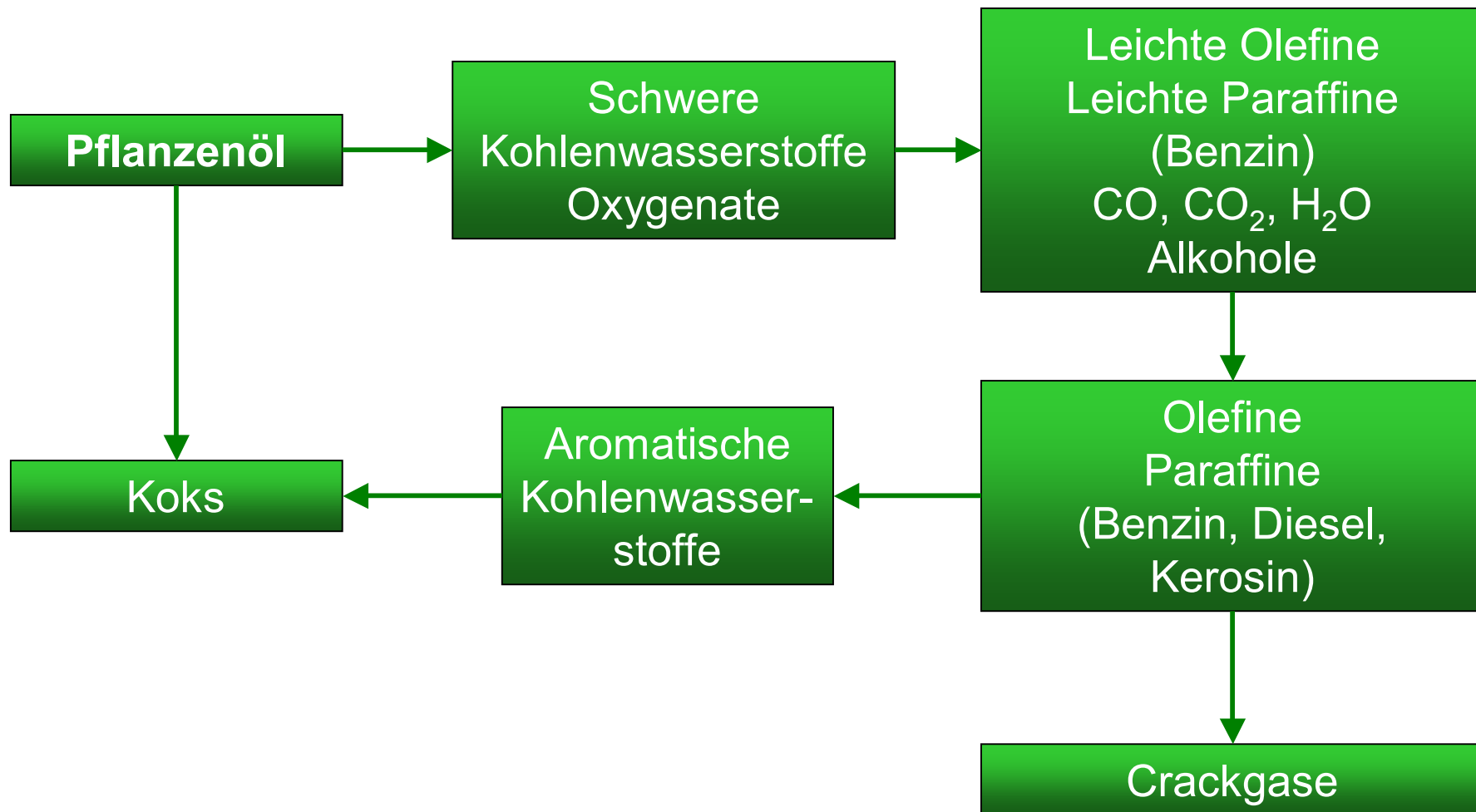
Vorteile von Pflanzenölen





F. Schüth, „Heterogene Katalyse“, CiuZ **2006** 40, 92

Schematische Darstellung der katalytischen Wirkung  
zeolithischer Molekularsiebe



T.Y. Leng, A.R. Mohamed and S. Bhatia, Can. J. Chem. Eng. **1999**, 77, 156.

