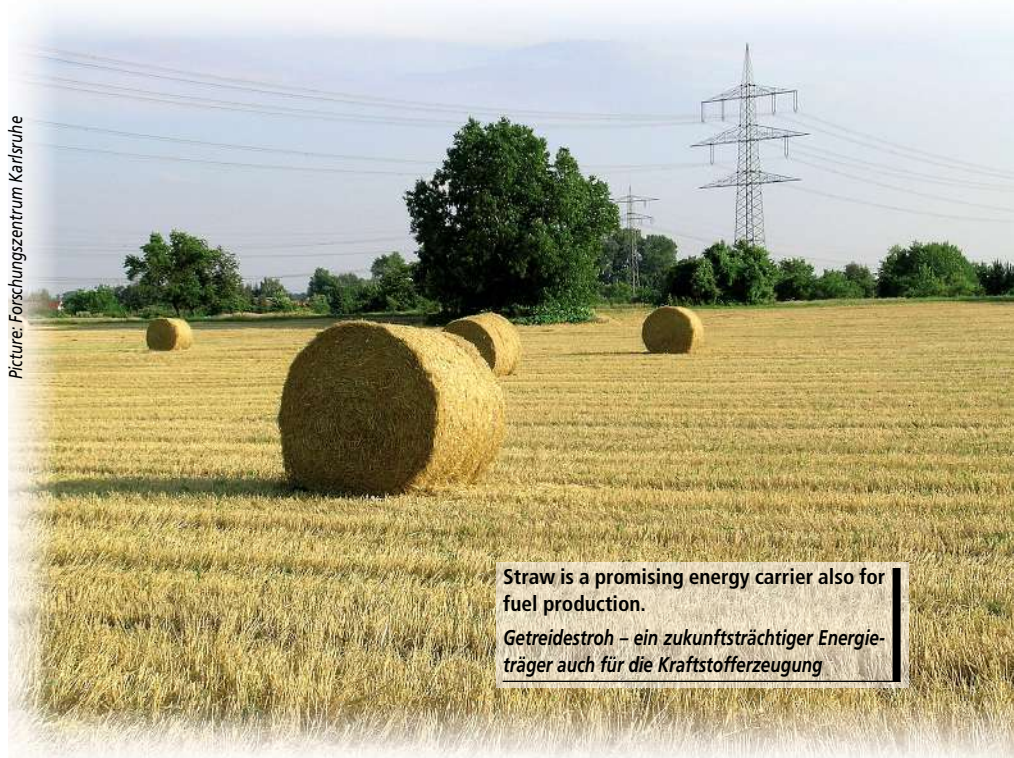


Picture: Forschungszentrum Karlsruhe



Straw is a promising energy carrier also for fuel production.

Getreidestroh – ein zukunftsreicher Energieträger auch für die Kraftstoffherzeugung

## Many roads lead to rome

*From the field into the tank: Fuels from plants promise a better carbon footprint as well as oil independence. But, biofuels are only one aspect of the large*

*group of themes embraced by the term "change of raw materials". Even at this year's AICHEMA utmost importance is attached to this topic.*

## Viele Wege führen nach Rom

*Vom Acker in den Tank: Treibstoffe aus Pflanzen versprechen eine bessere CO<sub>2</sub>-Bilanz und Unabhängigkeit von Ölimporten. Dabei sind Biokraftstoffe*

*nur ein Aspekt im großen Themenkomplex „Rohstoffwandel“, der auch auf der diesjährigen AICHEMA großgeschrieben wird.*

**T**he future share of renewable resources in car tanks and chemical products strongly depends on production conditions. Concepts for integrated biorefineries that use a maximum of the available biomass lead the way.

There is no commonly accepted definition of the term "biorefinery"; the US Department of Energy describes it in quite general terms: "A biorefinery is an overall concept of a processing plant where biomass feedstocks are converted and extracted into a spectrum of valuable products." The most obvious approach is to use material flows from the production of first-generation biofuels to produce chemicals. Biodiesel is produced from plant oils by transesterifica-

**W**ie hoch der Anteil nachwachsender Rohstoffe in Autotanks und Anlagen der Chemischen Industrie zukünftig sein wird, hängt ganz entscheidend von den Produktionsbedingungen ab. Den Weg weisen Konzepte für integrierte Bi Raffinerien, bei denen ein möglichst hoher Anteil der Biomasse genutzt wird.

