

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juni 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/071181 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10G 3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/009790

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. November 2008 (20.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 058 394.1
3. Dezember 2007 (03.12.2007) DE

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GROSSE BÖWING, Alexandra [DE/DE]; Worringerstrasse 61, 40211 Düsseldorf (DE). MLECZKO, Leslaw [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). WOLF, Aurel [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE). DIETRICH, Wulf [DE/DE]; Trajanstrasse 14, 50678 Köln (DE).



WO 2009/071181 A2

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF FUELS FROM BIOMASS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KRAFTSTOFFEN AUS BIOMASSE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of fuels from biomass in a heterogenically catalyzed reaction while using ionic liquids.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse in einer heterogen katalysierten Reaktion unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten.

Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse in einer heterogen katalysierten Reaktion unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten.

5 Kontinuierlich steigende Erdölpreise werden dazu führen, dass Kraftstoffe aus natürlichen Quellen, insbesondere Polysaccharide umfassende Quellen, wie etwa Holz für die Energieversorgung, zunehmend an Bedeutung gewinnen. Hydrotreating und katalytisches Cracken von Ausgangsstoffen, wie etwa Cellulose, Stärke und Zucker oder auch pflanzliche Öle, bieten aussichtsreiche Perspektiven für die zukünftige Produktion solcher Biokraftstoffe.

10 Cellulose ist aufgrund der hohen Verfügbarkeit und des hohen Kohlenstoffanteils (40-60 Gew.-%) derzeit der bedeutendste nachwachsende Rohstoff für die Textil-, Papier- und Vliesstoffindustrie. Aus denselben Gründen birgt sie ein erhebliches Potential als Ausgangsstoff für die Herstellung von Kraftstoffen.

15 Eine Möglichkeit zur Herstellung von Kraftstoffen umfasst die fermentative Umwandlung von z.B. Cellulose zu Ethanol der z.B. direkt in geeigneten Verbrennungskraftmaschinen verwendet werden kann. Allgemein sind Produkte aus solchen Herstellverfahren unter dem Begriff Bioethanol bekannt.

20 Eine andere Möglichkeit offenbart Bridgewater et al. [A.V. Bridgewater, Applied Catalysis A: General 116 (1994)]. Es wird ein Verfahren offenbart, das die katalytische Umwandlung der festen Ausgangsstoffe (z.B. Cellulose) zu Zwischenprodukten, die nach Aufarbeitungsschritten als Kraftstoffe zur Verwendung in selbstzündenden Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt werden können, umfasst. Die katalytische Umwandlung zur Herstellung von Kraftstoffen umfasst hierbei ein katalytisches Cracken zur Verringerung des Polymerisationsgrades des Ausgangsstoffs in Abwesenheit von Luft unter Verwendung eines heterogenen Katalysators. Das offenbarungsgemäße, katalytische Cracken kann unter Normaldruck und bei Temperaturen von 250°C bis
25 400°C durchgeführt werden. Das Verfahren führt zu einem gasförmigen, einem festen und einem flüssigen Produkt. Das flüssige Produkt umfasst eine hydrophile und eine hydrophobe Phase und bildet das Zwischenprodukt, das nach Aufarbeitungsschritten als Kraftstoff verwendet werden kann. Um den offenbarten heterogenen Katalysator mit dem Ausgangsstoff in Kontakt bringen zu können, umfasst das offenbarte Verfahren das Suspendieren des Ausgangsstoffs in einer
30 Kohlenwasserstoffe umfassenden Flüssigkeit (z.B. ein Wärmeträgeröl), die den Ausgangsstoff nicht zu lösen vermag. Die Kohlenwasserstoffe umfassende Flüssigkeit dient offenbarungsgemäß zugleich als Wasserstoffdonator für die ebenfalls offenbarte Reduktion des Ausgangsstoffes.