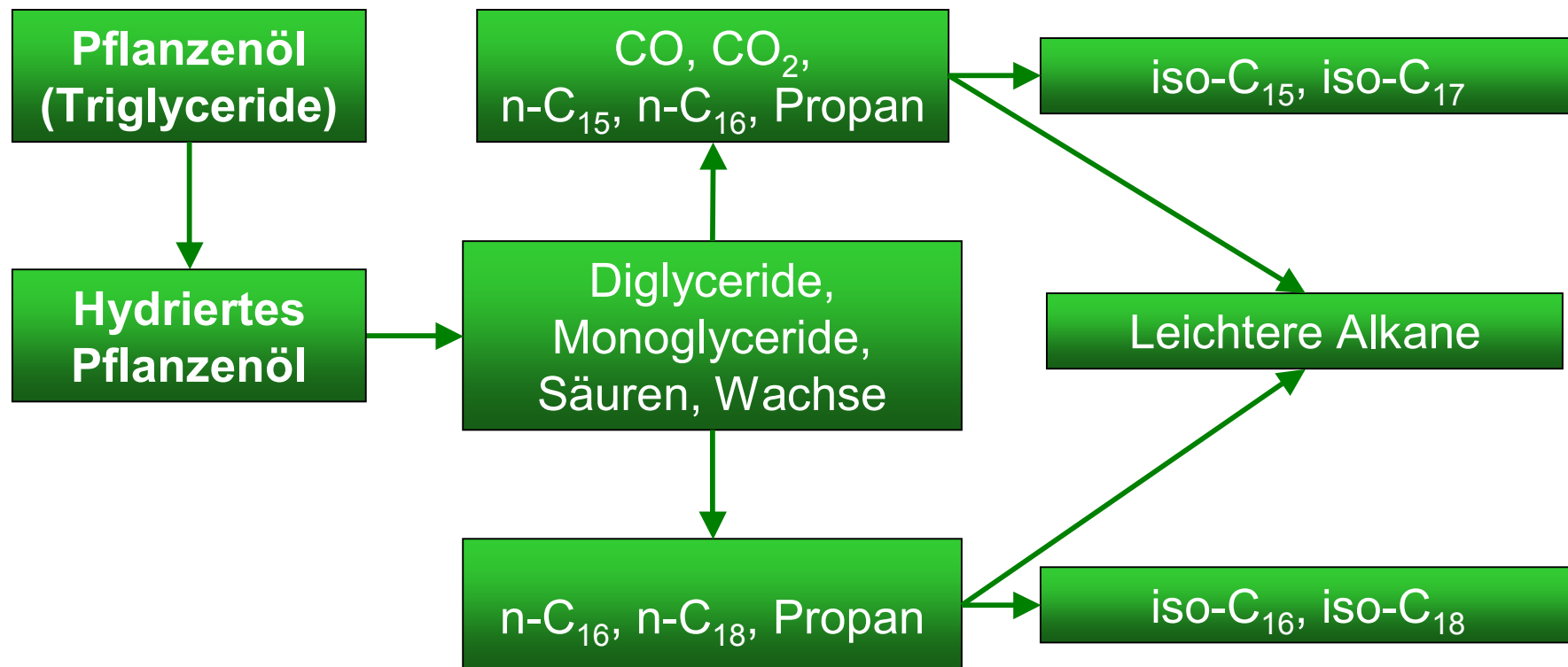
## Das katalytische Cracken von Pflanzenölen an sauren H-ZSM-5-Zeolithkatalysatoren

<b>Produkt</b>	<b>Optimiert für Benzin</b>		<b>Optimiert für Olefine</b>	
	<b>VGO</b>	<b>Pflanzenöl</b>	<b>VGO</b>	<b>Pflanzenöl</b>
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 <sub>4</sub> -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 von Benzin	92,1	94,8	94,8	96,8