Es gibt keine generell akzeptierte Definition für Bi Raffinerien; das US Department of Energy formuliert sehr allgemein: „A biorefinery is an overall concept of a processing plant where biomass feedstocks are converted and extracted into a spectrum of valuable products.“ Die naheliegendste Möglichkeit besteht darin, Stoffströme aus der Produktion von Biokraftstoffen der ersten Generation für die Produktion von Che-

tion with methanol in the presence of a catalyst (mostly alcoholates). Current developments aim at using heterogeneous or bio-catalysts or at performing the ester interchange without a catalyst at high temperature and high pressure.

A different concept envisages the complete hydrogenation of the oils to propane and alkanes that can subsequently be isomerized to hydrocarbon mixtures with very high diesel quality (cetane numbers up to 90).

200 kg of glycerin are accumulated as a by-product per ton of biodiesel in the production process. Due to the price decline caused by the rise in biodiesel production, developers are looking for new potential uses. Examples are hydrolysis to acrolein, hydrogenation to propanediol or the production of epichlorhydrine. For this processing pathway Solvay developed the so-called Epicerol process and Dow recently announced the construction of a plant with a capacity of 50,000 t/a in China.

Bioethanol is currently produced by the fermentation of glucose using yeast. In order to obtain

mikalien zu nutzen. Biodiesel wird aus pflanzlichem Öl durch Umesterung mit Methanol in Gegenwart eines Katalysators (meist Alkoholate) gewonnen. Entwicklungstrends sind derzeit der Einsatz von heterogenen bzw. Biokatalysatoren sowie die unkatalysierte Umesterung bei hohen Drücken und Temperaturen.

Ein ganz anderes Konzept sieht die vollständige Hydrierung des Pflanzenöls zu Propan und Alkanen vor, die anschließend zu Kohlenwasserstoffgemischen mit hohen Dieselqualitäten (Cetanzahlen bis zu 90) isomerisiert werden.

Bei der Produktion von Biodiesel fallen pro Tonne Produkt 200 kg Glycerin an. Wegen des starken Preisverfalls durch die Steigerung der Biodieselproduktion suchen die Entwickler nach neuen Wegen für dessen Verwendung; Beispiele sind die Hydrolyse zu Acrolein, die Hydrierung zu Propandiol oder die Herstellung von Epichlorhydrin. Für diese Verwertungsschiene hat Solvay den sogenannten Epicerolprozess entwickelt und die Firma Dow jüngst angekündigt, in China eine Anlage mit 50000 t/a zu errichten.

#### **Trends at a glance**

- Second-generation biofuels expand the potential of fuel generation from biomass significantly
- Even polyolefines are accessible based on renewable resources
- The prerequisites for the commercial success: intelligent concepts for plant integration, choice of location and ownership

#### **Trends auf einen Blick**

- Biokraftstoffe der 2. Generation erweitern das Potenzial der Kraftstoff-erzeugung aus Biomasse erheblich
- Auch Polyolefine auf der Basis nachwachsender Rohstoffe zugänglich
- Entscheidende Voraussetzungen für kommerziellen Erfolg: intelligente Konzepte zur Anlagenintegration, Standort- und Betreiberfragen

The bioliq pilot plant at the Forschungszentrum Karlsruhe

the required purity of more than 99% for use as a fuel (blend) and during further processing of the stillage, a lot of energy is needed. This has a significant negative impact on the CO<sub>2</sub> balance. New plants aim at improving the energy efficiency, for example by integrated heat concepts or by using the stillage to produce biogas. In Brazil, the well-established burning of cane trash in boilers is contributing both to the economic viability and the positive CO<sub>2</sub> balance of the process.

Ethanol is a typical platform chemical that is the starting point for a number of potential synthetic pathways. An interesting example is the production of ethylene using aluminium oxide catalysts with high selectivity (more than 99%) and high yield (more than 90%). Dow recently formed a joint venture with Crystalsev, a Brazilian sugar producing company, for the production of "green polyethylene". A plant with a capacity of 350,000 t/a is scheduled to be brought on line in 2011.



Picture: Forschungszentrum Karlsruhe

Die bioliq-Pilotanlage am Forschungszentrum Karlsruhe

Bioethanol wird heute fermentativ aus Glukose unter Nutzung von Bäckerhefen hergestellt. Um die benötigte Reinheit von über 99% für den Einsatz als Kraftstoff (beimischung) zu erreichen und die Destillationsrückstände zu Viehfutter aufzubereiten, wird viel Energie benötigt; das verschlechtert die CO<sub>2</sub>-Bilanz signifikant. Neue Anlagen zielen deshalb auf eine bessere

Energieeffizienz, z.B. durch Wärmeintegration oder durch die Verwertung der Schlempe in der Biogaserzeugung. In Brasilien wird die Zuckerrohr-Bagasse schon lange in Heizkesseln verbrannt und trägt zur Wirtschaftlichkeit und zur sehr guten CO<sub>2</sub>-Bilanz des Prozesses bei.