- Das offenbarte Verfahren ist nachteilig, weil der Ausgangsstoff in der Kohlenwasserstoffe umfassenden Flüssigkeit nicht gelöst werden kann, so dass ein intensiver Kontakt zwischen heterogenem Katalysator nicht erzielt werden kann. Es ist davon auszugehen, dass dem katalytischen Cracken in dem offenbarten Verfahren ein zumindest teilweises thermisches Cracken vorausgeht, dessen Produkte dann weiter katalytisch in ihrem Polymerisationsgrad verringert werden. Eine Folge hiervon ist ein geringer Umsatz und der unwirtschaftliche Einsatz von Energie. Grundsätzlich unvorteilhaft ist die Tatsache, dass der Ausgangsstoff (insbesondere Cellulose) für ein Suspendieren in einer Flüssigkeit zunächst zerkleinert werden muss. Wird ein Zerkleinern nicht vorgesehen, so verhindert dies die technische Machbarkeit des offenbarten Verfahrens.
- 10 In WO 2003/029329 wird ein Verfahren offenbart, nach dem das Lösen von Cellulose in einer geschmolzenen ionischen Flüssigkeit, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Mikrowellenstrahlung und Erwärmung, bis hin zu Massenanteilen von 35 Gew.-% möglich ist. Offenbarungsgemäß muss die ionische Flüssigkeit weitgehend wasserfrei sein, damit das Verfahren durchführbar ist. Die Einschränkung macht das Verfahren für die Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse ungeeignet, da insbesondere der wichtige Ausgangsstoff Holz einen signifikanten Restwasseranteil umfasst. Eine aufwändige Trocknung der Ausgangsstoffe, die das offenbarte Verfahren voraussetzen würde, macht derartige Verfahren wirtschaftlich unvorteilhaft. Weiterhin wird hierdurch die Möglichkeit einer Reaktion im Sinne eines katalytischen Crackens und gegebenenfalls einer Reduktion durch einen Wasserstoffdonator zur Erzeugung eines Kraftstoffes aus z.B. getrocknetem Holz verhindert, weil im Verlauf der Reaktionen Wasser entstehen würde, das das erfinderische Verfahren undurchführbar macht.
- 15
- In WO 2007/101811 wird ein Verfahren offenbart, in dem Polysaccharide (z.B. Cellulose) in mindestens einer ionischen Flüssigkeit gelöst und nachfolgend mit mindestens einer Säure behandelt werden, wodurch die Polysaccharide in ihrem Polymerisationsgrad verringert werden.
- 25 Die Säure kann eine anorganische, eine organische oder eine Mischung dieser umfassen. Es handelt sich also um eine homogene, sauer katalysierte Hydrolyse. Das offenbarte Verfahren unterliegt nicht der Einschränkung, dass kein Wasser in der ionischen Flüssigkeit vorliegen darf, da offenbarungsgemäß die Zugabe von Wasser zulässig ist. Es kann ein Anteil von bis zu 50 Gew.-% des Polysaccharids in der ionischen Flüssigkeit gelöst vorliegen. Die gelöste Cellulose und/oder ihre im Polymerisationsgrad verringerten Abbauprodukte können mittels „quenchen“ zurückgewonnen werden. Das offenbarte Verfahren ist insofern nachteilig, als dass es sich um ein homogen katalysiertes Verfahren handelt. Solche Verfahren haben dem Fachmann allgemein bekannte Nachteile. Zum Beispiel sind solche Verfahren wirtschaftlich unvorteilhaft, da eine einfache Trennung von Katalysator (die Säure) und Lösungsmittel (die ionische Flüssigkeit) nicht
- 30
- 35 möglich ist. Hier sind thermische Trennverfahren unter hohem Energieaufwand notwendig.

In WO 2007/101813 wird ein Verfahren offenbart, in dem Polysaccharide (z.B. Cellulose) in mindestens einer ionischen Flüssigkeit gelöst und nachfolgend mit mindestens einem Nukleophil behandelt werden, wodurch die Polysaccharide in ihrem Polymerisationsgrad verringert werden. Das Verfahren ist weitgehend identisch zu jenem, welches in WO 2007/101811 offenbart ist.

5 Unterscheidendes Merkmal bildet die Verwendung eines Nukleophils zur Verringerung des Polymerisationsgrades der Cellulose (der Abbau). Es wird ebenfalls offenbart, dass das Nukleophil homogen in der gleichen Phase der ionischen Flüssigkeit vorliegt oder sogar bereits in gelöster Form dem Verfahren zugeführt wird. Es handelt sich also wiederum um ein homogen katalysiertes Verfahren mit den bereits erklärten Nachteilen.

10 Aufgabe ist es also ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass die jeweiligen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und in vorteilhafter Weise eine Herstellung von Kraftstoffen aus Ausgangsstoffen, wie z.B. Cellulose ermöglicht.

Insbesondere ist also eine Aufgabe ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das den Abbau von Ausgangsstoffen wie z.B. Cellulose in ionischen Flüssigkeiten ohne die Nachteile der im Stand der
15 Technik verwendeten homogenen Katalyse umfasst.