M.J. McCall, T.L. Marker, J. Petri, D. Mackowiak, S. Czernik, D. Elliott, D. Shonnard,  
*230th ACS National Meeting, Washington DC, 2005*

Ausbeute (Ma.-%) beim katalytischen Cracken von  
 Vakuumgasöl (VGO) und Pflanzenöl/Fett an H-ZSM-5





G.W. Huber, P.O'Connor and A. Corma, Appl. Catal. A: General **2007**, 329, 120

## Das Hydrotreating von Pflanzenölen an CoMo- und NiMo-Katalysatoren

<b>Eigenschaft</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Hydriertes Pflanzenöl</b>
Cetanzahl	50	80-90
Dichte, gml <sup>-1</sup>	0,883	0,78
Änderung der NO <sub>x</sub> -Emissionen, %	+10	0 bis -10
Destillation, °C	340-355	265-320
Schwefelgehalt, ppm	<10	<10
Unterer Heizwert, MJkg <sup>-1</sup>	38	44
Sauerstoffgehalt, Ma.-%	11	0
Stockpunkt, °C	-5	-5 bis -30

M.J. McCall, T.L. Marker, J. Petri, D. Mackowiak, S. Czernik, D. Elliott, D. Shonnard,  
*230th ACS National Meeting, Washington DC, 2005*

## Vergleich der Eigenschaften von Biodiesel und hydriertem Pflanzenöl

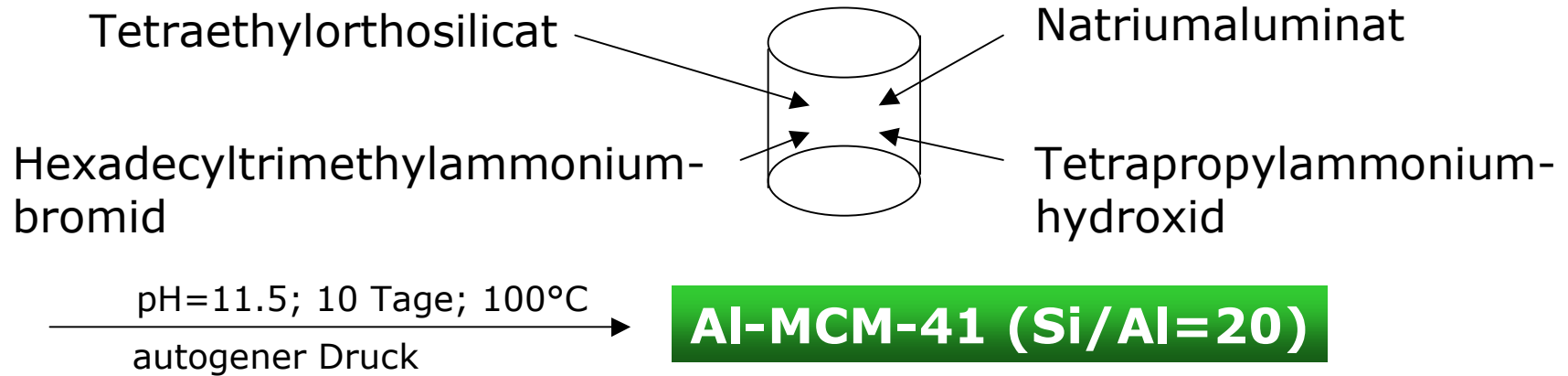
# Katalysatoren zur selektiven Umsetzung von Pflanzenölen

- Mikroporöse Zeolithe vom MFI-Typ mit und ohne Metalldotierung (z.B. H-ZSM-5, Ni/H-ZSM-5)
- Mesoporöse Materialien vom Typ MCM-41 oder SBA-15 in modifizierter Form (z.B. Al-MCM-41 oder Übergangsmetall-haltige Al-MCM-41)
- Bifunktionelle Katalysatoren auf der Basis von mikro- und mesoporösen Stoffen (z.B. NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