Ethanol ist eine typische Plattformchemikalie, für die es eine ganze Reihe von möglichen Verwertungslinien gibt. Ein interessantes Beispiel ist die Erzeugung von Ethylen an Aluminiumoxidkatalysatoren mit hoher Selektivität (über 99%) und hohen Umsätzen (über 90%). Dow ist kürzlich ein Joint Venture mit dem brasilianischen Zuckerhersteller Crystalsev zur Herstel-

## Second-generation biofuels

Second-generation biofuels expand the potential of fuel generation from biomass significantly because the plant material is used completely or at least for the most part. These biofuels do not rely on specifically cultivated seeds but mainly on residue like wood, straw or husks.

One synthetic pathway is based on making the hemicellulose and cellulose fraction of plants accessible in order to obtain sugar which is then converted to ethanol by fermentation. The lignin fraction remains unused for biofuel production. A different pathway leads to biopolymers by grafting or cross-linking the hemicelluloses that usually have a relatively low degree of polymerisation (Xylophane).

The biomass-to-liquid approach uses dry biomass for the generation of synthesis gas (CO and H<sub>2</sub>). This is converted to biofuel via Fischer-Tropsch or the methanol pathway. Germany is currently the leader in technological development; especially the projects of Forschungszentrum Karlsruhe and Choren are in the focus of interest. Cutting-edge technology for the gasification of "black liquor", the waste lye of pulp mills, is being developed by Scandinavian companies like Chemrec.

lung von „grünem Polyethylen“ eingegangen. Im Jahr 2011 soll eine Anlage mit 350000 t/a in Betrieb gehen.

### Biokraftstoffe der 2. Generation

Biokraftstoffe der 2. Generation erweitern das Potenzial der Kraftstofferzeugung aus Biomasse erheblich, denn der gesamte pflanzliche Rohstoff oder zumindest große Teile davon werden verwertet. Dabei setzt man nicht mehr auf eigens angebaute Ölsaaten, sondern vorwiegend auf Reststoffe wie Holz, Stroh oder Spelzen. Ein Verfahrensweg beruht auf der Erschließung des Hemicellulose- und Celluloseanteils der Pflanzen als Zuckerquelle zur fermentativen Gewinnung von Ethanol. Der Lignin-Anteil bleibt dabei für die Biokraftstoffproduktion ungenutzt. Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Hemicellulosen, die keine sehr hohen Polymerisationsgrade aufweisen, zu pfpfen bzw. querverzuzernetzen. Dadurch lassen sich Biokunststoffe erzeugen („Xylophan“).

Das „Biomass to Liquid“-Konzept setzt dagegen auf die Erzeugung von Synthesegas (CO und H<sub>2</sub>) aus trockener Biomasse. Daraus wird im Fischer-Tropsch-Verfahren oder über die Methanol-Route Kraftstoff gewonnen. Bei der technologischen Entwicklung ist Deutschland derzeit führend; vor allem die Vorhaben



A chemist analyzes the quality of the fuel that has been liquefied in the Fischer-Tropsch Process.

Ein Chemiker untersucht die Qualität des im Fischer-Tropsch-Verfahren verflüssigten Kraftstoffs.

Besides synthetic fuels, other chemicals like alcohols, aldehydes or short-chain alkenes can be produced from synthetic gas using well-established processes. Thus, polyolefines are accessible based on renewable resources.

### Shift from use as fuel to use as carbon source

The shift from use as fuel to use as carbon source for chemical production can be best implemented in integrated biorefineries. The starting material can be crops, as is the case at Nature Works, a company that emerged from a joint venture of Dow Chemicals and Cargill: Based on crops, a plant produces about 100,000 t of polylactic acid per year. Another approach envisions the use of material like straw and brans that have to date been treated as organic waste. In analogy to second-generation biofuel production, the hemicelluloses and celluloses are hydrolyzed and fermented. Alternatively, other products like furfural can be obtained.

In order to avoid competition with food production, many projects turn completely towards lignocellulose as raw material. Integrated biorefineries use as much of the natural synthetic output, i.e. the complex molecular structures in plant material, as possible and convert it into products.