Überraschenderweise kann die Aufgabe durch ein Verfahren zur Erzeugung von Kraftstoffen oder deren Vorprodukte aus Ausgangsstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens die Schritte:

- a) Lösen der Ausgangsstoffe in mindestens einer ionischen Flüssigkeit,
- b) Umsatz des gelösten Ausgangsstoffes mit mindestens einer Wasserstoffquelle in
20 Anwesenheit mindestens eines heterogenen Katalysators zu einem Reaktionsprodukt,
- c) Abtrennen des aus Schritt b) erhaltenen Reaktionsproduktes,

umfasst, gelöst werden.

Die erfindungsgemäßen Ausgangsstoffe können alle Stoffe sein, die Polysaccharide umfassen. Bevorzugt sind Stoffe aus natürlichen Quellen, die einen hohen Anteil an Polysacchariden
25 umfassen, wie zum Beispiel Holz und Pflanzenreste. Besonders bevorzugt sind Polysaccharide selber, wie zum Beispiel Cellulose, Hemicellulose, Stärke, Zucker oder Lignin. Ganz besonders bevorzugt sind Cellulose, Hemicellulose und Lignin.

Als erfindungsgemäße ionische Flüssigkeiten können alle in WO 2007/101811 und WO 2007/101813 offenbarten ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Formel (I)

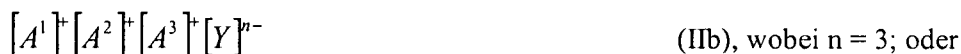


wobei n für 1, 2, 3 oder 4 steht;

$[A]^+$ für ein quarternäres Ammonium Kation, ein Oxonium-Kation, ein Sulfonium-Kation oder ein Phosphonium-Kation steht und;

5 $[Y]^{n-}$ für ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Anion steht,

oder der allgemeinen Formel (II)



10 wobei $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ und $[A^4]^+$ unabhängig voneinander aus den für $[A]^+$ genannten Gruppen ausgewählt ist; und $[Y]^{n-}$ die gerade genannte Bedeutung besitzt, verwendet werden.

Bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, dass $[A]^+$ $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ oder $[A^4]^+$ Ammonium ist. Ebenfalls bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, dass $[Y]^{n-}$ ein Anion ist, das mindestens ein Halogen umfasst.

15 Besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, dass $[A]^+$ $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ oder $[A^4]^+$ Ammonium ist und $[Y]^{n-}$ ein Anion ist, das mindestens ein Halogen umfasst.

Es können auch Mischungen von mehreren ionischen Flüssigkeiten verwendet werden.

20 Die bevorzugten und besonders bevorzugten ionischen Flüssigkeiten sind besonders vorteilhaft, weil sie ein schnelles Lösen der Ausgangsstoffe ermöglichen und ein hohes Lösevermögen der Ausgangsstoffe besitzen. Weiterhin besitzen Sie bei dem späteren Schritt b) des erfindungs-

gemäßen Verfahrens vorteilhafte physikalische Eigenschaften, wie etwa vergleichsweise niedrige Viskosität und hohe Diffusionskoeffizienten für die erfindungsgemäßen Wasserstoffquellen.

Die erfindungsgemäßen Wasserstoffquellen können Wasserstoff aber auch andere Stoffe sein, die unter den Bedingungen des Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Reduktionspotential durch Abgabe von Wasserstoff an den Ausgangsstoff besitzen.

Bevorzugte Wasserstoffquellen sind Wasserstoff und andere Stoffe, die Kohlenwasserstoffe sind. Bevorzugte andere Stoffe, die Kohlenwasserstoffe sind, sind Vakuumöle, Schmieröle, Getriebeöle, Naphthalin, Naphthen, Tetralin, Tetracontan, niedrige Alkohole, Ketone und Aldehyde.

Wasserstoff ist besonders vorteilhaft, weil es ein sehr hohes Reduktionspotential gegenüber den Ausgangsstoffen besitzt.

Besonders bevorzugte andere Stoffe, die Kohlenwasserstoffe sind, sind niedrige Alkohole, Ketone und Aldehyde, umfassend nicht mehr als fünf Kohlenstoffatome, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Aceton, Acetaldehyd, Butenol etc..

Diese Kohlenwasserstoffe sind besonders vorteilhaft, weil sie ein hohes Reduktionspotential gegenüber den Ausgangsstoffen besitzen.