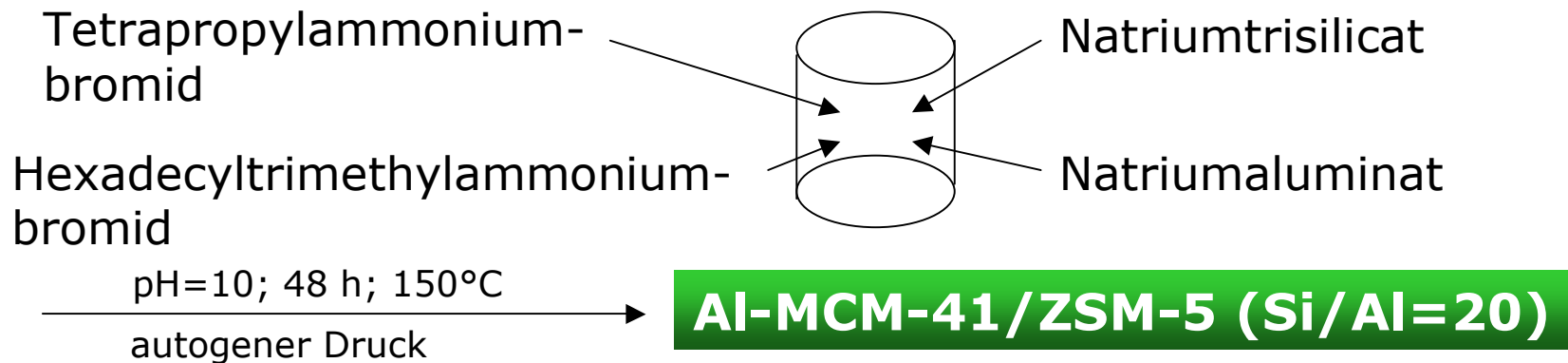


# Katalysatorentwicklung auf der Basis neuartiger Trägermaterialien

- Meso-/mikroporöse bifunktionelle Katalysatoren unter Verwendung von MCM-41/MFI- bzw. SBA-15/MFI-Mischphasen in acider Form mit einer NiMo-Beladung
- Austestung der Katalysatorproben beim Hydrospalten der Modellsubstanz Ethyllaurat (Dodecansäureethylester) im Integraldurchflussreaktor
- Auffinden von Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei der katalytischen Umsetzung von Ethyllaurat in Gegenwart neuartiger Katalysatorsysteme



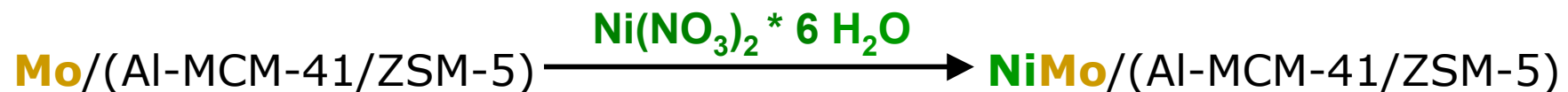
G.A. Eimer, L.B. Pierella, G.A. Monti, O.A. Anunziata, *Catalysis Communications* 4 (2003) 118



A. Klemt, W. Reschetilowski, *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001) 872

Synthese neuartiger Trägermaterialien

**Metallbeladung durch schrittweise  
Imprägnierung von  
meso-/mikroporösen Mischphasen mit  
6,67 Ma.-% Mo und 1,73 Ma.-% Ni**