In a first step, the main components, cellulose, hemicellulose and lignin, are separated and, if applicable, extractable contents like terpene are extracted. A decisive factor determining economic viability is the usability of the accumulated lignin. It could replace phenol in synthetic resins or be converted into low-molecular phenols.

However, this synthetic pathway requires significant development efforts, as the complex structure of the lignin results in a broad product range. The balance of lignocellulose refineries is further improved if the accumulated waste is either used thermally to generate electricity or process steam or converted into synthesis gas.

### Different uses can be combined profitably

In summary, it's fair to say that many roads lead to Rome. The challenge is, at any rate, to use a maximum share of the biomass for either chemicals or energy and to do so with maximum energy efficiency. The different uses can be combined profitably: the subsequent processing of the hemicellulose fraction could become an important factor in safeguarding the competitiveness of European pulp plants versus competition from Asia.

Apart from the development of new ways of pulping, intelligent concepts for plant integration, choice of location and ownership are the prerequisites for the commercial success of renewable resources. ■

des Forschungszentrums Karlsruhe und des Unternehmens Choren stehen im Mittelpunkt des Interesses. Bei der Vergasung von „black liquor“, der Ablauge von Zellstoffbetrieben, sind skandinavische Unternehmen wie Chemrec die Vorreiter.

Außer synthetischen Kraftstoffen lassen sich auf der Basis von Syngas mit bekannten Verfahren aber auch Alkohole, Aldehyde, oder kurz-kettige Alkene erzeugen. Damit werden auch Polyolefine auf der Basis nachwachsender Rohstoffe zugänglich.

### Von der Kraftstoff- zur stofflichen Nutzung

Die Verschiebung von der Kraftstoff- zur stofflichen Nutzung ist in integrierten Bioraffinerien am Besten zu verwirklichen. Als Ausgangsstoff kommt u.a. Getreide in Frage. Eine Anlage der Firma Nature Works, hervorgegangen aus einem Joint Venture von Dow Chemicals und Cargill, z.B. produziert auf Basis von Getreide ca. 100.000 t Polymilchsäure pro Jahr. Ein weiteres Konzept sieht die Nutzung der bislang als organischer Abfallstrom anfallenden Getreidespelzen

bzw. des Stroh vor. Analog zur Bioethanolproduktion der 2. Generation werden Hemicellulosen und Cellulosen aufgeschlossen, hydrolysiert und fermentiert. Daneben könnten auch Produkte wie Furfural generiert werden.

Um das Problem der Nahrungsmittelkonkurrenz zu umgehen, setzen viele Projekte gänzlich auf Lignocellulose als Ausgangsstoff. In integrierten Lignocellulose-Bioraffinerien wird ein möglichst großer Teil der natürlichen Syntheseleistung, also der komplexen molekularen Strukturen in Pflanzen, in Produkte konvertiert. Zunächst werden die Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin sowie gegebenenfalls zusätzlich enthaltene Extraktstoffe wie Terpene aufgetrennt bzw. extrahiert. Ein wesentlicher Fak-

tor für die ökonomische Realisierbarkeit stellt die Nutzung des anfallenden Lignins dar. Es könnte entweder in Kunstharzen als Ersatz von Phenolen Verwendung finden oder aber zu niedermolekularen Phenolen konvertiert werden. Für diesen Weg sind jedoch noch erhebliche Entwicklungsanstrengungen notwendig, denn aufgrund der komplexen Struktur des Lignins fällt eine breite Produktvielfalt an. Die Bilanz der Lignocellulose-Raffinerie wird dadurch weiter verbessert, so dass die anfallenden Abfallströme entweder thermisch zur Erzeugung von elektrischer Energie bzw. Prozessdampf genutzt oder zu Synthesegas umgewandelt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Viele Wege führen nach Rom! Die Herausforderungen liegen in jedem Fall darin, einen möglichst großen Anteil der Biomasse stofflich oder energetisch zu nutzen und dabei mit maximaler Energieeffizienz zu arbeiten. Dabei lassen sich verschiedene Nutzungen gewinnbringend miteinander verbinden: So kann die Nutzung der Hemicellulose-Fraktion bei der Zellstoffverarbeitung ein wichtiger Faktor werden, damit europäische Zellstoff-Werke gegenüber der asiatischen Konkurrenz wettbewerbsfähig bleiben. Neben der Entwicklung neuer Aufschlussverfahren sind dementsprechend intelligente Konzepte zur Anlagenintegration, Standort- und Betreiberfragen die entscheidenden Voraussetzungen für den kommerziellen Erfolg der nachwachsenden Rohstoffe. ■



Picture: DC Media Services