Ebenfalls besonders bevorzugte andere Stoffe, die Kohlenwasserstoffe sind, sind Vakuumöle und Schmieröle.

Diese Kohlenwasserstoffe sind besonders vorteilhaft, weil sie als Abfallprodukte in großen Mengen verfügbar sind und ein akzeptables Reduktionspotential gegenüber den Ausgangsstoffen besitzen.

Der heterogene Katalysator, der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, umfasst üblicherweise einen sauren, heterogenen Katalysator.

Bevorzugte saure, heterogene Katalysatoren umfassen Silicate, Alumosilicate, saure Ionenaustauscher, Zeolithe, Lewis-Säuren und/oder Mischungen dieser.

Besonders bevorzugt sind Zeolithe.

Ganz besonders bevorzugt sind die Zeolithe Y, X, MOR, BEW, ZSM-5, MCM-41 und/oder Mischungen dieser.

Ebenfalls bevorzugte saure, heterogene Katalysatoren umfassen mindestens eine Metallkomponente ausgewählt aus der Liste Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os, Cu, Zn, Mo, W.

Die Verwendung von sauren, heterogenen Katalysatoren mit Metallkomponente ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch der Wasserstofftransfer von der Wasserstoffquelle auf den Ausgangsstoff stark erleichtert wird und damit die notwendige Energie (z.B. in Form einer
5 notwendigen Betriebstemperatur) verringert wird.

Das Reaktionsprodukt bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Kohlenwasserstoffverbindungen, wie sie auch in ähnlicher Form in Diesel-Kraftstoffen vorzufinden sind.

Das Lösen gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt üblicherweise bei
10 gegenüber Raumtemperatur (25°C) erhöhter Temperatur. Bevorzugt ist das Lösen bei einer Temperatur von 30°C bis 450°C. Besonders bevorzugt ist das Lösen bei einer Temperatur von 200°C bis 400°C.

Das Lösen bei erhöhter Temperatur ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch die Geschwindigkeit des Lösens erhöht wird und gleichzeitig ein Vorwärmen für die Reaktion in Schritt b) des
15 erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt werden kann.

Hinsichtlich des Druckes, bei dem das Lösen gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird, existieren keine besonderen Anforderungen, so dass es aus rein wirtschaftlichen Gründen vorteilhaft und bevorzugt ist, das Lösen gemäß Schritt a) bei Umgebungsdruck (1013 hPa) durchzuführen.

20 Das Lösen gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt unter Rühren durchgeführt.

Das Lösen gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

Bevorzugt wird das Lösen gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich
25 durchgeführt.

Besonders bevorzugt wird das Lösen gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel durchgeführt.

In einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Schrittes a) wird ein Schneckenreaktor verwendet, in dem der Ausgangsstoff mit der ionischen Flüssigkeit intensiv verknüchtet wird.

Die Reaktion gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird üblicher Weise bei gegenüber Raumtemperatur (25°C) erhöhter Temperatur durchgeführt. Bevorzugt beträgt die Temperatur bei Durchführung der Reaktion gemäß Schritt b) von 180°C bis 450°C. Besonders bevorzugt von 190°C bis 350°C.

- 5 Die Reaktion gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird üblicherweise bei einem Partialdruckanteil von Sauerstoff gleich jenem in der Umgebungsluft (~20 Vol.-%) durchgeführt.

Bevorzugt wird die Reaktion gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei einem gegenüber Umgebungsluft verringerten Anteil von Sauerstoff (< 20 Vol.-%) durchgeführt. Besonders bevorzugt wird der Luftsauerstoff durch Wasserstoff oder ein Inertgas, wie z.B.

- 10 Stickstoff oder ein Edelgas ersetzt, so dass der Sauerstoffpartialdruckanteil ~ 0 Vol.-% beträgt.

Die Verringerung des Sauerstoffanteils bei der Reaktion ist vorteilhaft, weil hierdurch die Reduktion des Ausgangsstoffes begünstigt wird, da oxidative Rückreaktionen unterbunden werden.

Gleichzeitig kann der Gesamtdruck, bei dem der Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird, zwischen 1 bar und 100 bar betragen. Bevorzugt ist ein Druck von 1 bar bis

- 15 50 bar.