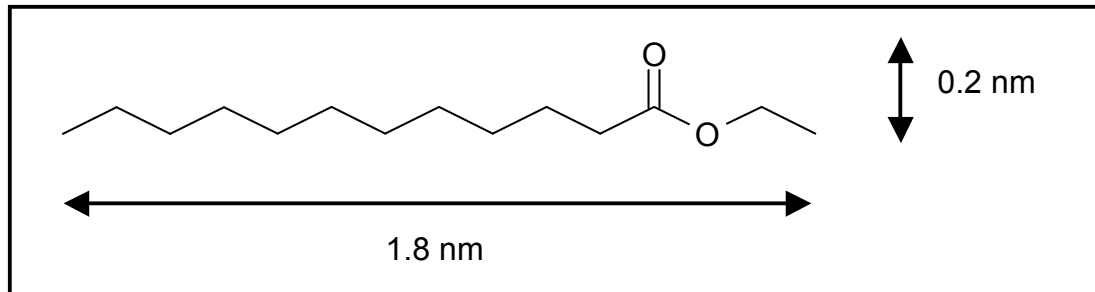
A. Klemt, W. Reschetilowski, *Chemie Ingenieur Technik* 73 (2001) 872

---

Präparation bifunktionaler Katalysatoren



# Struktur und Eigenschaften von Ethyllaurat



- Niedrige Viskosität
- Niedriger Siedepunkt
- Einfache Produktverteilung und -analyse