Der mindestens eine heterogene Katalysator, in dessen Anwesenheit die Reaktion gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird, wird üblicherweise in einem Verhältnis von 1:1000 bis 1:10, bezogen auf die Masse des in Schritt b) zugeführten gelösten Ausgangsstoffes, verwendet. Bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:100 bis 1:10.

- 20 Der heterogene Katalysator kann immobilisiert in der Vorrichtung, in der die Reaktion durchgeführt wird, vorliegen, z.B. in Form eines Festbettes oder eines Monolithen, oder kann in Form eines Pulvers oder einer Schüttung von Partikeln des heterogenen Katalysators in die Lösung gegeben werden.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem Festbettreaktor durchgeführt, der eine immobilisierte

- 25 Schüttung von heterogenen Katalysatorpartikeln umfasst.

Eine solche Verfahrensweise ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch ein Abtrennen von heterogenem Katalysator von Reaktionslösung nicht durchgeführt werden muss.

Die Reaktion gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch in einem Schneckenreaktor durchgeführt werden, in dem der Katalysator mit dem Ausgangsstoff in der ionischen Flüssigkeit intensiv verknetet wird.

Die Reaktion gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Reaktion gemäß Schritt b) kontinuierlich durchgeführt.

Besonders bevorzugt wird Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem kontinuierlich durchströmten Festbettreaktor durchgeführt, der eine immobilisierte Schüttung von heterogenen Katalysatorpartikeln umfasst.

10 Methoden immobilisierte Schüttungen von heterogenen Katalysatorpartikeln in Form eines Festbettes im Sinne der Reaktionstechnik zu erhalten sind dem Fachmann ohne Notwendigkeit weiterer erfinderischer Tätigkeit allgemein bekannt.

Das Abtrennen gemäß Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann mittels einer Destillation/Rektifikation oder durch andere dem Fachmann allgemein bekannte Verfahren zur Trennung von Flüssigkeiten, wie z.B. Membranverfahren, Extraktionsverfahren etc., oder durch Verdrängung des Reaktionsproduktes mit einem geeigneten Anti-Lösungsmittel erfolgen.

Ein geeignetes Anti-Lösungsmittel im letzteren Fall ist zum Beispiel Wasser.

Bevorzugt ist ein Abtrennen gemäß Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens mittels Destillation/Rektifikation. Besonders bevorzugt ist eine Destillation/Rektifikation unter weiterer Verwendung eines Stripgases oder eine Destillation/Rektifikation bei gegenüber Umgebungsdruck (1013 hPa) verringertem Druck.

Das Abtrennen mittels Stripgas oder bei verringertem Druck ist besonders vorteilhaft, weil die verwendeten ionischen Liquide und der unter Umständen noch nicht umgesetzte Ausgangsstoff sehr geringe Dampfdrücke besitzen und somit ein selektives Abtrennen des Reaktionsproduktes, das einen deutlich höheren Dampfdruck besitzt, möglich ist.

Das Abtrennen kann wie auch die Schritte a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Bevorzugt ist der kontinuierliche Betrieb.

In einer bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die ionische Flüssigkeit gegebenenfalls zusammen mit dem suspendierten Katalysator wiederverwendet. Diese

Weiterentwicklung ist vorteilhaft, weil sie zu einem wirtschaftlichen Betrieb des Prozesses beiträgt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren und seine bevorzugten Ausführungsformen und Weiterentwicklungen ist ein vorteilhaftes Verfahren gefunden worden, das zu höheren Ausbeuten
5 an Kohlenwasserstoffverbindungen im Sinne des erfindungsgemäßen Reaktionsproduktes führt.

Diese Kohlenwasserstoffverbindungen finden bevorzugt Verwendung als Kraftstoffe in selbstzündenden Verbrennungskraftmaschinen oder zumindest als Vorprodukte für solche Kraftstoffe.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Abbildungen näher
10 erläutert, ohne Sie jedoch auf diese zu beschränken.

Fig. 1 zeigt das Ergebnis der gaschromatographischen Analyse gemäß dem Beispiel 2. Dargestellt sind die Detektionssignale in Pikoampere (pA), über der Retentionszeit (min) auf der Chromatographiesäule des Gaschromatographen.

Fig. 2 zeigt einen schematischen Versuchsaufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen
15 Verfahrens in einem Reaktor (1), der mit einer Temperaturkontrollvorrichtung (TIC) und einer Zuleitung für Inertgas (IG), sowie einem Anschluss für eine Kühlvorrichtung (2) und einem Rührer (R) versehen ist. An den Kühlvorrichtung (2) ist ein Auffangbehälter (3) angeschlossen, aus dem das in den Reaktor (1) zugeführte Inertgas (IG) austritt und in dem das Kondensat der Kühlvorrichtung (2) aufgefangen wird.

20 Beispiele:

Beispiel 1: Herstellung eines heterogenen Katalysators gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens

Es wurde ein Katalysator enthaltend Ruthenium und einen Alumosilikat hergestellt, indem 20 g eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verbundstoffes (Fa. Sigma-Aldrich) unter Umgebungsdruck bei Raumtemperatur
25 getrocknet und hiernach beginnend bei 650°C unter Aufheizen bis zu 825°C innerhalb von 12 h kalziniert wurde. Der hieraus resultierende Feststoff wurde nachfolgend in eine wässrige Lösung von RuCl_3 (31,25 g/l RuCl_3) gegeben, für 24 h imprägniert und abfiltriert. Das restliche Lösungsmittel wurde langsam bei vermindertem Druck und 90°C verdampft. Der imprägnierte Feststoff wurde hiernach wiederum zunächst bei 110°C über Nacht getrocknet und im Anschluss
30 bei 500°C für 5 h unter Umgebungsdruck kalziniert.

Beispiel 2: Ausführen des erfindungsgemäßen Verfahrens

In einem Reaktor (1) mit Kühlvorrichtung (2) wurden 4 g Cellulose als Ausgangsstoff in 40 g 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid als ionische Flüssigkeit gegeben. Hierzu wurden weitere 40 g Tetralin als Wasserstoffquelle gegeben. Die entstandenen 84 g einer Suspension wurden unter
5 Rühren auf 190°C erwärmt. Es entstand eine viskose, homogene Lösung.

In die viskose, homogene Lösung wurden hiernach 4 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Katalysators gegeben und der Umsatz des Ausgangsstoffes (Cellulose) für eine Stunde bei 190°C unter Rühren durchgeführt. Hiernach wurde aus dem Reaktionsgemisch eine Probe entnommen, die gaschromatographisch (Gerät: Shimadzu QP2010; verwendete Säule: Typ HP-5 von Fa.
10 Agilent mit 30 m Länge, Innendurchmesser 0,32 mm, Schichtdicke 0,25 µm; Temperaturprogramm der Analyse: 40-260°C bei 8°C/min, hiernach 260-300°C mit 2°C/min.; Trägergas: Stickstoff; Eingangstemperatur 280°C; Detektor: FID bei 320°C) untersucht wurde. Das Ergebnis der gaschromatographischen Analyse ist in Fig. 2 dargestellt.

Man erkennt eine Mehrzahl an hoch-siedenden Kohlenwasserstoffen, wie sie etwa in ähnlicher
15 Form in Dieselmotoren zu finden wären.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von Kraftstoffen oder deren Vorprodukte aus Ausgangsstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens die Schritte:

- a. Lösen der Ausgangsstoffe in mindestens einer ionischen Flüssigkeit,
- 5 b. Umsatz des gelösten Ausgangsstoffes mit mindestens einer Wasserstoffquelle in Anwesenheit mindestens eines heterogenen Katalysators zu einem Reaktionsprodukt,
- c. Abtrennen des aus Schritt b) erhaltenen Reaktionsproduktes,

umfasst.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel



wobei n für 1, 2, 3 oder 4 steht;

15 $[A]^+$ für ein quaternäres Ammonium Kation, ein Oxonium-Kation, ein Sulfonium-Kation oder ein Phosphonium-Kation steht und;

$[Y]^{n-}$ für ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Anion steht, das mindestens ein Halogen umfasst;

oder der allgemeinen Formel (II)



20 $[A^1]^+ [A^2]^+ [A^3]^+ [Y]^{n-} \quad (IIb), \text{ wobei } n = 3; \text{ oder}$



wobei $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ und $[A^4]^+$ unabhängig voneinander aus den für $[A]^+$

genannten Gruppen ausgewählt ist und $[Y]^{n-}$ die gerade genannte Bedeutung besitzt, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel



wobei n für 1, 2, 3 oder 4 steht;