---

Auswahlkriterien für die umzusetzende Modellsubstanz

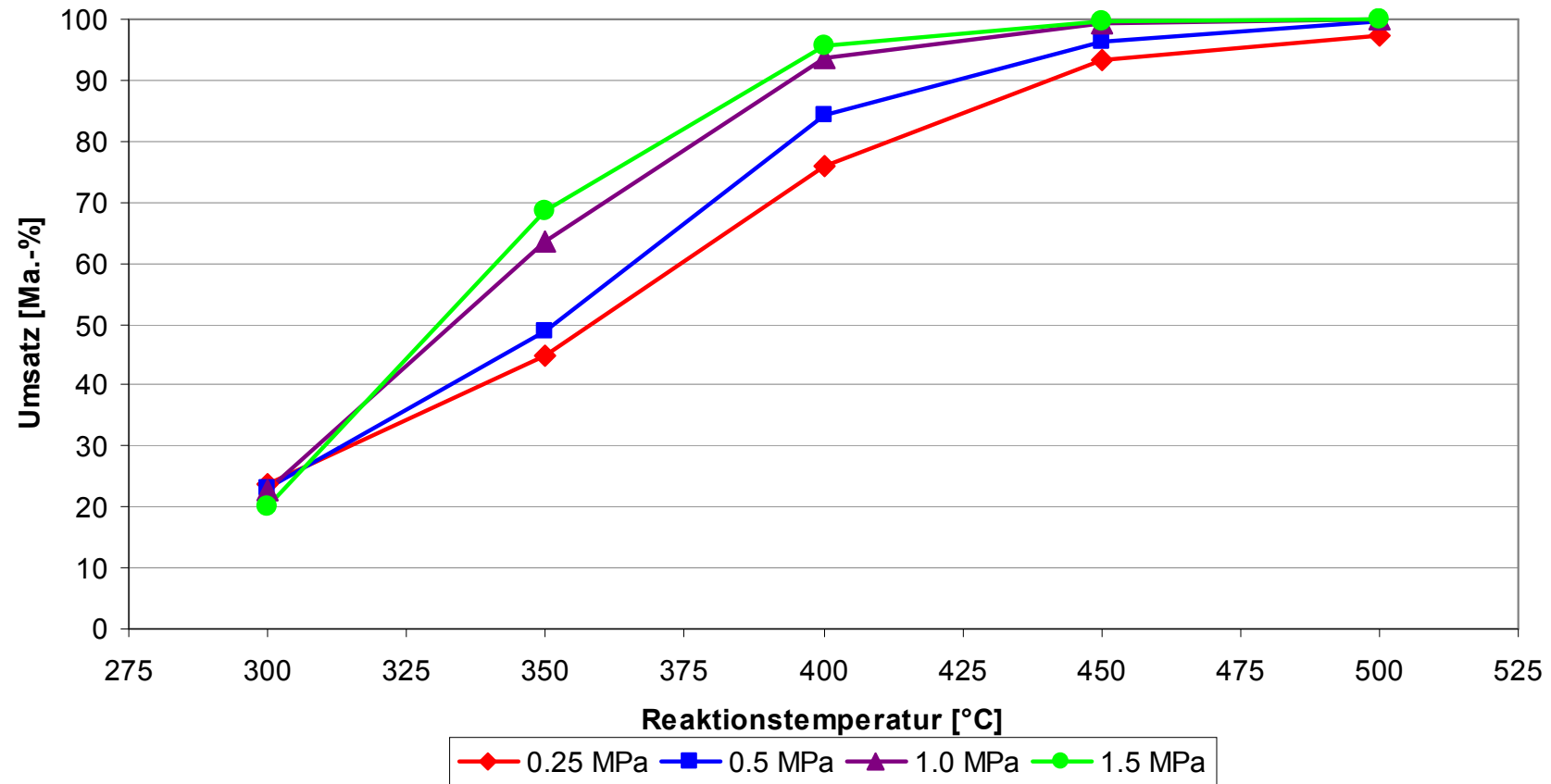
---

<b>Parameter</b>	<b>Bereich/Größe</b>
Reaktionstemperatur	300 – 500°C
Prozessdruck	0,25 – 1,5 MPa
Katalysatormasse	0,5 g
Massestrom Edukt	5 g/h
Katalysatorbelastung	10 h <sup>-1</sup>
Volumenstrom H <sub>2</sub>	10 l/h

---

---

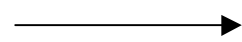
Übersicht über die Versuchsparameter



Ethyllauratumsatz am NiMo/(Al-MCM-41/ZSM-5)



## Gasphase

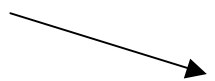


- lineare/verzweigte Paraffine und Olefine
- CO, CO<sub>2</sub>

## Flüssigphase



Wässrige Phase



Organische Phase

- lineare/verzweigte Paraffine und Olefine, Aromaten
- Laurinsäure, -aldehyd und Ethyllaurat

---

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes

Kohlenwasserstoff [Ma.-%]	Temperatur [°C]		
	300	400	500
C <sub>1</sub>	-	1,1	3,9
C <sub>2</sub>	13,0	16,2	<b>17,9</b>
C <sub>3</sub>	-	13,5	<b>24,6</b>
C <sub>4</sub>	-	4,7	<b>22,1</b>

NiMo/(Al-MCM-41/ZSM-5), 5 bar

Ausbeutesteigerung, Ma.-%



- Erhöhung der Ausbeute an kurzkettigen olefinischen Kohlenwasserstoffen
- Bevorzugung von Crackreaktionen

Einfluss der Reaktionstemperatur  
auf die Produktverteilung in der Gasphase

Kohlenwasserstoff, [Ma.-%]	Druck [MPa]		
	0,5	1,0	1,5
C <sub>5</sub>	9,9	<b>10,6</b>	<b>10,7</b>
C <sub>6</sub>	-	3,2	3,9
C <sub>7</sub>	0,3	1,6	2,8
C <sub>8</sub>	0,8	1,3	2,0
C <sub>9</sub>	0,1	0,2	0,3

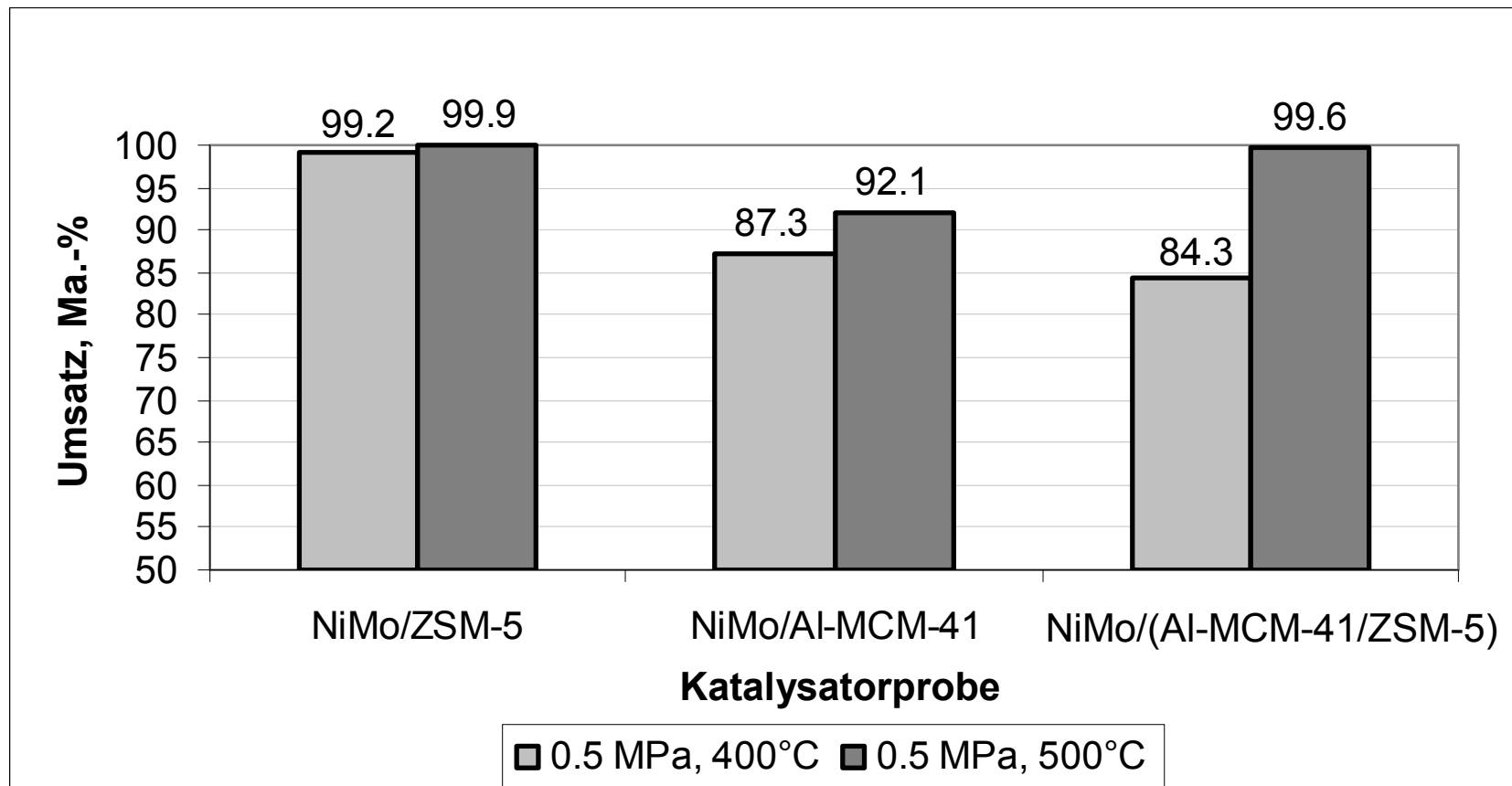
NiMo/(Al-MCM-41/MFI), 500°C

Ausbeutesteigerung, Ma.-%



- Verstärkte Bildung von Benzin-Kohlenwasserstoffen infolge der Sekundär-Crackreaktionen

Einfluss des Prozessdruckes  
auf die Produktverteilung in der Flüssigphase



Vergleich unterschiedlicher Katalysatorsysteme  
bei der Umsetzung von Ethyllaurat

<b>Katalysatorprobe</b>	<b>Si/Al</b>	<b>Acidity [mmol NH<sub>3</sub>/g]</b>	<b>Lewis : Brønsted</b>
NiMo/ZSM-5	26,7	1,14	<b>1 : 2,41</b>
NiMo/(Al-MCM-41/ZSM-5)	25,8	0,64	1 : 1,95
NiMo/Al-MCM-41	30,9	1,04	<b>2,54 : 1</b>

Acide Eigenschaften verwendeter Katalysatorsysteme



Kohlenwasserstoff, [Ma.-%]	Katalysatorprobe		
	NiMo/(Al-MCM-41/ZSM-5) <sup>1</sup>	NiMo/Al-MCM-41 <sup>1</sup>	NiMo/HZSM-5 <sup>2</sup>
C <sub>1</sub>	3,9	<b>30,6</b>	7,3
C <sub>2</sub>	17,9	11,0	22,2
C <sub>3</sub>	<b>24,6</b>	4,0	<b>29,0</b>
C <sub>4</sub>	<b>22,1</b>	4,8	<b>13,3</b>
C <sub>5</sub>	8,6	5,4	3,1
C <sub>11</sub>	1,8	9,1	0,1

<sup>1</sup> 0.5 MPa, 500°C

<sup>2</sup> 0.5 MPa, 450°C

Einfluss der Katalysatoracidität auf die Ausbeute  
ausgewählter Kohlenwasserstoffe

Olefin, [Ma.-%]	Katalysatorprobe		
	NiMo/(Al-MCM-41/ZSM-5) <sup>1</sup>	NiMo/Al-MCM-41 <sup>1</sup>	NiMo/HZSM-5 <sup>2</sup>
Ethen	<b>9,5</b>	1,0	-
Propen	<b>24,5</b>	2,4	-
But-1-en	0,9	-	7,3
iso-Buten	<b>11,6</b>	2,0	0,3
trans-But-2-en	4,7	1,1	-
cis-But-2-ene	3,5	0,9	-
Summe C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	<b>54,7</b>	7,4	7,6
<b>T<sub>max.</sub> (TPR)</b>	<b>525</b>	<b>425</b>	<b>425</b>

<sup>1</sup> 0.5 MPa, 500°C

<sup>2</sup> 0.5 MPa, 450°C

Einfluss der Katalysatoracidität auf die Ausbeute  
kurzkettiger Olefine

## Zusammenfassung I

- Meso-/mikroporöse, bifunktionelle Katalysatorsysteme können mit **Erfolg beim Hydrospalten** von Ethyllaurat als Modellsubstanz der Pflanzenöle eingesetzt werden.
- Durch die Variation der Prozessparameter kann die Produktselektivität in weiten Grenzen variiert werden: Bei einer **Temperaturerhöhung** werden verstärkt **kurzkettige Olefine** gebildet, eine **Druckerhöhung** führt zur Bildung von **kurzkettigen Paraffinen** und **Benzin-Kohlenwasserstoffen**.

## Zusammenfassung II

- Die katalytische Aktivität und Selektivität der untersuchten Katalysatorsysteme hängt stark von der Oberflächenacidität ab:  
**Brönsted-Säurezentren** katalysieren vornehmlich die Bildung von **C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>- Kohlenwasserstoffen**, an **Lewis-Säurezentren** dominiert hingegen die **Methanbildung**.
- Katalysatorsysteme mit einer starken **Metall-Träger-Wechselwirkung** führen zur **Ausbeutesteigerung an Olefinen** infolge der Zurückdrängung von Wasserstofftransferreaktionen.

## Ausblick

- **Mit dem sich vollziehenden Übergang vom „schwarzen zum grünen Gold“ wird ein Paradigmenwechsel in der stoffwandelnden Industrie eingeläutet.**
- **Der Ausbau der Bioraffinerie von morgen als Beitrag zum nachhaltigen Wirtschaften wird die Erdölraffinerie von heute drastisch verändern.**
- **Um sich auf dem Gebiet der stofflichen Nutzung erneuerbarer Rohstoffe zu behaupten und die neuen Technologien für die Zukunft sichern zu können, muss die Förderung der Bioraffinerie-Entwicklung nachhaltig forciert werden.**





**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!**