$[Y]^{n-}$ für ein ein-, zwei-, drei- oder vierwertiges Anion steht,

oder der allgemeinen Formel (II)



wobei $[A]^+$, $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ oder $[A^4]^+$ Ammonium ist und $[Y]^{n-}$ die gerade genannte Bedeutung besitzt, verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 mindestens eine Wasserstoffquelle, Wasserstoff und andere Stoffe, die Kohlenwasserstoffe sind, umfasst.
5. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator einen sauren, heterogenen Katalysator umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der saure heterogene
20 Katalysator ein Zeolith ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der saure, heterogene Katalysator mindestens eine Metallkomponente ausgewählt aus der Liste Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Os, Cu, Zn, Mo, W umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) des Verfahrens unter Rühren durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) des Verfahrens bei gegenüber Raumtemperatur (25°C) erhöhter Temperatur, bevorzugt bei
5 Temperaturen von 180°C bis 450°C, besonders bevorzugt von 190°C bis 350°C, durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt b) des Verfahrens der mindestens eine heterogene Katalysator in einem Verhältnis von 1:1000 bis 1:10, bezogen auf die Masse des in Schritt b) zugeführten gelösten Ausgangs-
10 stoffes, bevorzugt in einem Verhältnis von 1:100 bis 1:10 verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Abtrennen gemäß Schritt c) mittels einer Destillation/Rektifikation, eines Membranverfahren, eines Extraktionsverfahrens oder durch Verdrängung des Reaktionsproduktes mit einem geeignetem Anti-Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Abtrennen gemäß Schritt c) mittels einer Destillation/Rektifikation durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation/Rektifikation unter weiterer Verwendung eines Strippgases oder dass die Destillation/Rektifikation bei gegenüber Umgebungsdruck (1013 hPa) verringertem Druck durchgeführt wird.
- 20 14. Verfahren nach einem der vorigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit gegebenenfalls zusammen mit dem suspendierten Katalysator wiederverwendet wird.
- 25 15. Verwendung des Reaktionsproduktes aus dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Kraftstoff in selbstzündenden Verbrennungskraftmaschinen oder als Vorprodukte für solche Kraftstoffe.

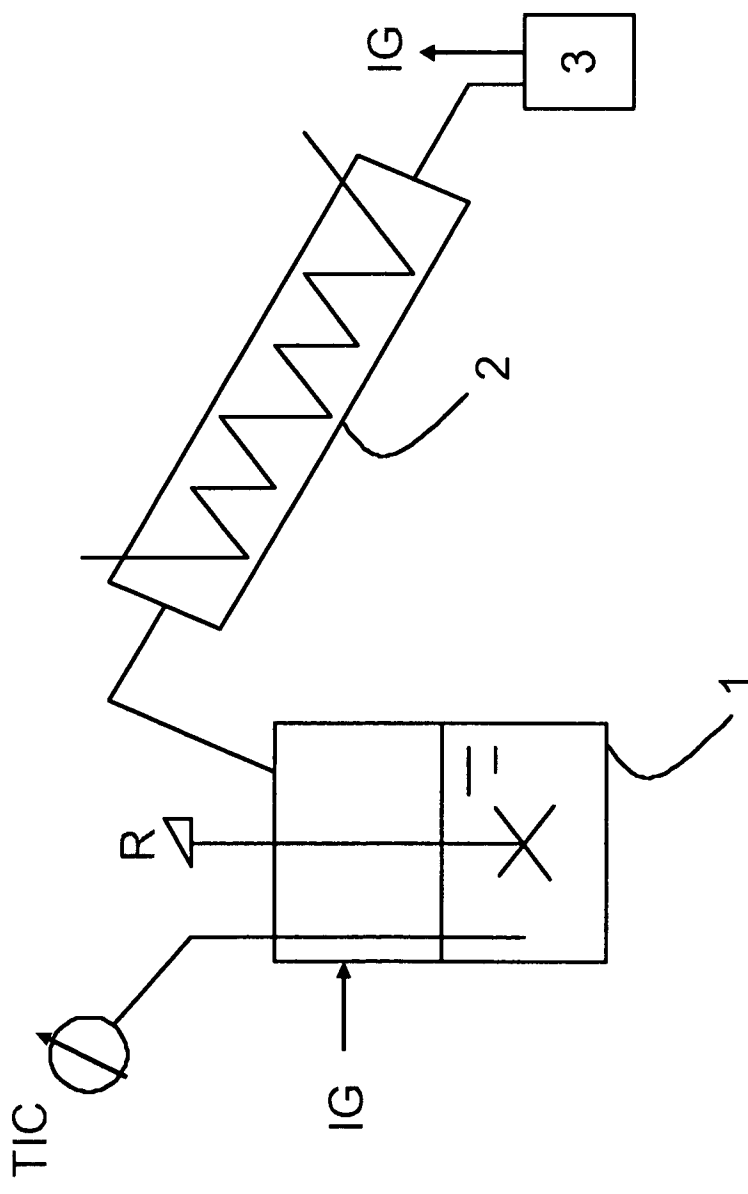


Fig. 1:

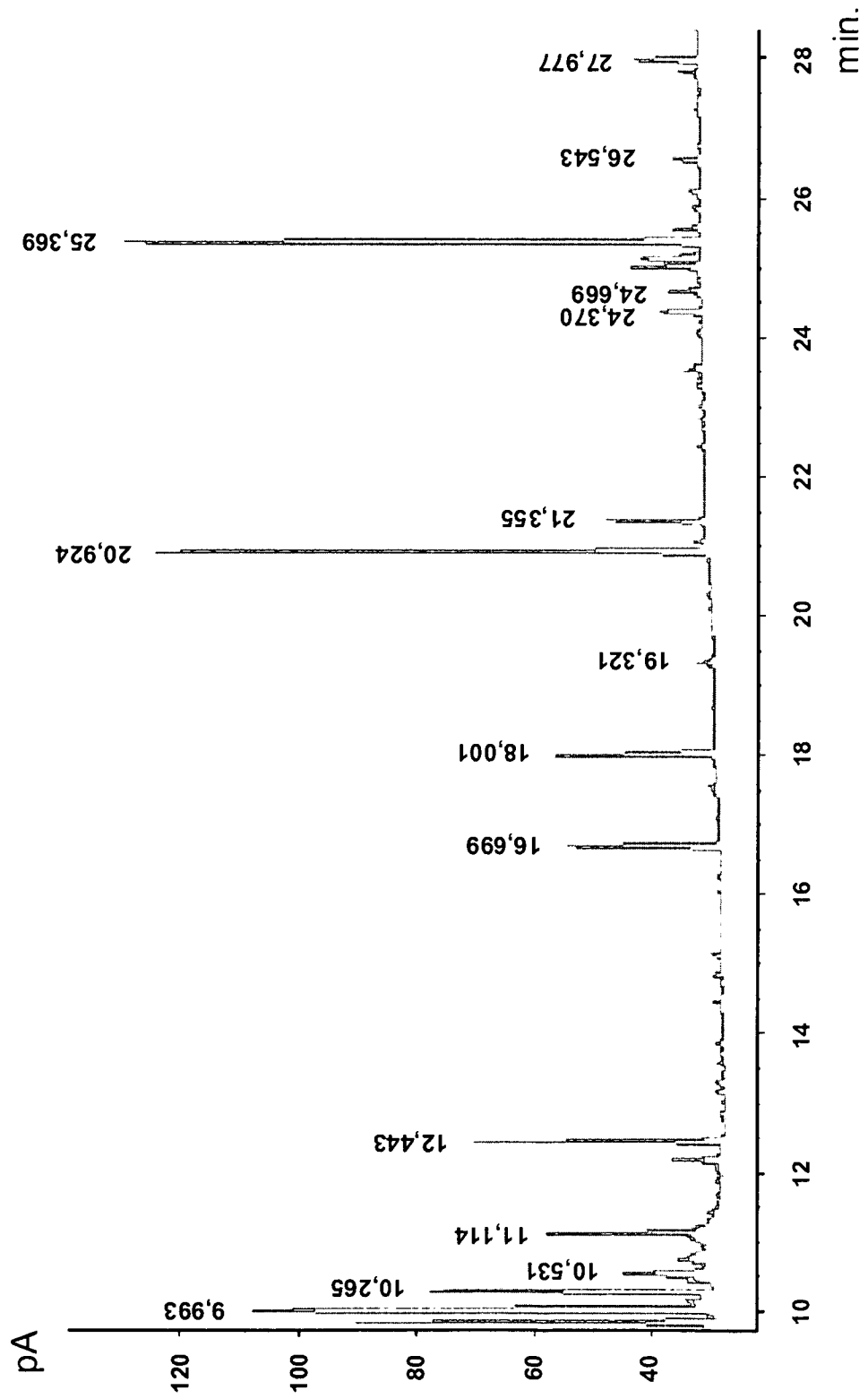


Fig. 2: