

Umsetzung von Lignocellulosen zu Hydroxymethylfurfural in einer hydrothermalen Bioraffinerie

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

David Steinbach, M.Sc.

aus Rochlitz

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Oktober 2020

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Zweitgutachter: Prof. Dr. habil. Christoph Syldatk



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Die praktischen Tätigkeiten wurden im Zeitraum von August 2013 bis Juli 2017 am Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT) unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer durchgeführt. Die experimentellen Untersuchungen wurden durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. gefördert (Förderkennzeichen 22027811). Dies geschah aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages durch Mittel des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft.

Mein erster Dank gebührt Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer für die Ermöglichung dieser Arbeit, seine stete Unterstützung und sein konstruktives Feedback. Herrn Prof. Dr. habil. Christoph Syldatk danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Frau Prof. Dr. habil. Andrea Kruse danke ich herzlich für das entgegengebrachte Vertrauen, die fachlichen Diskussionen und ihre motivierende Unterstützung.

Ferner hätten die praktischen Untersuchungen nicht ohne die tatkräftige Unterstützung der Mitarbeitenden am IKFT durchgeführt werden können. Stellvertretend möchte ich hier Sonja Habicht, Wilhelm Habicht, Hermann Köhler, Armin Lautenbach, Matthias Pagel, Birgit Rolli und Thomas Tietz nennen, wobei ich Unterstützung aus allen Bereichen des Instituts erhalten habe. Außerdem möchte ich den Mitarbeitenden der Instituts-Infrastruktur inklusive der technischen Werkstätten danken.

Für Ihren fachlichen Rat und die wissenschaftliche Unterstützung danke ich Prof. Dr. habil. Nicolaus Dahmen, Dr. Ursel Hornung, Dr. Marcus Breunig, Dr.-Ing. Axel Funke, Dr. Klaus Raffelt und Robert Grandl. Weiterhin danke ich für die anregenden Diskussionen und Unterstützung Dr. Chiara Boscagli, Dr.-Ing. Daniel Forchheim, Dr.-Ing. Manuel Gentzen, Dr.-Ing. Yannik Ille, Dr. Kai Kalz, Dr. Ludger Lautenschütz, Dr.-Ing. Dorian Oestreich, Dr. Oliver Schade, Dr.-Ing. Julia Schuler, Dr.-Ing. Martin Schwiderski, Roland Fritz, Marion Lenzner und Daniel Richter. Darüber hinaus Dank an alle Mitarbeitende des Instituts für die hervorragende Arbeitsatmosphäre insbesondere Dr. Johannes Abeln, Christiane Altesleben, Matthias Betz, Alexandra Böhm, Christina Ceccarelli, Diana Deutsch, Dr.-Ing. Sherif Elsayed, Dr.-Ing. Yujie Fan, Franz Girke, Dr.-Ing. Bingfeng Guo, Stefan Henecka, Till Henrich, Ewelina Kaczowka, Egbert Kehrwecker, Jessica Maier, Dr.-Ing. Thomas Nicoleit, Andreas Niebel, Cornelius Pfitzer, Katharina Stoll, Dr. Karin Walter, Nicole Weih, Simon Wodarz und Dr. Michael Zimmermann. Außerdem möchte ich folgende Personen des Instituts nennen, von denen ich sehr profitiert habe. Prof. Dr. habil. Eckhard Dinjus, Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt, Prof. Dr. habil. Edmund Henrich, Dr. habil. Silke Behrens, Dr. Nikolaos Boukis, Dr. Thomas Otto, Dr. Stephan Pitter sowie Dr. Thomas Zevaco.

Herzlich möchte ich allen Studierenden danken, die sich im Rahmen ihrer Qualifikationsarbeiten in das Themengebiet eingebracht haben. Danken möchte ich deshalb Ines Budei, Stephanie Gaag, Andreas Klier, Deborah Kober, Xavier Sampietro Vallverdú, Alexander Schäfer, Till Sickert, Jonas Storz, Philipp Vetter, Stefan Wild und Marina Zanker.

Weiterhin danke ich folgenden Menschen für den wissenschaftlichen Austausch: Prof. Dr. Joon Weon Choi und Mitarbeitenden (SNU Seoul), Fachgebiet von Prof. Dr. Rudolf Hausmann insbesondere Dr. Felix Horlamus (Uni Hohenheim), Prof. Dr. Ronald Halim (University of Melbourne / UCD Dublin), Prof. Dr. Hans Höchstetter (nta Isny), allen Mitgliedern des Fachgebiets von Prof. Dr. Andrea Kruse insbesondere Gero Becker und Dominik Wüst (Uni Hohenheim), Dr. Marcus Lingenfelder (Uni Freiburg), Dr. Diego López Barreiro (Ghent University / MIT), Prof. Dr. Carsten Mai (Uni Göttingen), Prof. Dr. Teresita Marzalletti (UDEEC Concepción), Dr. Simon Zielonka (Uni Hohenheim) sowie Dr.-Ing. Carsten Zetzel und Mitarbeitenden (TU Hamburg).

Abstract

Hydroxymethylfurfural (HMF) is considered one of the most promising bio-based platform chemicals. The aim of this work is to develop a process for the production of HMF using lignocellulosic biomass in water. Lignocellulose, like wood or stalks, consists of a complex network of lignin, hemicelluloses and cellulose. First, this complex network has to be pretreated and then cellulose and hemicelluloses have to be hydrolyzed to obtain hexoses. These hexoses can serve as starting material for HMF (see Figure 0.1). The second challenge is that cellulose is a polymer of glucose and does not consists of fructose units. A look into the literature reveals that glucose reacts only very slowly, most probably via the isomerization to fructose, to HMF [1]. Glucose should therefore be converted to fructose before HMF synthesis.

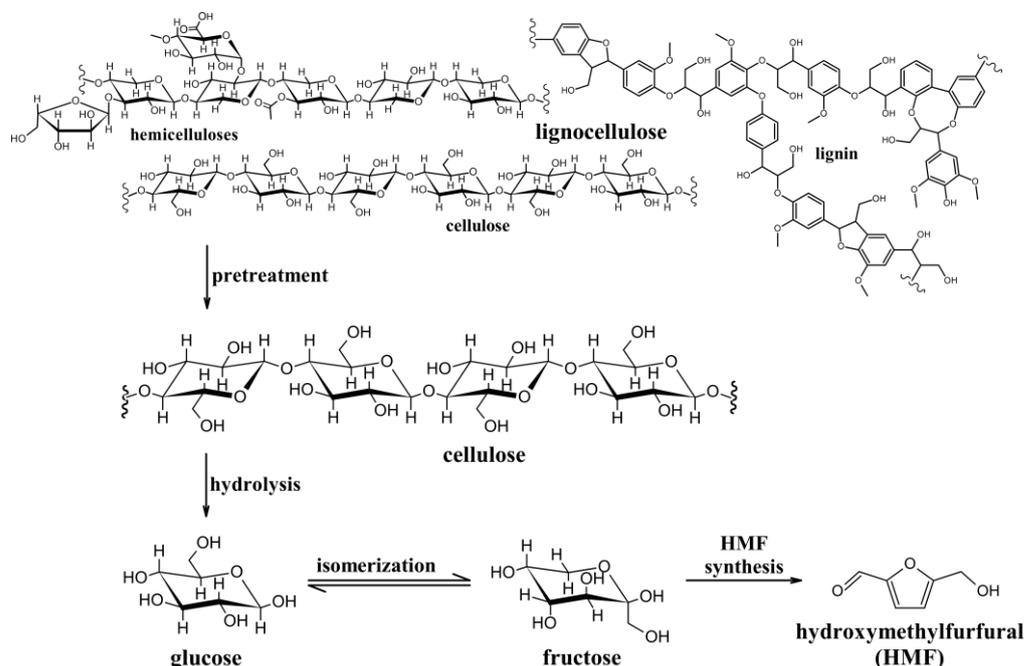


Figure 0.1: Simplified process from lignocellulosic biomass to HMF

The acid-catalyzed hydrolysis of wood was investigated in a semi-continuous laboratory facility. The cellulose hydrolyzes only slowly to glucose at 180 °C with 0.05 mol/l H₂SO₄. At 200 °C the cellulose has completely reacted after almost 2 hours and at 220 °C this is reduced to 40 min. The hemicelluloses are still largely stable under hydrothermal conditions at 180 °C, but are hydrolyzed at 220 °C. The yield of glucose after 40 min hydrolysis reaction time with 0.05 mol/l H₂SO₄ reaches its highest value at an average hydrolysis temperature of 200 °C. The glucose yield is lower at 180 °C, while at 220 °C glucose is largely subjected to consecutive reactions. For example, the yields of levulinic acid and formic acid increase at 220 °C.

A pretreatment of wood by steam-explosion was intended to increase the accessibility of the cellulose fibers so that the hydrolysis of the cellulose to glucose would be accelerated. Despite the “explosion” of the macrofibril fibers in the lignocellulose structure by the steam-explosion, there was no increase in the hydrolysis rate of the cellulose.

For the isomerization of glucose, the best fructose yields were achieved with the heterogeneous catalyst hydrotalcite. During parameter studies with pure glucose solutions under pH-neutral conditions, 25 wt.% fructose yield were achieved at 38 wt.% glucose conversion (mass ratio of catalyst to glucose of 0.2, at 90 °C for 60 min).

By previously neutralizing the pH-acidic product liquid from the hydrolysis, acid-catalyzed side reactions of the glucose could be drastically reduced, which take place during the isomerization. Only small amounts of organic compounds precipitate during neutralization. However, NaOH should be preferred as the neutralizing agent over Ba(OH)₂, because after NaOH neutralization better fructose yields are obtained during the isomerization (16 wt.% fructose yield, 32 wt.% glucose conversion).

For a technical realization of the HMF synthesis from hexoses, moderate reaction conditions should be chosen, in which the sum of the by-products is as low as possible. This can be, for example, 200 °C and 14 min using 0.005 mol/l sulfuric acid as a catalyst. The rate constants of a reaction model from sugars to HMF are determined by numerical optimization. This reaction model provides an insight into the formation of the uncharacterized by-products. According to the kinetics, these by-products arise primarily from HMF and less from monosaccharides.

Two feasibility studies were carried out for the substeps (1) lignocellulose to sugars and (2) sugars to HMF of a hydrothermal biorefinery. For the first feasibility study, to hydrolyze lignocellulose into sugars, the feedstock costs for wood represent the largest cost item. Hexoses cannot be economically produced from lignocellulose if they are the only valuable product of the process, especially if a comparison is made with the import of sugars such as sucrose. Valorization of the lignin fraction is essential for an economical biorefinery. In a second feasibility study, the production of HMF from sucrose was investigated, whereby a loop process including HMF separation was designed. HMF production costs of 4.30 €/kg_{HMF} were determined, where the two largest items are feedstock and energy costs, then the depreciation costs for the plant follow.

Zusammenfassung

Hydroxymethylfurfural (HMF) wird als eine der wichtigsten bio-basierten Plattformchemikalien angesehen. Ziel der Arbeit ist ein Verfahren zur Gewinnung von HMF auf Basis von Lignocellulosen in Wasser zu entwickeln. Lignocellulosen, das heißt Holz oder Halmgüter, bestehen aus einem komplexen Verbund von Lignin, Hemicellulosen und Cellulose. Dieser komplexe Verbund muss zunächst aufgeschlossen werden, denn nur Hexosen, die in Cellulose und Hemicellulosen vorhanden sind, können als Ausgangsmaterial für HMF dienen (vgl. Abbildung 0.1). Die zweite Herausforderung besteht darin, dass Cellulose ein Polymer der Glucose, und nicht der Fructose, ist. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass Glucose nur sehr langsam, möglicherweise nur über die Isomerisierung zu Fructose, zu HMF reagiert [1]. Glucose sollte folglich zunächst in Fructose umgewandelt werden.

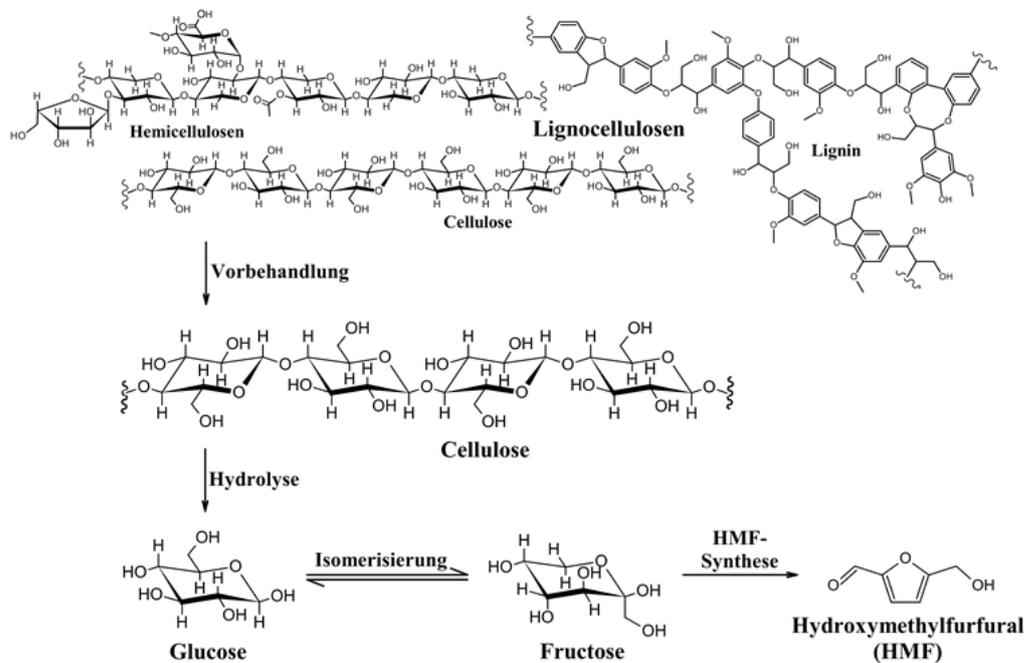


Abbildung 0.1: Vereinfachte Prozesskette von Lignocellulosen zu HMF

Zunächst wurde der säurekatalysierte Aufschluss von Hölzern in einer halbkontinuierlichen Laboranlage untersucht. Die Cellulose wird bei 180 °C mit 0,05 mol/l H_2SO_4 nur langsam zu Glucose hydrolysiert. Bei 200 °C ist die Cellulose nach knapp 2 h vollständig abreaktiert und bei 220 °C verkürzt sich dies auf 40 min. Die Hemicellulosen sind ohne Zugabe eines Katalysators unter hydrothermalen Bedingungen bei 180 °C noch größtenteils stabil, werden bei 220 °C aber hydrolysiert. Die Ausbeute von Glucose beim Aufschluss mit 0,05 mol/l H_2SO_4 erreicht nach 40 min Reaktionszeit bei einer mittleren Hydrolysetemperatur von 200 °C den höchsten Wert. Die Ausbeute ist bei 180 °C niedriger, während bei 220 °C Glucose in Folgereaktionen abgebaut wird. So steigen beispielsweise die Ausbeuten an Lävulinsäure und Ameisensäure an.

Durch die Vorbehandlung von Holz mittels Steam-Explosion sollte die Zugänglichkeit der Cellulose-Fasern erhöht werden, damit die Hydrolyse der Cellulose zu Glucose in kürzerer Reaktionszeit abläuft.

Trotz einer „Aufsprengung“ der Macrofibrillen in der Lignocellulosen-Struktur durch die Steam-Explosion kam es nicht zu einer Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit der Cellulose.

Bei der Isomerisierung von Glucose wurden die besten Fructoseausbeuten mit dem heterogenen Katalysator Hydrotalkit erzielt. In Parameterstudien mit reinen Glucose-Lösungen unter pH-neutralen Bedingungen wurden 25 Ma.-% Fructoseausbeute bei 38 Ma.-% Glucoseumsatz erreicht (Massenverhältnis von Hydrotalkit zu Glucose von 0,2 bei 90 °C für 60 min).

Durch vorherige Neutralisation der sauren Produktflüssigkeit aus dem Aufschluss ist es gelungen, säurekatalysierte Nebenreaktionen der Glucose, welche während der Isomerisierung ablaufen, drastisch zu reduzieren. Bei der Neutralisation fallen nur geringe Mengen an organischen Verbindungen aus. Allerdings ist als Neutralisationsmittel NaOH gegenüber $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu favorisieren, denn es werden nach NaOH-Neutralisation höhere Fructoseausbeuten bei der Isomerisierung erhalten (16 Ma.-% Fructoseausbeute, 32 Ma.-% Glucoseumsatz).

Für eine technische Realisierung der HMF-Synthese aus Hexose-Zuckern sind moderate Reaktionsbedingungen zu wählen, bei denen die Summe der Nebenprodukte möglichst gering ist. Dies können beispielsweise 200 °C und 14 min bei Katalyse mit 0,005 mol/l Schwefelsäure sein. Durch eine numerische Optimierung werden die Geschwindigkeitskonstanten eines Reaktionsmodells von Zuckern zu HMF bestimmt. Dieses Modell liefert einen Einblick in die Bildung der nicht charakterisierten Nebenprodukte. Diese Nebenprodukte entstehen laut der Kinetik vor allem ausgehend von HMF und weniger direkt von den Monosacchariden.

Es wurden zwei Machbarkeitsstudien für die Teilschritte (1) Lignocellulosen zu Zuckern sowie (2) Zucker zu HMF einer hydrothermalen Bioraffinerie durchgeführt. Für die erste Machbarkeitsstudie zum Aufschluss von Lignocellulosen zu Zuckern bilden die Rohstoffkosten für Holz den größten Kostenposten. Hexosen sind nicht wirtschaftlich aus Lignocellulosen herstellbar, wenn sie das einzige Wertprodukt des Prozesses sind, insbesondere wenn der Vergleich mit dem Import von Zuckern wie Saccharose gezogen wird. Eine Vermarktung der Ligninfraktion ist dabei für eine wirtschaftliche Bioraffinerie unerlässlich. In einer zweiten Machbarkeitsstudie wurde die Herstellung von HMF aus Saccharose untersucht, wobei ein Kreisprozess inklusive Abtrennung von HMF projektiert wurde. Bei den hier bestimmten HMF-Herstellungskosten von 4,30 €/kg_{HMF} sind die beiden größten Posten die Eduktkosten sowie die Energiekosten. Erst danach folgen die Abschreibungskosten für die Anlage.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	3
Abstract	4
Zusammenfassung	6
Inhaltsverzeichnis	8
1 Einführung	10
1.1 Motivation	10
1.2 Der Aufschluss von Lignocellulosen.....	10
1.3 Die Plattformchemikalien HMF und Furfural	11
1.4 Wasser als Lösungsmittel in einer Bioraffinerie	12
1.5 Aufgabenstellung.....	12
2 Aufschluss von Lignocellulosen.....	13
2.1 Theoretische Grundlagen.....	13
2.1.1 Aufbau und Hydrolyse von Cellulose und Hemicellulosen	13
2.1.2 Aufschlussverfahren für Lignocellulosen in Wasser.....	15
2.1.3 Zwischenfazit zu Aufschlussverfahren	28
2.2 Material und Methoden	28
2.2.1 Auswahl und Charakterisierung der Lignocellulosen	28
2.2.2 Aufschluss mit heißem Hochdruckwasser sowie mit verdünnten Säuren	30
2.2.3 Vorbehandlung mittels Steam-Explosion.....	33
2.2.4 Analytische Methoden zur Charakterisierung der Produkte.....	35
2.3 Ergebnisse zum Aufschluss	38
2.3.1 Produktflüssigkeiten aus dem Aufschluss	38
2.3.2 Feststoffrückstände aus dem Aufschluss	45
2.3.3 Kombination von Steam-Explosion mit dem säurekatalysierten Aufschluss	49
2.4 Diskussion	53
2.4.1 Die Produktflüssigkeit nach dem Aufschluss	53
2.4.2 Der Feststoffrückstand nach dem Aufschluss	57
2.4.3 Einfluss der Steam-Explosion auf den säurekatalysierten Aufschluss	59
3 Isomerisierung von Glucose zu Fructose.....	61
3.1 Theoretische Grundlagen.....	61
3.1.1 Chemisches Gleichgewicht zwischen den beiden Hexosen	61
3.1.2 Reaktionsmechanismus	62
3.1.3 Katalysatoren für die Isomerisierung	63
3.1.4 Nebenprodukte der Isomerisierung	66
3.2 Material und Methoden	67
3.2.1 Aufbereitung der Hydrolysate	67
3.2.2 Durchführung der Isomerisierung	68
3.2.3 Analytische Methoden zur Charakterisierung	68
3.3 Ergebnisse	70
3.3.1 Aufbereitung der Hydrolysate	70
3.3.2 Isomerisierung von Glucoselösungen mit TiO ₂ und ZrO ₂	72
3.3.3 Isomerisierung von Glucoselösungen mit Na-X-Zeolith.....	72

3.3.4	Isomerisierung von Glucoselösungen mit Hydrotalkit.....	74
3.3.5	Isomerisierung von Hydrolysaten mit Hydrotalkit.....	79
3.4	Diskussion.....	81
3.4.1	Aufbereitung der Hydrolysate für die Isomerisierung.....	81
3.4.2	Isomerisierung von Glucoselösungen mit Metalloxiden sowie Na-X-Zeolith.....	82
3.4.3	Isomerisierung von Glucoselösungen mit Hydrotalkit.....	82
3.4.4	Isomerisierung von Hydrolysaten mit Hydrotalkit.....	84
4	HMF-Synthese aus Hexosen.....	86
4.1	Theoretische Grundlagen.....	86
4.1.1	Katalyse und Reaktionsmechanismus.....	87
4.1.2	Nebenprodukte der HMF-Synthese.....	89
4.1.3	Kinetische Studien.....	91
4.2	Material und Methoden.....	93
4.2.1	Durchführung der Synthese.....	93
4.2.2	Kinetisches Reaktionsmodell.....	95
4.3	Ergebnisse.....	97
4.3.1	HMF-Ausbeute aus Saccharose.....	97
4.3.2	Kohlenstoffbilanz bei der Umsetzung von Saccharose.....	98
4.3.3	Kohlenstoffbilanz bei der Umsetzung von Glucose sowie Fructose.....	99
4.3.4	Kinetische Modellierung.....	100
4.4	Diskussion.....	103
4.4.1	Optimierung der HMF-Ausbeute.....	103
4.4.2	Kohlenstoffbilanz bei der Umsetzung von Saccharose.....	104
4.4.3	Kohlenstoffbilanz bei der Umsetzung von Glucose oder Fructose.....	104
4.4.4	Kinetische Modellierung.....	106
5	Prozessentwicklung.....	110
5.1	Prozess von Lignocellulosen zu Zuckern.....	110
5.1.1	Betriebsarten beim Aufschluss von Lignocellulosen.....	110
5.1.2	Reaktionsbedingungen und Hauptapparate-Dimensionierung.....	112
5.1.3	Kostenschätzung.....	115
5.1.4	Diskussion.....	117
5.2	Prozess von Zuckern zu HMF.....	121
5.2.1	Entwurf des Prozesses.....	121
5.2.2	Dimensionierung der Hauptapparate.....	123
5.2.3	Kostenschätzung.....	125
5.2.4	Diskussion.....	128
6	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	132
	Literaturverzeichnis.....	136
	Abbildungsverzeichnis.....	146
	Tabellenverzeichnis.....	149
	Abkürzungsverzeichnis.....	151
	Anhang.....	152
	Publikationsliste.....	165

1 Einführung

1.1 Motivation

Aufgrund der Endlichkeit von fossilen Rohstoffen gepaart mit dem Ziel den CO₂-Fußabdruck von Produkten zu reduzieren, rückt die Erzeugung von Plattformchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen zunehmend in den Fokus der Gesellschaft. Die aktuelle Herstellung von bio-basierten Plattformchemikalien erfolgt größtenteils aus Biomassen, welche Öle, Zucker oder Stärke akkumulieren. Die Nutzung dieser Biomassen der ersten Generation für energetische oder stoffliche Zwecke steht allerdings in direkter Konkurrenz zu deren Nutzung als Nahrungs- und Futtermittel. Die Verwendung von Lignocellulosehaltigen Biomassen – kurz Lignocellulosen – überwindet diese Konkurrenzsituation. Lignocellulosen fallen entweder als Nebenprodukt der Agrarwirtschaft an, beispielsweise in Form von Stroh oder Bagasse, oder können auf marginalen Böden kultiviert werden, die für die Nahrungsmittelproduktion ungeeignet sind. Ein weiteres Argument für die Nutzung von Lignocellulosen stellt ihre hohe Verfügbarkeit dar [2]. Vor allem Lignocellulosen-Reststoffe sind für die stoffliche Nutzung vielversprechend, wobei die Unterschiede von Holzreststoffen und Agrarreststoffen berücksichtigt werden müssen. Während Holzreststoffe ganzjährig bezogen werden können, fallen Agrarreststoffe nur in der Erntezeit an und müssen gelagert werden, um eine Konversionsanlage ganzjährig zu betreiben.

Ein wichtiges Bestreben ist es deshalb, Verfahren zu entwickeln, die aus preiswerten Lignocellulosen-Reststoffen Plattformchemikalien erzeugen. Dabei sollten die Lignocellulosen im Sinne einer Bioraffinerie möglichst vollständig in verschiedene Produkte hoher Wertschöpfung umgewandelt werden. Anfallende Nebenprodukte sollten als Kraft- oder Brennstoffe Verwendung finden.

1.2 Der Aufschluss von Lignocellulosen

Lignocellulosen setzt sich im Wesentlichen aus den Hauptbestandteilen Cellulose, Hemicellulosen und Lignin, sowie aus Extraktstoffen und Salzen als Nebenbestandteilen zusammen. Die Fraktionierung der Lignocellulosen in ihre Einzelbestandteile, der Aufschluss, ist die Grundvoraussetzung zur Gewinnung von Plattformchemikalien. Nach dem Aufschluss sollten verschiedene Produktströme vorliegen, welche Wertprodukte in Konzentrationen enthalten, die eine weitere Aufreinigung sinnvoll machen.

Der erste Verfahrensschritt in einer Bioraffinerie ist die Zerkleinerung der Biomasse in eine Partikelgröße, die für das Verfahren mechanisch geeignet ist und die gleichzeitig eine ausreichende Wärme- und Stoffübertragung ermöglicht [3]. Im nächsten Verfahrensschritt kann der Aufschluss erfolgen; das beinhaltet die Aufspaltung und Trennung der Lignocellulosen in verschiedene Komponenten. Sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren können bei Aufschlussverfahren zum Einsatz kommen. Homogene Katalysatoren können auch die Aufspaltung der Lignocellulosen beschleunigen, da sie teilweise in die Biomasse-Struktur eindringen können. Im Gegensatz dazu können Feststoffkatalysatoren nur die Weiterreaktion bereits gelöster Spaltprodukte beschleunigen, da Lignocellulosen selbst nicht wasserlöslich sind.

Aufschlussverfahren zur Gewinnung fermentierbarer Zucker aus Lignocellulosen haben eine lange Tradition und sind intensiv erforscht [4-7]. Obwohl diese Verfahren die gleichen Zwischenprodukte wie

mögliche Verfahren zu Gewinnung von Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF) haben, nämlich Zuckermomere, gibt es einige grundlegende Unterschiede. Wenn fermentierbare Zucker das Ziel des Aufschlusses sind, muss die Freisetzung von fermentations-inhibierenden Verbindungen wie Essigsäure, Furfural, HMF und Phenolen beschränkt werden. Deshalb werden meist relativ milde Reaktionsbedingungen beim Aufschluss genutzt, um die Bildung der Fermentationsinhibitoren gering zu halten. Dadurch wird in Kauf genommen, dass nicht alle Zucker aus der Lignocellulose-Struktur freigesetzt werden.

Ein idealisiertes Aufschlussverfahren zur Gewinnung von Zuckern nutzt preiswerte Reagenzien und einfache Apparatechnik, zerstört die Zellstrukturen der Lignocellulose vollständig und ist für verschiedenste Lignocellulose gleichermaßen geeignet [8]. Jedoch ist ein universelles Aufschlussverfahren aufgrund der Heterogenität unter den Lignocellulosen nicht zu finden. Beispielsweise sind die Stängel von halmgutartigen Pflanzen einfacher aufzuschließen als Hölzer, obwohl beide Gruppen aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin bestehen [3]. Auch unter den Hölzern selbst sind beim Aufschluss signifikante Unterschiede zwischen Nadelholz und Laubholz zu beobachten [3].

Auch wenn in einer Bioraffinerie alle Hauptbestandteile der Lignocellulose verwertet werden sollen, befasst sich diese Arbeit nur mit der Nutzung von Cellulose und Hemicellulose. Ein Teil des Lignins kann zur Deckung des Energiebedarfs der Bioraffinerie energetisch genutzt werden. Doch es sollte auch eine stoffliche Wertschöpfung des Lignins erfolgen. Dazu sollten bei der Auswahl des Aufschlussverfahrens mögliche Nutzungsoptionen des Lignins immer mitgedacht werden, denn das anfallende Lignin muss so beschaffen sein, dass es für eine nachfolgende Nutzung geeignet ist. Doch obwohl stoffliche Nutzungsalternativen des Lignins schon seit Jahrzehnten erforscht werden, wird beispielsweise in der Zellstoffindustrie die vollständige energetische Nutzung von Lignin praktiziert.

1.3 Die Plattformchemikalien HMF und Furfural

Bio-basierte Plattformchemikalien nehmen eine Schlüsselrolle bei der Substitution fossiler Rohstoffe ein. Eine besondere Gruppe unter diesen Plattformchemikalien bilden die Furfurale. Sie können, im Gegensatz zu der Vielzahl biochemischer Produkte, ausschließlich über chemisch-katalytische Synthesewege erschlossen werden und zeichnen sich durch ihr breites Anwendungsspektrum aus. Furfurale werden vom US Department of Energy unter den Top 10 bio-basierten Plattformchemikalien gelistet [9]. Die wichtigsten Vertreter der Furfurale sind HMF und Furfural (siehe Abbildung 1.1). Furfural lässt sich aus Pentosen synthetisieren, die beispielsweise in der Hemicellulose-Struktur enthalten sind. HMF kann aus Hexosen gebildet werden, was auch die aus Glucose-Einheiten aufgebaute Cellulose einschließt. Außerdem haben diese beiden Furfurale unter allen Zucker-basierenden Plattformchemikalien den Vorteil einer höchstmöglichen Kohlenstoffeffizienz: Im HMF verbleiben alle sechs Kohlenstoffatome einer Hexose und im Furfural alle fünf Kohlenstoffatome der Pentosen.

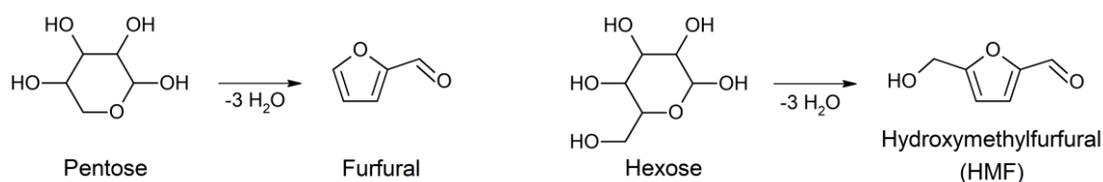


Abbildung 1.1: Vereinfachte Reaktion von Pentose-Zuckern zu Furfural und von Hexose-Zuckern zu HMF

1.4 Wasser als Lösungsmittel in einer Bioraffinerie

Die Wahl von Wasser als Lösungsmittel in einer Bioraffinerie ist schon deshalb naheliegend, da die Trocknung von feuchten Lignocellulosen entfallen kann. Außerdem haben Zucker und Furfurale aufgrund ihrer hohen Polarität eine sehr gute Löslichkeit in Wasser. Weiterhin ist Wasser ein hervorragendes Reaktionsmedium in thermochemischen und biochemischen Umwandlungsverfahren, denn die polaren Bindungen in der Biomasse-Struktur können durch Wasser mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten aufgespalten werden [10]. Diese Hydrolysereaktion ist die dominierende Reaktionsart um Biomasse, besonders Cellulose und Hemicellulosen, in ihre Grundbausteine zu zerlegen. Die Hydrolyse wird bei höheren Temperaturen durch das ansteigende Ionenprodukt von Wasser begünstigt. Das Ionenprodukt von Wasser ist ein Maß für seine Eigendissoziation. In heißem Hochdruckwasser ist das Ionenprodukt bis zu drei Größenordnungen höher als unter Normalbedingungen [11]. Dadurch laufen Reaktionen, die normalerweise säure- oder basenkatalysiert sind, auch ohne diese Katalysatoren ab. Wassermoleküle können Teil des aktivierten Komplexes sein und so die Aktivierungsenergie chemischer Reaktionen beeinflussen [11].

Wenn Furfurale gewonnen werden sollen, folgt nach der Hydrolyse der Biomasse die Dehydratisierung der Zucker. In heißem Hochdruckwasser wird diese Dehydratisierung sowohl durch das erhöhte Ionenprodukt als auch durch die höhere thermodynamische Stabilität von Doppelbindungen begünstigt [12, 13].

1.5 Aufgabenstellung

Die hydrothermale Umwandlung von Zuckern zu HMF wird technisch durchgeführt [14] und kann als Basis für die Umwandlung von Lignocellulosen zu HMF angesehen werden. Dabei wird Fructose als Ausgangssubstanz eingesetzt. Um ein Verfahren der „zweiten Generation“, also auf Basis von Lignocellulosen zu entwickeln, müssen Prozessschritte modifiziert oder neu entwickelt werden. Dies ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Im Gegensatz zu Fructose sind Lignocellulosen kostengünstig in großen Mengen verfügbar. Allerdings sind Lignocellulosen wie Holz oder Halmgüter polymere Feststoffe und müssen als solche verarbeitet werden. Sie bestehen aus einem komplexen Verbund von Lignin, Hemicellulosen und Cellulose. Dieser komplexe Verbund muss zunächst aufgeschlossen werden, denn nur Hexosen, die in Cellulose und Hemicellulosen vorhanden sind, können als Ausgangsmaterial für HMF dienen. Die zweite Herausforderung besteht darin, dass Cellulose ein Polymer der Glucose, und nicht der Fructose, ist. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass Glucose nur sehr langsam, möglicherweise nur über die Isomerisierung zu Fructose, zu HMF reagiert [1]. Glucose sollte folglich zunächst in Fructose umgewandelt werden.

Konkret ergeben sich daraus folgende Teilaufgaben in einer Prozesskette von Lignocellulosen zu HMF:

- Kapitel 2: Entwicklung eines geeigneten Aufschlussverfahrens für Lignocellulosen in Wasser
- Kapitel 3: Konditionierung des Hydrolysats (Glucose-haltige Produktflüssigkeit aus dem Aufschluss) und Isomerisierung der enthaltenen Glucose zu Fructose
- Kapitel 4: HMF-Synthese aus einem Gemisch von Glucose und Fructose
- Kapitel 5: Prozessentwicklung des Verfahrens mit techno-ökonomischer Analyse

2 Aufschluss von Lignocellulosen

In einer Lignocellulosen-Bioraffinerie sind alle Hauptbestandteile der Biomasse zu nutzen. Deshalb sollte sowohl eine Wertschöpfung von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin erfolgen. Die Fokussierung auf ein einzelnes Wertprodukt (beispielsweise HMF), während Nebenprodukte lediglich verbrannt werden, ist nicht zweckdienlich. Denn die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens kann durch mehrere hochwertige Hauptprodukte gesteigert werden. Eine kombinierte Wertschöpfung wäre zum Beispiel die Gewinnung von HMF aus Hexosen, Furfural aus Pentosen sowie eines qualitativ hochwertigen Lignins.

2.1 Theoretische Grundlagen

Aufschlussverfahren für Lignocellulosen in Wasser sind in der Lage, Biomasse in einen Feststoffrückstand und wasserlösliche Produkte aufzutrennen [4, 5]. Die wichtigste Reaktion ist dabei die Hydrolyse der Hemicellulosen und Cellulosen. Lignin verbleibt überwiegend im Feststoffrückstand, mit Ausnahme des basenkatalysierten Aufschlusses. Die Zusammensetzung der wasserlöslichen Produkte hängt sehr stark vom jeweiligen Aufschlussverfahren und den angewendeten Reaktionsbedingungen ab.

2.1.1 Aufbau und Hydrolyse von Cellulose und Hemicellulosen

Cellulose ist weltweit das mengenmäßig häufigste natürliche Polymer und damit ein vielversprechender Rohstoff für bio-basierte Plattformchemikalien. Hemicellulosen sind eine Gruppe von Heteropolymeren, die eine vielfältigere Struktur als Cellulose aufweisen. Die genannten Polymere sind mit ihren primären Hydrolyseprodukten in Abbildung 2.1 zu sehen.

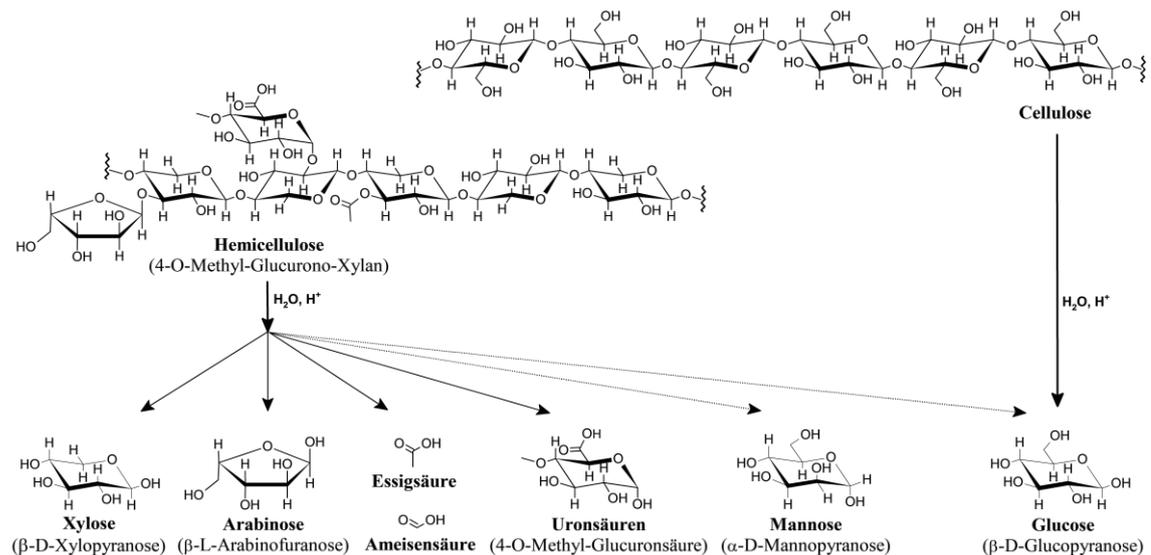


Abbildung 2.1: Strukturausschnitt von Hemicellulosen und Cellulose [15] sowie deren primäre Hydrolyseprodukte, die exemplarisch dargestellte Hemicellulose-Struktur enthält dabei keine Mannose-, Glucose- und Ameisensäure-Einheiten

Cellulose und Hemicellulosen dienen in der Pflanze als Strukturpolymere. Dies lässt sich am stark hierarchischen Aufbau der Lignocellulosen nachvollziehen: Die kleinste Struktureinheit bilden die aus Cellulose aufgebauten Elementarfibrillen. Die einzelnen Elementarfibrillen werden mit einer Schicht an Hemicellulosen untereinander verbunden. Dieser Verbund wird Mikrofibrille genannt. Jede Mikrofibrille wird wiederum von Hemicellulosen und Lignin umschlossen, wobei Hemicellulosen über kovalente Bindungen mit Lignin verbunden sind [15-17]. Einzelne Mikrofibrillen schließen sich wiederum zu einer Makrofibrille zusammen. Die Makrofibrillen finden sich dann in der Zellwand wieder. Somit ist insbesondere die Cellulose in den Elementarfibrillen durch den geschilderten hierarchischen Aufbau geschützt.

2.1.1.1 Aufbau der Cellulose

Cellulose ist ein lineares Polymer hoher molarer Masse, welches ausschließlich aus D-Glucopyranose-Einheiten besteht, welche über β -(1-4) glycosidische Bindungen verknüpft sind [15, 17]. Die eigentliche Wiederholungseinheit im Polymer ist das Dissaccharid Cellobiose. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen angrenzenden Celluloseketten führen zu einer sehr geordneten Struktur [16]. Durch diese geordnete Struktur kann weder ein Enzym noch ein Wassermolekül zwischen die Celluloseketten eindringen [17]. Die angrenzenden Celluloseketten bilden die Elementarfibrillen, welche sehr geordnete (kristalline) Regionen und weniger geordnete (amorphe) Regionen besitzen [15]. Die amorphen Regionen weisen eine geringere Stabilität auf und werden beim Aufschluss zuerst hydrolysiert. Deshalb führt eine Vergrößerung der amorphen Region zu einer Steigerung in der Hydrolysegeschwindigkeit [17].

2.1.1.2 Hydrolyse der Cellulose

Bei der Hydrolysereaktion von Cellulose wird durch Anlagerung eines Wassermoleküls eine β -(1-4) glycosidische Bindung aufgespalten. Cellulose ist wie oben erläutert ein Strukturpolymer von Pflanzen und hat eine erhöhte Beständigkeit gegenüber der Hydrolysereaktion, beispielsweise im Vergleich zu Stärke. Obwohl beides Glucane sind, kann Stärke aufgrund der α -glycosidischen Bindungen und der amorphen Struktur einfacher hydrolysiert werden.

Die Hydrolysereaktion von Cellulose zu Glucose kann von Enzymen, Säuren oder Basen katalysiert werden. Der Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse erfolgt über die Protonierung des glycosidischen Sauerstoffs [17]. Bei der basenkatalysierten Hydrolyse greift das OH^- -Ion am anomeren Kohlenstoffatom an [16] und es bildet sich ein Zwischenprodukt in 1,2-Anhydro-Konfiguration [18, 19]. Durch die nachfolgende Wasseranlagerung wird Glucose gebildet.

Aufgrund der Unlöslichkeit von Cellulose in Wasser ist die Hydrolyse eine heterogene Reaktion zwischen Feststoff und flüssiger Phase. Bei der säurekatalysierten Hydrolyse muss die Säure zunächst in die amorphe Region der Cellulose vordringen, um die Aufspaltung der glycosidischen Bindungen zu katalysieren [17]. Da die kristallinen Regionen der Cellulose für Säuren schlecht zugänglich sind, werden diese unzureichend hydrolysiert [20]. Außerdem bilden Hemicellulosen und Lignin, welche die Cellulose umschließen, beim Vordringen der Säure eine physische Barriere [17]. Die unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten in den amorphen und kristallinen Regionen der Cellulose in Kombination mit der schützenden Hemicellulose-Lignin-Matrix führen zu einer allmählichen Freisetzung von Zuckern. Zeitgleich kommt es zu Folgereaktionen der Zucker, die in Kapitel 4.1.2 erläutert werden.

Bei der säurekatalysierten Hydrolyse korreliert die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hydrolyse in den meisten Fällen mit der H_3O^+ -Konzentration [16]. Deshalb liefert die Säurekonstante pK_s einen groben Anhaltspunkt über die Effizienz einer Säure bei der Hydrolyse [16].

2.1.1.3 Aufbau der Hemicellulosen

Hemicellulosen ist ein Sammelbegriff für Polysaccharide in den Lignocellulosen mit einem Polymerisationsgrad von 150 - 200 Zuckereinheiten, deren Zusammensetzung von Pflanzenart zu Pflanzenart variiert. Die Hemicellulosen können in Xylane, Mannane und Galactane unterteilt werden, welche in verschiedenen Lignocellulosen sowohl einzeln als auch im Gemisch vorzufinden sind [17]. Diese drei amorphen Polymere setzen sich aus Pentosen (Xylose und Arabinose), Hexosen (Glucose, Mannose und Galactose) und Uronsäuren (4-O-Methyl-Glucuronsäure und Galacturonsäure) zusammen [15]. Die Hemicellulose-Ketten besitzen Acetyl-, Formyl- oder andere Ester-Gruppen. Das Stoffmengenverhältnis von Acetyl- zu Formyl-Gruppen liegt typischerweise bei 10:1 [21]. Diese Ester-Gruppen können unter milden Reaktionsbedingungen hydrolysiert werden, wobei sich die korrespondierenden organischen Säuren bilden, welche zu einer Autokatalyse der Hemicellulose-Hydrolyse beitragen.

Der Anteil und die Zusammensetzung der Hemicellulosen variiert zwischen Nadelhölzern, Laubhölzern und halmgutartiger Biomasse [22]. Xylane sind die dominierende Hemicellulose-Spezies in Laubhölzern und halmgutartiger Biomasse, während Nadelhölzer überwiegend aus Mannanen bestehen [23]. Laubholz-Hemicellulosen setzen sich überwiegend aus acetylierten Xylanen zusammen [15], die zum Großteil aus Xylose und Glucuronsäure aufgebaut sind. Hexosen sind nur zu einem sehr kleinen Anteil in Form von Glucomannanen enthalten [15]. Das Stoffmengenverhältnis von Acetylgruppen zu Xylose-Einheiten liegt in der Größenordnung von 0,5 - 0,6 [24], was den hohen Acetylierungsgrad der Hydroxygruppen in Laubholz-Xylanen unterstreicht. Deshalb sind Laubholz-Xylane relativ instabil, da es schon unter milden Reaktionsbedingungen zur Autokatalyse der Hemicellulose-Hydrolyse kommt [15]. Nadelholz-Hemicellulosen hingegen haben einen größeren Anteil an Glucomannanen und Galactoglucomannanen und sind im Vergleich zu Laubhölzern widerstandsfähiger gegenüber der Hydrolyse [15]. Die Hemicellulosen von einkeimblättrigen, halmgutartigen Pflanzen bestehen hauptsächlich aus Arabinoxylanen [25]. Das Stoffmengenverhältnis von Arabinose- zu Xylose-Gruppen kann bis zu 1:1 betragen [25], und liegt deshalb viel höher als in Laubhölzern. Die Hemicellulosen von einkeimblättrigen Pflanzen enthalten auch relevante Anteile an Galactose, Glucose und Uronsäuren, hingegen sind nur geringe Anteile von Mannose und Rhamnose zu finden [23, 25].

2.1.1.4 Hydrolyse der Hemicellulosen

Die Zuckereinheiten in den Hemicellulosen sind über glycosidische Bindungen miteinander verknüpft. Im Gegensatz zur Cellulose sind die Hemicellulose-Ketten verzweigt und amorph. Durch die verzweigten Ketten, mit angehängten Glucuron- und Acetyl-Gruppen, wird die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen erschwert [16]. Dies resultiert in einer geringeren Stabilität der Hemicellulosen verglichen mit Cellulose, was zu höheren Hydrolyse-Geschwindigkeiten führt und den Beginn der Hydrolyse bei milderer Reaktionsbedingungen ermöglicht. Besonders Arabinose-Seitenketten in Xylanen lassen sich bei milden Reaktionsbedingungen hydrolysieren [26, 27]. Dabei bleibt ein Xylose-Oligomer-Gerüst ohne Arabinose zurück [27]. Die vollständige Hydrolyse von Hemicellulosen liefert Zuckermomere und organische Säuren.

2.1.2 Aufschlussverfahren für Lignocellulosen in Wasser

Zur Auftrennung von Lignocellulosen in ihre Bestandteile ist ein Aufschlussverfahren nötig. Bislang wurde eine Vielzahl an Aufschlussverfahren entwickelt, wobei darunter nur einige Gruppen als potenziell kosteneffizient angesehen werden. Dazu gehören Steam-Explosion, heißes Hochdruckwasser und Aufschlüsse mit verdünnten sowie konzentrierten Säuren [18]. Deshalb wird in dieser Arbeit nur auf Aufschlussverfahren mit dem Lösungsmittel Wasser eingegangen. Andere Gruppen an Aufschlussverfahren sind beispielsweise (1) mechanische Aufschlüsse, (2) Aufschlüsse mit energiereichen

Feldern, (3) biologische und biochemische Aufschlüsse sowie (4) andere chemische und physikochemische Aufschlüsse (CO₂-Explosion, Ammoniak-Faser-Explosion, organische Lösungsmittel, Mischungen aus organischen Lösungsmitteln mit Wasser, oxidative Delignifizierung, ionische Flüssigkeiten). Für diese anderen Verfahren sei auf Übersichtsartikel [4-7] verwiesen. Bei den hydrothermalen Verfahren kann je nach Systemdruck entweder Wasserdampf oder flüssiges Wasser als Reaktionsmedium genutzt werden. Wird eine schlagartige Entspannung von Wasserdampf eingesetzt, um die Biomasse aufzusprengen, wird dies als Steam-Explosion bezeichnet.

Die verschiedenen Gruppen an Aufschlussverfahren haben unterschiedliche Effekte auf die Lignocellulosen-Struktur (siehe Tabelle 1). Ein wichtiges Ziel jedes dieser Verfahren ist der namensgebende Aufschluss der Struktur, was sich beispielsweise an der Vergrößerung der zugänglichen Oberfläche bemessen lässt, wodurch sich die Reaktivität der Biomasse erhöht. Wie in Kapitel 2.1.1.4 beschrieben ist die Reaktivität von Hemicellulosen höher als die von Cellulose. Hemicellulosen können deshalb zuerst aus der Lignocellulosen-Struktur entfernt werden, was besonders beim Aufschluss mit Steam-Explosion, heißem Hochdruckwasser sowie säurekatalysierten Verfahren abläuft (siehe Tabelle 1). Ähnlich dem Kraft-Prozess bei der Papierherstellung wird Lignin besonders beim basenkatalysierten Aufschluss aus den Lignocellulosen entfernt. Jeder in Tabelle 1 dargestellte Aufschluss verändert die Ligninstruktur in unterschiedlicher Art und Weise. Für die Weiternutzung des Lignins im Sinne einer integrierten Bioraffinerie ist deshalb die Ligninveränderung während des Aufschlusses von besonderer Bedeutung.

Tabelle 1: Einfluss verschiedener Gruppen an Aufschlussverfahren auf die Zusammensetzung und Struktur von Lignocellulosen [4], ++ großer Einfluss, + geringer Einfluss

	vergrößert zugängliche Oberfläche	entfernt Hemicellulosen	entfernt Lignin	verändert Ligninstruktur
Steam-Explosion	++	++		+
heißes Hochdruckwasser (batch)	++	++		+
heißes Hochdruckwasser (semi-batch)	++	++	+	+
verdünnte Säure (batch)	++	++		++
verdünnte Säure (semi-batch)	++	++	+	++
basenkatalysiert	++	+	++	++

Neben der Auswahl des Aufschlussverfahrens sollte auch deren technisch-apparative Umsetzung sorgsam bedacht werden. Ein wichtiges Auswahlkriterium ist die Betriebsart des Aufschlussreaktors. Im Allgemeinen können vier verschiedene Betriebsarten für den Aufschluss von Lignocellulosen unterschieden werden: diskontinuierlich (batch), halbkontinuierlich (semi-batch), kontinuierlich im Gleichstrom sowie kontinuierlich im Gegenstrom (siehe Abbildung 2.2). Bei batch-Reaktoren werden die festen Lignocellulosen mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht, ohne dass während der Reaktion Produkte abgeführt werden. Deshalb fallen die Produkte diskontinuierlich an und außerdem sind Rüstzeiten zum Befüllen und Entleeren nötig.

Bei der halbkontinuierlichen Betriebsart, auch semi-batch genannt, werden die Lignocellulosen im Aufschlussreaktor als Festbett vorgelegt. Das Lösungsmittel wird kontinuierlich dem Reaktor zugeführt, perkoliert durch die Festbettschüttung und wird kontinuierlich ausgetragen. Dabei werden lösliche

Biomasse-Bestandteile aus dem Reaktor ausgetragen, was Folgereaktionen dieser gelösten Bestandteile reduziert. Durch den ständigen Austausch des Lösungsmittels im Reaktor werden erhöhte Lösungsmittelvolumen benötigt, was die Konzentrationen der gelösten Verbindungen senkt und deshalb deren Aufreinigung erschwert. Die optimale Biomasse-Partikelgröße im Festbett ergibt sich aus einer wirtschaftlichen Optimierung, welche auch die Zerkleinerung der Biomasse mit einschließen muss. Für kleinere Partikel im Festbett ist der Diffusionsweg der löslichen Verbindungen aus dem Partikel heraus kürzer. Allerdings steigt der hydrodynamische Druckverlust bei einer Reaktorbefüllung mit kleineren Partikeln an [28].

Bei den kontinuierlichen Betriebsarten für den Lignocellulosen-Aufschluss dominiert die Gleichstrom-Variante [29]. Das Lösungsmittel und die Biomasse werden dabei zusammen durch den Reaktor transportiert (siehe Abbildung 2.2). Im Gegensatz dazu kommen bei der Gegenstrom-Variante alle gelösten Verbindungen mit frischer Biomasse in Kontakt. Dabei könnten Reaktionen auftreten, die in allen anderen Betriebsarten nicht ablaufen. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Betriebsarten sollten berücksichtigt werden, wenn Ergebnisse, wie beispielsweise Ausbeuten aus unterschiedlichen Betriebsarten, miteinander verglichen werden.

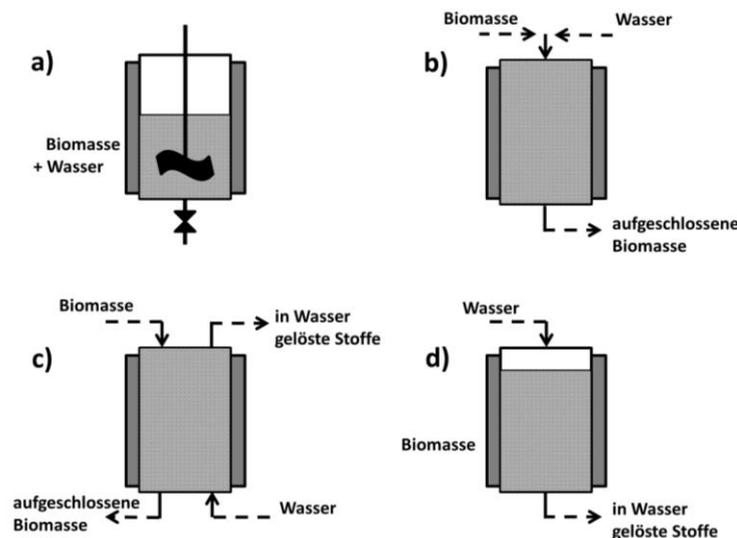


Abbildung 2.2: Betriebsarten für den Aufschluss von Lignocellulosen. a) batch, b) kontinuierlich im Gleichstrom, c) kontinuierlich im Gegenstrom, d) halbkontinuierliche Perkolation, semi-batch

2.1.2.1 Steam-Explosion

Im Jahr 1925 wurde das erste Steam-Explosion-Verfahren entwickelt und zunächst in der Faserplatten-Industrie eingesetzt [30, 31]. Die Steam-Explosion wird als relativ kosteneffizient angesehen, da in der Regel keine Zugabe eines zusätzlichen Katalysators erfolgt [32]. Weiterhin weist die Steam-Explosion energetische Vorteile gegenüber Verfahren mit einer Flüssigphase auf, da typischerweise lediglich 1,5 kg Dampf pro kg Biomasse eingesetzt werden [33]. Hingegen werden bei Aufschlussverfahren mit heißem Hochdruckwasser oder verdünnter Säure typischerweise 5 - 10 kg Wasser pro kg Biomasse eingesetzt [33]. Hinzu kommt bei der Steam-Explosion, dass lösliche Verbindungen nicht im Aufschlussreaktor durch ein Lösungsmittel verdünnt werden und so nach der Reaktion in höheren Konzentrationen gewonnen werden können.

Verfahrensbeschreibung

Bei der Steam-Explosion werden Biomasse-Hackschnitzel bei erhöhten Temperaturen und Drücken in einer Wasserdampfatosphäre umgesetzt, gefolgt von einer mechanischen Zerfaserung durch schlagartigen Abbau des Systemdrucks. Die Zerfaserung kann damit erklärt werden, dass in den Poren der Lignocellulosen kondensiertes Wasser durch den Druckabfall schlagartig verdampft und durch das entstehende Dampfvolumen die Struktur „aufgesprengt“ wird. Die Satttdampftemperaturen liegen typischerweise bei 140 - 240 °C und es werden Verweilzeiten im Minutenbereich eingesetzt [15]. Durch den schlagartigen Druckabbau wird auch die Temperatur reduziert und somit werden die Biomasse-Zersetzungsreaktionen gequench [4].

Die Steam-Hydrolysis, auch als kontinuierliche Dampffextraktion bekannt, unterscheidet sich von der Steam-Explosion darin, dass der rapide Druckabbau durch eine langsame Absenkung des Systemdrucks ersetzt wird. Es können gelöste Verbindungen sowie gebildete Gase kontinuierlich aus dem Reaktor ausgetragen werden, wodurch Sekundärreaktionen vermindert werden [34]. Allerdings werden gebildete organischen Säuren, welche Hydrolysereaktionen katalysieren, ebenfalls kontinuierlich aus dem Reaktor ausgetragen [34].

Es existiert keine einheitliche Beurteilung darüber, wie ein schlagartiger Druckabbau die Struktur der Lignocellulosen beeinflusst. Auf der einen Seite wird berichtet, dass die Steam-Explosion die Hemicellulosen zu einem größeren Anteil aus den Lignocellulosen entfernt als die Steam-Hydrolysis [35]. Eine größere Druckdifferenz bei der Steam-Explosion führt zu einer verstärkten Zerfaserung und zu kleineren Partikelgrößen [36]. DeLong [37] behauptet, dass ein Explosions-Schritt unerlässlich ist, um eine aufgeschlossene Biomasse mit hoher Zugänglichkeit für Enzyme zu erzeugen. Auf der anderen Seite wird auch berichtet, dass der schlagartige Druckabbau einen geringen Einfluss auf die Qualität der aufgeschlossenen Biomasse hat [16]. Brownell und Mitarbeitende [38] zeigen, dass ein schlagartiger Druckabbau nicht erforderlich ist. Bobleter [16] begründet dies damit, dass beim Druckabfall nur ein Teil des Wassers auf der Biomasse-Oberfläche verdampft. Ramos [15] vermutet, dass ein Explosions-Schritt nur nötig ist, wenn Laubholz-Hackschnitzel mit geringem Wassergehalt eingesetzt werden.

Die Holzarten unterscheiden sich in ihrer Eignung für die Steam-Explosion aufgrund von Acetylgruppenanteil, Ligninanteil und Ligninstruktur [39]. Da Nadelhölzer einen geringeren Acetylgruppenanteil und einen höheren Ligninanteil als Laubhölzer aufweisen, sind Nadelhölzer beständiger während der Steam-Explosion.

Um Ergebnisse aus unterschiedlichen Steam-Explosion-Experimenten miteinander zu vergleichen, wurden empirische Parameter entwickelt. Overend and Chornet [3] kombinieren Reaktionstemperatur und Verweilzeit in einen einzelnen Parameter (siehe Gleichung (2.1)). Dieser Severity-Parameter S basiert auf ähnlichen Parametern aus der Zellstoffindustrie. Später wurde zur Berechnung des Severity-Parameters ein Zeitintegral genutzt, um dem nicht-homogenen und nicht-isothermen Charakter der Steam-Explosion Rechnung zu tragen [40] (siehe Gleichung (2.2)).

$$S = \log R_0 = \log \left(t [\text{min}] \cdot \exp \left(\frac{T [^\circ\text{C}] - 100 \text{ }^\circ\text{C}}{14,75} \right) \right) \quad (2.1)$$

$$S = \log R_0 = \log \left(\int_0^t \exp \left(\frac{T [^\circ\text{C}] - 100 \text{ }^\circ\text{C}}{14,75} \right) dt \right) \quad (2.2)$$

Overend und Chornet [3] verglichen Steam-Explosion-Experimente aus verschiedenen Veröffentlichungen. Hemicellulosen beginnen sich ab einem Severity-Parameter S von 3,0 min zu zersetzen und sind bei 4,3 min

fast vollständig aus den Lignocellulosen verschwunden [3]. Die Menge an gebildeten Zuckermonomeren steigt zunächst mit dem Severity-Parameter an, doch bei sehr hoher Severity werden die Hemicellulosen fast vollständig zu Nicht-Zucker-Verbindungen umgesetzt [3]. Cellulose wird bis zu einem Severity-Parameter S von 4,0 min kaum hydrolysiert [3]. Am Beispiel von Lärchenholz wird gezeigt, dass 45 % der Cellulose bei 6,0 min noch im Feststoff verbleiben [3].

Auswirkungen auf Lignocellulosen

Wenn kein externer Katalysator bei der Steam-Explosion genutzt wird, laufen die Hydrolysereaktionen autokatalysiert ab. Bei den vorherrschenden Temperaturen der Steam-Explosion werden instabilere Acetylgruppen der Hemicellulosen abgespalten und es bildet sich Essigsäure. Auch wenn Essigsäure die wichtigste in-situ gebildete organische Säure ist, entstehen auch andere Säuren wie beispielsweise Ameisensäure und Lävulinsäure [15]. Die gebildeten organischen Säuren katalysieren die Hydrolyse von Hemicellulosen und Zersetzungsreaktionen im Lignin. Jedoch findet nur ein geringer Abbau der Cellulose statt [41]. Teilweise hydrolysierte Hemicellulosen können leicht durch Extraktion mit Wasser entfernt werden [15, 16]. Der wasserunlösliche Rückstand besteht aus Cellulose, einem chemisch veränderten Lignin und Resten an Hemicellulosen. Die Gesamtmasse an Hemicellulosen im Rückstand sowie von gelösten Zuckern, die aus Hemicellulosen gebildet wurden, nimmt mit steigendem Severity-Parameter S ab [3]. Dies liegt an Sekundärreaktionen von gelösten Verbindungen, die in Kapitel 4.1.2 genauer betrachtet werden. Beispielsweise kann durch Kondensationsreaktionen Feststoff entstehen oder durch Dehydratisierung von Pentosen wird Furfural gebildet.

Während der Steam-Explosion kommt es im Lignin zur homolytischen Spaltung von β -Arylether-Bindungen. Zusätzlich werden die Bindungen zwischen Hemicellulosen und Lignin aufgespalten, wodurch ein Teil des Lignins in Basen sowie in organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol oder Dioxan löslich wird [15, 39, 42, 43]. Der Rückstand nach einer solchen Extraktion besteht dann überwiegend aus Cellulose.

Das Lignin reagiert während der Steam-Explosion durch Kondensationsreaktionen sowohl mit Ligninprodukten aus der homolytischen Spaltung als auch mit reaktiven Hydrolyseprodukten der Hemicellulosen [15]. Die letztgenannten Kondensationsreaktionen führen zur einer Erhöhung des säureunlöslichen Rückstands (Klason-Lignin) durch die Bildung von Pseudolignin [34, 44, 45]. Zusätzlich findet eine Umverteilung des Lignins statt, wodurch Lignin-Kügelchen entstehen können [46].

Nach der Steam-Explosion bleibt ein brauner Feststoff zurück. Bei höherer Severity entsteht ein dunklerer Feststoff mit mehr Veränderungen in den Zellwänden. Die wichtigsten Parameter bei der Steam-Explosion sind Temperatur und Verweilzeit, doch auch Biomasseeigenschaften wie Wassergehalt und Partikelgröße spielen eine Rolle [47]. Bei der Verringerung der Partikelgröße ist ein Kompromiss zwischen einem besseren Wärme- und Stofftransport und steigendem Energieaufwand bei der Zerkleinerung zu treffen. Wärme- und Stofftransport sind bei der Steam-Explosion für Partikelgrößen im Hackschnitzel-Bereich limitierende Größen, was zu einer unzureichenden Reaktionstemperatur im Partikelinneren bei Verweilzeiten unter 2 min führt [3, 44, 48]. Kleinere Partikelgrößen führen bei konstanten Reaktionsbedingungen hingegen zu einer geringeren Zucker-Ausbeute [49]. Denn bei kleineren Partikeln läuft die Hydrolyse der Hemicellulosen schneller ab, wodurch die Zucker früher freigesetzt werden. Die gelösten Zucker haben damit eine längere Verweilzeit und reagieren vermehrt zu Nebenprodukten.

Der Kristallinitätsgrad des Feststoffrückstands steigt mit der Reaktionstemperatur der Steam-Explosion an [44, 50]. Röntgenbeugung von Cellulose nach der Steam-Explosion zeigt einen konstanten [8] oder ansteigenden [41] Kristallinitätsgrad und es werden kristalline Regionen mit höherer Reinheit gefunden. Es kann angenommen werden, dass die amorphen Regionen der Cellulose teilweise durch die Steam-Explosion aufgeschlossen werden. Die kristallinen Regionen bleiben weitgehend unverändert zurück.

Werden Lignocellulosen eingesetzt, führt die Hydrolyse der amorphen Hemicellulosen dazu, dass ein Cellulose-angereicherter Feststoffrückstand mit einem erhöhten Kristallinitätsgrad zurückbleibt [50].

Schultz und Mitarbeiter [51] untersuchten die Struktur von Laubholzfasern der Steam-Explosion mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Bei milderer Reaktionsbedingungen (bis 200 °C, 1 min) findet vor allem eine Zerfaserung der Zellwand-Mittellamelle statt. Bei einer mittleren Temperatur (217 °C) ist ein Anstieg in separierten Fasern und Faserteilen zu beobachten und einige Faserteile formen in sich verwickelte „Spaghetti-ähnliche“ Verbünde. Bei erhöhten Reaktionsbedingungen (230 - 235 °C, 2 min) werden die Fasern in zahlreiche Fragmente zerfetzt. Aus anderen Studien ist bekannt, dass sowohl das zugängliche Porenvolumen als auch die Oberfläche der Biomasse-Partikel mit längeren Verweilzeiten ansteigt [52, 53].

Produkte der Steam-Explosion

Die Steam-Explosion sowie die Steam-Hydrolysis wurden intensiv von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht. Eine Zusammenfassung der erzielten Ausbeuten an Zuckern und Furfuralen wird in Tabelle 26 im Anhang gegeben. Die Ausbeuten variieren sehr stark zwischen den Untersuchungen, was sowohl an anderen Reaktionsbedingungen, unterschiedlicher apparativer Ausführung der Verfahren und der Nutzung anderer Lignocellulosen liegt. Im Allgemeinen werden bei halmgutartigen Biomassen höhere Zucker-Ausbeuten als bei Hölzern erreicht.

90 % des Xylans in Zuckerrohr-Bagasse wurde durch eine Steam-Explosion (220 °C, 4 min) entfernt [42]. Bei längeren Verweilzeiten (204 °C, 13,5 min) konnte aus Bagasse Furfural mit einer Ausbeute von 6 Ma.-% gewonnen werden [54]. Bambus-Gras wurde bei 170 - 206 °C für 10 min mittels Steam-Hydrolysis umgesetzt [55]. Der Feststoffrückstand wurde mit Heißwasser extrahiert, um zu bestimmen, wie viel Xylan aus dem Feststoff entfernt wurde. Eine Xylose-Bilanz zeigt, dass 5 % der Zucker aus der Xylanstruktur bei 198 °C zersetzt wurden [55].

Bei der Steam-Explosion wird nur ein geringer Teil der Biomasse in Permanentgase umgewandelt. Am Beispiel von tropischem Gras wird gezeigt, dass 0,5 - 2,4 % des Kohlenstoffs bei Temperaturen von 190 - 240 °C in Permanentgas umgesetzt wird [56]. Dabei ist Kohlendioxid das dominierende Einzelgas.

Während die meisten Untersuchungen zur Steam-Explosion in der batch-Betriebsart durchgeführt werden, hat die Firma Stake eine kontinuierliche Steam-Explosion entwickelt. Dabei wird eine Gleichstrom-Betriebsart gewählt, bei der ein horizontal angeordneter Reaktor mit Förderschnecke eingesetzt wird, in den kontinuierlich Biomasse über eine koaxiale Zuführung eingespeist wird [57]. Die Austragung des behandelten Materials geschieht intervallweise über ein Ventil. Bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C und einer Verweilzeit von 6,3 min wird ausgehend von Bagasse eine Furfural-Ausbeute von 66 Ma.-% des theoretischen Maximums erzielt [21]. In einer verbesserten kontinuierlichen Anlage (220 °C, 2 min), genannt Stake II, werden Pentosemonomere und -oligomere mit einer Ausbeute von 65 Ma.-% aus Pappelholz gewonnen [48].

Katalysierte Steam-Explosion

Die Zugabe eines sauren Katalysators bei der Steam-Explosion hat den Vorteil, dass ähnliche Ausbeuten unter geringeren Temperaturen und Verweilzeiten erreicht werden können. Bei gleichen Reaktionsbedingungen ist die Hydrolyse der Hemicellulosen bei der katalysierten Steam-Explosion vollständiger [5].

Die katalysierte Steam-Explosion unterscheidet sich mechanistisch kaum von der unkatalysierten Variante. Die Säuren werden entweder in Flüssigkeit gelöst oder gasförmig vor der Steam-Explosion auf die Biomasse imprägniert. Beispielsweise werden SO₂, CO₂, H₂SO₄, H₃PO₄ [58], organische Säuren [39, 59]

oder Lewissäuren [39] genutzt, wobei SO_2 - und H_2SO_4 -katalysierte Steam-Explosionen auch im Pilotmaßstab erprobt werden [5]. Die SO_2 -Katalyse liefert im Vergleich zu H_2SO_4 höhere Xylose-Ausbeuten, aber aufgrund der Toxizität von SO_2 gibt es zusätzliche apparative Anforderungen [5]. Ein Teil der eingesetzten sauren Katalysatoren wird durch basische Salze aus der Biomasse-Struktur neutralisiert [60]. Aufgrund dieser Neutralisationswirkung ist die Säurekatalyse nur dann wirksam, wenn ein Säure-Biomasse-Massenverhältnis über 0,01 - 0,05 (abhängig vom Salzgehalt der Biomasse) zur Imprägnierung eingesetzt wird [33]. Höhere Partikelgrößen sind für die Imprägnierung hinderlich, weshalb für Hackschnitzel in den meisten Studien einige Stunden Imprägnierzeit genutzt werden. In Wasser gelöste Säuren können entweder auf die Biomasse gesprüht werden oder die Biomasse wird mit der Imprägnierungslösung durchtränkt. Dabei zeigt die letztgenannte Methode höhere Zuckerausbeuten und geringere Nebenproduktbildung [61].

Der Polymerisationsgrad der gelösten Zucker unterscheidet sich bei unkatalysierter und katalysierter Steam-Explosion. Nach der unkatalysierten Steam-Explosion sind vor allem Zuckeroligomere vorzufinden, während bei der katalysierten Variante Zuckermonomere dominieren [26, 33].

Ein Patent von Snyder [62] beschreibt die direkte Herstellung von HMF aus Lignocellulosen über eine katalysierte Steam-Explosion. Die im Patent genannten HMF-Ausbeuten von 50 - 80 Ma.-% des theoretischen Maximums liegen eine Größenordnung über allen vergleichbaren Verfahren.

2.1.2.2 Aufschluss mit heißem Hochdruckwasser

Der Aufschluss mit heißem Hochdruckwasser, auch hydrothermaler Aufschluss, wird typischerweise in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 260 °C durchgeführt und trennt die Biomasse in einen wasserlöslichen Teil und einen Feststoffrückstand. Je nach Reaktionsbedingungen verteilen sich die Hauptbestandteile der Lignocellulosen auf diese beiden Phasen. Bei Temperaturen unter 220 °C ist die Hydrolyse von Cellulose geringfügig [63], was die selektive Hydrolyse von Hemicellulosen ermöglicht. Die aus den Hemicellulosen freiwerdenden Zucker können in Wasser gelöst aus dem Reaktor entfernt werden. Da keine homogenen Katalysatoren eingesetzt werden, entfallen die Chemikalienkosten und auch mögliche Kosten für eine Neutralisation der Produktflüssigkeit nach dem Aufschluss werden reduziert. Beim hydrothermalen Aufschluss kommt es zur Abspaltung von Acetyl- und Uronsäure-Gruppen von den Hemicellulosen, was organische Säuren freisetzt [4, 45]. Diese Säuren katalysieren die Hydrolyse der Hemicellulose-Ketten zunächst in lösliche Oligosaccharide und dann weiter in Zuckermonomere [4, 5].

Glucoseoligomere in der Produktflüssigkeit von hydrothermal aufgeschlossenem Pappelholz hatten einen Polymerisationsgrad bis maximal 8 [64], was darauf hindeutet, dass größere Oligomere schlecht wasserlöslich sind [16]. Die unlöslichen größeren Oligomere können bei verlängerter Reaktionszeit in kleinere wasserlösliche Oligomere hydrolysieren oder mit dem Feststoffrückstand reagieren.

Beim Aufschluss mit heißem Hochdruckwasser muss eine Schwellentemperatur von 170 - 195 °C je nach Biomasse überschritten werden, um eine signifikante Hydrolyse zu erzielen [65, 66]. Allerdings sind Temperaturen über 300 °C für den Aufschluss ungeeignet, da sich auch bei wenigen Sekunden Verweilzeit Zucker-Zersetzungsprodukte wie Milchsäure, Methylglyoxal oder Ameisensäure bilden [67].

Wenn die Reaktionsbedingungen beim hydrothermalen Aufschluss auf die Hemicellulose-Hydrolyse optimiert werden, gehen zeitgleich bis zu 20 % des Lignins ebenfalls in Lösung [65]. Wird die Produktflüssigkeit in Folgeoperationen abgekühlt, kann dieses gelöste Lignin ausfallen [65].

Reaktor-Betriebsarten und entstehende Produkte

Der hydrothermale Aufschluss wurde umfangreich untersucht. Eine Zusammenfassung der erzielten Ausbeuten an Zuckern und Furfuralen wird in Tabelle 27 im Anhang gegeben. Für detaillierte Angaben sei auf die Übersichtsartikel von Schacht et al. [29] sowie Zhuang und Mitarbeitenden [68] verwiesen.

Nach einem hydrothermalen Aufschluss in halbkontinuierlichem Betrieb für 2 min bei 230 °C können keine Hemicellulosen mehr in den Feststoffrückständen verschiedener Hölzer und halmgutartiger Biomassen gefunden werden [69]. Die Produktflüssigkeit enthält Zuckermonomere und -oligomere, die 76 - 100 % der Hemicellulose-Zucker entsprechen [69]. Wird der Aufschluss bei längeren Verweilzeiten in der batch-Betriebsart durchgeführt, reagieren gelöste Zucker größtenteils weiter [70]. Auch Lignin wird bei längeren Verweilzeiten stärker depolymerisiert und auch Teile der Cellulose können zu wasserlöslichen Verbindungen sowie in geringem Umfang zu Gasen reagieren [70].

Für den hydrothermalen Aufschluss mit halmgutartigen Biomassen wurden verschiedene kaskadenartige Reaktionsstufen entwickelt, um eine bessere Fraktionierung der Lignocellulosen zu erzielen [71, 72]. Bei der Hemicellulose-Hydrolyse werden zunächst wasserlösliche Oligomere frei, die dann bei längeren Reaktionszeiten zu Monomeren weiterreagieren [73]. Auch die Struktur der Biomasse-Partikel wird verändert. REM-Aufnahmen von Maisstroh zeigen, dass beim hydrothermalen Aufschluss die Partikeloberflächen der Lignocellulosen perforiert werden [74].

Die Auswahl der Reaktor-Betriebsart beim Aufschluss mit heißem Hochdruckwasser hat einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung der Produktflüssigkeit. Wyman und Mitarbeitende [75, 76] vergleichen batch und halbkontinuierliche Betriebsart beim Aufschluss von Maisstroh mit dem Augenmerk auf die Hemicellulose-Hydrolyse. Im batch-Betrieb liegt ein Großteil der hydrolysierten Hemicellulosen als Xylose-Monomere vor und es sind wenige Oligomere vorhanden [75]. Bei der halbkontinuierlichen Betriebsart verschiebt sich das Spektrum der Kohlenhydrate zu längeren Oligomeren [75]. Grund dafür ist, dass im halbkontinuierlichen Betrieb die Oligomere ausgetragen werden, ehe sie zu Monomeren weiterreagieren können. Zusätzlich stellen Wyman und Mitarbeitende [75, 76] im halbkontinuierlichen Betrieb fest, dass eine Korrelation in der Entfernung von Hemicellulosen sowie von Lignin besteht. Dies lässt vermuten, dass die Hemicellulose-Hydrolyse und die Bindungsbrüche im Lignin zeitgleich ablaufen.

Ein hydrothermales Aufschlussverfahren zur Gewinnung von Furfural wurde industriell angewendet. Das Rosenlew-Verfahren setzt Bagasse ein und nutzt einen kontinuierlichen Gegenstromreaktor [21]. Während die Biomasse im Reaktor von oben nach unten wandert, wird überhitzter Wasserdampf von unten in den Reaktor eingeleitet. Der Wasserdampf strömt durch das Lösungsmittel und entfernt verdampfbare Reaktionsprodukte (beispielsweise Furfural). Der Katalysator (eine Mischung aus Essigsäure, Ameisensäure und kleineren Anteilen höherer organischer Säuren) wird in-situ im Reaktor aus der Biomasse freigesetzt [21]. Das Betriebsfenster für die Massenströme im Gegenstrom-Reaktor hat allerdings enge Grenzen. Wenn der eintretende Dampfmassenstrom zu niedrig ist, wird das gebildete Furfural nicht schnell genug aus dem Reaktor ausgetragen und unterliegt vermehrten Folgereaktionen [21]. Wenn der Dampfmassenstrom zu hoch ist, werden die verdampfbaren organischen Säuren, die bei der Hydrolyse sowie Dehydratisierung als Katalysator wirken, zu schnell aus dem Reaktor ausgetragen, was zu einem drastischen Absinken der Furfuralbildung führt [21].

2.1.2.3 Aufschluss mit konzentrierten Säuren

Im Jahre 1819 berichtete Braconnot [77], dass Cellulose mit konzentrierter Schwefelsäure in Zucker umgesetzt werden kann. Inspiriert von dieser Entdeckung wurden Studien zum Biomasseaufschluss mit konzentrierten Säuren durchgeführt und auch Verfahren zur industriellen Reife geführt.

Fast die kompletten Bestandteile der Lignocellulosen, mit Ausnahme des Lignins, können mit 70 Ma.-%iger Schwefelsäure oder mit rauchender Salzsäure in Lösung gebracht werden [17]. Dabei führen die konzentrierten Säuren zum Aufquellen der Cellulose-Elementarfibrillen [20]. Dadurch werden die intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Celluloseketten aufgespalten, wodurch die kristalline Struktur zerstört wird. Es folgt die Hydrolyse der Celluloseketten in Glucoseoligomere. Sollen Glucosemonomere bei Raumtemperatur gewonnen werden, müssen sehr lange Reaktionszeiten verwendet oder die konzentrierte Säure muss in großem Überschuss eingesetzt werden [78, 79]. Alternativ kann die Hydrolyse zu Glucosemonomeren in verdünnter Säurelösung bei erhöhten Temperaturen erfolgen.

Die meisten Verfahren nutzen entweder 72 Ma.-%ige Schwefelsäure oder 37 Ma.-%ige Salzsäure bei Umgebungstemperaturen, um Hemicellulosen und Cellulosen zu hydrolysieren. Salzsäure wird am häufigsten genutzt, da diese verdampfbar ist und somit durch Vakuumdestillation von der Produktflüssigkeit abgetrennt werden kann [17]. Nach dem Aufschluss mit der konzentrierten Säure wird typischerweise eine Verdünnung mit Wasser auf 3 - 6 Ma.-% Säureanteil und eine Weiterreaktion (100 - 120 °C, 30 - 360 min) durchgeführt [15]. Bei diesen Reaktionsbedingungen sind Folgereaktionen von Zuckermolekülen gering.

Beim Aufschluss mit konzentrierten Säuren kann die Partikelgröße der Biomasse vergleichsweise flexibel gewählt werden. Außerdem werden hohe Zuckerausbeuten erzielt (bis zu 90 Ma.-% Glucose des theoretischen Maximums [66]). Diese fast quantitativen Ausbeuten an Zuckern führen dazu, dass Aufschlüsse mit konzentrierten Säuren auch für die analytische Bestimmung der Zucker in Lignocellulosen eingesetzt werden [80, 81]. Jedoch erfordert der großtechnische Einsatz von konzentrierten Säuren hohe Investitionskosten aufgrund der Materialbeanspruchung durch die Korrosionswirkung der Säuren sowie für zusätzliche Apparate zur Säurerückgewinnung [15, 17, 20, 82, 83].

Das Rheinau-Verfahren, auch Bergius-Verfahren genannt, ist das bislang einzige großtechnisch durchgeführte Aufschlussverfahren mit konzentrierten Säuren. Von 1932 und 1938 an wurden zwei Anlagen in Deutschland bis zum Ende des zweiten Weltkriegs betrieben [84]. Es werden Holz-Hackschnitzel mit einem Wasseranteil von 6 Ma.-% für einige Stunden in rauchender Salzsäure eingeweicht [20]. Die sirupartige Produktflüssigkeit besteht zu 32 Ma.-% aus Zuckern und zu 28 Ma.-% aus Salzsäure [20, 85]. Nach einer weiteren Aufreinigung wird die Produktflüssigkeit mit Wasser auf 1 - 2 Ma.-% Salzsäureanteil verdünnt und für 30 min bei 120 °C umgesetzt, um Zuckeroligomere zu hydrolysieren [20, 84, 85]. Beim Einsatz von Buchenholz im Rheinau-Verfahren werden von der eingesetzten Holz trockenmasse 48 Ma.-% zu Glucose und 20 Ma.-% zu Xylose umgesetzt [79]. Auch Bergius [85] nennt Gesamtzucker-Ausbeuten von 60 - 66 Ma.-% bezogen auf die eingesetzte Holzmasse.

Auch im 21. Jahrhundert arbeiten einige Unternehmen wieder an der Kommerzialisierung von Lignocellulosen-Aufschlussverfahren mit konzentrierten Säuren [18]. Das Biosulfurol-Verfahren nutzt 70 Ma.-%ige Schwefelsäure in einem kontinuierlichen Gleichstromreaktor. Die Abtrennung der Säure aus der Produktflüssigkeit geschieht bei diesem Verfahren mithilfe einer Anionen-selektiven Membran [86]. Das Arkenol-Verfahren arbeitet ebenfalls mit 70 Ma.-%iger Schwefelsäure in einem kontinuierlichen Gleichstromreaktor. Laut Herstellerangaben können verschiedenste Einsatzstoffe wie Biomüll, Stroh oder Holzabfälle in dem Verfahren Verwendung finden [87].

2.1.2.4 Aufschluss mit verdünnten Säuren

Der Aufschluss von Lignocellulosen mit verdünnten Säuren wird großtechnisch zur Gewinnung von fermentierbaren Zuckern durchgeführt. Ein Beispiel dafür sind Bioethanol-Anlagen, welche das gleiche Zwischenprodukt (Glucose) wie ein mögliches Verfahren zur HMF-Herstellung haben. Allerdings werden mildere Reaktionsbedingungen eingesetzt, um die Bildung von Fermentationsinhibitoren gering zu halten.

Eine Modifizierung der bestehenden Verfahren zur Gewinnung fermentierbarer Zucker würde beispielsweise Furfural, HMF, Lävulinsäure und Ameisensäure als Hauptprodukte liefern [20].

Viele Laboruntersuchungen zum Aufschluss von Lignocellulosen werden bei Versuchsbedingungen durchgeführt, die für einen kommerziellen Betrieb nicht geeignet sind. Dazu gehören Versuche (1) bei langen Verweilzeiten, (2) unter Nutzung von batch-Reaktoren mit einer indirekten Beheizung und (3) mit geringen Biomasse-Lösungsmittel-Verhältnissen [61]. Jedoch sind solche Untersuchungen für ein grundlegendes Verständnis zweckdienlich. Denn es sollen vergleichbare Daten zu verschiedenen Biomassen sowie Aufschlussbedingungen generiert werden [61].

Hydrolyse von Hemicellulosen und Cellulose

Hemicellulosen werden beim Aufschluss mit verdünnten Säuren stark zersetzt. Die meisten Acetylgruppen der Hemicellulosen werden unter Bildung von Essigsäure abgespalten, jedoch verbleibt ein Teil der Acetylgruppen und wird in Form von acetylierten Oligosacchariden freigesetzt [27]. Denn das Hemicellulose-Grundgerüst wird zunächst in lösliche Oligosaccharide hydrolysiert, welche dann bei schärferen Reaktionsbedingungen zu Monomeren weiterreagieren [27, 88, 89]. Folglich können längere Reaktionszeiten oder höhere Temperaturen beim Aufschluss genutzt werden, um Zuckermonomere zu gewinnen. Alternativ können die gelösten Zuckeroligomere in einer zweiten Reaktionsstufe außerhalb des Biomassereaktors zu Monomeren umgesetzt werden [89]. Beim Aufschluss von Xylan läuft die Hydrolyse von Xylan zu Xylose schneller ab als die Folgereaktion von Xylose zu Furfural [90]. Dadurch kann Xylose selektiv gewonnen werden.

Beim Aufschluss mit verdünnten Säuren unterscheiden sich die Cellulose und Hemicellulosen hinsichtlich des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts bei der Hydrolyse. Bei den Hemicellulosen ist die Hydrolyse von gelösten Zuckeroligomeren zu Monomeren der langsamste Schritt. Die Cellulose hydrolysiert verglichen mit Glucoseoligomeren sehr viel langsamer und mit geringeren Ausbeuten zu Glucosemonomeren [91, 92], denn die kristalline Struktur der Cellulose verhindert eine schnelle Hydrolyse der Cellulose zu löslichen Zuckeroligomeren. Die Beschleunigung der Cellulose-Hydrolyse sollte deshalb bei der Entwicklung von Aufschlussverfahren im Fokus stehen [91].

Wenn maximale Glucose-Ausbeuten angestrebt werden, ist die Auswahl der Betriebsart aufgrund der Kinetik der Glucose-Bildung und -Zersetzung besonders bedeutsam. Die Geschwindigkeitskonstanten [93] und die Aktivierungsenergien [17] der Cellulose-Hydrolyse und der Glucose-Zersetzung sind für den Aufschluss mit verdünnten Säuren bei moderaten Temperaturen sehr ähnlich. Eine rasche Entfernung der gelösten Glucose aus dem Reaktor ist nötig, um Zersetzungsreaktionen zu minimieren und somit höhere Glucoseausbeuten zu erhalten [93]. Deshalb sollten bevorzugt die Betriebsarten halbkontinuierlich sowie kontinuierlich im Gegenstrom Verwendung finden, da beide die Möglichkeit bieten, getrennte Verweilzeiten für feste Biomasse sowie Flüssigphase mit gelösten Produkten einzusetzen. Maximale Glucose-Ausbeuten können generell bei höheren Temperaturen und Säurekonzentrationen sowie kurzen Verweilzeiten erzielt werden [17]. Die optimalen Reaktionsbedingungen für den Aufschluss werden jedoch von ökonomischen Überlegungen bestimmt. Beispielsweise sind Reaktionszeiten von wenigen Sekunden bei erhöhter Temperatur aufgrund begrenzter Wärmeübertragung in industriellen Verfahren nicht realisierbar. Auch Säurekonzentrationen über 2 Ma.-% gelten als ökonomisch unvorteilhaft [17].

Art der Säure

Nicht nur die Konzentration oder der pH-Wert einer Säure, sondern auch die Spezies selbst haben einen starken Einfluss auf die Katalyse der ablaufenden Reaktionen und somit auf die Auswahl der übrigen Reaktionsbedingungen. Wenn unterschiedliche Säuren mit gleichem pH-Wert zum Lignocellulosen-Aufschluss eingesetzt werden, ergeben sich Unterschiede in der Hydrolysewirkung [94]. Dies kann dadurch

erklärt werden, dass der pH-Wert typischerweise bei Raumtemperatur und nicht bei Reaktionstemperaturen gemessen wird. Außerdem können je nach Säurespezies unterschiedliche Anionen-Effekte auftreten [95].

In einer Vielzahl von Studien wird Schwefelsäure genutzt, die vergleichsweise preiswert ist und deshalb eine kostenintensive Säurerückgewinnung unnötig macht. Aufschlussverfahren mit verdünnter Schwefelsäure zeichnen sich deshalb durch geringe Investitionskosten aus [17]. Eine Alternative ist Salzsäure, welche verdampfbar ist und deshalb durch Destillation rückgewonnen werden kann. Allerdings ist Salzsäure stark korrosiv, was besondere Materialanforderungen an die Rückgewinnungseinheit stellt [96]. Salpetersäure ist weniger korrosiv und reduziert damit die Investitionskosten, aber die Kosten für Salpetersäure selbst sind verglichen mit Schwefelsäure deutlich höher [4]. Schweflige Säure ist für die Gewinnung von Zuckern nicht geeignet [92]. Über Phosphorsäure wird berichtet, dass zum Aufschluss von Lignocellulosen deutlich größere Mengen als bei Schwefel- oder Salzsäure nötig sind, um die gleiche Hydrolysewirkung zu erzielen [97]. Außerdem werden Zucker-Zeretzungsreaktionen mit Phosphorsäure stärker katalysiert [97]. Auch organische Säuren werden für den Aufschluss von Lignocellulosen erprobt, insbesondere um die Hemicellulosen zu hydrolysieren. Beim Aufschluss mit der Dicarbonsäure Oxalsäure wird sowohl von einer geringeren [98] als auch von einer höheren [99] katalytischen Wirkung verglichen mit Mineralsäuren berichtet. Weiterhin können auch Lewis-Säuren wie FeCl_3 als Katalysatoren für einen Biomasseaufschluss eingesetzt werden, wodurch die Hemicellulosen fast vollständig zu Zuckermonomeren hydrolysiert werden [100].

Einige Nachteile von Aufschlussverfahren mit den typischen Mineralsäuren könnten durch Substitution mit Kohlensäure beseitigt werden. Obwohl überkritisches CO_2 die Hydrolyse nicht katalysiert [29], besteht die Möglichkeit der Katalyse durch Kohlensäure, welche in-situ durch Zugabe von CO_2 in heißes Hochdruckwasser gebildet wird. Das CO_2 könnte durch Druckentspannung nach der Reaktion leicht zurückgewonnen werden, was auch eine Neutralisation der Produktflüssigkeit inklusive Salzausfällung unnötig macht. Doch leider ist Kohlensäure nur eine schwache Säure und deshalb für den Biomasseaufschluss weniger geeignet als Mineralsäuren. Bestenfalls kann Kohlensäure die Hemicellulose-Hydrolyse von halmgutartiger Biomasse katalysieren [101, 102], zeigt aber bei Holz keinerlei Wirkung [103].

Entstehende Produkte

Der Lignocelluloseaufschluss mit verdünnten Säuren wurde seit dem 19. Jahrhundert von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht. Eine Zusammenfassung der erzielten Ausbeuten an Zuckern und Furfuralen wird in Tabelle 28 im Anhang gegeben.

Saeman [104] verglich den säurekatalysierten Aufschluss von verschiedenen Hölzern und stellte fest, dass Hölzer mit geringerem Ascheanteil schneller hydrolysieren. Dies wird mit Neutralisationsreaktionen von basischen Aschebestandteilen mit der Säure erklärt [104]. Die Säurekonzentration sollte deshalb in einem Aufschlussverfahren hoch genug gewählt werden, um auch nach Neutralisation der Aschebestandteile noch ausreichend Säure im System zu haben.

Durch die Zugabe von geringen Mengen an organischen Säuren kann das Produktspektrum beim Aufschluss von Lignocellulosen beeinflusst werden. Zwar bleibt die Hydrolyse der Hemicellulose unverändert, doch die Hydrolyse von Xyloseoligomeren zu Monomeren wird katalysiert [105, 106].

Obwohl auch Nadelhölzer in industriellen Holzverzuckerungsverfahren genutzt werden, sind Laubhölzer geeigneter für den Aufschluss durch verdünnte Säuren. Denn die Cellulose in den Laubhölzern wird bei gleichen Reaktionsbedingungen zu einem größeren Anteil freigelegt als die Cellulose in Nadelhölzern [107].

Zweistufige Verfahren

Beim Aufschluss von Lignocellulosen besteht grundsätzlich die Möglichkeit, Pentosen und Hexosen in zwei verschiedenen Fraktionen zu gewinnen. Diese Fraktionen können dann getrennt bei jeweils optimierten Reaktionsbedingungen weiterveredelt werden. Um Cellulose und Hemicellulosen zeitlich getrennt zu hydrolysieren, sind zweistufige Verfahren nötig. Dazu sind in einer ersten Stufe bei milden Temperaturen oder geringen Säurekonzentrationen die Hemicellulosen zu hydrolysieren [108, 109]. Wenn Lignocellulosen eingesetzt werden, die überwiegend Pentosen in ihrer Hemicellulosestruktur haben (beispielsweise die Xylane der Laubhölzer), enthält die Produktflüssigkeit aus der ersten Stufe überwiegend Pentosen. Der Cellulose-reiche Feststoffrückstand kann dann in der zweiten Stufe bei schärferen Reaktionsbedingungen zu Glucose hydrolysiert werden. Die erste Stufe wird in industriellen Verfahren bei 130 - 140 °C durchgeführt, während die Cellulose in der zweiten Stufe bei 170 - 240 °C hydrolysiert wird [17]. Ein weiterer Vorteil der zweistufigen Verfahren liegt darin, dass durch die milden Reaktionsbedingungen in der ersten Stufe höhere Ausbeuten an Pentosen erzielt werden. Denn bei den schärferen Reaktionsbedingungen, welche für die Hydrolyse der Cellulose nötig sind, würden die Pentosen überproportional zersetzt werden. Der Grund ist, dass Pentosen sich in verdünnten Säuren schneller zersetzen als Hexosen. Saeman [104] untersuchte die Umsetzung verschiedener Zucker bei 180 °C in verdünnter Schwefelsäure (0,8 Ma.-%). Die Zersetzung der Zucker folgt einer Reaktionskinetik erster Ordnung und es werden Halbwertszeiten von 29 min (Glucose), 26 min (Galactose), 19 min (Mannose), 16 min (Arabinose) und 10 min (Xylose) bestimmt [104].

Halmgutartige Biomassen eignen sich besser als Hölzer bei der verdünnten Säurehydrolyse, wenn eine vollständige Trennung von Pentosen und Hexosen erzielt werden soll [110]. Dies wird mit der komplexeren Struktur der Hölzer begründet. Während die Pentose-haltigen Hemicellulosen von halmgutartiger Biomasse bei optimierten Reaktionsbedingungen fast vollständig hydrolysiert sind, ist die Cellulose weitgehend unverändert [110].

Industrielle Verfahren zur Furfuralherstellung und zur Holzverzuckerung

Furfural wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts zuerst in batch-Verfahren hergestellt, später wurden auch kontinuierliche Verfahren entwickelt [21]. Für einen detaillierten Überblick über die Geschichte der Furfuralherstellung sei auf andere Literatur [21, 111, 112] verwiesen.

Erste Holzverzuckerungsverfahren kamen ebenfalls zu Beginn des 20. Jahrhunderts auf [84]. Später führte die Verknappung von Erdöl in Deutschland zur Etablierung des Scholler-Verfahrens, was schon damals als unwirtschaftlich galt [113]. Das Scholler-Verfahren arbeitet nach einer modifizierten halbkontinuierlichen Betriebsart und besteht aus den Schritten (1) Beladung mit Biomasse, (2) Vorheizen mit Wasserdampf und (3) mehrmaligem Einleiten von Schwefelsäure in das Biomasse-Festbett [114]. Es werden Hölzer in Form von Sägemehl oder Hackschnitzeln mit 0,4 - 0,8 Ma.-%iger Schwefelsäure bei steigenden Temperaturen (140 - 184 °C) in aufeinanderfolgenden batch-Ladungen aufgeschlossen [20, 79, 84, 114, 115]. Dabei verbleibt jede batch-Ladung an Schwefelsäure für 45 min im Reaktor [115], was zu relativ hohen Zuckerkonzentrationen (3 - 4 Ma.-%) in der Produktflüssigkeit führt [79, 85]. In den Scholler-Anlagen zur Holzverzuckerung wurden Ausbeuten an Zuckermonomeren von 50 - 55 Ma.-% erreicht [79].

Eine Analyse des Scholler-Verfahrens zeigt, dass die angewendeten langen Reaktionszeiten sowie die niedrigen Starttemperaturen nicht notwendig sind [89]. Dies führte zur Entwicklung des Madison-Verfahrens in den USA. Beim Madison-Verfahren wird Tannenholz mit 0,5 - 0,6 Ma.-%iger Schwefelsäure bei 150 - 186 °C für etwa 3 h in einem kontinuierlichen Reaktor zu Zuckern aufgeschlossen [79, 116]. Dieses Verfahren wurde durch Erhöhung der Reaktionstemperatur nochmals zu kürzeren Reaktionszeiten und erhöhten Zuckerausbeuten optimiert [117]. Die Nutzung von Aufschlusstemperaturen über 196 °C

führt für Laubholz hackschnitzel allerdings zu Betriebsproblemen: Mit fortschreitender Hydrolyse ist die Stabilität des Biomasse-Betts nicht mehr gegeben, was die Durchströmbarkeit des Betts einschränkt [117].

In der Sowjetunion wurden bis zum Jahr 1985 insgesamt 18 Ethanol-Anlagen und 15 Furfural-Anlagen errichtet, welche Hölzer oder Lignocellulose-haltige Agrarreststoffe mit verdünnter Säure aufgeschlossen haben [93]. Nach dem Wegfall von Subventionen wurden viele dieser Anlagen stillgelegt. Typischerweise generierten die Holzverzuckerungsanlagen in der Sowjetunion eine Produktflüssigkeit mit folgenden Konzentrationen: 2 Ma.-% Glucose, 1 Ma.-% Pentosen, 0,4 Ma.-% Oligosaccharide und 0,6 Ma.-% Zucker-Zersetzungsprodukte (wie Furfural, HMF, Lävulinsäure) [93]. Diese Produktflüssigkeit wird in einen Verweilzeitbehälter geleitet, in dem die Oligomere bei 95 - 98 °C für 6 - 8 h zu Monomeren hydrolysieren [93]. Beim Einsatz von Nadelhölzern kann eine Zuckerausbeute von 45 - 46 Ma.-% bezogen auf die eingesetzte Biomasse erzielt werden (entspricht 60 - 70 Ma.-% aller Polysaccharide) [93]. Nach der Holzverzuckerung verbleiben 35 - 37 Ma.-% der eingesetzten Biomasse als Feststoffrückstand, welcher zu 60 - 75 % aus Lignin und zu 15 - 25 % aus Cellulose besteht [93].

2.1.2.5 Basenkatalysierter Aufschluss

Der basenkatalysierte Aufschluss zielt auf die Ligninentfernung aus der Biomasse ab, wobei auch eine signifikante Menge an Hemicellulosen in Lösung geht [5, 99]. Dadurch wird die Porosität des Feststoffrückstands erhöht [118], was eine erhöhte Zugänglichkeit der verbliebenen Polysaccharide verursacht [4]. Basen führen (1) zum Quellen der Biomasse, (2) zu einer Verringerung der Kristallinität und des Polymerisationsgrads der Polysaccharide und (3) zum Abbau der Ligninstruktur [5, 99]. Als Mechanismus wird das Aufbrechen von Estergruppen zwischen verknüpften Hemicellulose-Xylanen und zwischen Hemicellulosen und Lignin angenommen [5]. Dies geschieht durch Verseifungsreaktionen mit den Hydroxidionen. Außerdem werden die Acetylgruppen und Uronsäuren in der Hemicellulose-Struktur entfernt [4, 5]. Auch die Polysaccharide unterliegen verschiedenen Reaktionen [24], was zu einem komplexen Produktspektrum führt. Der basenkatalysierte Aufschluss ist effektiver für Laubhölzer und halmgutartige Lignocellulosen mit geringem Ligninanteil, als für Nadelhölzer mit hohem Ligninanteil [5]. Ein Teil der Base wird zu Salzen umgewandelt, die teilweise auch im Feststoffrückstand verbleiben [4, 5, 99].

Der Aufschluss mit Basen lässt sich in Verfahren mit niedrigen bzw. hohen Basenkonzentrationen unterteilen. Höhere Temperaturen und Drücke kommen in Verfahren mit niedrigen Basenkonzentrationen (für NaOH typischerweise 0,5 - 4 Ma.-%) zum Einsatz [118], welche stark dem Kraft-Verfahren in der Zellstoffherstellung ähneln. Dabei werden Lignin und Hemicellulosen teilweise zersetzt und vom Feststoff abgetrennt. Verfahren mit hohen Basenkonzentrationen (für NaOH typischerweise 6 - 20 Ma.-%) werden unter Normaldruck durchgeführt [118]. Das Ziel dieser Verfahren besteht darin, dass sowohl Cellulose und Hemicellulosen als auch Lignin in Lösung gehen [118].

Auch bei Temperaturen von unter 100 °C sind Zuckermomere und Zuckerdimere in alkalischen Lösungen nicht stabil und es werden verschiedene C3-Verbindungen sowie organische Säuren gebildet [16, 119, 120]. Polysaccharide wie beispielsweise Hemicellulosen weisen eine etwas höhere Stabilität auf, aber sind bei längerem Aufschluss mit Basen bei 100 °C nicht beständig [16, 118]. Die Zucker-Dehydratisierungsprodukte HMF und Furfural sind unter säurekatalysierten Bedingungen wesentliche Produkte, entstehen unter basenkatalysierten Bedingungen allerdings nicht [16]. Sollen diese Furfurale nach einem basenkatalysierten Aufschluss gewonnen werden, ist zwingend ein weiterer Prozessschritt bei einem niedrigeren pH-Wert nötig.

2.1.3 Zwischenfazit zu Aufschlussverfahren

Aufschlussverfahren in Wasser eignen sich für alle Arten von Lignocellulosen, wobei die Reaktionsbedingungen an Nadelhölzer, Laubhölzer und halmgutartige Biomassen anzupassen sind. Nachteile der vorgestellten Verfahren sind, dass die Polysaccharide nicht vollständig zu Zuckermomeren hydrolysiert werden und unerwünschte Folgereaktionen die Ausbeute an Zuckern reduzieren.

Während Furfural seit fast einem Jahrhundert industriell aus Lignocellulosen gewonnen wird, ist die industrielle HMF-Synthese aus Lignocellulosen aufgrund von Herausforderungen bei der Reaktionskinetik sowie bei der Prozessentwicklung noch nicht realisiert. Beim Aufschluss von Lignocellulosen kann direkt im Aufschlussreaktor Furfural aus den freigesetzten Pentosen mit Ausbeuten bis zu 66 Ma.-% gebildet werden [21]. Dazu muss der Aufschluss mit Dampf, heißem Hochdruckwasser oder verdünnten Säuren durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu können die freigesetzten Hexosen (vor allem Glucose) im Aufschlussreaktor nur in geringen Ausbeuten zu HMF umgesetzt werden. Die Reaktionsbedingungen im Aufschlussreaktor sollten deshalb nicht auf die Maximierung der HMF-Ausbeute optimiert werden. Vielmehr ist eine maximale Ausbeute an Hexosen im Aufschluss zu erzielen. Die Umwandlung der Hexosen zu HMF sollte dann in nachgeschalteten Reaktionsstufen bei angepassten Reaktionsbedingungen erfolgen.

Wird der Aufschluss in der batch-Betriebsart durchgeführt, sind die Zuckerausbeuten generell geringer als in anderen Betriebsarten. Die Verweilzeit der Flüssigphase sollte im Vergleich zur festen Biomasse geringer sein, um ungewollte Folgereaktionen der gelösten Zucker zu reduzieren. Dafür bieten sich die halbkontinuierliche Betriebsart sowie die kontinuierliche Betriebsart im Gegenstrom an.

In einer hydrothermalen Bioraffinerie könnte eine Reihenschaltung von verschiedenen Aufschlussverfahren, das heißt eine Kaskadenführung, eingesetzt werden, was eine bessere Fraktionierung ermöglicht. Es wäre vorteilhaft, in der ersten Stufe bei milden Reaktionsbedingungen Pentosen aus Xylan-reichen Hemicellulosen zu gewinnen. In der zweiten Stufe könnte bei schärferen Reaktionsbedingungen die Cellulose aufgeschlossen werden. Die Verarbeitung von getrennten Pentose- und Hexose-Fractionen würde nachgeschaltete Aufreinigungen vereinfachen.

2.2 Material und Methoden

Ausgehend vom Literaturstudium werden die Verfahren Steam-Explosion, hydrothormaler Aufschluss sowie Aufschluss mit verdünnten Säuren für die experimentellen Untersuchungen ausgewählt. Diese Verfahren sind sowohl für den Einsatz nasser Lignocellulosen geeignet und auch als vergleichsweise preiswerte Aufschlussverfahren bekannt. Zunächst wird die eingesetzte Biomasse vorgestellt. Danach werden die Versuche zum säurekatalysierten und hydrothermalen Aufschluss dargestellt. Es schließt sich die Versuchsdurchführung zur Steam-Explosion an. Abschließend werden die Methoden zur Charakterisierung der Produktflüssigkeit sowie des Feststoffrückstands vorgestellt.

2.2.1 Auswahl und Charakterisierung der Lignocellulosen

Als Edukte werden Hackschnitzel von Buchenholz sowie von Fichtenholz als Vertreter heimischer Lignocellulosen ausgewählt. Diese beiden Hölzer sind im Gegensatz zu Lignocellulose-haltigen Agrarreststoffen ganzjährig verfügbar und werden auch wegen ihrer hohen Verbreitung in der Bundesrepublik Deutschland ausgewählt. Buchen sind in Deutschland die häufigste Laubbaumart mit einem Anteil am Holzvorrat von 17,3 % [121]. Fichte ist die mit Abstand dominanteste Nadelholzart in

Deutschland mit einem Anteil am Holzvorrat von 32,9 % [121]. Nadelhölzer und Laubhölzer unterscheiden sich nicht nur in den Anteilen an Cellulose, Hemicellulosen und Lignin, sondern insbesondere auch in der Zusammensetzung der Hemicellulosen. Auch aus diesem Grund werden sowohl eine Nadelholzart als auch eine Laubholzart untersucht.

Bei der Stückigkeit der Biomasse fiel die Wahl auf Hackschnitzel. Damit wird der Energieaufwand für die Mahlung der Biomasse vermieden. Auf der anderen Seite bieten die Hackschnitzel-Partikelgeometrien eine geringere Wärme- und Stoffübertragungs-Limitierung als Scheitholz. Hackschnitzel aus vorgetrocknetem und rindenlosem Buchenholz werden von der Firma Joh. Sinnerbrink GmbH & Co. KG aus Verl bezogen. Dabei handelt es sich um Nebenprodukte der Buchenschäl furnier-Produktion. Die Hackschnitzel haben eine Faserlänge von ca. 30 mm und eine Breite von ca. 15 mm [122]. Die geringe Dicke von 1 - 2 mm bietet in dem zu entwickelndem Aufschlussverfahren den Vorteil kurzer Diffusionswege für die Reaktionsprodukte. Weiterhin werden Fichtenholz-Hackschnitzel vom Sägewerk Hermann Keller GmbH aus Achern bezogen, welche dort als feuchtes Restholz mit 48,1 Ma.-% Wasseranteil anfallen. Die feuchten Hackschnitzel werden schonend bei 40 °C für 6 Tage getrocknet, um mikrobiologische Abbauvorgänge zu minimieren. Die Fichtenholz-Hackschnitzel haben eine Faserlänge von ca. 35 mm, bei einer Breite von 6 - 20 mm und eine Dicke von ca. 4 mm.

Die in den Hemicellulosen enthaltenen Zucker-Monomere sind in Tabelle 2 für die beiden Hölzer gegenübergestellt. Während Buche als Laubholz überwiegend Xylose-reich ist, bestehen die Hemicellulosen der Fichte überwiegend aus Mannose, Xylose und Glucose.

Tabelle 2: Vergleich der Cellulose- und Hemicellulosen-Zusammensetzung von Buchen- und Fichtenholz [123, 124], Bestimmung via quantitativer Säurehydrolyse (Cellulose) bzw. säurekatalysierter Methanolyse (Hemicellulosen), anschließender Silylierung der Zucker und GC-Analyse

	Buche [Ma.-%, trocken] [123]	Fichte [Ma.-%, trocken] [124]
Cellulose	36,30	44,00
Hemicellulosen	34,74	23,88
davon Arabinose	0,72	1,48
davon Xylose	25,80	5,98
davon Galactose	1,05	2,46
davon Glucose	1,91	3,06
davon Mannose	1,60	8,62
davon Rhamnose	0,63	0,26
davon Glucuronsäure	0,20	0,31
davon Galacturonsäure	2,83	1,71

Die Analysedaten des eingesetzten Buchen- sowie Fichtenholzes sind Tabelle 3 zu entnehmen. Falls für die jeweilige Analyse eine Mahlung der Hackschnitzel zu kleineren Partikeln nötig ist, wird dies mit einer Kryomühle Typ SPEX 6800 Freezer Mill realisiert, um thermische Zersetzungen in der Probe zu verhindern. Eine Strukturanalyse der beiden Hölzer wird über einschlägige Laboraufschlüsse durchgeführt. Der Klason-Aufschluss liefert den säureunlöslichen Ligninanteil im Holz. Dieser liegt beim Nadelholz Fichte (25,0 Ma.-%) leicht höher als beim Buchenholz (22,9 Ma.-%). Weiterhin wird eine Futtermittelanalyse zur Bestimmung der Gerüstsubstanzen im Buchenholz durchgeführt. Aus diesen Messparametern können die Anteile an Cellulose, Hemicellulosen und Lignin bestimmt werden. Allerdings wird durch dieses Messverfahren, welches typischerweise für Tierfuttermittel wie z.B. Gräser eingesetzt wird, der

Ligninanteil im Buchenholz deutlich unterbewertet und der Celluloseanteil überbewertet (siehe Tabelle 3). Das Futtermittel-Analyseverfahren ist folglich für die verwendeten Hölzer ungeeignet. Das entrindete Buchenholz besitzt mit 0,5 Ma.-% einen sehr geringen Ascheanteil. Gleiches gilt für das Fichtenholz mit 0,3 Ma.-% (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Analysedaten der Buchenholz- und Fichtenholz-Hackschnitzel, gemittelte Werte aus Dreifachbestimmung, Bezugssystem Trockenmasse (mit Ausnahme Wasseranteil), n.b.: nicht bestimmt, n.g.: nicht gefunden

Parameter	Buche [Ma.-%, trocken]	Fichte [Ma.-%, trocken]	Parameter	Buche [Ma.-%, trocken]	Fichte [Ma.-%, trocken]
Wasseranteil (Trocknung bei 105 °C für 16 h)	8,0	3,0	Aluminium ¹	0,002	n. g.
säurelösliches Lignin [81]	2,9	n. b.	Calcium ¹	0,100	0,070
nicht säurelösliches Lignin (Klason-Lignin) [125]	22,9	25,0	Chrom ¹	< 0,002	n. g.
gesamtes Lignin	25,8	n. b.	Eisen ¹	0,002	0,002
extrahierbare Stoffe [125] (mit Ethanol/Toluol sowie Wasser)	6,2	1,9	Kalium ¹	0,120	0,043
Neutral detergent fibre (NDF) ²	87,1	n. b.	Kupfer ¹	< 0,002	0,002
Acid detergent fibre (ADF) ²	71,0	n. b.	Magnesium ¹	0,029	0,015
Acid detergent lignin (ADL) ²	12,1	n. b.	Mangan ¹	0,009	0,010
Hemicellulosen = NDF - ADF	(16,1)	n. b.	Molybdän ¹	< 0,002	n. g.
Cellulose = ADF - ADL	(58,9)	n. b.	Natrium ¹	0,019	< 0,005
Lignin = ADL	(12,1)	n. b.	Nickel ¹	< 0,002	n. g.
Kohlenstoff ³	50,2	48,3	Phosphor ¹	0,010	n. g.
Wasserstoff ³	6,0	6,6	Schwefel ¹	0,085	n. g.
Stickstoff ³	0,2	0,1	Silicium ¹	0,013	0,102
Schwefel ³	0,2	0,1	Zink ¹	0,266	0,001
Asche (Glührückstand 1000 °C bei 2 h)	0,2	n. b.			
Asche (Glührückstand 550 °C bei 2 h)	0,5	0,3			
Sauerstoff, berechnet	42,9	44,6			
Brennwert, berechnet ⁴ [126]	19,83	n. b.			
Brennwert, gemessen ⁵	19,26	n. b.			

2.2.2 Aufschluss mit heißem Hochdruckwasser sowie mit verdünnten Säuren

Für den Aufschluss von Lignocellulosen mit heißem Hochdruckwasser sowie mit verdünnten Säuren wird eine halbkontinuierliche Laboranlage genutzt. Der halbkontinuierliche Betrieb hat den Vorteil, dass die flüssige Phase kontinuierlich ausgetauscht wird, d. h. es werden wasserlösliche Moleküle, wie Zuckermonomere oder Furfurale, schnell aus der heißen Reaktionszone ausgetragen und so weitestgehend

¹ bestimmt nach vollständigem Aufschluss via ICP-OES (siehe Kapitel 3.2.3)

² bestimmt von LA Chemie der Universität Hohenheim

³ bestimmt durch Elementaranalysator Vario El cube (siehe Kapitel 3.2.3)

⁴ Brennwert = $[0,3417(C) + 1,3221(H) - 0,1198(O + N) - 0,0153(Asche)] \cdot 1000$

⁵ bestimmt mit Paar 6772 Calorimetric Thermometer

vor Sekundärreaktionen geschützt. Außerdem kann durch den kontinuierlichen Austrag der Flüssigphase der zeitliche Bildungsverlauf an löslichen organischen Verbindungen untersucht werden.

Ein Verfahrensfließbild der Anlage ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Der Reaktor R-1 hat ein Innenvolumen von 100 ml und wird vor dem Versuch mit ca. 15 g Holzhackschnitzeln als Festbetschüttung beladen. Vom Feedbehälter wird die verdünnte Säurelösung bzw. demineralisiertes Wasser durch die HPLC-Pumpe Dynamax SD-1 der Firma Varian kontinuierlich in den Reaktor gefördert. Während der Aufheizphase wird stets demineralisiertes Wasser durch den Reaktor gepumpt. Bei Erreichen der Zieltemperatur im Reaktor wird beim Aufschluss mit verdünnter Säure der Feedstrom auf Säurelösung umgeschaltet. Die Flüssigkeit verlässt kontinuierlich den Reaktor, wird in einem Wärmetauscher abgekühlt und danach in Intervallproben aufgefangen. Die Flüssigproben werden bis zu ihrer Analyse bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Nach Reaktionsende wird ein Feststoffrückstand aus dem Reaktor entnommen. In Abbildung 2.4 ist der Reaktorinnenraum mit Reaktorboden und zwei Thermoelementen zu sehen. Der Festbettreaktor ist im Betrieb in eine metallische Heizmanschette eingespannt. Die Beheizung erfolgt durch sechs Heizpatronen von außen mittels Wärmeleitung.

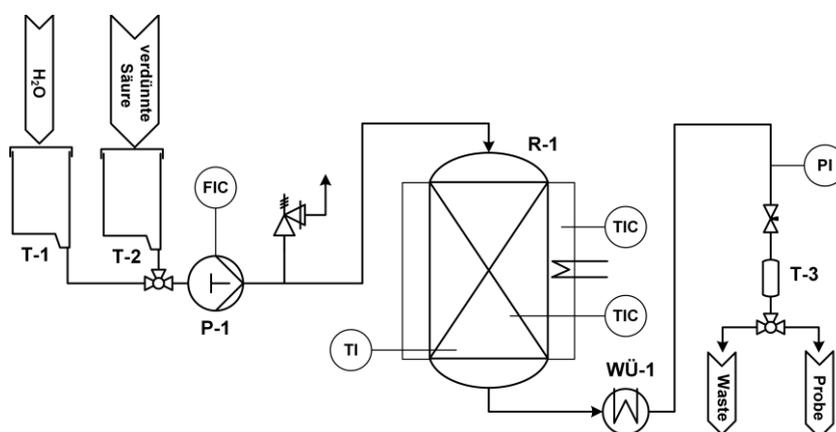


Abbildung 2.3: Verfahrensfließbild der Laboranlage zum Aufschluss von Biomasse

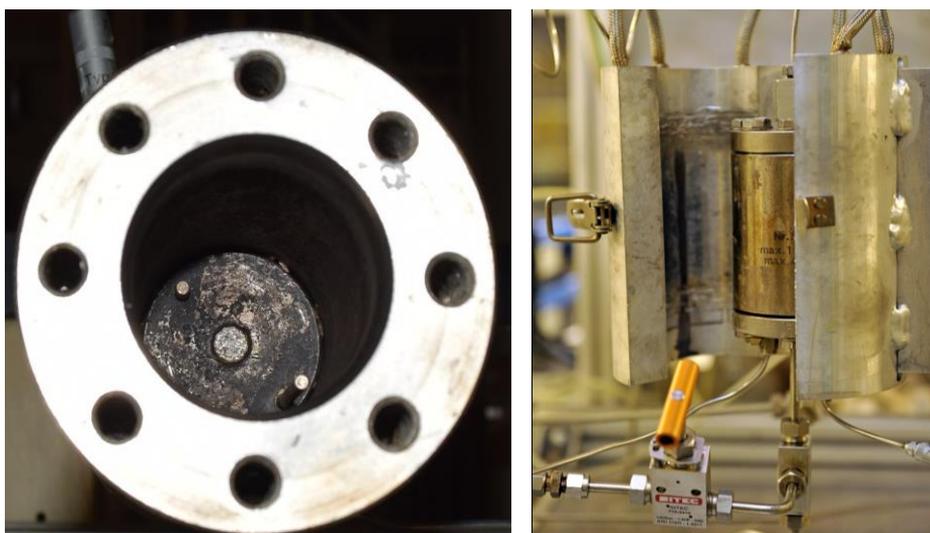


Abbildung 2.4: Reaktor der Laboranlage zum Aufschluss von Biomasse, Blick ins Reaktorinnere mit zwei Thermoelementen sowie einer Metallfritte für den Flüssigaustrag am Boden (links), in Heizmanschette eingespannter Reaktor (rechts)

Zur Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens des Festbettreaktors wird die Verweilzeitverteilung der Flüssigkeit experimentell bestimmt. Dies geschieht im Kaltversuch bei 20 °C durch Zugabe eines Tracers in den Feedbehälter T-1 und anschließender Aufzeichnung der Sprungantwort im Phasentrenner T-3. Als Tracer wird eine Calciumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von 6,5 g/l verwendet und als Messgröße die elektrische Leitfähigkeit aufgenommen. In Abbildung 2.5 ist die Verweilzeit-Summenfunktion $H(t)$ für verschiedene Volumenströme \dot{V} zu sehen. Die Verweilzeit-Summenfunktion $H(t)$ beschreibt, welcher Volumenanteil am austretenden Stoffstrom eine Verweilzeit zwischen 0 und t im Reaktor hat. Der leere Reaktor hat eine engere Verweilzeitverteilung, verglichen gegenüber dem mit Biomasse-Hackschnitzeln gefüllten Reaktor. Die Form der Verweilzeit-Summenkurven für den gefüllten Reaktor, insbesondere der abflachende Anstieg bei $H(t) > 0,7$, weist auf Toträume hin (siehe Abbildung 2.5). Aus der Summenfunktion werden die mittleren statistischen Verweilzeiten \bar{t} auf 6,2 min ($\dot{V} = 20$ ml/min), 7,0 min ($\dot{V} = 15$ ml/min) sowie 11,4 min ($\dot{V} = 10$ ml/min) nach Gleichung (2.4) berechnet.

$$\bar{t} = \int_0^t t \cdot dH(t) \quad (2.3)$$

$$\bar{t} \approx \sum_i t_i \cdot \Delta H_i \quad (2.4)$$

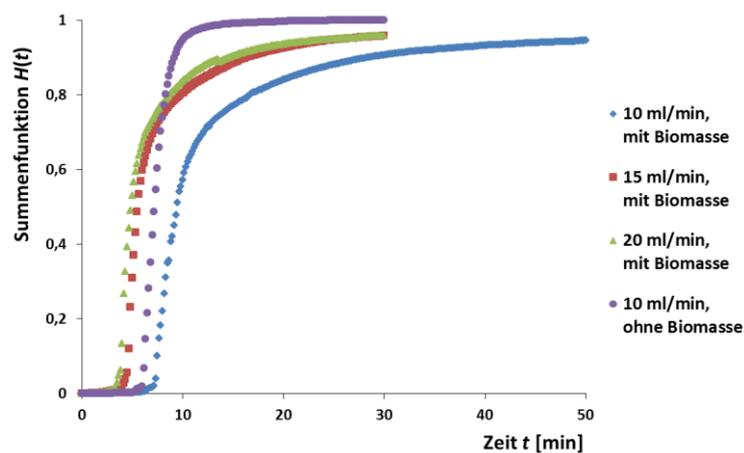


Abbildung 2.5: Verweilzeit-Summenfunktion $H(t)$ der flüssigen Phase in der Laboranlage zum Aufschluss von Biomasse bei unterschiedlichen Volumenströmen \dot{V}

Aus den Ergebnissen des Literaturstudiums wird Schwefelsäure als Hydrolysekatalysator ausgewählt. Die Konzentration der Säure wird in Anlehnung an industrielle Holzverzuckerungsverfahren (siehe Kapitel 2.1.2.4) auf 0,05 mol/l festgelegt und innerhalb der Arbeit nicht variiert. Es werden die drei Hydrolysetemperaturen 180, 200 und 220 °C untersucht (siehe Tabelle 4).

Weiterhin werden vergleichende Untersuchungen zwischen Schwefelsäure und Ameisensäure als Hydrolysekatalysator durchgeführt. Während Schwefelsäure auch bei industriellen Aufschlussverfahren eingesetzt wird, finden organische Säuren in wenigen Laborstudien zur Hydrolyse von Lignocellulosen Verwendung (vgl. Kapitel 2.1.2.4). Ameisensäure ist insbesondere deshalb ein untersuchungswerter Katalysator, da diese beim Aufschluss von Lignocellulosen (1) als Hydrolyseprodukt von formylierten Seitenketten der Hemicellulosen, (2) als Fragmentierungsprodukt von Zuckern, sowie (3) als Nebenprodukt der Rehydratisierung von HMF zu Lävulinsäure entsteht (siehe Kapitel 4.1.2). Im Sinne einer integrierten Lignocellulosen-Bioraffinerie könnte somit das Nebenprodukt Ameisensäure abgetrennt und als

Katalysator beim Aufschluss verwendet werden. Außerdem kann die anorganische Salzfracht in der Produktflüssigkeit vermieden werden, wenn eine organische Säure als Aufschlusschemikalie genutzt wird.

Tabelle 4: Versuchsübersicht zum Aufschluss von Lignocellulosen-Hackschnitzeln

Holzart	Reaktor-temperatur [°C]	Art der Säure	pH-Wert ⁶	Konzentration der Säure [mol/l]	Anteil der Säure [Ma.-%]	Volumenstrom Feed [ml/min]
Fichte	180	H ₂ SO ₄	1	0,05	0,49	15
Fichte	200	H ₂ SO ₄	1	0,05	0,49	15
Fichte	220	H ₂ SO ₄	1	0,05	0,49	15
Buche	180	H ₂ SO ₄	1	0,05	0,49	15
Buche	200	H ₂ SO ₄	1	0,05	0,49	15
Buche	220	H ₂ SO ₄	1	0,05	0,49	15
Buche	180	HCOOH	1,7	2,00	9,20	15
Buche	180	HCOOH	1,7	2,00	9,20	10
Buche	200	HCOOH	1,7	2,00	9,20	10
Buche	220	keine	7	-	-	15

2.2.3 Vorbehandlung mittels Steam-Explosion

Die Steam-Explosion wird in einer Laboranlage durchgeführt, welche in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Pro Versuch werden etwa 100 g analysenfeuchte Buchenholz-Hackschnitzel in einen batch-Reaktor mit einem Volumen von etwa 1 L eingefüllt. Während des Versuchs wälzt ein Rührer mit einer Drehzahl von 8 min⁻¹ die Biomasse im Reaktor um. Eine auf 300 °C eingestellte Heizmanschette erwärmt den Reaktor von außen. Demineralisiertes Wasser wird mit einem Massenstrom von maximal 5 g/min in den Wärmeübertrager WÜ-1 gepumpt, welcher elektrisch auf 500 °C geheizt wird. Im Wärmeübertrager wird Dampf generiert, welcher direkt in den Reaktorinnenraum eingeleitet wird, um die Biomasse auf eine Temperatur von 180 - 230 °C aufzuheizen. Diese Temperatur wird durch zwei Thermoelemente überwacht, von welchen eines am Reaktorboden und eines am Reaktordeckel angebracht ist. Die gemittelte Temperatur aus beiden Messstellen wird für die Berechnung des Severity-Parameters *S* herangezogen. Nachdem die Biomasse bis zur festgelegten Temperatur aufgeheizt wurde, erfolgt durch Öffnen eines Auslassventils eine schlagartige Entladung des Reaktors, wodurch die Biomasse in einen 240 L fassenden Auffangtank T-2 gelangt. Dabei treten Scherkräfte auf, welche zu einer weiteren Zerkleinerung der Biomasse führen. Das Verfahren der Steam-Explosion kombiniert somit thermochemische als auch physikalische Effekte zur Vorbehandlung von Biomasse. Das Verfahrensfliessbild der Anlage ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

⁶ pH-Wert bei 20 °C; $pH_{\text{Schwefelsäure}} = -\log 2 \cdot c$; $pH_{\text{Ameisensäure}} = 0,5(pK_S - \log c)$

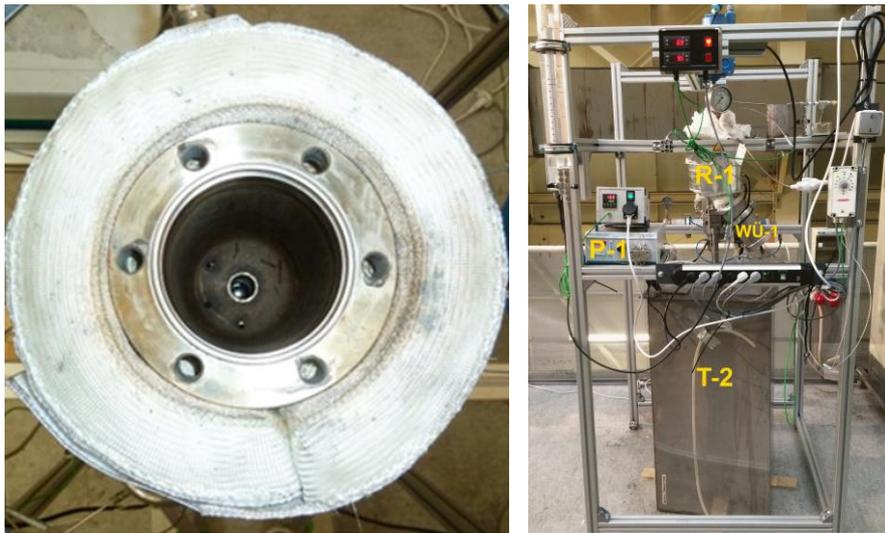


Abbildung 2.6: Photographien vom geöffneten Reaktor R-1 (links) und komplette Anlage zur Steam-Explosion (rechts): Reaktor in Heizmanschette R-1, HPLC-Pumpe P-1, Wärmeüberträger WÜ-1, Auffangtank T-2

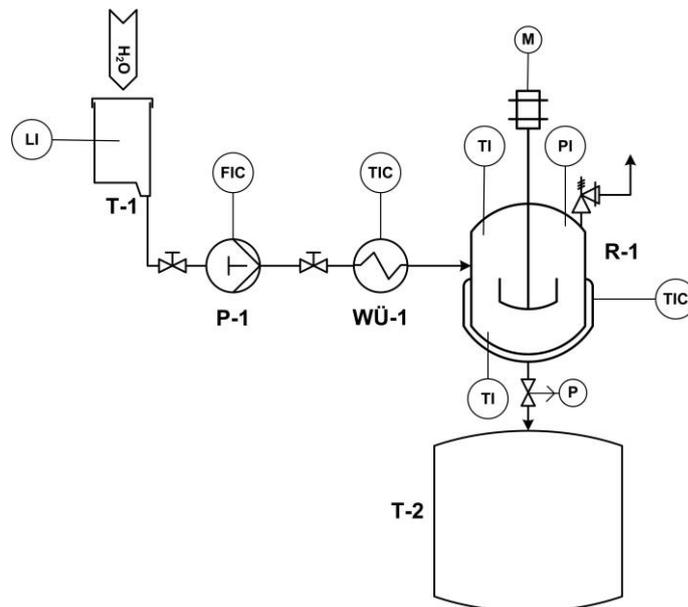


Abbildung 2.7: Verfahrensfließbild der Laboranlage zur Steam-Explosion von Lignocellulosen

Nach Versuchsende wird die behandelte Biomasse möglichst quantitativ aus der Anlage entfernt und anschließend bei 105 °C für 16 h zur Bestimmung der Trockenmasse getrocknet. Im Nachhinein zeigte sich, dass sich die Trocknung nachteilig auf die nachfolgenden Analysen auswirkt, insbesondere die Bestimmung der gebildeten organischen Säuren. Zur Analyse des erhaltenen Feststoffs wird dieser einer zweistündigen Soxhlet-Extraktion mit Wasser unterzogen. Dadurch werden eine wasserlösliche und eine wasserunlösliche Fraktion gewonnen, die näher auf ihre Zusammensetzung untersucht werden (siehe Kapitel 2.2.4).

Um Reaktionszeit und Reaktionstemperatur bei der Steam-Explosion in einem einzelnen Parameter zusammenzufassen, wird der Severity-Parameter S genutzt. Dieser wird als Zeitintegral nach

Gleichung (2.2) berechnet, um den nicht-isothermen Bedingungen bei der Biomasse-Aufheizung Rechnung zu tragen. Die Reaktionszeit startet mit dem Einleiten von Wasserdampf in den Reaktor und endet mit dem schlagartigen Druckabbau. Der Temperaturverlauf im Reaktor ist für die jeweiligen Experimente in Abbildung 2.8 aufgetragen. In Tabelle 5 findet sich eine Übersicht über die Versuche.

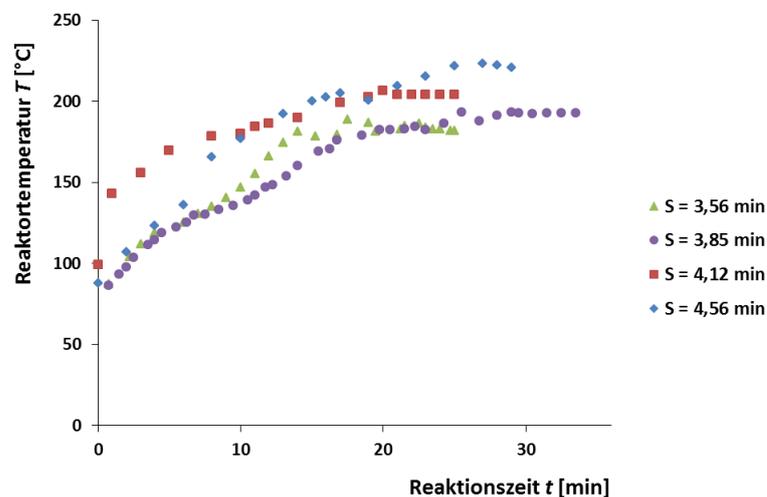


Abbildung 2.8: Verlauf der mittleren Reaktortemperatur über die Reaktionszeit bei der Steam-Explosion für die Experimente aus Tabelle 5

Tabelle 5: Versuchsübersicht zur Vorbehandlung von Buchen-Hackschnitzeln mittels Steam-Explosion

Severity-Parameter S [min]	Trockenmasse Hackschnitzel [g]	Dampfzugabe [g]	maximale Reaktortemperatur T [°C]	maximaler Reaktordruck [bar]	Reaktionszeit t [min]
3,56	91,6	50	186	11	25
3,85	81,8	80	193	13	33,5
4,12	83,4	100	206	19	25
4,56	93,8	110	223	26	29

2.2.4 Analytische Methoden zur Charakterisierung der Produkte

Nach dem Aufschluss von Lignocellulosen bleibt ein Feststoff im Reaktor zurück und es werden Flüssigproben gewonnen. Diese beiden Produktphasen werden mit nachfolgenden Methoden analysiert. Außerdem werden beim Aufschluss mit verdünnten Säuren stichprobenartig Gasproben aus Behälter T-3 entnommen (siehe Abbildung 2.3) und mittels GC-FID/WLD auf Permanentgase analysiert. Jedoch werden keinerlei Gase nachgewiesen, die aus dem Aufschluss von Lignocellulosen resultieren.

2.2.4.1 Analyse von Flüssigkeiten

Da es sich bei den Flüssigkeiten aus dem Aufschluss, den Hydrolysaten, um komplexe Stoffgemische handelt, werden chromatographische Methoden genutzt, um die Substanzen aufzutrennen. Vor der Analyse werden die Flüssigproben mit $0,45\mu\text{m}$ GHP Spritzenvorsatzfiltern der Firma Pall filtriert. Zur Analytik von

Monosacchariden wird zu Beginn der Arbeit eine zeitintensive Methode via GC genutzt. Diese wird nach erfolgreicher Methodenentwicklung durch eine HPLC-Analytik abgelöst.

Zucker via GC

Bei der Gaschromatographie werden Analyten verdampft und in einer Trennsäule aufgetrennt. Da Zucker nicht verdampfbar sind, müssen sie vor der Analyse in stabile, verdampfbare Derivate überführt werden. Die Derivatisierung basiert auf einer Methode von Sawardeker et al. [127] und ist im Anhang genauer beschrieben. Im ersten Schritt erfolgt die Reduktion der Zucker zu ihrem entsprechenden Alditol-Derivat. Der zweite Schritt bildet die Acetylierung der OH-Gruppen. Nach Extraktion in ein organisches Lösungsmittel können die Analyten in einen Gaschromatographen GC 5890A der Firma HP eingespritzt werden. Die Auftrennung in der Säule erfolgt isotherm bei 240 °C und es kommt ein Flammenionisationsdetektor zum Einsatz. Die Trennsäule RTX2330 der Firma Restek ist 30 m lang, 25 µm im Durchmesser und hat eine Schichtdicke von 0,2 µm. Es werden die Zucker Rhamnose, Arabinose, Xylose, Mannose, Galactose und Glucose kalibriert. Fructose kann via Derivatisierung nicht quantifiziert werden.

Zucker via HPLC

Für die Quantifizierung von Monosacchariden via HPLC wird ein Eluent mit 0,1 mol/l NaOH und 0,01 mol/l Natriumacetat bei einem Fluss von 0,5 ml/min genutzt. Die Auftrennung in der Säule erfolgt bei 35 °C. Die Trennsäule Metrosep Carb 2 von Metrohm ist aus einem Polystyren-Divinylbenzen-Copolymer mit quartären Ammoniumverbindungen aufgebaut. Zur Detektion kommt ein amperometrischer Detektor mit Gold-Arbeits Elektrode im gepulsten Messmodus zum Einsatz. Mit dem amperometrischen Detektor ist eine selektivere Detektion als mit einem RI-Detektor möglich, weil nur elektrochemisch aktive Substanzen ein Messsignal liefern. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des amperometrischen Detektors sind Verdünnungen von typischerweise 1:100 nötig, was den Einfluss von Verdünnungsfehlern vergrößert [156]. Es werden Glucose, Fructose, Mannose, Arabinose und Xylose quantifiziert.

Es ist generell keine HPLC-Säule erhältlich, die alle Zucker (d.h. verschiedene Monomere sowie Oligomere) auftrennen kann [128]. Für die Analyse von Oligosacchariden via HPLC wird demineralisiertes Wasser als Eluent bei einem Fluss von 0,3 ml/min eingesetzt. Die Auftrennung in der Säule erfolgt bei 85 °C und es wird ein RI-Detektor verwendet. Die Trennsäule Rezex RNO-Oligosaccharide von Phenomenex ist eine Natrium-Ionenaustausch-Säule mit quervernetzten Harzen.

Furfurale

Die Quantifizierung der Furfurale erfolgt mittels HPLC. Als Eluent wird Wasser und Acetonitril im Volumenverhältnis von 9:1 bei einem Fluss von 1,4 ml/min genutzt. Die Auftrennung erfolgt bei 20 °C in der Trennsäule LiChrospher 100RP-18 von Merck, welche eine C₁₈-Säule für die Umkehrphasen-HPLC ist. Zur Detektion der UV-aktiven Furfurale kommt ein UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 290 nm zum Einsatz. Es werden HMF, Furfural und 5-Methylfurfural quantifiziert.

Organische Säuren, Aldehyde und Alkohole

Einige kurzkettige organische Säuren, Aldehyde und Alkohole werden mittels HPLC quantifiziert. Als Eluent wird eine 0,004 mol/l Schwefelsäurelösung bei einem Fluss von 0,65 ml/min genutzt. Die Auftrennung in der Säule erfolgt entweder bei 60 °C (für Lävulinsäure) oder bei 25 °C (für alle übrigen Komponenten). Die Trennsäule Aminex HPX-87H von Biorad ist eine Wasserstoff-Ionenaustausch-Säule mit quervernetzten Harzen. Die Detektion erfolgt mit zwei in Reihe geschalteten Detektoren (RI-Detektor und Diodenarray-Detektor).

Funktionelle Gruppen via NMR

Aus einem NMR-Spektrum kann anhand der chemischen Verschiebung auf die chemische Umgebung eines Atoms geschlossen werden. Die Messungen werden an dem 250-MHz-Gerät Avance 250 von Varian durchgeführt. Vor der Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums muss aus dem Hydrolysat das Wasser entfernt werden. Dazu werden zwei verschiedene Probenvorbereitungen erprobt. Die erste Methode besteht im kompletten Verdampfen des Wassers im Rotationsverdampfer und Lösen des Rückstands in D_2O . Als zweite Methode wird eine Extraktion des Hydrolyсата mit Chloroform mit nachfolgendem Verdampfen des Chloroforms im Rotationsverdampfer und Lösen des Rückstands in deuteriertem Chloroform durchgeführt. Die ^1H -Spektren derselben Probe sind für beide Vorbehandlungsmethoden in Abbildung 6.1 im Anhang gegenübergestellt. Die Probenvorbereitung hat einen drastischen Einfluss auf die erhaltenen Spektren. Beispielsweise sind nur bei der Probenvorbereitung via Extraktion Banden im Bereich der Aldehyde und (hetero-)Aromaten sichtbar. Diese Banden können beispielsweise von Furfuralen stammen.

Kohlenstoffkonzentration

Die Kohlenstoffkonzentration der Flüssigproben wird mit dem Messgerät Dimatoc 2000 von Dimatec Analysetechnik bestimmt. Die Probe wird bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ katalytisch oxidiert, wobei der gesamte Kohlenstoff in CO_2 umgewandelt wird, welches mit einem Infrarot-Detektor gemessen wird. Durch Zugabe von Phosphorsäure zur Probe bei $160\text{ }^\circ\text{C}$ wird nur der anorganische Kohlenstoff zu CO_2 gewandelt, welcher ebenfalls per Infrarot-Detektor vermessen wird. Der organische Kohlenstoff (TOC) kann durch Differenzbildung aus Gesamtkohlenstoff und anorganischem Kohlenstoff berechnet werden.

2.2.4.2 Analyse von Feststoffen

Die Analyse der Feststoffe wird mittels thermischer, bildgebender und spektroskopischer Messverfahren durchgeführt. Bevor die unbehandelten Lignocellulosen sowie die Feststoffrückstände aus dem Aufschluss analysiert werden können, werden diese bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ für 16 h getrocknet.

Thermogravimetrie

Mit der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die erste Ableitung liefert die differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve). Bei der DTG-Kurve kennzeichnen Extrempunkte den maximalen Reaktionsumsatz. Die TGA wird an einer Thermowaage (TGA851 von Mettler-Toledo) mit einer Heizrate von 10 K/min bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es werden $3 - 15\text{ mg}$ der getrockneten und gemahlenden Probe eingewogen.

Rasterelektronenmikroskopie

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) können Aushöhlungen, Zersetzungen und Umverteilungen an der Feststoffoberfläche sichtbar gemacht werden [128]. Die Aufnahme der REM-Bilder wird an einem Zeiss (LEO) DSM 982 GEMINI mit Feldemissionskathode (Schottky-Emitter) durchgeführt. Für die Topographie- und Materialkontrastbilder kommen Sekundärelektronen-Detektoren (Everhart-Thornley, Inlens) sowie ein 4-Quadranten-Rückstreuelektronen-Detektor zum Einsatz. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wird die Elementzusammensetzung an der Oberfläche der Probe (mit Ausnahme von Wasserstoff) bestimmt. Hierzu fand ein INCA PentaFET-x3 mit Si(Li)-Detektor der Firma Oxford Instruments Verwendung. Die Proben werden vor der REM getrocknet und zur Sicherstellung ausreichender Leitfähigkeit mit Platin und Palladium besputtert.

IR-Spektroskopie

Mittels der IR-Spektroskopie kann auf funktionelle Gruppen in der Feststoffstruktur geschlossen werden, da bestimmte Molekülbindungen bei charakteristischen Wellenzahlen IR-Strahlung absorbieren. Die Spektren werden mit einem FT-IR-Spektrometer Varian 660-IR in Transmission für Wellenzahlen von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Zur IR-Spektroskopie der getrockneten und gemahlten Proben werden KBr-Presslinge hergestellt. Da keine genaue Einwaage der Probe und des KBr-Pulvers durchgeführt wird, werden nur qualitative Spektren aufgenommen, welche im Nachgang normiert werden.

2.3 Ergebnisse zum Aufschluss

Zunächst wird auf die Produktflüssigkeiten aus dem Aufschluss mit verdünnten Säuren eingegangen, welche Hydrolysate genannt werden. Dann folgt die Darstellung der Feststoffanalysen und abschließend wird die Kombination von Steam-Explosion mit der Säurehydrolyse vorgestellt.

2.3.1 Produktflüssigkeiten aus dem Aufschluss

Bei der Analyse der Hydrolysate liegt der Schwerpunkt auf der Quantifizierung der gelösten Zuckermomere und Furfurale, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf deren Bildung zu untersuchen. Es wird aber auch die Entstehung von Zersetzungs- und Folgeprodukten, wie kurzkettigen organischen Säuren, untersucht. Da die Messdaten aus Intervallproben gewonnen werden, sind in den folgenden Unterkapiteln die Konzentrations-Mittelwerte der jeweiligen Fraktionen dargestellt. Der Zeitpunkt $t = 0 \text{ min}$ entspricht dem Umschalten von demineralisiertem Wasser auf Säurekatalysator im Feedstrom (vgl. Kapitel 2.2.2). Zuerst werden die Ergebnisse zum katalysierten Aufschluss von Fichtenholz dargestellt. Dann wird der Aufschluss von Buchenholz mit Schwefelsäure, Ameisensäure sowie ohne Katalysator beschrieben.

Neben den nachfolgend dargestellten Bildungsverläufen der Hauptkomponenten werden mit der HPLC-Analytik auch weitere Peaks für organische Säuren, Aldehyde und Alkohole detektiert. Aufgrund der geringen Peakgröße und unvollständiger Peakauftrennung ist eine genaue Zuordnung Mithilfe von externen Standards sowie Standardaddition jedoch problematisch. Vermutlich sind in den Hydrolysaten auch Glycolsäure⁷, Formaldehyd⁸ und Milchsäure⁹ enthalten.

2.3.1.1 Schwefelsäure-katalysierter Aufschluss von Fichtenholz

Beim Aufschluss von Fichtenholz-Hackschnitzeln wird alleinig die Reaktionstemperatur im Festbettreaktor variiert und beträgt 180 °C , 200 °C oder 220 °C (siehe Abbildung 2.9). Die Konzentration der Schwefelsäure sowie deren Volumenfluss durch das Festbett werden konstant gehalten. Die

⁷ Glycolsäure könnte in den Hydrolysaten aus dem Schwefelsäure-katalysierten Aufschluss von Fichten- sowie Buchenholz enthalten sein. Die Konzentration von Glycolsäure ist umso höher, je größer die Konzentration an Zuckern (sowohl Pentosen als auch Hexosen) ist (maximale Glycolsäure-Intervallkonzentration bei 220 °C von 250 mg/l für Fichte sowie 610 mg/l für Buche). Es kann vermutet werden, dass Glycolsäure ein Fragmentierungsprodukt von Zuckern sein könnte.

⁸ Formaldehyd könnte in den Hydrolysaten aus dem Schwefelsäure-katalysierten Aufschluss von Fichten- sowie Buchenholz enthalten sein. Bei der Aufschlusstemperatur von 200 °C ist die Konzentration an Formaldehyd am größten (maximale Intervallkonzentration von 80 mg/l für Fichte sowie 50 mg/l für Buche).

⁹ Milchsäure könnte in den Hydrolysaten aus dem schwefelsäure-katalysierten Aufschluss von Fichtenholz enthalten sein. Mit höheren Aufschlusstemperaturen steigt die Konzentration an Milchsäure (maximale Intervallkonzentration von 230 mg/l bei 220 °C).

Produktflüssigkeiten werden mittels HPLC auf enthaltene Zucker, Furfurale und organische Säuren untersucht (siehe Kapitel 2.2.4.1).

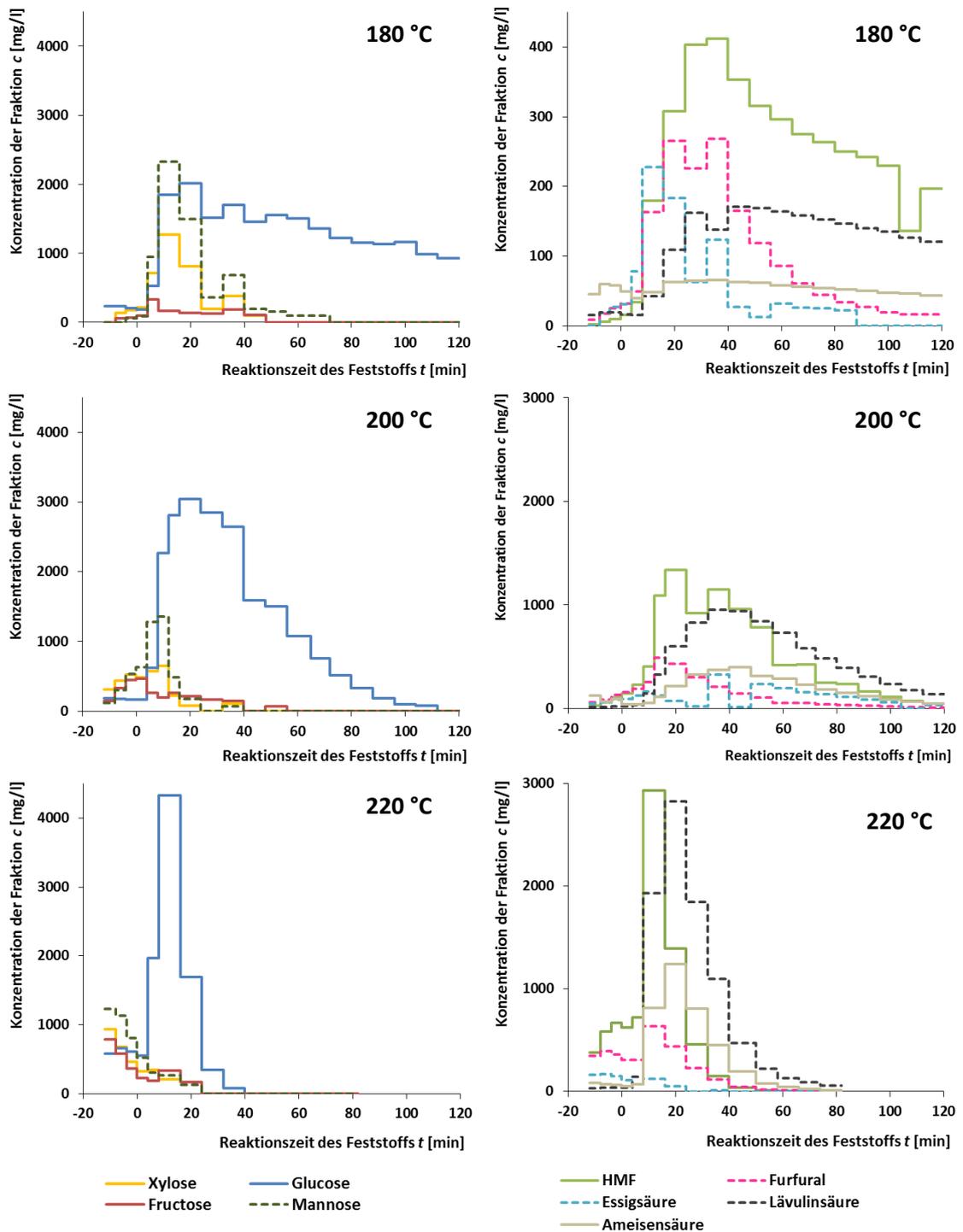


Abbildung 2.9: Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale und organische Säuren (rechts) bei der Hydrolyse von 14,55 g Fichtenholz mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei 15 ml/min Volumenstrom, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse

Bei 180 °C entsteht nach Zugabe des Säurekatalysators deutlich mehr Glucose als unter hydrothermalen Bedingungen beim Aufheizen auf Reaktionstemperatur (siehe Abbildung 2.9). Die Glucosekonzentration fällt bei längeren Reaktionszeiten des Feststoffs nur langsam ab. Zwischen 4 und 40 min wird vermehrt Xylose und Mannose gebildet, welche aber bei längeren Reaktionszeiten des Feststoffs stark abnehmen. Fructose wird in geringen Konzentrationen gemessen. Bei Beginn der Säurehydrolyse tritt auch ein sprunghafter Anstieg der Konzentrationen an HMF und Furfural auf. Die Konzentration an Furfural nimmt bei längerer Reaktionszeit schneller ab als die von HMF. Der HMF-Messwert der Intervallprobe zwischen 104 und 112 min ist als Ausreißer einzustufen. In den ersten 40 min der Säurehydrolyse wird auch vermehrt Essigsäure gebildet. Ameisensäure entsteht über den kompletten Probennahmezeitraum in der gleichen Größenordnung. Der sprunghafte Anstieg der Lävulinsäurekonzentration findet bei 180 °C später statt als der HMF-Anstieg.

Auch bei 200 °C entsteht nach Zugabe des Säurekatalysators deutlich mehr Glucose als beim Aufheizen unter hydrothermalen Bedingungen (siehe Abbildung 2.9). Jedoch fällt die Glucosekonzentration bei längeren Reaktionszeiten deutlich schneller ab als bei 180 °C. Xylose, Mannose und Fructose werden auch schon vor Zugabe der Schwefelsäure gebildet. Die Konzentrationen an HMF und Furfural steigen nach dem Umschalten auf Schwefelsäure an. Verglichen mit 180 °C wird bei 200 °C jedoch eine höhere Konzentration der Furfurale gemessen. Auch die Bildung von organischen Säuren ist bei einer Hydrolysetemperatur von 200 °C deutlich höher. Im Unterschied zu 180 °C durchläuft die Konzentration an Ameisensäure ein Maximum bei etwa 40 min Reaktionszeit des Feststoffs.

Bei einer Temperatur von 220 °C durchläuft die Glucosekonzentration nach Umschalten auf Schwefelsäure ein Maximum und fällt ab einer Reaktionszeit über 40 min unter die Bestimmungsgrenze ab. Die Konzentrationen an Xylose, Mannose und Fructose sind bereits während des hydrothermalen Aufheizens auf 220 °C rückläufig. Gleiches gilt für Essigsäure. Die Konzentrationen an HMF sowie Lävulin- und Ameisensäure durchlaufen ausgeprägte Maxima, welche zwischen 8 und 24 min Reaktionszeit des Feststoffs liegen (siehe Abbildung 2.9).

2.3.1.2 Schwefelsäure-katalysierter Aufschluss von Buchenholz

Beim Aufschluss von Buchenholz-Hackschnitzeln wird die Reaktionstemperatur im Festbettreaktor variiert. Die Konzentration der Schwefelsäure sowie deren Volumenfluss durch das Festbett werden konstant gehalten. Die Produktflüssigkeiten werden mittels GC auf enthaltene Zucker untersucht, womit Fructose nicht bestimmt werden kann (siehe Kapitel 2.2.4.1). Furfurale und organische Säuren werden via HPLC vermessen.

Bei 180 °C entsteht erst Glucose nach Zugabe des Säurekatalysators (siehe Abbildung 2.10). Die Glucosekonzentration fällt in der beprobten Messzeit bis 42 min nicht ab. Die Bildung von Xylose durchläuft ein Maximum nach Beginn der Säurehydrolyse. Essigsäure wird bereits unter hydrothermalen Bedingungen beim Aufheizen gebildet. Nach Zugabe des Katalysators steigt die Essigsäurekonzentration kurzzeitig an. Die Furfural-Bildung durchläuft bei etwa 20 min Reaktionszeit des Feststoffs ein Maximum. Die HMF-Konzentration steigt nach Beginn der Säurehydrolyse allmählich an.

Auch bei 200 °C setzt die Glucose-Bildung erst mit Zugabe des Katalysators ein (siehe Abbildung 2.10). Jedoch fällt die Glucosekonzentration bei Reaktionszeiten über 20 min stetig ab. Mannose wird vor allem dann freigesetzt, wenn auch die Glucosekonzentration hoch ist. Die Bildung von Xylose setzt bei 200 °C bereits unter hydrothermalen Bedingungen ein. Gleiches gilt für Essigsäure. Während Ameisensäure unter hydrothermalen Bedingungen auch schon in geringeren Konzentrationen gebildet wird, wird Lävulinsäure erst nach 16 min Reaktionszeit mit Säurekatalysator gemessen. Die Maxima der Ameisensäure- und Lävulinsäurekonzentration liegen beide im Bereich von 26 bis 32 min Reaktionszeit des Feststoffs. Bei den

Furfuralen liegt das Maximum der Furfuralkonzentration zeitlich vor dem des HMFs. Bei dem HMF-Messwert der Intervallprobe zwischen 32 und 38 min könnte es sich um einen Ausreißer handeln.

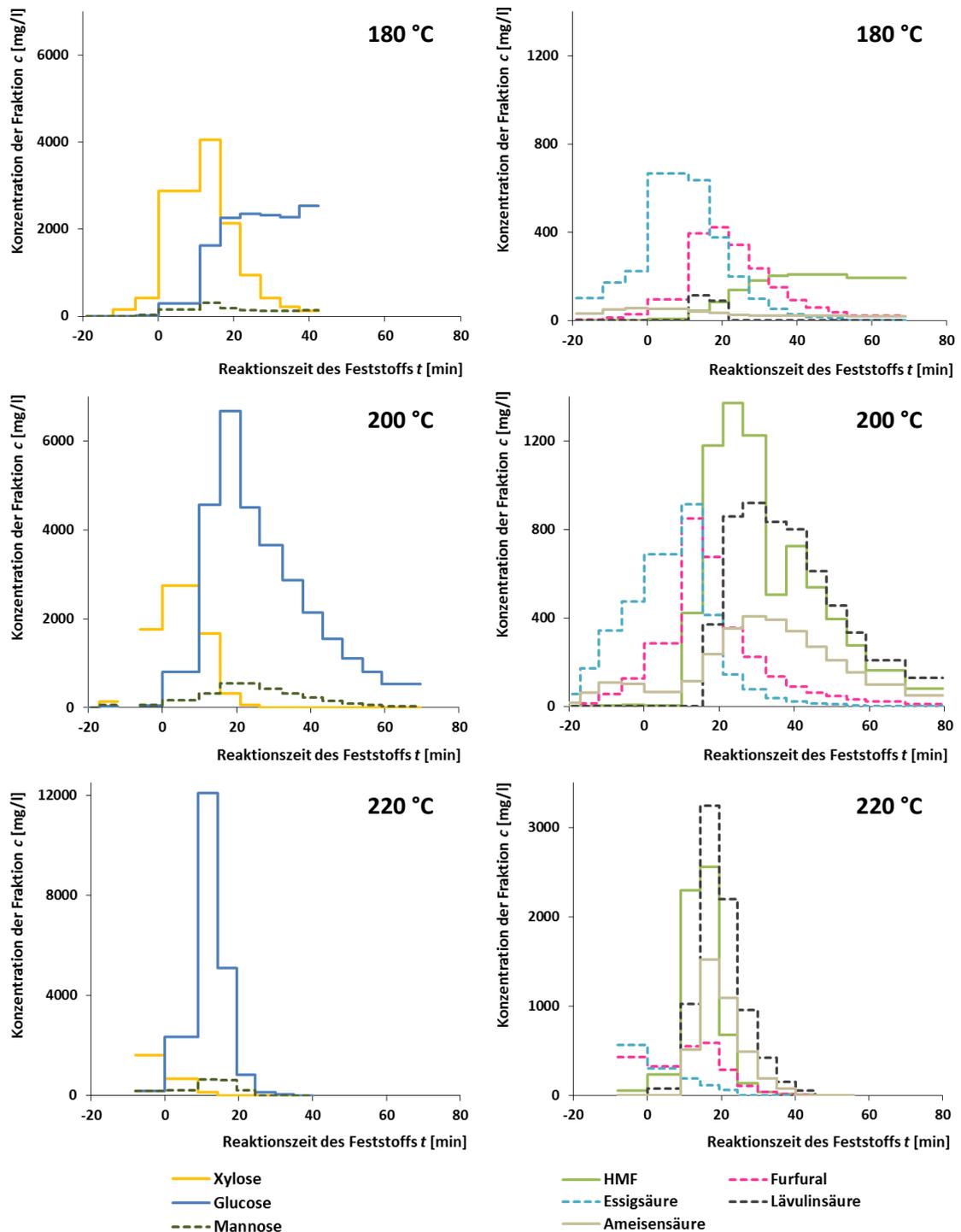


Abbildung 2.10: Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale und organische Säuren (rechts) bei der Hydrolyse von 13,80 g Buchenholz mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei 15 ml/min Volumenstrom, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse

Bei einer Temperatur von 220 °C durchläuft die Glucosekonzentration nach Umschalten auf Schwefelsäure ein ausgeprägtes Maximum. Bei einer Reaktionszeit des Feststoffs über 20 min wird kaum noch Glucose gebildet. Die Konzentration an Xylose ist bereits während des hydrothermalen Aufheizens auf 220 °C rückläufig. Gleiches gilt für Essigsäure. Die Konzentrationen an HMF sowie Lävulin- und Ameisensäure durchlaufen ausgeprägte Maxima, welche zwischen 14 und 20 min Reaktionszeit des Feststoffs liegen (siehe Abbildung 2.10).

Die Kohlenstoff-Zusammensetzung der Produktflüssigkeit nach dem säurekatalysierten Aufschluss ist in Abbildung 2.11 zu sehen. Bei der niedrigsten Aufschlusstemperatur von 180 °C können 21 % des Kohlenstoffs im Hydrolysat keiner spezifischen Substanz zugeordnet werden. Bei höheren Temperaturen steigt der Kohlenstoffanteil unbekannter Moleküle auf über 40 % an. Neben Furfuralen, Monosacchariden und organischen Säuren wird das Hydrolysat auch auf Zuckeroligomere untersucht, letztere können aber nicht nachgewiesen werden.

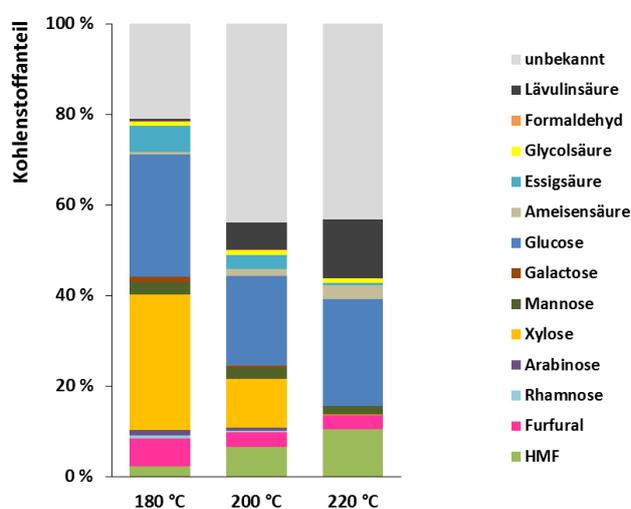


Abbildung 2.11: Kohlenstoffzusammensetzung der Produktflüssigkeit bei der Hydrolyse von Buchenholz mit 0,05 mol/l H₂SO₄ bei 15 ml/min Volumenstrom in Abhängigkeit der Aufschlusstemperatur, Zeitintervall von 0 bis 40 min

2.3.1.3 Ameisensäure-katalysierter Aufschluss von Buchenholz

Beim Aufschluss von Buchenholz-Hackschnitzeln mit Ameisensäure werden die Reaktionstemperatur und der Volumenfluss der Säure durch das Festbett variiert (siehe Abbildung 2.12). Die Konzentration der Ameisensäure wird konstant gehalten. Die Produktflüssigkeiten werden mittels GC auf enthaltene Zucker untersucht, wobei Fructose nicht bestimmt werden kann (siehe Kapitel 2.2.4.1). Die Analyse der Zucker in dieser Probenmatrix ist allerdings mit erheblichen Unsicherheiten verbunden¹⁰. Furfurale werden via HPLC vermessen. Eine Quantifizierung der gebildeten organischen Säuren kann nicht erfolgen, da durch den Katalysator Ameisensäure die HPLC-Säule überladen wird und somit eine Auswertung anderer organischer Säuren nicht möglich ist.

¹⁰ Bei der Zucker-Derivatisierung für die GC-Analytik wird als interner Standard Inositol eingesetzt (siehe Kapitel 2.2.4.1). Bei den Produktflüssigkeiten aus dem Aufschluss mit Ameisensäure werden schwankende Konzentrationen des Inositols erhalten. In den Intervallproben beim Aufheizen (ohne Ameisensäure) entspricht die gemessene Inositolkonzentration dem Sollwert. Beim Umschalten auf Säurekatalyse verringert sich die gemessene Inositolkonzentration.

Auch wenn in eine Zucker-Standardlösung Ameisensäure hinzugegeben wird, verringert sich die Konzentration des internen Standards bis zu 50 %. Es kann vermutet werden, dass sich die Formiat-Ionen der Ameisensäure störend auf die Derivatisierung auswirken. Die angegebenen Zuckerkonzentrationen des Kapitels 2.3.1.3 stellen Minimalkonzentrationen dar, die genauer überprüft werden sollten.

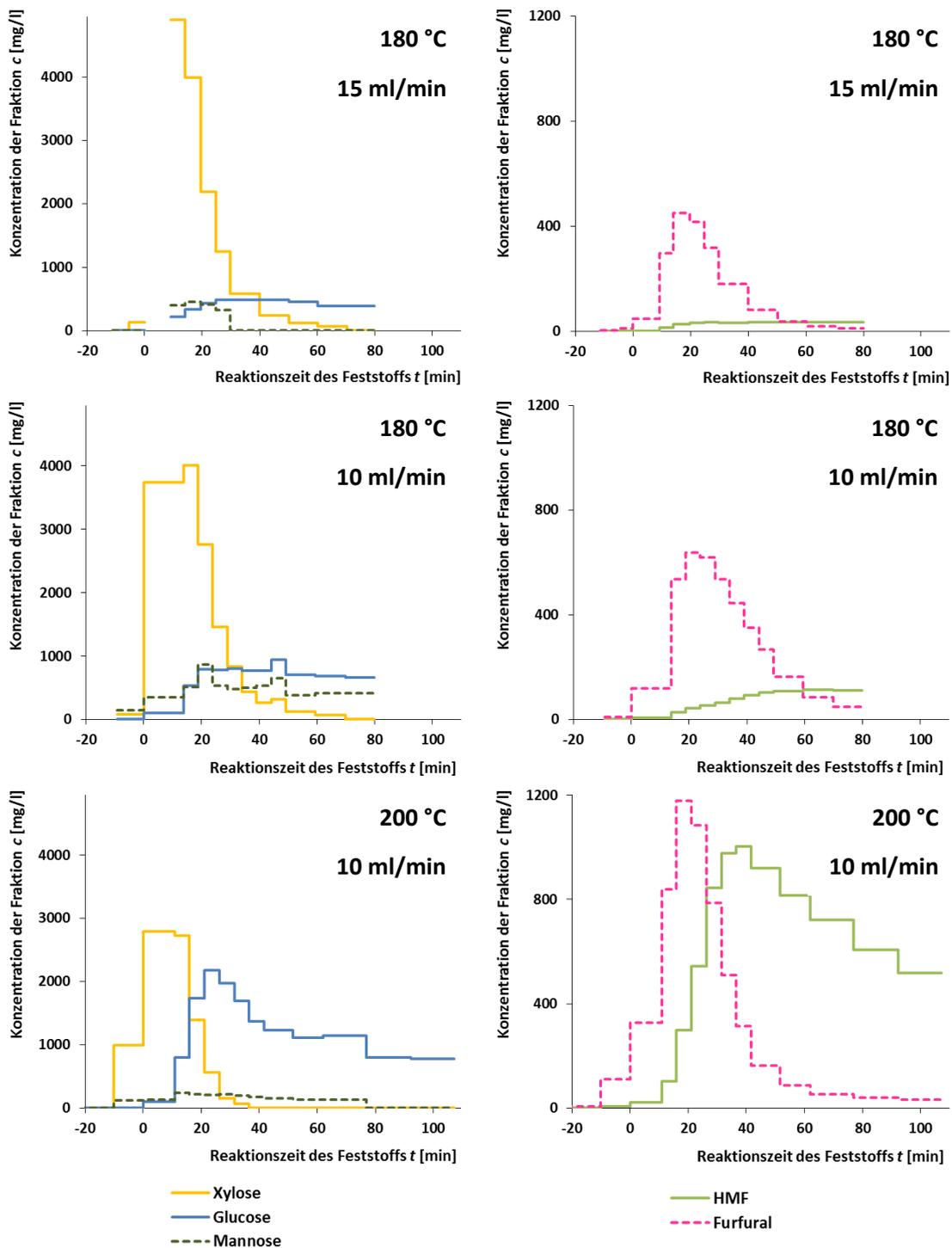


Abbildung 2.12: Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale (rechts) bei der Hydrolyse von 13,80 g Buchenholz mit 2 mol/l HCOOH bei verschiedenen Volumenströmen, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse

Der Aufschluss mit Ameisensäure bei 180 °C und einem Volumenfluss von 15 ml/min führt zu geringen Glucosekonzentrationen mit Maximalwerten um 500 mg/l (siehe Abbildung 2.12). Erst nach Zugabe des Säurekatalysators werden Xylose und Furfural in größerem Umfang freigesetzt und durchlaufen

ausgeprägte Bildungsmaxima. Von der Intervallprobe beim Start der Säurehydrolyse liegen keine Zuckermesswerte vor.

Wird der Volumenfluss des Lösungsmittels von 15 ml/min auf 10 ml/min erniedrigt, steigen die Konzentrationen der Hauptkomponenten aufgrund der geringeren Verdünnung mit frischem Lösungsmittel an (siehe Abbildung 2.12). Ansonsten bleiben die Konzentrationsprofile bei konstanter Temperatur weitgehend unverändert.

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 200 °C lässt sich die Glucosekonzentration auf Maximalwerte über 2000 mg/l steigern und fällt bei längerer Reaktionszeit des Feststoffs langsam ab. Die Bildung der Xylose setzt schon vor Zugabe des Katalysators ein. Die HMF-Konzentration steigt erst nach Säurezugabe an und nimmt nach einer Reaktionszeit des Feststoffs von 42 min wieder stetig ab (siehe Abbildung 2.12).

2.3.1.4 Hydrothormaler Aufschluss von Buchenholz

Beim hydrothermalen Aufschluss von Buchenholz-Hackschnitzeln wird mit 220 °C nur eine Temperatur im Festbettreaktor untersucht, da bei geringeren Temperaturen mit keiner nennenswerten Bildung von Glucose zu rechnen ist (vgl. Abbildung 2.10 bei $t < 0$ min). Die Produktflüssigkeiten werden mittels GC auf enthaltene Zucker untersucht, Furfurale werden via HPLC vermessen (siehe Kapitel 2.2.4.1).

Auch vor Erreichen der Reaktionstemperatur von 220 °C werden Xylose und Furfural freigesetzt, wobei deren Konzentrationsverlauf ein ausgeprägtes Maximum aufweist (siehe Abbildung 2.13). Glucose und HMF werden erst in nennenswerten Konzentrationen nach dem Aufheizen auf 220 °C freigesetzt. Sowohl Glucose- als auch HMF-Konzentrationen fallen mit längerer Reaktionszeit des Feststoffs nur langsam ab.

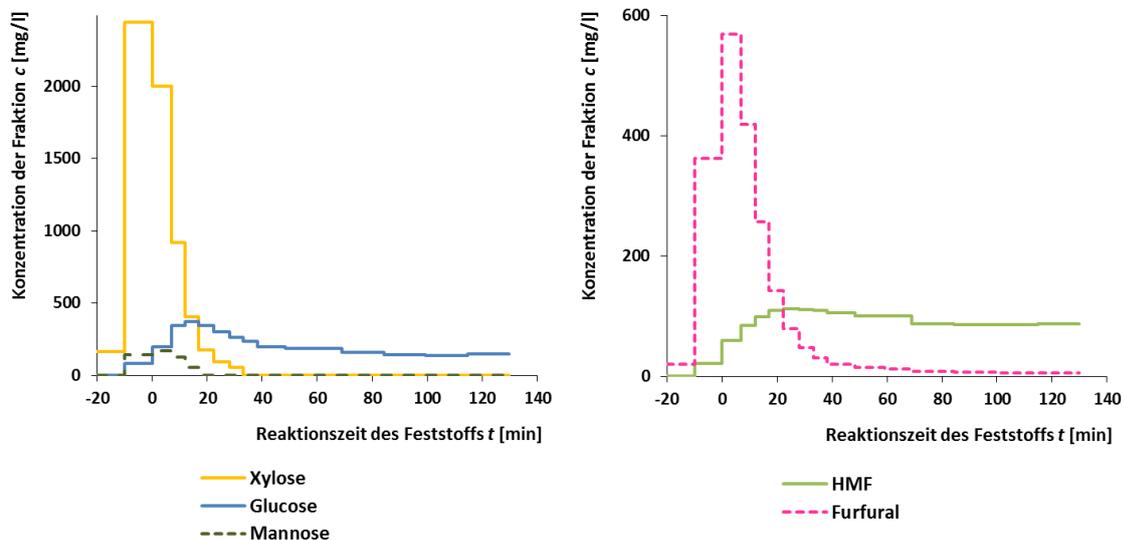


Abbildung 2.13: Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale (rechts) bei der hydrothermalen Hydrolyse von 13,80 g Buchenholz bei 220 °C und 15 ml/min Volumenstrom, $t = 0$ min markiert das Erreichen von 220 °C

2.3.2 Feststoffrückstände aus dem Aufschluss

Der Rückstand nach dem Aufschluss färbt sich mit steigender Reaktionstemperatur dunkler, wie in Abbildung 2.14 zu sehen ist. Außerdem kommt es zu einer Schrumpfung der Partikel und die Druckfestigkeit ist derartig erniedrigt, dass die aufgeschlossenen Hackschnitzel mit den Fingern leicht zerbrochen werden können. Die Veränderung des Feststoffs während dem Aufschluss wird mittels Thermogravimetrischer Analyse, Rasterelektronenmikroskopie und Infrarotspektroskopie untersucht.



Abbildung 2.14: Fotografien des unbehandelten Fichtenholzes und der Feststoffrückstände nach Hydrolyse mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen

2.3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Veränderungen in der Morphologie des Feststoffrückstands sind in Abbildung 2.16 dargestellt. Beim säurekatalysierten Aufschluss kommt es bei Temperaturen ab 200 °C zu einer verstärkten Zerstörung der Strukturen und es bleiben zerklüftete Fragmente zurück. Nach einer Hydrolyse mit Schwefelsäure bei 220 °C treten zusätzlich etwa 1 μm große, teilweise miteinander agglomerierte Strukturen an der Oberfläche auf (siehe Abbildung 2.16).

2.3.2.2 Thermogravimetrische Analyse

Zum Vergleich sind in Abbildung 2.15 die DTG-Kurven der Lignocellulosen-Hauptbestandteile dargestellt. Die Ableitung der Massenänderung nach der Temperatur ist dabei über der Temperatur aufgetragen. In dieser Darstellung zeigen Xylan bei 290 °C und Cellulose bei 340 °C ausgeprägte Peaks. Bei Lignin erfolgt eine langsamere Massenabnahme über einen großen Temperaturbereich.

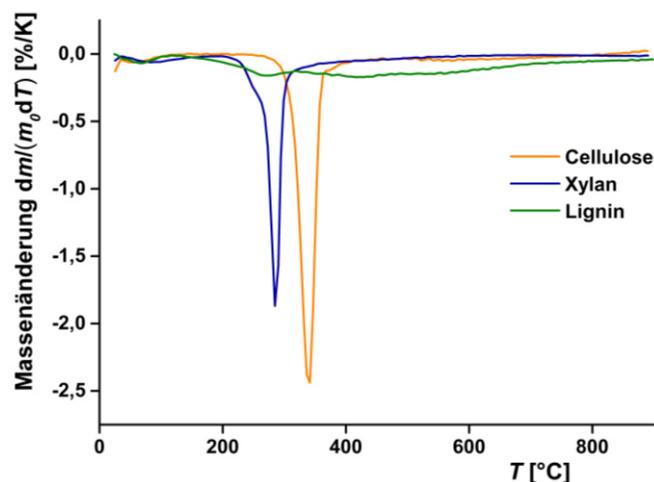


Abbildung 2.15: DTG-Kurven von Cellulose (mikrokristallin von Merck), Xylan (aus Haferspелzen von Fluka) und Lignin (Kraft-Lignin Protobind 1000 von ALM India) [129]

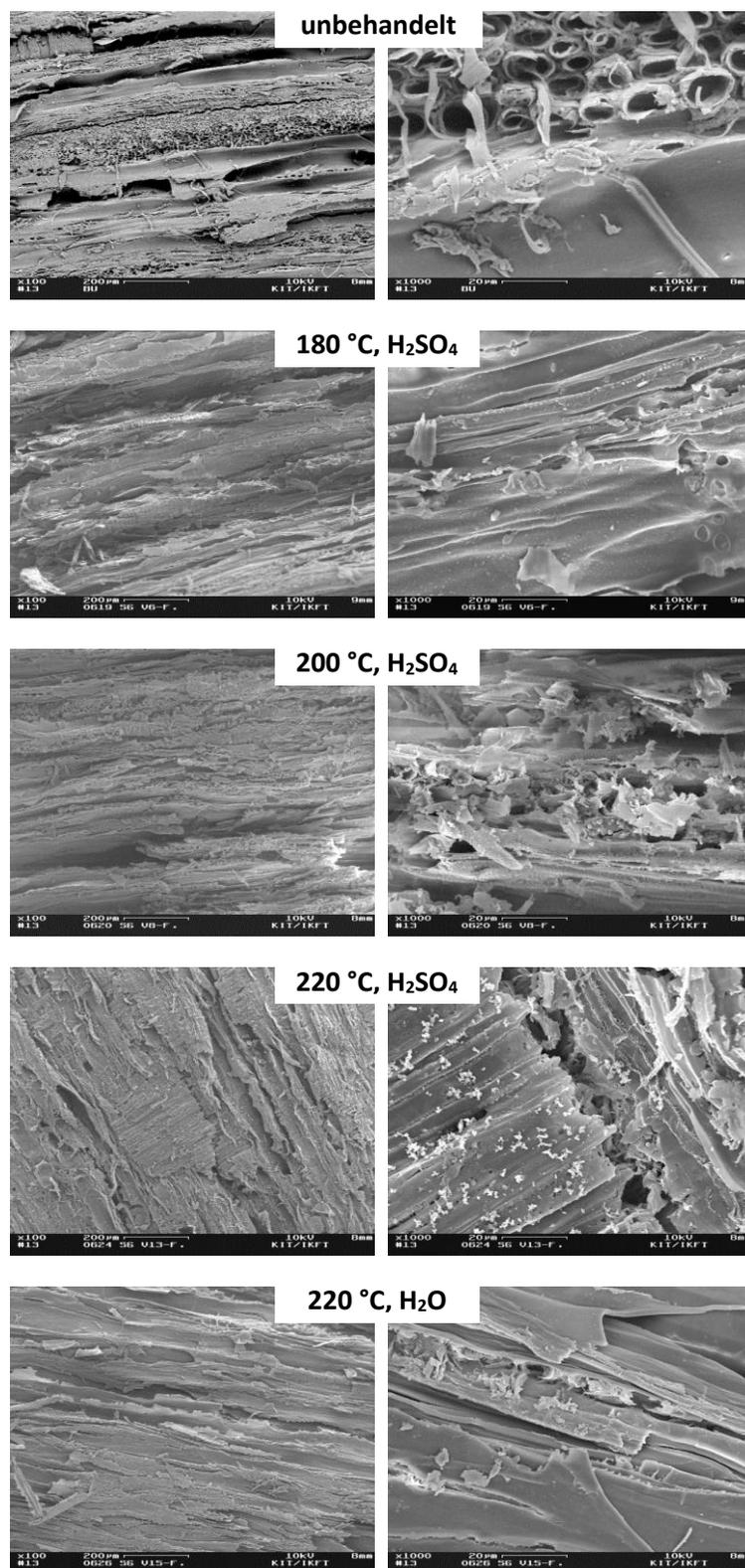


Abbildung 2.16: REM-Aufnahmen von unbehandeltem Buchenholz sowie den Feststoffrückständen nach dem Aufschluss mit 0,05 mol/l H₂SO₄ oder H₂O, Aufnahmen in 100-facher Vergrößerung (links) und in 1000-facher Vergrößerung (rechts)

Die Veränderung des Feststoffs nach dem Aufschluss mit Schwefelsäure ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Die DTG-Kurve des unbehandelten Buchenholzes zeigt einen kleinen Peak bei 80 °C, der auf Restfeuchte zurückzuführen ist. Es folgt ein großer Peak bei 360 °C mit einer vorgelagerten Peakschulter bei ca. 300 °C. Bei einer Hydrolysetemperatur von 180 °C verschwindet zunächst die Peakschulter bei 300 °C, wogegen der Peak bei 360 °C sich leicht nach vorn verschiebt. Ein stark verändertes Thermogramm ergibt sich bei einer um 20 K höheren Hydrolysetemperatur von 200 °C, da hier der Peak bei 360 °C verschwindet. Zusätzlich kann ein neuer Peak bei circa 415 °C beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 220 °C führt nur zu einer geringen Veränderung im Thermogramm.

Die Thermogramme der Feststoffe nach dem Schwefelsäure-Aufschluss bzw. dem hydrothermalen Aufschluss bei jeweils 220 °C sind rechts in Abbildung 2.17 zu sehen. Beim hydrothermalen Aufschluss verschwindet nur die Peakschulter bei 300 °C und der Peak bei 360 °C verschiebt sich leicht nach vorn. Beim Aufschluss mit Schwefelsäure ist der ursprüngliche Peak des Buchenholzes komplett verschwunden und der neue Peak bei circa 415 °C dominiert das Thermogramm.

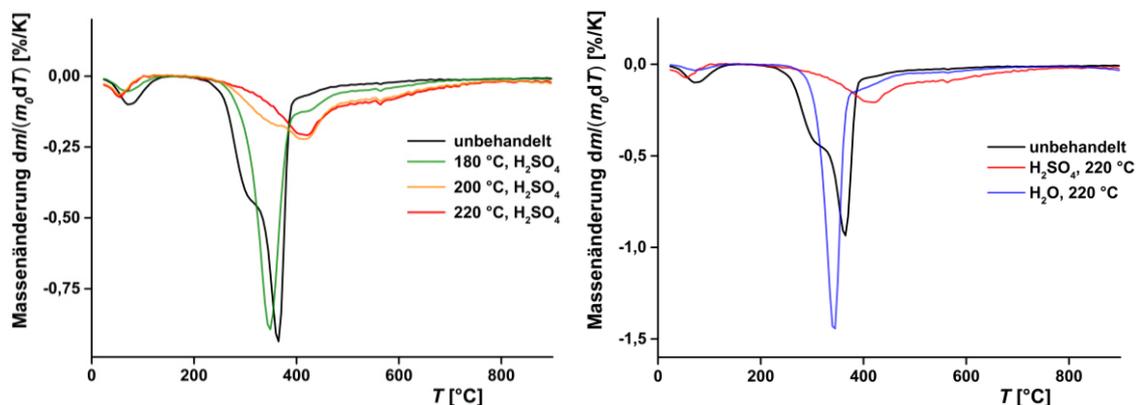


Abbildung 2.17: DTG-Kurven von unbehandeltem Buchenholz und den Feststoffrückständen nach Hydrolyse mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei unterschiedlichen Temperaturen (links), sowie DTG-Kurven von unbehandeltem Buchenholz und den Feststoffrückständen nach Hydrolyse mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bzw. H_2O bei 15 ml/min und 220 °C (rechts)

2.3.2.3 IR-Spektroskopie

Es werden IR-Spektren von Buchenholz und den Feststoffrückständen aus dem Schwefelsäure-Aufschluss sowie dem hydrothermalen Aufschluss aufgenommen (siehe Anhang Abbildung 6.2). Die IR-Spektren der Feststoffrückstände unterscheiden sich im Absorptionsbereich von 1800 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} deutlich von dem Spektrum der Ausgangsbiomasse (siehe Abbildung 2.18). Auch unter den Feststoffrückständen gibt es in Abhängigkeit von den Aufschlussbedingungen Unterschiede in der IR-Absorption. Nur die IR-Spektren der Feststoffrückstände nach hydrothermaletem Aufschluss bei 220 °C sowie nach Aufschluss mit Schwefelsäure bei 180 °C sind fast identisch.

In allen Feststoffrückständen verschwinden die Banden des Buchenholzes bei 1740 und 1245 cm^{-1} (siehe Abbildung 2.18). Nach dem Aufschluss mit Schwefelsäure unter höheren Temperaturen werden die Banden bei 1370 , 1160 und 1035 cm^{-1} geringer. Völlig neue Banden treten nach dem Aufschluss bei 1710 und 1210 cm^{-1} auf. Die Maxima der einzelnen Banden sind in Tabelle 6 gelistet und werden Schwingungsarten zugeordnet.

2 Aufschluss von Lignocellulosen

Tabelle 6: IR-Absorptionsbanden des Buchenholzes sowie der Feststoffrückstände nach Aufschluss (hydrothermal oder mit Schwefelsäure) mit unterschiedlichen Bandenintensitäten (s: stark, m: mittel, w: schwach, -: nicht sichtbar, ?: nicht auswertbar)

Maximum gemessene Bande [cm ⁻¹]	Auftreten der Bande					zugeordnete Bande [cm ⁻¹]	Art der Schwingung	Ref
	Buche	H ₂ SO ₄ 180 °C	H ₂ SO ₄ 200 °C	H ₂ SO ₄ 220 °C	H ₂ O 220 °C			
3400	s	s	s	s	s	3600 - 3200	O-H-Valenzschwingung unter Ausbildung von H-Brücken	[130]
2910	s	s	s	s	s	2960 - 2850	C-H-Valenzschwingung von gesättigten Strukturen	[130]
2840	-	-	w	w	-	2850 - 2810	C-H-Valenzschwingung von Methoxygruppen	[130]
1740	s	-	-	-	-	1750 - 1735	C=O-Valenzschwingung	[130, 131]
1710	-	-	w	w	-		C=O-Valenzschwingung ¹¹	[130]
1610	?	m	s	s	m	~ 1600	C=C-Valenzschwingung von Aromaten	[129, 130]
1510	m	m	s	s	m	~ 1500	C=C-Valenzschwingung von Aromaten	[130-132]
1465	m	m	s	s	m	1470 - 1430, 1462	C-H-Deformationsschwingung	[130] [132]
1425	m	m	m	w	m		verschiedene Schwingungen ¹²	[132]
1370	m	w	-	-	w	1370	C-O-Valenzschwingung (der Cellulose)	[132]
1330	m	m	m	w	m		verschiedene Schwingungen ¹³	[131, 132]
1245	s	-	-	-	-	1246	C-O-Valenzschwingung (der Hemicellulosen)	[132]
1210	-	w	s	s	w			
1160	m	m	-	-	m	1162	C-O-C-Valenzschwingung von glycosidischen Bindungen	[132]
1115	m	m	s	s	m	1120	C-H-Deformationsschwingung vom aromatischen Syringyl-Ring	[133]
1035	s	s	m	w	s		verschiedene Schwingungen ¹⁴	[132] [133]

¹¹ Möglich wären C=O-Valenzschwingungen beispielsweise von gesättigten Ketonen (1725 - 1705 cm⁻¹) oder Aldehyden an einem Benzenring (1715 - 1695 cm⁻¹).

¹² Bei einer Wellenzahl von 1425 cm⁻¹ sind verschiedene Schwingungsarten möglich: C-O-Valenzschwingung bei 1420 cm⁻¹, C-H-Deformationsschwingung von Methylengruppen bei 1430 cm⁻¹ oder C=C-Valenzschwingung von Aromaten bei 1433 cm⁻¹.

¹³ Eine Wellenzahl von 1330 cm⁻¹ kann sowohl von Schwingungen von phenolischen OH-Gruppen bei 1328 cm⁻¹ als auch durch eine C-O-Valenzschwingung bei 1335 cm⁻¹ verursacht werden.

¹⁴ Bei einer Wellenzahl von 1035 cm⁻¹ sind verschiedene Schwingungsarten möglich: C-O-, C=C- oder C-C-O-Valenzschwingung bei 1035 cm⁻¹, C-OH-Deformationsschwingung bei 1045 cm⁻¹ oder C-H-Deformationsschwingung vom aromatischen Guaiacyl-Ring bei 1030 cm⁻¹.

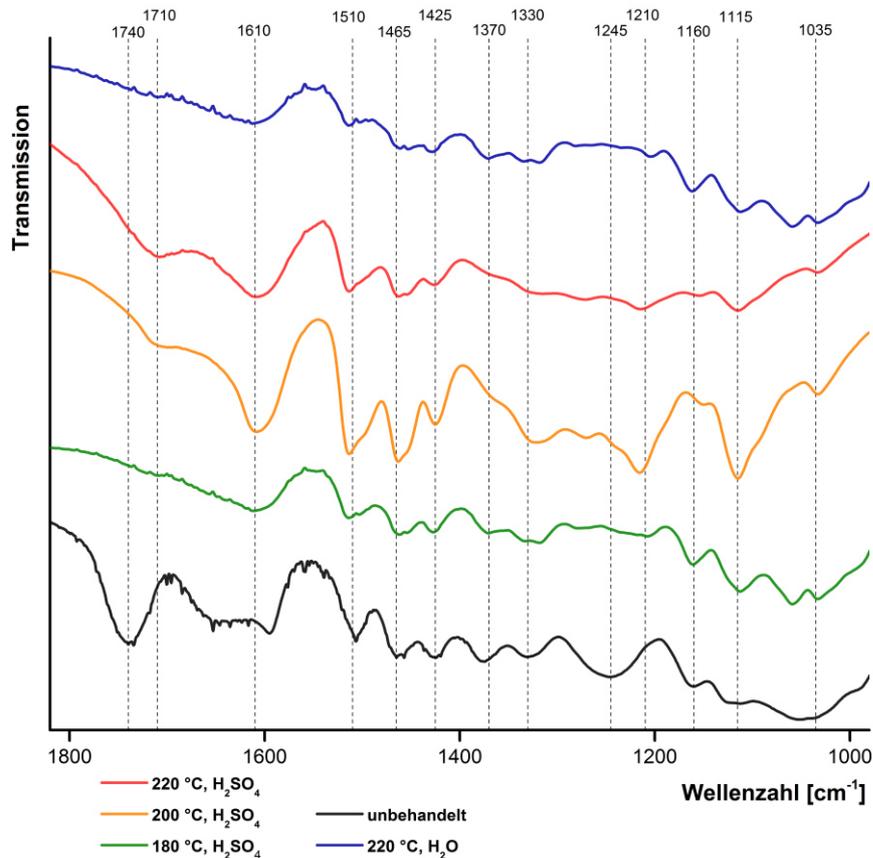


Abbildung 2.18: IR-Spektren von unbehandeltem Buchenholz und den Feststoffrückständen nach dem Aufschluss bei 15 ml/min mit 0,05 mol/l H₂SO₄ oder H₂O

2.3.3 Kombination von Steam-Explosion mit dem säurekatalysierten Aufschluss

Buchenholzhackschnitzel werden mittels Steam-Explosion vorbehandelt. Mit steigendem Severity-Parameter S wird nach der Steam-Explosion weniger Feststoff zurückgewonnen (siehe Tabelle 7). Nach Auftrennung in eine wasserlösliche und eine wasserunlösliche Fraktion zeigt sich, dass die wasserunlösliche Fraktion mit steigender Severity abnimmt. Dies kann auch anhand der Abnahme von Glucose- und Xylosepolymeren erkannt werden (siehe Tabelle 7). Obwohl die Ausbeute der wasserunlöslichen Fraktion sinkt, nimmt die Ligninausbeute zu und liegt bei allen Versuchen über dem Ligninanteil der Ausgangsbiomasse von 22,9 Ma.-% (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 7: Feststoffausbeuten bei der Steam-Explosion von Buchenholz sowie Fraktionierung des rückgewonnenen Feststoffs (Soxhlet-Extraktion mit Wasser), Freisetzung der wasserunlöslichen, polymeren Glucose und Xylose erfolgt via Seaman-Aufschluss [80], n.b.: nicht bestimmt

Severity-Parameter S	3,56 min	3,85 min	4,12 min	4,56 min
rückgewonnener Feststoff [g]	85,5	74,8	61,8	64,0
Feststoffausbeute [$\text{g}/\text{g}_{\text{Input}}$]	0,933	0,915	0,741	0,682
wasserunlösliche Fraktion [$\text{g}/\text{g}_{\text{Input}}$]	0,789	0,724	0,612	n.b.
(polymere) Glucose [$\text{g}/\text{g}_{\text{Input}}$]	0,260	n.b.	0,210	0,192
(polymere) Xylose [$\text{g}/\text{g}_{\text{Input}}$]	0,103	n.b.	0,021	0,000
Klason-Lignin [$\text{g}/\text{g}_{\text{Input}}$]	0,297	n.b.	0,353	0,346
wasserlösliche Fraktion [$\text{g}/\text{g}_{\text{Input}}$]	0,144	0,191	0,128	n.b.
Glucose [$\text{g}/\text{g}_{\text{Input}}$]	0,002	0,001	0,002	0,000
Xylose [$\text{g}/\text{g}_{\text{Input}}$]	0,002	0,010	0,016	0,000

In Abbildung 2.19 sind die topographischen Veränderungen des Buchenholzes nach der Steam-Explosion dargestellt. Auf den Photographien kann eine deutliche Zerfaserung im Vergleich zu den unbehandelten Hackschnitzeln beobachtet werden. Mit steigendem Severity-Parameter S resultieren immer feinere Fasern und die behandelte Biomasse wird zunehmend dunkler. Doch bei der höchsten untersuchten Severity von $S = 4,56$ min sind optisch keine freigelegten Fasern mehr erkennbar und die Biomasse wirkt leicht verkohlt. Die REM-Aufnahmen verdeutlichen die erzielte Zerfaserung noch einmal (siehe Abbildung 2.19). Bei den mittleren Severity-Parametern sind lose vorliegende Macrofibrillen zu erkennen (z. B. REM mit 100-facher Vergrößerung bei $S = 3,85$ min). In den REM-Aufnahmen mit 100-facher Vergrößerung bei $S = 4,56$ min ist die Faserstruktur nicht mehr so deutlich zu erkennen wie bei niedrigeren Severity-Parametern.

Um den Einfluss des Vorbehandlungsverfahrens Steam-Explosion auf die Säurehydrolyse zu untersuchen, werden alle Einflussparameter bei der Säurehydrolyse konstant gehalten. Die Säurehydrolyse wird wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben durchgeführt. Der Reaktor wird stets mit 15,0 g der trockenen vorbehandelten Biomasse befüllt. Zum Aufschluss wird 0,05 mol/l Schwefelsäure mit einem Volumenfluss von 15 ml/min durch einen auf 180 °C aufgeheizten Reaktor geleitet. Die eingesetzte Biomasse stammt jeweils aus einer Steam-Explosion mit anderer Severity. Auf den Aufschluss der bei $S = 4,56$ min vorbehandelten Biomasse wird verzichtet, da das Material leicht verkohlt wirkt.

In Abbildung 2.20 sind die zeitlichen Bildungsverläufe während der Säurehydrolyse für die unterschiedlichen Severity-Parameter S der Steam-Explosion dargestellt. Die Verläufe aller Komponenten ähneln sich unabhängig von der Vorbehandlung sehr stark. Es gibt aber große Unterschiede in den Konzentrations-Maximalwerten. So sinkt die Xylose-Maximalkonzentration deutlich mit steigender Severity ab (von 4450 mg/l bei $S = 3,56$ min auf 1190 mg/l bei $S = 4,12$ min). Auch die Maxima von Essigsäure und Furfural sinken mit steigendem Severity-Parameter stark (siehe Abbildung 2.20). Der Einfluss der Severity auf die Glucosekonzentration ist allerdings geringer.

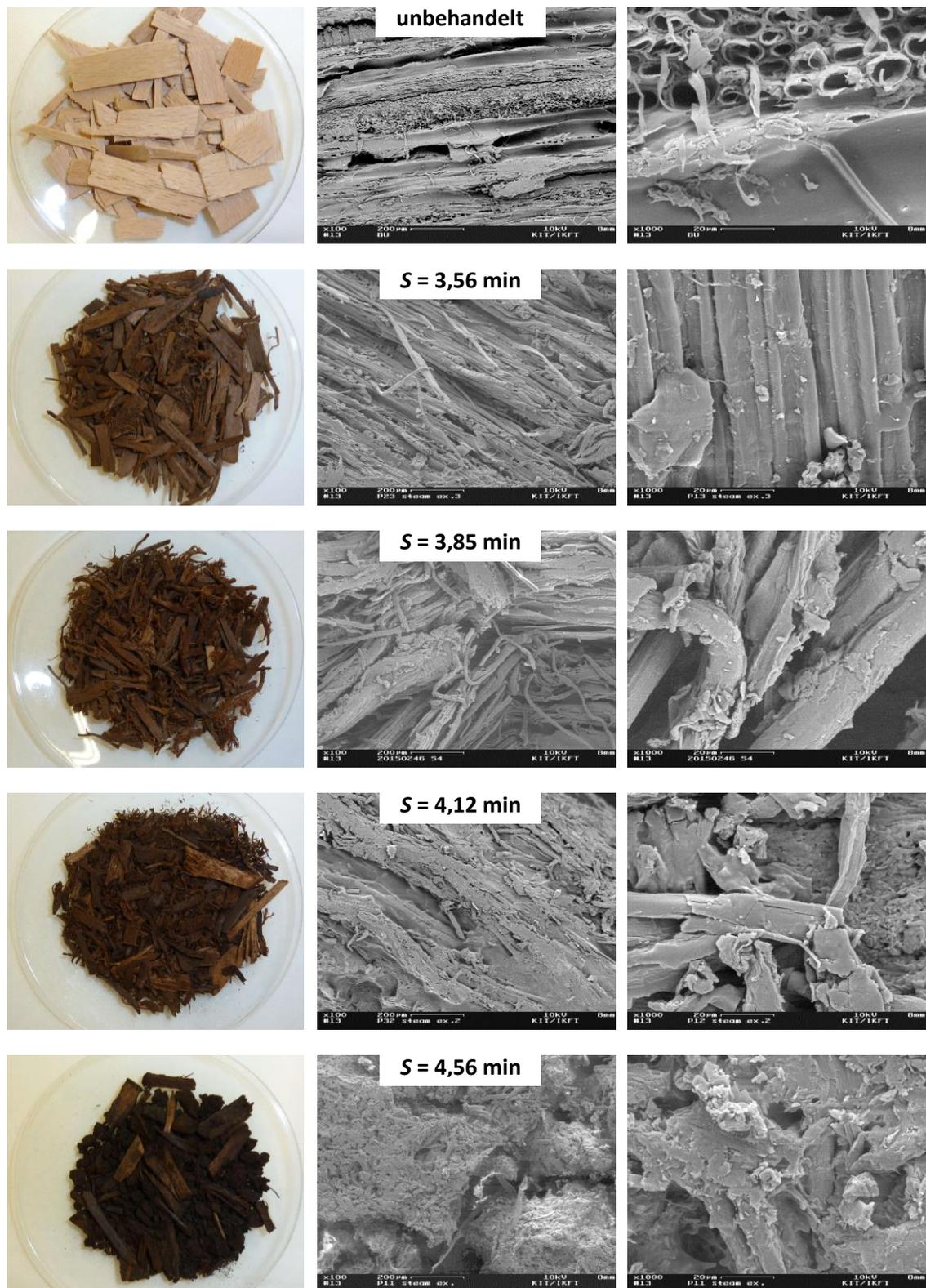


Abbildung 2.19: Fotografien der Buchenholzhackschnitzel nach Steam-Explosion (links), REM-Aufnahmen in 100-facher Vergrößerung (mitte) und in 1000-facher Vergrößerung (rechts)

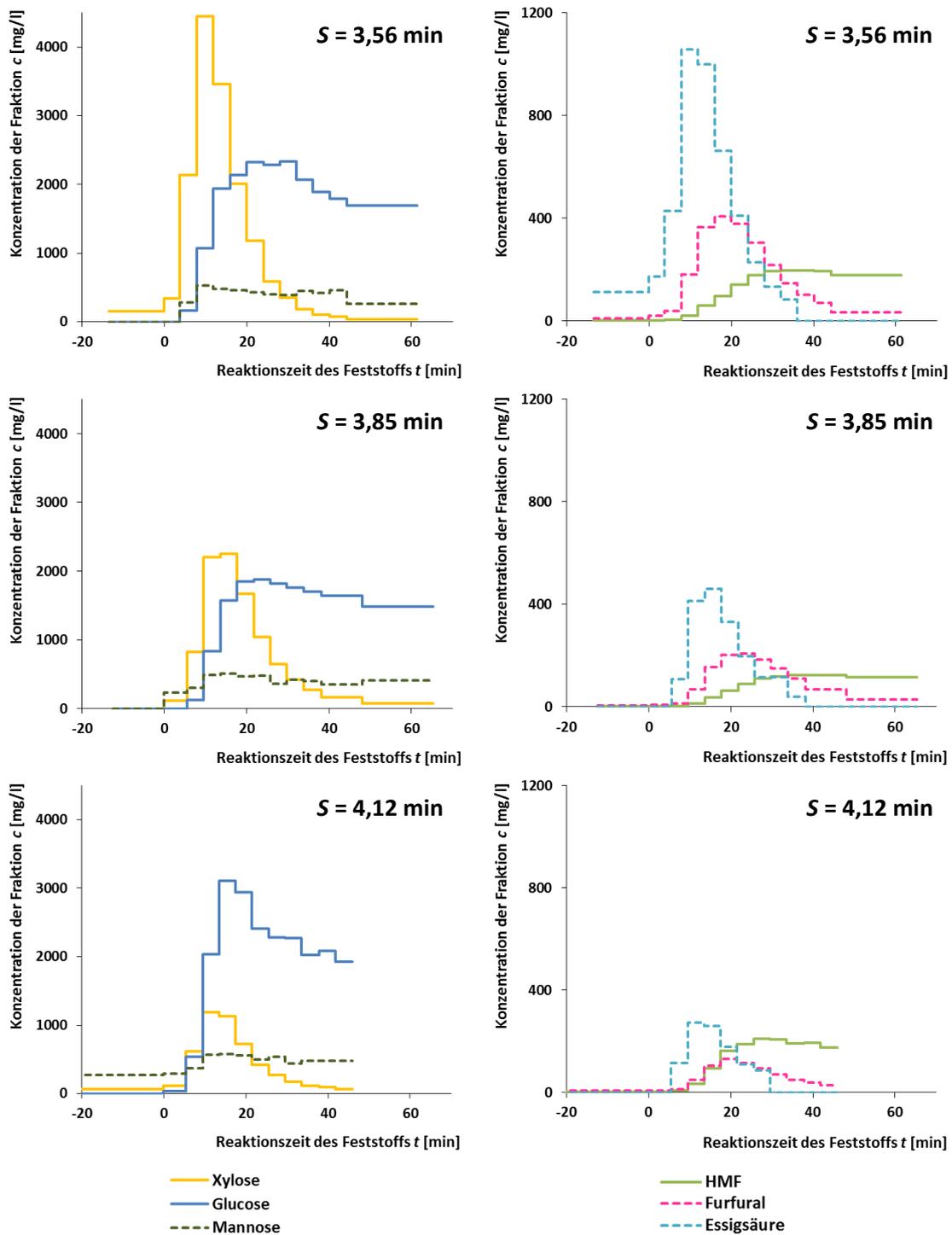


Abbildung 2.20: Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale und Essigsäure (rechts) bei der Hydrolyse von 15,00 g steam-explodiertem Buchenholz mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei 15 ml/min Volumenstrom und 180 °C, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse

2.4 Diskussion

Zuerst wird der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Hauptkomponenten in der Produktflüssigkeit diskutiert und deren Ausbeuten verglichen. Danach werden die Veränderungen im Feststoff erläutert. Abschließend wird auf die Eignung der Steam-Explosion als Vorbehandlungsverfahren für die Säurehydrolyse eingegangen.

2.4.1 Die Produktflüssigkeit nach dem Aufschluss

Beim Schwefelsäure-katalysierten Aufschluss von Hölzern führt eine Temperaturerhöhung von 180 °C auf 220 °C zu einer deutlichen Verkürzung der Glucose-Bildungsdauer (siehe Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10). Wird der Aufschluss in der halbkontinuierlichen Betriebsart durchgeführt, würde die damit einhergehende Reaktionszeit-Verkürzung des Feststoffs sich generell positiv auf die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses auswirken. Denn das Hydrolysat würde in diesem Fall hohe Glucosekonzentrationen enthalten, was die Weiterverarbeitung erleichtert, und gleichzeitig würde weniger Abwasser anfallen. Jedoch treten bei höheren Temperaturen auch vermehrt Zuckerfolgeprodukte wie beispielsweise organische Säuren auf, welche die Glucoseausbeuten reduzieren (vgl. Abbildung 2.21).

Aus den zeitlichen Bildungsverläufen der Hauptkomponenten beim Aufschluss von Lignocellulosen kann geschlussfolgert werden, dass HMF, Lävulinsäure und Ameisensäure Folgeprodukte der Hexosen sind, wohingegen Furfural ein Folgeprodukt der Xylose ist (siehe Abbildung 2.9 bis Abbildung 2.13). Dies steht im Einklang mit anderen Arbeiten zur säurekatalysierten Umsetzung von Zuckern (siehe Kapitel 4.1.2).

Aufschluss von Fichtenholz mit Schwefelsäure

Die Cellulose wird bei 180 °C mit 0,05 mol/l H_2SO_4 nur langsam zu Glucose hydrolysiert, was an der langen Freisetzungzeit der Glucose sichtbar wird (siehe Abbildung 2.9). Bei 200 °C ist die Cellulose nach knapp 2 h vollständig abgereagert und bei 220 °C verkürzt sich dies auf 40 min.

Die Hemicellulosen sind unter hydrothermalen Bedingungen bei 180 °C noch größtenteils stabil, da erst nach Zugabe des Säurekatalysators die Freisetzung von Xylose und Mannose deutlich ansteigt (siehe Abbildung 2.9). Hingegen werden die Hemicellulosen beim hydrothermalen Aufheizen auf 220 °C weitestgehend hydrolysiert, was die rückläufigen Konzentrationen der Mannose und Xylose zeigen.

Fructose, welche nicht in der Struktur von Fichtenholz enthalten ist, wird immer dann in den Hydrolysaten gefunden, wenn auch Mannose anwesend ist (siehe Abbildung 2.9). Es kann als Arbeitshypothese vermutet werden, dass Mannose zu Fructose epimerisiert. Dies steht allerdings nicht im Einklang zur Arbeit von van Putten und Mitarbeitenden [134]. Diese hatten die Dehydratisierung verschiedener Hexosen untersucht und keinen Unterschied in den Reaktionsraten zwischen Mannose und Glucose gefunden.

Die Rehydratisierung von HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure sollte vorzugsweise am Konzentrationsverlauf der Lävulinsäure beurteilt werden. Denn Ameisensäure wird auch bei 180 °C unter hydrothermalen Bedingungen beim Aufheizen frei, vermutlich aus Formyl-Seitenketten der Hemicellulosen (siehe Kapitel 2.1.1.3).

Der Bildungsverlauf der Essigsäure liefert keine direkten Rückschlüsse auf die Hydrolyse der acetylierten Seitenketten in den Fichtenholz-Hemicellulosen. Denn Essigsäure entsteht auch noch nach Freisetzung der Hemicellulose-Zucker (vgl. Abbildung 2.9 bei 200 °C). Folglich muss ein weiterer Reaktionsweg zur Bildung von Essigsäure existieren. Essigsäure entsteht bei der Glucoseumsetzung im nahe- und

überkritischen Wasser bei 330 °C [135], 400 °C [11] sowie 425 °C [136]. So beschreibt ein postuliertes mechanistisches Szenario die Bildung von Essigsäure aus Glucose via Ethenon [137].

Aufschluss von Buchenholz mit Schwefelsäure

Die Cellulose im Buchenholz zeigt ein ähnliches Aufschlussverhalten wie jene im Fichtenholz. Buchen-Cellulose wird bei 180 °C mit 0,05 mol/l H₂SO₄ nur langsam zu Glucose hydrolysiert, denn auch nach 40 min Reaktionszeit werden noch etwa gleichbleibende Glucosekonzentrationen freigesetzt (siehe Abbildung 2.10). Bei 200 °C ist die Cellulose nach 70 min größtenteils abreagiert und bei 220 °C verkürzt sich dies auf 25 min.

Das Hemicellulosen-Gerüst im Buchenholz hydrolysiert unter hydrothermalen Bedingungen bei 180 °C größtenteils nicht, da erst nach Zugabe des Säurekatalysators die Freisetzung von Xylose deutlich ansteigt (siehe Abbildung 2.10). Allerdings wird beim Aufheizen auf 180 °C schon ein Teil der acetylierten Seitenketten hydrolysiert, was durch Essigsäure-Freisetzung sichtbar wird. Beim hydrothermalen Aufheizen auf 220 °C werden die Hemicellulosen hingegen weitestgehend hydrolysiert, was die geringeren Konzentrationen der Xylose und Essigsäure zeigen. Da Xylose bereits in der hydrothermalen Aufheizphase auf 220 °C freigesetzt wird und die Glucosebildung hingegen erst mit Beginn der Säurezugabe einsetzt, ist eine zeitliche Trennung von Xylose- und Glucose-reicher Produktflüssigkeit möglich.

Essigsäure wird beim Aufschluss von Buchenholz bei allen Aufschlusstemperaturen in höheren Konzentrationen frei als bei Fichtenholz (vgl. Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10). Dies kann mit dem höheren Acetylierungsgrad der Laubholz-Hemicellulosen begründet werden (siehe Kapitel 2.1.1.3). Außerdem wird Essigsäure bei 200 °C zu einem früheren Zeitpunkt aus dem Buchenholz freigesetzt, als dies bei Fichte der Fall ist. Das lässt vermuten, dass die Acetylgruppen der Buchenholz-Xylane etwas leichter hydrolysieren als jene der Fichtenholz-Mannane.

Mannose wird besonders bei Aufschlusstemperaturen von 200 °C und 220 °C zu einem späteren Zeitpunkt als Xylose freigesetzt (siehe Abbildung 2.10). Es kann vermutet werden, dass die freigesetzte Mannose deshalb nicht aus den Hemicellulosen stammt, da Mannose und Xylose ansonsten zeitgleich freigesetzt werden würden. Beim säurekatalysierten Aufschluss wird Mannose vor allem dann freigesetzt, wenn auch die Glucosekonzentration hoch ist (siehe Abbildung 2.10). Es kann als Arbeitshypothese angenommen werden, dass Glucose zu Mannose epimerisiert. Allerdings konnten Usuki et al. [138] unter hydrothermalen Bedingungen bei ähnlichen Temperaturen, wenn gleich ohne Säurekatalysator, keine Epimerisierung von Glucose zu Mannose beobachten.

Auch beim Aufschluss von Buchenholz sollte die Rehydratisierung von HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure vorzugsweise am Konzentrationsverlauf der Lävulinsäure beurteilt werden. Denn Ameisensäure wird auch beim Aufheizen auf 180 °C sowie 200 °C unter hydrothermalen Bedingungen frei, vermutlich aus Formyl-Seitenketten der Hemicellulosen (siehe Kapitel 2.1.1.3).

Die Kohlenstoffverteilung im Hydrolysat zeigt, dass beim Aufschluss mit Schwefelsäure bei höheren Temperaturen mehr unerwünschte Nebenprodukte auftreten (siehe Abbildung 2.11). Dies könnten sowohl niedermolekulare Fragmentierungsprodukte der Zucker (wie organische Säuren, Aldehyde und Ketone), sowie andere Nebenprodukte sein, die nur in geringeren Konzentrationen auftreten oder mit durchgeführten Analyseverfahren nicht erfasst werden. Auch höhermolekulare Stoffe wie Humine, die durch Repolymerisierung entstehen (siehe Kapitel 4.1.2), könnten sich in der Produktflüssigkeit befinden.

Aufschluss von Buchenholz mit Ameisensäure

Wird der Volumenstrom der verdünnten Ameisensäure von 15 ml/min auf 10 ml/min reduziert, erhöhen sich zwar die Konzentrationen aller Hauptkomponenten durch die geringere Verdünnung mit frischem

Lösungsmittel (siehe Abbildung 2.12). Jedoch bleiben die Ausbeuten aller Hauptkomponenten in den ersten 40 min der Säurehydrolyse unabhängig vom Volumenstrom in etwa konstant. Somit ist eine Verweilzeiterhöhung der Flüssigphase im Reaktor von 7 min auf 11,4 min (siehe Kapitel 2.2.2) nicht mit einem deutlichen Anstieg der Nebenprodukte verbunden.

Ameisensäure kann unter hydrothermalen Bedingungen sowohl zu CO und H₂O als auch zu CO₂ und H₂ zerfallen. Allerdings läuft dieser Zerfall nur bei Temperaturen oberhalb von 320 °C im Minuten- oder Sekundenbereich ab [139-142]. Bei 250 °C sind mehre Stunden Verweilzeit nötig, damit Ameisensäure merklich zu Gasen zerfällt [143, 144]. Auch in dieser Arbeit kann eine Zersetzung von Ameisensäure in Gase bei einer Flüssigphasen-Verweilzeit von 11 min und 200 °C Reaktionstemperatur nicht beobachtet werden.

Zum Aufschluss von Buchenholz wird Ameisensäure (2 mol/l bzw. 9,2 Ma.-%) 40-fach konzentrierter als Schwefelsäure (0,05 mol/l) eingesetzt. Doch auch eine deutlich konzentriertere Ameisensäurelösung kommt nicht an die katalytische Wirkung von Schwefelsäure heran, denn die Maximalkonzentrationen an freigesetzter Glucose bei 180 °C betragen für den Aufschluss mit Ameisensäure 500 mg/l (siehe Abbildung 2.12) im Vergleich zur Schwefelsäure mit 2500 mg/l (siehe Abbildung 2.10). Ameisensäure ist folglich keine geeignete Aufschlusschemikalie für verholzte Lignocellulosen. Eine Abtrennung von Lignocellulosen-stämmiger Ameisensäure aus dem Hydrolysat, mit dem Ziel diese Säure als Katalysator für den Aufschluss einzusetzen, ist deshalb nicht sinnvoll.

hydrothermaler Aufschluss von Buchenholz

Der hydrothermale Aufschluss eignet sich zur Hydrolyse der Hemicellulosen. Denn bei 220 °C wird Xylose in einem engen Zeitfenster von 30 min freigesetzt (siehe Abbildung 2.13). Die Glucosekonzentration liegt in diesem Zeitfenster eine Größenordnung darunter. Das heißt die Hydrolyse von Cellulose zu Glucose läuft bei 220 °C nur geringfügig ab, was im Einklang zur Arbeit von Zetzl et al. [63] steht. Somit kann durch einen hydrothermalen Aufschluss ein Pentose-reiches Hydrolysat gewonnen werden.

Vergleich der Ausbeuten

Um die optimalen Aufschlussbedingungen für Lignocellulosen auszuwählen, spielt die Maximierung der Ausbeuten der Zucker und Furfurale in der Produktflüssigkeit eine entscheidende Rolle. Jedoch ist für die industrielle Umsetzung eines Verfahrens nicht alleinig die Maximierung der Ausbeuten, sondern die Minimierung der Herstellkosten ausschlaggebend. Beispielsweise führen längere Reaktionszeiten des Feststoffs zu größeren Reaktoren, was die Apparatkosten vergrößert. Es wird deshalb für den Vergleich der Ausbeuten eine moderate Reaktionszeit des Feststoffs von 40 min ausgewählt. Dabei wird die Ausbeute der Hauptkomponenten aus den zeitlichen Konzentrationsverläufen nach Gleichung (2.5) für eine 40-minütige Säurehydrolyse berechnet und in Abbildung 2.21 dargestellt. Beim hydrothermalen Aufschluss wird eine 40-minütige Reaktionszeit nach dem Erreichen der Aufschlusstemperatur von 220 °C zugrunde gelegt.

$$Y = \frac{1}{m_{Input}} \int_{0 \text{ min}}^{40 \text{ min}} \dot{V} \cdot c(t) dt \quad (2.5)$$

Die Ausbeute von Glucose durchläuft beim Aufschluss mit 0,05 mol/l Schwefelsäure bei 200 °C für beide Holzarten ein Maximum (siehe Abbildung 2.21). Bei niedrigeren Temperaturen ist die Hydrolyse der Cellulose nach 40 min noch nicht so weit fortgeschritten. Bei 220 °C hingegen unterliegt ein größerer Teil der Glucose Folgereaktionen. Dies lässt sich auch am starken Anstieg der Ausbeuten an Lävulinsäure und Ameisensäure erkennen (siehe Abbildung 2.21).

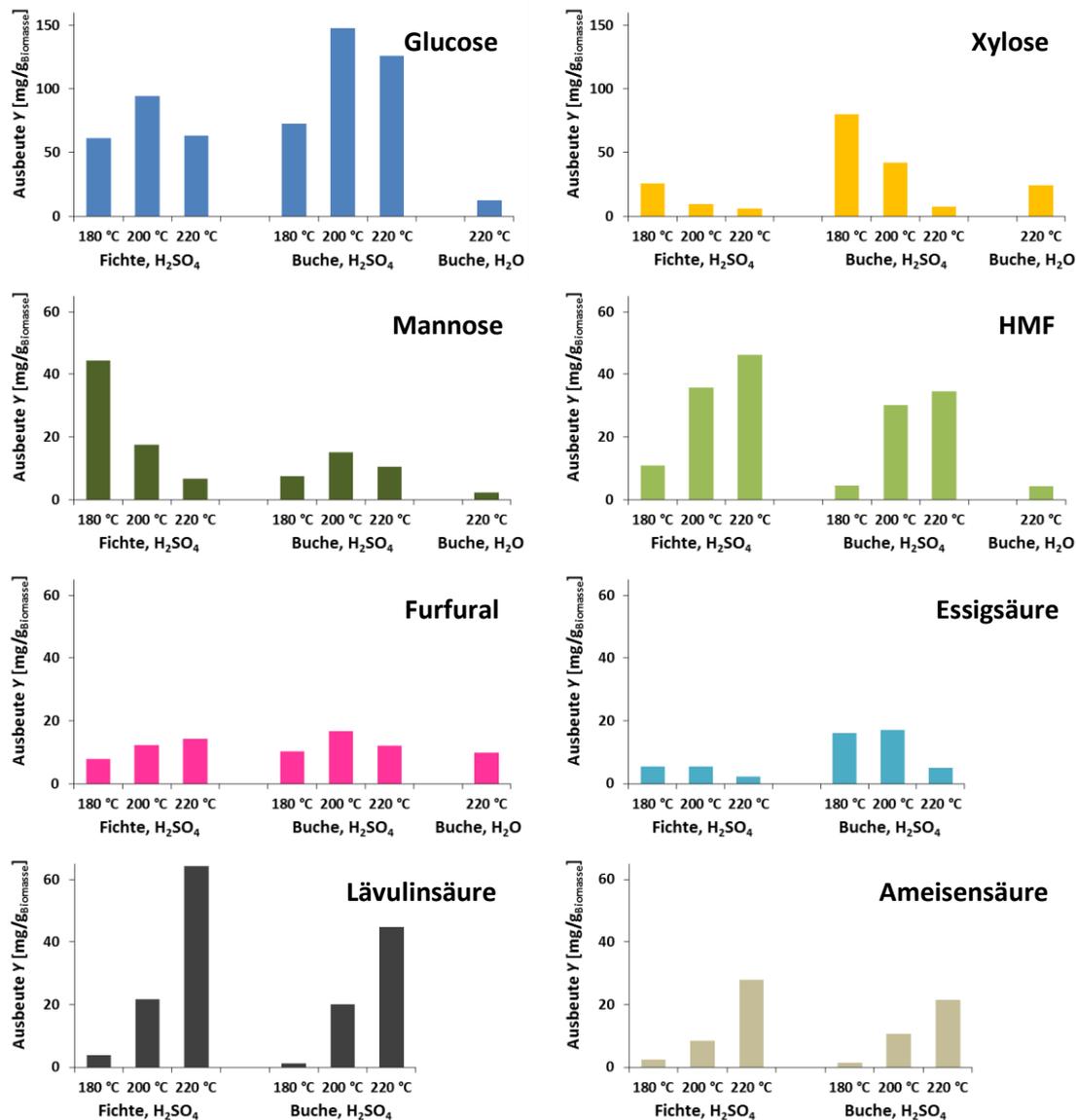


Abbildung 2.21: Ausbeuten der Hauptkomponenten im Zeitintervall von 0 bis 40 min bei der Hydrolyse von Fichtenholz bzw. Buchenholz mit 0,05 mol/l H₂SO₄ oder Wasser bei 15 ml/min Volumenstrom

Die Ausbeute von Xylose sinkt im betrachteten Zeitintervall mit höheren Aufschlusstemperaturen deshalb ab, weil die Hemicellulosen schon während dem Aufheizen der Lignocellulosen hydrolysieren. Gleiches gilt auch für die Essigsäure, wobei die generell größeren Essigsäureausbeuten bei Buchenholz mit dem größeren Acetylierungsgrad der Laubholz-Xylane begründet werden können (vgl. Kapitel 2.1.1.3).

Beim Fichtenholz kann der Rückgang der Mannose-Ausbeuten mit höherer Temperatur ebenfalls mit der Hydrolyse der Hemicellulosen in der Aufheizphase begründet werden. Bei Buchenholz, welches geringere Anteile an Mannose in den Hemicellulosen enthält (siehe Tabelle 2), ist diese Argumentation nicht ausreichend, um den Verlauf der Ausbeuten zu beschreiben. Es sind weitere Studien nötig, die beispielsweise die Isomerisierung und Epimerisierung von Hexosen unter den Aufschluss-Reaktionsbedingungen untersuchen.

Die Ausbeute von HMF steigt für beide Holzarten mit der Temperatur an, wobei der Anstieg von 200 °C auf 220 °C deutlich schwächer ausfällt als von 180 °C auf 200 °C (siehe Abbildung 2.21). Dies liegt unter anderem am bei 220 °C stark ansteigenden Anteil der Rehydratisierung von HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur würde folglich vor allem die Ausbeuten dieser beiden organischen Säuren zu Lasten von HMF erhöhen. Eine Optimierung der Aufschluss-Reaktionsbedingungen auf maximale HMF-Ausbeuten ist deshalb nicht anzustreben, da dies auch die Ausbeuten der HMF-Folgeprodukte erhöhen würde.

2.4.2 Der Feststoffrückstand nach dem Aufschluss

Die Veränderung des Buchenholzes während dem Aufschluss soll zunächst anhand der Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse diskutiert werden. Die Lignocellulosen-Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulosen und Lignin unterscheiden sich deutlich in ihrer thermischen Stabilität (siehe Abbildung 2.15). Xylan ist ein verzweigtes, amorphes Polymer, wohingegen Cellulose unverzweigt und überwiegend kristallin vorliegt. Xylan wird deshalb bei niedrigeren Temperaturen in der TGA abgebaut als Cellulose. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen von Xiao et al. [131] sowie Chen et al. [145], denn sie beobachteten den maximalen Abbau der Hemicellulosen bei einer niedrigeren Temperatur (300 °C bzw. 313 °C) im Vergleich zur Cellulose (325 °C bzw. 365 °C). Da beide Zuckerpolymere nur über glycosidische Bindungen verknüpft sind, erfolgt die Zersetzung der Polymere in einem engen Temperaturfenster, was im DTG ausgeprägte Peaks verursacht. Da im Lignin die Phenylpropanoid-Einheiten durch unterschiedlichste Bindungen mit unterschiedlichen Bindungsenergien miteinander verknüpft sind [146, 147], erfolgt die Massenabnahme des Lignins in der TGA über einen breiteren Temperaturbereich.

Nach dem Aufschluss mit Schwefelsäure bei einer Aufschlusstemperatur von 180 °C verschwindet im DTG zunächst die Peakschulter bei 300 °C (siehe Abbildung 2.17), welche den Hemicellulosen zugeordnet werden kann [129]. Dies deutet auf einen vollständigen Abbau der Hemicellulosen hin. Auch in den Studien von Chen et al. [145] sowie Xiao et al. [131] war nach dem Aufschluss bei 180 °C bzw. 160 °C die Peakschulter der Hemicellulosen verschwunden. Hingegen scheint die Aufschlusstemperatur von 180 °C keinen merklichen Einfluss auf die Cellulose, insbesondere die kristallinen Regionen, zu haben, da der Cellulose-Peak bei 360 °C weitgehend unverändert bleibt.

Bei einer Aufschlusstemperatur von 200 °C ist die Cellulose bereits weitgehend umgesetzt worden, was an dem Verschwinden des Cellulose-Peaks bei 360 °C festgemacht werden kann (siehe Abbildung 2.17). Es scheint eine Temperaturschwelle zu existieren, oberhalb derer die kristallinen Regionen der Cellulose entweder einer Strukturänderung unterliegen (Feststoff-zu-Feststoff-Umwandlung) und/oder durch Hydrolyse abgebaut werden (Umwandlung von Feststoff zu wasserlöslichen Stoffen). Diese Temperaturschwelle liegt beim Aufschluss von Buchenholz mit 0,05 mol/l Schwefelsäure zwischen 180 °C und 200 °C. Ein ähnlicher Schwelleneffekt ist auch beim hydrothermalen Aufschluss für die Hemicellulose bekannt [65, 66] (siehe Kapitel 2.1.2.2).

Nach dem Aufschluss mit Schwefelsäure entsteht im DTG ein neuer, sehr breiter Peak bei ca. 415 °C. Der Peak ist bei einer Aufschlusstemperatur von 180 °C noch schwach ausgeprägt, wird bei 200 °C Aufschlusstemperatur deutlich größer (siehe Abbildung 2.17). Die Entstehung eines neuen Peaks im Bereich von 410 – 420 °C wurde auch beim Schwefelsäure-katalysierten Aufschluss von Miscanthus [148] sowie bei der hydrothermalen Karbonisierung von verschiedenen Lignocellulosen beobachtet [129, 149]. Sowohl hydrothermal karbonisiertes Xylan als auch hydrothermal karbonisierte Cellulose weisen ausgeprägte, sehr breite Peaks bei ca. 420 °C auf [150]. Es kann die Hypothese formuliert werden, dass es sich bei dem 415 °C-Peak um reaktionsträge Pseudolinin-Strukturen handelt, die durch Feststoff-zu-Feststoff-Umwandlungen der Polysaccharide entstanden sind. Diese Hypothese wird durch das DTG von HMF, einer Schlüsselverbindung für den Repolymerisations-Reaktionsweg bei der Karbonisierung [151],

gestützt. Das DTG von hydrothermal karbonisiertem HMF zeigt ein breites Peak-Plateau zwischen 400 bis 600 °C [150] und keinen Peak bei ca. 420 °C.

Nach dem Aufschluss mit Schwefelsäure bei 220 °C sind im REM neue, teilweise miteinander agglomerierte, Strukturen sichtbar (siehe Abbildung 2.16). Es könnte sich dabei um Repolymerisierungsprodukte von vormals wasserlöslichen Stoffen handeln. Von der hydrothermalen Karbonisierung ist bekannt, dass Mikrokügelchen durch Polymerisierung von Abbauprodukten der Polysaccharide gebildet werden [152, 153]. Allerdings treten die neu gebildeten Strukturen in dieser Arbeit nur in geringem Ausmaß auf, was mit dem kontinuierlichen Abführen der wasserlöslichen Stoffe in der Flüssigphase begründet werden kann. Auf der anderen Seite wurden ähnliche kugelförmige Strukturen auch in anderen Studien zum hydrothermalen [131] und Schwefelsäure-katalysiertem Aufschluss [154, 155] von Lignocellulosen gefunden. Die Autoren dieser Studien gingen davon aus, dass Lignin aufschmilzt, koalisiert und beim Abkühlen zu Mikrokügelchen erstarrt [154, 155]. Sannigrahi et al. [156] zeigten aber, dass Mikrokügelchen beim Schwefelsäure-katalysiertem Aufschluss aus Cellulose und/oder Hemicellulosen entstehen.

Die IR-Spektroskopie hat gezeigt, dass die Feststoffrückstände nach hydrothermaletem Aufschluss bei 220 °C und bei säurekatalysiertem Aufschluss bei 180 °C die gleichen Banden aufweisen (siehe Abbildung 2.18). Das heißt die beiden Feststoffrückstände haben gleiche funktionelle Gruppen mit einer ähnlichen Molekülstruktur. Folglich wird das gleiche Ergebnis erzielt, wenn auf die Zugabe des Katalysators verzichtet wird, aber der Aufschluss bei höheren Temperaturen stattfindet.

Nach dem Aufschluss des Buchenholzes ist die C=O-Valenzschwingung bei 1740 cm⁻¹ verschwunden, welche den acetylierten Seitenketten der Hemicellulosen zugeschrieben werden kann. Somit werden die acetylierten Seitenketten der Hemicellulosen bei allen untersuchten Aufschlussbedingungen vollständig hydrolysiert. Dies korrespondiert mit der Arbeit von Xiao und Mitarbeitenden [131], welche den hydrothermalen Aufschluss bei niedrigeren Temperaturen von 100 - 200 °C untersuchten. Sie stellten fest, dass die C=O-Valenzschwingung bei 1740 cm⁻¹ mit steigender Hydrolysetemperatur immer schwächer wird [131]. Auch das Gerüst der Hemicellulosen wird vollständig hydrolysiert, was mit dem Verschwinden der C-O-Valenzschwingung bei 1245 cm⁻¹ sichtbar gemacht werden kann. Auch in den Studien von Chen et al. [145] und Sannigrahi et al. [156] verschwand nach dem Aufschluss die C-O-Valenzschwingung der Hemicellulosen bei 1245 cm⁻¹.

Die Hydrolyse der Cellulose ist erst dann weitgehend abgeschlossen, wenn die Schwefelsäure-Hydrolyse bei mindestens 200 °C durchgeführt wird. Erst dann verschwindet die C-O-Valenzschwingung der Cellulose bei 1370 cm⁻¹ vollständig. Dies steht im Einklang zur Abnahme der C-O-C-Valenzschwingung von glykosidischen Bindungen bei 1160 cm⁻¹.

Die nach dem Schwefelsäure-Aufschluss neu auftretende C=O-Valenzschwingung bei 1710 cm⁻¹ ist Pseudolignin-Strukturen zuzuschreiben. Diese neu entstandene Bande wurde ebenfalls nach dem Aufschluss von Bambus [157] sowie Lignin-entfernter Pappel [156] gefunden. Auch die neu entstehende Bande bei 1210 cm⁻¹ kann von Pseudolignin stammen. Da diese im Fingerprint-Bereich liegt, kann keine Schwingungsart mit Sicherheit zugeordnet werden.

Die Verstärkung der aromatischen C=C-Valenzschwingung bei 1610 und 1510 cm⁻¹ wurde auch von Chen et al. [145] und Xiao et al. [131] festgestellt und kann mit zwei Hypothesen begründet werden. Erstens können sich durch Kondensationsreaktionen von reaktiven Zwischenprodukten neue Aromaten bilden. Auf der anderen Seite nimmt der relative Anteil der aromatischen Strukturen im Feststoffrückstand zu, da Lignin durch die Hydrolyse der Polysaccharide angereichert wird. Letzteres erklärt auch, warum die C-H-Valenzschwingung der Methoxygruppen bei 2840 cm⁻¹ bei höheren Temperaturen sichtbar wird.

2.4.3 Einfluss der Steam-Explosion auf den säurekatalysierten Aufschluss

Durch die Steam-Explosion steigt die Ligninmasse laut der Klason-Methode an, was in Übereinstimmung mit anderen Studien [34, 44, 45] steht (vgl. Kapitel 2.1.2.1). So wird aus einem Ligninanteil im Buchenholz von 0,229 g/g (siehe Tabelle 3) nach der Steam-Explosion eine Ligninausbeute von 0,297 - 0,353 g/g_{Input} erhalten (siehe Tabelle 7). Durch Kondensationsreaktionen zwischen Hemicellulose-Bestandteilen und Lignin kommt es zur Bildung von einem reaktionsträgen Feststoff [15]. Dieser wird bei der gravimetrischen Bestimmung von Lignin mit gemessen und ist somit nicht mehr von echtem Lignin zu unterscheiden. Deshalb wird von Pseudolignin gesprochen. Zur Bildung dieser Pseudolignin-Strukturen wäre prinzipiell auch ein Reaktionsweg über die Repolymerisierung von wasserlöslichen Hemicellulose-Abbauprodukten denkbar. Bei diesem Reaktionsweg könnte es zur Bildung von Kügelchen-Strukturen auf dem Feststoff kommen (vgl. Kapitel 2.4.2). Jedoch werden solche Strukturen in der steam-explodierten Biomasse auch bei bis zu 50000-facher Vergrößerung im REM nicht gefunden.

Durch die Vorbehandlung mittels Steam-Explosion sollte die Zugänglichkeit der Cellulose-Fasern erhöht werden, damit die Hydrolyse der Cellulose zu Glucose in kürzerer Zeit abläuft. Folglich sollte eine hohe Glucosekonzentration nach kurzer Zeit erzielt werden, welche dann wieder stark abfällt, nachdem die Cellulose vollständig umgesetzt wurde. In Abbildung 2.22 sind die zeitlichen Bildungsverläufe von Glucose und Xylose beim Aufschluss von steam-explodiertem Material dargestellt und mit dem unbehandelten Buchenholz verglichen. Der erhoffte Effekt der Vorbehandlung auf die Glucosebildung blieb aus. Die vorbehandelten Proben beginnen etwa nach der gleichen Reaktionszeit Glucose freizusetzen wie unbehandeltes Buchenholz. Auch die Maximalkonzentration der Glucose liegt (abgesehen von zwei Messpunkten bei $S = 4,12$ min) in einem ähnlichen Bereich. Ein stärkerer Abfall der Glucosekonzentrationen bei längerer Versuchszeit kann ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Folglich führt die festgestellte „Aufsprengung“ der Macrofibrillen in der Lignocellulosen-Struktur durch die Steam-Explosion (siehe REM-Aufnahmen in Abbildung 2.19) nicht zu einer Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit der Cellulose. Es kann deshalb angenommen werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Hydrolyse nicht im Vordringen der Schwefelsäure zu den einzelnen Macrofibrillen liegt. Viel mehr wird das Vordringen der Hydroniumionen in die kristalline Struktur der Cellulose als geschwindigkeitsbestimmend angenommen. Oder es findet generell nur eine Hydrolyse an den freiliegenden Kettenenden der Cellulose statt.

Die Xylose, welche eine Hauptstruktureinheit der Hemicellulosen im Buchenholz ist, wird durch die Steam-Explosion mit steigendem Severity stärker abgebaut (siehe Tabelle 7). Dabei wird Xylose entweder zu niedermolekularen Verbindungen zersetzt oder unterliegt einer Umsetzung zu Pseudolignin. Somit kann in der Produktflüssigkeit der Säurehydrolyse mit steigendem Severity-Parameter der Vorbehandlung immer weniger Xylose nachgewiesen werden (siehe Abbildung 2.22). Dass die Gesamtmasse an Hemicellulosen in der steam-explodierten Biomasse mit steigendem Severity-Parameter abnimmt, ist generell bekannt [3] (vgl. Kapitel 2.1.2.1).

Die während dem säurekatalysierten Aufschluss freigesetzten Konzentrationen an Furfural sowie Essigsäure sinken ebenfalls mit dem Severity-Parameter der Vorbehandlung (siehe Abbildung 2.20). Ersteres ist eine Konsequenz der sinkenden Xylosekonzentration, da Furfural durch Dehydratisierung von Pentosen entsteht. Die Verringerung der Essigsäurekonzentration resultiert daraus, dass mit steigender Severity der Steam-Explosion die Acetylgruppen der Hemicellulosen in größerem Umfang hydrolysiert und somit schon während der Vorbehandlung aus der Biomasse entfernt werden.

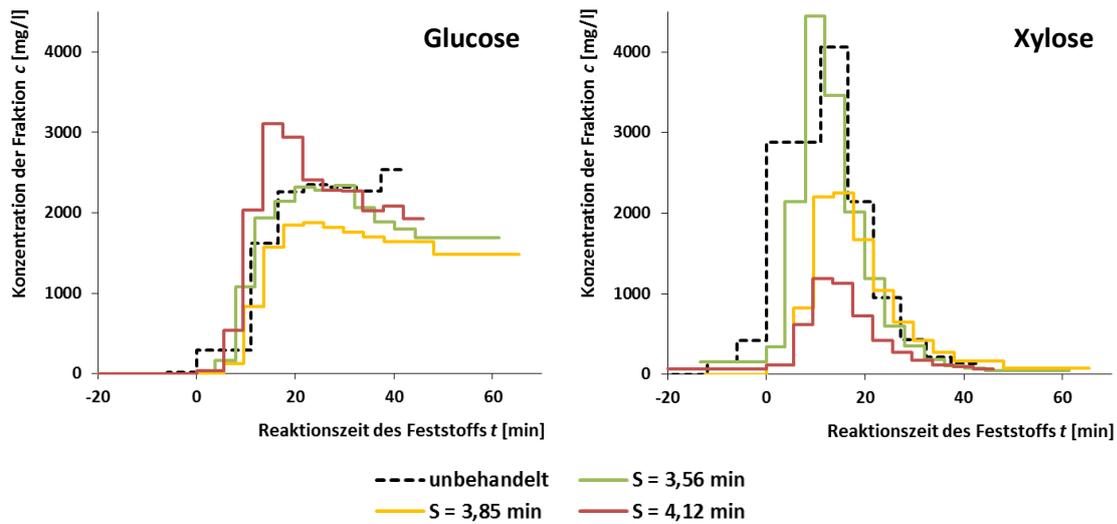


Abbildung 2.22: Gebildete Glucose (links) und Xylose (rechts) bei der Hydrolyse von steam-explodiertem sowie unbehandeltem Buchenholz mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei 15 ml/min Volumenstrom, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse

Die Kombination von Steam-Explosion als Vorbehandlungsverfahren für den säurekatalysierten Aufschluss wurde auch von Schultz und Mitarbeitenden [8, 34, 51] untersucht. Unter den eingesetzten Lignocellulosen zeigten nur steam-explodierte Reishülsen eine höhere Glucose-Ausbeute beim Aufschluss mit konzentrierter Schwefelsäure [8]. Jedoch wurde der zeitliche Bildungsverlauf der Glucose, im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit, durch Schultz et al. [8, 34, 51] nicht erfasst.

3 Isomerisierung von Glucose zu Fructose

Die Isomerisierung von Glucose zu Fructose wird technisch mit pH-neutralen Glucoselösungen durchgeführt. Diese Lösungen haben eine deutlich höhere Glucosekonzentration als Hydrolysate aus dem säurekatalysierten Aufschluss von Lignocellulosen. Außerdem sind die Hydrolysate stark saurer und enthalten zahlreiche Nebenprodukte. Durch diese unterschiedlichen Grundvoraussetzungen bezüglich pH-Wert, Nebenprodukten und Glucosekonzentration kann aus der Literaturrecherche nicht unmittelbar auf einen geeigneten Isomerisierungskatalysator geschlossen werden. Deshalb ist die Eignung der Katalysatoren für die Isomerisierung eines Hydrolysats experimentell zu untersuchen und zu bewerten.

3.1 Theoretische Grundlagen

Ein effektives biochemisches Verfahren zur Isomerisierung von Glucose zu Fructose wird in der Zuckerindustrie eingesetzt, um Fructose-reiche Sirupe mit hoher Süßkraft zu gewinnen. Diese Sirupe werden wie folgt hergestellt: (1) enzymatische Hydrolyse von Stärke zu Glucose, (2) Isomerisierung von Glucose zu Fructose mit immobilisierten Isomerase-Enzymen und (3) chromatographische Anreicherung auf 90 Ma.-% Fructose und 10 Ma.-% Glucose [158]. Die biochemische Isomerisierung hat aber einige nachteilige Charakteristika: (1) Notwendigkeit der Konditionierung des Eduktstromes durch pH-Neutralisation sowie Entfernung von Enzym-Inhibitoren (wie beispielsweise Ca^{2+} -Ionen), (2) Einsatz von Pufferlösungen, um den pH-Wert in engen Grenzen konstant zu halten, (3) irreversible Deaktivierung der Enzyme via Denaturierung, (4) enges Fenster der Reaktionstemperaturen und (5) Reaktionszeiten im Stundenbereich [159, 160]. Allerdings ist die biochemische Isomerisierung selektiv und es werden Fructoseausbeuten nahe am chemischen Gleichgewicht erhalten. Nachfolgend werden unterschiedliche Reaktionsmechanismen der Isomerisierung vorgestellt. Danach wird ein Überblick über Katalysatoren gegeben und auf Nebenprodukte der Reaktion eingegangen.

3.1.1 Chemisches Gleichgewicht zwischen den beiden Hexosen

Die Gleichgewichtskonstante der Umwandlung von Glucose zu Fructose kann mit Hilfe von tabellierten thermodynamischen Größen (Änderungen von Gibbs-Energie, Enthalpie und Wärmekapazität) berechnet werden [161]. Das Verhältnis zwischen Glucose und Fructose beträgt bei 25 °C 54:46 im Gleichgewicht. Bei höherer Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Fructose (siehe Abbildung 3.1), was mit der schwach endothermen Reaktion begründet werden kann (Standardreaktionsenthalpie von 2,8 kJ/mol [161]). Wird das Stoffsystem um das Epimer Mannose erweitert, liegt das thermodynamische Gleichgewichtsverhältnis Glucose/Fructose/Mannose bei Standardbedingungen bei 41:41:18 [158].

Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Glucose und Fructose kann mittels Derivatisierung verschoben werden. Beispielsweise wurde Glucose mit Hilfe eines Zeoliths in einem alkoholischen Lösungsmittel isomerisiert, sodass sich die gebildete Fructose mit dem Lösungsmittel zu einem Alkyl-Fructosid umsetzte [162]. In einem zweiten Schritt wurde durch Zugabe von Wasser das Alkyl-Fructosid zu Alkohol und Fructose hydrolysiert. Die Fructoseausbeute erreicht durch diese Derivatisierung bis zu 55 Ma.-% [162]. Die selektive Komplexbildung von Fructose mit Boraten und Aluminaten bietet eine

weitere Möglichkeit, das thermodynamische Gleichgewicht zu verschieben, indem Fructose dem Gleichgewicht entzogen wird. So können Fructoseausbeuten von bis zu 70 Ma.-% erzielt werden [163].

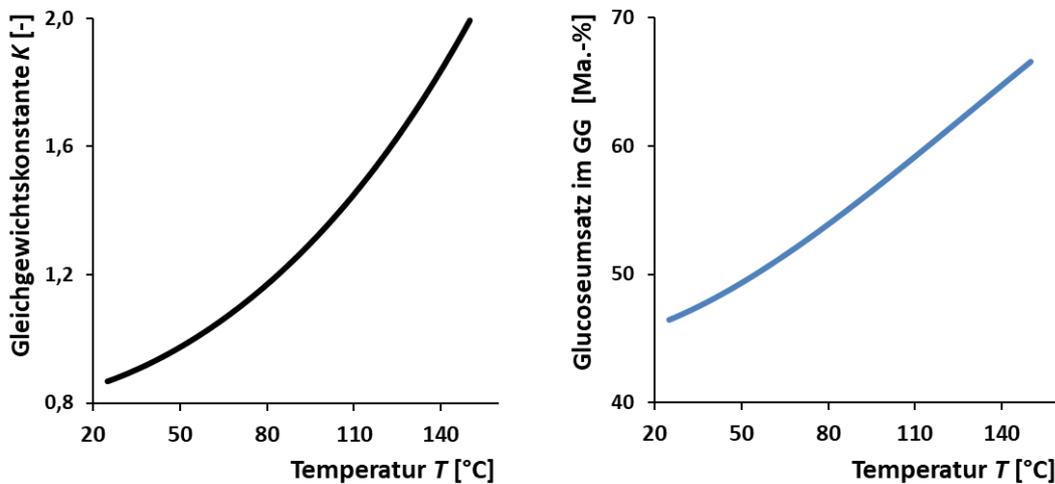


Abbildung 3.1: Thermodynamisches Gleichgewicht (GG) zwischen Glucose und Fructose in Abhängigkeit der Temperatur, Gleichgewichtskonstante K als Verhältnis von Fructose zu Glucose (links), Glucoseumsatz im GG (rechts), berechnet mit Stoffdaten von Tewari [161]

3.1.2 Reaktionsmechanismus

Die Umwandlung von Glucose zu Fructose lässt sich in die Gruppe der Aldose-Ketose-Isomerisierungen einordnen. Mechanistisch kann dies einerseits über eine Keto-Enol-Tautomerie ablaufen, welche den Name Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Umlagerung trägt. Diese Umlagerung wird von Brønsted-Basen als Protonenakzeptor katalysiert und läuft über das 1,2-Endiol ab (siehe Abbildung 3.2 oben). In einem zweiten mechanistischen Szenario kommt eine Lewis-Säure zum Einsatz, die gleichzeitig auch ein Proton abstrahiert und somit auch als Brønsted-Base fungiert. Danach findet eine intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung statt (siehe Abbildung 3.2 unten). Diese Wasserstoff-Verschiebung wurde in einer Studie von Román-Leshkov und Mitarbeitern [164] am Beispiel eines Lewis-sauren Sn- β -Zeoliths nachgewiesen. Der Lewis-saure Zeolith katalysiert dabei auch die Umwandlung der zuvor geschlossenen Glucose in die offenkettige Form [165]. Auch bei der biochemischen Isomerisierung findet eine intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung statt [166, 167], sodass das Enzym ähnlich wie eine Lewis-Säure an der Reaktion teilnimmt.

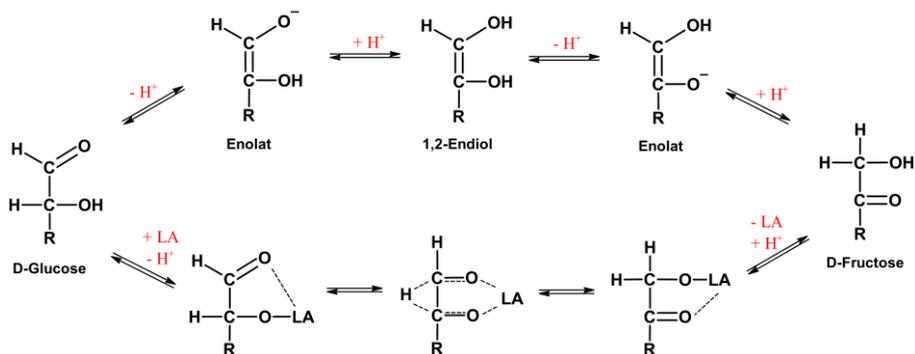


Abbildung 3.2: Mechanistische Szenarien zur Isomerisierung von Glucose zu Fructose [164], Brønsted-basenkatalysierte Keto-Enol-Tautomerie mit Wasserstoff-Transfer (oben) und Lewis-säurenkatalysierte intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung (unten), LA: Lewis-Säure

3.1.3 Katalysatoren für die Isomerisierung

Auch ohne Anwesenheit eines Katalysators isomerisiert Glucose in heißem Hochdruckwasser bei 220 °C zu Fructose [138]. Allerdings ist die Isomerisierung in diesem Fall eine Nebenreaktion mit geringen Fructoseselektivitäten, da überwiegend Fragmentierungsreaktionen ablaufen [138]. Ohne Katalysator kann keine Epimerisierung von Glucose zu Mannose beobachtet werden [138].

Um die Glucoseisomerisierung zu beschleunigen, wurden diverse homogene und heterogene Katalysatoren untersucht (siehe Tabelle 8). Dabei bieten heterogene Katalysatoren den Vorteil der besseren Abtrennbarkeit aus der flüssigen Phase. In allen Arbeiten aus Tabelle 8 wird mit Glucose als Reinstoff in wässrigen Lösungen gearbeitet. Die Isomerisierung eines Hydrolysats aus dem Aufschluss von Lignocellulosen ist noch nicht publiziert.

Die katalytische Wirkung von Brønsted-Basen, vor allem von Alkali- und Erdalkalihydroxiden, wurde als erstes für die chemisch-katalytische Umsetzung von Glucose zu Fructose entdeckt. Auch wenn Alkali- und Erdalkalihydroxide aufgrund der hohen Basenstärke sehr aktive Katalysatoren sind [168], liefern diese eine geringe Fructoseselektivität [169]. Es entstehen insbesondere bei erhöhten Verweilzeiten, Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen zahlreiche Nebenprodukte [160]. Die Reaktionslösung hat in diesem Fall eine dunkelbraune Färbung [160, 168]. Konkurrierende Nebenreaktionen zur gewünschten Isomerisierung sind dabei Aldolkondensationen, Aldolspaltungen, β -Eliminierungsreaktionen sowie Umlagerungsreaktionen [160]. Als weitere homogene Katalysatoren für die Isomerisierung wurden später Aluminate, Amine, organometallische Komplexe und homogene Lewis-Säuren entdeckt [160]. Lewis-Säuren wurden lange Zeit nicht in Betracht gezogen, weil das Lösungsmittel Wasser die Lewis-Säurezentren durch Koordinierung zumindest teilweise deaktiviert [160].

Bei den heterogenen Katalysatoren können sowohl Brønsted-Basen als auch Lewis-Säuren die Isomerisierung katalysieren. Zu erstgenannter Gruppe der Brønsted-Basen gehören beispielsweise Magnesiumoxid, Zirconiumcarbonat, Hydrotalkit, mit Alkali- und Erdalkalimetallen modifizierte Zeolithe, mikroporöse Metallsilikate und basische Harze [158]. Zu Lewis-sauren Feststoffkatalysatoren zählen beispielsweise Sn- β Zeolithe. Eine Zwischenposition nehmen die Metalloxide von Zirkonium und Titan ein, da sie sowohl Lewis-Säurezentren als auch Basen-Zentren besitzen und somit als bifunktionelle Katalysatoren wirken [160]. Auf einige Gruppen von heterogenen Katalysatoren wird nachfolgend genauer eingegangen.

Hydrotalkit

Hydrotalkite sind Magnesium-Aluminium-Hydroxycarbonate, die sowohl als natürliche Minerale vorkommen als auch gezielt synthetisiert werden können. Die allgemeine Summenformel lautet $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}]^{x-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, wobei x den Molanteil von Aluminium am Metallgehalt beschreibt und A die Anionen symbolisiert, welche typischerweise als CO_3^{2-} und/oder OH^- vorliegen. Hydrotalkit bildet geschichtete Strukturen aus, wobei positiv geladene Metallhydroxid-Schichten durch Zwischenschichten aus Wasser und Anionen getrennt werden [170]. Die Anionen in den Zwischenschichten werden als aktives Zentrum für die Isomerisierung angesehen [158]. Hierbei ist entscheidend, ob als Anionen CO_3^{2-} oder OH^- vorliegen, da OH^- eine höhere Basizität besitzt und damit aktiver als CO_3^{2-} ist [158, 171]. Außerdem spielt die Zugänglichkeit der katalytischen Anionen bei der Isomerisierung eine Rolle, da Glucose nicht in die Zwischenschichten des Hydrotalkits eindringen kann [158, 172].

3 Isomerisierung von Glucose zu Fructose

Tabelle 8: Übersicht von Katalysatoren für die Isomerisierung von Glucose zu Fructose

Katalysertyp	Katalysator	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Glucose-Umsatz [Ma.-%]	Fructose-Selektivität [Ma.-%]	Fructose-Ausbeute [Ma.-%]	Ref
heterogen	Zeolith K-X	90	120	18	?	?	[171]
	Zeolith Sn-β	110	30	55	58	32	[164]
	Zeolith Sn-β	120	180	68	67	45	[173]
	Zeolith Fe-β	130	90	34	59	20	[174]
	Zeolith Na-X	100	120	27	76	21	[168]
	Zeolith Na-X	95	?	20	86	17	[175]
	Zeolith K-X	95	?	23	80	18	[175]
	Zeolith K100/ZSM-5	100	60	15	53	8	[160]
	NaY-Silikat AV-1	100	120	30-43	70-83	25-30	[168]
	Aluminat-Harz	35	60	38	79	30	[176]
	basisches Harz Amberlyst 21	120	20	26	80	21	[177]
	Molekularsieb Si-MCM-48	100	120	22	80	18	[169]
	Molekularsieb Si-MCM-50	100	120	17	79	14	[169]
	Hydrotalkit	90	60	28	78	22	[171]
	Hydrotalkit	90	120	41	75	31	[178]
	Hydrotalkit	110	180	34	89	30	[172]
	Hydrotalkit	95	?	42	60	25	[175]
	Hydrotalkit	120	60	43	64	27	[179]
	MgO	90	45	48	65	31	[160]
	CaO	120	60	44	78	35	[179]
α-TiO ₂	120	120	16	75	12	[180]	
α-TiO ₂	200	5	82	2	2	[181]	
m/c-ZrO ₂	200	5	48	27	13	[181]	
Zr(OH) ₂ CO ₃ ·ZrO ₂	120	20	45	76	34	[177]	
homogen	NaAlO ₂	60	45	61	85	52	[160]
	NaOH	50	15	48	71	34	[169]
	NaOH	80	30	67	48	32	[160]
	CrCl ₃	140	15	43	49	21	[182]
	CrCl ₃	120	180	52	49	25	[173]
	AlCl ₃	120	180	32	83	26	[173]
	SnCl ₄	120	180	18	26	5	[173]
	NaH ₂ PO ₄ + Na ₂ HPO ₄	110	?	52	58	30	[163]
Enzym	Xyloseisomerase	55 - 60	10 - 20	47	89	42	[183]

Durch Kalzinierung des Hydrotalkits wird erst Wasser aus den Zwischenschichten freigesetzt und bei höheren Temperaturen wird aus den Carbonat-Anionen CO₂ frei [171]. Dabei entsteht ein gemischtes MgO-Al₂O₃-Metalloxid mit einer großen Oberfläche [158, 184]. Jedoch können die Metallmischoxide wieder Anionen in die Zwischenschicht einlagern, wodurch erneut Hydrotalkit entsteht, was als Memoryeffekt bezeichnet wird [171, 184]. Durch Rehydratisierung mit Wasser bildet sich OH⁻ als Anion aus, wohingegen durch CO₂-Kontakt CO₃²⁻ als Anion in die Zwischenschicht eingelagert wird [171]. Das OH⁻ in der Zwischenschicht ist in Gegenwart von Luft nicht stabil und wird durch CO₂-Aufnahme in die Carbonatform umgewandelt [172].

Yu et al. [184] untersuchten den Einfluss der Katalysatorkalziniierung sowie Rehydratisierung auf die Isomerisierung. Der kalzinierte Katalysator lieferte einen hohen Glucoseumsatz bei gleichzeitig schlechter Fructoseselektivität, was mit stark basischen Zentren der Mischoxide begründet wurde [184]. Hingegen zeigte der nach Kalziniierung in Wasser rehydratisierte Hydrotalkit eine hohe Fructoseselektivität, was mit schwach basischen Zentren erklärt wird [184]. In einer ähnlichen Studie von Delidovich und Palkovits [178] lieferte der in Wasser rehydratisierte Hydrotalkit die besten Fructoseausbeuten. In einer weiteren Arbeit zeigten Delidovich und Palkovits [172], dass eine gezielte Katalysatorsynthese die Basizität des Hydrotalkits beeinflusst. Dabei führt eine höhere Basizität nicht nur zu höherem Glucoseumsatz, sondern auch zu höherer Fructoseausbeute [172]. Weiterhin wurde gezeigt, dass Hydrotalkit durch Abbrennen von organischen Anlagerungen sowie Rehydratisierung in Wasser regeneriert werden kann [172].

Zeolithe

Zeolithe können je nach Beschaffenheit entweder als Brønsted-Base oder als Lewis-Säure fungieren. Beim erstgenannten Fall kommen Kation-ausgetauschte Zeolithe für die Isomerisierung zum Einsatz. Zwei Zeolith-Eigenschaften sind entscheidend für den Glucoseumsatz: Die Zeolith-Struktur und die jeweiligen Kationen. Bei der Zeolith-Struktur zeigt sich eine Aktivitätsabnahme für den Glucoseumsatz in folgender Reihenfolge der Zeolith-Typen Na-Y < Na-X < Na-A [158]. Diese Reihenfolge geht mit steigendem Al/Si-Verhältnis einher. Allerdings werden vor allem mit X-Zeolith-Strukturen gute Fructoseselektivitäten erreicht (vgl. Tabelle 8). Auch bei den Zeolith-Kationen kann eine Aktivitätsreihe mit $\text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ für den Glucoseumsatz aufgestellt werden [175].

Moreau und Mitarbeitende [175] zeigten, dass ein Na-X-Zeolith eine bessere Fructoseselektivität als Hydrotalkit aufweist. Während der Isomerisierung geht allerdings ein Teil der Metallkationen der Zeolithe in Lösung (Leachingeffekt), bei Hydrotalkit wird dies hingegen nicht beobachtet [175]. Dieses Leaching führt zu Aktivitätsverlusten nach einer Recyclierung des Katalysators, wobei allerdings die Fructoseselektivitäten fast unverändert bleiben [175].

Als zweite Gruppe können Lewis-saure Zeolithe zur Isomerisierung verwendet werden. Die Porengrößen eines Zeoliths spielen eine entscheidende Rolle bei der Isomerisierung, denn bei Zeolithen mit mittleren Poren läuft die Reaktion nicht ab [159]. Glucosemoleküle können beispielsweise in β -Zeolithe mit 0,8 nm Porendurchmesser eindringen, aber nicht in Zeolithe mit 0,5-0,6 nm Porendurchmesser [159].

Molnier et al. [159] zeigten, dass ein großporiger Zeolith mit eingelagertem Zinn (Sn- β -Zeolith) sich für die Isomerisierung eignet. Hierbei spielt die Einlagerung des Zinns in die Gerüststruktur des Zeoliths eine entscheidende Rolle, denn ein lediglich mit Zinn Ionen-ausgetauschter Zeolith zeigt keine Aktivität für die Isomerisierung [160]. Beim Sn- β -Zeolith liegt das Verhältnis der beiden Hauptprodukte Fructose und Mannose bei etwa 3,5:1 [159]. Im Sn- β -Zeolith sind die offenen Lewis-sauren Sn^{4+} -Zentren die aktiven Zentren für die Isomerisierung der Glucose via intramolekularer Wasserstoff-Verschiebung [164, 185-187].

Eine Verschiebung im Reaktionsmechanismus von der Isomerisierung zu Fructose hin zur Epimerisierung zu Mannose kann durch Modifikation des Zeoliths erreicht werden. Bermejo-Deval und Mitarbeitende [187] zeigten, dass ein durch Natrium-Ionenaustausch veränderter Sn- β -Zeolith Fructose und Mannose in einem Verhältnis von 1:3,2 entstehen lässt. Die Epimerisierung von Glucose zu Mannose läuft dabei ebenfalls über eine intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung ab [187].

Nach der Isomerisierung kann Sn- β -Zeolith entweder direkt wiederverwendet werden oder zuvor eine Kalziniierung durchlaufen, ohne dass die Fructoseausbeuten absinken. Außerdem kann dieser Zeolith auch in pH-sauren Lösungen ohne Aktivitätsverlust eingesetzt werden [159], was die Koppelung mit anderen säurekatalysierten Reaktionen, wie der Fructosedehydratisierung zu HMF ermöglicht (vgl. Kapitel 4.1).

Allerdings ist die Synthese von Sn- β -Zeolith aufwändig, da die Kristallisation des Zeoliths aus der Syntheselösung typischerweise mehrere Tage benötigt und mit Fluorwasserstoff gearbeitet wird [159, 186].

Xu et al. [174] arbeiteten mit umweltfreundlicheren Fe- β -Zeolithen, welche sich sowohl durch Lewis-saure Zentren des Eisens als auch durch Brønsted-saure Zentren des Zeolith-Gerüsts auszeichnen. Bei Temperaturen ab 150 °C wurde neben Fructose auch vermehrt Mannose gebildet [174]. Ein Teil der Fructose wurde durch die Brønsted-sauren Zentren des Zeoliths zu HMF dehydratisiert [174]. Mittels Kalzinierung konnte der Fe- β -Zeolith erfolgreich wiederverwendet werden [174].

Metalloxide

Aufgrund des sowohl basischen als auch Lewis-sauren Charakters von TiO₂ und ZrO₂ sind beide Katalysatoren für die Isomerisierung interessant [160]. Denn in der Literatur [180, 181] wird berichtet, dass diese Katalysatoren gleichzeitig auch die Dehydratisierung von Fructose zu HMF katalysieren. Dies macht TiO₂ und ZrO₂ besonders für die Prozesskette von Lignocellulosen zu HMF attraktiv, da Zuckerisomerisierung und Dehydratisierung zu HMF möglicherweise in einem Reaktionsschritt durchgeführt werden könnten.

3.1.4 Nebenprodukte der Isomerisierung

Kein bislang erforschter Katalysator ermöglicht eine komplett selektive Umsetzung von Glucose in Fructose (siehe Tabelle 8). Es entstehen Nebenprodukte, die sich in Art und Ausbeute je nach Reaktionsbedingungen und Katalysator unterscheiden. In den meisten Studien, die in Tabelle 8 gelistet sind, wird von Mannose als Nebenprodukt berichtet. Weitere Hexosen spielen hingegen keine Rolle. Ausnahme bildet die Katalyse mit Ti- β -Zeolith, bei dem neben Fructose auch Sorbose gebildet wird [188].

Bei der Isomerisierung mit NaOH kommt es zu einer verstärkten Bildung von Nebenprodukten. Souza et al. [169] vermuteten als Nebenprodukte lösliche Polymere, da sie via HPLC keine kurzkettigen Nebenprodukte detektieren konnten. Dies steht im Einklang zu Lima et al. [168], welche nach der Reaktion eine dunkelbraune Flüssigkeit erhielten. Es wurde vermutet, dass die Polymerisierung über Aldolkondensation abläuft [168].

Die Nebenprodukte der Isomerisierung mit Hydrotalkit wurden von Delidovich und Palkovits [178] untersucht. Sie fanden in der Produktflüssigkeit Dihydroxyaceton, Glycolaldehyd und Milchsäure sowie Spuren von Glyceraldehyd. Die beiden C3-Verbindungen Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd entstehen durch Adolsplaltung von Fructose [189]. Glyceraldehyd ist deshalb nur in Spuren zu finden, weil es zu Methylglyoxal dehydriert, welches sich in einer Benzilsäure-Umlagerung weiter in Milchsäure umsetzt [95, 189]. Durch die produzierte Milchsäure sinkt der pH-Wert der Produktflüssigkeit ab, was zum Herauslösen von Mg²⁺-Ionen aus dem Hydrotalkit führt [178]. Laut einer Vermutung von Delidovich und Palkovits [178] entsteht Glycolaldehyd zusammen mit Erythrose durch Aldolsplaltung von Glucose. Allerdings wurden keine Spuren von Erythrose gefunden [178].

Bei Isomerisierung mit dem homogenen Katalysator Natriumaluminat sowie dem heterogenen Katalysator Magnesiumoxid entstehen in der Reaktionslösung bei längeren Verweilzeiten organische Säuren. Marianou et al. [160] berichteten von Glykolsäure, Essigsäure, Milchsäure und Ameisensäure mit jeweils 1 - 4 Ma.-% Ausbeute bei beiden Katalysatoren, was auf Zucker-Fragmentierungsreaktionen durch Aldolsplaltung hindeutet.

Die Bildung von Nebenprodukten ließ sich im Fall von Sn- β -Zeolith nicht mit Veränderung der Reaktionstemperatur minimieren, was darauf hinweist dass die Nebenreaktionen eine ähnliche Aktivierungsenergie besitzen wie die Isomerisierung selbst [159]. In späteren Arbeiten der selben

Arbeitsgruppe zeigte sich, dass Nebenprodukte an der Oberfläche des Sn- β -Zeoliths adsorbiert bleiben [165, 187].

In älteren Arbeiten [95, 176, 190] werden Zuckersäuren als Nebenprodukte der Isomerisierung benannt. Allerdings wird in jüngeren Publikationen zur Zuckerisomerisierung trotz ausgereifter chromatographischer Analysemethoden nicht von Zuckersäuren berichtet.

3.2 Material und Methoden

Zunächst wird die Aufbereitung der Hydrolysate für die Isomerisierung vorgestellt. Danach wird das Vorgehen bei der Isomerisierung von Glucoselösung oder aufbereiteten Hydrolysaten erläutert. Es werden die heterogenen Katalysatoren Hydrotalkit, Na-X Zeolith, TiO₂ und ZrO₂ auf ihre Eignung als Isomerisierungskatalysator untersucht. Außerdem wird mit Natriumaluminat ein homogener Katalysator getestet. Die Ergebnisse mit Natriumaluminat sind im Anhang in Abbildung 6.6 zu finden.

3.2.1 Aufbereitung der Hydrolysate

Im Hinblick auf die angestrebte Prozesskette von Lignocellulosen zu HMF werden Trennprozesse untersucht, um die Abtrennbarkeit von (1) Nebenprodukten aus dem Aufschluss via Dünnschichtchromatographie sowie (2) Aufschlusschemikalien via Neutralisation zu evaluieren.

Neutralisation der Hydrolysate

Die Hydrolysate aus dem Lignocellulosen-Aufschluss werden durch Zugabe einer starken Base auf pH = 7 neutralisiert. Dies geschieht unter ständigem Rühren und pH-Messung mittels Glaselektrode. Als Basen werden konzentrierte Natriumhydroxid- sowie Bariumhydroxid-Lösungen verwendet. Nach erfolgter Neutralisation wird die Lösung in einer Filternutsche durch einen 0,45 μ m Nylon-Membranfilter von Whatman filtriert (vgl. Abbildung 3.3).

Auftrennung der Hydrolysate mittels Dünnschichtchromatographie

Die chromatographische Trennbarkeit der Hydrolysate wird mittels Dünnschichtchromatographie (DC) untersucht. Dabei sollen Zucker von den Aufschluss-Nebenprodukten abgetrennt werden. Nebenprodukte können beispielsweise Furfurale, organische Säuren und höhermolekulare Huminstoffe sein. Für die DC-Versuche werden zwei verschiedene stationäre Phasen eingesetzt: Eine Standard-Kieselgelplatte (Alugram Nano-Sil/UV254nm von Machery-Nagel) sowie eine mit NH₂-Gruppen modifizierte Kieselgelplatte (Alugram Nano-Sil NH₂/UV254nm von Machery-Nagel). Für Trennungen kommt ein Eluent aus Ethylacetat, Pyridin, Wasser und Essigsäure (60:30:10:5) zum Einsatz, was der Applikations-Methode 401590 von Machery-Nagel entspricht. Für die Trennung auf Standard-Kieselgel wird zusätzlich ein Gemisch aus Wasser und Aceton als Elutionsmittel getestet.

Als Standards werden Lösungen aus Mannose, Xylose und Glucose mit einer Konzentration von 1 g/l verwendet, die mit einer Kapillare auf die DC-Platte aufgetragen werden. Ausgewertet werden die Substanzflecken auf den DC-Platten mit ihren jeweiligen R_F-Werten. Die R_F-Werte ergeben sich aus dem Verhältnis von Wanderungsstrecke des Substanzfleckes zur Wanderungsstrecke des Lösungsmittels.

3.2.2 Durchführung der Isomerisierung

Herkunft und Vorbehandlung der Katalysatoren

Der pulverförmige Na-X-Zeolith mit der Summenformel $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wird unter der Bezeichnung Molecular sieves, 13X von Alfa Aesar bezogen und bei 500 °C für 6 h kalziniert. Der pulverförmige Hydrotalkit von Sigma-Aldrich mit der Summenformel $\text{Mg}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wird bei 450 °C für 6 h kalziniert. Die Kalzinierung erfolgt in beiden Fällen in einem Aktivierungsreaktor unter kontinuierlicher Stickstoffpflung. Der Aktivierungsreaktor wird dabei in einem Muffelofen erhitzt. Nach der Kalzinierung werden die Katalysatoren unter Inertgas gelagert, um die Aufnahme von CO_2 zu vermeiden. Natriumaluminat in technischer, wasserfreier Qualität von Riedel-de Haën wird ohne Vorbehandlung genutzt. Gleiches gilt für TiO_2 in Anatas-Modifikation vom Typ ST 6-120 und tetragonales ZrO_2 vom Typ SZ 6-152 jeweils in Pelletform von Saint-Gobain NorPro.

Isomerisierung mit den Metalloxid-Katalysatoren TiO_2 und ZrO_2

Zur Realisierung der in der Literatur [181] eingesetzten Reaktionstemperatur von 200 °C werden die Versuche in nicht-rührbaren Autoklaven durchgeführt. Die Autoklaven aus Edelstahl mit der Werkstoffnummer 1.4571 haben einen zylinderförmigen Innenraum mit 5 ml Volumen und 1,15 cm Innendurchmesser. Sie werden mit 2 ml Glucoselösung sowie Katalysator befüllt. Der Gasraum in den Autoklaven wird anschließend mit Stickstoff inertisiert. Das Aufheizen auf Reaktionstemperatur geschieht in einem GC-Ofen Typ HP5890. Die Autoklaven verbleiben 5 - 20 min im Ofen und werden nach der Behandlung in kaltem Wasser abgekühlt. Die Flüssigproben werden aus den geöffneten Autoklaven mit Spritzen mittels aufgesteckter Kanülen entnommen.

Isomerisierung mit Na-X-Zeolith, Hydrotalkit und Natriumaluminat

Die Isomerisierung wird in einer Glasapparatur durchgeführt, die im Anhang in Abbildung 6.4 dargestellt ist. Für die Versuche werden eine definierte Menge des Katalysators sowie 40 ml Glucoselösung oder vorbehandeltes Hydrolysat in einen 100 ml Dreihalsrundkolben mit Magnetrührer gegeben (vgl. Abbildung 3.3). Der Dreihalsrundkolben wird in einem vorgeheizten Ölbad innerhalb von ca. 20 min auf Reaktionstemperatur von 65 - 100 °C erwärmt. Die Temperatur wird dabei in der Probe gemessen. Während der Reaktion kann die Gasphase in der Glasapparatur optional inertisiert werden. Dies geschieht durch kontinuierliches Einleiten von Stickstoff in einen Seitenhals des Dreihalskolbens (vgl. Abbildung 6.4). Nach Ablauf der Haltezeit von 0 - 120 min wird der Dreihalsrundkolben aus dem Ölbad entfernt und unter weiterem Rühren durch die Umgebungsluft abgekühlt. Danach wird der Inhalt des Rundkolbens quantitativ in eine Filternutsche überführt und durch einen 0,45 µm Nylon-Membranfilter von Whatman filtriert. In die Filternutsche wird 20 ml demineralisiertes Wasser gegeben, um den Filterkuchen zu waschen. Der Filterkuchen als Feststoffrückstand sowie das gesamte Filtrat als Produktflüssigkeit werden analysiert (vgl. Abbildung 3.3).

3.2.3 Analytische Methoden zur Charakterisierung

Die zu analysierenden Feststoffe und Flüssigkeiten sind in Abbildung 3.3 benannt und den Messverfahren zugeordnet. Bei den Flüssigproben wurde zu Beginn der Arbeit Glucose und Fructose mittels einer photometrischen Methode analysiert. Diese wird nach erfolgreicher Methodenentwicklung durch eine HPLC-Analytik abgelöst (siehe Kapitel 2.2.4.1). Die Messung von Furfuralen, organischen Säuren und dem TOC-Wert erfolgt wie in Kapitel 2.2.4.1 beschrieben. Die Aufnahme von NMR-Spektren ist ebenfalls in Kapitel 2.2.4.1 erläutert, wobei die Probenvorbereitung über komplettes Verdampfen des Wassers und

Lösen des Rückstands in D₂O erfolgt. Alle Feststoffe werden vor der Analyse bei 105 °C für 16 h getrocknet. Die Messung von IR-Spektren und REM erfolgt analog zu Kapitel 2.2.4.1.

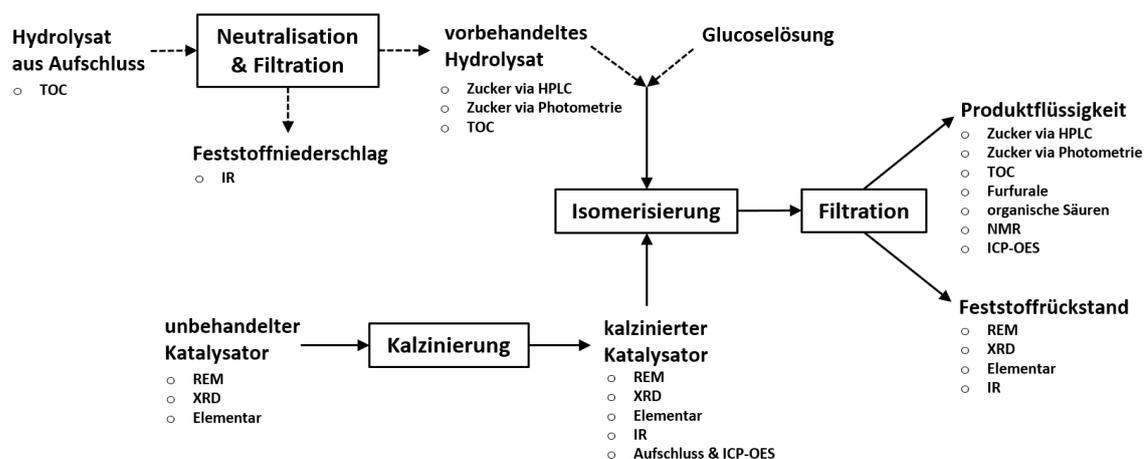


Abbildung 3.3: Grundfließbild der Isomerisierung mit analytischen Methoden

Analyse von Zuckern mittels Photometrie

Es wird der UV-Test zur Bestimmung von Glucose und Fructose von Boehringer Mannheim/R-Biopharm verwendet. Im ersten Schritt werden sowohl Glucose als auch Fructose enzymkatalytisch phosphoryliert [191]. Gleichzeitig erfolgt die enzymkatalysierte Oxidation des Glucosederivats, wobei NADP⁺ zu NADPH reduziert wird. Die Menge an gebildetem NADPH ist äquivalent zur Glucosemenge und wird als Messgröße im Photometer bei einer Wellenlänge von 340 nm genutzt. Im zweiten Schritt wird ein Isomerase-Enzym zugegeben, wodurch das Fructosederivat in das Glucosederivat überführt wird [191]. Letzteres wird ebenfalls oxidiert, was eine Fructose-äquivalente NADPH-Menge freisetzt, die ebenfalls photometrisch bestimmt wird. Die Messungen werden an einem Spektralphotometer CADAS 200 von Lange durchgeführt.

Aufschluss und Elementbestimmung mittels ICP-OES

Der gemahlene Feststoff wird mit konzentrierten Säuren in Lösung gebracht. Soll auch Silizium analysiert werden, wird ein Aufschluss mit Flusssäure durchgeführt (HNO₃, HCl und HF im Volumenverhältnis 6:2:1), andernfalls kommt Königswasser zum Einsatz (HNO₃ und HCl im Volumenverhältnis 1:3). Der Mikrowellen-Aufschluss erfolgt in einem Multiwave 3000 von Anton Paar. Die Heizleistung wird 15 min lang linear auf 500 W erhöht. Danach wird die Temperatur von 240 °C für 30 min (Königswasser-aufschluss) bzw. 60 min (Flusssäureaufschluss) gehalten. Im Anschluss erfolgt eine 30-minütige Kühlung auf unter 50 °C. Die Analyse der gelösten Probe erfolgt mit optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), welche sich zur Multielementanalyse von Flüssigkeiten eignet. Dazu wird die gelöste Probe über ein Zerstäubersystem in ein Argonplasma geleitet. Im Argonplasma emittieren die Ionen der chemischen Elemente charakteristische Spektrallinien, deren Intensität ausgewertet wird. Es kommt ein 725 ICP-OES von Agilent im radialen Messmodus zum Einsatz.

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse (CHNS) des gemahlene Feststoffs wird an einem Vario El cube der Firma Elementar durchgeführt. Die Elemente werden katalytisch verbrannt und die Verbrennungsgase in einer Adsorptionssäule aufgetrennt und nachfolgend analysiert.

Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD) liefert Informationen über die Kristallstruktur des gemahlene Feststoffs. Die Messung wird an einem X'Pert Pro von PANalytical für 60 min durchgeführt. Es kommt eine Bragg-Brentano-Anordnung mit einer Kupfer-Anode und Nickel-Filter zum Einsatz, wobei die charakteristische Röntgenstrahlung K_{α} zur Messung genutzt wird.

3.3 Ergebnisse

Zuerst wird die Aufbereitung des Hydrolysats aus dem Lignocellulosen-Aufschluss vorgestellt. Danach folgen Isomerisierungsergebnisse ausgehend von Glucoselösung mit unterschiedlichen Katalysatoren. Abschließend wird die Isomerisierung von Hydrolysaten mit Hydrotalkit vorgestellt. Wenn in den Diagrammen ein Fehlerbalken dargestellt ist, wurden die Versuche mindestens in Dreifachbestimmung durchgeführt. Der Fehlerbalken repräsentiert die einfache Standardabweichung in beide Richtungen.

3.3.1 Aufbereitung der Hydrolysate

Neutralisation der Hydrolysate

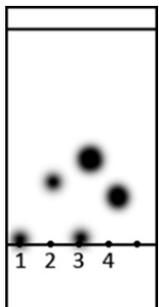
Es werden NaOH sowie $Ba(OH)_2$ genutzt, um das Hydrolysat aus dem Schwefelsäure-katalysierten Lignocellulosen-Aufschluss zu neutralisieren. Bei Annäherung an $pH = 7$ kommt es im Hydrolysat bei beiden Neutralisationsmitteln zu einem Farbumschlag von hellbraun in dunkelbraun. Während das Neutralisationsprodukt Na_2SO_4 gut wasserlöslich ist, ist $BaSO_4$ fast unlöslich (2,3 mg/l [192]). Deshalb bildet sich sofort nach $Ba(OH)_2$ -Zudosierung im Hydrolysat ein Niederschlag.

Bei beiden Neutralisationsvarianten bleiben die organischen Verbindungen weitgehend gelöst. Die Analyse der Kohlenstoffkonzentration vor und nach der Neutralisation zeigt eine Wiederfindung von 91,7 % (bei NaOH) bzw. 97,6 % (bei $Ba(OH)_2$). Der Feststoffniederschlag der $Ba(OH)_2$ -Neutralisation wird via IR-Spektroskopie untersucht und zeigt eine Übereinstimmung mit den typischen IR-Banden von $BaSO_4$ (vgl. Abbildung 6.3 im Anhang).

Auftrennung mittels Dünnschichtchromatographie (DC)

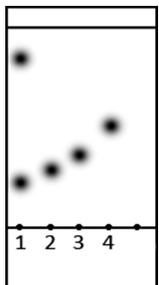
Mit einer speziell für die Auftrennung von Zuckern etablierten DC-Methode soll zunächst geprüft werden, ob die in dem Hydrolysat enthaltenen Zucker von anderen Verbindungen in der Probenmatrix getrennt werden können. Dazu kommt eine mit NH_2 -Gruppen modifizierte Kieselgelplatte zum Einsatz, die eine geringere Polarität aufweist als reines Kieselgel. Als Eluent wird eine Mischung aus Ethylacetat, Pyridin, Wasser und Essigsäure eingesetzt. Nach der Auftrennung zeigt sich, dass ein Teil des Substanzflecks vom Hydrolysat nahe der Startlinie verbleibt, während ein Großteil der Matrix besser eluiert (siehe Tabelle 9). Um eine Überladung der DC-Platte mit Probensubstanz auszuschließen, werden die Proben in einem weiteren Experiment in unterschiedlichen Konzentrationen aufgetragen. Die R_f -Werte blieben dabei konstant, lediglich der Radius des Substanzflecks vergrößert sich bei einer höheren Probenkonzentration.

Tabelle 9: Vergleich der DC von Hydrolysat mit Zuckerstandards auf einer NH_2 -modifizierten Kieselgelplatte mit Ethylacetat, Pyridin, Wasser und Essigsäure (60:30:10:5), Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $0,05\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$

Nummer	Probe	1. R_f -Wert	2. R_f -Wert	DC-Platte
1	Glucose	0,08	-	
2	Xylose	0,25	-	
3	Hydrolysat	0,09	0,38	
4	Mannose	0,13	-	

Wird die Trennung mit gleichem Eluent auf einer Standard-Kieselgelplatte durchgeführt, eluieren alle Substanzen deutlich besser als bei der aminierten Kieselgelplatte, was an größeren R_f -Werten festgemacht werden kann (siehe Tabelle 10). Das Hydrolysat lässt sich auch auf der Standard-Kieselgelplatte in zwei Substanzflecke auftrennen (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Vergleich der DC von Hydrolysat mit Zuckerstandards auf einer Standard-Kieselgelplatte mit Ethylacetat, Pyridin, Wasser und Essigsäure (60:30:10:5), Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $0,05\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$

Nummer	Probe	1. R_f -Wert	2. R_f -Wert	DC-Platte
1	Hydrolysat	0,39	0,89	
2	Glucose	0,42	-	
3	Mannose	0,46	-	
4	Xylose	0,57	-	

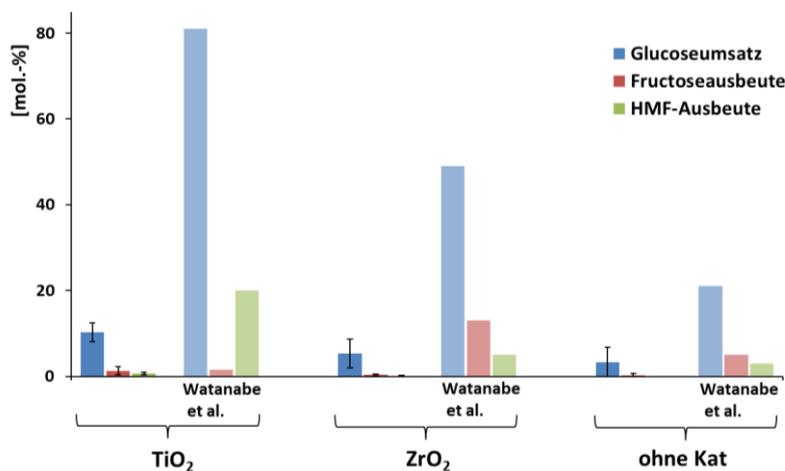
Auch ein einfaches binäres Laufmittelgemisch aus Aceton und Wasser wird auf einer Standard-Kieselgelplatte getestet. Die Trennleistung nimmt dabei ab, da ein Zuckergemisch nicht mehr vollständig aufgetrennt werden kann (vgl. Tabelle 11). Der untere Substanzfleck im Mischstandard resultiert von Glucose. Der obere, langgezogene Substanzfleck stammt von Mannose und Xylose. Das Hydrolysat wird zwar auch mit dem binären Eluent in zwei Substanzflecken aufgetrennt, jedoch liegen diese sehr nah beieinander.

Tabelle 11: Vergleich der DC von Hydrolysat mit einem Zuckermischstandard auf einer Standard-Kieselgelplatte mit Aceton und Wasser (95:5), Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, $T = 200\text{ °C}$, $0,05\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$

Nummer	Probe	DC-Platte
1	Hydrolysat	
5	Glucose, Mannose, Xylose	

3.3.2 Isomerisierung von Glucoselösungen mit TiO_2 und ZrO_2

Die Isomerisierung mit den Metalloxiden TiO_2 und ZrO_2 wird zunächst bei den gleichen Versuchsbedingungen wie in der Arbeit von Watanabe et al. [181] durchgeführt. Jedoch sind die Glucoseumsätze in dieser Arbeit deutlich geringer als in der Literatur angegeben (siehe Abbildung 3.4). Danach werden die Isomerisierungen bei 4-facher Reaktionszeit durchgeführt und das Massenverhältnis von Katalysator zu Glucose wird erhöht (siehe Abbildung 3.5). Dadurch werden die Glucoseumsätze bei beiden Katalysatoren auf etwa 90 % erhöht. Jedoch liegen die Ausbeuten der Zielprodukte Fructose und HMF unter 5 %. Damit werden sogar ohne Katalysator höhere Ausbeuten erreicht (siehe Abbildung 3.5).

Abbildung 3.4: Glucoseumsätze sowie Fructose- und HMF-Ausbeuten mit TiO_2 und ZrO_2 im Vergleich zu Watanabe et al. [181], $c_{\text{Gluc}} = 100\text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, $T = 200\text{ °C}$, $t = 5\text{ min}$, $m_{\text{Kat}}/m_{\text{Gluc}} = 0,5$

3.3.3 Isomerisierung von Glucoselösungen mit Na-X-Zeolith

Mit dem hier getesteten Na-X Zeolith können ähnliche Fructoseausbeuten wie in der Arbeit von Lima und Mitarbeitenden [168] erzielt werden (siehe Abbildung 3.6). Die hier gemessenen Selektivitäten liegen im Rahmen der Messgenauigkeit bei 100 %. Bei einer Halbierung der Verweilzeit und Temperaturreduzierung sinkt die Fructoseausbeute von 20 % auf 13 % ab. Die Selektivität bleibt unverändert hoch.

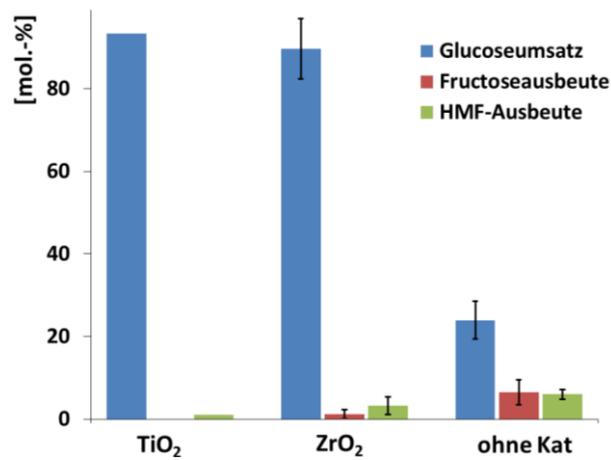


Abbildung 3.5: Glucoseumsätze sowie Fructose- und HMF-Ausbeuten mit TiO₂ und ZrO₂, $c_{Gluc} = 4,2 \text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 36$

Wird durch Zugabe von Schwefelsäure ein pH-Wert von 2 bei der Isomerisierung eingestellt, sinkt der Glucoseumsatz und die Fructoseausbeute auf jeweils 7 Ma.-% ab (bei $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$). Allerdings beträgt die Selektivität weiterhin etwa 100 %.

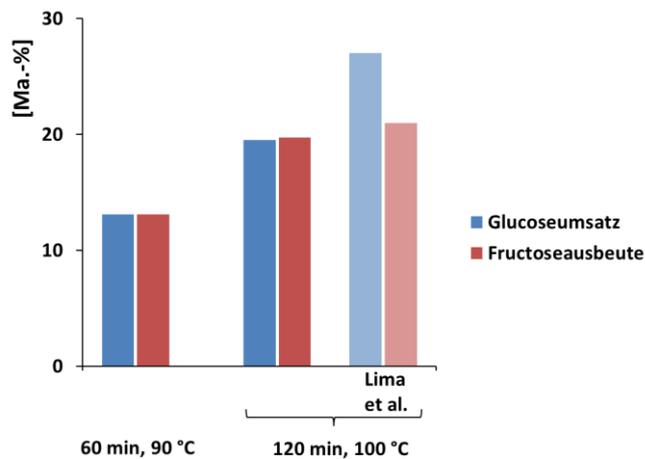


Abbildung 3.6: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten mit Na-X-Zeolith im Vergleich zu Lima et al. [168], $c_{Gluc} = 100 \text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ min}$, Luftatmosphäre, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,2$

3.3.4 Isomerisierung von Glucoselösungen mit Hydrotalkit

Die Isomerisierung mit Hydrotalkit wurde bereits von Lecomte et al. [171] untersucht. Wird die Isomerisierung bei gleichen Reaktionsbedingungen wie in der Arbeit von Lecomte et al. durchgeführt, werden ähnliche Fructoseausbeuten erhalten (siehe Abbildung 3.7). Jedoch ist der Glucoseumsatz im Vergleich zur Literatur höher.

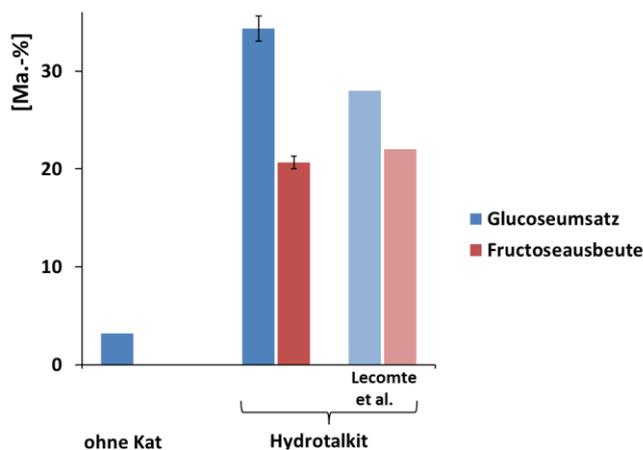


Abbildung 3.7: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten mit Hydrotalkit im Vergleich zu Lecomte et al. [171], $c_{Gluc} = 100 \text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, Luftatmosphäre, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,2$

Parameterstudien unter neutralen pH-Bedingungen

Da die Glucosekonzentrationen nach dem Aufschluss von Lignocellulosen deutlich geringer sein werden (vgl. Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10) als die 100 g/l in der Studie von Lecomte et al. [171], werden Parameterstudien mit verdünnten Glucoselösungen durchgeführt. Die Analyse von Glucose und Fructose erfolgt dabei sowohl via HPLC als auch via Photometrie. Die Messwerte beider Analyseverfahren zeigen im Paritätsdiagramm eine gute Übereinstimmung, was sich an Regressionsgeraden mit Anstiegen von 0,96 bzw. 0,99 sowie Bestimmtheitsmaßen von größer als 0,92 festmachen lässt (siehe Abbildung 6.5 im Anhang).

Die Variation der Reaktionstemperatur im Bereich von $65 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt, dass mit ansteigender Temperatur der Glucoseumsatz steigt (siehe Abbildung 3.8). Die Fructoseausbeute nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur zu. Mit längerer Reaktionszeit steigen die Glucoseumsätze. Die Fructoseausbeute hat bei ca. 60 min ein Maximum von 25 Ma.-%. Bei einer Reaktionszeit von $t = 0 \text{ min}$ wird die Probe bis auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und danach direkt der Abkühlvorgang begonnen. Wird das Massenverhältnis von Katalysator zu Glucose erhöht, steigt der Glucoseumsatz (siehe Abbildung 3.8). Die Fructoseausbeute bleibt aber unter Variation dieses Massenverhältnisses annähernd konstant. Ob sich Luft oder Stickstoff während der Isomerisierung in der Glasapparatur befindet, hat weder Einfluss auf Glucoseumsatz noch auf Fructoseausbeute (siehe Abbildung 3.8).

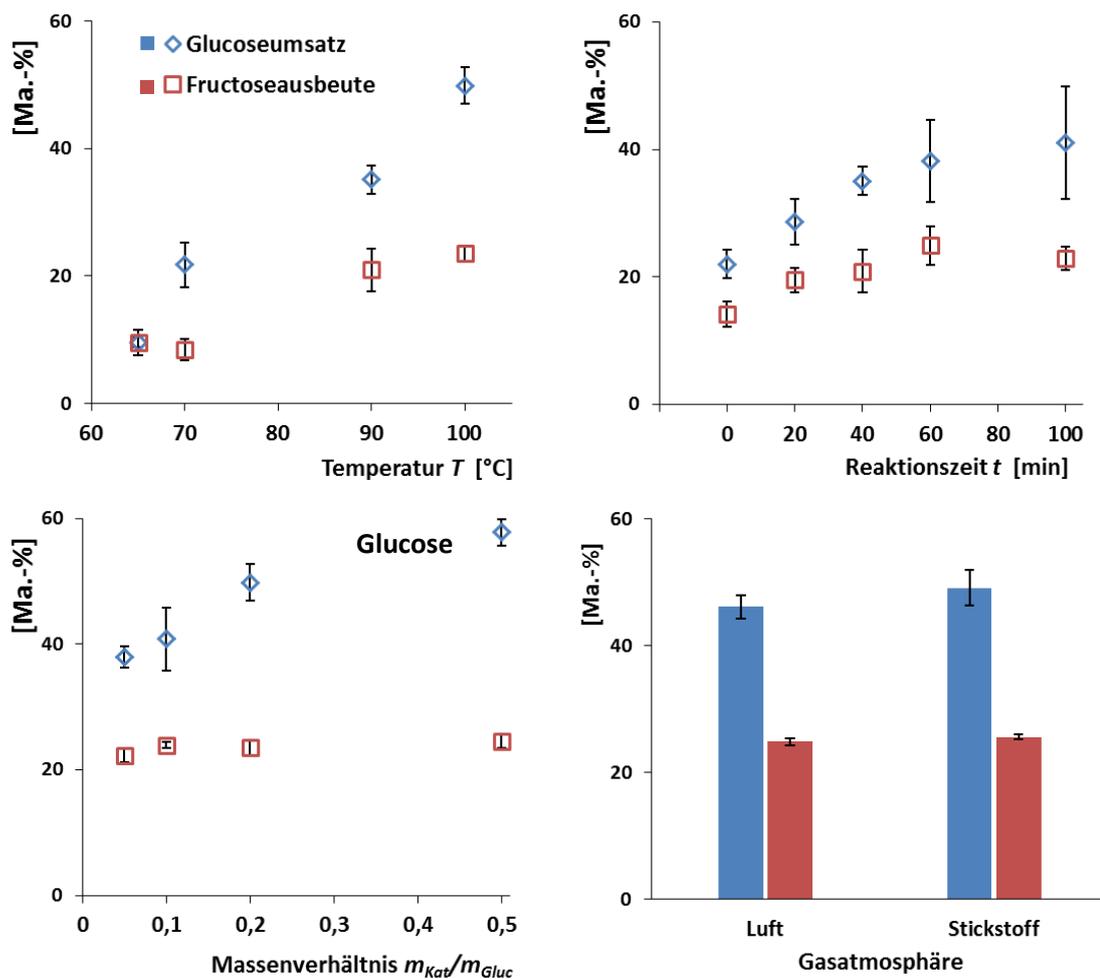


Abbildung 3.8: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten mit Hydrotalkit unter Variation von Temperatur, Reaktionszeit, Gasatmosphäre und Massenverhältnis von Katalysator zu Glucose, stets konstante Größen: $c_{Gluc} = 5 \text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, Parameter (falls nicht anders angegeben): Luftatmosphäre, $T = 90 \text{ °C}$ (für Variation Massenverhältnis $T = 100 \text{ °C}$), $t = 40 \text{ min}$, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,2$

Bei der Isomerisierung treten Nebenreaktionen auf, da der Glucoseumsatz stets deutlich über der Fructoseausbeute liegt (vgl. Abbildung 3.8). Um festzustellen, ob sich mögliche Nebenprodukte gelöst in der Flüssigphase befinden, wird eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt. Im Fall des Referenzpunktes in Abbildung 3.9 entstehen keine Nebenprodukte und die Fructoseselektivität liegt bei 100 %. Es sind drei Grenzfälle zu unterscheiden: (1) Wandert der Messpunkt im Diagramm nach links treten Nebenprodukte auf, die bei der TOC-Bestimmung erfasst werden. (2) Eine Verschiebung des Messpunktes an der Winkelhalbierenden wird durch Nebenprodukte verursacht, die nicht mittels TOC bestimmt werden können. (3) Wenn der Messpunkt unterhalb des Referenzwertes liegt, ist dies auf Messfehler zurückzuführen. Wie Abbildung 3.9 zu entnehmen ist, lassen sich die Messdaten aus der Isomerisierung keinem dieser drei Grenzfälle eindeutig zuordnen. Allerdings liegen die meisten Messpunkte in der Nähe der Winkelhalbierenden, was mit unlöslichen Nebenprodukten einhergeht.

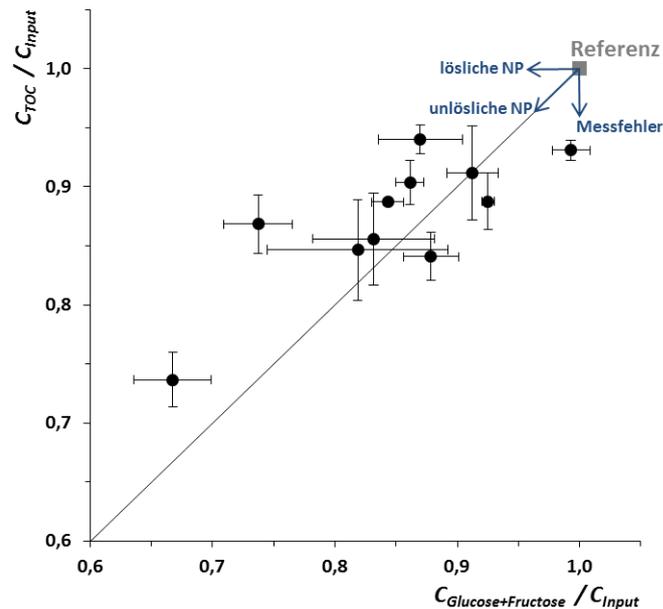


Abbildung 3.9: Kohlenstoffverhältnisse bei der Isomerisierung von Glucose mit Hydrotalkit, Y-Achse: TOC-Wert der Produktflüssigkeit zu Kohlenstoffinput der Glucoselösung C_{TOC}/C_{Input} , X-Achse: Kohlenstoff von Glucose und Fructose in der Produktflüssigkeit zu Kohlenstoffinput der Glucoselösung $C_{Glucose+Fructose}/C_{Input}$, NP: Nebenprodukte, Reaktionsbedingungen: $c_{Gluc} = 5 \text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, Luftatmosphäre, $T = 65 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0 - 100 \text{ min}$, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,1 - 0,5$

Um eine mögliche Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Katalysator sichtbar zu machen, wird eine Elementaranalyse von Hydrotalkit durchgeführt. Während der Katalysatorvorbehandlung via Kalzinierung nimmt der Kohlenstoffanteil zunächst ab (siehe Abbildung 3.10). Durch die Isomerisierungsreaktion steigt der Kohlenstoffanteil im Katalysator deutlich an (siehe Abbildung 3.10).

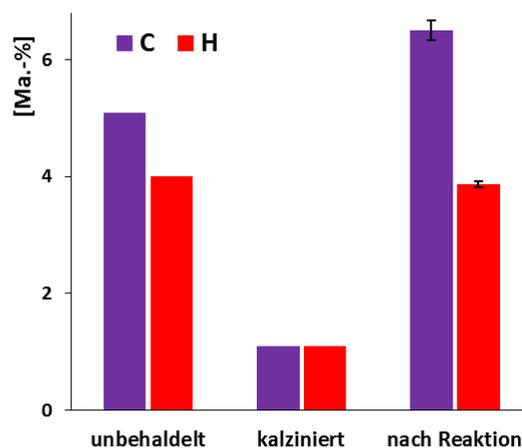


Abbildung 3.10: Elementaranalyse des unbehandelten und kalzinierten Hydrotalkits sowie des Feststoffrückstands nach Isomerisierung, Reaktionsparameter: $c_{Gluc} = 5 \text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, Luftatmosphäre, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ min}$, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,5$

Mittels IR-Spektroskopie werden Veränderungen des Hydrotalkits untersucht. Die IR-Spektren des Katalysators vor und nach der Isomerisierung zeigen allerdings lediglich geringe Unterschiede (siehe Abbildung 3.11). Beide Spektren werden von einer breiten O-H-Valenzschwingung bei 3450 cm^{-1}

dominiert [193, 194]. Die Bande bei 1630 cm^{-1} stammt von O-H-Deformationsschwingungen [193]. Bei dem schwachen Peak bei 760 cm^{-1} könnte es sich um Signale von Al-OH handeln [193]. Die Banden im Bereich von $480 - 440\text{ cm}^{-1}$ werden Mg-O-Al-Schwingungen zugeschrieben [193]. Alle übrigen Banden ($1430, 1370, 760, 660\text{ cm}^{-1}$) können auf Carbonate zurückgeführt werden [95, 193-195].

Weiterhin wird auch die Röntgenbeugung (XRD) zur Charakterisierung des Katalysators eingesetzt. Im unbehandelten Hydrotalkit treten zwei scharfe, symmetrische Signale bei $11,5^\circ$ und $23,2^\circ$ mit hoher Intensität auf (siehe Abbildung 3.11). Schwächere Signale können bei $34,8; 39,8; 46,7; 60,7$ und $62,0^\circ$ detektiert werden. Nach der Kalzinierung sind all diese Signale verschwunden und es treten zwei breitgezogene Signale bei höheren Beugungswinkeln auf (siehe Abbildung 3.11). Nach der Isomerisierungsreaktion zeigt das Hydrotalkit im XRD wieder Signale bei geringen Beugungswinkeln. Der Abgleich des Hydrotalkits nach der Isomerisierung mit der XRD-Datenbank JCPDS liefert eine teilweise Übereinstimmung mit $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ sowie $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{MgO}_2$.

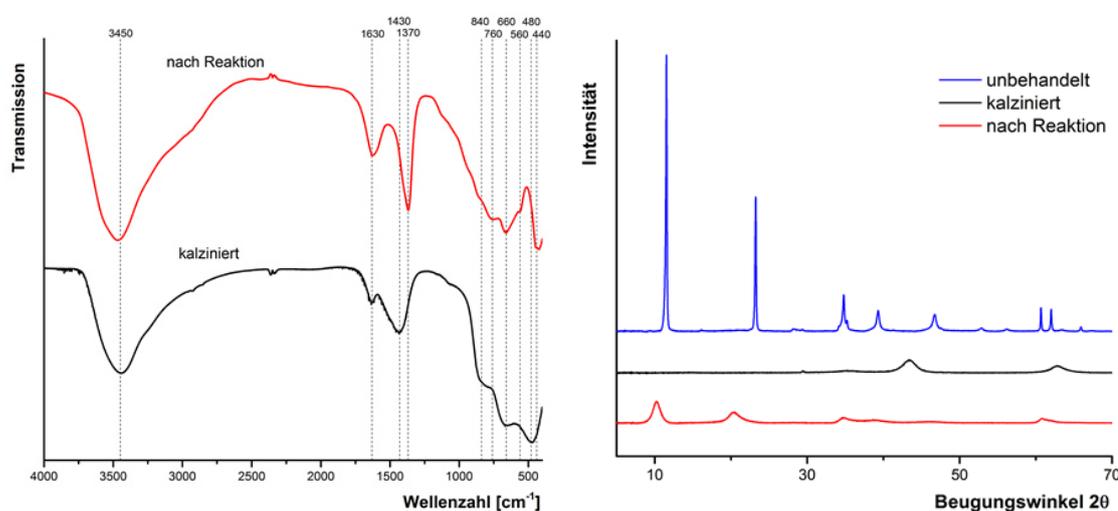


Abbildung 3.11: IR-Spektren (links) und XRD-Diffraktogramme (rechts) von Hydrotalkit, Reaktionsparameter: $c_{\text{Gluc}} = 5\text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, Luftatmosphäre, $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40\text{ min}$, $m_{\text{Ka}}/m_{\text{Gluc}} = 0,2$

Außerdem werden von der Produktflüssigkeit NMR-Spektren aufgenommen (siehe Abbildung 6.7 im Anhang). Diese zeigen eine große Übereinstimmung mit Spektren von Hexosen. Die Signale zwischen $3,1 - 5,2\text{ ppm}$ im ^1H -Spektrum sowie $60 - 100\text{ ppm}$ im ^{13}C -Spektrum stammen von Zuckern [196]. Außerhalb dieser Bereiche treten nur vereinzelte Signale mit geringerer Intensität auf. Die Signale bei $1,2\text{ ppm}$ im ^1H -Spektrum und bei 20 ppm im ^{13}C -Spektrum könnten beispielsweise von Methylgruppen stammen [130]. Bei den Peaks bei $1,7\text{ ppm}$ im ^1H -Spektrum und bei 37 ppm im ^{13}C -Spektrum könnte es sich um Methylengruppen handeln [130].

Hydrotalkit unter sauren pH-Bedingungen

In der Literatur wurde die Isomerisierung mit Hydrotalkit bislang nur unter pH-neutralen Reaktionsbedingungen untersucht. Hier wird erprobt, ob der Katalysator auch bei pH-Bedingungen die Isomerisierung katalysiert, die nach der Säurehydrolyse von Lignocellulosen vorliegen. Wie in Abbildung 3.12 zu sehen, fällt der Glucoseumsatz bei Absenkung des pH-Wertes deutlich ab. Dieser Effekt kann durch ein größeres Massenverhältnis von Katalysator zu Glucose wieder kompensiert werden.

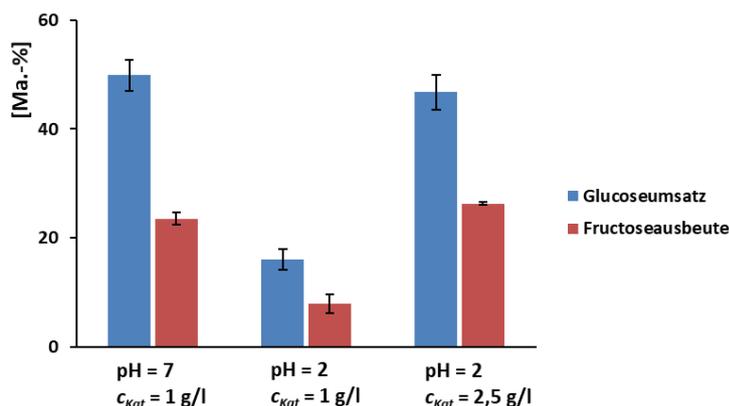


Abbildung 3.12: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten mit Hydrotalkit unter Variation des pH-Werts durch Schwefelsäurezugabe, konstante Parameter: $c_{Gluc} = 5 \text{ g/l}$, Luftatmosphäre, $T = 100 \text{ °C}$, $t = 40 \text{ min}$

Um Aussagen über die Wiederverwendbarkeit des heterogenen Katalysators unter sauren pH-Bedingungen zu treffen, wird der Feststoffrückstand nach Filtration bei Raumtemperatur getrocknet und erneut einer Glucoselösung zugegeben. In Abbildung 3.13 ist ein deutlicher Abfall des Glucoseumsatzes bei Wiederverwendung des Hydrotalkits zu erkennen. Nach der 3-fachen Verwendung kann fast keine Fructose mehr in der Lösung gefunden werden. Außerdem wird der Verbleib der Katalysator-Metallelemente nach der Reaktion untersucht. Dazu werden die Metallionen aus dem kalzinierten Katalysator mittels Flusssäure-Aufschluss vollständig in Lösung gebracht und vermessen. Außerdem werden die gelösten Metallelemente in der Produktflüssigkeit analysiert. In Abbildung 3.13 sind Magnesium und Aluminium dargestellt, die während der Isomerisierungsreaktion in Lösung gehen. Es wird vor allem Magnesium aus dem Katalysator herausgelöst, wobei die Menge an gelöstem Magnesium sogar bei Wiederverwendung des Katalysators in den einzelnen Runs ansteigt.

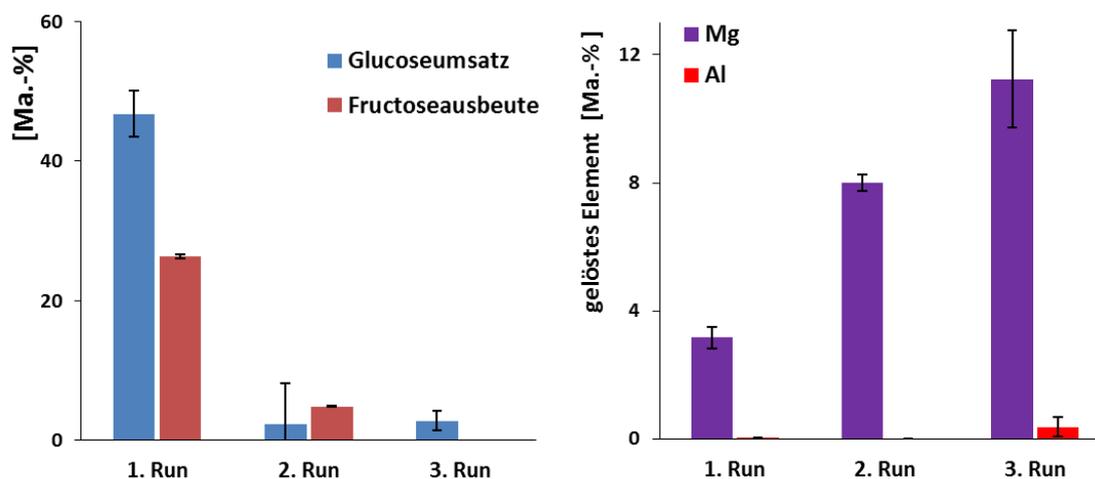


Abbildung 3.13: Wiederverwendung des Katalysators Hydrotalkit: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten (links) und in Lösung gegangene Metallionen (rechts), konstante Parameter: $c_{Gluc} = 5 \text{ g/l}$, Luftatmosphäre, $\text{pH} = 2$, $T = 100 \text{ °C}$, $t = 40 \text{ min}$, $c_{Kat, 1. Run} = 2,5 \text{ g/l}$

Nach der Isomerisierung bei sauren pH-Bedingungen ist eine deutliche Veränderung des Katalysators sichtbar (siehe Abbildung 3.14). Es scheint als hätte sich der Katalysator teilweise aufgelöst und zu neuen Partikeln anderer Morphologie reagglomeriert. Die gebildeten Partikel nach der Reaktion sind deutlich größer als die Partikel des kalzinierten Katalysators vor Reaktionsbeginn.



Abbildung 3.14: REM-Aufnahmen des Katalysators Hydrotalkit sowie des Feststoffrückstands nach Isomerisierung in 50000-facher Vergrößerung, Reaktionsbedingungen: $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 40\text{ min}$, $\text{pH} = 2$, Luftatmosphäre, $m_{\text{Kat}}/m_{\text{Gluc}} = 0,2$

3.3.5 Isomerisierung von Hydrolysaten mit Hydrotalkit

Nachdem die Reaktionsparameter zur Isomerisierung mit Hydrotalkit anhand von Glucoselösungen optimiert wurden, wird nun die Isomerisierung mit Hydrolysaten aus dem Aufschluss von Lignocellulosen durchgeführt. Zunächst wird das Hydrolysat ohne Vorkonditionierung isomerisiert. Danach werden in die Isomerisierungsergebnisse mit neutralisiertem Hydrolysat vorgestellt.

Direkte Umsetzung des Hydrolysats ohne Neutralisation

Das Hydrolysat wird ohne weitere Vorbehandlung einer Isomerisierung mit Hydrotalkit unterzogen. Wird kein Katalysator zugegeben, liegt der Glucoseumsatz bei knapp 60 Ma.-%, ohne dass Fructose gebildet wird. Erst ab einem Katalysator/Glucose-Verhältnis von 1 entsteht Fructose in bestimmbar Mengen (siehe Abbildung 3.15). Auch wenn das Katalysator/Glucose-Verhältnis vergrößert wird, bleiben die Fructoseausbeuten relativ konstant und liegen bei 11 - 15 Ma.-%. Im Allgemeinen sind diese Fructoseausbeuten des Hydrolysats geringer als die Ergebnisse mit Glucoselösungen (vgl. Abbildung 3.8). Außerdem ist der Glucoseumsatz beim Hydrolysat deutlich größer als beim Einsatz von Glucoselösung (vgl. Abbildung 3.8). Diese Diskrepanz gilt es durch geeignete Vorbehandlung des Hydrolysats zu minimieren.

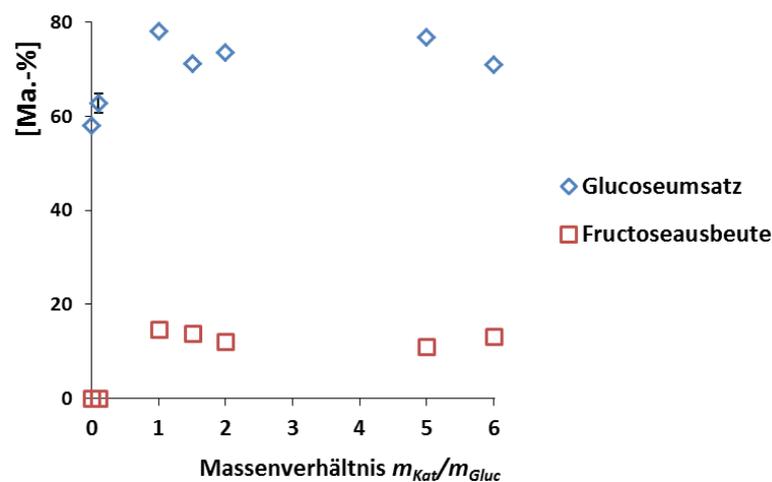


Abbildung 3.15: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten des Hydrolysats unter Variation des Massenverhältnisses von Hydrotalkit-Katalysator zu Glucose, Parameter Aufschluss: Buchenholz, $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,05\text{ mol/l}$ Schwefelsäure, Sammelprobe von $t = 0 - 65\text{ min}$, Parameter Isomerisierung: $c_{\text{Gluc}} = 2,5\text{ g/l}$, Luftatmosphäre, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ min}$, $\text{pH} = 1,3$

Isomerisierung des neutralisierten Hydrolysats

Bei milden Isomerisierungs-Reaktionsbedingungen von 60 °C für 40 min können mit neutralisiertem Hydrolysat keine messbaren Ausbeuten an Fructose erzielt werden. Eine Isomerisierung bei 100 °C liefert hingegen Fructose (siehe Abbildung 3.16). Wird das Hydrolysat zuvor mit NaOH neutralisiert, kann bei der Isomerisierung eine deutlich höhere Fructoseausbeute erzielt werden als mit Ba(OH)₂ (siehe Abbildung 3.16). Wird unter Inertgas isomerisiert, ist die Fructoseausbeute etwas höher als mit Umgebungsluft. Das Katalysator/Glucose-Verhältnis hat im untersuchten Bereich von 0,2 und 0,5 keinen sichtbaren Einfluss auf die Isomerisierung (siehe Abbildung 3.16).

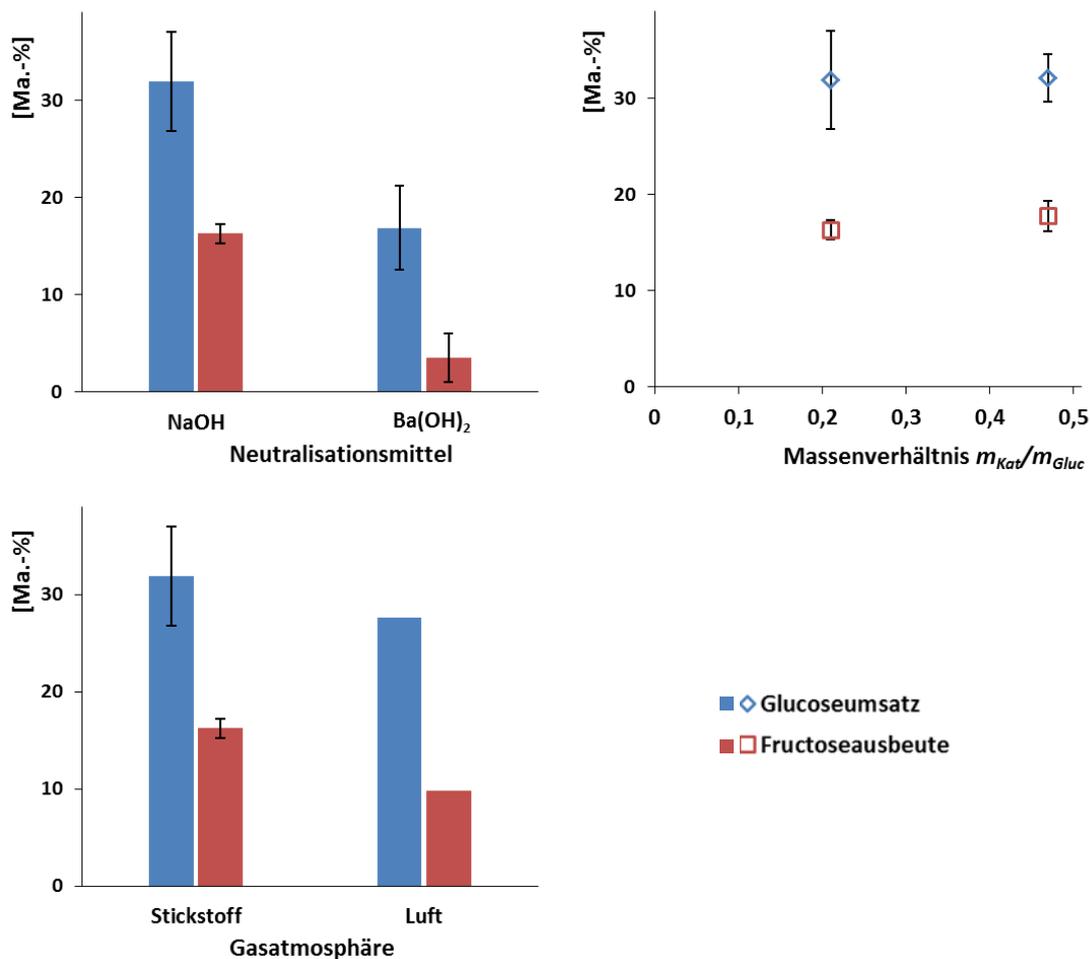


Abbildung 3.16: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten von Hydrolysat unter Variation von Neutralisationsmittel, Gasatmosphäre und Massenverhältnis von Hydrotalkit-Katalysator zu Glucose, Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, $T = 200$ °C, 0,05 mol/l Schwefelsäure, Sammelprobe von $t = 0 - 65$ min, Isomerisierungsbedingungen: $c_{Gluc} = 2,1$ g/l, $pH \approx 7$, $T = 100$ °C, $t = 40$ min, Parameter (falls nicht anders angegeben): Neutralisation mit NaOH, Stickstoffatmosphäre, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,21$

3.4 Diskussion

Es wird zunächst die Aufbereitung des Hydrolysats diskutiert. Danach wird auf die Isomerisierungsergebnisse mit Glucoselösungen sowie Hydrolysat eingegangen, welche in Tabelle 12 zusammenfassend dargestellt sind. Die beste Fructoseausbeute mit 25 Ma.-% wird bei Reaktionsbedingungen von 60 min und 90 °C mit Hydrotalkit erreicht.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Isomerisierungsergebnisse

Eduktlösung	pH-Wert	Katalysator	Glucose-Umsatz [Ma.-%]	Fructose-Selektivität [Ma.-%]	Fructose-Ausbeute [Ma.-%]	Reaktionsbedingungen siehe
Glucose	7	TiO ₂	93	0	0	Abbildung 3.5
Glucose	7	ZrO ₂	90	1	1	Abbildung 3.5
Glucose	7	Na-X-Zeolith	20	100	20	Abbildung 3.6
Glucose	2	Na-X-Zeolith	7	100	7	Abbildung 3.6
Glucose	7	Hydrotalkit	38	65	25	Abbildung 3.8
Glucose	2	Hydrotalkit	16	50	8	Abbildung 3.12
Hydrolysat	1,3	Hydrotalkit	78	19	15	Abbildung 3.15
Hydrolysat	7	Hydrotalkit	32	51	16	Abbildung 3.16

3.4.1 Aufbereitung der Hydrolysate für die Isomerisierung

Wird ein DC-Trennverfahren zur Separation von Zuckermolekülen auf das Hydrolysat angewendet, kann nur der Glucose-Substanzfleck identifiziert werden (vgl. Tabelle 9 und Tabelle 10). Die Konzentrationen von Mannose und Xylose sind vermutlich zu gering, um bei der DC sichtbare Substanzflecken zu liefern. Die zweite Erklärungsmöglichkeit besteht darin, dass es durch Matrixeffekte zur Verschleppung dieser Zucker kommt. Wird ein einfacheres binäres Lösungsmittelgemisch eingesetzt, leidet die Trennleistung (vgl. Tabelle 11).

Bei den DC-Versuchen verblieb häufig ein schwacher Substanzfleck am Proben-Auftragungspunkt, was auf nicht eluierbare Substanzen im Hydrolysat hindeutet. Diese würden bei einer Adaption auf eine Säulenchromatographie dauerhaft auf der Festphase haften bleiben, was eine technische Realisierung dieses Trennverfahrens erschwert. Außerdem haben die Screeningversuche zur DC von Hydrolysat gezeigt, dass die chromatographische Trennung von Nebenprodukten von den Zuckern nur mit hohem Aufwand (komplexe Lösungsmittelgemische, modifizierte Festphase) realisiert werden kann. Auch Boussarsar et al. [197] stellten fest, dass eine Auftrennung von Hydrolysaten mittels DC langgezogene, zusammenlaufende Substanzflecken ergibt.

Bei einer Neutralisation des pH-sauren Hydrolysats mit klassischen Brønsted-Basen fallen nur geringe Mengen an organischen Verbindungen aus, wenn ein pH-Wert von 7 eingestellt wird. Selbst wenn durch die Neutralisation ein schwerlösliches Salz ausgefällt wird (wie im Fall von Bariumsulfat), adsorbieren daran kaum organische Bestandteile. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass im Feststoffniederschlag nach Ba(OH)₂-Neutralisation die IR-Banden von BaSO₄ dominieren (vgl. Abbildung 6.3 im Anhang). Typische Banden von organischen Verbindungen spielen keine Rolle (beispielsweise C-H-Valenzschwingungen bei 2900 cm⁻¹). Eine Aufbereitung des Hydrolysats via Neutralisation ist deshalb praktikabel.

3.4.2 Isomerisierung von Glucoselösungen mit Metalloxiden sowie Na-X-Zeolith

Die Versuchsergebnisse von Watanabe und Mitarbeitenden [181] mit ZrO_2 und TiO_2 können in dieser Arbeit nicht reproduziert werden (siehe Abbildung 3.4). Zum einen besteht zwischen den Studien ein Unterschied in der Aufheizung der Reaktoren. Die hier verwendeten Micro-Autoklaven benötigen mehrere Minuten bis die Innentemperatur von 200 °C erreicht ist. Watanabe und Mitarbeitende [181] heizten ihre Autoklaven hingegen im Sandbad auf, weshalb nach 1 min die 200 °C im Reaktorinneren erreicht wurden. Eine weitere Ursache für die abweichenden Ergebnisse kann in der Aktivität der hier verwendeten kommerziellen Katalysatoren liegen. Jedoch müssten beide Ursachen durch die Erhöhung der Katalysatormenge und Verlängerung der Reaktionszeit eliminiert werden. Doch auch in diesem Fall sind die hier gemessenen Ausbeuten von Fructose und HMF gering (siehe Abbildung 3.5).

Allerdings katalysieren ZrO_2 und TiO_2 bei 200 °C die Umsetzung von Glucose, da ohne Katalysator deutlich geringere Glucoseumsätze erzielt werden (siehe Abbildung 3.5). Jedoch werden entweder (1) vermehrt Folge- und Nebenprodukte synthetisiert anstatt der gewünschten Fructose oder des HMFs, oder (2) Zucker adsorbieren auf der Katalysator-Oberfläche und werden deshalb nicht in der Produktflüssigkeit detektiert. Somit sind die beiden Metalloxide unter den getesteten Bedingungen ungeeignete Isomerisierungskatalysatoren.

Die Isomerisierung mit Na-X-Zeolith liefert bei den untersuchten Reaktionsbedingungen keine Nebenprodukte, da die Fructoseselektivität annähernd 100 % beträgt (vgl. Abbildung 3.6). Somit werden weder andere Zuckerisomere gebildet, noch kommt es zur Fragmentierungsreaktionen der Zucker. Außerdem bleiben die Zucker nicht auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, sondern gehen vollständig in Lösung. Hinzu kommt, dass die Isomerisierung an der Luftatmosphäre durchgeführt werden kann.

Werden pH-saure Lösungen mit Na-X-Zeolith isomerisiert, sinken die Fructoseausbeuten deutlich ab. Allerdings ist die Fructoseselektivität unverändert hoch, das heißt mit dem Na-X-Zeolith werden auch unter sauren Bedingungen keine Nebenprodukte synthetisiert. Daraus lässt sich folgern, dass das saure Milieu hauptsächlich einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators und damit den Glucoseumsatz hat. Möglich wäre, dass ein Ionenaustausch stattfindet, wobei die Na-Ionen im Zeolith durch Protonen ersetzt werden. Ein so modifizierter Zeolith mit Protonen als Kation könnte eine geringe katalytische Aktivität besitzen. Außerdem ist denkbar, dass Aluminium-Gerüstmetalle des Zeoliths durch die Reaktion mit Hydroniumionen in wasserlösliche Aluminate umgewandelt werden.

3.4.3 Isomerisierung von Glucoselösungen mit Hydrotalkit

Der unbehandelte Hydrotalkit-Katalysator besitzt eine kristalline Struktur, was aus den scharfen XRD-Signalen hervorgeht (vgl. Abbildung 3.11). Diese Signale können zur Charakterisierung der geschichteten Kristallstruktur eingesetzt werden [198, 199]. Die Beugungswinkel des hier verwendeten kommerziell erhältlichen Hydrotalkits sind dabei identisch mit anderen synthetisierten Hydrotalkiten [95, 172, 184, 193]. Nach der Kalzinierung des Hydrotalkits sind alle XRD-Signale der geschichteten Kristallstruktur verschwunden (vgl. Abbildung 3.11). Somit ist durch die Kalzinierung die kristalline Struktur verloren gegangen und es sind ungeordnete Mg-Al-Mischoxide entstanden [95, 184, 200]. Nach der Isomerisierung kann ein Teil der kristallinen Ordnung im Hydrotalkit wiedergewonnen werden, was an den XRD-Signalen bei geringen Beugungswinkeln festgemacht werden kann (vgl. Abbildung 3.11). Dies kann durch Rehydratisierung mit Wasser aus der Isomerisierungslösung erfolgt sein, wodurch die geschichteten Kristallstruktur mittels „Memory-Effekt“ wiederhergestellt wird [95, 184, 200].

Die Isomerisierungsergebnisse mit Hydrotalkit von Lecomte und Mitarbeitenden [171] decken sich im Wesentlichen mit dieser Arbeit. Allerdings ist der Glucoseumsatz mit 34 Ma.-% in dieser Arbeit höher als in der Literatur mit 27 Ma.-% (siehe Abbildung 3.7), was vor allem an einer anderen Berechnungsweise liegt. Lecomte [171] verminderte den Zahlenwert für den Glucoseumsatz um den Anteil an Glucose, der auf dem Katalysator adsorbiert wurde (etwa 5 Ma.-%). Als Nebenprodukte wurden Mannose und Psicose festgestellt, deren Ausbeute in Summe nicht mehr als 5 Ma.-% betrug [171]. Weitere Nebenprodukte wurden anhand einer Massenbilanz auf 3 Ma.-% abgeschätzt [171]. In dieser Studie wurde hingegen keine Mannose nachgewiesen. Außerdem unterscheidet sich das Elementverhältnis von Magnesium zu Aluminium im Hydrotalkit zwischen den Studien. Während der hier verwendete Hydrotalkit ein Mg/Al-Verhältnis von 3 aufweist, arbeiteten Lecomte et al. [171] mit einem Katalysator mit Mg/Al = 4,5. Bei einem Mg/Al-Verhältnis von 3 ist die Basizität am höchsten und nimmt bei größeren Verhältnissen wieder ab [201]. Durch eine zu hohe Basizität kann es zu vermehrten Fragmentierungsreaktionen der Zucker zu organischen Säuren kommen [184], was die Fructoseselektivität sinken lässt. Auch in der Studie von Moreau et al. [175] führte ein Mg/Al-Verhältnis von 3 zu einer geringeren Fructoseselektivität als bei Mg/Al = 2,5.

Die Variation der Isomerisierungstemperatur im Bereich von 65 °C bis 100 °C zeigt, dass bei milden Reaktionsbedingungen von 65 °C Glucose in Anwesenheit von Hydrotalkit selektiv in Fructose umgesetzt werden kann (siehe Abbildung 3.8). Allerdings sind die Umsätze hierbei mit unter 10 Ma.-% gering. Bei höheren Temperaturen steigt der Glucoseumsatz deutlich und die Fructoseausbeute schwächer an, was folglich zu einer verringerten Fructoseselektivität führt. Bei höheren Temperaturen treten somit vermehrt Nebenreaktionen zu unbekanntem Produkten auf. Da auch eine Inertisierung des Reaktionsraums zu keiner höheren Fructoseselektivität führt (vgl. Abbildung 3.8), sind Oxidationsreaktionen mit der Umgebungsluft nicht von Bedeutung. Außerdem können in dieser Arbeit keinerlei Zucker-Fragmentierungsprodukte (wie kurzkettige organische Säuren und Aldehyde) oder Dehydratisierungsprodukte (wie Furfurale) nach der Isomerisierung via HPLC nachgewiesen werden. In vergleichbaren Arbeiten mit Hydrotalkit werden die Zucker-Fragmentierungsprodukte Dihydroxyaceton, Glycolaldehyd und Milchsäure gefunden [172, 178]. Allerdings waren die Verweilzeiten bei den Isomerisierungen mit 1,5 - 48 h deutlich länger als in dieser Arbeit. Vermutlich liegen die Konzentrationen der Fragmentierungsprodukte aufgrund der kürzeren Reaktionszeit in dieser Arbeit noch unterhalb der Nachweisgrenze.

Es wäre denkbar, dass ein Teil der organischen Bestandteile auf der Hydrotalkitoberfläche verbleibt, wie dies Lecomte et al. [171] berichteten. Die Elementaranalyse hat gezeigt, dass der Kohlenstoffanteil durch die Katalysatorvorbehandlung via Kalzinierung abnimmt (vgl. Abbildung 3.10). Dies kann mit der teilweisen Zersetzung der Karbonate des Hydrotalkits unter Freisetzung von CO₂ begründet werden. Auch Lecomte et al. [171] haben festgestellt, dass nach Kalzinierung und Lagerung des Katalysators unter Luftabschluss keine Carbonat-Anionen sondern OH⁻-Anionen vorliegen. Die Elementaranalyse des Feststoffs nach der Isomerisierungsreaktion zeigt steigende Kohlenstoffanteile (vgl. Abbildung 3.10), was mit der Anlagerung von organischen Verbindungen begründet werden könnte. Jedoch kann dieser Kohlenstoff auch von der Aufnahme von CO₂ aus der Umgebungsluft stammen. Eine Anlagerung von größeren Mengen an organischen Bestandteilen am Katalysator ist mittels IR-Spektroskopie nicht nachweisbar. Denn es werden keinerlei Schwingungen von organischen Verbindungen gefunden. So zeigen die Spektren des genutzten Katalysators beispielsweise weder C-H-Valenzschwingungen bei 2900 cm⁻¹, noch C=C-Valenzschwingungen von Aromaten bei 1600 - 1500 cm⁻¹ (vgl. Abbildung 3.11).

Die Kohlenstoffbilanz deutet darauf hin, dass wasserunlösliche Nebenprodukte entstehen (vgl. Abbildung 3.9). Dabei könnte es sich entweder um Ablagerungen am Katalysator handeln. Oder es entstehen bei Reaktionsbedingungen lösliche Polymere, die vor der Flüssigkeitsanalyse ausfallen. Letztgenannte lösliche Polymere haben auch Souza et al. [169] als Nebenprodukte der Isomerisierung vermutet.

Bei einer Reaktionszeit von 60 min wird ein Maximum in der Fructoseausbeute erreicht (vgl. Abbildung 3.8). Bei längeren Reaktionszeiten nimmt die Fructoseausbeute wieder ab. Somit reagiert gebildete Fructose zu Folgeprodukten weiter. Folglich treten unerwünschte Nebenreaktionen sowohl von Glucose als auch von Fructose auf. Folgereaktionen von Fructose bei längeren Verweilzeiten wurden auch durch Souza und Mitarbeitende [169] bei der Isomerisierung mit NaOH festgestellt.

Ein größeres Massenverhältnis von Katalysator zum Edukt führt zu einer Erhöhung im Glucoseumsatz, hat im untersuchten Bereich aber keinen Einfluss auf die Fructoseausbeute (vgl. Abbildung 3.8). Somit ist die Isomerisierungsreaktion nicht durch die Anzahl der aktiven Katalysatorzentren kinetisch limitiert. Die Erhöhung des Glucoseumsatzes mit Zunahme der Katalysatormenge lässt vermuten, dass vor allem Glucose an der Oberfläche des Katalysators angelagert wird.

Unter sauren pH-Bedingungen verliert der Katalysator Hydrotalkit an Aktivität für die Isomerisierung, was aus dem gesunkenem Glucoseumsatz bei pH = 2 im Vergleich zu neutralen Bedingungen geschlussfolgert werden kann (vgl. Abbildung 3.12). Die Anionen in der Hydrotalkit-Feststoffstruktur sind nach Kalzinierung und anschließender Suspendierung in Wasser OH⁻-Ionen [171]. Diese Hydroxide werden mit den Hydroniumionen der Schwefelsäure neutralisiert. Dadurch werden auch die Metallkationen teilweise wasserlöslich (vgl. Abbildung 3.13). Somit lässt sich erklären, dass der Katalysator in pH-sauren Lösungen seine Morphologie verändert (vgl. Abbildung 3.14). Die deutlich größeren, aber unförmigen Partikel nach der Reaktion könnten beispielsweise durch Fällungsreaktionen beim Abkühlen des Reaktionsgemischs entstanden sein.

3.4.4 Isomerisierung von Hydrolysaten mit Hydrotalkit

Wird das pH-saure Hydrolysat ohne Katalysator-Zugabe den typischen Reaktionsbedingungen der Isomerisierung ausgesetzt, entsteht keinerlei Fructose, aber es wird knapp 60 Ma.-% der gelösten Glucose umgesetzt (vgl. Abbildung 3.15). Dies zeigt, dass die im Hydrolysat gelösten organischen Verbindungen aus dem Lignocellulosen-Aufschluss in einem pH-sauren Medium sehr reaktiv sind.

Wird Hydrotalkit in einem Katalysator/Glucose-Verhältnis von 0,1 zum Hydrolysat zugegeben, wird keine Fructose gebildet (vgl. Abbildung 3.15). Bei pH-neutralen Glucose-Modellösungen war diese Katalysatordosierung für die Fructosebildung hingegen völlig ausreichend (vgl. Abbildung 3.8). Vermutlich werden die Hydroxyde in der Hydrotalkit-Struktur durch die Schwefelsäure im Hydrolysat neutralisiert, wie dies schon im vorherigen Kapitel 3.4.3 diskutiert wurde. Dabei geht die basische Struktur des Katalysators verloren und die Isomerisierung kann nicht mehr katalysiert werden. Sicherlich geht dabei auch ein Teil der Metallkationen aus dem Katalysator in Lösung (vgl. Abbildung 3.13). Dieser Neutralisations-Effekt des Katalysators kann dadurch kompensiert werden, dass Hydrotalkit im Überschuss angeboten wird. Bei Katalysator/Glucose-Verhältnissen ab 1 wird Fructose gebildet (vgl. Abbildung 3.15). Den Isomerisierungskatalysator als Neutralisationsmittel zu verwenden, ist allerdings nicht zweckdienlich. Vielmehr sollte das Hydrolysat vor der Isomerisierung in den pH-neutralen Bereich gebracht werden. Dazu kann ein preiswertes Neutralisationsmittel verwendet werden.

Die Neutralisation des Hydrolysats wird mit zwei verschiedenen Reagenzien erprobt. Während bei NaOH die entstehenden Natriumsulfat-Salze in Lösung bleiben, fällt bei der Ba(OH)₂-Neutralisation schwerlösliches Bariumsulfat aus. Als Neutralisationsmittel ist NaOH gegenüber Ba(OH)₂ zu favorisieren, da mit NaOH bessere Fructoseausbeuten erzielt werden (vgl. Abbildung 3.16). Die Anwesenheit der Na⁺-Ionen oder der Sulfat-Ionen im Hydrolysat scheint sich positiv auf die Isomerisierung auszuwirken. Dies sollte in weiteren Untersuchungen näher thematisiert werden.

Durch vorherige Neutralisation des Hydrolysats ist es auch gelungen, die Glucoseumsätze zu Nebenprodukten drastisch zu reduzieren. In pH-sauren Hydrolysaten werden 60 - 80 Ma-% der Glucose umgesetzt, wobei nur maximal 15 Ma-% Fructose gebildet werden (vgl. Abbildung 3.15). Hingegen liegt nach vorheriger Neutralisation der Glucoseumsatz bei lediglich 32 Ma-% und es wird eine Fructoseausbeute von 16 Ma-% erreicht (vgl. Abbildung 3.16). Die vorherige Neutralisation unterbindet vermutlich säurekatalysierte Nebenreaktionen der Glucose, welche während der Isomerisierung ablaufen. Dies könnten insbesondere Fragmentierungsreaktionen sein. Werden die gerade genannten Isomerisierungsergebnisse von Lignocellulosen-Hydrolysat mit Glucoselösungen verglichen, zeigt sich bei gleichen Reaktionsbedingungen eine höhere Fructoseausbeute beim Einsatz von Glucoselösung (23 Ma-% Fructoseausbeute bei 41 Ma-% Glucoseumsatz, vgl. Abbildung 3.8). Ob diese Unterschiede auf eine leichte Deaktivierung des Katalysators durch das vorher neutralisierte Hydrolysat zurückzuführen sind, müssen weiterführende Untersuchungen aufzeigen.

4 HMF-Synthese aus Hexosen

Als Edukte für die HMF-Herstellung dienen Zucker mit sechs Kohlenstoffatomen, die Hexosen. Nachfolgend wird zunächst der Stand des Wissens über die HMF-Synthese wiedergeben. Die experimentellen Arbeiten zur Synthese von HMF werden mit verschiedenen Hexosen als Modellsubstanzen durchgeführt. Nicht verwendet wird isomerisiertes Hydrolysat aus dem Aufschluss von Lignocellulosen, da die erhaltenen Hydrolysatmengen zu gering für eine Weiterverarbeitung waren. Stattdessen wird Saccharose als Modellsubstanz für das Hydrolysat genutzt, die zu gleichen Teilen aus Glucose und Fructose aufgebaut ist. Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wird eine kinetische Modellierung für die Umsetzung von Hexosen zu HMF durchgeführt.

4.1 Theoretische Grundlagen

HMF besitzt mit einer Hydroxygruppe und einer Aldehydgruppe zwei verschiedene Funktionalitäten. Dies macht HMF zu einem interessanten Ausgangsstoff für eine Vielzahl von chemischen Syntheserouten [1]. Deshalb wird es als eine der wichtigsten bio-basierten Plattformchemikalien angesehen, da es zu verschiedenen Bausteinen der chemischen Industrie weiterverarbeitet werden kann (siehe Abbildung 4.1). Besonders vielversprechend ist die Weiterverarbeitung von HMF zu Monomeren für die Kunststoffindustrie. Beispielhaft kann die Furandicarbonsäure genannt werden, diese soll in der Herstellung von Polyestern die aus Erdölprodukten erzeugte Terephthalsäure ersetzen.

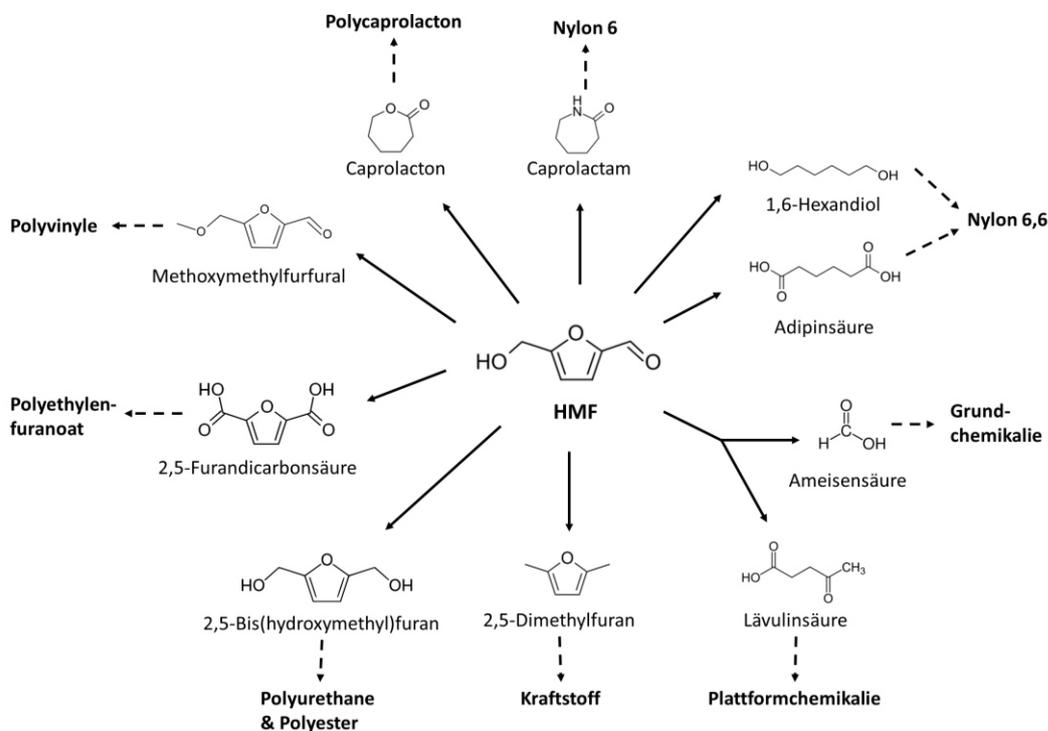


Abbildung 4.1: Ausgewählte Folgeprodukte von HMF und deren Anwendung

Eine großtechnische Produktion von HMF ist noch nicht realisiert. Allerdings betreibt die Firma AVA Biochem seit 2014 eine kleine Anlage mit einer jährlichen HMF-Produktionskapazität von 20 t [14]. Dabei wird als Edukt eine Fructose-reiche Zuckerlösung verwendet. Um von der jetzigen HMF-Verwendung als Feinchemikalie zu einer etablierten Plattformchemikalie zu kommen, müssen die HMF-Herstellungskosten gesenkt werden. Einen großen Bestandteil der HMF-Herstellungskosten machen die Eduktkosten aus (vgl. Kapitel 5.2.3). Als Edukt kommen alle Hexosen und deren Polymere in Frage. Dabei können Ketosen wie beispielsweise Fructose deutlich schneller, das heißt mit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten, zu HMF umgesetzt werden als Aldosen wie Glucose [134]. Deshalb ist aus reaktionstechnischer Sicht Fructose gegenüber Glucose zu bevorzugen. Auf der anderen Seite sind die Rohstoffkosten für Fructose höher als für Glucose.

Auch die Auswahl des Lösungsmittels für die HMF-Synthese ist von entscheidender Bedeutung. Bei den Lösungsmitteln kann in einphasige Systeme (Wasser, polares aprotisches Lösungsmittel, ionische Flüssigkeit) sowie biphasige Systeme unterschieden werden [202]. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur das Lösungsmittel Wasser behandelt. Die Vorteile der HMF-Synthese in Wasser sind folgende: (1) Wasser ist das preiswerteste und umweltfreundlichste Lösungsmittel, (2) Verfahren in Wasser sind sicherer handhabbar und apparativ einfacher als solche mit organischen Lösungsmitteln und deshalb auch einfacher skalierbar und (3) Wasser löst die polaren Zucker und Furfurale in hohen Konzentrationen.

4.1.1 Katalyse und Reaktionsmechanismus

Um Hexosen in HMF umzuwandeln, muss keine Transformation am Kohlenstoffgerüst ablaufen. Es findet lediglich eine Abspaltung von drei Wassermolekülen statt. Somit ist die Umsetzung von Hexosen zu HMF eine Dehydratisierung. Durch diese Abspaltung ist die Molmasse von HMF geringer als die der Hexose. Daraus ergibt sich eine maximale massenbezogene Ausbeute von $0,70 \text{ g}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Hexose}}$.

Die Dehydratisierung zu HMF kann sowohl durch protische Säuren (Arrhenius und Brønsted) als auch durch Lewis-Säuren katalysiert werden [203]. Dabei wurden bereits eine Vielzahl von homogenen sowie heterogenen Katalysatoren in unterschiedlichen Lösungsmitteln erprobt [204, 205]. Tabelle 13 zeigt eine Übersicht zu erfolgreich getesteten Katalysatoren für die HMF-Synthese. Eine genaue Betrachtung zu den Katalysatoren ist in Übersichtsartikeln [1, 202, 206] zu finden.

Tabelle 13: Katalysatoren für die Umsetzung von Hexosen zu HMF [203, 205]

Gruppe	Beispiele
organische Säuren	Oxalsäure, Lävulinsäure, Apfelsäure, <i>p</i> -Toluolsulfonsäure
anorganische Säuren	Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Iodwasserstoffsäure
Salze	(NH ₄) ₂ SO ₄ /SO ₃ , Pyridin/PO ₄ ³⁻ , Pyridin/HCl, TiO ₂ , Aluminiumsalze, Zirconiumphosphat, Zirconylchlorid, Vanadylsulfat, Metallporphyrine
starke Lewis-Säuren	ZnCl ₂ , AlCl ₃ , BF ₃
andere	Ionenaustauscherharze, Zeolithe

Die Auswahl eines geeigneten Katalysators ist eng mit dem Mechanismus der HMF-Bildung verknüpft. Mehrere säurekatalysierte Mechanismen zur Umsetzung von Hexosen wurden vorgeschlagen, aber ein eindeutiger Beweis für deren Richtigkeit konnte nicht erbracht werden [1]. Die mechanistischen Szenarien lassen sich anhand des Zwischenprodukts unterscheiden. Zum einen wird angenommen, dass die Reaktion über nicht-cyclische Zwischenprodukte verläuft, und zum anderen, dass die Dehydratisierung über cyclische Zwischenprodukte geschieht [1].

Ein mechanistisches Szenario über cyclische Zwischenprodukte startet von der geschlossenkettigen Fructofuranose-Form (siehe Abbildung 4.2). Zuerst findet eine Dehydratisierung am C2-Halbacetal statt. Danach kommt es zu zwei hintereinander folgenden β -Eliminierungen von Wasser am Kohlenstoffgerüst und es entsteht HMF (vgl. Abbildung 4.2). Ein Argument für diesen Mechanismus ist die Arbeit von Antal et al. [189], welche ein cyclisches Zwischenprodukt nach der Umsetzung von Hexosen gefunden haben. Auch die Zuhilfenahme von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen zeigte, dass der cyclische Reaktionsmechanismus wahrscheinlicher ist [134].

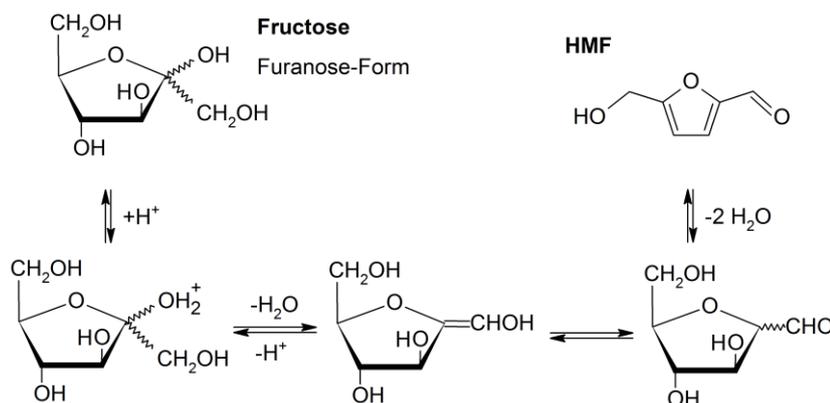


Abbildung 4.2: Mechanistisches Szenario der HMF-Bildung aus Fructose über die cyclische Furanose-Form [189, 207]

Beim nicht-cyclischen Reaktionsmechanismus wird angenommen, dass die Bildung eines linearen 1,2-Endiols der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist [1]. Das 1,2-Endiol ist das gleiche Zwischenprodukt, welches bereits in Kapitel 3.1.2 bei der Umsetzung von Glucose zu Fructose beschrieben wurde. Dieses Zwischenprodukt durchläuft zwei hintereinander folgende β -Eliminierungen von Wasser und einen Ringschluss [1]. Eine finale Wasserabspaltung liefert dann HMF.

Wird Glucose als Edukt für die HMF-Synthese eingesetzt, dann muss Glucose zuerst zu Fructose in der Furanose-Form umgesetzt werden, damit der cyclische Reaktionsmechanismus für die HMF-Bildung ablaufen kann (siehe Abbildung 4.2). Die Umsetzung von Glucose zu Fructose ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [206, 208]. Dies ist auch mit der generellen Beobachtung vereinbar, dass HMF-Ausbeuten von Fructose bei gleichen Reaktionsbedingungen immer höher sind als von Glucose [1]. Eine weitere Erkenntnis liefert die Arbeit von Antal et al. [189], in welcher Fructose bei 250 °C in Wasser umgesetzt wurde, wobei bei manchen Versuchen eine Mineralsäure zugegeben wurde. Sowohl unter hydrothermalen als auch unter säurekatalysierten Bedingungen war die Ausbeute an Glucose sehr gering; und das obwohl Glucose bei diesen Reaktionsbedingungen relativ inert ist, das heißt Glucose-Folgereaktionen nur in geringem Maße ablaufen [189]. Antal und Mitarbeiter [189] schlussfolgerten, dass die Isomerisierung von Fructose zu Glucose unter diesen Reaktionsbedingungen sehr langsam abläuft.

Die Hexosen Glucose und Fructose unterscheiden sich auch in ihrer Umsetzung zum 1,2-Endiol. Verglichen mit Fructose reagiert Glucose zu einem kleineren Teil zu 1,2-Endiol [203, 208]. Damit sich eine Hexose zu 1,2-Endiol umlagern kann, muss sie zunächst in der offenkettigen Form vorliegen (vgl. Abbildung 3.2). Die offenkettige Form von Glucose liegt allerdings nur in einem geringen Anteil vor (siehe Tabelle 14). Außerdem sind die dominierenden cyclischen Formen von Glucose gegenüber einer Umlagerung in die offenkettige Form vergleichsweise reaktionsträge [206, 208], was die Nachlieferung an offenkettiger Glucose verlangsamt. Allerdings wird das chemische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen durch die Lösungsmitelegenschaften und die Temperatur beeinflusst [209]. In

Tabelle 14 sind die Gleichgewichte bei erhöhter Raumtemperatur aufgetragen. Unter Reaktionsbedingungen ist mit einer anderen Gleichgewichtszusammensetzung zu rechnen.

Tabelle 14: Mutarotations-Gleichgewicht von Glucose und Fructose in Wasser [210]

Form	Anteil an Glucose bei 31 °C [Ma.-%]	Anteil an Fructose bei 27 °C [Ma.-%]
α -Pyranose	38	0
β -Pyranose	62	75
α -Furanose	0	4
β -Furanose	0	21
offenkettig	0,002	0,7
offenkettig, hydratisiert	0,03	0

4.1.2 Nebenprodukte der HMF-Synthese

Unter säurekatalysierten Bedingungen ist HMF im Lösungsmittel Wasser nur ein Zwischenprodukt. Durch eine 2-fache Hydratisierung von HMF entstehen Lävulinsäure und Ameisensäure als Koppelprodukte (siehe Abbildung 4.3) [211, 212]. Außerdem führen Kondensationsreaktionen von HMF mit sich selbst sowie mit anderen Verbindungen zu polymeren Substanzen, die unter dem Begriff Humine zusammengefasst werden. Aufgrund dieser Folgereaktionen sind die HMF-Ausbeuten unabhängig von der Wahl des Säurekatalysators beschränkt. Dabei beeinflusst die Art der verwendeten Säure die maximal erzielbare HMF-Ausbeute kaum [213]. Die höchsten Ausbeuten im Lösungsmittel Wasser liegen dabei im Bereich von 50 - 60 Mol.-% [1]. Strategien zur Erhöhung der HMF-Ausbeute bestehen beispielsweise in der Nutzung von (1) wasserfreien Lösungsmitteln, um die HMF-Hydratisierung zu vermeiden sowie (2) biphasischen Systemen zur in situ-Extraktion von HMF, um Folgereaktionen zu unterbinden.

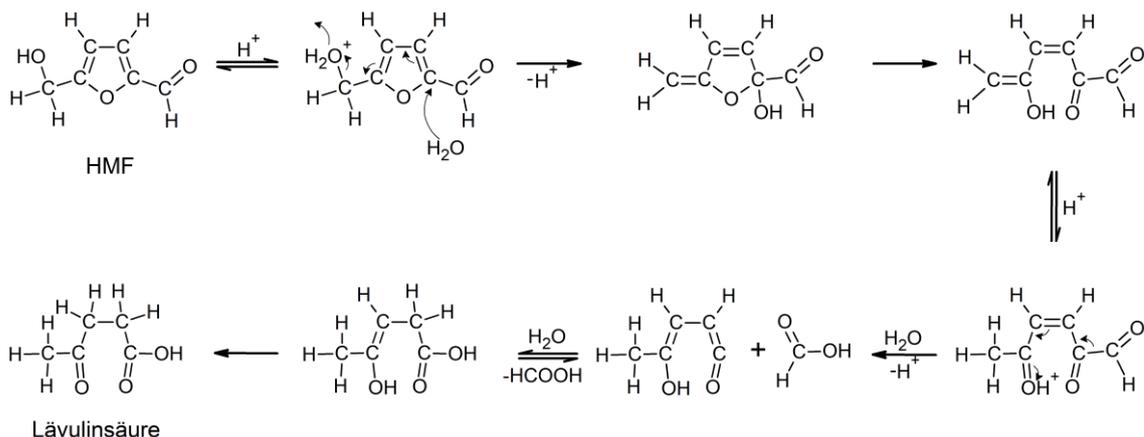


Abbildung 4.3: Mechanistisches Szenario der säurekatalysierten Bildung von Lävulinsäure und Ameisensäure aus HMF [210]

Die Kondensationsprodukte von HMF, die Humine, werden mit steigenden Konzentrationen von HMF, Zuckern und anderen Zwischenprodukten vermehrt gebildet. Die Struktur von Huminen ist komplex und noch nicht vollständig aufgeklärt [1]. Sie weisen Hydroxymethyl- und Furanstrukturen auf, haben aber auch Benzenringe in ihrer Struktur [1]. Patil und Mitarbeiter [214] schlugen einen Mechanismus zur

Huminbildung vor, bei dem die Humine nicht direkt aus Hexosen gebildet werden können. Als Schlüsselverbindung für das Huminwachstum wurde 6-Hydroxy-2,5-dioxohexanal vorgeschlagen, welches durch Hydratisierung von HMF entstehen kann [214, 215]. Diese Schlüsselverbindung soll laut dem Mechanismus mit sich selbst in einer Aldolkondensation zu einem Polymer reagieren, welches das Grundgerüst des Humins bildet. An dieses Grundgerüst kann sich durch Adolkondensationen HMF als Seitenkette anlagern [214]. Humine können in wasserlösliche und wasserunlösliche Humine unterteilt werden. Die wasserlösliche Huminfraction ist für die bräunliche Farbe der Flüssigkeit nach der HMF-Synthese verantwortlich [93]. Mit steigendem Polymerisationsgrad des Humins sinkt deren Wasserlöslichkeit und es kommt zur Feststoffbildung [216]. Es können sich runde Partikel mit Durchmessern im unteren Mikrometer-Bereich ausbilden [214, 216]. Solche runden Partikel sind auch von der hydrothermalen Karbonisierung bekannt, bei welcher reaktive wasserlösliche Zwischenverbindungen, wie HMF, zu einem Feststoff polymerisieren [10].

Die Anteile der verschiedenen Nebenprodukte während der HMF-Synthese hängen nicht nur von den Reaktionsbedingungen sondern auch vom jeweiligen Hexose-Edukt ab [1]. Im Allgemeinen können die Nebenprodukte in die gerade genannten Folgeprodukte des HMFs sowie die Folgeprodukte der Hexosen unterschieden werden. Die letztgenannte Gruppe unterteilten Antal et al. [189] weiter in vier Kategorien, welche bei der Umsetzung von Zuckern in Wasser entstehen: Produkte der Isomerisierung, Dehydratisierung, Fragmentierung und Kondensation.

Ein allgemeines Reaktionsnetzwerk ausgehend von den Hexosen Glucose und Fructose im Lösungsmittel Wasser ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd entstehen durch eine Adolsplaltung von Fructose [189] und können sich durch Umlagerung ineinander umsetzen. Glycerinaldehyd dehydratisiert zu Methylglyoxal und durch eine Benzilsäure-Umlagerung entsteht daraus Milchsäure [95, 189]. Auch Furfural entsteht bei der Umsetzung von Hexosen (siehe Abbildung 4.4), was insofern bemerkenswert ist, da Furfural ein Dehydratisierungsprodukt von Pentosen ist [21, 217, 218]. In diesem Zusammenhang vermuteten Antal und Mitarbeiter [189], dass Fructose in einer Aldolsplaltung zu einer Pentose und Formaldehyd reagiert, und sich danach die Pentose zu Furfural umsetzt. Außerdem reagieren Hexosen zusätzlich zu den in Abbildung 4.4 dargestellten Reaktionswegen unter säurekatalysierten Bedingungen zu Reversionsprodukten. Dabei handelt es sich um eine komplexe Mischung aus reversibel gebildeten Di- und Oligosacchariden [210, 219, 220].

Mit der Auswahl des sauren Katalysators können die Geschwindigkeiten der ablaufenden Reaktionen verändert werden. Deshalb lassen sich die Anteile der verschiedenen Nebenprodukte ebenfalls durch den Katalysator beeinflussen. Hierbei hat nicht nur der pH-Wert bei Raumtemperatur, sondern auch die Spezies der Säure einen Einfluss. So untersuchten Asghari und Yoshida [95] verschiedene homogene Säuren mit gleichen pH-Wert und stellten Unterschiede in der Produktverteilung fest. Beispielsweise wurde bei $\text{pH} = 1,5$ mit Schwefelsäure eine etwa doppelt so hohe HMF-Ausbeute wie mit Salzsäure erzielt [95]. Im Fall von Salzsäure wurde hingegen mehr Lävulinsäure gebildet [95]. Zu ähnlichen Erkenntnissen kamen Körner et al. [213], welche ebenfalls die Umsetzung von Fructose mit verschiedenen homogenen Säuren untersuchten. Sie stellten heraus, dass nicht nur der pH-Wert sondern auch der Säurespezies einen Einfluss auf die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten hat [213]. Dabei könnte die Säurespezies sowohl als Co-Katalysator, Co-Lösungsmittel oder Co-Reagenz die Reaktionen beeinflussen [213].

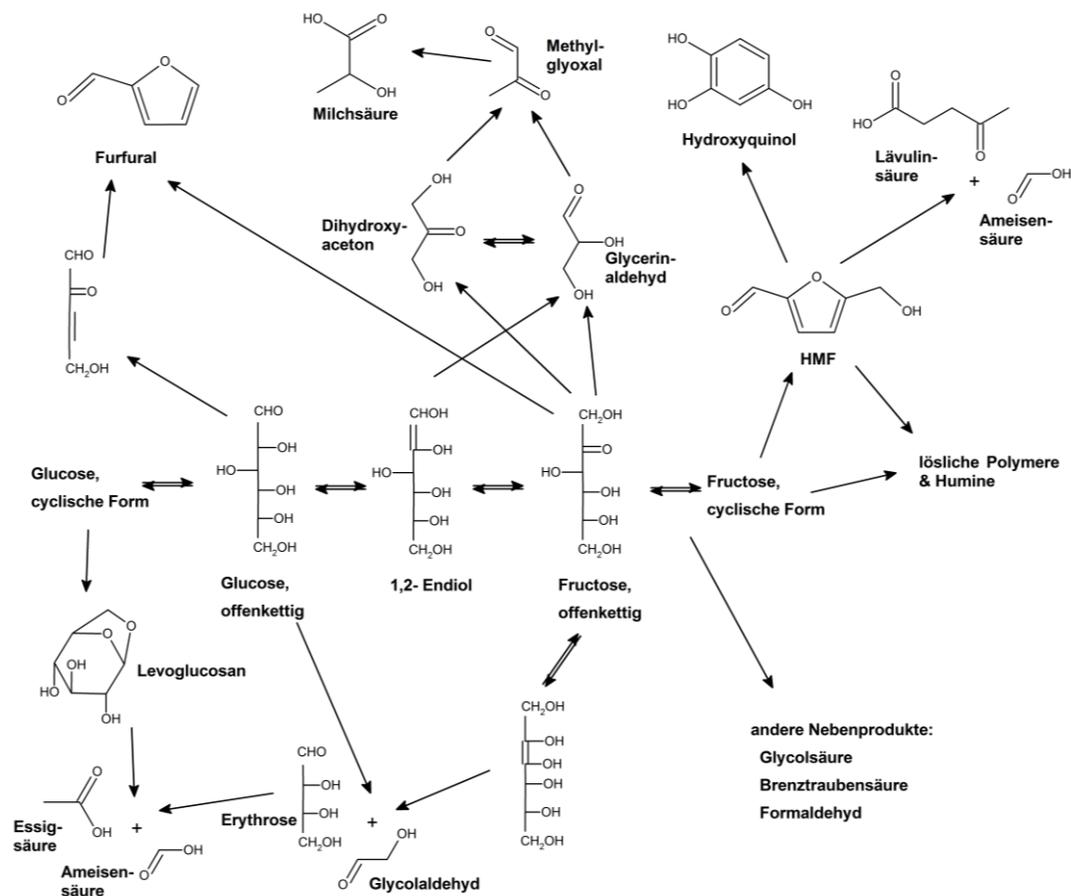


Abbildung 4.4: Reaktionen von Glucose und Fructose unter hydrothermalen Bedingungen mit oder ohne Zugabe eines sauren Katalysators [95, 221]

4.1.3 Kinetische Studien

Das Ziel von kinetischen Untersuchungen einer chemischen Reaktion liegt zumeist darin, einen besseren Einblick in den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus zu bekommen oder optimale Reaktionsbedingungen ermitteln zu können, bei denen die Produktausbeuten maximal sind. Für die HMF-Synthese wurde bereits eine Vielzahl von kinetischen Studien durchgeführt, wobei überwiegend entweder Glucose oder Fructose als Edukt genutzt wurden. Eine detaillierte Übersicht über diese Studien liefert der Übersichtsartikel von van Putten et al. [1], in welchem die postulierten Reaktionsmodelle und die daraus bestimmten kinetischen Parameter gelistet werden. Grundlage in allen kinetischen Modellen ist die Arrheniusgleichung. Allerdings wird diese Grundgleichung in den einzelnen Arbeiten unterschiedlich modifiziert. Beispielsweise nutzt die Gruppe von Heeres [134, 222-224] Arrheniusgleichungen, die einen exponentiellen Faktor für die Katalysatorkonzentration und die Reaktionsordnung beinhalten.

Werden kinetische Parameter aus experimentellen Daten bestimmt, sind diese Parameter allerdings durch die experimentellen Gegebenheiten bei der Datenerhebung beeinflusst [225]. Besonderes Augenmerk sollte beim Vergleich von kinetischen Daten aus unterschiedlichen Studien auf folgende Punkte gelegt werden: (1) welche Reaktor-Betriebsart wird verwendet, (2) wie wird die Arrheniusgleichung modifiziert, (3) welche Reaktionsordnung wird zugrunde gelegt, (4) welche Bandbreite an Reaktionsbedingungen wird untersucht, (5) welcher Katalysator wird verwendet und (6) welches Reaktionsmodell wird zugrunde gelegt.

- zu (1): Bei unterschiedlichen Betriebsarten können andere kinetische Parameter erhalten werden. Dies ist beispielsweise auf verschiedene Aufheiz- und Abkühlzeiten zurückzuführen. Exemplarisch sei die Arbeit von Smith et al. [226] genannt, in der Glucose Schwefelsäure-katalysiert im batch-Reaktor sowie im Strömungsrohr umgewandelt wurde. Dabei setzte sich Glucose 4,4-fach schneller im Strömungsrohr um [226]. Das führt dazu, dass die Aktivierungsenergie der Glucoseumsetzung im Strömungsrohr (88 kJ/mol) geringer ist als im batch-Reaktor (129 kJ/mol) [226].
- zu (2): Um die Katalysatormenge in der Arrheniusgleichung zu berücksichtigen, wird entweder eine lineare Abhängigkeit oder ein exponentieller Faktor genutzt. Abhängig von der jeweiligen Studie werden folgende Größen in die Arrheniusgleichung eingesetzt: Massenanteil der Säure [104, 226], Hydroniumionen-Konzentration bei Raumtemperatur [227], Hydroniumionen-Konzentration unter Reaktionsbedingungen [222, 223], ein Aktivitäts-Term [228] oder eine Verknüpfung verschiedener Faktoren [229].
- zu (3): Bei der Umsetzung von Hexosen in Wasser wird in den meisten Studien die Reaktionsordnung von eins postuliert [1, 134, 227]. Jedoch wurden auch leicht von eins abweichende Reaktionsordnungen bestimmt [222, 223].
- zu (4): Die kinetischen Parameter werden häufig aus experimentellen Daten bestimmt, bei denen die Bandbreiten an Eduktkonzentrationen, Katalysatorkonzentrationen und Temperaturen gering sind [223]. Eine Extrapolation der Kinetik auf andere Reaktionsbedingungen ist problematisch, da dies nicht durch Messwerte gestützt ist.
- zu (5): Bei den Mineralsäure-Katalysatoren beeinflusst auch das Säureanion die Kinetik der Hexoseumsetzung, selbst wenn der pH-Wert konstant gehalten wird [95]. Beispielsweise wird für Sulfationen berichtet, dass sie einen leicht inhibierenden Effekt auf die HMF-Folgereaktion zu Lävulinsäure und Ameisensäure haben [95].
- zu (6): Reaktionsmodelle zur Hexoseumsetzung sind je nach Studie unterschiedlich komplex. Während einige Arbeiten nur die Kinetik der eigentlichen Hexoseumsetzung bestimmen und damit nur einen zusammengefassten Reaktionspfad betrachten, werden in anderen Studien Reaktionsnetzwerke mit bis zu sieben Einzelreaktionen genutzt [1].

Wie schon erwähnt wird in den meisten kinetischen Studien Glucose oder Fructose als Edukt verwendet. Hingegen beschäftigen sich nur wenige Arbeiten mit der Umsetzung von Saccharose in heißem Hochdruckwasser. Khajavi et al. [230] untersuchten Saccharose unter hydrothermalen Bedingungen, das heißt ohne Zugabe eines externen Säurekatalysators. Sie bestimmten die Kinetik der Saccharoseumsetzung aber nicht die der HMF-Bildung [230]. Bower und Mitarbeiter [227] setzen Saccharose mit Schwefelsäure um. Auch sie bestimmten nicht die HMF-Bildung, sondern nur die Kinetik der Glucose- sowie Fructoseumsetzung [227]. Eine neuere Studie von Tan-Soetedjo et al. [231] behandelt die säurekatalysierte Umwandlung von Saccharose zu Lävulinsäure. Es wurde ein detailliertes kinetisches Reaktionsmodell entwickelt, was sowohl die HMF-Bildung als auch die Folgereaktion zu Lävulin- und Ameisensäure einschließt [231].

4.2 Material und Methoden

Saccharose wird als Modellsubstanz für Hexosen verwendet. Da das isomerisierte Hydrolysat aus dem Lignocellulosen-Aufschluss ein Gemisch von unterschiedlichen Hexosen enthält, kommt Saccharose diesem Gemisch näher als eine reine Hexose. Durch die Hydrolyse der Saccharose entsteht bei den gewählten Bedingungen Glucose und Fructose in gleichen Anteilen. Weiterhin werden sowohl Glucose als auch Fructose als Reinstoffe für die HMF-Synthese eingesetzt.

4.2.1 Durchführung der Synthese

Als Edukt für die HMF-Synthese wird eine wässrige Lösung mit 2 Ma.-% Saccharose und 0,005 mol/l Schwefelsäure mit $\text{pH} = 2$ eingesetzt. Dabei werden Saccharose, demineralisiertes Wasser und Schwefelsäure erst kurz vor Versuchsbeginn miteinander gemischt, um Abbaureaktionen bei Raumtemperatur zu minimieren. Verglichen mit anderen Studien [227, 231] ist die gewählte Säurekonzentration geringer, um somit bei einer nachgeschalteten Prozesswasser-Neutralisation den Bedarf an Basen geringer zu halten. Außerdem ist unter geringeren Säurekonzentrationen die ungewünschte Rehydratisierung von HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure kleiner [95]. Die Saccharosekonzentration sollte möglichst hoch gewählt werden. Dadurch werden die Volumenflüsse durch die Apparate reduziert und diese können kleiner dimensioniert werden, was zu geringeren Investitionskosten führt. Auf der anderen Seite verringern hohe Zuckerkonzentrationen die HMF-Ausbeute [95]. Denn Nebenreaktionen zu höhermolekularen Verbindungen werden aufgrund einer höheren Reaktionsordnung bei größeren Konzentrationen beschleunigt.

Zusätzlich zu den Versuchen mit Saccharose-Lösungen werden auch Experimente mit den jeweiligen Monosacchariden durchgeführt. Es werden wässrige Feedlösungen mit 0,005 mol/l Schwefelsäure und entweder 1,05 Ma.-% Glucose oder 1,05 Ma.-% Fructose angesetzt.

Die HMF-Synthese wird in einer Laboranlage durchgeführt, welche in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Als Reaktionsraum dient ein Strömungsrohr (siehe Abbildung 4.6). Dieses ist aus dem Edelstahl 1.4571 gefertigt und hat ein Volumen von ca. 170 ml bei einer Bauhöhe von 30 cm und einem Innendurchmesser von 2,7 cm. Das Strömungsrohr wird von einem Messing-Heizblock umschlossen, der über Heizpatronen beheizt wird. Der Feedstrom wird mit einer Pumpe (Dynamax SD-1 von Varian) ohne Vorwärmung von unten in den Reaktor gefördert. Am Reaktoraustritt wird die Reaktionstemperatur gemessen und das Produkt danach mittels Wärmetauscher abgekühlt.

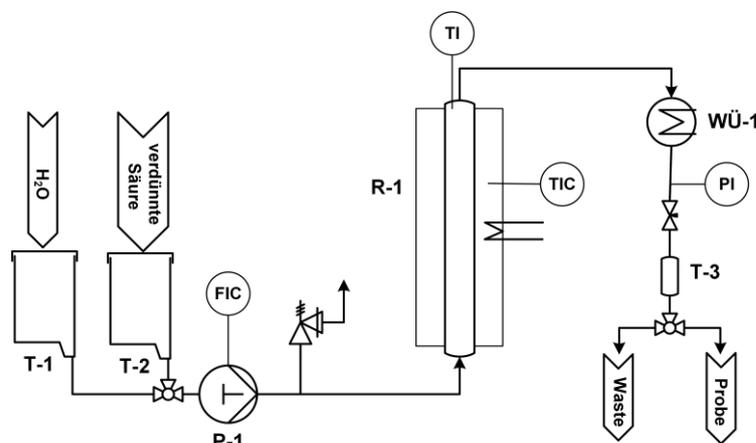


Abbildung 4.5: Verfahrensfließbild der Laboranlage zur Synthese von HMF



Abbildung 4.6: Strömungsrohr-Reaktor der Laboranlage zur Synthese von HMF (links), in Messing-Heizblock eingesetzte Reaktoren (rechts)

Da der Feedstrom mit Raumtemperatur in den beheizten Reaktor gelangt, bildet sich im Strömungsrohr über die Reaktorlänge ein Temperaturprofil aus. Dieses Temperaturprofil ist abhängig vom jeweiligen Massenstrom des kalten Edukts sowie vom Wärmestrom der Beheizung. Diese Faktoren werden bei den Versuchen durch Variation von Verweilzeit und Reaktionstemperatur beeinflusst. Das Temperaturprofil ist exemplarisch für zwei Verweilzeiten in Abbildung 4.7 dargestellt, wobei neben dem Reaktoreintritt und -austritt weitere Messpunkte über der Reaktorlänge durch Verschieben eines Thermoelements aufgenommen werden.

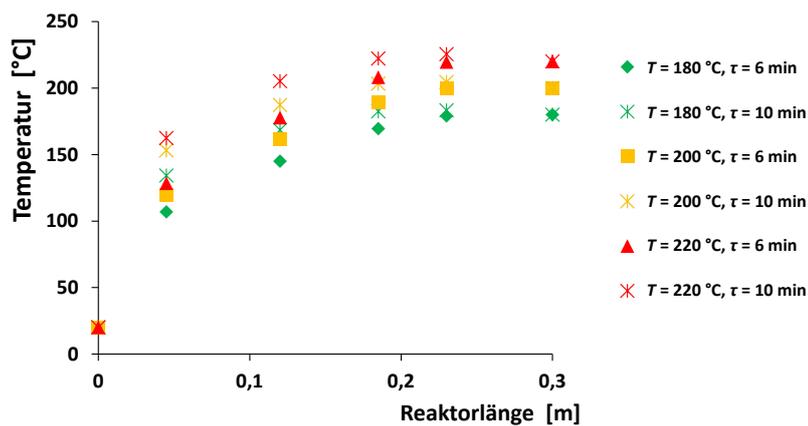


Abbildung 4.7: Temperatur in Abhängigkeit der Reaktorlänge des Strömungsrohrs bei unterschiedlichen hydrodynamischen Verweilzeiten τ und Reaktoraustrittstemperaturen T

Zur Charakterisierung des Verweilzeitverhaltens bei der HMF-Synthese wird die Verweilzeitverteilung der Flüssigkeit in der Laboranlage analog zu Kapitel 2.2.2 experimentell bestimmt. In Abbildung 4.8 ist die Verweilzeit-Summenfunktion dargestellt. Die mittleren statistischen Verweilzeiten \bar{t} werden nach Gleichung (2.4) berechnet und sind ebenfalls in Abbildung 4.8 zu sehen.

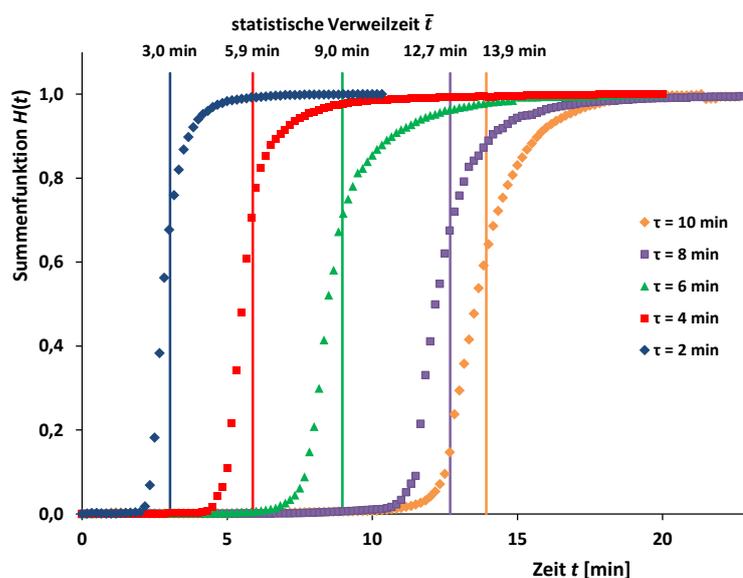


Abbildung 4.8: Verweilzeit-Summenfunktion $H(t)$ der Flüssigkeit in der Laboranlage zur HMF-Synthese bei unterschiedlichen hydrodynamischen Verweilzeiten τ im Reaktor, $V = 170$ ml

Alle Versuche werden bei einem Anlagenüberdruck von 25 bar durchgeführt, um das Verdampfen des Lösungsmittels Wasser auszuschließen. Der Anlagendruck hat keinen Einfluss auf die Abbaureaktionen der Zucker in pH-saurem Wasser [232], da Gasbildungsreaktionen im untersuchten Temperaturbereich eine untergeordnete Rolle spielen. Die Reaktionstemperatur wird mit 180, 200 und 220 °C variiert. Auch der Einfluss der hydrodynamischen Verweilzeit im Reaktor wird untersucht. Bei 180 °C wird die Verweilzeit zwischen 2 und 24 min variiert. Bei 200 und 220 °C werden hydrodynamische Verweilzeiten zwischen 2 und 18 min untersucht. Der Versuch bei 220 °C und 10 min wird dabei in Vierfachbestimmung durchgeführt, alle anderen Versuche aufgrund des analytischen Aufwands in Einfachbestimmung.

Nachdem im Reaktor die gewünschten Reaktionsbedingungen erreicht sind, wird die 2-fache hydrodynamische Verweilzeit abgewartet, um einen stationären Zustand sicherzustellen (vgl. Abbildung 4.8). Danach wird mit der Probenahme begonnen. Die Proben werden bei 4 °C im Kühlschrank bis zu ihrer Analyse gelagert. Nach einer Filtration mit Spritzenvorsatzfiltern GHP 0,45 μm der Firma Pall erfolgt die Analyse der Produktflüssigkeit mit verschiedenen HPLC-Methoden. Es wird auf Furfurale, organische Säuren und Zucker untersucht. Die einzelnen Messverfahren sind in Kapitel 2.2.4.1 näher beschrieben.

4.2.2 Kinetisches Reaktionsmodell

Die experimentellen Daten aus der Umsetzung von Hexosen sollen in einem kinetischen Modell abgebildet werden, um die ablaufenden Reaktionen formal beschreiben zu können. Ein kinetisches Reaktionsmodell beschreibt nur dann experimentelle Versuchsdaten ausreichend genau, wenn alle relevanten Reaktionswege berücksichtigt werden [233, 234]. Jedoch ermöglicht das hier eingesetzte formalkinetische Reaktionsmodell keinen Einblick in die ablaufenden Elementarreaktionen. Das entwickelte Reaktionsschema ist mit den Geschwindigkeitskonstanten k_n in Abbildung 4.9 zu sehen. Die Reaktionsordnung wird für alle Reaktionen auf eins postuliert. Es wurden unterschiedliche Variationen im Reaktionsmodell vorgenommen, sei es durch Hinzufügen oder Streichen von einzelnen Reaktionspfaden. Das in Abbildung 4.9 gezeigte Modell bildet die experimentellen Daten dabei am passendsten ab, das heißt der nachfolgend in Gleichung (4.12) beschriebene Optimierungsalgorithmus liefert für dieses Reaktionsmodell die besten Ergebnisse.

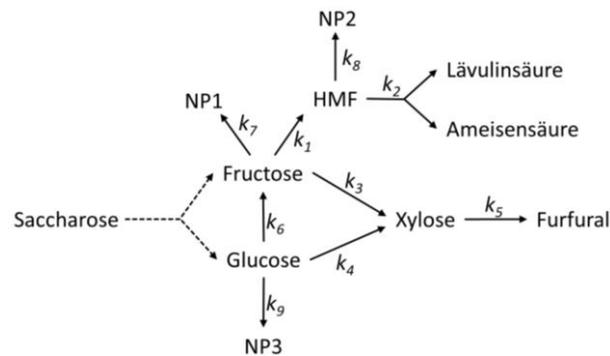


Abbildung 4.9: Reaktionsschema zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten k_i bei der säurekatalysierten Umsetzung von Saccharose, NP: nicht charakterisierte Nebenprodukte

Die Hydrolyse von Saccharose in Glucose und Fructose wird in dem kinetischen Modell nicht durch eine eigene Geschwindigkeitskonstante berücksichtigt, da bei keinem Versuch Saccharose in der Produktflüssigkeit gefunden wird. Die glycosidische Bindung der Saccharose hydrolysiert sehr schnell bei pH-sauren Bedingungen und Temperaturen über 160 °C [227, 230]. Im Modell wird deshalb vereinfachend angenommen, dass Saccharose mit Eintritt in den Reaktor vollständig in Glucose und Fructose zerfällt.

Fructose kann zu HMF dehydratisieren oder zu nicht charakterisierten Nebenprodukten reagieren. Ein Reaktionsweg von Fructose zu Xylose ist ebenfalls im Modell implementiert. Denn Antal et al. [189] nahmen an, dass sich Fructose in einer Adolspaltung zu Pentosen und Formaldehyd umsetzen kann. Allerdings konnten sie weder Xylose noch eine andere Pentose in ihrer Studie nachweisen [189]. In dem hier aufgestellten Modell dehydratisiert Xylose weiter zu Furfural. HMF kann zu Lävulinsäure und Ameisensäure rehydratisieren oder sich in nicht charakterisierte Nebenprodukte umwandeln. In einer Studie zur Fructose-Zersetzung zeigten Asghari und Yoshida [232], dass Nebenprodukte, beispielsweise in Form löslicher Polymere, sowohl aus Fructose als auch aus HMF gebildet werden.

Laut dem Reaktionsmodell kann Glucose in Fructose, Xylose oder nicht charakterisierte Nebenprodukte reagieren. Die erstgenannte Reaktion ist eine Isomerisierung, die zwar effektiv durch Brønsted-Basen katalysiert wird (vgl. Kapitel 3.1.2), aber auch bei Anwesenheit von Brønsted-Säuren mit geringer Geschwindigkeit abläuft [95, 138, 229, 235]. Die Rückreaktion von Fructose zu Glucose ist nicht im Modell implementiert, da diese von geringerer Bedeutung ist [236-238].

Die Modellierung wird anhand von Stoffmengenverhältnissen durchgeführt. Aus allen experimentell bestimmten Stoffmengenkonzentrationen c_i werden nach Gleichung (4.1) Stoffmengenverhältnisse $y_{i, \text{mess}}$ berechnet, welche auf die eingesetzte Saccharose-Stoffmengenkonzentration $c_{\text{Saccharose, start}}$ bezogen sind.

$$y_{i, \text{mess}} = \frac{c_i}{c_{\text{Saccharose, start}}} \quad (4.1)$$

Um die zeitliche Änderung der einzelnen Stoffe während der Reaktion zu beschreiben, wird ein Satz von Differentialgleichungen ausgehend von dem Modell in Abbildung 4.9 aufgestellt (siehe Gleichungen (4.2) bis (4.10)).

$$\frac{dy_{\text{Fructose}}}{dt} = -k_1 \cdot y_{\text{Fructose}} - k_3 \cdot y_{\text{Fructose}} - k_7 \cdot y_{\text{Fructose}} + k_6 \cdot y_{\text{Glucose}} \quad (4.2)$$

$$\frac{dy_{\text{Glucose}}}{dt} = -k_4 \cdot y_{\text{Glucose}} - k_6 \cdot y_{\text{Glucose}} - k_9 \cdot y_{\text{Glucose}} \quad (4.3)$$

$$\frac{dy_{\text{HMF}}}{dt} = +k_1 \cdot y_{\text{Fructose}} - k_2 \cdot y_{\text{HMF}} - k_8 \cdot y_{\text{HMF}} \quad (4.4)$$

$$\frac{dy_{Xylose}}{dt} = +k_3 \cdot y_{Fructose} + k_4 \cdot y_{Glucose} - k_5 \cdot y_{Xylose} \quad (4.5)$$

$$\frac{dy_{Furfural}}{dt} = +k_5 \cdot y_{Xylose} \quad (4.6)$$

$$\frac{dy_{Lävulinsäure}}{dt} = \frac{dy_{Ameisensäure}}{dt} = +k_2 \cdot y_{HMF} \quad (4.7)$$

$$\frac{dy_{NP1}}{dt} = +k_7 \cdot y_{Fructose} \quad (4.8)$$

$$\frac{dy_{NP2}}{dt} = +k_8 \cdot y_{HMF} \quad (4.9)$$

$$\frac{dy_{NP3}}{dt} = +k_9 \cdot y_{Glucose} \quad (4.10)$$

Die experimentellen Versuche werden bei drei verschiedenen Reaktionstemperaturen durchgeführt. Um die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_n zu berücksichtigen, wird die Arrhenius-Gleichung genutzt (4.11). Die Aktivierungsenergien EA_n und die Arrhenius-Faktoren A_n sind die Parameter, die durch numerische Optimierung angepasst werden.

$$k_n(T) = A_n \cdot e^{\frac{-EA_n}{R \cdot T}} \quad (4.11)$$

Die Optimierung wird in der Software Matlab V 8.4. mit der Funktion „fminsearch“ durchgeführt, welche den Nelder-Mead-Simplexalgorithmus nutzt. Die zu minimierende Funktion ist in Gleichung (4.12) dargestellt. Die Differenz zwischen den durch das Modell berechneten Stoffmengenverhältnissen $y_{i, calc}$ und den gemessenen Stoffmengenverhältnissen $y_{i, mess}$ wird minimiert. Die Optimierung nutzt alle Daten der einzelnen Stoffe l aller Versuche z . Als Normalisierungsfaktor wird für jeden Stoff l sein maximales Stoffmengenverhältnis $y_{l, max}$ genutzt.

$$f_{min} = \sum_z \sum_l |y_{i, calc} - y_{i, mess}|^2 \cdot \frac{1}{y_{l, max}} \quad (4.12)$$

4.3 Ergebnisse

Neben der HMF-Ausbeute werden nachfolgend Kohlenstoffbilanzen aus Experimenten mit verschiedenen Hexose-Edukten betrachtet. Anschließend werden die Ergebnisse der kinetischen Modellierung vorgestellt.

4.3.1 HMF-Ausbeute aus Saccharose

Die massenbezogene Ausbeute an HMF zeigt bei den Reaktionstemperaturen von 200 und 220 °C ein Maximum im untersuchten Verweilzeitbereich (siehe Abbildung 4.10). Bei der geringeren Reaktionstemperatur von 180 °C ist eine Verringerung der HMF-Ausbeute bei längeren Verweilzeiten noch nicht zu erkennen bzw. das HMF-Maximum wird im untersuchten Verweilzeitbereich noch nicht erreicht. Es ist aber davon auszugehen, dass sich die HMF-Ausbeute bei 180 °C auch bei längeren Verweilzeiten nicht mehr deutlich steigern lässt, da Fructose weitgehend abreagiert ist (siehe Abbildung 4.11). Die höchsten massenbezogenen HMF-Ausbeuten betragen 0,25 g/g (bei 180 °C, 22 min), 0,25 g/g (bei 200 °C, 14 min) und 0,23 g/g (bei 220 °C, 10 min).

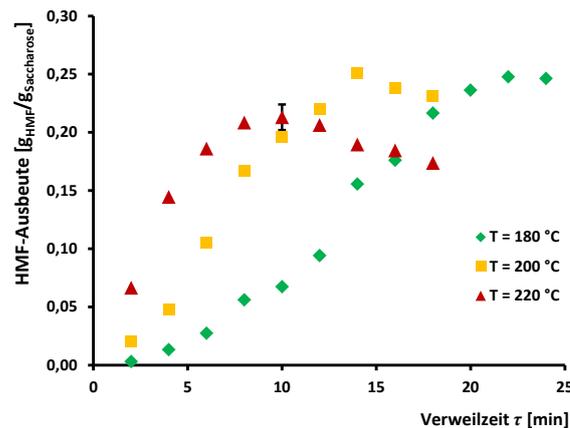


Abbildung 4.10: Massenbezogene HMF-Ausbeuten aus Saccharose bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , Edukt besteht aus 2 Ma.-% Saccharose in 0,005 mol/l Schwefelsäure

4.3.2 Kohlenstoffbilanz bei der Umsetzung von Saccharose

Abbildung 4.11 zeigt die Kohlenstoffbilanz der Saccharoseumsetzung bei 180, 200 und 220 °C. Eine Kohlenstoffbilanz über 100 % resultiert aus Messfehlern der Einzelkomponenten via HPLC. Das Edukt Saccharose ist im Produkt nicht mehr nachweisbar. Der Kohlenstoff aus der Saccharose findet sich nach der Reaktion vor allem in Form von Glucose, Fructose und HMF wieder (siehe Abbildung 4.11). Hingegen sind die Kohlenstoffanteile von Xylose und Furfural auch unter den härtesten Reaktionsbedingungen von 220 °C und 18 min gering. Bei höheren Temperaturen nimmt der Kohlenstoffanteil von Lävulinsäure und Ameisensäure zu (siehe Abbildung 4.11).

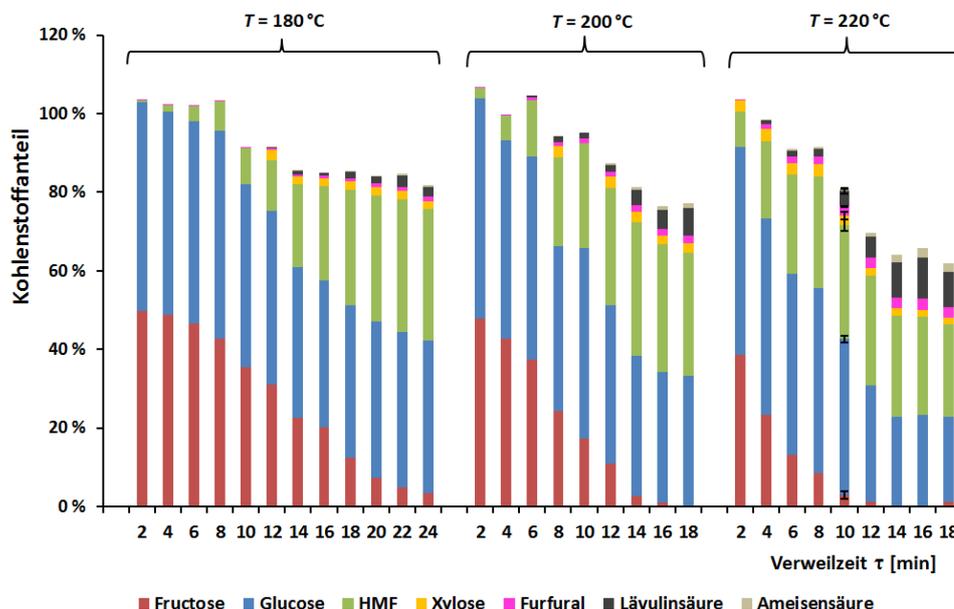


Abbildung 4.11: Kohlenstoffanteil der Einzelkomponenten in der Produktflüssigkeit bezogen auf den Kohlenstoff des Edukts Saccharose bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , Edukt besteht aus 2 Ma.-% Saccharose in 0,005 mol/l Schwefelsäure

Die Differenz zwischen allen Kohlenstoffanteilen der quantifizierten Einzelsubstanzen zu 100 % kann als Maß für die Bildung von nicht-quantifizierten Verbindungen dienen. Der Kohlenstoffanteil dieser nicht-quantifizierten Verbindungen steigt mit der Reaktionstemperatur an und beträgt bei einer Verweilzeit von 18 min 14,6 % (180 °C), 22,8 % (200 °C) und 38,1 % (220 °C), wie Abbildung 4.11 zu entnehmen ist.

4.3.3 Kohlenstoffbilanz bei der Umsetzung von Glucose sowie Fructose

Da das Disaccharid Saccharose aus Glucose und Fructose aufgebaut ist, wird auch die säurekatalysierte Umsetzung der beiden Monosaccharide untersucht. Die Kohlenstoffbilanzen ausgehend von den Edukten Glucose, Fructose sowie Saccharose sind in Abbildung 4.12 bei gleichen Reaktionsbedingungen gegenübergestellt. Die beiden Monosaccharide werden jeweils mit einem Anteil von 1,05 Ma.-% am Feedstrom in die Anlage eingebracht. Das ergibt den gleichen Monosaccharid-Anteil wie ein 2,0 Ma.-% Saccharose-Feedstrom.

Bei 220 °C und 10 min ist die Fructoseumsetzung (96 %) deutlich größer als die Glucoseumsetzung (25 %) (vgl. Abbildung 4.12). Dies spiegelt sich auch in der massenbezogenen HMF-Ausbeute wieder. Diese beträgt bei den genannten Bedingungen 0,351 g_{HMF}/g_{Fructose} bzw. 0,062 g_{HMF}/g_{Glucose}. Egal ob Fructose oder Glucose umgesetzt wird, die jeweils andere Hexose findet sich immer in Spuren im Produkt (siehe Abbildung 4.12). Xylose wird hingegen nur nach Umsetzung von Glucose gefunden.

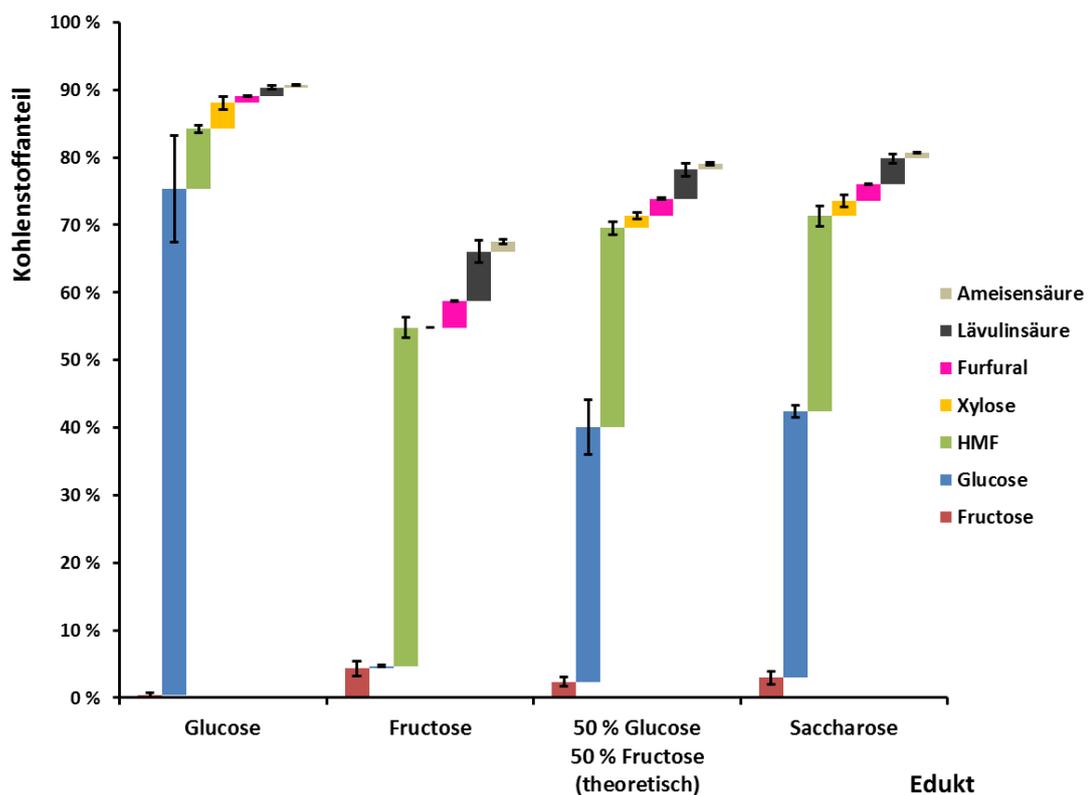


Abbildung 4.12: Kohlenstoffanteil der Einzelkomponenten in der Produktflüssigkeit bezogen auf den Kohlenstoff der Edukte bei 220 °C und 10 min, Edukte bestehen aus 0,005 mol/l Schwefelsäure mit entweder 1,05 Ma.-% Glucose, 1,05 Ma.-% Fructose oder 2 Ma.-% Saccharose, die Säule "50 % Glucose 50 % Fructose (theoretisch)" zeigt eine rechnerische 1:1 Mischung aus Glucose und Fructose

Eine rechnerische 1:1 Mischung aus Glucose und Fructose ist ebenfalls in Abbildung 4.12 dargestellt und wird mit den experimentellen Daten der Saccharoseumsetzung aus Kapitel 4.3.2 verglichen. Mit den Kohlenstoffanteilen der einzelnen Verbindungen aus Abbildung 4.12 wird ein ungepaarter zweiseitiger t-Test durchgeführt. Dadurch könnte ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen Saccharose sowie der rechnerischen 1:1 Mischung aus Glucose und Fructose belegt werden. Der t-test liefert $p > 0,34$ für alle quantifizierten Verbindungen. Damit kann kein signifikanter Unterschied zwischen der Saccharoseumsetzung und der rechnerischen Mischung nachgewiesen werden.

Werden die in Abbildung 4.12 dargestellten Kohlenstoffanteile aufsummiert, liefert dies den Kohlenstoffanteil aller quantifizierten Verbindungen. Aus der Differenz dieser aufsummierten Anteile zu 100 % kann der Kohlenstoffanteil nicht-quantifizierter Verbindungen berechnet werden. Es kann mittels t-Test kein signifikanter Unterschied in den Anteilen nicht-quantifizierter Verbindungen zwischen einer 1:1 Mischung der Monosaccharide sowie Saccharose nachgewiesen werden. Dies ist deshalb bemerkenswert, da bei der Saccharoseumsetzung die Kohlenstoffkonzentration doppelt so hoch ist, als bei der Umsetzung der einzelnen Monosaccharide.

4.3.4 Kinetische Modellierung

Als Variable für die Modellierung werden nicht die Ausbeuten genutzt, da die Definition der maximal möglichen Ausbeute im vorliegenden Reaktionsnetzwerk nicht trivial ist (vgl. Abbildung 4.9). Stattdessen wird als normierte Variable das Stoffmengenverhältnis nach Gleichung (4.1) verwendet. Das Stoffmengenverhältnis der nicht-quantifizierbaren Nebenprodukte lässt sich nicht direkt bestimmen. Um dieses Stoffmengenverhältnis trotzdem grob abzuschätzen, wird die Summe aller nicht-quantifizierbaren Nebenprodukte (NP1, NP2 und NP3) aus der Kohlenstoffbilanz aus Abbildung 4.11 bestimmt. Es wird eine mittlere molare Masse der Nebenprodukte in Höhe von 180,2 g/mol postuliert, um die Stoffmengenverhältnisse nach Gleichung (4.1) berechnen zu können. Diese mittlere molare Masse ist als rechnerische Größe aufzufassen und geht nicht aus experimentellen Daten zur Molmassenverteilung der Nebenprodukte hervor.

In Abbildung 4.13 sind die experimentellen Ergebnisse der Saccharoseumsetzung sowie die berechneten Werte aus dem kinetischen Modell dargestellt. Da HMF zu äquimolaren Anteilen von Lävulinsäure und Ameisensäure rehydratisiert, ist in den nachfolgenden Abbildungen aus Übersichtsgründen nur Lävulinsäure dargestellt. Die gemessenen Stoffmengenverhältnisse von Lävulinsäure und Ameisensäure sind in jeder einzelnen Probe im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Die Glucose-Stoffmengenverhältnisse von größer als 1,0 in Abbildung 4.13 können mit Messungenauigkeiten erklärt werden. Dies führt zu negativen Werten bei der Summe der Nebenprodukte.

Im Allgemeinen kann das kinetische Reaktionsmodell die experimentellen Daten näherungsweise beschreiben (siehe Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14). Jedoch läuft die Fructoseumsetzung bei geringen Verweilzeiten (2 - 6 min) im Experiment langsamer ab als im Modell, besonders bei der geringsten Reaktionstemperatur von 180 °C (vgl. Abbildung 4.13). Dies ist daran zu erkennen, dass die experimentellen Fructose-Stoffmengenverhältnisse größer sind als die berechneten. Auf der anderen Seite ist bei längeren Verweilzeiten (14 - 24 min) die Fructoseumsetzung im Experiment schneller als im Modell. Der gleiche Sachverhalt gilt in inverser Form auch für HMF: Das Modell sagt bei geringen Verweilzeiten eine höheres HMF-Stoffmengenverhältnis voraus, als tatsächlich gemessen wird. Bei längeren Verweilzeiten liegt das Modell dann unter den Versuchsdaten für das HMF-Stoffmengenverhältnis.

In Abbildung 4.14 sind die experimentellen Ergebnisse der Monosaccharid-Umsetzung bei 220 °C sowie die berechneten Werte aus dem kinetischen Modell dargestellt. Diese experimentellen Ergebnisse sind ebenfalls mit in die Optimierung der kinetischen Parameter nach Gleichung (4.12) eingeflossen.

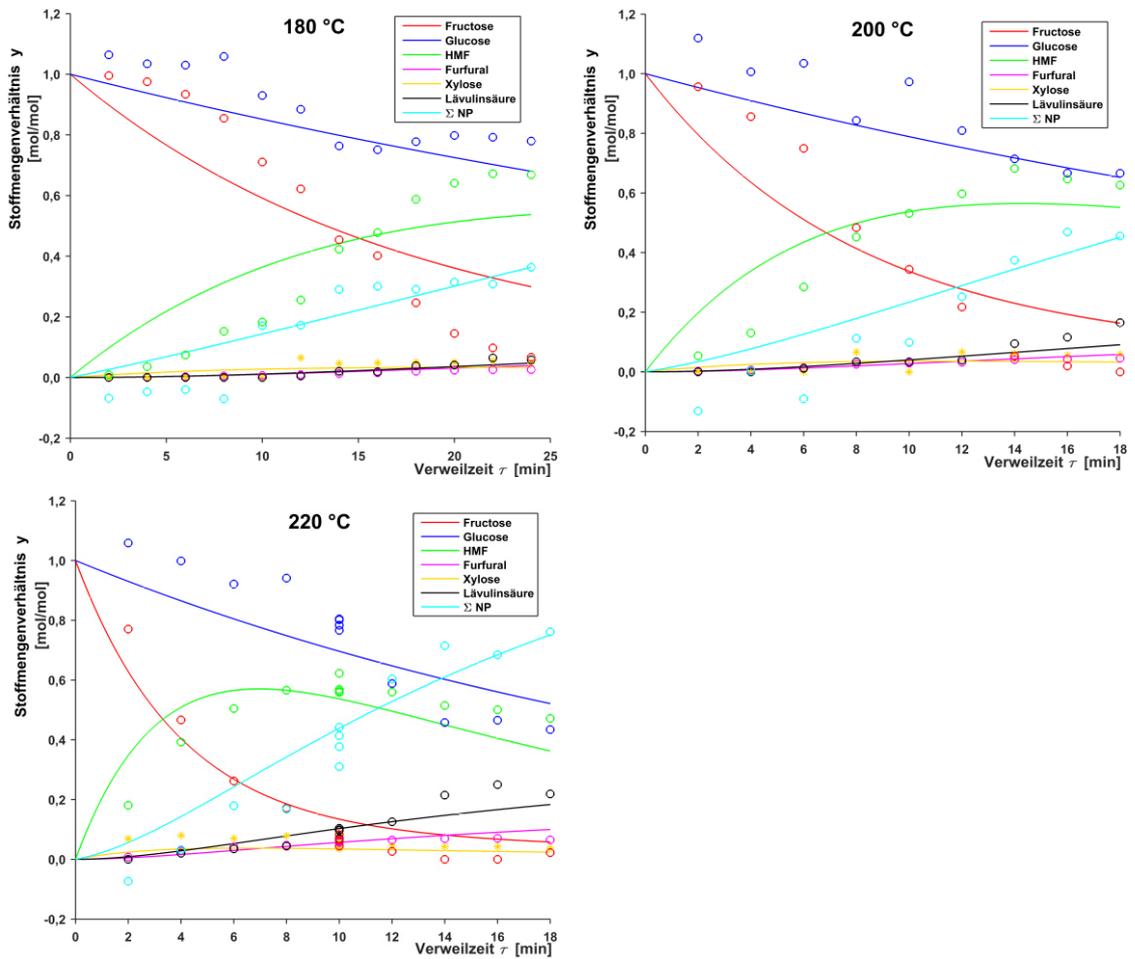


Abbildung 4.13: Stoffmengenverhältnisse y bei der Saccharoseumsetzung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , gemessene Stoffmengenverhältnisse sind als Datenpunkte und die durch das Modell berechneten als Linie dargestellt, Σ NP ist die Summe der Nebenprodukte NP1, NP2 und NP3, Edukt besteht aus 2 Ma.-% Saccharose in 0,005 mol/l Schwefelsäure

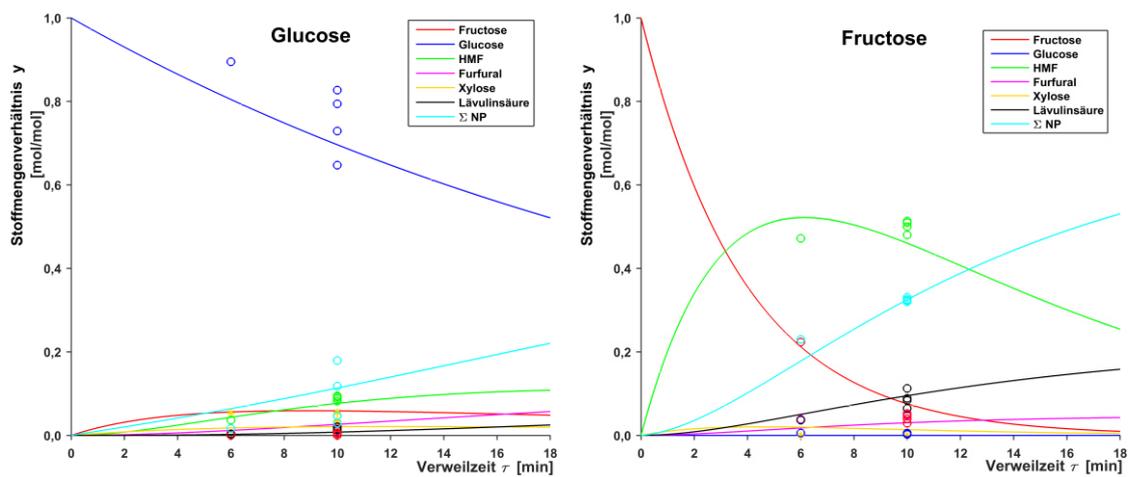


Abbildung 4.14: Stoffmengenverhältnisse y bei der Umsetzung von Glucose oder Fructose bei 220 °C in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , gemessene Stoffmengenverhältnisse sind als Datenpunkte und die durch das Modell berechneten als Linie dargestellt, Σ NP ist die Summe der Nebenprodukte NP1, NP2 und NP3, Edukt besteht aus 0,005 mol/l Schwefelsäure mit entweder 1,05 Ma.-% Glucose oder 1,05 Ma.-% Fructose

Die durch Optimierung bestimmten kinetischen Parameter des in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Reaktionsmodells sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Die Geschwindigkeitskonstante der Fructoseumsetzung zu HMF (k_1) ist eine Größenordnung höher als die Isomerisierung von Glucose zu Fructose (k_6). Die Bildung von Nebenprodukten läuft am schnellsten von HMF aus ab (k_8). Die Nebenproduktbildung ausgehend von Fructose sowie Glucose (k_7, k_9) zeigt nur einen geringen Anstieg mit der Temperatur, da die zugehörigen Aktivierungsenergien (EA_7, EA_9) die geringsten im Reaktionsnetzwerk sind (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Aktivierungsenergien EA_n , Arrhenius-Faktoren A_n und Geschwindigkeitskonstanten k_n der Reaktionen erster Ordnung im Reaktionsmodell (vgl. Abbildung 4.9)

n	Reaktion	EA_n [kJ/mol]	A_n [min ⁻¹]	k_n [min ⁻¹]		
				bei 180 °C	bei 200 °C	bei 220 °C
1	Fructose → HMF	70,6	7470000	0,0525	0,116	0,241
2	HMF → Lävulinsäure + Ameisensäure	65,4	188000	0,0055	0,0114	0,0224
3	Fructose → Xylose	61,6	41400	0,0033	0,0065	0,0123
4	Glucose → Xylose	59,4	9880	0,0014	0,0027	0,0050
5	Xylose → Furfural	49,1	29700	0,0642	0,111	0,185
6	Glucose → Fructose	57,3	24600	0,0061	0,0116	0,0210
7	Fructose → NP1	10,6	0,0686	0,0042	0,0047	0,0052
8	HMF → NP2	70,9	2360000	0,0156	0,0347	0,0721
9	Glucose → NP3	8,3	0,0775	0,0086	0,0094	0,0102

Zur Beurteilung der Güte des Modells sind in Abbildung 4.15 die gemessenen Stoffmengenverhältnisse $y_{i, mess}$ den berechneten Stoffmengenverhältnissen $y_{i, calc}$ gegenübergestellt. Wenn das Modell die experimentellen Daten exakt widerspiegelt, liegen die Punkte auf der Winkelhalbierenden durch den Koordinatenursprung. Wie in Abbildung 4.15 zu sehen, liegen allerdings einige Punkte auf der x-Achse im negativen Bereich. Diese Punkte stammen von den nicht-charakterisierten Nebenprodukten, welche aus einer Kohlenstoffbilanz von über 100 % hervorgegangen sind (vgl. Kapitel 4.3.2). In Abbildung 4.15 lassen sich auch Punkte bei gemessenen Stoffmengenverhältnissen über 1,0 finden, welche von der Glucose stammen (vgl. Abbildung 4.13). Um die Abweichung zwischen Modell und Experiment zu quantifizieren, wird die Standardabweichung δ einer linearen Regressionsgeraden nach Gleichung (4.13) berechnet. Dabei werden als Parameter $a = 1$ und $b = 0$ verwendet. Die Standardabweichung δ liegt bei 7,8 %. Der Korrelationskoeffizient nach Pearson beträgt 0,974 und kommt somit einer vollständigen Korrelation bei 1 sehr nahe.

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N-2} \cdot \sum_{i=1}^N (y_{i, calc} - (a \cdot y_{i, mess} + b))^2} \quad (4.13)$$

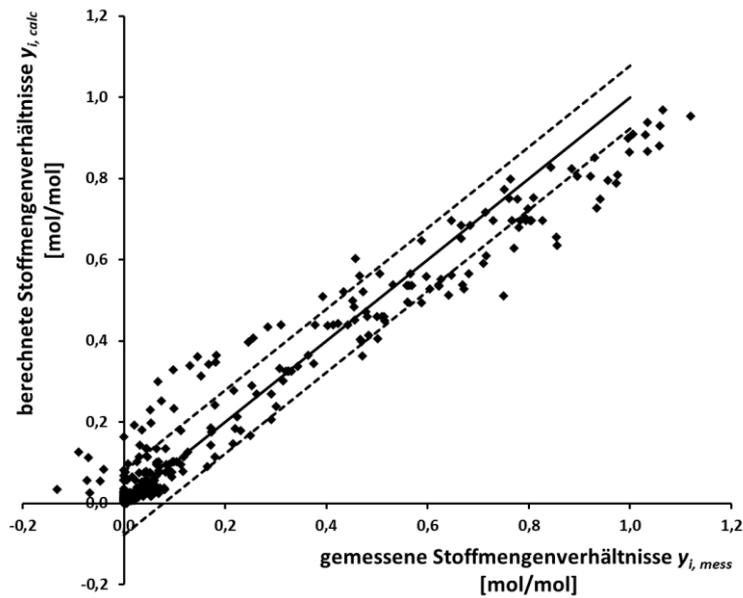


Abbildung 4.15: Durch das Modell berechnete Stoffmengenverhältnisse $y_{i, calc}$ dargestellt über den gemessenen Stoffmengenverhältnissen $y_{i, mess}$ der säurekatalysierten Umsetzung von Saccharose, Glucose und Fructose, Winkelhalbierende durch den Koordinatenursprung hat einen Anstieg von 1, gestrichelte Geraden haben ebenfalls einen Anstieg von 1 sind aber um die Standardabweichung δ verschoben

4.4 Diskussion

4.4.1 Optimierung der HMF-Ausbeute

Die HMF-Ausbeute wird in dieser Arbeit bei den Reaktionstemperaturen 180, 200 und 220 °C für unterschiedliche Verweilzeiten bestimmt. Der zeitliche Ausbeute-Verlauf von HMF entspricht dem eines typischen Zwischenprodukts, denn es wird ein Maximum durchlaufen. Bei der höchsten Reaktionstemperatur von 220 °C ist das Maximum der HMF-Ausbeute geringer als bei milderen Temperaturen. Außerdem wird es bei kürzeren Verweilzeiten erreicht (siehe Abbildung 4.10). Deshalb ist auch zu erwarten, dass bei Temperaturen über 220 °C das Maximum der HMF-Ausbeute weiter absinkt und bei noch kürzeren Verweilzeiten liegt.

Die Säurekonzentration ist ein weiterer wichtiger Parameter bei der HMF-Synthese. In dieser Arbeit wird eine im Vergleich zu anderen Arbeiten geringere Schwefelsäurekonzentration verwendet. Bowler et al. [227] untersuchten die Umsetzung von Saccharose bei ähnlichen Reaktionsbedingungen (160 - 200 °C, 3 - 12 min), nutzten aber Schwefelsäure in höheren Konzentrationen (0,01 - 0,2 mol/l). Sie erhielten eine maximale HMF-Ausbeute von 0,18 $\text{g}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Saccharose}}$ [227]. Tan-Soetedjo et al. [231] erzielten eine maximale HMF-Ausbeute von 0,17 $\text{g}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Saccharose}}$ bei 140 °C und 0,05 mol/l Schwefelsäure. In dieser Arbeit beträgt die maximale HMF-Ausbeute 0,25 $\text{g}_{\text{HMF}}/\text{g}_{\text{Saccharose}}$ bei 0,005 mol/l Schwefelsäure (200 °C, 14 min, siehe Abbildung 4.10). Folglich führen höhere Schwefelsäurekonzentrationen zu geringeren HMF-Ausbeuten. Deshalb sind geringere Säurekonzentrationen generell zu bevorzugen, auch weil dadurch der Chemikalienbedarf einer nachfolgenden Prozesswasser-Neutralisation geringgehalten wird.

4.4.2 Kohlenstoffbilanz bei der Umsetzung von Saccharose

Die Saccharose wird bei allen Experimenten komplett hydrolysiert, da auch bei den mildesten Reaktionsbedingungen (180 °C, 2 min) keine Saccharose mehr im Produkt gefunden wird. Dies deckt sich mit der Arbeit von Bowler et al. [227], welche bei ähnlichen Reaktionsbedingungen auch von einem Vollumsatz an Saccharose berichten. Bei diesen genannten milden Reaktionsbedingungen findet aber nur die Hydrolyse der Saccharose zu Fructose und Glucose statt, denn es sind fast ausschließlich diese Monosaccharide im Produkt zu finden (siehe Abbildung 4.11). Bei längeren Verweilzeiten sowie höheren Temperaturen kommt es dann zu Abbaureaktionen von Fructose und Glucose.

Als Abbauprodukte werden in dieser Arbeit Xylose, HMF, Furfural, Lävulinsäure und Ameisensäure nachgewiesen. Außerdem lässt sich aus der Kohlenstoffbilanz erkennen (vgl. Abbildung 4.11), dass weitere Stoffe entstanden sein müssen, welche aber keiner chemischen Spezies zugeordnet werden können. Diese Stoffe werden als Nebenprodukte zusammengefasst. HMF ist das Dehydratisierungsprodukt von Hexosen, wie in Kapitel 4.1.1 erläutert. Dabei ist HMF ein Zwischenprodukt welches zu äquimolaren Anteilen an Lävulinsäure und Ameisensäure durch Rehydratisierung zerfällt. Furfural entsteht durch Dehydratisierung von Pentosen, wie zum Beispiel Xylose.

Die Kohlenstoffbilanz zeigt, dass der Kohlenstoff aus der Saccharose nur in geringen Anteilen zu Xylose und Furfural umgesetzt wird (vgl. Abbildung 4.11). Es handelt sich bei der Bildung von Xylose und Furfural somit um einen Nebenreaktionspfad. Die Rehydratisierungs-Produkte von HMF, Lävulinsäure und Ameisensäure, werden vor allem bei der höchsten untersuchten Reaktionstemperatur von 220 °C gebildet. Im Rahmen der analytischen Messgenauigkeit werden bei allen Versuchen die gleichen Stoffmengen an Lävulinsäure und an Ameisensäure gefunden. Dies unterstreicht, dass es sich bei den Säuren um Koppelprodukte handelt. Außerdem kann daraus abgeleitet werden, dass beide Säuren die gleiche chemische Stabilität unter den untersuchten Reaktionsbedingungen haben und vermutlich beide nicht weiterreagieren.

Die Summe der Nebenprodukte, welcher keiner chemischen Verbindung zugeordnet werden, steigt mit der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur an (siehe Abbildung 4.11). Bei diesen Nebenprodukten kann es sich auf der einen Seite um kurzkettinge Moleküle aus Fragmentierungsreaktionen der Zucker handeln. Beispiele hierzu sind Ketone, Aldehyde und organische Säuren [95]. Die zweite mögliche Gruppe bilden Umwandlungsreaktionen der Zucker (beispielsweise zu Anhydrozuckern [223], Zuckerdimeren [223], Zuckerisomeren [158], Zuckerepimeren [158]). Die dritte Gruppe stellen höhermolekulare Kondensationsprodukte dar, die mit dem Begriff Humine zusammengefasst werden können. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt keine nähere Quantifizierung dieser drei Reaktionsgruppen.

Für eine technische Realisierung der HMF-Synthese sind Reaktionsbedingungen zu wählen, bei denen die Summe der Nebenprodukte möglichst gering ist. Denn jedes Kohlenstoffmolekül, was in zu Nebenprodukten umgesetzt wird, ist für die eigentliche Wertschöpfung verloren und muss kostenintensiv aus dem Prozess abgetrennt werden. Hinzu kommt, dass höhermolekulare Kondensationsprodukte schlecht wasserlöslich sind und zum Ausfällen neigen. Dadurch kann es im Anlagenbetrieb zu Verstopfungen in Rohrleitungen und Apparaten kommen. Die HMF-Synthese aus Saccharose in 0,005 mol/l Schwefelsäure sollte deshalb bei höchstens 200 °C und 14 min durchgeführt werden.

4.4.3 Kohlenstoffbilanz bei der Umsetzung von Glucose oder Fructose

Bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C ist die Umsetzung von Fructose deutlich größer als die von Glucose (vgl. Abbildung 4.12). Das heißt die Ketose Fructose ist in pH-saurem Wasser deutlich reaktiver als die Aldose Glucose, was aus der Literatur bekannt ist (vgl. Kapitel 4.1). Die HMF-Ausbeute ist

ausgehend von Fructose 5,7-fach höher als wenn Glucose als Ausgangsstoff genutzt wird, und auch die HMF-Selektivität ist von Fructose (52 %) größer als von Glucose (36 %).

Die Isomerisierung zwischen den beiden Hexosen Fructose und Glucose läuft als Gleichgewichtsreaktion in beide Richtungen ab, da sowohl beim Edukt Glucose als auch bei Fructose immer die jeweils andere Hexose in etwa gleichgroßen Spuren nachgewiesen wird (vgl. Abbildung 4.12). Da aber Fructose deutlich schneller zu anderen Produkten umgesetzt wird als Glucose, muss folglich die Isomerisierung von Glucose zu Fructose deutlich schneller ablaufen als die Rückreaktion. Dies steht in Einklang zu anderen Arbeiten, in denen die Reaktion von Fructose zu Glucose als vernachlässigbar beschrieben wird [236-238].

Xylose wird nur in der Produktlösung gefunden, wenn Glucose als Edukt verwendet wird, nicht aber im Fall von Fructose (vgl. Abbildung 4.12). Jedoch ist Furfural, das Dehydratisierungsprodukt von Pentosen, in beiden Fällen vorhanden. Deshalb kann vermutet werden, dass der Reaktionsweg von Fructose zu Furfural nicht über Xylose abläuft, sondern über eine andere Pentose. Es existieren insgesamt sechs Pentosen, bei denen zwischen Aldosen (Ribose, Arabinose, Xylose, Lyxose) und Ketosen (Ribulose, Xylulose) unterschieden werden kann. Aufgrund einer stereochemischen Analogieüberlegung könnte es sich bei der unbekanntenen Pentose um Xylulose handeln (siehe Abbildung 4.16). Glucose und Xylose besitzen die gleiche stereochemische Struktur, nur fehlt der Pentose das C4- bzw. C5-Glied der Hexose. Ebenso verhält es sich bei Fructose und Xylulose. Ein weiterer Hinweis, dass Xylulose das gesuchte Zwischenprodukt ist, kann aus der Furfuralbildung geschlussfolgert werden. Im Fall von Fructose als Edukt entsteht mehr Furfural als wenn Glucose genutzt wird. Es ist bekannt, dass Xylulose viel schneller als Xylose zu Furfural reagiert [239]. Diese Vermutung zum Reaktionsmechanismus sollte in weiterführenden Arbeiten experimentell überprüft werden. Dies kann durch Analyse der Produktflüssigkeit auf alle 6 Pentosen erfolgen.

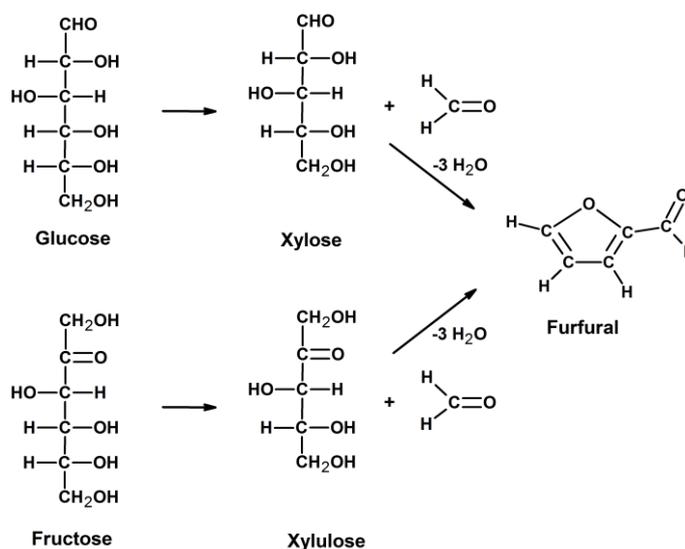


Abbildung 4.16: Vermutung zum mechanistischen Szenario der säurekatalysierten Umsetzung von Hexosen zu Furfural

Weiterhin werden die Versuchsergebnisse beider Monosaccharide mit der Saccharose verglichen (siehe Abbildung 4.12). Mit einer rechnerischen 1:1 Mischung der Umsetzungen von Glucose und Fructose werden die gleichen Ergebnisse erreicht wie bei der Saccharoseumsetzung. Dies wird durch einen statistischen Signifikanztest gestützt. Somit spielen Kreuzreaktionen zwischen Glucose und deren Produkten mit Fructose und deren Produkten keine Rolle. Dies steht im Einklang zur Arbeit von Tan-Soetedjo et al. [231]. Diese stellten ebenfalls fest, dass das Reaktionsverhalten der einzelnen Zucker nicht

durch andere Zucker beeinflusst wird [231]. Eine Konsequenz dieser Erkenntnis ist, dass die Daten der gut erforschten Umsetzung von Glucose und Fructose (vgl. Kapitel 4.1) dazu verwendet werden können, die Ausbeuten bei der Saccharoseumsetzung vorauszusagen. Demensprechend sind weitere Experimente ausgehend von Saccharose, mit dem Ziel die Bandbreite der Reaktionsbedingungen zu erweitern, nicht notwendig.

Laut Literatur nehmen hochmolekulare Nebenprodukte generell mit höheren Konzentrationen an Zuckern, HMF und anderen Zwischenprodukten zu (vgl. Kapitel 4.1.2), da die ablaufenden Kondensationsreaktionen eine höhere Reaktionsordnung aufweisen. Beispielsweise wurde die Reaktionsordnung von HMF zu Kohleartigen Verbindungen von Chuntanapum und Matsumura [240] in nahe- und überkritischem Wasser auf 4,3 bestimmt. Kruse und Grandl [151] nahmen für die Modellierung der hydrothermalen Karbonisierung eine Reaktionsordnung von 4 für die genannte Umsetzung an. In dieser Arbeit ist die Kohlenstoffkonzentration bei den Saccharose-Experimenten doppelt so hoch wie bei den Monosaccharid-Experimenten. Deshalb wäre durch die höheren Kohlenstoffkonzentrationen der Saccharose-Experimente mit mehr hochmolekularen Nebenprodukten und somit auch mit einem insgesamt höheren Nebenproduktanteil zu rechnen. Doch es kann kein signifikanter Unterschied in den Nebenprodukt-Anteilen zwischen einer 1:1 Mischung der Monosaccharide und Saccharose nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 4.3.3). Jedoch ist bei einer drastischeren Erhöhung der Eduktkonzentration trotzdem davon auszugehen, dass die hochmolekularen Nebenprodukte so sehr zunehmen, dass auch die Nebenprodukte insgesamt ansteigen. Die hochmolekularen Nebenprodukte können bei verlängerten Reaktionszeiten Feststoffpartikel ausbilden. Velebil et al. [241] berichteten von steigenden Feststoffausbeuten mit wachsender Saccharosekonzentration.

Für die Reaktionsbedingungen 220 °C und 10 min werden für alle untersuchten Edukte (Saccharose, Glucose, Fructose) die Experimente in 4-facher Wiederholung durchgeführt. Dabei zeigt sich vor allem bei den Glucose-Messergebnissen eine größere Streuung (vgl. Abbildung 4.14), was auch zu einer hohen Standardabweichung für den Glucose-Kohlenstoffanteil führt (vgl. Abbildung 4.12). Grund für diese Streuung könnte der Analysenfehler bei der Zuckerbestimmung sein. Außerdem ist auch ein Stoffmengenverhältnis Glucose/Saccharose von $y > 1,0 \text{ mol}_{\text{Glucose}}/\text{mol}_{\text{Saccharose}}$ bei milden Reaktionsbedingungen (vgl. Abbildung 4.13) auf eine analytische Überbestimmung der Glucosekonzentration zurückzuführen. Einen Grund für den erhöhten Messfehler bei der Glucosekonzentration stellt die hohe Probenverdünnung (1:1000) dar, die aufgrund des verwendeten amperometrischen Detektors notwendig ist (vgl. Kapitel 2.2.4.1).

4.4.4 Kinetische Modellierung

Das aufgestellte Modell zur Umsetzung von Saccharose beinhaltet neun Reaktionen mit jeweils zwei anzupassenden kinetischen Parametern (präexponentieller Faktor und Aktivierungsenergie, vgl. Gleichung (4.11)). Damit werden bei jedem Optimierungslauf 18 Parameter zeitgleich angepasst. Die Optimierung der kinetischen Parameter wird durch Differenz-Minimierung zwischen experimentellen Messwerten und mittels Kinetik berechneten Werten durchgeführt. In diese Differenz-Minimierung fließen die experimentellen Daten aller untersuchten Edukte (Saccharose, Glucose, Fructose) mit ein. Durch Einbeziehung der Experimente mit den Monosacchariden Glucose und Fructose kommt die Optimierung schneller zum Endergebnis als wenn nur die Experimente mit dem Edukt Saccharose einbezogen werden. Denn bei Betrachtung eines Teilsystems (nur ein Monosaccharid als Edukt) kann die Anzahl der Freiheitsgrade in der Optimierung reduziert werden. Dieses Vorgehen hätte sogar noch erweitert werden können, indem die anderen Zwischenprodukte des Modells, HMF und Xylose, ebenfalls als Edukt genutzt werden. Dies setzt allerdings voraus, dass keine Kreuzreaktionen zwischen den beteiligten Molekülen auftreten.

Das Reaktionsmodell ist im Wesentlichen in der Lage, die experimentellen Daten zu beschreiben. Denn die Trends aller Stoffmengenverhältnisse über der Verweilzeit werden durch das Modell korrekt abgebildet (siehe Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14). Das bedeutet alle wichtigen Reaktionspfade sind im Modell implementiert. Allerdings wird die Fructoseumsetzung bei geringen Verweilzeiten durch das Modell als zu schnell vorhergesagt (vgl. Abbildung 4.13). Dies kehrt sich bei längeren Verweilzeiten um. Dann ist die Fructoseumsetzung im Modell langsamer als im Experiment. Der gleiche Sachverhalt gilt in inverser Form auch für HMF (siehe Kapitel 4.3.4). Dieses Verhalten kann nicht durch ein unzureichendes Reaktionsmodell verursacht werden, sondern ist allein auf die experimentellen Gegebenheiten zurückzuführen. Bei den Versuchen wird das Edukt mit Raumtemperatur in das Strömungsrohr geleitet und erst im Reaktor aufgeheizt. Bei den in Kapitel 4.3 aufgeführten Reaktionstemperaturen handelt es sich deshalb nur um die Austrittstemperatur am Ende des Strömungsrohrs. Im Rohr selbst stellt sich ein Temperaturprofil über der Reaktorlänge ein. Bei geringen Verweilzeiten sind die Massenströme des kühlen Edukts am höchsten und die Temperaturen im vorderen Teil des Reaktors verringern sich (siehe Abbildung 4.7), das heißt das Temperaturprofil verschiebt sich zum Ende des Reaktors hin. Bei kurzen Verweilzeiten wird die gewünschte Reaktionstemperatur folglich zu einem späteren Zeitpunkt erreicht als bei längeren Verweilzeiten. Das führt dazu, dass bei kurzen Verweilzeiten die Kinetik eine schnellere Fructoseumsetzung voraussagt, als im Experiment erreicht wird.

Im vorgestellten Modell wird ein isothermer Reaktor angenommen. Abweichungen von der Isotherme werden vernachlässigt, um das Reaktionsmodell einfach handhabbar zu halten. Eine bessere Übereinstimmung von Experiment und Modell könnte entweder (1) durch Verbesserung des Versuchsstands im Hinblick auf eine möglichst isotherme Reaktionsführung oder (2) durch Berücksichtigung des realen Temperaturprofils über der Reaktorlänge erreicht werden (vgl. Abbildung 4.7).

Durch eine Optimierung werden die Geschwindigkeitskonstanten des postulierten Reaktionsmodells angepasst (vgl. Tabelle 15). Die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung von Glucose zu Fructose (k_6) ist eine Größenordnung geringer als die Umsetzung von Fructose zu HMF (k_1). Das zeigt, dass die Zuckerisomerisierung in diesem Reaktionsmodell der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt von Glucose zu HMF ist. Dies stimmt mit der Arbeit von van Putten et al. [134] überein, welche die säurekatalysierte Umsetzung von verschiedenen Hexosen untersuchten.

Die berechnete Kinetik liefert außerdem einen Einblick in die Bildung der nicht charakterisierten Nebenprodukte. Diese Nebenprodukte entstehen laut der Kinetik vor allem ausgehend von HMF und weniger von den Monosacchariden ($k_8 > k_7$ und $k_8 > k_9$, vgl. Tabelle 15). Dies steht im Widerspruch zur Arbeit von Asghari und Yohsida [232]. Diese untersuchten die säurekatalysierte Umsetzung von Fructose und stellten ein kinetisches Modell auf, in welchem sowohl Fructose als auch HMF zu Nebenprodukten reagieren konnten. In deren Modell bildeten sich Nebenprodukte vor allem aus Fructose und weniger aus HMF [232]. Allerdings unterscheidet sich die Arbeit von Asghari und Yohsida [232] von den hier durchgeführten Untersuchungen wie folgt: (1) Salzsäure als homogener Katalysator, (2) niedrigerer pH-Wert von 1,8 und (3) geringere Eduktkonzentration von 0,5 Ma.-% Fructose.

Die Nebenproduktbildung ausgehend von Fructose (k_7) sowie Glucose (k_9) zeigt nur einen geringen Anstieg mit der Temperatur (vgl. Tabelle 15). Die zugehörigen Aktivierungsenergien (EA_7 , EA_9) sind deutlich geringer als alle anderen Aktivierungsenergien im Reaktionsmodell (vgl. Tabelle 15). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in diesen beiden modellierten Reaktionswegen eine Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionen zusammengefasst wird. Wie in Kapitel 4.1.2 erläutert, können Monosaccharide unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen (1) zu niedermolekularen Verbindungen fragmentieren, (2) zu weiteren Zuckern isomerisieren und (3) zu höhermolekularen Verbindungen polymerisieren. All diese unterschiedlichen Reaktionsarten werden im Modell in einem einzigen Reaktionsweg zusammengefasst, was zwangsläufig der Heterogenität der ablaufenden Reaktionen nicht

ausreichend Rechnung trägt. Um in einem zukünftigen Modell die Nebenproduktbildung genauer abzubilden, müssen Fortschritte bei der Charakterisierung der Nebenprodukte erzielt werden. Falls sich beispielsweise die Ausbeuten von kurzkettigen Fragmentierungsprodukten oder hochmolekularen Bestandteilen bestimmen lassen, könnten diese Daten in ein verfeinertes Modell einfließen.

Eine weitere Verbesserung des Reaktionsmodells könnte dadurch erreicht werden, dass das korrekte Zwischenprodukt auf der Route von Fructose zu Furfural gefunden wird. Im hier vorgestellten Modell soll Fructose zunächst zu Xylose reagieren, welche dann zu Furfural dehydratisiert. Jedoch ist dieser Reaktionsweg fraglich, da in den Experimenten ausgehend von Fructose keine Xylose gefunden wird (vgl. Kapitel 4.4.3). Bei dem gesuchten Zwischenprodukt handelt es sich vermutlich um eine andere Pentose (vgl. Abbildung 4.16). Wenn diese andere Pentose nachgewiesen und quantifiziert wird, kann das Reaktionsmodell dementsprechend angepasst werden.

In Abbildung 4.17 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_n dieser Arbeit im Arrheniusdiagramm aufgetragen. Dabei werden die Geschwindigkeitskonstanten teilweise aufsummiert, um eine Vergleichbarkeit mit kinetischen Daten aus der Literatur herzustellen. Alle Literaturwerte stammen aus der Schwefelsäure-katalysierten Umsetzung von Modellsubstanzen in Wasser. Aus Abbildung 4.17 geht hervor, dass die in rot gezeichneten Geraden einen geringeren negativen Anstieg haben als die Literaturwerte. Da aus dem Anstieg auf die Aktivierungsenergien geschlossen werden kann, sind die Aktivierungsenergien im hier vorgestellten Modell generell geringer als in der Literatur beschrieben. Dies kann nachfolgende Gründe haben.

- Andere Reaktor-Betriebsart: Alle in Abbildung 4.17 verwendeten Literaturquellen nutzen batch-Reaktoren zur Bestimmung der Kinetik, während in dieser Arbeit ein Strömungsrohr verwendet wird. Der Einfluss der Reaktor-Betriebsart auf die Kinetik wurde durch Smith et al. [226] untersucht. Es wurde Glucose mit verdünnter Schwefelsäure umgesetzt, wobei im Strömungsrohr (88 kJ/mol) eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als im batch-Reaktor (129 kJ/mol) bestimmt wurde [226].
- Andere Bandbreiten der vermessenen Reaktionsbedingungen: In der Literatur wurde teilweise bei mildereren Temperaturen gearbeitet (160 - 200 °C [227], 98 - 181 °C [224], 140 - 200 °C [223], 140 - 180 °C [222]). Auch bei dem Edukt sowie dem Schwefelsäure-Katalysator wurden teilweise in der Literatur andere Konzentrationen gewählt. Um aus den Literaturkinetiken die Referenz-Geschwindigkeitskonstanten für Abbildung 4.17 zu berechnen, musste deshalb teilweise extrapoliert werden.
- Andere Reaktionsmodelle und verschieden modifizierte Arrheniusgleichungen.

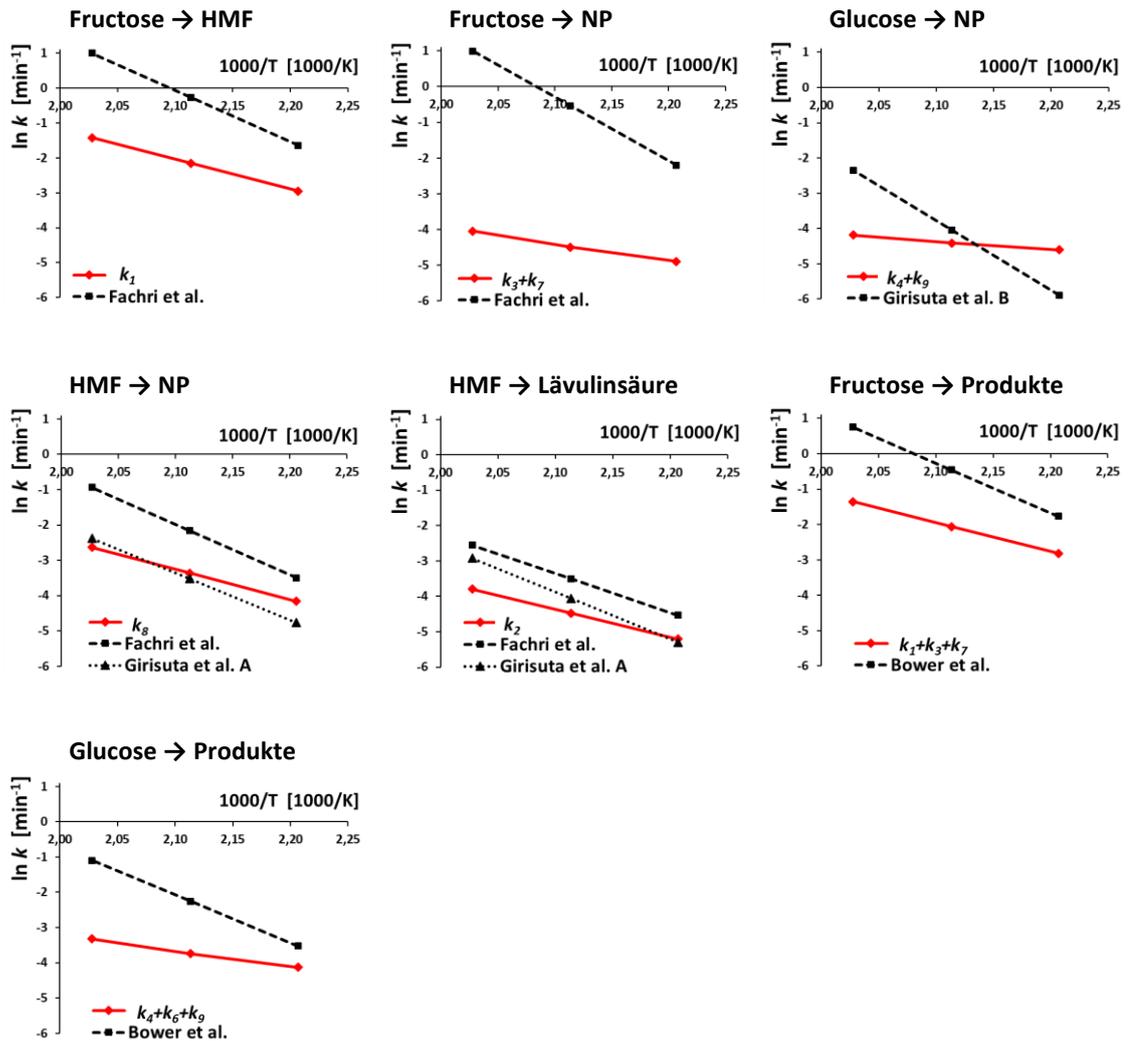


Abbildung 4.17: Arrheniusgraphen der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i für die Umsetzung von Saccharose (rot) im Vergleich zu Referenzwerten (schwarz), Referenzwerte werden anhand von Literaturdaten berechnet, Fachri et al. [222], Girisuta et al. A [224], Girisuta et al. B [223], Bower et al. [227]

5 Prozessentwicklung

Das Kapitel zur Prozessentwicklung gliedert sich in zwei Themengebiete auf, zu welchen jeweils eine Machbarkeitsstudie für eine industrielle Produktion vorgestellt wird. Zum einen ist es der Aufschluss von Lignocellulosen zur Gewinnung von Zuckern, zum anderen die Umsetzung von Zuckern zu HMF. Es werden Massen- und Energiebilanzen erstellt und darauf aufbauend die Hauptapparate wie beispielsweise Reaktoren und Trenneinheiten ausgelegt. Ausgehend davon werden die Investitionskosten für die Bioraffinerie ermittelt sowie die Herstellungskosten für Zuckermonomere bzw. HMF abgeschätzt.

5.1 Prozess von Lignocellulosen zu Zuckern

Um aus Lignocellulosen Zucker zu gewinnen, ist die Biomasse so aufzuschließen, dass Hemicellulosen und Cellulose zu Zuckermonomeren hydrolysieren (vgl. Kapitel 2.1.2). Dazu eignet sich ein säurekatalysierter Aufschluss im Lösungsmittel Wasser. Es ist ein passendes Reaktorkonzept für diesen Aufschluss von Lignocellulosen zu entwickeln. Dabei soll in einem industriellen Prozess Buchenholz in gelöste Zucker umgesetzt werden. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Betriebsart des Reaktors gelegt. Es werden zunächst die möglichen Betriebsarten (batch, semi-batch, kontinuierlich) und das jeweilige Verfahrensfließbild vorgestellt. Danach folgen die Dimensionierung der Hauptapparate und die Kostenschätzung. Anschließend werden die Unterschiede zwischen den Betriebsarten diskutiert.

5.1.1 Betriebsarten beim Aufschluss von Lignocellulosen

Als Ausgangsstoff für den Prozess wird Buchenholz in Form von Hackschnitzeln genutzt. Diese werden am Kopf des Reaktors mit einem Einspeisesystem eingetragen, was sich für die unterschiedlichen Betriebsarten unterscheidet. Im Reaktor werden Cellulose und Hemicellulosen hydrolysiert und es entstehen wasserlösliche Zucker, die aus dem Reaktor als Hydrolysat ausgetragen werden. Als Nebenprodukt fällt der ligninreiche Feststoffrückstand an. Die Lagerung von Biomasse sowie von den beiden Produkten Hydrolysat und Feststoffrückstand wird in dieser Studie nicht betrachtet.

Diskontinuierlicher Betrieb (batch)

Während der Reaktion werden im batch-Betrieb weder Flüssigkeit noch Feststoff zu- oder abgeführt. Vor der Reaktion gelangt Buchenholz über ein Förderband von oben in den jeweiligen batch-Reaktor. Es werden drei Reaktoren parallel geschaltet, wie im Verfahrensfließbild in Abbildung 5.1 zu sehen. Dabei werden die einzelnen Reaktoren als multi-batch zeitlich versetzt betrieben, wodurch die einzelnen Reaktoren sowie die Zwischenspeicherbehälter kleiner ausgelegt werden können. Außerdem ist so eine Wärmerückgewinnung aus dem heißen Hydrolysat mittels eines Wärmeübertragers möglich (siehe Abbildung 5.1). Nach Befüllung mit Biomasse wird der jeweilige Reaktor geschlossen und es wird auf Reaktionstemperatur aufgeheizte verdünnte Schwefelsäure in den Reaktor eingeleitet. Nach der Reaktion kann zunächst das zuckerhaltige Hydrolysat und anschließend der verbliebene Feststoffrückstand aus dem Reaktor entfernt werden.

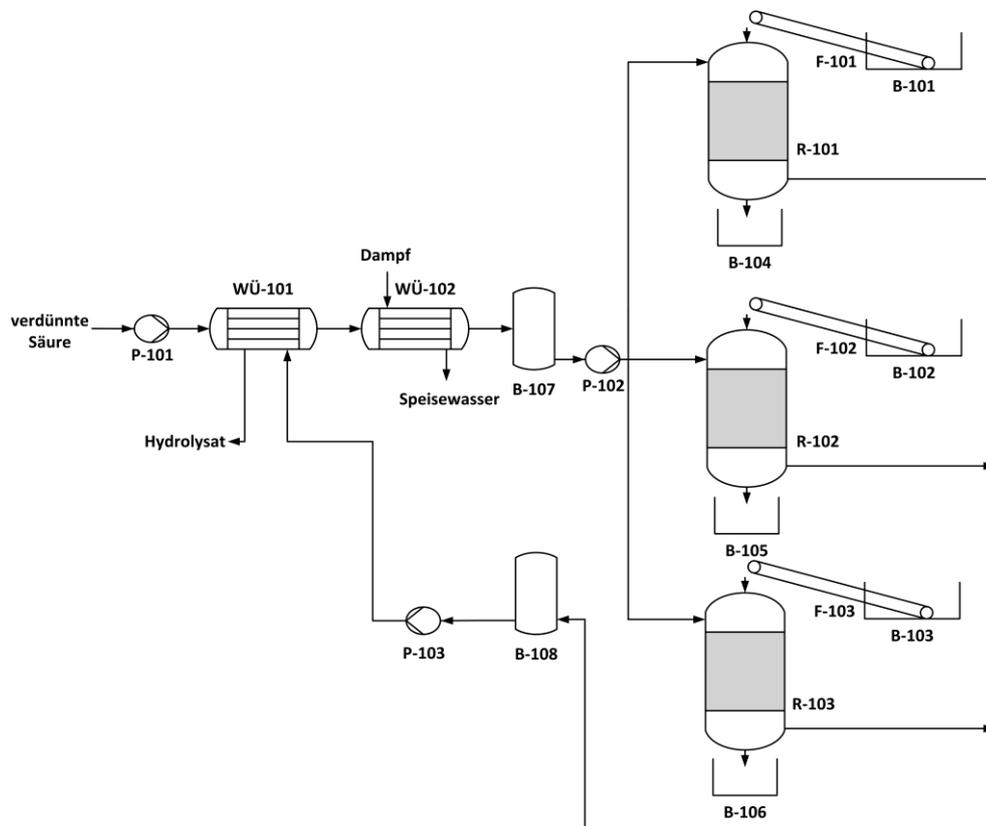


Abbildung 5.1: Verfahrensfließbild der batch-Betriebsart zum säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz, B: Behälter, F: Förderband, P: Kreislpumpe;,R: Reaktor, WÜ: Wärmeübertrager

Halbkontinuierlicher Betrieb (semi-batch)

Bei der semi-batch-Betriebsart wird während der Reaktion Flüssigkeit zu- und abgeführt. Dadurch sind keine zusätzlichen Puffer-Tanks und Pumpen zwischen den Wärmeübertragern und dem Reaktor nötig. Der Feststoff wird mit einem Förderband vor der Reaktion in den Reaktor gefördert, wie im Verfahrensfließbild in Abbildung 5.2 zu sehen. Nach der Reaktion werden analog zum batch erst das Hydrolysat und dann die abreagierten Buchenholzhackschnitzel ausgetragen.

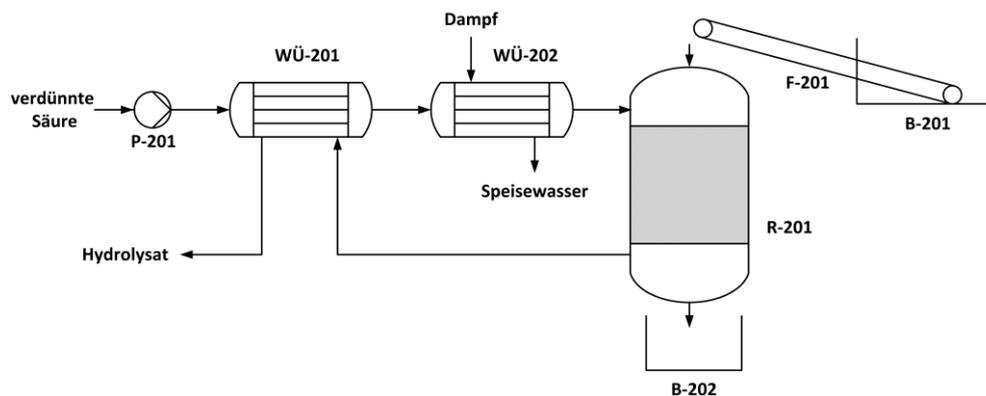


Abbildung 5.2: Verfahrensfließbild der semi-batch-Betriebsart zum säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz, B: Behälter, F: Förderband, P: Kreislpumpe;,R: Reaktor, WÜ: Wärmeübertrager

Betrieb im kontinuierlichen Gleichstrom

Bei der kontinuierlichen Betriebsart wird sowohl der Feststoff als auch die vorgewärmte Flüssigkeit stetig zu- und abgeführt. Für den kontinuierlichen Ein- und Austrag des Feststoffes werden Doppelkammerschleusen benötigt (siehe Abbildung 5.3). Dabei werden die Kammerschleusen mit dem Inertgas Stickstoff vorgespannt, um den Systemdruck im Reaktor konstant zu halten.

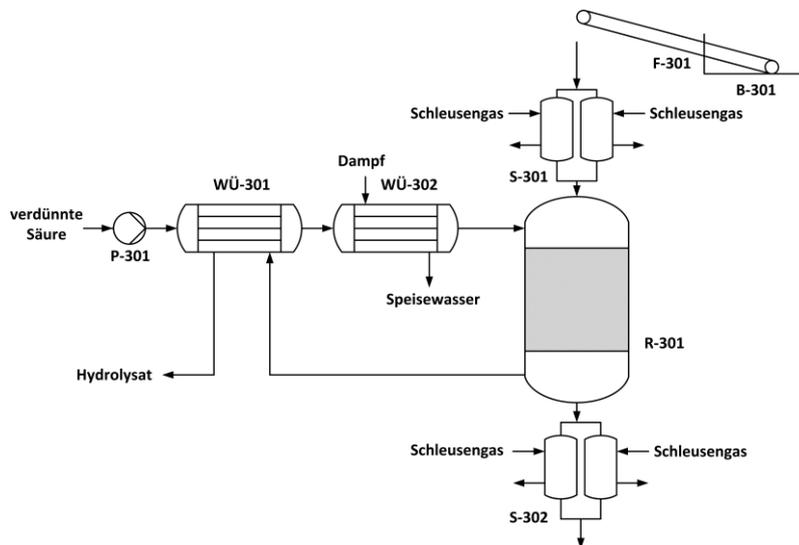


Abbildung 5.3: Verfahrensfliessbild der kontinuierlichen Betriebsart zum säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz, B: Behälter, F: Förderband, P: Kreislaspumpe, R: Reaktor, WÜ: Wärmeübertrager, S: Schleuse

5.1.2 Reaktionsbedingungen und Hauptapparate-Dimensionierung

Entscheidend für eine valide Machbarkeitsstudie ist es, die erstrebten Produktausbeuten möglichst realistisch abzuschätzen. Im batch-Prozess scheint bei kritischer Betrachtung unterschiedlicher Laborstudien eine Hexoseausbeute von 110 g/kg_{Holz} bei einem Biomasse/Wasser-Volumenverhältnis von 1:6 realistisch (siehe Tabelle 28 im Anhang, [91, 242, 243]). Dies gilt unter der Annahme von 170 °C Reaktionstemperatur und einer Schwefelsäurekonzentration von 0,05 mol/l. Bei semi-batch und kontinuierlichem Betrieb werden die Ausbeuten von Glucose und Mannose mit 163 g/kg_{Holz} aus Abbildung 2.21 zu Grunde gelegt. Die Reaktionszeit des Feststoffs wird verglichen mit Abbildung 2.21 um 10 min verlängert, um eventuellen Stofftransport-Limitierungen in der Festbetschüttung (Kanalbildung, Toträume) des industriellen Reaktors Rechnung zu tragen. Die Verweilzeit der Flüssigkeit soll analog zu den eigenen experimentellen Untersuchungen 7 min betragen (siehe Kapitel in 2.2.2).

Beim batch- und semi-batch-Betrieb ist eine Rüstzeit t_R für Befüllen, Ablassen und Zwischenreinigen des Reaktors einzubeziehen. Diese wird über Iteration nach Gleichung (5.1) aus dem Reaktorvolumen V abgeschätzt [244].

$$t_R = 1,3 \cdot V^{\frac{1}{3}} + 0,66 \cdot V^{\frac{2}{3}} \quad (5.1)$$

In Tabelle 16 sind die wichtigsten Reaktorparameter gelistet. Alle Betriebsarten werden auf den gleichen Durchsatz an Buchenholz von 11 t/h ausgelegt. Diese Anlagenkapazität entspricht größeren Holzverbrennungsanlagen [245]. Die Reaktionsbedingungen im batch-Betrieb sind milder als bei den anderen beiden Betriebsarten, um Folgereaktionen der Zucker zu begrenzen. Dennoch ist die Ausbeute der Hexosen im batch-Betrieb unter allen Betriebsarten am geringsten.

Tabelle 16: Reaktorparameter der verschiedenen Betriebsarten für den Aufschluss von Buchenholz

	batch	semi-batch	kontinuierlich
Durchsatz Buchenholz	3 · 3,7 t/h	11 t/h	11 t/h
Reaktionstemperatur	170 °C	200 °C	200 °C
Reaktordruck	16 bar	25 bar	25 bar
Reaktionszeit Feststoff	30 min	50 min	50 min
Reaktionszeit & Rüstzeit Feststoff	39 min	68 min	50 min
Reaktionszeit & Rüstzeit Flüssigkeit	39 min	7 min	7 min
Flüssigkeitsvolumen im Reaktor	3 · 20,6 m ³	61,3 m ³	52,9 m ³
Feststoffvolumen im Reaktor	3 · 3,4 m ³	17,4 m ³	13,1 m ³
ausgewähltes Reaktorvolumen	3 · 40 m ³	100 m ³	80 m ³
Ausbeute Hexosen	110 g/kg _{Holz}	163 g/kg _{Holz}	163 g/kg _{Holz}

Ausgehend von den Reaktionsbedingungen aus Tabelle 16 werden Reaktoren aus Hastelloy C für die drei Betriebsarten konstruiert, welche einen konischen Austrag für den Feststoffrückstand vorsehen. Die Wandstärken werden nach AD 2000 ausgelegt und sind Abbildung 5.4 zu entnehmen. Alle drei Betriebsarten verarbeiten den gleichen Massenstrom an Buchenholz von 11 t/h. Da bei der batch-Betriebsart drei Reaktoren parallel geschaltet werden, sind die Einzelreaktoren kleiner als bei den anderen Betriebsarten und es können aufgrund des geringeren Reaktordrucks geringere Wandstärken verwendet werden (siehe Abbildung 5.4).

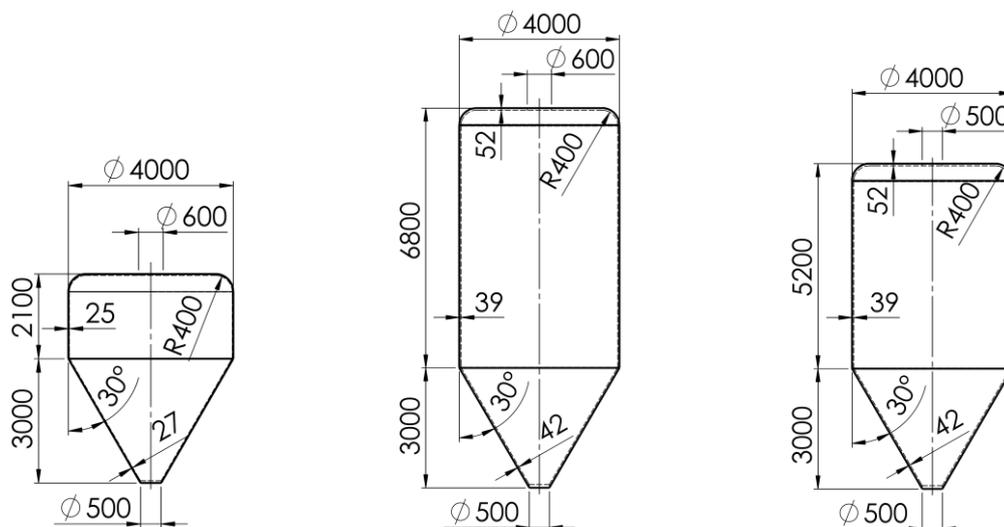


Abbildung 5.4: Zeichnungen der Reaktoren zum säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz, batch (links), semi-batch (mitte), kontinuierlich (rechts), Maßangaben in mm

Weiterhin sind die anderen Hauptapparate zu dimensionieren. Dies umfasst Wärmeaustauscher, Pumpen, Behälter, sowie Förder- und Absperreinrichtungen. Die Ergebnisse der Apparatedimensionierung sind in Tabelle 17 zusammengefasst und werden nachfolgend erläutert. Zur Dimensionierung der Wärmeübertrager werden die beteiligten Fluidmassenströme bestimmt und der zu übertragende Wärmestrom berechnet. Die dazu nötigen Abschätzungen der Medientemperaturen sind im Anhang Tabelle 29 zusammengefasst. Wird der berechnete Wärmestrom durch die mittlere Temperaturdifferenz beider Fluide sowie den Wärmedurchgangskoeffizienten dividiert, ergibt sich die Fläche des Wärmeübertragers. Dabei wird als Wärmedurchgangskoeffizient ein mittlerer Wert von 800 W/m²·K angenommen. Die

Wärmeübertrager des batch-Prozesses sind deutlich kleiner als in anderen Betriebsarten, da auch die Flüssigkeitsmassenströme deutlich kleiner sind.

In Tabelle 17 ist jene Pumpe aufgelistet, die den benötigten Reaktordruck aufbauen muss. Die übrigen Pumpen wurden für eine erste Kostenschätzung der Anlage vernachlässigt. Außerdem werden Behälter zur kurzen Zwischenspeicherung der Edukte und Produkte projektiert. Dies dient vor allem dazu, beim batch-Prozess durch die Zwischenspeicherung eine kontinuierliche Zufuhr von Edukten und Abfuhr von Produkten zu ermöglichen. Beim semi-batch-Prozess ist nur die Zwischenspeicherung der Feststoffe nötig. Allerdings wird die Lagerungslogistik der Edukte Holz und Schwefelsäure in dieser Machbarkeitsstudie nicht betrachtet. Die Förderung der Holzhackschnitzel zum Einfülltrichter oberhalb des Reaktors geschieht mit einem Kratzförderer mit einem Anstellwinkel von 30 °C. Die Zu- und Abführung von Feststoff geschieht beim batch-Prozess und semi-batch-Prozess durch Trennschieber. Bei der kontinuierlichen Betriebsvariante wird für den Ein- und Austrag des Feststoffs jeweils eine Doppelkammerschleuse verwendet. Für die Schleuse wird Stickstoff als Schleusengas benötigt.

Tabelle 17: Dimensionierung der weiteren Hauptapparate für die verschiedenen Betriebsarten für den Aufschluss von Buchenholz

	batch	semi-batch	kontinuierlich
Wärmeübertrager 1	WÜ-101	WÜ-201	WÜ-301
Massenstrom Flüssigkeiten jeweils	94,4 t/h	551 t/h	476 t/h
Wärmestrom	15,3 MW	109 MW	94,0 MW
Anzahl Wärmeübertrager	1	7	6
Fläche pro Wärmeübertrager	959 m ²	972 m ²	979 m ²
Wärmeübertrager 2	WÜ-102	WÜ-202	WÜ-302
Massenstrom Flüssigkeit	94,4 t/h	551 t/h	476 t/h
Massenstrom Dampf	5,38 t/h	25,3 t/h	22,1 t/h
Wärmestrom	2,91 MW	13,7 MW	11,9 MW
Anzahl Wärmeübertrager	1	1	1
Fläche pro Wärmeübertrager	116 m ²	581 m ²	505 m ²
Kreiselpumpe	P-101	P-201	P-301
Massenstrom Flüssigkeit	94,4 t/h	551 t/h	476 t/h
Förderhöhe, $H = \frac{\Delta p}{\rho \cdot g}$	163 m	255 m	255 m
elektrische Nutzleistung, $P = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{\eta}$, $\eta = 0,8$	49,1 kW	479 kW	413 kW
Behälter			
Biomasse	3 · 3,4 m ³	17,4 m ³	-
Zwischenspeicher heiße Säurelösung	61,7 m ³	-	-
Zwischenspeicher heißes Hydrolysat	61,7 m ³	-	-
Feststoffrückstand	3 · 3,4 m ³	17,4 m ³	-
Förderband	F-101, F-102, F-103	F-201	F-301
Förderbandlänge	3 · 20 m	30 m	30 m
elektrische Nutzleistung [246]	3 · 30 kW	40 kW	40 kW
Trennschieber			
Durchmesser Reaktor oben	3 · 0,6 m	0,6 m	-
Durchmesser Reaktor unten	3 · 0,5 m	0,5 m	-
Doppelkammerschleusen			S-301, S-302
Taktzeit	-	-	3 min
Kammervolumen	-	-	4 · 1 m ³
Schleusengasmenge [247, 248]	-	-	2 · 110 m ³ /h
elektrische Nutzleistung [247, 248]	-	-	2 · 52 kW

5.1.3 Kostenschätzung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Investitionskostenschätzung einer Anlage zum Aufschluss von 11 t/h Buchenholz. Die Kostenrechnung basiert auf der Abschätzung der Hauptapparatekosten. Mithilfe von Zuschlagsfaktoren für andere Gewerke wird eine erste grobe Schätzung der Gesamtinvestition für die Anlage erhalten. Außerdem werden in diesem Kapitel die Herstellungskosten von Zuckern aus Lignocellulosen abgeschätzt.

Investitionskosten einer industriellen Aufschlussanlage

Eine Möglichkeit der Kostenschätzung im Anlagenbau besteht darin, die Kosten in Inside Battery Limits (ISBL) und Outside Battery Limits (OSBL) zu unterteilen. Dabei umfassen die ISBL alle Einrichtungen, welche für das eigentliche Verfahren erforderlich sind, beispielsweise Hauptapparate, Rohrleitungen und Armaturen oder Mess- und Regelungstechnik. Zu den OSBL-Kosten werden Installationen gerechnet, welche sich nicht direkt im Verfahren befinden. Dazu zählen beispielsweise Anlagen zur Erzeugung von Hilfsstoffen wie Dampf sowie Entsorgungs- und Aufbereitungsmodule für Nebenprodukte und Prozesswasser. Auch den Installationen zur Verteilung von Hilfsstoffen und sonstige Infrastrukturen wird mit den OSBL-Kosten Rechnung getragen.

Um die ISBL-Kosten zu bestimmen, werden zunächst die einzelnen Hauptapparatekosten (1) aus Preiskurven, (2) über empirische Näherungsgleichungen oder (3) über die Skalierung eines Referenzapparates mit einem Degressionsexponenten bestimmt (vgl. Tabelle 30 im Anhang). In allen drei Fällen sind dazu die charakteristischen Dimensionen der Apparate aus Tabelle 17 nötig. Außerdem werden für die Hauptapparatekosten folgende Einflussgrößen berücksichtigt: (1) Materialfaktor für verschiedene Werkstoffe, (2) unterschiedliche Referenzjahre mittels Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI), (3) Umrechnung von Währungen, sowie (4) einem Standortfaktor für Deutschland. Der Systemdruck von 16 bzw. 25 bar wird in der Kostenschätzung nicht mit einem zusätzlichen Faktor berücksichtigt. Denn beispielsweise bei Reaktoren wirken sich erst Systemdrücke über 29 bar auf die hier verwendeten Investitionskostenschätzungen aus [249], gleiches gilt für Rohrbündelwärmeüberträger bei über 40 bar [250, 251].

Die ermittelten Hauptapparatekosten betragen für den batch-Prozess 5,6 M€, für den semi-batch-Prozess 5,3 M€ und für die kontinuierliche Betriebsart 7,5 M€ (siehe Tabelle 30 bis Tabelle 32 im Anhang). Kostenintensive Apparate sind in allen drei Betriebsarten die Reaktoren. Beim batch-Prozess fallen außerdem hohe Investitionen für die Zwischenspeicherbehälter an. Bei semi-batch und kontinuierlicher Betriebsart sind aufgrund der höheren Flüssigkeitsströme die Kosten für Wärmeübertrager ca. 6-fach höher als beim batch-Prozess. Der kontinuierliche Prozess hat mit Abstand die höchsten Hauptapparatekosten unter den untersuchten Betriebsarten, was maßgeblich an den Apparatekosten der beiden Schleusensysteme von 3,3 M€ liegt.

Die Hauptapparatekosten werden mit Zuschlagsfaktoren für andere Gewerke multipliziert, um die ISBL-Kosten zu erhalten. Dies geschieht mit der Chilton-Methode [252]. Diese bietet im Vergleich zur Lang-Methode die Möglichkeit, die einzelnen Faktoren anhand der Prozesscharakteristika zu justieren. Die OSBL-Kosten werden pauschal über die ISBL-Kosten abgeschätzt. Für alle Betriebsarten werden die gleichen Faktoren angenommen (siehe Tabelle 18). Deshalb stehen die resultierenden Investitionskosten in gleichem Verhältnis zueinander wie auch die Hauptapparatekosten. Die kontinuierliche Betriebsart erfordert die 1,4-fachen Investitionskosten wie der batch-Prozess. Die Investitionen in eine semi-batch-Betriebsart sind etwas günstiger als in die batch-Betriebsart (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18: Investitionskosten einer industriellen Aufschlussanlage für unterschiedliche Betriebsarten nach der Chilton-Methode [252]

Gewerk		Bezug	Charakterisierung	Faktor	batch [M€]	semi-batch [M€]	kontinuierlich [M€]
Apparate & Maschinen		Hauptapparatekosten	-	1,15	6,47	6,13	8,67
Sachkosten	Rohrleitungen	Apparate & Maschinen	fest-flüssig System	0,3	1,94	1,84	2,60
	Automatisierung	Apparate & Maschinen	weitgehend	0,15	0,97	0,92	1,30
	Aufstellung	Apparate & Maschinen	außen	0,2	1,29	1,23	1,73
	Versorgungssysteme	Apparate & Maschinen	wesentliche Änderungen	0,25	1,62	1,53	2,17
	Rohrleitungsdurchmesser	Apparate & Maschinen	groß	0,15	0,97	0,92	1,30
weitere Kosten	Entwicklung und Konstruktion	Apparate & Maschinen, Sachkosten	schwierig	0,4	5,31	5,03	7,11
	Eventualitäten	Apparate & Maschinen, Sachkosten	unvorhersehbar	0,5	6,63	6,28	8,89
	Anlagengröße	Apparate & Maschinen, Sachkosten	groß	0,05	0,66	0,63	0,89
ISBL-Kosten					25,9	24,5	34,7
OSBL-Kosten		ISBL-Kosten		0,4 [253]	10,3	9,8	13,9
Investitionskosten		ISBL + OSBL			36,2	34,3	48,5

Herstellungskosten von Hexosen

Die Herstellungskosten setzen sich aus Fixkosten und variablen Kosten zusammen. Erstere fallen immer im gleichen Umfang unabhängig von der Auslastung der Anlage an. Variable Kosten ändern sich hingegen mit der Anlagenauslastung.

Die Fixkosten unterteilen sich in (1) Personalkosten und in (2) kapitalbezogene Fixkosten mit Abschreibung, Steuern, Versicherung sowie Reparatur und Wartung. Um die Anlage durchgängig zu betreiben, werden fünf Schichtteams mit 3 Personen vorgehesehen, um auch Urlaub und Krankheit abzudecken. Die Personalkosten werden für alle drei Betriebsarten als identisch angenommen und betragen jährlich 1,3 M€ (siehe Tabelle 33 im Anhang). Die Abschreibungskosten der Anlage werden durch lineare Abschreibung der Investitionskosten über einen Zeitraum von 10 Jahren ermittelt. Für Steuern, Versicherung sowie Reparatur und Wartung werden Faktoren bezogen auf die Investitionskosten angesetzt. Bei allen drei Betriebsarten haben die Abschreibungen den größten Anteil unter den Fixkosten (siehe Tabelle 19). Der semi-batch-Prozess hat die geringsten Fixkosten mit jährlich 6,6 M€, gefolgt von der batch-Betriebsart mit 6,9 M€ und dem kontinuierlichen Prozess mit 8,8 M€.

Um die variablen Kosten zu berechnen, wird die Auslastung der Anlage mit 6000 Volllaststunden pro Jahr angenommen. Denn es ist aufgrund des fest-flüssig Reaktionssystems mit erhöhten wartungsbedingten Stillstandszeiten zu rechnen. Aus dem vorgegebenen Durchsatz an Buchenholz multipliziert mit der Hexosen-Ausbeute (siehe Tabelle 16) und der Anzahl an Volllaststunden lässt sich die jährliche Hexosen-Produktion bestimmen. Diese beträgt für den batch-Betrieb 7,3 kt/a und für semi-batch und kontinuierliche Betriebsart je 10,8 kt/a, woraus sich die spezifischen Herstellungskosten pro kg Hexosen berechnen lassen (siehe Tabelle 19). Die geringsten variablen Kosten fallen beim batch-Prozess an und betragen jährlich 7,5 M€. Die spezifischen variablen Kosten pro Hexose sind im batch-Betrieb aber sehr ähnlich zu den

anderen beiden Betriebsarten, welche alle im Bereich von 1,02 - 1,06 €/kg_{Hexosen} liegen (siehe Tabelle 19). Dies liegt an der geringeren Hexosen-Ausbeute des batch-Prozesses.

Werden Fixkosten und variable Kosten addiert, resultieren die Herstellungskosten. Die geringsten spezifischen Herstellungskosten erzielt der semi-batch-Prozess mit 1,67 €/kg_{Hexosen}, gefolgt vom kontinuierlichen Prozess mit 1,84 €/kg_{Hexosen} und batch-Prozess mit 1,98 €/kg_{Hexosen} (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Kosten einer industriellen Aufschlussanlage für unterschiedliche Betriebsarten, jährliche Gesamtkosten sowie spezifische Kosten pro kg Hexosen für 6000 h/a Vollastbetrieb, ohne Berücksichtigung von Erlösen für Nebenprodukte, Material- und Energieströme sind in Tabelle 34 im Anhang gelistet

Kostenart		Faktor bzw. Stück- kosten	batch		semi-batch		kontinuierlich	
			[k€/a]	[€/kg _{Hexosen}]	[k€/a]	[€/kg _{Hexosen}]	[k€/a]	[€/kg _{Hexosen}]
kapital- bezogene Fixkosten	Abschreibung		3.620	0,50	3.430	0,32	4.850	0,45
	Reparatur & Wartung	0,05· ISBL [254]	1.290	0,18	1.220	0,11	1.730	0,16
	Steuern	0,01· Invest [254]	360	0,05	340	0,03	490	0,05
	Versicherung	0,01· Invest [254]	360	0,05	340	0,03	490	0,05
Personalkosten			1.270	0,18	1.270	0,12	1.270	0,12
Summe Fixkosten			6.910	0,95	6.610	0,61	8.830	0,82
Material	Buchenholz	100 €/t [255]	6.600	0,91	6.600	0,61	6.600	0,61
	Schwefelsäure	65 €/t [256]	190	0,03	1.100	0,10	950	0,09
	Wasser	0,50 €/t [257]	280	0,04	1.650	0,15	1.420	0,13
Energie	elektrischer Strom	0,17 €/kWh [258]	80	0,01	530	0,05	570	0,05
	Mitteldruck-Dampf	10 €/t [259]	320	0,04	1.520	0,14	1.320	0,12
	Schleusengas Stickstoff	0,06 €/m ³ [257]	-	-	-	-	80	0,01
Summe variable Kosten			7.470	1,03	11.390	1,06	10.940	1,02
Summe Herstellungskosten			14.390	1,98	18.000	1,67	19.770	1,84

5.1.4 Diskussion

Für die Machbarkeitsstudie zum Aufschluss von Lignocellulosen werden drei Szenarien betrachtet, die sich in der Betriebsart unterscheiden. Die drei ausgearbeiteten Betriebsarten (batch, semi-batch, kontinuierlich) erfüllen alle die Anforderung, Buchenholzhackschnitzel mit verdünnter Schwefelsäure aufzuschließen und somit Zucker in gelöster Form zu gewinnen. Alle drei Betriebsarten verarbeiten den gleichen Massenstrom an Buchenholz von 11 t/h. Sie unterscheiden sich neben der Zu- und Abführung der Edukte und Produkte auch in der Zuckerausbeute. Die Zuckerausbeute im semi-batch und kontinuierlichem Betrieb wird mit dem 1,5-fachen des batch-Prozesses projiziert. Denn im batch-Prozess wird während der Reaktion keine Flüssigkeit abgeführt und es treten vermehrt Folgereaktionen der freigesetzten Zucker zu ungewollten Nebenprodukten auf. Um das zuckerreiche Hydrolysat aus dem batch-Prozess mit einer kontinuierlichen Weiterverarbeitung zur Plattformchemikalie HMF zu koppeln, wird ein multi-batch-Verfahren entworfen. Das heißt es werden drei batch-Reaktoren parallel geschaltet und zeitlich versetzt betreiben, wobei sowohl

die verdünnte Schwefelsäurelösung als auch das Hydrolysat in einem gemeinsamen Strang geführt werden (vgl. Abbildung 5.1).

Bei der verwendeten Methodik werden nur die Hauptapparate ausgelegt. Alle anderen Gewerke fließen über Zuschlagsfaktoren in die Kostenschätzung ein. Das umfasst auch Anlagenteile zur Bereitstellung von Hilfsstoffen und Apparate zum An- und Abfahren der Anlage. Die Machbarkeitsstudie basiert auf vielerlei Annahmen, die schwerwiegend die Kostenkalkulation beeinflussen. Exemplarisch sei das Flüssig-Feststoff-Verhältnis im Reaktor angeführt. Dieses beeinflusst maßgeblich das nötige Reaktorvolumen zur Umsetzung von 11 t/h Biomasse. Aus dem Reaktorvolumen werden die Reaktorkosten ermittelt. Diese fließen in die Hauptapparatekosten ein, aus denen über Zuschlagsfaktoren die Investitionskosten der gesamten Anlage bestimmt werden.

Diese Machbarkeitsstudie kann aufzeigen, welche Kostenarten bei den Herstellungskosten dominieren. Davon ausgehend könnten in Folgearbeiten entweder die Szenarien angepasst und verfeinert werden, oder es könnten die Reaktionsparameter im Hinblick auf die Herstellungskosten optimiert werden. Somit liefert diese Arbeit die Grundlage zur Steuerung und Monitoring von weiteren Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Aus den hier projizierten Szenarien sollten allerdings keine endgültigen Schlussfolgerungen für ein industrielles Verfahren, insbesondere die Festlegung auf eine bestimmte Betriebsart, gezogen werden. Denn eine Maßstabsübertragung der hier zugrunde gelegten Laborergebnisse auf eine industrielle Anlage ist nicht ratsam. Der Grund liegt an einem viel zu hohen Scale-up-Faktor. So wurde das Reaktorvolumen aus den experimentellen Arbeiten von 0,1 L (vgl. Kapitel 2.2.2) auf 100 m³ hochskaliert, was einem Faktor von 10⁶ entspricht. Realistische Scale-up-Faktoren für Biomasse-Konversionsverfahren liegen bei 10 bis maximal 100 und sind damit eine Größenordnung kleiner als bei klassischen Gas-Flüssig-Prozessen [260]. Dies liegt an zusätzlichen Herausforderungen beim Handling mit festen Biomassen und einem geringeren Erfahrungsschatz beim Scale-up dieser Technologien.

Investitionskosten der Anlage und Herstellungskosten der Zucker

Bei den Investitionskosten unterscheiden sich die Betriebsarten. Der kontinuierliche Betrieb benötigt Schleusen für den Ein- und Austrag von Feststoff und hat somit höhere Investitionen (siehe Tabelle 18). Die Investitionskosten für die anderen beiden Betriebsarten liegen in einem ähnlichen Bereich und können aufgrund von Berechnungsunsicherheiten nicht in eine Rangfolge gesetzt werden. Denn schon allein die verwendete Kostenschätzungsmethodik weist eine Unsicherheit von mindestens $\pm 30\%$ auf [261]. Insbesondere die Wahl der Zuschlagsfaktoren in der Chilton-Methode ist mit hohen Unsicherheiten verbunden, gleiches gilt für die Festlegung der OSBL-Kosten. Hinzu kommen die Unsicherheiten des Verfahrens selbst, wie erzielbare Ausbeuten und jährliche Volllaststunden.

Die Zucker-Herstellungskosten aus Tabelle 19 sind in Abbildung 5.5 grafisch dargestellt. Unter allen Betriebsarten bilden die Rohstoffkosten für das Buchenholz den größten Kostenposten. Als Alternative zu Buchenholz könnten preiswertere Lignocellulosen wie beispielsweise Agrarreststoffe verwendet werden. Doch diese Reststoffe bergen aufgrund der saisonalen Verfügbarkeit sowie der geringeren Transportwürdigkeit verursacht durch geringe Energiedichten zusätzliche Herausforderungen. Die Anlagenabschreibung macht den zweitgrößten Posten bei den Kostenarten aus. Die klassische Lösung dafür besteht in einem weiteren Scale-up des Biomassedurchsatzes, um die spezifischen Abschreibungskosten pro kg Produkt zu reduzieren. Dies ist aufgrund der dezentralen Biomasseproduktion und steigender Transportkosten bei größerer Anlagenkapazität allerdings keine Lösung für eine hydrothermale Bioraffinerie. Die Abschreibungskosten können allerdings dadurch reduziert werden, dass entweder kleinere oder preiswertere Apparate verwendet werden. Letzteres kann beispielsweise durch Auswahl preisgünstigerer Apparatewerkstoffe realisiert werden, solange diese den Reaktionsbedingungen standhalten.

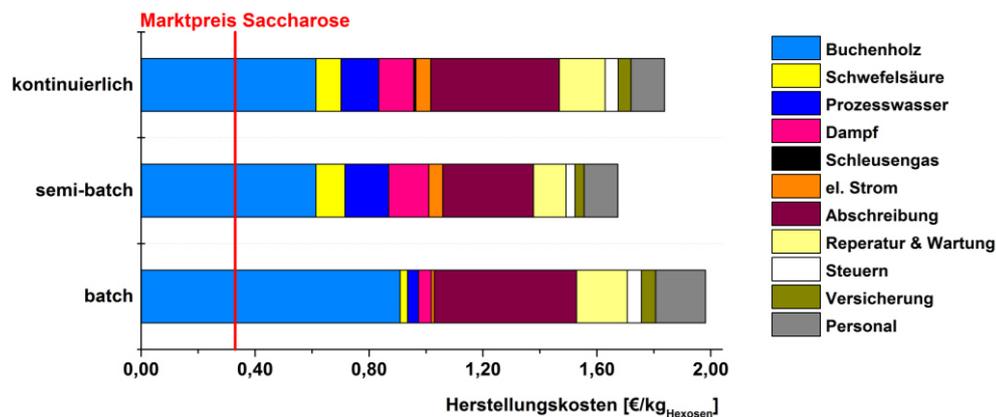


Abbildung 5.5: Zucker-Herstellungskosten einer industriellen Aufschlussanlage für unterschiedliche Betriebsarten, durchschnittlicher Marktpreis Saccharose im Jahr 2017 von 0,33 €/kg als Referenz [262]

Alle drei untersuchten Betriebsarten führen zu ähnlichen Herstellungskosten im Bereich von 1,7 - 2,0 €/kg_{Hexosen} (siehe Abbildung 5.5). Aufgrund der beschriebenen Unsicherheiten kann keine Entscheidung getroffen werden, welche Betriebsart zu bevorzugen ist. Es sollten die nachfolgenden Vorteile der einzelnen Betriebsarten in einer verfeinerten Machbarkeitsstudie gegeneinander abgewägt werden.

- Der batch-Betrieb benötigt am wenigsten Lösungsmittel unter den Betriebsarten. Aufgrund der geringeren Verdünnung der freiwerdenden Zucker hat deshalb das Hydrolysat im batch-Prozess die höchsten Zuckerkonzentrationen. Dadurch sind die weiterzuverarbeitenden Hydrolysatmengen kleiner. Folglich können die Apparate der nachgeschalteten Anlagenteile kleiner dimensioniert werden. Dies wird sich positiv auf die Investitionskosten der gesamten Verfahrenskette auswirken.
- Der semi-batch-Prozess bietet als einzige Betriebsart die Möglichkeit, die Zucker aus Hemicellulosen sowie Cellulose weitgehend getrennt aufzufangen. Dies ist vor allem dann von Interesse, wenn Laubhölzer wie Buche eingesetzt werden, die in ihrer Hemicellulose-Struktur überwiegend Pentosen vorweisen. Somit könnten zwei getrennte Hydrolysatströme gewonnen werden: Ein Pentose-Hydrolysat und ein Glucose-Hydrolysat. Diese Fraktionierung würde eine getrennte Wertschöpfung beispielsweise zu Furfural sowie HMF ermöglichen.
- Ein Hybrid aus batch und semi-batch könnte zusätzlich betrachtet werden. Hierbei wird der Feststoff wie im klassischen batch-Verfahren zu- und abgeführt. Allerdings wird verdünnte Schwefelsäure mehrmalig in dasselbe Biomasse-Festbett eingeleitet. Das heißt es werden nacheinander folgende batch-Befüllungen mit Flüssigkeit realisiert, wodurch die benötigte Flüssigkeitsmenge im Vergleich zum semi-batch-Prozess reduziert wird. Höhere Zuckerkonzentrationen im Hydrolysat wären mit dieser Betriebsart ebenfalls zu erreichen. Eine solche Hybrid-Betriebsart ist beispielsweise aus dem Scholler-Verfahren bekannt (vgl. Kapitel 2.1.2.4).
- Beim kontinuierlichen Prozess könnte der gewählte Flüssigkeitsmassenstrom reduziert werden. Dies führt aufgrund der dann längeren Flüssigkeitsverweilzeit im Reaktor zu vermehrten Folgereaktionen der Zucker, was die Zuckerausbeute reduziert. Aber auf der anderen Seite wären bei einem geringeren Flüssigkeitsmassenstrom die Zuckerkonzentrationen im Hydrolysat höher. Um diese Abwägung quantitativ durchzuführen, müssen die Zuckerausbeuten bei unterschiedlichen Flüssigkeitsverweilzeiten experimentell bestimmt werden.

Bei den Zucker-Herstellungskosten in Abbildung 5.5 ist als Referenzwert der Marktpreis von Saccharose eingezeichnet. Verglichen mit dem Import von Saccharose sind Hexosen aus Lignocellulosen in den

projektierten Szenarien nicht wirtschaftlich herstellbar. In dieser Kostenrechnung wird die Zuckerfraktion nach dem Aufschluss als einziges Produkt betrachtet. Doch auch der ligninreiche Feststoffrückstand ist zu vermarkten.

Verwertung des Lignin-reichen Feststoffrückstands

Eine Vermarktung der Ligninfraktion ist für eine wirtschaftliche Bioraffinerie unerlässlich. In Abbildung 5.6 ist deshalb gezeigt, wie sich der Erlös des Lignins auf die Zucker-Herstellungskosten auswirkt. Der abweichende Anstieg beim batch-Prozess in Abbildung 5.6 ergibt sich aus der geringeren Zuckerausbeute in dieser Betriebsart, weshalb sich der Lignin-Erlös besonders sensitiv auf die Zucker-Herstellungskosten bemerkbar macht. Auch in Abbildung 5.6 ist als Referenzwert der Marktpreis von Saccharose eingezeichnet. Damit die Hexose-Herstellungskosten aus dem Lignocellulosen-Aufschluss dem Marktpreis von Saccharose entsprechen, müssten Lignin-Erlöse von 700 €/t (batch), 850 €/t (semi-batch) oder 950 €/t (kontinuierlicher Betrieb) erreicht werden.

Die am Markt erzielbaren Lignin-Erlöse sind vor allem von der Qualität des Lignins abhängig. Otromke [263] gibt als Preis für Kraft-Lignin 400 €/t an. Dabei handelt es sich um Lignin welches mithilfe des LignoBoost-Prozesses aus einer Kraft-Papierfabrik gewonnen wird. Haase [264] definierte im Jahr 2012 für Wirtschaftlichkeitsberechnungen zum Organosolv-Prozess ein Basiszenario, bei dem ein Erlös von 570 €/t Organosolv-Lignin angenommen wurde. Organosolv-Lignin kann auf grund seiner geringen Molmasse als besonders hochwertig eingestuft werden. Qualitativ minderwertiges Lignin kann energetisch verwertet werden, wobei laut Haase Erlöse im Bereich von 235 - 275 €/t erwartet werden können [265].

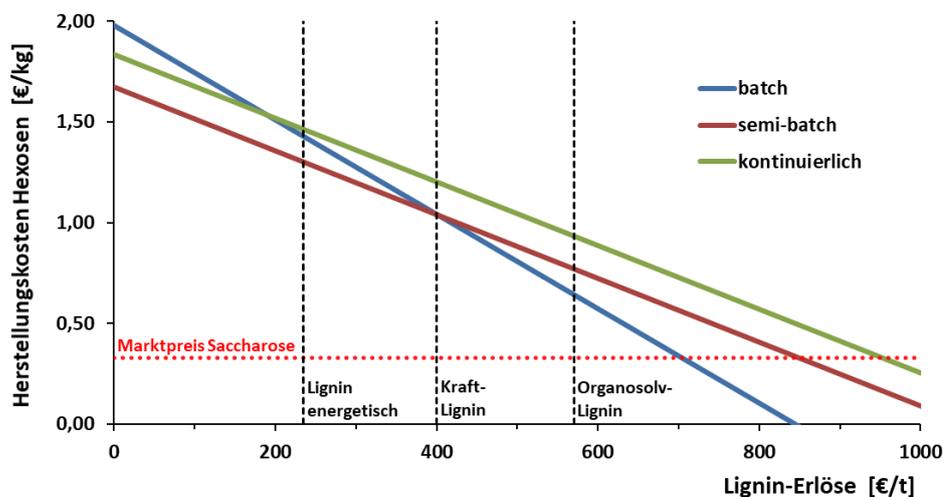


Abbildung 5.6: Zucker-Herstellungskosten in Abhängigkeit der Lignin-Erlöse, durchschnittlicher Marktpreis Saccharose im Jahr 2017 von 0,33 €/kg als Referenz [262]

Die Systemgrenze dieser Machbarkeitsstudie ist der aus dem Reaktor austretende heiße Feststoffrückstand, der überwiegend aus Lignin besteht. Für diesen Feststoff sind verschiedene Nutzungsalternativen denkbar. Dazu zählen beispielsweise:

- Hydrodesoxygenierung zu Aromaten
- hydrothermale Spaltung zu Phenolen
- Verbrennung zur Energieerzeugung
- (hydrothermale) Vergasung zu Synthesegas
- werkstofftechnische Nutzung für Karbonfasern

Jede dieser genannten Nutzungswege bedarf einer anderen Konditionierung des Feststoffrückstands (beispielsweise Abkühlung, Waschung, Trocknung). Außerdem ist die Eignung des Feststoffrückstands aus dem säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz für die meisten der genannten Nutzungswege noch nicht untersucht. Eine Ausnahme bildet die Hydrodesoxigenierung zu Aromaten. Der in dieser Arbeit hergestellte Feststoffrückstand (vgl. Kapitel 2.2.2) wurde von Breunig [266] mittels Hydrodesoxigenierung zu einem Aromaten-reichen Flüssigprodukt umgesetzt. Es wurde eine Flüssigausbeute von 65 Ma.-% erzielt, was nahe an der Ausbeute aus industriellem Kraft-Lignin liegt [266]. Bei dem Konversionsverfahren bleibt nur wenig Feststoff mit 7 Ma.-% Ausbeute zurück. Als weiteres Produkt fallen Spaltgase an, die energetisch genutzt werden können.

5.2 Prozess von Zuckern zu HMF

Zur HMF-Produktion wird ein säurekatalysierter, hydrothormaler Prozess ausgelegt und aus einer technisch-wirtschaftlichen Perspektive betrachtet. Als Edukt wird dabei der Zweifachzucker Saccharose genutzt. Der Prozess besteht aus einem Reaktor zur HMF-Synthese sowie nachfolgenden Trennoperationen. Besonderes Merkmal ist die Rückführung der nicht umgesetzten Hexosen Glucose und Fructose. Dem Prozessentwurf folgen die anschließende Dimensionierung der verwendeten Apparate, die Schätzung der Investitionskosten der Anlage sowie der Herstellungskosten für HMF.

5.2.1 Entwurf des Prozesses

Das Verfahrensfließbild des Kreisprozesses mit den wichtigsten Apparaten ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Mit dem Eduktstrom werden 2 Ma.-% Saccharose und 0,05 Ma.-% Schwefelsäure gelöst in Wasser in den Prozess eingebracht. Der Prozess ist auf den gleichen Edukt-Massenstrom an Hexosen von 1790 kg/h skaliert, der auch beim Lignocellulosen-Aufschluss im semi-batch oder kontinuierlichen Betrieb erreicht wird (vgl. Tabelle 16). Der Eduktstrom wird zunächst mit dem Kreislaufstrom vermischt und dann mit einer Kreiselpumpe auf den Betriebsdruck von 16 bar gebracht. Danach erfolgt die Erwärmung in zwei Rohrbündel-Wärmeübertragern auf Reaktionstemperatur von 180 °C.

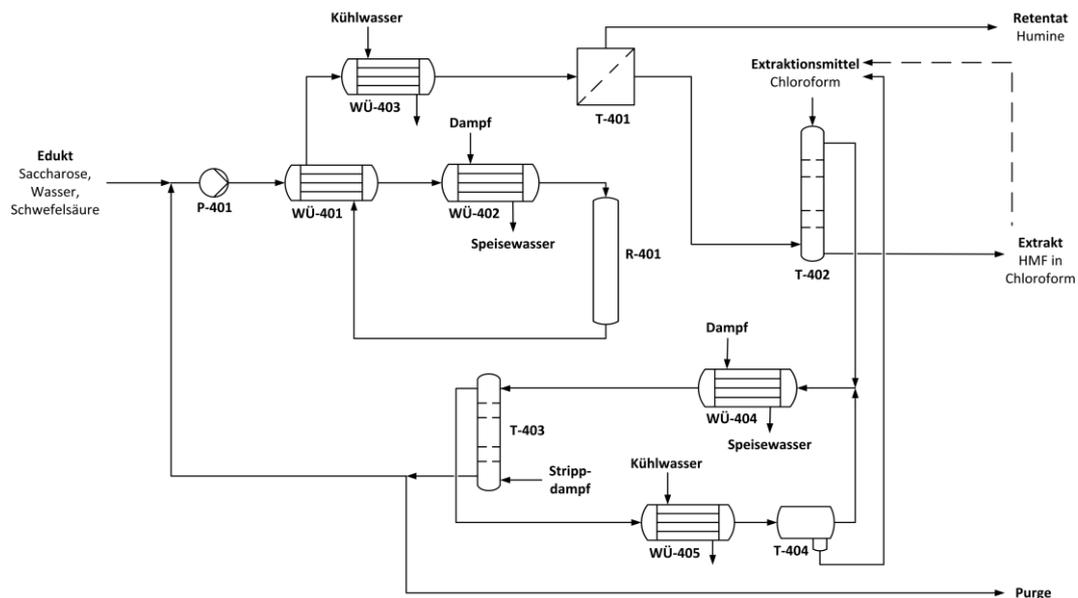


Abbildung 5.7: Verfahrensfließbild des Kreisprozesses zur HMF-Produktion aus Zuckern, P: Kreiselpumpe, R: Reaktor, WÜ: Wärmeübertrager, T: Trenneinheit

Der Reaktor R-401 dient der HMF-Synthese und ist als Strömungsrohr ausgeführt. Die Verweilzeit wird auf 22 min festgelegt, um eine maximale HMF-Ausbeute zu erzielen (vgl. Abbildung 4.10). Es wird angenommen, dass im Reaktor die Reaktionen ablaufen, die im Reaktionsnetzwerk der Saccharose aus Kapitel 4.2.2 gelistet sind. Die Kinetik wird anhand der Daten aus Tabelle 15 bestimmt und die sich daraus ergebenden Stoffmengenströme sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Dazu werden die Differentialgleichungen zur zeitlichen Änderung der einzelnen Stoffe (siehe Gleichungen (4.2) bis (4.10)) mit der Software Matlab V 8.4. gelöst. Hierzu ist ein iteratives Vorgehen nötig, da sich die Startkonzentrationen aufgrund der Kreislaufführung bei jeder Berechnung verschieben. Um die nachfolgenden Betrachtungen zu vereinfachen, werden die Nebenprodukte aus der kinetischen Modellierung (NP1, NP2, NP3) zusammengefasst und als hochmolekulare Humine betrachtet. Als niedermolekulare Nebenprodukte werden Lävulinsäure, Ameisensäure, Furfural und Xylose zusammengefasst.

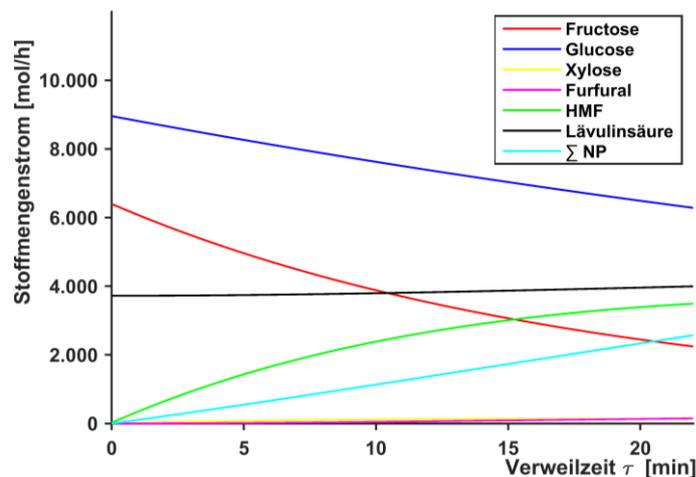


Abbildung 5.8: Stoffmengenströme bei der Umsetzung von Zuckern im Reaktor R-401 bei 180 °C in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , Berechnung anhand der Kinetik aus Tabelle 15, Σ NP ist die Summe der Nebenprodukte NP1, NP2 und NP3, Zusammensetzung des eintretenden Stroms ergibt sich aus dem Kreisprozess (vgl. Abbildung 5.7).

Nach der HMF-Synthese wird das Medium in WÜ-401 und WÜ-403 für die nachfolgenden Trennoperationen abgekühlt. In T-401 wird eine Membranfiltration durchgeführt, bei der die hochmolekularen Huminstoffe quantitativ mit dem Retentat abgetrennt werden. Um die Filtration kontinuierlich durchzuführen, wird eine Crossflow-Anordnung genutzt. Dabei wird angenommen, dass auch 5 % der permeierbaren kleineren Moleküle mit dem Retentat ausgeschleust werden, was auch auf das Lösungsmittel Wasser zutrifft.

Als nächster Schritt erfolgt die Abtrennung des Zielprodukts HMF aus dem Wasser. Dazu wird in T-402 eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit dem mittelpolaren organischen Lösungsmittel Chloroform vorgesehen. Chloroform wird wegen dem niedrigen Siedepunkt und der geringen Löslichkeit in Wasser ausgewählt. Um möglichst viel HMF in das organische Lösungsmittel zu überführen, wird eine Gegenstromextraktion mit 5 Stufen gewählt und der Volumenstrom des Chloroforms beträgt das 3-fache der zu extrahierenden wässrigen Phase. Die Extraktion wird zur Ermittlung der Stoffübergangströme in ASPEN Plus V8.6 simuliert. Da es sich aufgrund der Dissoziation der Schwefelsäure bei dem wässrigen Medium um einen Elektrolyten handelt, wird die Zustandsgleichung ELECNRTL in ASPEN angewandt. Aus internen Laboruntersuchungen ist ein HMF-Verteilungskoeffizient zwischen Chloroform-Phase und wässriger Phase von 0,29 bekannt. Dieser wird in ASPEN über eine KLL-Korrelation eingepflegt. Bei den gewählten Rahmenbedingungen geht ein HMF-Anteil von 99,0 % aus der Wasserphase in das Chloroform über. Die Abtrennung des HMFs aus dem Chloroform wird in dieser Machbarkeitsstudie nicht betrachtet, da die

Aufreinigungs-Strategie maßgeblich von der gewünschten Produktreinheit abhängt. Es könnten beispielsweise eine Lösungsmittelabdampfung sowie Kristallisation als weitere Aufbereitungsschritte zur Aufkonzentrierung von HMF auf eine Produktreinheit von größer 99 % folgen [14, 267].

Während der Extraktion findet neben dem Stofftransfer des HMFs vom wässrigen Medium in die Lösungsmittelphase auch ein Lösen von Chloroform in der wässrigen Phase statt. Die Chloroformkonzentration in Wasser wird mit ASPEN bestimmt und liegt bei 12 g/l. Dies liegt deutlich über dem Chloroformgrenzwert von 0,56 mg/l [268], der für die Einleitung von industriellen Abwassers in öffentliche Kläranlagen gilt. Zur weitgehenden Abtrennung des Chloroforms wird Dampfstrippen angewendet. Dies geschieht in einer Gegenstromkolonne mit eingebauten Siebböden in T-403. Das Dampfstrippen des Chloroforms wird ebenfalls in ASPEN simuliert, indem von einer 4-stufigen Kolonne bei 90 °C Prozesswassertemperatur ausgegangen wird. In ASPEN wird die nötige Dampfmenge berechnet, um die Chloroformkonzentration im Wasser unter den Grenzwert zu senken. Der gasförmige Strom aus Trennapparat T-403 besteht aus Wasserdampf und Chloroform und wird in einem Wärmeübertrager auskondensiert. Anschließend werden im Dekanter T-404 Chloroform- und Wasserphase voneinander separiert. Die Chloroform-gesättigte Wasserphase wird wieder in den Dampfstripper geführt.

In einem Purge-Strom wird ein Teil der Flüssigkeit aus dem Prozess abgeführt. Dies ist nötig, um Wasser und niedermolekulare Nebenprodukte aus dem Kreislauf zu entfernen. Der Purge-Strom wird so bemessen, dass ein Drittel der Kreislaufflüssigkeit ausgeschleust wird. Eine Übersicht der ein- und austretenden Massenströme in den Prozess ist in Tabelle 20 zu finden.

Tabelle 20: Ein- und austretende Massenströme in den HMF-Prozess, ohne die Lösungsmittel Wasser und Chloroform, niedermol. NP ist die Summe aus Lävulinsäure, Ameisensäure, Furfural und Xylose

Stoffstrom	Saccharose [kg/h]	Fructose [kg/h]	Glucose [kg/h]	HMF [kg/h]	hochmol. NP [kg/h]	niedermol. NP [kg/h]	Schwefelsäure [kg/h]
Edukt	1703	-	-	-	-	-	41,8
Retentat aus T-401	-	20,2	56,6	22,0	463	34	5,7
Extrakt aus T-402	-	-	-	414	-	-	-
Purge aus T-403	-	128	358	1,4	-	216	36,1

5.2.2 Dimensionierung der Hauptapparate

Die im Verfahrensfließbild in Abbildung 5.7 eingezeichneten Hauptapparate werden nachfolgend ausgelegt und die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Das Innenvolumen des Reaktors R-401 wird aus Volumenstrom und hydrodynamischer Verweilzeit der Flüssigkeit bestimmt. Eine genauere Spezifizierung der Reaktorgeometrien erfolgt in dieser Machbarkeitsstudie nicht.

Zur Dimensionierung der Wärmeübertrager wird mit Hilfe der beteiligten Fluidmassenströme der zu übertragende Wärmestrom berechnet. Dieser Wärmestrom wird durch die mittlere Temperaturdifferenz beider Fluide sowie den Wärmedurchgangskoeffizienten dividiert, um die Fläche jedes Wärmeübertragers zu bestimmen. Dabei wird als Wärmedurchgangskoeffizient ein mittlerer Wert von 800 W/m²·K angenommen. In dieser Studie wird als Förderapparat nur die Kreiselpumpe P-401 ausgelegt, die den benötigten Reaktordruck aufbauen muss.

Tabelle 21: Dimensionierung der Hauptapparate für den HMF-Prozess

Eigenschaft	Dimensionierung				
Reaktor	R-401				
Massenstrom Prozesswasser	243 t/h				
hydrodynamische Verweilzeit	22 min				
Temperatur	180 °C				
Druck	16 bar				
Innenvolumen	89 m ³				
Wärmeübertrager	WÜ-401	WÜ-402	WÜ-403	WÜ-404	WÜ-405
Massenstrom Prozesswasser	243 t/h	243 t/h	243 t/h	231 t/h	1,06 t/h
Massenstrom Dampf/Kühlwasser	-	10,6 t/h	176 t/h	25,2 t/h	13,7 t/h
Wärmestrom	27,0 MW	5,71 MW	13,0 MW	13,6 MW	1,07 MW
Anzahl Wärmeübertrager	2	1	1	1	1
Fläche pro Wärmeübertrager	844 m ²	247 m ²	813 m ²	127 m ²	65 m ²
Kreiselpumpe	P-401				
Massenstrom Prozesswasser	243 t/h				
Förderhöhe, $H = \frac{\Delta p}{\rho \cdot g}$	163 m				
elektrische Nutzleistung, $P = \frac{\Delta p \cdot \dot{V}}{\eta}$, $\eta = 0,8$	210 kW				
Trennapparate	T-401	T-402	T-403	T-404	
Trennverfahren	Filtration	Extraktion	Stripping	Dekantierung	
Apparat	Ultrafiltration im Cross-Flow	Siebboden- kolonne	Siebboden- kolonne	Absetz- behälter	
Massenstrom Prozesswasser	243 t/h	230 t/h	231 t/h	1,06 t/h	
Massenstrom Chloroform	-	1020 t/h	2,88 t/h	2,88 t/h	
Apparatzahl	1	3	1	1	
Innenvolumen	-	-	-	3,0 m ³	
theoretische Stufenanzahl	1	5	4	1	
gewählte Bodenanzahl	-	6	5	-	
gewählter Bodendurchmesser	-	3 m [269]	1,5 m [270] F-Faktor = 1,2	-	

Im Gegensatz zu den anderen Apparaten wird die Filtration T-401 nicht verfahrenstechnisch ausgelegt, da zur Dimensionierung verschiedene Membraneigenschaften bekannt sein müssen. Um eine geeignete Membran auszuwählen, wären Filtrationsexperimente mit der Produktflüssigkeit der HMF-Synthese nötig. Um trotzdem eine erste Kostenabschätzung vorzunehmen, wird eine Crossflow-Filtration mit 20-facher Aufkonzentrierung der zurückgehaltenen hochmolekularen Nebenprodukte im Retentat angenommen [271]. Alle anderen Komponenten sollen zu 95 % durch die Membran permeieren, während 5 % im Retentat verbleiben.

T-402 beinhaltet die Flüssig-Flüssig-Extraktion des Prozesswassers mit Chloroform und wird als eine Siebbodenkolonne projektiert. Die maximalen Kolonnendurchmesser liegen typischerweise bei bis zu 3 m [269], was zu einer maximalen Flüssigkeitsbelastung von 424 m³/h führt [269]. Da der Prozess eine höhere Flüssigkeitsbelastung von Chloroform und Prozesswasser aufweist (vgl. Tabelle 21), werden drei Extraktions-Kolonnen parallel geschaltet. Bei der thermodynamischen Berechnung der Extraktion in ASPEN wurde eine Stufenzahl von 5 gewählt. Es wird eine Kolonne mit 6 Böden projektiert, was einem Bodewirkungsgrad von 83 % entspricht.

Das Dampf-Strippen T-403 zur Entfernung von in Wasser gelöstem Chloroform soll ebenfalls in einer Siebbodenkolonne durchgeführt werden. Dazu sind nach ASPEN-Simulation 4 theoretische Trennstufen

nötig. Die hydrodynamische Auslegung der Kolonne wird über die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase realisiert, welche wiederum mit dem Belastungsfaktor der Kolonne abgeschätzt wird [270]. Es ergibt sich ein Kolonnendurchmesser von 1,5 m.

Im Dekanter T-404 findet die Phasentrennung von Chloroform und Wasser statt. Der Dekanter wird als Behälter ausgelegt. Um die Behältergröße zu bestimmen, wird die Verweilzeit der Flüssigkeiten auf 60 min festgelegt, was einem Richtwert für Absetzbehälter bei Flüssig-Flüssig-Trennoperationen entspricht [272].

5.2.3 Kostenschätzung

In diesem Kapitel werden die Investitionskosten für eine Anlage zur HMF-Synthese mit einem Edukt-Durchsatz von 1703 kg/h Saccharose aufgestellt. Die Kostenrechnung basiert auf der Abschätzung der Hauptapparatekosten und erfolgt mit der Methodik, die bereits in Kapitel 5.1.3 eingesetzt wurde. Auch hier wird mithilfe von Zuschlagsfaktoren für andere Gewerke eine grobe Schätzung der Gesamtinvestition für die HMF-Anlage getätigt. Nachdem diese Anlagenkosten bestimmt sind, werden die HMF-Herstellungskosten abgeschätzt.

Investitionskosten einer industriellen HMF-Syntheseanlage

Es werden zuerst die Hauptapparatekosten bestimmt (siehe Tabelle 22). Dies geschieht über Preiskurven oder empirische Näherungsgleichungen, wozu die charakteristischen Dimensionen der Apparate aus Tabelle 21 nötig sind. Außerdem werden für die Hauptapparatekosten folgende Einflussgrößen berücksichtigt: (1) Materialfaktor für eine Nickelbasislegierung, (2) unterschiedliche Referenzjahre mittels Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI), (3) Umrechnung von Währungen, sowie (4) einem Standortfaktor für Deutschland. Der Systemdruck von 16 bar im Reaktor R-401 und den Wärmeübertragern WÜ-401 bis WÜ-403 wird in der Kostenschätzung nicht mit einem zusätzlichen Faktor berücksichtigt. Denn bei den angewendeten Schätzmethoden wirken sich erst Drücke über 29 bar auf die Investitionskosten von Reaktoren aus [249], gleiches gilt für Rohrbündelwärmeüberträger bei über 40 bar [250, 251]. Die ermittelten Hauptapparatekosten für den HMF-Prozess betragen 3,5 M€. Der kostenintensivste Apparat ist dabei der Reaktor (siehe Tabelle 22). Die Kosten der Filtration T-401 werden nicht mit in die Hauptapparatekosten einbezogen. Denn es wird ein Referenzpreis für ein komplettes Filtrationsmodul inkl. aller zusätzlichen Gewerkekosten verwendet. Die Kosten des Filtrationsmoduls werden deshalb in der Kostenkalkulation als OSBL-Kosten betrachtet (siehe Tabelle 23).

Die Hauptapparatekosten werden mit Zuschlagsfaktoren für andere Gewerke multipliziert, um die ISBL-Kosten zu erhalten (siehe Tabelle 23). Dies geschieht mit der Chilton-Methode [250]. Die OSBL-Kosten werden pauschal über die ISBL-Kosten abgeschätzt; hinzukommen die Kosten für das Filtrationsmodul. Es ergeben sich Investitionskosten von 23 M€ für den HMF-Prozess.

Tabelle 22: Hauptapparatekosten des HMF-Prozesses im Jahr 2017

Apparat	charakteristische Größe	Methode Kostenschätzung	Materialfaktor [273]	Faktor nach CEPCI (Jahr)	Wechselkursfaktor [€/€]	Standortfaktor [274]	Kosten [k€]
Reaktor R-401	Volumen	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	1.890
Wärmeübertrager WÜ-401	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	2 · 309
Wärmeübertrager WÜ-402	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	104
Wärmeübertrager WÜ-403	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	297
Wärmeübertrager WÜ-404	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	70
Wärmeübertrager WÜ-405	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	55
Kreiselpumpe P-401	Volumenstrom	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	28
Filtration T-401	Referenzpreis [276]	-	-	1,03 (2008)	-	-	- (in OSBL)
Extraktion T-402	Kolonnen-durchmesser	[277]	1,55	1,35 (2002)	0,90	1,11	3 · 114
Stripping T-403	Kolonnen-durchmesser	[277]	1,55	1,35 (2002)	0,90	1,11	32
Absetzbehälter T-404	Volumen	[278]	1	1,35 (2002)	0,90	1,11	34
							Σ 3.467

Herstellungskosten von HMF

Um die Anlage durchgängig zu betreiben, werden fünf Schichtteams mit 3 Personen vorgehsehen wie auch bei dem in Kapitel 5.1 vorgestellten Prozess zum Lignocellulosen-Aufschluss. Die Personalkosten betragen jährlich 1,3 M€ (siehe Tabelle 33 im Anhang). Die Abschreibungskosten der Anlage werden durch lineare Abschreibung der Investitionskosten über einen Zeitraum von 10 Jahren ermittelt. Für Steuern, Versicherung sowie Reparatur und Wartung werden Faktoren bezogen auf die Investitionskosten angesetzt. Bei den jährlichen Fixkosten dominieren die kapitalbezogenen Fixkosten mit 4,0 M€ über die Personalkosten mit 1,3 M€ (siehe Tabelle 24).

Um die variablen Kosten zu berechnen, wird die Auslastung der Anlage mit 7500 Volllaststunden pro Jahr angenommen. Aus dem HMF-Massenstrom im Extrakt, der den betrachteten Bilanzierungsraum der Anlage verlässt, und der Anzahl der Volllaststunden lässt sich die jährliche HMF-Produktion mit 3,1 kt/a bestimmen. Daraus lassen sich die spezifischen Herstellungskosten pro kg HMF berechnen (siehe Tabelle 24). Bei den variablen Kosten stechen zwei Positionen heraus: Die Eduktkosten für die Saccharose machen über die Hälfte der variablen Kosten aus und die Energiekosten für die Aufheizung des Mediums in Wärmeertragern etwa ein Drittel.

Werden Fixkosten und variable Kosten addiert, resultieren die HMF-Herstellungskosten. Diese betragen für den projektierten Prozess 4,29 €/kg_{HMF} (siehe Tabelle 24). Hierbei sind die variablen Kosten (2,60 €/kg_{HMF}) höher als die Fixkosten (1,69 €/kg_{HMF}).

Tabelle 23: Investitionskosten des HMF-Prozesses nach der Chilton-Methode [252]

Gewerk		Bezug	Charakterisierung	Faktor	Kosten [M€]
Apparate & Maschinen		Hauptapparatekosten	-	1,15	3,99
Sachkosten	Rohrleitungen	Apparate & Maschinen	flüssig System	0,3	1,20
	Automatisierung	Apparate & Maschinen	weitgehend	0,15	0,60
	Aufstellung	Apparate & Maschinen	außen	0,2	0,80
	Versorgungssysteme	Apparate & Maschinen	wesentliche Änderungen	0,25	1,00
	Rohrleitungsdurchmesser	Apparate & Maschinen	groß	0,15	0,60
weitere Kosten	Entwicklung und Konstruktion	Apparate & Maschinen, Sachkosten	schwierig	0,4	3,27
	Eventualitäten	Apparate & Maschinen, Sachkosten	unvorhersehbar	0,5	4,09
	Anlagengröße	Apparate & Maschinen, Sachkosten	groß	0,05	0,41
ISBL-Kosten					15,9
OSBL-Kosten		ISBL-Kosten		0,4 [253]	6,37
		Filtration T-401	Referenzpreis [276]		1,13
Investitionskosten		ISBL + OSBL			23,4

Tabelle 24: Kosten des HMF-Prozesses, jährliche Gesamtkosten sowie spezifische Kosten pro kg HMF für 7500 h/a Volllastbetrieb, ohne Berücksichtigung von Erlösen für Nebenprodukte, Material- und Energieströme sind in Tabelle 35 im Anhang gelistet

Kostenart		Faktor bzw. Stückkosten	Kosten [k€/a]	spez. Kosten [€/kg _{HMF}]
kapitalbezogene Fixkosten	Abschreibung		2.340	0,75
	Reparatur & Wartung	0,05· ISBL [254]	1.172	0,38
	Steuern	0,01· Invest [254]	234	0,08
	Versicherung	0,01· Invest [254]	234	0,08
Personalkosten		-	1.270	0,41
Summe Fixkosten			5.260	1,69
Material	Saccharose	330 €/t [262]	4.220	1,36
	Schwefelsäure	65 €/t [256]	20	0,01
	Wasser	0,50 €/t [257]	319	0,10
Energie	elektrischer Strom	0,17 €/kWh [258]	268	0,09
	Dampf für WÜ	10 €/t [259]	2.680	0,86
	Dampf für Stripping	10 €/t [259]	429	0,14
	Kühlwasser	0,10 €/t [279]	143	0,05
Summe variable Kosten			8.080	2,60
Summe Herstellungskosten			13.330	4,29

5.2.4 Diskussion

Zuerst werden die getroffenen Annahmen für die Machbarkeitsstudie für eine industrielle HMF-Herstellung aus Saccharose bewertet. Danach wird auf die Ergebnisse der Kostenschätzung eingegangen und anschließend ein Vergleich mit anderen Machbarkeitsstudien gezogen. Abschließend wird diskutiert, wie ein Prozess von Lignocellulosen zu HMF aussehen könnte.

Diese Machbarkeitsstudie kann aufzeigen, welche Kostenarten bei den Herstellungskosten dominieren. Davon ausgehend könnten in Folgearbeiten entweder die Szenarien angepasst und verfeinert werden, oder es könnten die Betriebsparameter der einzelnen Apparate im Hinblick auf die Herstellungskosten optimiert werden. Somit liefert diese Arbeit die Grundlage zur Steuerung von weiteren Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Der nächste Entwicklungsschritt besteht in der Erprobung des Verfahrens inklusive der Trennoperationen. Dies sollte zunächst im Technikumsmaßstab und später in einer Pilotanlage getestet werden. Dabei sollte insbesondere erprobt werden, ob die projektierten Trennverfahren mit den vorgesehenen Apparaten weitgehend störungsfrei funktionieren und ob die vorgeschlagene Kreislaufweise in der Praxis realisierbar ist. Während es im Technikumsmaßstab vorwiegend um das Schließen von Massen- und Energiebilanzen sowie die Optimierung der Reaktionsparameter geht, sollte in einer Pilotanlage der Fokus vor allem auf der Anlagenverfügbarkeit liegen.

Bewertung der getroffenen Annahmen

Bei der verwendeten Methodik werden nur die wichtigsten Hauptapparate ausgelegt und andere Gewerke über Zuschlagsfaktoren ergänzt. Das umfasst auch Anlagenteile zur Bereitstellung von Hilfsstoffen und Apparate zum An- und Abfahren der Anlage. Die Machbarkeitsstudie basiert auf vielerlei Annahmen, die schwerwiegend die Kostenkalkulation beeinflussen. Exemplarisch sei die Auswahl von Hasteloy C für alle Apparateile mit Säurekontakt angeführt. Diese Nickelbasislegierung erhöht die Hauptapparatekosten um 55 % im Vergleich zu Edelstahl (vgl. Tabelle 22). Würde Edelstahl für einen Dauerbetrieb eine ausreichende Materialbeständigkeit bieten, würde das die Investitionskosten von 23,4 M€ auf 15,6 M€ reduzieren.

In dieser Studie wurde angenommen, dass ein Drittel des Kreislaufstroms als Purge ausgeschleust wird. Je größer dieser Anteil gewählt wird, desto mehr Zucker verlassen ungenutzt den Prozess. Allerdings verringert dies auch das Volumen des rückgeführten Kreislaufstroms, wodurch die Hauptapparate kleiner ausgelegt werden können, was sowohl Investitionskosten als auch Energiekosten reduziert. Wird auf der anderen Seite der Anteil des Purgestroms zum rückgeführten Kreislaufstrom verringert, verbleiben mehr niedermolekulare Nebenprodukte wie organische Säuren im Kreislauf. Der Einfluss dieser Nebenprodukte auf Reaktion und Trennoperationen ist noch nicht bekannt und sollte in Folgearbeiten betrachtet werden.

Die Kostenschätzung für das Filtrationsmodul beruht auf Referenzkosten für Ultrafiltrationen in anderen Anwendungsbereichen. Dabei schwanken die Kosten zwischen den einzelnen Anlagen sehr stark, da auch die Membrankosten von der jeweiligen Anwendung abhängen. Die prinzipielle Abtrennbarkeit von hochmolekularen Nebenprodukten aus der HMF-Produktflüssigkeit ist aber nachgewiesen, Dies praktiziert die Firma AVA Biochem in ihrem Verfahren [267]. Zur Verbesserung der Zuckerausnutzung im hier projektierten Verfahren könnte auch eine Filtrationseinheit in den Purgestrom integriert werden, um Zucker rückzugewinnen. Mittels Umkehrosmose könnte auch Wasser aus dem Purge abgetrennt und rückgeführt werden, um Abwassermengen zu reduzieren.

Es wurde in dieser Machbarkeitsstudie angenommen, dass Purge und Retentat kostenneutral den Bilanzraum der projektierten Anlage verlassen. Es ist zu klären, ob diese Ströme einer Wertschöpfung zugeführt werden können. Beispielsweise wäre die Verwertung in einem Biogas-Prozess denkbar. Allerdings gelten organischen Säuren sowie Furfurale im Prozesswasser als Fermentationsinhibitoren [280,

281], wobei jedoch die inhibierende Wirkung von der jeweiligen Konzentration sowie den Betriebsbedingungen der anaeroben Prozesses abhängen. Außerdem liegt der hier projektierte Prozess mit einem Purge-Massenstrom von 79 t/h mindestens eine Größenordnung über typischen Biogasanlagen. Weiterhin sollte die Wahl der Mineralsäure in der HMF-Synthese überdacht werden, da SO_4^{2-} im Biogasprozess ungewünschtes H_2S produziert [282]. Eine Einleitung in eine Kläranlage wäre mit erheblichen Kosten verbunden. Bei einer angenommenen Abwassergebühr von 2 €/m³ würden sich jährlich 1,2 M€ Abwasserkosten ergeben.

Der erzielbare HMF-Stoffmengenstrom wurde in dieser Studie konservativ angenommen. Die HMF-Stoffmenge wurde anhand der Kinetik aus Kapitel 4.3.4 bestimmt. Bei 180 °C und 22 min Verweilzeit lag die durch Kinetik berechnete HMF-Stoffmenge 20 % unter der gemessenen (vgl. Abbildung 4.13). Das heißt die hier verwendete Kinetik bildet die erzielbare HMF-Ausbeute zu konservativ ab. Eine um 20 % höhere HMF-Ausbeute im Verfahren würde die spezifischen HMF-Herstellungskosten um den gleichen Prozentsatz auf 3,58 €/kg_{HMF} reduzieren, wobei die Investitionskosten der Anlage unverändert blieben.

Investitionskosten der Anlage und HMF-Herstellungskosten

Bei den Hauptapparaten wurde der Reaktor als kostenintensivster Apparat identifiziert (siehe Tabelle 22). Im nächsten Schritt sollte eine genauere Auslegung des Reaktionsraums erfolgen, da in dieser Machbarkeitsstudie von einem einzigen Reaktor ausgegangen wird. Um bei der HMF-Synthese ein enges Verweilzeitenspektrum zu gewährleisten, sollte die Reaktion in Strömungsrohrreaktoren durchgeführt werden. Wird beispielsweise eine maximale Reaktorlänge von 15 m bei einem Rohrrinnendurchmesser von 0,5 m angenommen, würden mindestens 30 parallel geschaltete Reaktoren benötigt werden, um das geforderte Reaktorvolumen von 89 m³ zu erreichen (vgl. Tabelle 21).

Die Abtrennung des HMFs aus dem Chloroform wird in dieser Studie nicht betrachtet, da die Aufreinigungs-Strategie maßgeblich von der gewünschten Produktreinheit abhängt. Außerdem liegen zur weiteren Aufreinigung von HMF keine eigenen experimentellen Daten für einen kontinuierlichen Prozess vor. Es könnten beispielsweise eine Lösungsmittelabdampfung sowie Kristallisation als weitere Aufbereitungsschritte zur Aufkonzentrierung von HMF folgen. Diese Trennverfahren werden von der AVA Biochem in ihrem HMF-Herstellungsverfahren bereits angewendet [267]. Durch diese zusätzlichen Trennoperationen würden weitere Investitions- und Energiekosten anfallen. Letzteres umfasst Prozessdampf zum Betrieb eines Lösungsmittelverdampfers sowie Energie zum Betrieb eines Kältekreislaufs für die Kristallisation.

Bei den hier bestimmten HMF-Herstellungskosten sind die beiden größten Posten die Eduktkosten sowie die Energiekosten für den Prozessdampf, welcher für die Aufheizung des Mediums in den Wärmeübertragern benötigt wird (vgl. Tabelle 24). Erst danach folgen die Abschreibungskosten für die Anlage. Das heißt die Anlagengröße ist ausreichend hoch gewählt, um die „Economy of scale“ auszunutzen. Somit würde eine Vergrößerung der Anlage über den hier projektierten Maßstab hinaus die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht wesentlich verbessern. Um die Eduktkosten zu senken, bestehen mehrere Möglichkeiten. Zum einen könnte durch weitere Optimierung der Reaktionsparameter die HMF-Ausbeute gesteigert werden, sodass weniger Saccharose benötigt werden würde. Eine weitere Möglichkeit Rohstoffkosten einzusparen, besteht in einer stärkeren Rezyklierung nicht umgesetzter Hexosen. Eine Isomerisierung nicht umgesetzter Glucose zu Fructose könnte ebenfalls die Kohlenstoffeffizienz des Prozesses verbessern. Weiterhin könnten anstatt Saccharose andere Zucker mit mehr Fructose-Anteil verwendet werden. Das wären zum einen die Fructose selbst oder aber Inuline.

Eine Verbesserung der Wärmeintegration durch ein effizientes Wärmestrom-Management kann Energiekosten reduzieren. Um die Potentiale sichtbar zu machen, wird eine Pinch-Analyse mit den Wärmeströmen des HMF-Prozesses aus Tabelle 21 durchgeführt. Unter Annahme einer minimalen

Temperaturdifferenz von 20 K bei der Wärmeübertragung, wird eine Pinch-Temperatur von 75 °C berechnet. Die minimale Leistung an zuzuführendem Heizmedium beträgt 11,7 MW und an Kühlmedium 6,6 MW. Im hier projektierten Szenario beträgt der Wärmestrom des Heizmediums im WÜ-402 und WÜ-404 19,3 MW und des Kühlmediums im WÜ-403 und WÜ-405 14,1 MW. Das heißt durch eine optimierte Wärmeintegration könnten 39 % des Heizdampfs und 53 % des Kühlwassers eingespart werden. Allerdings würde dies auch Investitionen in zusätzliche Wärmeüberträger nötig machen.

Diese Studie macht die Größenordnung der Kosten eines HMF-Prozesses deutlich. Es besteht vielerlei Optimierungspotenzial was die Prozesskonfiguration angeht. Es lässt sich aber sagen, dass HMF-Herstellungskosten von $< 3 \text{ €/kg}_{\text{HMF}}$ mit einem hydrothermalen säurekatalysierten Verfahren ausgehend von Saccharose wohl nicht zu realisieren sind. Hinzu kommt, dass ein möglicher HMF-Verkaufspreis nochmals höher liegen würde, da auch die Kosten für Edukt- und Produkthandling sowie Vertrieb und Verwaltung mit abgedeckt sein müssten.

Verfahrensvergleich mit anderen HMF-Prozessen

Die hydrothermalen Umwandlung von Fructosezucker zu HMF wird technisch in einer Anlage in der Schweiz mit einer vergleichsweise kleinen HMF-Produktionskapazität von 20 t/a durchgeführt [14]. Weiterhin wird HMF auch in Asien in kleinem Maßstab hergestellt. Dieses HMF kann Spuren von Schwefel enthalten, was auf eine Synthese mit schwefelhaltigen organischen Lösungsmitteln hinweist. In beiden Fällen sind keine HMF-Herstellungskosten veröffentlicht. Hingegen sind Machbarkeitsstudien für die HMF-Synthese inklusive Kostenschätzung publiziert [283, 284]. Tabelle 25 zeigt einen Vergleich der veröffentlichten Machbarkeitsstudien mit dem hier projektierten Prozess. Während die anderen Studien Fructose als Edukt verwenden, wird im hier untersuchten Prozess mit Saccharose ein fructosehaltiges Saccharid als Ausgangsstoff genutzt.

Kazi et al. [283] stellten in ihrer Machbarkeitsstudie einen HMF-Prozess mit einem biphasigen Reaktionssystem vor, der auf Labordaten beruht [285]. Um reines HMF zu erhalten, durchläuft die Reaktionslösung verschiedene Trennoperationen, genauer (1) Destillation, (2) Dekantierung, (3) Flash-Separation und (4) Destillation. Es überrascht deshalb, dass Kazi et al. [283] trotz dieser energieintensiven Trennverfahren Hilfsenergiekosten von 0,055 $\$/\text{kg}_{\text{HMF}}$ angeben. Zum Vergleich betragen die Energiekosten beim in dieser Arbeit vorgestellten Prozess 1,13 €/kg_{HMF} (vgl. Tabelle 24). Außerdem enthält das Verfahrenskonzept von Kazi und Mitarbeitern [283] keinerlei Ausschleusung von Schwersiedern aus dem Kreisprozess. Das heißt die Autoren gehen davon aus, dass in ihrem Prozess keinerlei hochmolekulare Nebenprodukte entstehen. Torres und Mitarbeiter [284] nutzten für ihre Machbarkeitsstudie zur HMF-Herstellung ebenfalls Labordaten eines biphasigen Reaktionssystems [286] und ergänzten es um Kinetiken aus einphasigen Reaktionssystemen. Aus der Reaktionslösung wird das organische Lösungsmittelgemisch abgedampft, wodurch 95 % reines HMF erhalten wird, so die Annahmen der Gruppe. Kuster [287] ging im Jahr 1989 davon aus, dass kristallines HMF für 6 DM/kg herzustellen ist, ohne eine zugehörige Berechnung zu veröffentlichen.

Die HMF-Herstellungskosten sind in den Machbarkeitsstudien von Kazi et al. [283] und Torres et al. [284] am niedrigsten (siehe Tabelle 25). Die von Kuster [287] genannten HMF-Herstellungskosten von umgerechnet 4,6 €/kg_{HMF} liegen in einem ähnlichen Bereich wie in dieser Arbeit mit 4,3 €/kg_{HMF} berechnet.

Da im Gegensatz zu den Vergleichsprozessen in diesem Prozess eine Aufkonzentrierung des HMF nicht inbegriffen ist, würden die tatsächlichen Investitionskosten und die Herstellungskosten von aufgereinigtem HMF etwas höher ausfallen, als in Tabelle 25 gelistet. In der hier durchgeführten Studie wurden Daten aus einer kontinuierlichen HMF-Synthese genutzt (vgl. Kapitel 4.2.1). Die anderen Machbarkeitsstudien basieren auf Laborergebnissen mit batch-Reaktoren. Deshalb ist die Technologiereife hier höher und die Ergebnisse deshalb belastbarer.

Tabelle 25: Vergleich des hier projizierten HMF-Prozesses mit anderen Machbarkeitsstudien

	diese Arbeit	Kazi et al. [283]	Torres et al. [284]	Kuster [287]
Eduktkosten	Saccharose für 330 €/t in 2017	Fructose für 300 \$/t in 2007	Fructose für 550 \$/t in 2009	Fructose für 500 DM/t in 1989
Lösungsmittel	Wasser	Wasser/ 1-Butanol	Wasser/ 2-Butanol+MIBK	Wasser
Investitionskosten	23 M€ in 2017	158 M\$ in 2007 (161 M€ in 2017)	?	?
Ausbeute	0,243 kg _{HMF} /kg _{Saccharose}	0,581 kg _{HMF} /kg _{Fructose}	0,275 kg _{HMF} /kg _{Fructose}	?
HMF- Produktion	0,41 t/h	7,26 t/h	0,80 t/h	?
HMF-Reinheit	gelöst in Chloroform	99 %	95 %	kristallines HMF
HMF- Herstellungskosten (mit Wechselkurs und Faktor nach CEPCI auf 2017)	4,3 €/kg in 2017	1,1 \$/kg in 2007 (1,0 €/kg in 2017)	2,4 \$/kg in 2009 (2,2 €/kg in 2017)	6 DM/kg in 1989 (4,6 €/kg in 2017)
Nebenprodukt- verwertung	-	Lävulinsäure als Koppelprodukt	-	-

Prozess von Lignocellulosen zu HMF

Es wurde keine Machbarkeitsstudie für die komplette Verfahrenskette von Lignocellulosen zur Plattformchemikalie HMF durchgerechnet. Stattdessen wurden zwei Teilschritte (Lignocellulosen zu Zuckern sowie Zucker zu HMF) einer hydrothermalen Bioraffinerie einzeln betrachtet. Es fehlt bislang das Bindeglied, die Konditionierung der Zuckerlösung aus dem Lignocellulosen-Aufschluss (Hydrolysat) für die HMF-Synthese. Denn das Hydrolysat unterscheidet sich von einer Zuckerlösung, wie sie im Kapitel 4 zur HMF-Synthese eingesetzt wurde, durch (1) geringere Zuckerkonzentrationen mit überwiegend Glucose als Hexose, (2) den gelösten organischen Nebenprodukten aus dem Aufschluss und (3) der Salzfracht aus der Biomasse sowie der Aufschlussäure.

Da die HMF-Ausbeuten aus Glucose geringer sind als aus Fructose (siehe Abbildung 4.12), ist eine vorgeschaltete Zuckerisomerisierung zweckmäßig. Dazu wurden in Kapitel 3 Laboruntersuchungen durchgeführt und Hydrotalkit als vielversprechender Katalysator identifiziert (vgl. Abbildung 3.8). Jedoch ist in diesem Fall das Hydrolysat vor der Isomerisierung zu neutralisieren, da Hydrotalkit unter pH-sauren Bedingungen deaktiviert (vgl. Abbildung 3.15). Da die Isomerisierung bislang nur im batch getestet wurde, besteht keine ausreichende Datenbasis für die Auslegung einer kontinuierlichen Isomerisierung. Denn es liegen insbesondere zur Katalysatorstandzeit und Regenerierbarkeit keine Daten vor.

Da Glucose nicht vollständig zu Fructose isomerisiert werden kann (vgl. Abbildung 3.1), sollte ein Kreislaufprozess mit Isomerisierungs-Reaktor und HMF-Reaktor verwendet werden, wobei der HMF-Reaktor mit Vollumsatz an Fructose zu betreiben ist. Die im HMF-Reaktor nicht vollständig umgesetzte Glucose kann dann in den Isomerisierungs-Reaktor zurückgeführt werden, wodurch zusätzliche Fructose gebildet wird.

Die Konzentration der Zucker im Lignocellulosen-Hydrolysat wird geringer sein, als beim projizierten HMF-Prozess, bei dem 2 Ma.-% Saccharose eingesetzt werden. Beim Lignocellulosen-Aufschluss im diskontinuierlichen Betrieb werden aus 11 t/h Buchenholz etwa 1,2 t/h Hexosen freigesetzt und beim semi-batch und kontinuierlichem Betrieb jeweils 1,8 t/h (vgl. Tabelle 16). Es ergeben sich unter Berücksichtigung der Hydrolysat-Massenströme (vgl. Tabelle 17) mittlere Hexosekonzentrationen von 1,3 Ma.-% (batch), 0,33 Ma.-% (semi-batch) und 0,38 Ma.-% (kontinuierlich).

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die komplexe Struktur der Lignocellulosen stellt eine technologisch herausfordernde Aufgabe an die Gewinnung der Plattformchemikalie HMF. Zunächst ist ein Aufschluss der Lignocellulosen nötig. Das dabei entstehende Glucose-reiche Hydrolysat sollte einer Isomerisierungsreaktion unterzogen werden, um Fructose zu erhalten. Danach kann die Synthese von HMF erfolgen.

Aufschluss von Lignocellulosen

Der hydrothermale Aufschluss von Lignocellulosen eignet sich zur Hydrolyse der Hemicellulosen. Somit kann insbesondere bei Laubhölzern und Halmgütern ein Pentose-reiches Hydrolysat gewonnen werden. Für den Aufschluss der Cellulosefraktion zu Glucose, welche zu HMF weiterverarbeitet werden kann, ist aber ein katalysierter Aufschluss nötig.

Beim Aufschluss von Hölzern mit verdünnten Säuren führt eine Temperaturerhöhung von beispielsweise 180 °C auf 220 °C zu einer deutlichen Verkürzung der Glucose-Bildungsdauer. Wird der Aufschluss in der halbkontinuierlichen Betriebsart durchgeführt, würde die damit einhergehende Reaktionszeit-Verkürzung des Feststoffs sich generell positiv auf die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses auswirken. Denn das Hydrolysat würde in diesem Fall hohe Glucosekonzentrationen enthalten, was die Weiterverarbeitung erleichtert, und gleichzeitig würde weniger Abwasser anfallen. Jedoch treten bei höheren Aufschlusstemperaturen auch vermehrt Zuckerfolgeprodukte wie beispielsweise organische Säuren auf, welche die Glucoseausbeute reduzieren. Aus den zeitlichen Bildungsverläufen der Hauptkomponenten beim Aufschluss von Lignocellulosen kann in Übereinstimmung mit der Literatur geschlossen werden, dass HMF, Lävulinsäure und Ameisensäure Folgeprodukte der Hexosen sind, wohingegen Furfural ein Folgeprodukt der Xylose ist.

Eine Abtrennung von Lignocellulosen-stämmiger Ameisensäure aus dem Hydrolysat, mit dem Ziel diese Säure als Katalysator für den Aufschluss einzusetzen, ist nicht aussichtsreich. Auch beim Einsatz einer im Vergleich zu Schwefelsäure 40-fach konzentrierteren Ameisensäurelösung werden geringere Glucoseausbeuten beim Aufschluss erreicht.

Durch die Vorbehandlung von Holz mittels Steam-Explosion sollte die Zugänglichkeit der Cellulosefasern für den Aufschluss erhöht werden, damit die Hydrolyse der Cellulose zu Glucose in kürzerer Reaktionszeit abläuft. Folglich sollte eine hohe Glucosekonzentration nach kurzer Zeit erzielt werden. Der erhoffte Effekt der Vorbehandlung auf die Glucosebildung blieb aus. Die festgestellte „Aufsprengung“ der Macrofibrillen in der Lignocellulosen-Struktur durch die Steam-Explosion führt nicht zu einer Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit der Cellulose. Es kann deshalb angenommen werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Hydrolyse nicht im Vordringen der Schwefelsäure zu den einzelnen Macrofibrillen liegt. Viel mehr wird das Vordringen der Hydroniumionen in die kristalline Struktur der Cellulose als geschwindigkeitsbestimmend angenommen. Oder es findet generell nur eine Hydrolyse an den freiliegenden Kettenenden der Cellulose statt. In Folgearbeiten sollte ein genaueres Verständnis über die Cellulose-Hydrolyse angestrebt werden. Dies könnte beispielsweise über vergleichende Studien zur Hydrolyse von Lignocellulosen sowie von isolierter kristalliner Cellulose erfolgen, bei denen auch eine kinetische Modellierung der Hydrolyse implementiert wird.

Isomerisierung von Glucose zu Fructose

Da die HMF-Synthese effizienter mit Fructose als mit Lignocellulosen-stämmiger Glucose abläuft, wurde die Isomerisierung von Glucose zu Fructose untersucht. Dazu fanden heterogene Katalysatoren Verwendung.

Für reine Glucoselösungen liefert die Isomerisierung mit einem Na-X-Zeolith eine Fructoseselektivität von annähernd 100 %. Somit werden weder andere Zuckerisomere gebildet, noch kommt es zu Fragmentierungsreaktionen der Zucker. Außerdem bleiben die Zucker nicht auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert sondern gehen vollständig in Lösung. Hinzu kommt, dass die Isomerisierung an Luftatmosphäre durchgeführt werden kann. Im pH-sauren Milieu sinkt die Aktivität des Zeolith-Katalysators und damit auch der Glucoseumsatz. In weiterführenden Untersuchungen mit diesem Zeolith sollte überprüft werden, ob sich bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur die Reaktionszeit reduzieren lässt, ohne das die hervorragende Selektivität verloren geht. Auch sollte die Katalysatorstandzeit sowie die Isomerisierung von Hydrolysaten mit Na-X-Zeolith untersucht werden.

Die besten Fructoseausbeuten wurden in dieser Arbeit mit Hydrotalkit erzielt. Allerdings ist bei diesem katalytischen System die Reaktion nicht selektiv. Trotz intensiver Charakterisierung der Produktphasen konnte die Kohlenstoffbilanz nicht geschlossen werden. Vermutlich werden wasserunlösliche Nebenprodukte bei der Isomerisierung gebildet.

Unter sauren Bedingungen verliert der Katalysator Hydrotalkit seine Aktivität für die Isomerisierung. Die Hydroxyde in der Hydrotalkit-Struktur werden durch die Mineralsäure im Hydrolysat neutralisiert. Dabei geht die basische Struktur des Katalysators verloren und die Isomerisierung kann nicht mehr katalysiert werden. Gleichzeitig geht auch ein Teil der Metallkationen aus dem Katalysator in Lösung.

Durch vorherige Neutralisation des sauren Hydrolysats ist es gelungen, säurekatalysierte Nebenreaktionen der Glucose, welche während der Isomerisierung ablaufen, drastisch zu reduzieren. Bei dieser Neutralisation des Hydrolysats mit klassischen Brønsted-Basen fallen nur geringe Mengen an organischen Verbindungen aus. Eine Aufbereitung des Hydrolysats via Neutralisation ist deshalb praktikabel. Allerdings ist als Neutralisationsmittel NaOH gegenüber $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu favorisieren. Die Anwesenheit der Natrium- oder Sulfat-Ionen im Hydrolysat scheint sich positiv auf die Isomerisierung auszuwirken. Dies sollte in weiteren Untersuchungen näher thematisiert werden.

Werden die Isomerisierungsergebnisse von Lignocellulosen-Hydrolysat mit reinen Glucoselösungen verglichen, zeigt sich bei gleichen Reaktionsbedingungen eine höhere Fructoseausbeute beim Einsatz von Glucoselösung. Ob diese Unterschiede auf eine leichte Deaktivierung des Katalysators durch das vorher neutralisierte Hydrolysat zurückzuführen sind, müssen weiterführende Untersuchungen aufzeigen.

HMF-Synthese

Für eine technische Realisierung der HMF-Synthese aus Hexose-Zuckern sind moderate Reaktionsbedingungen zu wählen, bei denen die Summe der Nebenprodukte möglichst gering ist. Dies können beispielsweise höchstens 200 °C und 14 min bei Katalyse mit 0,005 mol/l Schwefelsäure sein. Denn jedes Kohlenstoffmolekül, was zu Nebenprodukten umgesetzt wird, ist für die eigentliche Wertschöpfung verloren und muss kostenintensiv aus dem Prozess abgetrennt werden. Hinzu kommt, dass höhermolekulare Kondensationsprodukte schlecht wasserlöslich sind und zum Ausfallen in Apparateilen neigen.

Xylose wird nur in der Produktlösung gefunden, wenn Glucose als Edukt verwendet wird, nicht aber im Fall von Fructose. Jedoch ist Furfural, das Dehydratisierungsprodukt von Pentosen, in beiden Fällen vorhanden. Deshalb kann vermutet werden, dass der Reaktionsweg von Fructose zu Furfural nicht über Xylose abläuft, sondern über eine andere Pentose. Aufgrund stereochemischer Analogie könnte es sich bei

der unbekanntes Pentose um Xylulose handeln. Diese Vermutung zum Reaktionsmechanismus sollte in weiterführenden Arbeiten experimentell überprüft werden.

Während der HMF-Synthese spielen Kreuzreaktionen zwischen Glucose und deren Folgeprodukten mit Fructose und deren Produkten keine Rolle. Das heißt, dass Reaktionsverhalten der einzelnen Zucker nicht durch andere Zucker beeinflusst. Eine Konsequenz dieser Erkenntnis ist, dass die Daten der gut erforschten Umsetzung von Glucose bzw. Fructose dazu verwendet werden können, die Ausbeuten bei Mischungen dieser Zucker vorauszusagen.

Durch eine numerische Optimierung werden die Geschwindigkeitskonstanten eines Reaktionsmodells von Glucose zu HMF bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung von Glucose zu Fructose ist um eine Größenordnung geringer als die Fructoseumsetzung zu HMF. Das zeigt, dass die Zuckerisomerisierung in diesem Reaktionsmodell der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Die berechnete Kinetik liefert außerdem einen Einblick in die Bildung der nicht charakterisierten Nebenprodukte. Diese Nebenprodukte entstehen laut der Kinetik vor allem ausgehend von HMF und weniger direkt von den Monosacchariden.

Um in einem zukünftigen Modell die Nebenproduktbildung genauer abzubilden, müssen Fortschritte bei der Charakterisierung dieser Produkte erzielt werden. Denn es treten im Experiment unterschiedliche Reaktionsarten auf, die im Modell in einem einzigen Reaktionsweg zusammengefasst werden, was zwangsläufig der Heterogenität der ablaufenden Reaktionen nicht ausreichend Rechnung trägt. Falls sich beispielsweise die Ausbeuten von kurzkettenigen Fragmentierungsprodukten oder hochmolekularen Bestandteilen bestimmen lassen, könnten diese Daten in ein verfeinertes Modell einfließen. Eine weitere Verbesserung des Reaktionsmodells könnte dadurch erreicht werden, dass das Zwischenprodukt auf der Route von Fructose zu Furfural nachgewiesen und quantifiziert wird.

Prozessentwicklung

Es wurde keine Machbarkeitsstudie für die komplette Verfahrenskette von Lignocellulose zur Plattformchemikalie HMF erstellt. Stattdessen wurden zwei Teilschritte (1) Lignocellulose zu Zuckern sowie (2) Zucker zu HMF einer hydrothermalen Bioaffinerie einzeln betrachtet. Es fehlen belastbare Daten zum einen für das Bindeglied, die Konditionierung des Hydrolysats, sowie zum anderen für die HMF-Synthese ausgehend von Lignocellulose-stämmiger Zuckerlösung. Denn das Hydrolysat ist im Gegensatz zu reinen Zuckerlösungen charakterisiert durch (1) geringere Zuckerkonzentrationen mit überwiegend Glucose als Hexose, (2) gelöste organische Nebenprodukte aus dem Aufschluss und (3) Salzfracht aus der Biomasse sowie der Aufschlussäure.

Da die HMF-Ausbeuten aus Glucose geringer sind als aus Fructose, ist eine vorgeschaltete Zuckerisomerisierung zweckmäßig. Dazu wurden Laboruntersuchungen durchgeführt und vielversprechende Katalysatoren identifiziert. Jedoch ist in diesem Fall das Hydrolysat vor der Isomerisierung zu neutralisieren, da die verwendeten Katalysatoren unter pH-sauren Bedingungen deaktivieren. Da die Isomerisierung bislang nur im Batch getestet wurde, besteht keine ausreichende Datenbasis für die Auslegung einer kontinuierlichen Isomerisierung. Denn es liegen insbesondere zur Katalysatorstandzeit und Regenerierbarkeit keine Daten vor.

Für die erste Machbarkeitsstudie zum Aufschluss von Lignocellulose zu Zuckern werden drei Szenarien betrachtet, die sich in der Betriebsart des Aufschlussreaktors unterscheiden. Dabei führen die untersuchten Betriebsarten zu ähnlichen Zucker-Herstellungskosten. Unter allen Betriebsarten bilden die Rohstoffkosten für Holz den größten Kostenposten. Als Alternative zu Hölzern könnten preiswertere Lignocellulose wie beispielsweise Agrarreststoffe verwendet werden. Den zweitgrößten Posten bei den Kostenarten macht die Anlagenabschreibung aus.

Hexosen sind nicht wirtschaftlich aus Lignocellulosen herstellbar, wenn sie das einzige Wertprodukt des Prozesses sind, insbesondere wenn der Vergleich mit dem Import von Zuckern wie Saccharose gezogen wird. Eine Vermarktung der Ligninfraktion ist dabei für eine wirtschaftliche Bioraffinerie unerlässlich. Deshalb sollte die Eignung des Lignin-reichen Feststoffrückstands aus dem säurekatalysierten Aufschluss für verschiedene Nutzungswege erforscht werden.

Die dominierenden Kostenarten bei der Zuckerherstellung aus Lignocellulosen wurden identifiziert. Davon ausgehend könnten in Folgearbeiten entweder die Szenarien angepasst und verfeinert werden, oder es könnten die Reaktionsparameter im Hinblick auf die Herstellungskosten optimiert werden. Aus den hier projektierten Szenarien sollten allerdings keine endgültigen Schlussfolgerungen für ein industrielles Verfahren, insbesondere die Festlegung auf eine bestimmte Betriebsart, gezogen werden, da die Szenarien auf Labordaten beruhen. Vielmehr sollte zunächst der Aufschluss von Lignocellulosen im Technikumsmaßstab erprobt werden, um zu bewerten, ob die entwickelten Betriebsarten mit den vorgesehenen Apparaten weitgehend störungsfrei funktionieren. Im Technikumsmaßstab kann auch ausreichend Hydrolysat produziert werden, um die komplette Prozesskette zu HMF inklusive Trennoperationen zu erproben.

In einer zweiten Machbarkeitsstudie wurde die Herstellung von HMF aus Hexosen untersucht, wobei ein Kreisprozess mit 1,7 t/h Hexosen-Eduktstrom inklusive Abtrennung von HMF projektiert wurde. Bei den hier bestimmten HMF-Herstellungskosten sind die beiden größten Posten die Eduktkosten sowie die Energiekosten für den Prozessdampf, welcher für die Aufheizung des Mediums in den Wärmeträgern benötigt wird. Erst danach folgen die Abschreibungskosten für die Anlage. Das heißt eine Vergrößerung der Anlage über den hier projektierten Maßstab hinaus würde die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht wesentlich verbessern.

Es wurde angenommen, dass ein Teil des Kreislaufstroms als Purge ausgeschleust wird. In Folge ist zu klären, welcher Wertschöpfung dieser Stoffstrom zugeführt werden kann. Durch die Kreislaufführung steigt auch die Konzentration von Nebenprodukten wie organischen Säuren im Kreislauf. Der Einfluss dieser Nebenprodukte auf HMF-Reaktion und Trennoperationen ist noch nicht bekannt und sollte in Folgearbeiten betrachtet werden.

Diese Studie macht die Größenordnung der Kosten eines HMF-Prozesses in einer hydrothermalen Bioraffinerie deutlich. Es besteht vielerlei Optimierungspotenzial was die Prozesskonfiguration angeht. Der nächste Entwicklungsschritt besteht in der Erprobung des Verfahrens inklusive der Trennoperationen. Dies sollte zunächst im Technikumsmaßstab getestet werden. Dabei sollte insbesondere erprobt werden, ob die projektierten Trennverfahren mit den vorgesehenen Apparaten weitgehend störungsfrei funktionieren und ob die vorgeschlagene Kreislauffahrweise in der Praxis realisierbar ist. Außerdem sollte zur Verbesserung der Verfahrenswirtschaftlichkeit die Verwertung von Nebenprodukten adressiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, and J. G. de Vries, "Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources," *Chem Rev*, vol. 113, no. 3, pp. 1499-1597, 2013, doi: 10.1021/Cr300182k.
- [2] C. Fischmeister, C. Bruneau, K. Vigier, and F. Jérôme, "Catalytic conversion of biosourced raw materials: homogeneous catalysis," in *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels*, M. Aresta, A. Dibenedetto, and F. Dumeignil Eds. Berlin: De Gruyter, 2012, ch. 5.
- [3] R. P. Overend and E. Chornet, "Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments," *Philos TR Soc A*, vol. 321, no. 1561, pp. 523-536, 1987, doi: 10.1098/rsta.1987.0029.
- [4] N. Mosier *et al.*, "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass," *Bioresour Technol*, vol. 96, no. 6, pp. 673-686, 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2004.06.025.
- [5] Y. Zheng, Z. Pan, and R. Zhang, "Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production," *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, vol. 2, no. 3, 2009.
- [6] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production," *Ind Eng Chem Res*, vol. 48, no. 8, pp. 3713-3729, 2009, doi: 10.1021/Ie801542g.
- [7] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, and M. J. Negro, "Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review," *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 13, pp. 4851-4861, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.093.
- [8] T. P. Schultz, M. C. Templeton, C. J. Biermann, and G. D. McGinnis, "Steam Explosion of Mixed Hardwood Chips, Rice Hulls, Corn Stalks, and Sugar-Cane Bagasse," *J Agr Food Chem*, vol. 32, no. 5, pp. 1166-1172, 1984, doi: 10.1021/Jf00125a058.
- [9] J. J. Bozell and G. R. Petersen, "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "Top 10" revisited," *Green Chemistry*, vol. 12, no. 4, pp. 539-554, 2010, doi: 10.1039/b922014c.
- [10] A. Kruse and N. Dahmen, "Water - A magic solvent for biomass conversion," *J Supercrit Fluid*, vol. 96, pp. 36-45, 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2014.09.038.
- [11] A. Kruse, "Neue Konzepte zur Wasserstoffproduktion aus Kohlenhydraten durch hydrothermale Umwandlung," Habilitation, TU Darmstadt, 2006.
- [12] A. Kruse and E. Dinjus, "Hot compressed water as reaction medium and reactant - Properties and synthesis reactions," *J Supercrit Fluid*, vol. 39, no. 3, pp. 362-380, 2007, doi: 10.1016/j.supflu.2006.03.016.
- [13] A. Kruse and E. Dinjus, "Hot compressed water as reaction medium and reactant - 2. Degradation reactions," *J Supercrit Fluid*, vol. 41, no. 3, pp. 361-379, 2007, doi: 10.1016/j.supflu.2006.12.006.
- [14] T. Kläusli, "AVA Biochem: commercialising renewable platform chemical 5-HMF," in *Green Processing and Synthesis* vol. 3, ed. 2014, p. 235.
- [15] L. P. Ramos, "The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials," *Quim Nova*, vol. 26, no. 6, pp. 863-871, 2003, doi: 10.1590/S0100-40422003000600015.
- [16] O. Bobleter, "Hydrothermal degradation of polymers derived from plants," *Prog Polym Sci*, vol. 19, no. 5, pp. 797-841, 1994, doi: 10.1016/0079-6700(94)90033-7.
- [17] L. Fan, M. M. Gharpuray, and Y. H. Lee, *Cellulose hydrolysis*. Springer-Verlag, 1987.
- [18] P. Harmsen, W. Huijgen, L. Lopez, and R. Bakker, "Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass " Energy Research Centre of the Netherlands, Wageningen University, Report 2010.
- [19] H. Krässig *et al.*, "Cellulose," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH, 2000.
- [20] J. A. Hall, J. F. Saeman, and J. F. Harris, "Wood saccharification: a summary statement," *Unasylva*, vol. 10, no. 1, pp. 7-16, 1956.
- [21] K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products* (sugar series, no. 13). Elsevier, 2000.
- [22] N. S. Thompson, "Hemicellulose," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*: John Wiley & Sons, 2000.
- [23] N. S. Thompson, "Hemicellulose as a biomass resource " in *Wood and Agricultural Residues*, E. J. Soltes Ed.: Academic Press, 1983, pp. 101-119.
- [24] D. Fengel and G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. W. de Gruyter, 1984.
- [25] D. Burke, P. Kaufman, M. McNeil, and P. Albersheim, "The Structure of Plant Cell Walls: VI. A Survey of the Walls of Suspension-Cultured Monocots," *Plant Physiology*, vol. 54, no. 1, pp. 109-115, 1974.
- [26] G. Excoffier, B. Toussaint, and M. R. Vignon, "Saccharification of Steam-Exploded Poplar Wood," *Biotechnol Bioeng*, vol. 38, no. 11, pp. 1308-1317, 1991, doi: 10.1002/bit.260381108.
- [27] M. A. Kabel, G. Bos, J. Zeevalking, A. G. J. Voragen, and H. A. Schols, "Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw," *Bioresour Technol*, vol. 98, no. 10, pp. 2034-2042, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.08.006.
- [28] S. Ergun, "Fluid Flow through Packed Columns," *Chem Eng Prog*, vol. 48, no. 2, pp. 89-94, 1952.
- [29] C. Schacht, C. Zetzl, and G. Brunner, "From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology," *J Supercrit Fluid*, vol. 46, no. 3, pp. 299-321, 2008, doi: 10.1016/j.supflu.2008.01.018.
- [30] H. Spalt, "Chemical Changes in Wood Associated with Wood Fiberboard Manufacture," in *Wood Technology: Chemical Aspects*, I. Goldstein Ed. Washington: ACS Symposium Series, 1977, ch. 12, p. 195.
- [31] C. J. Biermann, T. P. Schultz, and G. D. McGinnis, "Rapid Steam Hydrolysis Extraction of Mixed Hardwoods as a Biomass Pretreatment," *J Wood Chem Technol*, vol. 4, no. 1, pp. 111-128, 1984, doi: 10.1080/02773818408062286.
- [32] W. Schwald, C. Breuil, H. H. Brownell, M. Chan, and J. N. Saddler, "Assessment of pretreatment conditions to obtain fast complete hydrolysis on high substrate concentrations," *Appl Biochem Biotech*, vol. 20-1, pp. 29-44, 1989, doi: 10.1007/Bf02936471.
- [33] F. Zimbardi, E. Viola, F. Nanna, E. Larocca, M. Cardinale, and D. Barisano, "Acid impregnation and steam explosion of corn stover in batch processes," *Ind Crop Prod*, vol. 26, no. 2, pp. 195-206, 2007, doi: 10.1016/j.indcrop.2007.03.005.

- [34] T. P. Schultz, J. R. Rughani, and G. D. McGinnis, "Comparison of the Pretreatment of Sweetgum and White Oak by the Steam Explosion and Rash Processes," *Appl Biochem Biotech*, vol. 20-21, pp. 9-27, 1989, doi: 10.1007/Bf02936470.
- [35] R. Martin-Sampedro, E. Revilla, J. C. Villar, and M. E. Eugenio, "Enhancement of enzymatic saccharification of Eucalyptus globulus: Steam explosion versus steam treatment," *Bioresour Technol*, vol. 167, pp. 186-191, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.06.027.
- [36] T. Pielhop, J. Amgarten, P. R. von Rohr, and M. H. Studer, "Steam explosion pretreatment of softwood: the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility," *Biotechnol Biofuels*, vol. 9, 2016, doi: 10.1186/S13068-016-0567-1.
- [37] E. De Long, "Method of rendering lignin separable from cellulose and hemicellulose and the product so produced," Canada Patent CA1141376, 1983.
- [38] H. H. Brownell, E. K. C. Yu, and J. N. Saddler, "Steam-Explosion Pretreatment of Wood - Effect of Chip Size, Acid, Moisture-Content and Pressure-Drop," *Biotechnol Bioeng*, vol. 28, no. 6, pp. 792-801, 1986, doi: 10.1002/bit.260280604.
- [39] K. Sudo, K. Shimizu, T. Ishii, T. Fujii, and S. Nagasawa, "Enzymatic-Hydrolysis of Woods 9. Catalyzed Steam Explosion of Softwood," *Holzforschung*, vol. 40, no. 6, pp. 339-345, 1986, doi: 10.1515/hfsg.1986.40.6.339.
- [40] D. Montané, R. P. Overend, and E. Chornet, "Kinetic models for non-homogeneous complex systems with a time-dependent rate constant," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 76, no. 1, pp. 58-68, 1998, doi: 10.1002/cjce.5450760108.
- [41] B. Foche, A. Marzetti, P. L. Beltrame, and M. Avella, "Steam exploded biomass for the preparation of conventional and advanced biopolymer-based materials," *Biomass Bioeng*, vol. 14, no. 3, pp. 187-194, 1998, doi: 10.1016/S0961-9534(97)10046-0.
- [42] R. F. H. Dekker and A. F. A. Wallis, "Enzymic Saccharification of Sugarcane Bagasse Pretreated by Autohydrolysis Steam Explosion," *Biotechnol Bioeng*, vol. 25, no. 12, pp. 3027-3048, 1983, doi: 10.1002/bit.260251218.
- [43] K. Shimizu, K. Sudo, H. Ono, M. Ishihara, T. Fujii, and S. Hishiyama, "Integrated process for total utilization of wood components by steam-explosion pretreatment," *Biomass Bioeng*, vol. 14, no. 3, pp. 195-203, 1998, doi: 10.1016/S0961-9534(97)10044-7.
- [44] M. J. Negro, P. Manzanares, J. M. Oliva, I. Ballesteros, and M. Ballesteros, "Changes in various physical/chemical parameters of Pinus pinaster wood after steam explosion pretreatment," *Biomass Bioeng*, vol. 25, no. 3, pp. 301-308, 2003, doi: 10.1016/S0961-9534(03)00017-5.
- [45] E. L. Springer and J. F. Harris, "Pre-Hydrolysis of Aspen Wood with Water and with Dilute Aqueous Sulfuric-Acid," *Svensk Papperstidning*, vol. 85, no. 15, pp. 152-154, 1982.
- [46] K. K. Y. Wong, K. F. Deverell, K. L. Mackie, T. A. Clark, and L. A. Donaldson, "The Relationship between Fiber Porosity and Cellulose Digestibility in Steam-Exploded Pinus-Radiata," *Biotechnol Bioeng*, vol. 31, no. 5, pp. 447-456, 1988, doi: 10.1002/bit.260310509.
- [47] S. J. B. Duff and W. D. Murray, "Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review," *Bioresour Technol*, vol. 55, no. 1, pp. 1-33, 1996, doi: 10.1016/0960-8524(95)00122-0.
- [48] M. Heitz *et al.*, "Fractionation of Populus-Tremuloides at the Pilot-Plant Scale - Optimization of Steam Pretreatment Conditions Using the Stake-II Technology," *Bioresour Technol*, vol. 35, no. 1, pp. 23-32, 1991, doi: 10.1016/0960-8524(91)90078-X.
- [49] I. Ballesteros, J. M. Oliva, A. A. Navarro, A. Gonzalez, J. Carrasco, and M. Ballesteros, "Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood," *Appl Biochem Biotech*, vol. 84-86, pp. 97-110, 2000, doi: 10.1385/Abab:84-86:1-9:97.
- [50] V. P. Puri, "Effect of Crystallinity and Degree of Polymerization of Cellulose on Enzymatic Saccharification," *Biotechnol Bioeng*, vol. 26, no. 10, pp. 1219-1222, 1984, doi: 10.1002/bit.260261010.
- [51] T. P. Schultz, C. J. Biermann, and G. D. McGinnis, "Steam Explosion of Mixed Hardwood Chips as a Biomass Pretreatment," *Ind Eng Chem Prod Rd*, vol. 22, no. 2, pp. 344-348, 1983, doi: 10.1021/I300010a034.
- [52] W. R. Grous, A. O. Converse, and H. E. Grethlein, "Effect of Steam Explosion Pretreatment on Pore-Size and Enzymatic-Hydrolysis of Poplar," *Enzyme Microb Tech*, vol. 8, no. 5, pp. 274-280, 1986, doi: 10.1016/0141-0229(86)90021-9.
- [53] B. Toussaint, G. Excoffier, and M. R. Vignon, "Effect of Steam Explosion Treatment on the Physicochemical Characteristics and Enzymatic-Hydrolysis of Poplar Cell-Wall Components," *Anim Feed Sci Tech*, vol. 32, no. 1-3, pp. 235-242, 1991, doi: 10.1016/0377-8401(91)90028-Q.
- [54] W. E. Kaar, C. V. Gutierrez, and C. M. Kinoshita, "Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol," *Biomass Bioeng*, vol. 14, no. 3, pp. 277-287, 1998, doi: 10.1016/S0961-9534(97)10038-1.
- [55] M. Aoyama, K. Seki, and N. Saito, "Solubilization of Bamboo Grass Xylan by Steaming Treatment," *Holzforschung*, vol. 49, no. 3, pp. 193-196, 1995, doi: 10.1515/hfsg.1995.49.3.193.
- [56] S. Q. Turn, C. M. Kinoshita, W. E. Kaar, and D. M. Ishimura, "Measurements of gas phase carbon in steam explosion of biomass," *Bioresour Technol*, vol. 64, no. 1, pp. 71-75, 1998, doi: 10.1016/S0960-8524(97)00144-2.
- [57] W. Stelte, "Steam explosion for biomass pre-treatment," Danish Technological Institut, Report.
- [58] A. P. Pitarello, D. Szczerbowski, P. M. Ndiaye, A. Zandona, and L. P. Ramos, "Steam explosion of cane bagasse using phosphoric acid as the pretreatment catalyst," *J Biotechnol*, vol. 150, pp. S206-S207, 2010, doi: 10.1016/j.jbiotec.2010.09.017.
- [59] J. Rughani, L. Wasson, L. Prewitt, and G. McGinnis, "Use of Difunctional Compounds during Rapid Steam Hydrolysis (Rash) Pretreatment," *J Wood Chem Technol*, vol. 12, no. 1, pp. 79-90, 1992, doi: 10.1080/02773819208545051.
- [60] T. A. Lloyd and C. E. Wyman, "Predicted effects of mineral neutralization and bisulfate formation on hydrogen ion concentration for dilute sulfuric acid pretreatment," *Appl Biochem Biotech*, vol. 113, pp. 1013-1022, 2004.
- [61] N. D. Weiss, N. J. Nagle, M. P. Tucker, and R. T. Elander, "High Xylose Yields from Dilute Acid Pretreatment of Corn Stover Under Process-Relevant Conditions," *Appl Biochem Biotech*, vol. 155, no. 1-3, pp. 418-428, 2009, doi: 10.1007/s12010-008-8490-y.
- [62] F. H. Snyder, "Preparation of hydroxymethylfurfural from cellulosic materials," United States Patent 2851468, 1958.
- [63] C. Zetzl, K. Gairola, C. Kirsch, L. Perez-Cantu, and I. Smirnova, "High Pressure Processes in Biorefineries," *Chem-Ing-Tech*, vol. 83, no. 7, pp. 1016-1025, 2011, doi: 10.1002/cite.201100025.
- [64] G. Bonn, R. Pecina, E. Burtcher, and O. Bobleter, "Separation of Wood Degradation Products by High-Performance Liquid-Chromatography," *J Chromatogr*, vol. 287, no. 1, pp. 215-221, 1984, doi: 10.1016/S0021-9673(01)87695-0.
- [65] "Energie aus Biomasse – Neue Wege zur integrierten Bioraffinerie – „BIORAFFINERIE2021“,“ Report 2013.
- [66] W. Prutsch, "Untersuchung des chemischen Aufschlusses pflanzlicher Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen," Dissertation, Institut für Radiochemie, Universität Innsbruck, 1989.
- [67] J. Hirth, "Verfahrensentwicklung zur Synthese von 5-Hydroxymethylfurfural und Kohlenhydratcarbonsäuren auf Basis nachwachsender Rohstoffe," Dissertation, TU Darmstadt, 2002.
- [68] X. S. Zhuang *et al.*, "Liquid hot water pretreatment of lignocellulosic biomass for bioethanol production accompanying with high valuable products," *Bioresour Technol*, vol. 199, pp. 68-75, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.051.

- [69] W. S. L. Mok and M. J. Antal, "Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water," *Ind Eng Chem Res*, vol. 31, no. 4, pp. 1157-1161, 1992, doi: 10.1021/ie00004a026.
- [70] S. I. Aronovsky and R. A. Gortner, "The Cooking Process: Role of Water in the Cooking of Wood," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 22, no. 3, pp. 264-274, 1930, doi: 10.1021/ie50243a017.
- [71] M. H. Thomsen, A. Thygesen, and A. B. Thomsen, "Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using a three-step reactor system aiming at high hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis," *Bioresour Technol*, vol. 99, no. 10, pp. 4221-4228, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.054.
- [72] H. Piñkowska and P. Wolak, "Hydrothermal decomposition of rapeseed straw in subcritical water. Proposal of three-step treatment," *Fuel*, vol. 113, no. 0, pp. 340-346, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.05.088.
- [73] S. E. Jacobsen and C. E. Wyman, "Xylose Monomer and Oligomer Yields for Uncatalyzed Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Hemicellulose at Varying Solids Concentration," *Ind Eng Chem Res*, vol. 41, no. 6, pp. 1454-1461, 2002, doi: 10.1021/ie001025+.
- [74] N. Mosier, R. Hendrickson, N. Ho, M. Sedlak, and M. R. Ladisch, "Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover," *Bioresour Technol*, vol. 96, no. 18, pp. 1986-1993, 2005, doi: 10.1016/j.biortech.2005.01.013.
- [75] B. Yang and C. E. Wyman, "Characterization of the degree of polymerization of xylooligomers produced by flowthrough hydrolysis of pure xylan and corn stover with water," *Bioresour Technol*, vol. 99, no. 13, pp. 5756-5762, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.10.054.
- [76] C. Liu and C. E. Wyman, "The Effect of Flow Rate of Compressed Hot Water on Xylan, Lignin, and Total Mass Removal from Corn Stover," *Ind Eng Chem Res*, vol. 42, no. 21, pp. 5409-5416, 2003, doi: 10.1021/ie030458k.
- [77] H. Braconnot, "Verwandlungen des Holzstoffs mittelst Schwefelsäure in Gummi, Zucker und eine eigne Säure, und mittelst Kali in Ulmin," *Annalen der Physik*, vol. 63, no. 12, pp. 347-371, 1819, doi: 10.1002/andp.18190631202.
- [78] H. F. J. Wenzl, "Chemie und Technik der Säurehydrolyse des Holzes. I. Chemische Betrachtungen," *Holzforschung*, vol. 8, no. 2, pp. 33-41, 1954.
- [79] H. F. J. Wenzl, "Chemie und Technik der Säurehydrolyse des Holzes. II. Die technischen Verfahren der Holzhydrolyse," *Holzforschung*, vol. 8, no. 4, pp. 103-116, 1954.
- [80] J. F. Saeman, J. L. Bubl, and E. E. Harris, "Quantitative Saccharification of Wood and Cellulose," *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 17, no. 1, pp. 35-37, 1945, doi: 10.1021/i560137a008.
- [81] A. Sluiter *et al.*, "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass," National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, Report 2011.
- [82] R. Demuth, "Über die Gewinnung von Spiritus aus Holz," *Angew Chem-Ger Edit*, vol. 26, no. 101, pp. 786-792, 1913, doi: 10.1002/ange.191302610102.
- [83] E. C. Sherrard and F. W. Kressman, "Review of Processes in the United States Prior to World War II," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 5-8, 1945, doi: 10.1021/ie50421a003.
- [84] I. Goldstein, *Organic chemicals from biomass*. CRC Press, 1981.
- [85] F. Bergius, "Conversion of Wood To Carbohydrates," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 29, no. 3, pp. 247-253, 1937, doi: 10.1021/ie50327a002.
- [86] J. Groenestijn, J. Hazewinkel, and R. Bakker, "Pretreatment of lignocellulose with biological acid recycling (Biosulfurool process)," *International Sugar Journal*, vol. 110, no. 1319, 2006.
- [87] G. Santana, "BlueFire Renewables, Inc.," New Earth Capital Group, Report 2010.
- [88] R. H. Plow, J. F. Saeman, H. D. Turner, and E. C. Sherrard, "Rotary Digester in Wood Saccharification," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 36-43, 1945, doi: 10.1021/ie50421a008.
- [89] E. E. Harris, E. Beglinger, G. J. Hajny, and E. C. Sherrard, "Hydrolysis of Wood - Treatment with Sulfuric Acid in a Stationary Digester," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 12-23, 1945, doi: 10.1021/ie50421a005.
- [90] A. P. Dunlop, "Furfural Formation and Behavior," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 40, no. 2, pp. 204-209, 1948, doi: 10.1021/ie50458a006.
- [91] J. Neuman, *Kritische Studien über Hydrolyse der Cellulose und des Holzes*. Holze & Pahl, 1910.
- [92] T. Körner, *Zur Frage der Bildung von Alkohol aus cellulosehaltigen Stoffen*. Buchdruckerei Robert Noske, 1907.
- [93] M. L. Rabinovich, "Wood Hydrolysis Industry in the Soviet Union and Russia: A Mini-Review," *Cell Chem Technol*, vol. 44, no. 4-6, pp. 173-186, 2010.
- [94] T. Marzalletti, M. B. V. Olarte, C. Sievers, T. J. C. Hoskins, P. K. Agrawal, and C. W. Jones, "Dilute acid hydrolysis of Loblolly pine: A comprehensive approach," *Ind Eng Chem Res*, vol. 47, no. 19, pp. 7131-7140, 2008, doi: 10.1021/ie800455f.
- [95] F. S. Asghari and H. Yoshida, "Acid-catalyzed production of 5-hydroxymethyl furfural from D-fructose in subcritical water," *Ind Eng Chem Res*, vol. 45, no. 7, pp. 2163-2173, 2006, doi: 10.1021/ie051088y.
- [96] U. Liechti and U. Haller, "Hydrochloric Acid: Corrosion under Control," in "Sulzer technical review," Sulzer chemtech, 2000, vol. 4.
- [97] E. E. Harris and A. A. Kline, "Hydrolysis of Wood Cellulose with Hydrochloric Acid and Sulfur Dioxide and the Decomposition of Its Hydrolytic Products," *J Phys Colloid Chem*, vol. 53, no. 3, pp. 344-351, 1949, doi: 10.1021/J150468a003.
- [98] T. Y. Zhang, R. Kumar, and C. E. Wyman, "Sugar yields from dilute oxalic acid pretreatment of maple wood compared to those with other dilute acids and hot water," *Carbohydr Polym*, vol. 92, no. 1, pp. 334-344, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.09.070.
- [99] A. Galletti and C. Antonetti, "Biomass pretreatment: separation of cellulose, hemicellulose, and lignin - existing technologies and perspectives," in *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels*, M. Aresta, A. Dibenedetto, and F. Dumeignil Eds. Berlin: De Gruyter, 2012, ch. 5.
- [100] G. Marcotullio, E. Krisanti, J. Giuntoli, and W. de Jong, "Selective production of hemicellulose-derived carbohydrates from wheat straw using dilute HCl or FeCl₃ solutions under mild conditions. X-ray and thermo-gravimetric analysis of the solid residues," *Bioresour Technol*, vol. 102, no. 10, pp. 5917-5923, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.02.092.
- [101] G. P. van Walsum and H. Shi, "Carbonic acid enhancement of hydrolysis in aqueous pretreatment of corn stover," *Bioresour Technol*, vol. 93, no. 3, pp. 217-226, 2004, doi: 10.1016/j.biortech.2003.11.009.
- [102] S. P. M. da Silva, A. R. C. Morais, and R. Bogel-Lukasik, "The CO₂-assisted autohydrolysis of wheat straw," *Green Chemistry*, vol. 16, no. 1, pp. 238-246, 2014, doi: 10.1039/C3gc41870g.
- [103] R. C. McWilliams and G. P. van Walsum, "Comparison of aspen wood hydrolysates produced by pretreatment with liquid hot water and carbonic acid," *Appl Biochem Biotech*, vol. 98, pp. 109-121, 2002, doi: 10.1385/Abab:98-100:1-9:109.

- [104] J. F. Saeman, "Kinetics of wood saccharification - hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 43-52, 1945, doi: 10.1021/ie50421a009.
- [105] J. Xu, M. H. Thomsen, and A. B. Thomsen, "Enzymatic hydrolysis and fermentability of corn stover pretreated by lactic acid and/or acetic acid," *J Biotechnol*, vol. 139, no. 4, pp. 300-305, 2009, doi: 10.1016/j.jbiotec.2008.12.017.
- [106] J. Xu, M. H. Thomsen, and A. B. Thomsen, "Pretreatment on Corn Stover with Low Concentration of Formic Acid," *J Microbiol Biotechn*, vol. 19, no. 8, pp. 845-850, 2009, doi: 10.4014/Jmb.0809.514.
- [107] H. E. Grethlein, D. C. Allen, and A. O. Converse, "A Comparative-Study of the Enzymatic-Hydrolysis of Acid-Pretreated White-Pine and Mixed Hardwood," *Biotechnol Bioeng*, vol. 26, no. 12, pp. 1498-1505, 1984, doi: 10.1002/bit.260261215.
- [108] B. Rugg, "The NYU Continuous Acid-Hydrolysis Process - Hemicellulose Utilization - Preliminary Data and Comparative Economics for Ethanol-Production," *ACS, Div of Fuel Chem*, vol. 25, no. 4, pp. 270-280, 1980.
- [109] S. Kumar, P. Dheeran, S. P. Singh, I. M. Mishra, and D. K. Adhikari, "Kinetic studies of two-stage sulphuric acid hydrolysis of sugarcane bagasse," *Renew Energ*, vol. 83, pp. 850-858, 2015, doi: 10.1016/j.renene.2015.05.033.
- [110] J. W. Dunning and E. C. Lathrop, "Saccharification of Agricultural Residues," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 24-29, 1945, doi: 10.1021/ie50421a006.
- [111] M. Dashtban, A. Gilbert, and P. Fatehi, "Production of Furfural: Overview and Challenges," *J-For*, vol. 2, no. 4, pp. 44-53, 2012.
- [112] C. M. Cai, T. Zhang, R. Kumar, and C. E. Wyman, "Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 89, no. 1, pp. 2-10, 2014, doi: 10.1002/jctb.4168.
- [113] R. L. Hasche, "By-Products of Wood Saccharification," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 52-54, 1945, doi: 10.1021/ie50421a010.
- [114] J. Anderson and A. Porteous, "A Review of Developments in the Acid-Hydrolysis of Cellulosic Wastes," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, vol. 201, no. 2, pp. 117-123, 1987.
- [115] W. L. Faith, "Development of the Scholler Process in the United States," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 9-11, 1945, doi: 10.1021/ie50421a004.
- [116] E. E. Harris and E. Beglinger, "Madison Wood Sugar Process," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 38, no. 9, pp. 890-895, 1946, doi: 10.1021/ie50441a012.
- [117] N. Gilbert, I. A. Hobbs, and J. D. Levine, "Hydrolysis of Wood - Using Dilute Sulfuric Acid," *Ind Eng Chem*, vol. 44, no. 7, pp. 1712-1720, 1952, doi: 10.1021/ie50511a060.
- [118] K. Mirahmadi, M. M. Kabir, A. Jeyhanipour, K. Karimi, and M. J. Taherzadeh, "Alkaline Pretreatment of Spruce and Birch to Improve Bioethanol and Biogas Production," *Bioresources*, vol. 5, no. 2, pp. 928-938, 2010.
- [119] P. J. Oefner, A. H. Lanziner, G. Bonn, and O. Bobleter, "Quantitative Studies on Furfural and Organic-Acid Formation during Hydrothermal, Acidic and Alkaline-Degradation of Deuterium-Xylose," *Monatsh Chem*, vol. 123, no. 6-7, pp. 547-556, 1992, doi: 10.1007/Bf00816848.
- [120] G. Bonn, H. Binder, H. Leonhard, and O. Bobleter, "The Alkaline-Degradation of Cellobiose to Glucose and Fructose," *Monatsh Chem*, vol. 116, no. 8-9, pp. 961-971, 1985, doi: 10.1007/Bf00809189.
- [121] "Der Wald in Deutschland - Ausgewählte Ergebnisse der dritten Bundeswaldinventur." Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL). (accessed 2014).
- [122] Joh. Sinnerbrink GmbH & Co. KG. <http://www.sinnerbrink.de/de/Hackschnitzel.htm> (accessed 17.04.2014).
- [123] S. Willfor, A. Sundberg, A. Pranovich, and B. Holmbom, "Polysaccharides in some industrially important hardwood species," *Wood Sci Technol*, vol. 39, no. 8, pp. 601-617, 2005, doi: 10.1007/s00226-005-0039-4.
- [124] S. Willfor, A. Sundberg, J. Hemming, and B. Holmbom, "Polysaccharides in some industrially important softwood species," *Wood Sci Technol*, vol. 39, no. 4, pp. 245-258, 2005, doi: 10.1007/s00226-004-0280-2.
- [125] *Standard test method for acid-insoluble lignin in wood*, ASTM Standard, 2013.
- [126] *Coal conversion systems: technical data book* Washington: Institute of Gas Technology, 1978.
- [127] J. S. Sawardeker, J. H. Sloneker, and A. Jeanes, "Quantitative Determination of Monosaccharides as Their Alditol Acetates by Gas Liquid Chromatography," *Anal Chem*, vol. 37, no. 12, pp. 1602-1604, 1965, doi: 10.1021/ac60231a048.
- [128] K. Karimi and M. J. Taherzadeh, "A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity," *Bioresour Technol*, vol. 200, pp. 1008-1018, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.11.022.
- [129] A. Kruse, M. Kirchherr, S. Gaag, and T. A. Zevaco, "Hydrothermale Karbonisierung. 4. Thermische Eigenschaften der Produkte," *Chem-Ing-Tech*, vol. 87, no. 12, pp. 1707-1712, 2015, doi: 10.1002/cite.201500039.
- [130] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart: Thieme, 1984.
- [131] L.-P. Xiao, Z.-J. Sun, Z.-J. Shi, F. Xu, and R.-C. Sun, "Impact of hot compressed water pretreatment on the structural changes of woody biomass for bioethanol production," *Bioresources*, vol. 6, no. 2, pp. 1576-1598, 2011.
- [132] P. Adapa, C. Karunakaran, L. Tabil, and G. Schoenau, "Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared spectroscopy " presented at the CSBE/SCGAB 2009 Annual Conference Prince Edward Island, 2009.
- [133] S. Lau and R. Ibrahim, "Ff-ir spectroscopic studies on lignin from some tropical woods and rattan," *Pertanika*, vol. 14, no. 1, pp. 75-81, 1992.
- [134] R. J. van Putten *et al.*, "Dehydration of different ketoses and aldoses to 5-hydroxymethylfurfural," *Chemsuschem*, vol. 6, no. 9, pp. 1681-1687, 2013, doi: 10.1002/cssc.201300345.
- [135] P. T. Williams and J. Onwudili, "Composition of Products from the Supercritical Water Gasification of Glucose: A Model Biomass Compound," *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, no. 23, pp. 8739-8749, 2005, doi: 10.1021/ie050733y.
- [136] H. R. Holgate, J. C. Meyer, and J. W. Tester, "Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water," *Aiche J*, vol. 41, no. 3, pp. 637-648, 1995, doi: 10.1002/aic.690410320.
- [137] A. Kruse, "Supercritical water gasification," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 2, no. 5, pp. 415-437, 2008, doi: 10.1002/bbb.93.
- [138] C. Usuki, Y. Kimura, and S. Adachi, "Isomerization of Hexoses in Subcritical Water," *Food Science and Technology Research*, vol. 13, no. 3, pp. 205-209, 2007, doi: 10.3136/fstr.13.205.
- [139] J. Yu and P. E. Savage, "Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions," *Ind Eng Chem Res*, vol. 37, no. 1, pp. 2-10, 1998, doi: 10.1021/ie970182e.
- [140] K. S. Shin, H. Y. Cho, Y. W. Nam, and D. S. Lee, "Hydrothermal Decomposition of Formic Acid in Sub- and Supercritical Water," *Environmental Engineering Research*, vol. 3, no. 2, pp. 61-66, 1998.

- [141] Y. Zhang, J. Zhang, L. Zhao, and C. Sheng, "Decomposition of Formic Acid in Supercritical Water," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 1, pp. 95-99, 2010, doi: 10.1021/ef9005093.
- [142] T. Fujii, R. Hayashi, S. Kawasaki, A. Suzuki, and Y. Oshima, "Effects of pressure on decomposition of formic acid in sub- and super-critical water," *J Supercrit Fluid*, vol. 71, pp. 114-119, 2012, doi: 10.1016/j.supflu.2012.07.020.
- [143] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, "NMR Spectroscopic Evidence for an Intermediate of Formic Acid in the Water-Gas-Shift Reaction," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 37, pp. 7479-7482, 2004, doi: 10.1021/jp047086t.
- [144] Y. Yasaka, K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, "Kinetic and Equilibrium Study on Formic Acid Decomposition in Relation to the Water-Gas-Shift Reaction," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 38, pp. 11082-11090, 2006, doi: 10.1021/jp0626768.
- [145] W. H. Chen, S. C. Ye, and H. K. Sheen, "Hydrolysis characteristics of sugarcane bagasse pretreated by dilute acid solution in a microwave irradiation environment," *Appl Energ*, vol. 93, pp. 237-244, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.12.014.
- [146] X. Y. Wang and R. Rinaldi, "Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with Raney nickel and their implications for the conversion of lignin," *Chemsuschem*, vol. 5, no. 8, pp. 1455-1466, 2012, doi: 10.1002/cssc.201200040.
- [147] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, and B. M. Weckhuysen, "The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals," *Chem Rev*, vol. 110, no. 6, pp. 3552-3599, 2010, doi: 10.1021/cr900354u.
- [148] A. M. Cortés and A. V. Bridgwater, "Kinetic study of the pyrolysis of miscanthus and its acid hydrolysis residue by thermogravimetric analysis," *Fuel Processing Technology*, vol. 138, pp. 184-193, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.05.013.
- [149] F. Liu and M. Guo, "Comparison of the characteristics of hydrothermal carbons derived from holocellulose and crude biomass," *Journal of Materials Science*, journal article vol. 50, no. 4, pp. 1624-1631, 2015, doi: 10.1007/s10853-014-8723-0.
- [150] M. Kirchherr, "Untersuchung des thermischen Verhaltens von HTC-Kohlen," Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2013.
- [151] A. Kruse and R. Grandl, "Hydrothermal carbonization: 3. Kinetic model," *Chem-Ing-Tech*, vol. 87, no. 4, pp. 449-456, 2015, doi: 10.1002/cite.201400116.
- [152] E. Dinjus, A. Kruse, and N. Tröger, "Hydrothermal Carbonization – 1. Influence of Lignin in Lignocelluloses," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 34, no. 12, pp. 2037-2043, 2011, doi: 10.1002/ceat.201100487.
- [153] M. M. Titirici, M. Antonietti, and N. Baccile, "Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses," *Green Chemistry*, vol. 10, no. 11, pp. 1204-1212, 2008, doi: 10.1039/b807009a.
- [154] B. S. Donohoe, S. R. Decker, M. P. Tucker, M. E. Himmel, and T. B. Vinzant, "Visualizing Lignin Coalescence and Migration Through Maize Cell Walls Following Thermochemical Pretreatment," *Biotechnol Bioeng*, vol. 101, no. 5, pp. 913-925, 2008, doi: 10.1002/bit.21959.
- [155] M. J. Selig, S. Viamajala, S. R. Decker, M. P. Tucker, M. E. Himmel, and T. B. Vinzant, "Deposition of lignin droplets produced during dilute acid pretreatment of maize stems retards enzymatic hydrolysis of cellulose," *Biotechnol Progr*, vol. 23, no. 6, pp. 1333-1339, 2007, doi: 10.1021/Bp0702018.
- [156] P. Sannigrahi, D. H. Kim, S. Jung, and A. Ragauskas, "Pseudo-lignin and pretreatment chemistry," *Energ Environ Sci*, vol. 4, no. 4, pp. 1306-1310, 2011, doi: 10.1039/c0ee00378f.
- [157] Y. Sun *et al.*, "Structural changes of bamboo cellulose in formic acid," *Bioresources*, vol. 3, no. 2, 2008.
- [158] I. Delidovich and R. Palkovits, "Catalytic Isomerization of Biomass-Derived Aldoses: A Review," *Chemsuschem*, vol. 9, no. 6, pp. 547-561, 2016, doi: 10.1002/cssc.201501577.
- [159] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, and M. E. Davis, "Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 14, pp. 6164-6168, 2010, doi: 10.1073/pnas.1002358107.
- [160] A. A. Marianou, C. M. Michailof, A. Pineda, E. F. Iliopoulou, K. S. Triantafyllidis, and A. A. Lappas, "Glucose to Fructose Isomerization in Aqueous Media over Homogeneous and Heterogeneous Catalysts," *Chemcatchem*, vol. 8, no. 6, pp. 1100-1110, 2016, doi: 10.1002/cctc.201501203.
- [161] Y. B. Tewari, "Thermodynamics of industrially-important, enzyme-catalyzed reactions," *Appl Biochem Biotech*, vol. 23, no. 3, pp. 187-203, 1990, doi: 10.1007/bf02942054.
- [162] S. Saravanamurugan, M. Paniagua, J. A. Melero, and A. Riisager, "Efficient Isomerization of Glucose to Fructose over Zeolites in Consecutive Reactions in Alcohol and Aqueous Media," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 14, pp. 5246-5249, 2013, doi: 10.1021/ja400097f.
- [163] I. Delidovich and R. Palkovits, "Fructose production: Via extraction-assisted isomerization of glucose catalyzed by phosphates," *Green Chemistry*, Article vol. 18, no. 21, pp. 5822-5830, 2016, doi: 10.1039/c6gc01712f.
- [164] Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger, and M. E. Davis, "Mechanism of Glucose Isomerization Using a Solid Lewis Acid Catalyst in Water," *Angew Chem Int Edit*, vol. 49, no. 47, pp. 8954-8957, 2010, doi: 10.1002/anie.201004689.
- [165] R. Bermejo-Deval *et al.*, "Metalloenzyme-like catalyzed isomerizations of sugars by Lewis acid zeolites," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 109, no. 25, pp. 9727-9732, 2012, doi: 10.1073/pnas.1206708109.
- [166] K. N. Allen, A. Lavie, G. K. Farber, A. Glasfeld, G. A. Petsko, and D. Ringe, "Isotopic Exchange plus Substrate and Inhibition Kinetics of D-Xylose Isomerase Do Not Support a Proton-Transfer Mechanism," *Biochemistry*, vol. 33, no. 6, pp. 1481-1487, 1994, doi: 10.1021/bi00172a026.
- [167] A. Y. Kovalevsky *et al.*, "Metal Ion Roles and the Movement of Hydrogen during Reaction Catalyzed by D-Xylose Isomerase: A Joint X-Ray and Neutron Diffraction Study," *Structure*, vol. 18, no. 6, pp. 688-699, 2010, doi: 10.1016/j.str.2010.03.011.
- [168] S. Lima *et al.*, "Isomerization of D-glucose to D-fructose over metallosilicate solid bases," *Appl Catal a-Gen*, vol. 339, no. 1, pp. 21-27, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2007.12.030.
- [169] R. O. L. Souza, D. P. Fabiano, C. Feche, F. Rataboul, D. Cardoso, and N. Essayem, "Glucose-fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts," *Catal Today*, vol. 195, no. 1, pp. 114-119, 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2012.05.046.
- [170] D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee, and K. Wilson, "Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis," *Applied Catalysis A: General*, vol. 287, no. 2, pp. 183-190, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.03.027.
- [171] J. Lecomte, A. Finiels, and C. Moreau, "Kinetic study of the isomerization of glucose into fructose in the presence of anion-modified hydrotalcites," *Starch-Stärke*, vol. 54, no. 2, pp. 75-79, 2002, doi: 10.1002/1521-379x(200202)54:2<75::Aid-Star75>3.0.Co;2-F.

- [172] I. Delidovich and R. Palkovits, "Structure-performance correlations of Mg-Al hydrotalcite catalysts for the isomerization of glucose into fructose," *Journal of Catalysis*, vol. 327, pp. 1-9, 2015, doi: 10.1016/j.jcat.2015.04.012.
- [173] J. Tang, X. Guo, L. Zhu, and C. Hu, "Mechanistic Study of Glucose-to-Fructose Isomerization in Water Catalyzed by $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{aq})]^+$," *Acs Catal*, vol. 5, no. 9, pp. 5097-5103, 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01237.
- [174] S. Q. Xu, L. Zhang, K. H. Xiao, and H. A. Xia, "Isomerization of glucose into fructose by environmentally friendly Fe/beta zeolite catalysts," *Carbohydr Res*, vol. 446, pp. 48-51, 2017, doi: 10.1016/j.carres.2017.05.006.
- [175] C. Moreau, R. Durand, A. Roux, and D. Tichit, "Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites," *Appl Catal a-Gen*, vol. 193, no. 1-2, pp. 257-264, 2000, doi: 10.1016/S0926-860x(99)00435-4.
- [176] J. A. Rendleman and J. E. Hodge, "Complexes of carbohydrates with aluminate ion. Aldose-ketose interconversion on anion-exchange resin (aluminate and hydroxide forms)," *Carbohydr Res*, vol. 75, no. Supplement C, pp. 83-99, 1979, doi: 10.1016/S0008-6215(00)84629-7.
- [177] P. A. Son, S. Nishimura, and K. Ebitani, "Preparation of zirconium carbonate as water-tolerant solid base catalyst for glucose isomerization and one-pot synthesis of levulinic acid with solid acid catalyst," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 111, no. 1, pp. 183-197, 2014, doi: 10.1007/s11144-013-0642-6.
- [178] I. Delidovich and R. Palkovits, "Catalytic activity and stability of hydrophobic Mg-Al hydrotalcites in the continuous aqueous-phase isomerization of glucose into fructose," *Catal Sci Technol*, vol. 4, no. 12, pp. 4322-4329, 2014, doi: 10.1039/c4cy00776j.
- [179] L. Weisgerber, S. Palkovits, and R. Palkovits, "Development of a reactor setup for continuous dehydration of carbohydrates," *Chem-Ing-Tech*, vol. 85, no. 4, pp. 512-515, 2013, doi: 10.1002/cite.201200203.
- [180] C. S. Lanziano, F. Rodrigues, S. Rabelo, R. Guirardello, V. T. Da Silva, and C. B. Rodella, "Catalytic conversion of glucose using TiO_2 catalysts," *Chemical Engineering Transactions*, vol. 37, pp. 589-594, 2014.
- [181] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, and H. Inomata, "Catalytic glucose and fructose conversions with TiO_2 and ZrO_2 in water at 473 K: Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement," *Appl Catal a-Gen*, vol. 295, no. 2, pp. 150-156, 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.08.007.
- [182] V. Choudhary *et al.*, "Insights into the Interplay of Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Glucose and Fructose Conversion to 5-(Hydroxymethyl)furfural and Levulinic Acid in Aqueous Media," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 10, pp. 3997-4006, 2013, doi: 10.1021/ja3122763.
- [183] A. Liese, K. Seelbach, and C. Wandrey, "Processes: Isomerases EC 5," in *Industrial Biotransformations*, vol. 2: Wiley-VCH, 2006, pp. 504-513.
- [184] S. Yu, E. Kim, S. Park, I. K. Song, and J. C. Jung, "Isomerization of glucose into fructose over Mg-Al hydrotalcite catalysts," *Catal Commun*, vol. 29, pp. 63-67, 2012, doi: 10.1016/j.catcom.2012.09.015.
- [185] J. W. Harris, M. J. Cordon, J. R. Di Iorio, J. C. Vega-Vila, F. H. Ribeiro, and R. Gounder, "Titration and quantification of open and closed Lewis acid sites in Sn-Beta zeolites that catalyze glucose isomerization," *Journal of Catalysis*, vol. 335, no. Supplement C, pp. 141-154, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2015.12.024.
- [186] J. C. Vega-Vila, J. W. Harris, and R. Gounder, "Controlled insertion of tin atoms into zeolite framework vacancies and consequences for glucose isomerization catalysis," *Journal of Catalysis*, vol. 344, pp. 108-120, 2016, doi: 10.1016/j.jcat.2016.09.011.
- [187] R. Bermejo-Deval, M. Orazov, R. Gounder, S.-J. Hwang, and M. E. Davis, "Active Sites in Sn-Beta for Glucose Isomerization to Fructose and Epimerization to Mannose," *Acs Catal*, vol. 4, no. 7, pp. 2288-2297, 2014, doi: 10.1021/cs500466j.
- [188] R. Gounder and M. E. Davis, "Titanium-Beta Zeolites Catalyze the Stereospecific Isomerization of d-Glucose to l-Sorbose via Intramolecular C5-C1 Hydride Shift," *Acs Catal*, vol. 3, no. 7, pp. 1469-1476, 2013, doi: 10.1021/cs400273c.
- [189] M. J. Antal, W. S. L. Mok, and G. N. Richards, "Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from d-fructose and sucrose," *Carbohydr Res*, vol. 199, no. 1, pp. 91-109, 1990, doi: 10.1016/0008-6215(90)84096-D.
- [190] J. C. Speck, "The Lobry De Bruyn-Alberda Van Ekenstein Transformation," in *Advances in Carbohydrate Chemistry*, vol. 13, M. L. Wolfrom Ed.: Academic Press, 1958, pp. 63-103.
- [191] "UV-Test zur Bestimmung von D-Glucose und D-Fructose in Lebensmitteln und anderen Probematerialien," ed: Boehringer Mannheim / R-Biopharm.
- [192] B. S. Bageri, M. A. Mahmoud, R. A. Shawabkeh, and A. Abdurhaheem, "Evaluation of Barium Sulfate (Barite) Solubility Using Different Chelating Agents at a High Temperature," *Journal of Petroleum Science and Technology*, vol. 7, no. 1, pp. 42-56, 2017, doi: 10.22078/jpst.2017.707.
- [193] B. Wiyantoko, P. Kurniawati, T. E. Purbaningtiyas, and I. Fatimah, "Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios," *Procedia Chemistry*, vol. 17, no. Supplement C, pp. 21-26, 2015, doi: 10.1016/j.proche.2015.12.115.
- [194] M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon, and C. J. Serna, "IR characteristics of hydrotalcite-like compounds," *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 12, no. 1, pp. 34-38, 1985, doi: 10.1007/bf00348744.
- [195] R. L. Frost, R. Scholz, A. López, and F. L. Theiss, "Vibrational spectroscopic study of the natural layered double hydroxide manasseite now defined as hydrotalcite-2H - $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}[\text{CO}_3]_4\text{H}_2\text{O}$," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 118, no. Supplement C, pp. 187-191, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2013.08.105.
- [196] J. E. Gurst, "NMR and the structure of D-glucose," *Journal of Chemical Education*, vol. 68, no. 12, p. 1003, 1991, doi: 10.1021/ed068p1003.
- [197] H. Boussarsar, B. Rogé, and M. Mathlouthi, "Optimization of sugarcane bagasse conversion by hydrothermal treatment for the recovery of xylose," *Bioresour Technol*, vol. 100, no. 24, pp. 6537-6542, 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.07.019.
- [198] F. Cavani, F. Trifirò, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications," *Catal Today*, vol. 11, no. 2, pp. 173-301, 1991, doi: 10.1016/0920-5861(91)80068-K.
- [199] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, and N. M. van der Pers, "Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 9, pp. 3642-3650, 2007, doi: 10.1021/jp064972q.
- [200] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, and N. M. van der Pers, "Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction," *Chemistry - A European Journal*, vol. 13, no. 3, pp. 870-878, 2007, doi: 10.1002/chem.200600767.
- [201] W. Xie, H. Peng, and L. Chen, "Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 246, no. 1, pp. 24-32, 2006, doi: 10.1016/j.molcata.2005.10.008.

- [202] S. P. Teong, G. S. Yi, and Y. G. Zhang, "Hydroxymethylfurfural production from bioresources: past, present and future," *Green Chemistry*, vol. 16, no. 4, pp. 2015-2026, 2014, doi: 10.1039/C3gc42018c.
- [203] L. Cottier and G. Descotes, "5-Hydroxymethylfurfural syntheses and chemical transformations," *Trends in Heterocyclic Chemistry*, vol. 2, pp. 233 - 248, 1991.
- [204] D. Serrano, J. Coronado, and J. Melero, "Conversion of cellulose and hemicellulose into platform molecules: chemical routes," in *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels*, M. Aresta, A. Dibenedetto, and F. Dumeignil Eds. Berlin: De Gruyter, 2012, ch. 5.
- [205] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals," *Chem Rev*, vol. 107, no. 6, pp. 2411-2502, 2007, doi: 10.1021/Cr050989d.
- [206] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, and C. A. M. Afonso, "5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications," *Green Chemistry*, vol. 13, no. 4, pp. 754-793, 2011, doi: 10.1039/C0gc00401d.
- [207] M. Bicker, "Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe überkritischer Fluide," Dissertation, TU Darmstadt, 2005.
- [208] J. Lewkowski, "Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethyl-furfural and its derivatives," *Arkivoc*, vol. 2, no. 6, pp. 17-54, 2001.
- [209] F. Lichtenthaler and A. Boettcher, "Zum Synthesepotential von Ketosen: Vielseitig verwendbare Zwischenprodukte aus D-Fructose, L-Sorbose und D-Isomaltulose," in *Nachwachsende Rohstoffe: Perspektiven für die Chemie*, M. Eggersdorfer, S. Warwel, and G. Wulff Eds. Weinheim: VCH, 1993.
- [210] H. E. van Dam, A. P. G. Kieboom, and H. van Bekkum, "The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media - Formation of Hydroxymethylfurfural," *Starch-Starke*, vol. 38, no. 3, pp. 95-101, 1986, doi: 10.1002/star.19860380308.
- [211] J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, and V. Sunjic, "Mechanism of Levulinic Acid Formation in Acid-Catalyzed Hydrolysis of 2-Hydroxymethylfuran and 5-Hydroxymethylfuran-2-Carbaldehyde," *Croat Chem Acta*, vol. 59, no. 2, pp. 429-438, 1986.
- [212] J. Zhang and E. Weitz, "An in Situ NMR Study of the Mechanism for the Catalytic Conversion of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural and then to Levulinic Acid Using C-13 Labeled D-Fructose," *Acs Catal*, vol. 2, no. 6, pp. 1211-1218, 2012, doi: 10.1021/cs300045r.
- [213] P. Körner, D. Jung, and A. Kruse, "The effect of different Bronsted acids on the hydrothermal conversion of fructose to HMF," *Green Chemistry*, 2018, doi: 10.1039/c8gc00435h.
- [214] S. K. R. Patil, J. Heltzel, and C. R. F. Lund, "Comparison of Structural Features of Humins Formed Catalytically from Glucose, Fructose, and 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 8, pp. 5281-5293, 2012, doi: 10.1021/ef3007454.
- [215] S. K. R. Patil and C. R. F. Lund, "Formation and Growth of Humins via Aldol Addition and Condensation during Acid-Catalyzed Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 10, pp. 4745-4755, 2011, doi: 10.1021/ef2010157.
- [216] I. van Zandvoort *et al.*, "Formation, Molecular Structure, and Morphology of Humins in Biomass Conversion: Influence of Feedstock and Processing Conditions," *Chemsuschem*, vol. 6, no. 9, pp. 1745-1758, 2013, doi: 10.1002/cssc.201300332.
- [217] B. Danon, G. Marcotullio, and W. de Jong, "Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis," *Green Chemistry*, vol. 16, no. 1, pp. 39-54, 2014, doi: 10.1039/c3gc41351a.
- [218] G. Marcotullio and W. De Jong, "Chloride ions enhance furfural formation from d-xylose in dilute aqueous acidic solutions," *Green Chemistry*, vol. 12, no. 10, pp. 1739-1746, 2010, doi: 10.1039/b927424c.
- [219] A. Thompson, K. Anno, M. L. Wolfrom, and M. Inatome, "Acid Reversion Products from D-Glucose," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 76, no. 5, pp. 1309-1311, 1954, doi: 10.1021/ja01634a034.
- [220] H. M. Pilath, M. R. Nimlos, A. Mittal, M. E. Himmel, and D. K. Johnson, "Glucose Reversion Reaction Kinetics," *J Agr Food Chem*, vol. 58, no. 10, pp. 6131-6140, 2010, doi: 10.1021/jf903598w.
- [221] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Froling, M. J. Antal, and J. W. Tester, "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies," *Energ Environ Sci*, vol. 1, no. 1, pp. 32-65, 2008, doi: 10.1039/B810100k.
- [222] B. A. Fachri, R. M. Abdilla, H. H. van de Bovenkamp, C. B. Rasrendra, and H. J. Heeres, "Experimental and kinetic modeling studies on the sulfuric acid catalyzed conversion of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in water," *Acs Sustain Chem Eng*, vol. 3, no. 12, pp. 3024-3034, 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00023.
- [223] B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, "A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid," *Chem Eng Res Des*, vol. 84, no. A5, pp. 339-349, 2006, doi: 10.1205/cherd05038.
- [224] B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, and H. J. Heeres, "A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid," *Green Chemistry*, vol. 8, no. 8, pp. 701-709, 2006, doi: 10.1039/b518176c.
- [225] A. P. Torres and F. A. R. Oliveira, "Application of the acid hydrolysis of sucrose as a temperature indicator in continuous thermal processes," *J Food Eng*, vol. 40, no. 3, pp. 181-188, 1999.
- [226] P. C. Smith, H. E. Grethlein, and A. O. Converse, "Glucose decomposition at high-temperature, mild acid, and short residence times," *Sol Energy*, vol. 28, no. 1, pp. 41-48, 1982, doi: 10.1016/0038-092x(82)90222-5.
- [227] S. Bower, R. Wickramasinghe, N. J. Nagle, and D. J. Schell, "Modeling sucrose hydrolysis in dilute sulfuric acid solutions at pretreatment conditions for lignocellulosic biomass," *Bioresour Technol*, vol. 99, no. 15, pp. 7354-7362, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.05.045.
- [228] S. W. McKibbins, J. F. Harris, J. F. Saeman, and W. K. Neill, "Kinetics of the acid catalyzed conversion of glucose to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and levulinic acid," *Forest Prod J*, vol. 12, pp. 17-23, 1962.
- [229] Q. Xiang, Y. Y. Lee, and R. W. Torget, "Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass," *Appl Biochem Biotech*, vol. 113, pp. 1127-1138, 2004.
- [230] S. H. Khajavi, Y. Kimura, T. Oomori, R. Matsuno, and S. Adachi, "Kinetics on sucrose decomposition in subcritical water," *Lwt-Food Sci Technol*, vol. 38, no. 3, pp. 297-302, 2005, doi: 10.1016/j.lwt.2004.06.005.
- [231] J. N. M. Tan-Soetedjo, H. H. van de Bovenkamp, R. M. Abdilla, C. B. Rasrendra, J. van Ginkel, and H. J. Heeres, "Experimental and Kinetic Modeling Studies on the Conversion of Sucrose to Levulinic Acid and 5-Hydroxymethylfurfural Using Sulfuric Acid in Water," *Ind Eng Chem Res*, vol. 56, no. 45, pp. 13229-13240, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01611.
- [232] F. S. Asghari and H. Yoshida, "Kinetics of the decomposition of fructose catalyzed by hydrochloric acid in subcritical water: Formation of 5-hydroxymethylfurfural, levulinic, and formic acids," *Ind Eng Chem Res*, vol. 46, no. 23, pp. 7703-7710, 2007, doi: 10.1021/ie061673e.

- [233] D. Forchheim, U. Hornung, A. Kruse, and T. Sutter, "Kinetic modelling of hydrothermal lignin depolymerisation," *Waste Biomass Valori*, vol. 5, no. 6, pp. 985-994, 2014, doi: 10.1007/s12649-014-9307-6.
- [234] J. R. Gasson, D. Forchheim, T. Sutter, U. Hornung, A. Kruse, and T. Barth, "Modeling the lignin degradation kinetics in an ethanol/formic acid solvolysis approach. Part 1. Kinetic model development," *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, no. 32, pp. 10595-10606, 2012, doi: 10.1021/ie301487v.
- [235] M. A. Clarke, L. A. Edye, and G. Eggleston, "Sucrose decomposition in aqueous solution, and losses in sugar manufacture and refining," *Adv Carbohydr Chem Bi*, vol. 52, pp. 441-470, 1997, doi: 10.1016/S0065-2318(08)60095-5.
- [236] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, "Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical water," *Ind Eng Chem Res*, vol. 36, no. 5, pp. 1552-1558, 1997, doi: 10.1021/ie960250h.
- [237] G. Bonn and O. Bobleter, "Determination of the hydrothermal degradation products of D-(U-C14) glucose and D-(U-C-14) fructose by tlc," *J Radioanal Chem*, vol. 79, no. 2, pp. 171-177, 1983, doi: 10.1007/Bf02518929.
- [238] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, and K. Arai, "Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics," *Ind Eng Chem Res*, vol. 38, no. 8, pp. 2888-2895, 1999, doi: 10.1021/ie9806390.
- [239] M. Schwiderski, A. Kruse, R. Grandl, and D. Dockendorf, "Comparison of the influence of a Lewis acid AlCl₃ and a Bronsted acid HCl on the organosolv pulping of beech wood," *Green Chemistry*, vol. 16, no. 3, pp. 1569-1578, 2014, doi: 10.1039/c3gc42050g.
- [240] A. Chuntanapum and Y. Matsumura, "Formation of tarry material from 5-HMF in subcritical and supercritical water," *Ind Eng Chem Res*, vol. 48, no. 22, pp. 9837-9846, 2009, doi: 10.1021/ie900423g.
- [241] J. Velebil, J. Malaťák, and J. Bradna, "Mass yield of biochar from hydrothermal carbonization of sucrose," *Research in Agricultural Engineering*, vol. 62, no. 4, pp. 179-184, 2016, doi: 10.17221/73/2015-RAE.
- [242] S. C. Yat, A. Berger, and D. R. Shonnard, "Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass," *Bioresour Technol*, vol. 99, no. 9, pp. 3855-3863, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.06.046.
- [243] F. Lopez *et al.*, "Optimization of furfural production by acid hydrolysis of Eucalyptus globulus in two stages," *Chem Eng J*, vol. 240, pp. 195-201, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.11.073.
- [244] W. Sorhas, *Bioverfahrensentwicklung*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 669, 2013.
- [245] "Strom und Wärme aus Frankfurt am Main - Kraftwerksbroschüre," Mainova AG.
- [246] "Motorauswahl-Tool." Maschinenbau Kitz GmbH. <http://www.mk-group.com/service/tools/motorauswahl-ft.html> (accessed 02.02.2017).
- [247] L. Leible, S. Kälber, and G. Kappler, *Systemanalyse zur Gaserzeugung aus Biomasse*. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2011.
- [248] M. Swanson, M. Musich, D. Schmidt, and J. Schultz, "Feed system innovation for gasification of locally economical alternative fuels (FIGLEAF)," Energy & Environmental Research Center, University of North Dakota, Grand Forks, Report 2003.
- [249] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, p. 556, 2004.
- [250] R. Turton, R. Bailie, W. Whiting, J. Shaeiwitz, and D. Bhattacharyya, *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall, p.971, 2012.
- [251] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, p. 681, 2004.
- [252] E. Mosberger, "Chemical Plant Design and Construction," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [253] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 340, 2013.
- [254] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 376ff, 2013.
- [255] "Experteninterview (M.L., Lehrstuhl für Forstliche Verfahrenstechnik, Universität Freiburg)", ed, 2017.
- [256] "World sulphuric acid weekly," ed: ICIS, 2017.
- [257] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 110ff, 2013.
- [258] Statista. "Industriestrompreise (inklusive Stromsteuer) in Deutschland in den Jahren 1998 bis 2018." (accessed 25.08.2018).
- [259] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, p. 898, 2004.
- [260] D. Edwards, "Scaling up step by step," *biofuels international*, vol. 6, no. 9, pp. 44-46, 2012.
- [261] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 311, 2013.
- [262] "Sugar, European import price Monthly Price - Euro per Kilogramm." index mundi. (accessed 26.08.2018).
- [263] M. Otromke, "Base Catalysed Hydrothermal Reformation of Kraft Lignin," Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2018.
- [264] M. Haase, "Entwicklung eines Energie- und Stoffstrommodells zur ökonomischen und ökologischen Bewertung der Herstellung chemischer Grundstoffe aus Lignocellulose," Dissertation, p. 181, 2012.
- [265] M. Haase, "Entwicklung eines Energie- und Stoffstrommodells zur ökonomischen und ökologischen Bewertung der Herstellung chemischer Grundstoffe aus Lignocellulose," Dissertation, p. 193, 2012.
- [266] M. Breunig, "Entwicklung eines Verfahrens zur nachhaltigen Gewinnung von Basischemikalien und Treibstoffkomponenten aus Lignin und Lignocellulose durch heterogen katalysierte Hydrogenolyse," Dissertation, Universität Heidelberg, 2018.
- [267] "Biomasse zu Kunststoff," *Research to business, Newsletter Technologietransfer und Innovation des Karlsruher Instituts für Technologie*, vol. 3, pp. 1-2, 2014.
- [268] *Merkblatt DWA-M 115-2; Indirekteinleitung nicht häuslichen Abwassers; Teil 2: Anforderungen*, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall e. V. 2013.
- [269] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, p. 806, 2004.
- [270] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*. Weinheim: Wiley-VCH, p. 207/226, 2001.
- [271] R. R. Bhave, "Chapter 9 - Cross-Flow Filtration," in *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook*, H. C. Vogel and C. M. Todaro Eds., 3 ed. Boston: William Andrew Publishing, 2014, pp. 149-180.
- [272] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, p. 969, 2004.
- [273] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 332, 2013.
- [274] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 339, 2013.
- [275] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 320ff, 2013.

- [276] P. Lipp and G. Baldauf, "Stand der Membrantechnik in der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland," *energie | wasser-praxis*, vol. 4, pp. 60-64, 2008.
- [277] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, p. 796, 2004.
- [278] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, p. 557f, 2004.
- [279] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 113, 2013.
- [280] E. Palmqvist and B. Hahn-Hägerdal, "Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition," *Bioresour Technol*, vol. 74, no. 1, pp. 25-33, 2000, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00161-3.
- [281] F. Monlau *et al.*, "Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? A comprehensive review," *Biotechnology Advances*, vol. 32, no. 5, pp. 934-951, 2014, doi: 10.1016/j.biotechadv.2014.04.007.
- [282] R. Schneider, "Biologische Entschwefelung von Biogas " Dissertation, p. 8, Technische Universität München, 2007.
- [283] F. K. Kazi, A. D. Patel, J. C. Serrano-Ruiz, J. A. Dumesic, and R. P. Anex, "Techno-economic analysis of dimethylfuran (DMF) and hydroxymethylfurfural (HMF) production from pure fructose in catalytic processes," *Chem Eng J*, vol. 169, no. 1-3, pp. 329-338, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.03.018.
- [284] A. I. Torres, P. Daoutidis, and M. Tsapatsis, "Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose: a design case study," *Energ Environ Sci*, vol. 3, no. 10, pp. 1560-1572, 2010, doi: 10.1039/c0ee00082e.
- [285] Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, and J. A. Dumesic, "Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates," *Nature*, vol. 447, p. 982, 2007, doi: 10.1038/nature05923.
- [286] Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, and J. A. Dumesic, "Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose," *Science*, vol. 312, no. 5782, pp. 1933-1937, 2006, doi: 10.1126/science.1126337.
- [287] B. F. M. Kuster, "5-Hydroxymethylfurfural (HMF) - a Review Focusing on Its Manufacture," *Starch-Starke*, vol. 42, no. 8, pp. 314-321, 1990, doi: 10.1002/star.19900420808.
- [288] J. C. Lopez-Linares *et al.*, "Optimization of uncatalyzed steam explosion pretreatment of rapeseed straw for biofuel production," *Bioresour Technol*, vol. 190, pp. 97-105, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.04.066.
- [289] R. A. Agudelo, M. P. Garcia-Aparicio, and J. F. Gorgens, "Steam explosion pretreatment of triticale straw for sugar production," *New Biotechnol*, vol. 33, no. 1, pp. 153-163, 2016, doi: 10.1016/j.nbt.2015.10.001.
- [290] S. Duangwang, T. Ruengpeerakul, B. Cheirsilp, R. Yamsaengsung, and C. Sangwichien, "Pilot-scale steam explosion for xylose production from oil palm empty fruit bunches and the use of xylose for ethanol production," *Bioresour Technol*, vol. 203, pp. 252-258, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.12.065.
- [291] X. G. Fan, G. Cheng, H. J. Zhang, M. H. Li, S. Z. Wang, and Q. P. Yuan, "Effects of acid impregnated steam explosion process on xylose recovery and enzymatic conversion of cellulose in corncob," *Carbohydr Polym*, vol. 114, pp. 21-26, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.07.051.
- [292] A. Emmel, A. L. Mathias, F. Wypych, and L. P. Ramos, "Fractionation of Eucalyptus grandis chips by dilute acid-catalysed steam explosion," *Bioresour Technol*, vol. 86, no. 2, pp. 105-115, 2003, doi: 10.1016/S0960-8524(02)00165-7.
- [293] R. Eklund, M. Galbe, and G. Zacchi, "The Influence of SO₂ and H₂SO₄ Impregnation of Willow Prior to Steam Pretreatment," *Bioresour Technol*, vol. 52, no. 3, pp. 225-229, 1995, doi: 10.1016/0960-8524(95)00042-D.
- [294] H. H. Dietrichs, J. Puls, and M. Sinner, "Potential of Steaming Hardwoods and Straw for Feed and Food-Production," *Holzforschung*, vol. 32, no. 6, pp. 193-199, 1978, doi: 10.1515/hfsg.1978.32.6.193.
- [295] A. Mittal, S. G. Chatterjee, G. M. Scott, and T. E. Amidon, "Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer," *Chem Eng Sci*, vol. 64, no. 13, pp. 3031-3041, 2009, doi: 10.1016/j.ces.2009.03.011.
- [296] C. Cara, I. Romero, J. M. Oliva, F. Saez, and E. Castro, "Liquid hot water pretreatment of olive tree pruning residues," *Appl Biochem Biotech*, vol. 137, pp. 379-394, 2007, doi: 10.1007/s12010-007-9066-y.
- [297] M. R. Zakaria, S. Hirata, and M. A. Hassan, "Hydrothermal pretreatment enhanced enzymatic hydrolysis and glucose production from oil palm biomass," *Bioresour Technol*, vol. 176, pp. 142-148, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.11.027.
- [298] A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, and N. Laosiripojana, "Reactions of C-5 and C-6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts," *Fuel*, vol. 89, no. 10, pp. 2873-2880, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.03.015.
- [299] A. J. Deng, J. L. Ren, H. L. Li, F. Peng, and R. C. Sun, "Corn cob lignocellulose for the production of furfural by hydrothermal pretreatment and heterogeneous catalytic process," *Rsc Adv*, vol. 5, no. 74, pp. 60264-60272, 2015, doi: 10.1039/c5ra10472f.
- [300] M. Mohan, T. Banerjee, and V. V. Goud, "Hydrolysis of bamboo biomass by subcritical water treatment," *Bioresour Technol*, vol. 191, pp. 244-252, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.05.010.
- [301] S. C. Yat, "Kinetic Characterization for Pretreatment of Timber Varieties and Switchgrass using Diluted Acid Hydrolysis," Masterthesis, Michigan Technological University, 2006.
- [302] Y. Lopez, A. Garcia, K. Karimi, M. J. Taherzadeh, and C. Martin, "Chemical Characterisation and Dilute-Acid Hydrolysis of Rice Hulls from an Artisan Mill," *Bioresources*, vol. 5, no. 4, pp. 2268-2277, 2010.
- [303] B. C. Saha, L. B. Iten, M. A. Cotta, and Y. V. Wu, "Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol," *Biotechnol Progr*, vol. 21, no. 3, pp. 816-822, 2005, doi: 10.1021/Bp049564n.
- [304] B. C. Saha, L. B. Iten, M. A. Cotta, and Y. V. Wu, "Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol," *Process Biochem*, vol. 40, no. 12, pp. 3693-3700, 2005, doi: 10.1016/j.procbio.2005.04.006.
- [305] K. Rajan and D. J. Carrier, "Effect of dilute acid pretreatment conditions and washing on the production of inhibitors and on recovery of sugars during wheat straw enzymatic hydrolysis," *Biomass Bioenerg*, vol. 62, pp. 222-227, 2014, doi: 10.1016/j.biombioe.2014.01.013.
- [306] M. Neureiter, H. Danner, C. Thomasser, B. Saidi, and R. Braun, "Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions," *Appl Biochem Biotech*, vol. 98, pp. 49-58, 2002, doi: 10.1385/Abab:98-100:1-9:49.
- [307] E. M. Martin *et al.*, "Hot water and dilute acid pretreatment of high and low specific gravity Populus deltoides clones," *J Ind Microbiol Biot*, vol. 38, no. 2, pp. 355-361, 2011, doi: 10.1007/s10295-010-0782-x.
- [308] I. S. M. Rafiqul, A. M. M. Sakinah, and M. R. Karim, "Production of Xylose from Meranti Wood Sawdust by Dilute Acid Hydrolysis," *Appl Biochem Biotech*, vol. 174, no. 2, pp. 542-555, 2014, doi: 10.1007/s12010-014-1059-z.

- [309] Q. Qing, M. Z. Huang, Y. C. He, L. Q. Wang, and Y. Zhang, "Dilute Oxalic Acid Pretreatment for High Total Sugar Recovery in Pretreatment and Subsequent Enzymatic Hydrolysis," *Appl Biochem Biotech*, vol. 177, no. 7, pp. 1493-1507, 2015, doi: 10.1007/s12010-015-1829-2.
- [310] R. J. Bouza, Z. R. Gu, and J. H. Evans, "Screening conditions for acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of empty fruit bunches," *Ind Crop Prod*, vol. 84, pp. 67-71, 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.01.041.
- [311] L. S. Yan, A. A. Greenwood, A. Hossain, and B. Yang, "A comprehensive mechanistic kinetic model for dilute acid hydrolysis of switchgrass cellulose to glucose, 5-HMF and levulinic acid," *Rsc Adv*, vol. 4, no. 45, pp. 23492-23504, 2014, doi: 10.1039/c4ra01631a.
- [312] A. Pessoa, I. M. Mancilha, and S. Sato, "Acid hydrolysis of hemicellulose from sugarcane bagasse," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 14, no. 3, 1997.
- [313] A. Mittal *et al.*, "Investigation of the role of lignin in biphasic xylan hydrolysis during dilute acid and organosolv pretreatment of corn stover," *Green Chemistry*, vol. 17, no. 3, pp. 1546-1558, 2015, doi: 10.1039/c4gc02258k.
- [314] K. Karimi, S. Kheradmandinia, and M. J. Taherzadeh, "Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis," *Biomass Bioenergy*, vol. 30, no. 3, pp. 247-253, 2006, doi: 10.1016/j.biombioe.2005.11.015.
- [315] H. Amiri, K. Karimi, and S. Roodpeyma, "Production of furans from rice straw by single-phase and biphasic systems," *Carbohydr Res*, vol. 345, no. 15, pp. 2133-2138, 2010, doi: 10.1016/j.carres.2010.07.032.
- [316] C. A. Mullen, G. D. Strahan, and A. A. Boateng, "Characterization of Various Fast-Pyrolysis Bio-Oils by NMR Spectroscopy," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 5, pp. 2707-2718, 2009, doi: 10.1021/ef801048b.
- [317] C. Boscagli *et al.*, "Mild hydrotreatment of the light fraction of fast-pyrolysis oil produced from straw over nickel-based catalysts," *Biomass Bioenergy*, vol. 83, pp. 525-538, 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.11.003.
- [318] M. Peters, K. Timmerhaus, and R. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. New York: McGraw-Hill, p. 574, 2004.
- [319] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design*. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 313, 2013.

Abbildungsverzeichnis

Figure 0.1:	Simplified process from lignocellulosic biomass to HMF.....	4
Abbildung 0.1:	Vereinfachte Prozesskette von Lignocellulosen zu HMF.....	6
Abbildung 1.1:	Vereinfachte Reaktion von Pentose-Zuckern zu Furfural und von Hexose-Zuckern zu HMF.....	11
Abbildung 2.1:	Strukturausschnitt von Hemicellulosen und Cellulose [15] sowie deren primäre Hydrolyseprodukte, die exemplarisch dargestellte Hemicellulose-Struktur enthält dabei keine Mannose-, Glucose- und Ameisensäure-Einheiten.....	13
Abbildung 2.2:	Betriebsarten für den Aufschluss von Lignocellulosen. a) batch, b) kontinuierlich im Gleichstrom, c) kontinuierlich im Gegenstrom, d) halbkontinuierliche Perkolation, semi-batch.....	17
Abbildung 2.3:	Verfahrensfließbild der Laboranlage zum Aufschluss von Biomasse.....	31
Abbildung 2.4:	Reaktor der Laboranlage zum Aufschluss von Biomasse, Blick ins Reaktorinnere mit zwei Thermoelementen sowie einer Metallfritte für den Flüssigaustrag am Boden (links), in Heizmanschette eingespannter Reaktor (rechts).....	31
Abbildung 2.5:	Verweilzeit-Summenfunktion $H(t)$ der flüssigen Phase in der Laboranlage zum Aufschluss von Biomasse bei unterschiedlichen Volumenströmen V	32
Abbildung 2.6:	Photographien vom geöffneten Reaktor R-1 (links) und komplette Anlage zur Steam-Explosion (rechts): Reaktor in Heizmanschette R-1, HPLC-Pumpe P-1, Wärmeüberträger WÜ-1, Auffangtank T-2.....	34
Abbildung 2.7:	Verfahrensfließbild der Laboranlage zur Steam-Explosion von Lignocellulosen.....	34
Abbildung 2.8:	Verlauf der mittleren Reaktortemperatur über die Reaktionszeit bei der Steam-Explosion für die Experimente aus Tabelle 5.....	35
Abbildung 2.9:	Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale und organische Säuren (rechts) bei der Hydrolyse von 14,55 g Fichtenholz mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei 15 ml/min Volumenstrom, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse.....	39
Abbildung 2.10:	Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale und organische Säuren (rechts) bei der Hydrolyse von 13,80 g Buchenholz mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei 15 ml/min Volumenstrom, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse.....	41
Abbildung 2.11:	Kohlenstoffzusammensetzung der Produktflüssigkeit bei der Hydrolyse von Buchenholz mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei 15 ml/min Volumenstrom in Abhängigkeit der Aufschlusstemperatur, Zeitintervall von 0 bis 40 min.....	42
Abbildung 2.12:	Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale (rechts) bei der Hydrolyse von 13,80 g Buchenholz mit 2 mol/l $HCOOH$ bei verschiedenen Volumenströmen, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse.....	43
Abbildung 2.13:	Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale (rechts) bei der hydrothermalen Hydrolyse von 13,80 g Buchenholz bei 220 °C und 15 ml/min Volumenstrom, $t = 0$ min markiert das Erreichen von 220 °C.....	44
Abbildung 2.14:	Fotographien des unbehandelten Fichtenholzes und der Feststoffrückstände nach Hydrolyse mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen.....	45
Abbildung 2.15:	DTG-Kurven von Cellulose (mikrokristallin von Merck), Xylan (aus Haferspelzen von Fluka) und Lignin (Kraft-Lignin Protobind 1000 von ALM India) [129].....	45
Abbildung 2.16:	REM-Aufnahmen von unbehandeltem Buchenholz sowie den Feststoffrückständen nach dem Aufschluss mit 0,05 mol/l H_2SO_4 oder H_2O , Aufnahmen in 100-facher Vergrößerung (links) und in 1000-facher Vergrößerung (rechts).....	46
Abbildung 2.17:	DTG-Kurven von unbehandeltem Buchenholz und den Feststoffrückständen nach Hydrolyse mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei unterschiedlichen Temperaturen (links), sowie DTG-Kurven von unbehandeltem Buchenholz und den Feststoffrückständen nach Hydrolyse mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bzw. H_2O bei 15 ml/min und 220 °C (rechts).....	47
Abbildung 2.18:	IR-Spektren von unbehandeltem Buchenholz und den Feststoffrückständen nach dem Aufschluss bei 15 ml/min mit 0,05 mol/l H_2SO_4 oder H_2O	49
Abbildung 2.19:	Fotographien der Buchenholzhacksnitzel nach Steam-Explosion (links), REM-Aufnahmen in 100-facher Vergrößerung (mitte) und in 1000-facher Vergrößerung (rechts).....	51
Abbildung 2.20:	Gebildete Zucker (links) sowie Furfurale und Essigsäure (rechts) bei der Hydrolyse von 15,00 g steam-explodiertem Buchenholz mit 0,05 mol/l H_2SO_4 bei 15 ml/min Volumenstrom und 180 °C, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse.....	52

Abbildung 2.21:	Ausbeuten der Hauptkomponenten im Zeitintervall von 0 bis 40 min bei der Hydrolyse von Fichtenholz bzw. Buchenholz mit 0,05 mol/l H ₂ SO ₄ oder Wasser bei 15 ml/min Volumenstrom.....	56
Abbildung 2.22:	Gebildete Glucose (links) und Xylose (rechts) bei der Hydrolyse von steam-explodiertem sowie unbehandeltem Buchenholz mit 0,05 mol/l H ₂ SO ₄ bei 15 ml/min Volumenstrom, $t = 0$ min markiert den Beginn der Säurehydrolyse	60
Abbildung 3.1:	Thermodynamisches Gleichgewicht (GG) zwischen Glucose und Fructose in Abhängigkeit der Temperatur, Gleichgewichtskonstante K als Verhältnis von Fructose zu Glucose (links), Glucoseumsatz im GG (rechts), berechnet mit Stoffdaten von Tewari [161].....	62
Abbildung 3.2:	Mechanistische Szenarien zur Isomerisierung von Glucose zu Fructose [164], Brønsted-basenkatalysierte Keto-Enol-Tautomerie mit Wasserstoff-Transfer (oben) und Lewis-säurenkatalysierte intramolekulare Wasserstoff-Verschiebung (unten), LA: Lewis-Säure.....	62
Abbildung 3.3:	Grundfließbild der Isomerisierung mit analytischen Methoden.....	69
Abbildung 3.4:	Glucoseumsätze sowie Fructose- und HMF-Ausbeuten mit TiO ₂ und ZrO ₂ im Vergleich zu Watanabe et al. [181], $c_{Gluc} = 100$ g/l, $pH \approx 7$, $T = 200$ °C, $t = 5$ min, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,5$	72
Abbildung 3.5:	Glucoseumsätze sowie Fructose- und HMF-Ausbeuten mit TiO ₂ und ZrO ₂ , $c_{Gluc} = 4,2$ g/l, $pH \approx 7$, $T = 200$ °C, $t = 20$ min, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 36$	73
Abbildung 3.6:	Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten mit Na-X-Zeolith im Vergleich zu Lima et al. [168], $c_{Gluc} = 100$ g/l, $pH \approx 7$, $T = 90$ °C, $t = 120$ min, Luftatmosphäre, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,2$	73
Abbildung 3.7:	Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten mit Hydrotalkit im Vergleich zu Lecomte et al. [171], $c_{Gluc} = 100$ g/l, $pH \approx 7$, $T = 90$ °C, $t = 60$ min, Luftatmosphäre, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,2$	74
Abbildung 3.8:	Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten mit Hydrotalkit unter Variation von Temperatur, Reaktionszeit, Gasatmosphäre und Massenverhältnis von Katalysator zu Glucose, stets konstante Größen: $c_{Gluc} = 5$ g/l, $pH \approx 7$, Parameter (falls nicht anders angegeben): Luftatmosphäre, $T = 90$ °C (für Variation Massenverhältnis $T = 100$ °C), $t = 40$ min, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,2$	75
Abbildung 3.9:	Kohlenstoffverhältnisse bei der Isomerisierung von Glucose mit Hydrotalkit, Y-Achse: TOC-Wert der Produktflüssigkeit zu Kohlenstoffinput der Glucoselösung C_{TOC}/C_{Input} , X-Achse: Kohlenstoff von Glucose und Fructose in der Produktflüssigkeit zu Kohlenstoffinput der Glucoselösung $C_{Glucose+Fructose}/C_{Input}$, NP: Nebenprodukte, Reaktionsbedingungen: $c_{Gluc} = 5$ g/l, $pH \approx 7$, Luftatmosphäre, $T = 65 - 100$ °C, $t = 0 - 100$ min, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,1 - 0,5$	76
Abbildung 3.10:	Elementaranalyse des unbehandelten und kalzinierten Hydrotalkits sowie des Feststoffrückstands nach Isomerisierung, Reaktionsparameter: $c_{Gluc} = 5$ g/l, $pH \approx 7$, Luftatmosphäre, $T = 100$ °C, $t = 40$ min, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,5$	76
Abbildung 3.11:	IR-Spektren (links) und XRD-Diffraktogramme (rechts) von Hydrotalkit, Reaktionsparameter: $c_{Gluc} = 5$ g/l, $pH \approx 7$, Luftatmosphäre, $T = 100$ °C, $t = 40$ min, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,2$	77
Abbildung 3.12:	Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten mit Hydrotalkit unter Variation des pH-Werts durch Schwefelsäurezugabe, konstante Parameter: $c_{Gluc} = 5$ g/l, Luftatmosphäre, $T = 100$ °C, $t = 40$ min.....	78
Abbildung 3.13:	Wiederverwendung des Katalysators Hydrotalkit: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten (links) und in Lösung gegangene Metallionen (rechts), konstante Parameter: $c_{Gluc} = 5$ g/l, Luftatmosphäre, $pH = 2$, $T = 100$ °C, $t = 40$ min, $c_{Kat, 1. Run} = 2,5$ g/l.....	78
Abbildung 3.14:	REM-Aufnahmen des Katalysators Hydrotalkit sowie des Feststoffrückstands nach Isomerisierung in 50000-facher Vergrößerung, Reaktionsbedingungen: $T = 100$ °C, $t = 40$ min, $pH = 2$, Luftatmosphäre, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,2$	79
Abbildung 3.15:	Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten des Hydrolysats unter Variation des Massenverhältnisses von Hydrotalkit-Katalysator zu Glucose, Parameter Aufschluss: Buchenholz, $T = 180$ °C, 0,05 mol/l Schwefelsäure, Sammelprobe von $t = 0 - 65$ min, Parameter Isomerisierung: $c_{Gluc} = 2,5$ g/l, Luftatmosphäre, $T = 100$ °C, $t = 60$ min, $pH = 1,3$	79
Abbildung 3.16:	Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten von Hydrolysat unter Variation von Neutralisationsmittel, Gasatmosphäre und Massenverhältnis von Hydrotalkit-Katalysator zu Glucose, Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, $T = 200$ °C, 0,05 mol/l Schwefelsäure, Sammelprobe von $t = 0 - 65$ min, Isomerisierungsbedingungen: $c_{Gluc} = 2,1$ g/l, $pH \approx 7$, $T = 100$ °C, $t = 40$ min, Parameter (falls nicht anders angegeben): Neutralisation mit NaOH, Stickstoffatmosphäre, $m_{Kat}/m_{Gluc} = 0,21$	80
Abbildung 4.1:	Ausgewählte Folgeprodukte von HMF und deren Anwendung.....	86
Abbildung 4.2:	Mechanistisches Szenario der HMF-Bildung aus Fructose über die cyclische Furanose-Form [189, 207].....	88
Abbildung 4.3:	Mechanistisches Szenario der säurekatalysierten Bildung von Lävulinsäure und Ameisensäure aus HMF [210].....	89

Abbildung 4.4:	Reaktionen von Glucose und Fructose unter hydrothermalen Bedingungen mit oder ohne Zugabe eines sauren Katalysators [95, 221].....	91
Abbildung 4.5:	Verfahrensfließbild der Laboranlage zur Synthese von HMF	93
Abbildung 4.6:	Strömungsrohr-Reaktor der Laboranlage zur Synthese von HMF (links), in Messing-Heizblock eingesetzte Reaktoren (rechts).....	94
Abbildung 4.7:	Temperatur in Abhängigkeit der Reaktorlänge des Strömungsrohrs bei unterschiedlichen hydrodynamischen Verweilzeiten τ und Reaktorausstrittstemperaturen T	94
Abbildung 4.8:	Verweilzeit-Summenfunktion $H(t)$ der Flüssigkeit in der Laboranlage zur HMF-Synthese bei unterschiedlichen hydrodynamischen Verweilzeiten τ im Reaktor, $V = 170$ ml.....	95
Abbildung 4.9:	Reaktionsschema zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten k_n bei der säurekatalysierten Umsetzung von Saccharose, NP: nicht charakterisierte Nebenprodukte	96
Abbildung 4.10:	Massenbezogene HMF-Ausbeuten aus Saccharose bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , Edukt besteht aus 2 Ma.-% Saccharose in 0,005 mol/l Schwefelsäure	98
Abbildung 4.11:	Kohlenstoffanteil der Einzelkomponenten in der Produktflüssigkeit bezogen auf den Kohlenstoff des Edukts Saccharose bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , Edukt besteht aus 2 Ma.-% Saccharose in 0,005 mol/l Schwefelsäure	98
Abbildung 4.12:	Kohlenstoffanteil der Einzelkomponenten in der Produktflüssigkeit bezogen auf den Kohlenstoff der Edukte bei 220 °C und 10 min, Edukte bestehen aus 0,005 mol/l Schwefelsäure mit entweder 1,05 Ma.-% Glucose, 1,05 Ma.-% Fructose oder 2 Ma.-% Saccharose, die Säule "50 % Glucose 50 % Fructose (theoretisch)" zeigt eine rechnerische 1:1 Mischung aus Glucose und Fructose.....	99
Abbildung 4.13:	Stoffmengenverhältnisse y bei der Saccharoseumsetzung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , gemessene Stoffmengenverhältnisse sind als Datenpunkte und die durch das Modell berechneten als Linie dargestellt, \sum NP ist die Summe der Nebenprodukte NP1, NP2 und NP3, Edukt besteht aus 2 Ma.-% Saccharose in 0,005 mol/l Schwefelsäure	101
Abbildung 4.14:	Stoffmengenverhältnisse y bei der Umsetzung von Glucose oder Fructose bei 220 °C in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , gemessene Stoffmengenverhältnisse sind als Datenpunkte und die durch das Modell berechneten als Linie dargestellt, \sum NP ist die Summe der Nebenprodukte NP1, NP2 und NP3, Edukt besteht aus 0,005 mol/l Schwefelsäure mit entweder 1,05 Ma.-% Glucose oder 1,05 Ma.-% Fructose.....	101
Abbildung 4.15:	Durch das Modell berechnete Stoffmengenverhältnisse $y_{i, calc}$ dargestellt über den gemessenen Stoffmengenverhältnissen $y_{i, mess}$ der säurekatalysierten Umsetzung von Saccharose, Glucose und Fructose, Winkelhalbierende durch den Koordinatenursprung hat einen Anstieg von 1, gestrichelte Geraden haben ebenfalls einen Anstieg von 1 sind aber um die Standardabweichung δ verschoben.....	103
Abbildung 4.16:	Vermutung zum mechanistischen Szenario der säurekatalysierten Umsetzung von Hexosen zu Furfural.....	105
Abbildung 4.17:	Arrheniusgraphen der bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_n für die Umsetzung von Saccharose (rot) im Vergleich zu Referenzwerten (schwarz), Referenzwerte werden anhand von Literaturdaten berechnet, Fachri et al. [222], Girisuta et al. A [224], Girisuta et al. B [223], Bower et al. [227]	109
Abbildung 5.1:	Verfahrensfließbild der batch-Betriebsart zum säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz, B: Behälter, F: Förderband, P: Kreiselpumpe, R: Reaktor, WÜ: Wärmeübertrager	111
Abbildung 5.2:	Verfahrensfließbild der semi-batch-Betriebsart zum säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz, B: Behälter, F: Förderband, P: Kreiselpumpe, R: Reaktor, WÜ: Wärmeübertrager	111
Abbildung 5.3:	Verfahrensfließbild der kontinuierlichen Betriebsart zum säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz, B: Behälter, F: Förderband, P: Kreiselpumpe, R: Reaktor, WÜ: Wärmeübertrager, S: Schleuse	112
Abbildung 5.4:	Zeichnungen der Reaktoren zum säurekatalysierten Aufschluss von Buchenholz, batch (links), semi-batch (mitte), kontinuierlich (rechts), Maßangaben in mm	113
Abbildung 5.5:	Zucker-Herstellungskosten einer industriellen Aufschlussanlage für unterschiedliche Betriebsarten, durchschnittlicher Marktpreis Saccharose im Jahr 2017 von 0,33 €/kg als Referenz [262].....	119
Abbildung 5.6:	Zucker-Herstellungskosten in Abhängigkeit der Lignin-Erlöse, durchschnittlicher Marktpreis Saccharose im Jahr 2017 von 0,33 €/kg als Referenz [262]	120
Abbildung 5.7:	Verfahrensfließbild des Kreisprozesses zur HMF-Produktion aus Zuckern, P: Kreiselpumpe, R: Reaktor, WÜ: Wärmeübertrager, T: Trenneinheit	121
Abbildung 5.8:	Stoffmengenströme bei der Umsetzung von Zuckern im Reaktor R-401 bei 180 °C in Abhängigkeit der hydrodynamischen Verweilzeit τ , Berechnung anhand der Kinetik aus Tabelle 15, \sum NP ist die Summe der Nebenprodukte NP1, NP2 und NP3, Zusammensetzung des eintretenden Stroms ergibt sich aus dem Kreisprozess (vgl. Abbildung 5.7).....	122

Abbildung 6.1:	¹ H-Spektren der Produktflüssigkeit aus der Hydrolyse von Buchenholz bei 15 ml/min mit 0,05 mol/l H ₂ SO ₄ mit Zuordnung der funktionellen Gruppen [316, 317], oben: Probenvorbereitung via Extraktion in Chloroform (7,2 ppm), unten: Probenvorbereitung via Eindampfen und Lösen in D ₂ O (4,7 ppm).....	157
Abbildung 6.2:	Vollständige IR-Spektren von unbehandeltem Buchenholz und den Feststoffrückständen nach Hydrolyse bei 15 ml/min mit 0,05 mol/l H ₂ SO ₄ oder H ₂ O	158
Abbildung 6.3:	IR-Spektrum des Feststoffniederschlags aus einem Hydrolysat nach Ba(OH) ₂ -Neutralisation auf pH = 7, Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, T = 200 °C, 0,05 mol/l H ₂ SO ₄ , *: Übereinstimmung der Bande mit BaSO ₄ aus dem NIST Chemistry WebBook.....	158
Abbildung 6.4:	Labora Aufbau zur Isomerisierung von Glucose zu Fructose bei Atmosphärendruck	159
Abbildung 6.5:	Messwerte für Glucose und Fructose via HPLC sowie Photometrie mit linearen Regressionsgeraden durch den Koordinatenursprung, Isomerisierung von Glucose mit Hydrotalkit, Reaktionsbedingungen: c _{Gluc} = 5 g/l, pH ≈ 7, Luftatmosphäre, T = 70 - 100 °C, t = 0 - 100 min, m _{Kat} /m _{Gluc} = 0,1 - 0,5	159
Abbildung 6.6:	Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten bei der Isomerisierung von Hydrolysat mit Natriumaluminat unter Variation von Edukt, Gasatmosphäre, Neutralisation und Aufschluss-Hydrolysetemperatur, Parameter (falls nicht anders angegeben): Hydrolysat aus Fichtenholzaufschluss mit 0,05 mol/l H ₂ SO ₄ , Neutralisation mit NaOH auf pH = 7, Luftatmosphäre bei Isomerisierung, T = 100 °C, t = 40 min, m _{Kat} /m _{Gluc} ≈ 0,5; Vergleich zu Marianou et al. [160].....	160
Abbildung 6.7:	¹ H-NMR-Spektrum (oben) und ¹³ C-NMR-Spektrum (unten) der Produktflüssigkeit nach der Isomerisierung von Glucose mit Hydrotalkit, Probenvorbereitung via Eindampfen und Lösen in D ₂ O, Reaktionsparameter: c _{Gluc} = 5 g/l, pH ≈ 7; Luftatmosphäre, T = 100 °C, t = 40 min, m _{Kat} /m _{Gluc} = 0,5	161

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Einfluss verschiedener Gruppen an Aufschlussverfahren auf die Zusammensetzung und Struktur von Lignocellulosen [4], ++ großer Einfluss, + geringer Einfluss.....	16
Tabelle 2:	Vergleich der Cellulose- und Hemicellulosen-Zusammensetzung von Buchen- und Fichtenholz [123, 124], Bestimmung via quantitativer Säurehydrolyse (Cellulose) bzw. säurekatalysierter Methanolyse (Hemicellulosen), anschließender Silylierung der Zucker und GC-Analyse	29
Tabelle 3:	Analysedaten der Buchenholz- und Fichtenholz-Hackschnitzel, gemittelte Werte aus Dreifachbestimmung, Bezugssystem Trockenmasse (mit Ausnahme Wasseranteil), n.b.: nicht bestimmt, n.g.: nicht gefunden.....	30
Tabelle 4:	Versuchsübersicht zum Aufschluss von Lignocellulosen-Hackschnitzeln	33
Tabelle 5:	Versuchsübersicht zur Vorbehandlung von Buchen-Hackschnitzeln mittels Steam-Explosion	35
Tabelle 6:	IR-Absorptionsbanden des Buchenholzes sowie der Feststoffrückstände nach Aufschluss (hydrothermal oder mit Schwefelsäure) mit unterschiedlichen Bandenintensitäten (s: stark, m: mittel, w: schwach, -: nicht sichtbar, ?: nicht auswertbar).....	48
Tabelle 7:	Feststoffausbeuten bei der Steam-Explosion von Buchenholz sowie Fraktionierung des rückgewonnenen Feststoffs (Soxhlet-Extraktion mit Wasser), Freisetzung der wasserunlöslichen, polymeren Glucose und Xylose erfolgt via Seaman-Aufschluss [80], n.b.: nicht bestimmt	50
Tabelle 8:	Übersicht von Katalysatoren für die Isomerisierung von Glucose zu Fructose.....	64
Tabelle 9:	Vergleich der DC von Hydrolysat mit Zuckerstandards auf einer NH ₂ -modifizierten Kieselgelplatte mit Ethylacetat, Pyridin, Wasser und Essigsäure (60:30:10:5), Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, T = 200 °C, 0,05 mol/l H ₂ SO ₄	71
Tabelle 10:	Vergleich der DC von Hydrolysat mit Zuckerstandards auf einer Standard-Kieselgelplatte mit Ethylacetat, Pyridin, Wasser und Essigsäure (60:30:10:5), Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, T = 200 °C, 0,05 mol/l H ₂ SO ₄	71
Tabelle 11:	Vergleich der DC von Hydrolysat mit einem Zuckermischstandard auf einer Standard-Kieselgelplatte mit Aceton und Wasser (95:5), Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, T = 200 °C, 0,05 mol/l H ₂ SO ₄	72
Tabelle 12:	Zusammenfassung der Isomerisierungsergebnisse	81
Tabelle 13:	Katalysatoren für die Umsetzung von Hexosen zu HMF [203, 205]	87

Tabelle 14:	Mutarotations-Gleichgewicht von Glucose und Fructose in Wasser [210].....	89
Tabelle 15:	Aktivierungsenergien EA_n , Arrhenius-Faktoren A_n und Geschwindigkeitskonstanten k_n der Reaktionen erster Ordnung im Reaktionsmodell (vgl. Abbildung 4.9)	102
Tabelle 16:	Reaktorparameter der verschiedenen Betriebsarten für den Aufschluss von Buchenholz	113
Tabelle 17:	Dimensionierung der weiteren Hauptapparate für die verschiedenen Betriebsarten für den Aufschluss von Buchenholz	114
Tabelle 18:	Investitionskosten einer industriellen Aufschlussanlage für unterschiedliche Betriebsarten nach der Chilton-Methode [252].....	116
Tabelle 19:	Kosten einer industriellen Aufschlussanlage für unterschiedliche Betriebsarten, jährliche Gesamtkosten sowie spezifische Kosten pro kg Hexosen für 6000 h/a Vollastbetrieb, ohne Berücksichtigung von Erlösen für Nebenprodukte, Material- und Energieströme sind in Tabelle 34 im Anhang gelistet.....	117
Tabelle 20:	Ein- und austretende Massenströme in den HMF-Prozess, ohne die Lösungsmittel Wasser und Chloroform, niedermol. NP ist die Summe aus Lävulinsäure, Ameisensäure, Furfural und Xylose	123
Tabelle 21:	Dimensionierung der Hauptapparate für den HMF-Prozess	124
Tabelle 22:	Hauptapparatekosten des HMF-Prozesses im Jahr 2017	126
Tabelle 23:	Investitionskosten des HMF-Prozesses nach der Chilton-Methode [252]	127
Tabelle 24:	Kosten des HMF-Prozesses, jährliche Gesamtkosten sowie spezifische Kosten pro kg HMF für 7500 h/a Vollastbetrieb, ohne Berücksichtigung von Erlösen für Nebenprodukte, Material- und Energieströme sind in Tabelle 35 im Anhang gelistet.....	127
Tabelle 25:	Vergleich des hier projektierten HMF-Prozesses mit anderen Machbarkeitsstudien	131
Tabelle 26:	Maximal erreichte Ausbeuten von Zuckern und Furfuralen nach der Steam-Explosion oder der Steam-Hydrolysis.....	152
Tabelle 27:	Maximal erreichte Ausbeuten von Zuckern und Furfuralen nach dem Aufschluss mit heißem Hochdruckwasser	153
Tabelle 28:	Maximal erreichte Ausbeuten von Zuckern und Furfuralen nach dem Aufschluss mit verdünnten Säuren....	154
Tabelle 29:	Medientemperaturen der projektierten Wärmeübertrager zum Aufschluss von Holz aus Kapitel 5.1.2.....	162
Tabelle 30:	Hauptapparatekosten des batch-Prozesses zum Aufschluss von Holz im Jahr 2017.....	162
Tabelle 31:	Hauptapparatekosten des semi-batch-Prozesses zum Aufschluss von Holz im Jahr 2017.....	163
Tabelle 32:	Hauptapparatekosten des kontinuierlichen Prozesses zum Aufschluss von Holz im Jahr 2017.....	163
Tabelle 33:	Personalkosten für einen Prozess zum Aufschluss von Holz oder die HMF-Herstellung im Jahr 2017 [254]	164
Tabelle 34:	Material- und Energieströme einer industriellen Holz-Aufschlussanlage für unterschiedliche Betriebsarten bei 6000 h/a Vollastbetrieb	164
Tabelle 35:	Material- und Energieströme des HMF-Prozesses bei 7500 h/a Vollastbetrieb.....	164

Abkürzungsverzeichnis

A	Anion	P	Pumpe
A	Arrhenius-Faktor	p	Überschreitungswahrscheinlichkeit
ADF	Acid detergent fibre	pH	pH-Wert
ADL	Acid detergent lignin	pK_S	Säurekonstante
B	Behälter	R	allgemeine Gaskonstante
C	Kohlenstoffmasse	R	Reaktor
c	Konzentration	R_0	Severity-Faktor
calc	berechnet	Ref	Referenz
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index	REM	Rasterelektronenmikroskopie
DC	Dünnschichtchromatographie	R_f	Retentionsfaktor
DTG	differenzierte Thermogravimetrie	RI	Brechungsindex
EA	Aktivierungsenergie	S	Schleuse
EDX	energie dispersive Röntgenspektroskopie	S	Severity-Parameter
F	Förderband	s	stark
FID	Flammenionisationsdetektor	T	Tank bzw. Trenneinheit
FT	Fourier-Transformation	T	Temperatur
GC	Gaschromatographie	t	Zeit
GG	Gleichgewicht	TGA	thermogravimetrischen Analyse
Gluc	Glucose	TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
$H(t)$	Verweilzeit-Summenfunktion	t_R	Rüstzeit
HMF	Hydroxymethylfurfural	\bar{t}	mittlere statistische Verweilzeit
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	UV	Ultraviolettstrahlung
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	V	Volumen
IKFT	Institut für Katalysatorforschung und -technologie	\dot{V}	Volumenstrom
Invest	Investitionskosten	w	schwach
IR	Infrarotstrahlung	WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ISBL	Inside Battery Limits	WÜ	Wärmeübertrager
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards	x	Molanteil
k	Geschwindigkeitskonstante	XRD	Röntgenbeugung
K	Gleichgewichtskonstante	Y	Ausbeute
Kat	Katalysator	y	Stoffmengenverhältnis
KIT	Karlsruher Institut für Technologie	δ	Standardabweichung
LA	Lewis-Säure	τ	hydrodynamische Verweilzeit
m	Masse		
m	mittel		
max	maximal		
mess	gemessen		
MIBK	Methylisobutylketon		
n	Stoffmenge		
NDF	Neutral detergent fibre		
NMR	Kernspinresonanz		
NP	Nebenprodukte		
OSBL	Outside Battery Limits		

Anhang

Tabelle 26: Maximal erreichte Ausbeuten von Zuckern und Furfuralen nach der Steam-Explosion oder der Steam-Hydrolysis

Biomasse	Aufschlussverfahren	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Ausbeuten ¹	Ref
Rapsstroh	Steam-Explosion	200	5	4 Ma.-% Xylose und Xylose-oligomere ²	[288]
Triticalestroh	Steam-Explosion	200	5	42 Ma.-% Xyloseoligomere	[289]
Pappelholz-Hackschnitzel	Steam-Explosion	236	3	14 Ma.-% Xylose, 2 Ma.-% Glucose	[26]
Eukalyptus-Holz	Steam-Explosion	183	10	9 Ma.-% Xyloseoligomere, 1 Ma.-% Xylose	[35]
Zuckerrohr-Bagasse	Steam-Explosion	204	13,5	6 Ma.-% Furfural	[54]
leere Fruchtstände von Ölpalmen	Steam-Explosion	180	5	2 Ma.-% Xylose und Xyloseoligomere ²	[290]
leere Fruchtstände von Ölpalmen	katalysierte Steam-Explosion ³	180	5	9 Ma.-% Xylose und Xyloseoligomere ²	[290]
Eichenholz-Hackschnitzel	katalysierte Steam-Explosion ³	286	1,5	50-80 Ma.-% HMF ^{2,4}	[62]
Maisstroh	katalysierte Steam-Explosion ³	190	1,5	80 Ma.-% Xylose, 4 Ma.-% Furfural, 9 Ma.-% Glucose	[61]
Maisstroh	katalysierte Steam-Explosion ³	200	5	32 Ma.-% Xylose	[33]
Maisspindel	katalysierte Steam-Explosion ³	200	5	88 Ma.-% Xylose	[291]
Eukalyptus-Holz	katalysierte Steam-Explosion ³	210	2	69 Ma.-% Xylose, 17 Ma.-% Glucose	[292]
Eukalyptus-Holz	katalysierte Steam-Explosion ³	210	5	45 Ma.-% Xylose, 28 Ma.-% Glucose	[292]
Pappelholz-Hackschnitzel	katalysierte Steam-Explosion ³	217	2	70 Ma.-% Xylose, 10 Ma.-% Glucose	[26]
Weidenholz	katalysierte Steam-Explosion ³	190	10	80 Ma.-% Xylose	[293]
Eukalyptus-Holz	Steam-Hydrolysis	183	10	9 Ma.-% Xyloseoligomere, 1 Ma.-% Xylose	[35]
Bagasse	Steam-Hydrolysis	230	6	66 Ma.-% Furfural	[21]
Buchenholz	Steam-Hydrolysis	187	8	10 Ma.-% Xylose ²	[294]
gemischte Laubhölzer	Steam-Hydrolysis	240	1	über 60 Ma.-% des eingesetzten Xylans in Produktflüssigkeit	[31]

¹ Wenn nicht anders angegeben, sind die Ausbeuten auf die maximal mögliche Masse des Zielprodukts bezogen.

² bezogen auf eingesetzte Biomasse

³ mit vorheriger Schwefelsäure-Imprägnierung

⁴ HMF soll in Produktflüssigkeit mit einer Konzentration von 8 Ma.-% vorliegen.

Tabelle 27: Maximal erreichte Ausbeuten von Zuckern und Furfuralen nach dem Aufschluss mit heißem Hochdruckwasser

Biomasse	Betriebsart	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Ausbeuten ⁵	Ref
Ahornholz-Hackschnitzel	batch	160	180	73 Ma.-% Xylose und Xyloseoligomere	[295]
Ahornholz	batch	200	26	26 Ma.-% Xylose, 18 Ma.-% Xyloseoligomere	[98]
Kiefernholz	batch	150	60	21 Ma.-% Pentosen	[94]
Kiefernholz	batch	200	60	12 Ma.-% HMF	[94]
Espenholz	batch	170	125	26 Ma.-% Xylose	[45]
Espenholz	batch	148	480	36 Ma.-% Xylose	[70]
Espenholz	batch	186	120	39 Ma.-% Furfural	[70]
Olivenerholz	batch	190	60	2 Ma.-% HMF ⁶	[296]
Olivenerholz	batch	170	60	63 Ma.-% Xylose und Xyloseoligomere	[296]
Bagasse	kontinuierlich im Gegenstrom	180 ⁷	120	60 Ma.-% Furfural	[21]
Maisstroh	batch	190	15	40 Ma.-% Xyloseoligomere	[74]
Ölpalmen-Wedel	batch	190	10	8 Ma.-% Xyloseoligomere ⁶ , 1 Ma.-% Xylose ⁶ , 2 Ma.-% Glucoseoligomere ⁶ , 3 Ma.-% Glucose ⁶	[297]
Rapsstroh	batch	210	10	10 Ma.-% Glucose ⁶ , 6 Ma.-% Xylose ⁶	[72]
	batch	zusätzlich 270	zusätzlich 10	16 Ma.-% Glucose ⁸ , 2 Ma.-% HMF ⁸	
Zuckerrohr-Bagasse	batch	250	5	3 Ma.-% HMF, 4 Ma.-% Furfural	[298]
Zuckerrohr-Bagasse	batch	200	10	80 Ma.-% Xylose und Xyloseoligomere	[73]
Maissspindel	batch	190	60	7 Ma.-% Xylose ⁶	[299]
Bambus	batch	220	30	16 Ma.-% Glucose ⁶	[300]
Bambus	batch	180	25	21 Ma.-% Xylose ⁶	[300]

⁵ Wenn nicht anders angegeben, sind die Ausbeuten auf die maximal mögliche Masse des Zielprodukts bezogen.

⁶ bezogen auf eingesetzte Biomasse

⁷ Aufheizung durch Einspritzung von überhitztem Dampf

⁸ bezogen auf eingesetzten Feststoffrückstand

Tabelle 28: Maximal erreichte Ausbeuten von Zuckern und Furfuralen nach dem Aufschluss mit verdünnten Säuren

Biomasse	Betriebsart	Aufschlussverfahren	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Ausbeuten ⁹	Ref
Espenholz	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	175	70 ¹⁰	93 Ma.-% Xylose	[301] [242]
Tannenholz	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	175	70 ¹⁰	71 Ma.-% Xylose	[301] [242]
Lindenholz	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	175	70 ¹⁰	78 Ma.-% Xylose	[301] [242]
Ahornholz	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	175	70 ¹⁰	77 Ma.-% Xylose	[301] [242]
Rutenhirse	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	175	70 ¹⁰	87 Ma.-% Xylose	[301] [242]
Reishülse	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	190	10	68 Ma.-% Xylose	[302]
Reishülse	batch	1,0 Ma.-% Schwefelsäure	160	15	4 Ma.-% Glucose ¹¹ , 68 Ma.-% Xylose ¹¹	[303]
Weizenstroh	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	140	15	12 Ma.-% Xylose ¹¹	[304]
Weizenstroh	batch	1,0 Ma.-% Schwefelsäure	140	30	44 Ma.-% Xylose	[305]
Zuckerrohr-Bagasse	batch	0,24 Ma.-% Schwefelsäure	170	10	86 Ma.-% Xylose, 6 Ma.-% Glucose	[306]
Pappelholz	batch	1,0 Ma.-% Schwefelsäure	140	100	56 Ma.-% Xylose	[307]
Ahornholz	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	160	27	79 Ma.-% Xylose	[98]
Ahornholz	batch	0,5 Ma.-% Salzsäure	160	8	71 Ma.-% Xylose	[98]
Ahornholz	batch	2,0 Ma.-% Oxalsäure	160	12	54 Ma.-% Xylose	[98]
Kiefernholz	kontinuierlich im Gleichstrom	1,1 Ma.-% Schwefelsäure	220	0,1	24 Ma.-% Glucose	[107]
Harthölzer	kontinuierlich im Gleichstrom	1,2 Ma.-% Schwefelsäure	230	0,1	19 Ma.-% Glucose	[107]
Espenholz	batch	0,4 Ma.-% Schwefelsäure	170	12	71 Ma.-% Xylose, 12 Ma.-% Xyloseoligomere	[45]
Kiefernholz	batch	0,26 Ma.-% Trifluoressigsäure	150	60	70 Ma.-% Pentosen, 23 Ma.-% Hexosen	[94]
Kiefernholz	batch	0,45 Ma.-% Phosphorsäure	150	60	61 Ma.-% Pentosen, 19 Ma.-% Hexosen	[94]
Kiefernholz	batch	0,14 Ma.-% Salpetersäure	150	60	51 Ma.-% Pentosen, 16 Ma.-% Hexosen	[94]
Kiefernholz	batch	0,1 Ma.-% Schwefelsäure	150	60	62 Ma.-% Pentosen, 20 Ma.-% Hexosen	[94]
Kiefernholz	batch	0,08 Ma.-% Salzsäure	150	60	68 Ma.-% Pentosen, 20 Ma.-% Hexosen	[94]
Kiefernholz	batch	0,26 Ma.-% Trifluoressigsäure	200	60	57 Ma.-% Furfural, 18 Ma.-% HMF	[94]
Kiefernholz	batch	0,45 Ma.-% Phosphorsäure	200	60	0,4 Ma.-% Furfural, 7 Ma.-% HMF	[94]
Kiefernholz	batch	0,1 Ma.-% Schwefelsäure	200	60	34 Ma.-% Furfural, 4 Ma.-% HMF	[94]
Eukalyptus-holz	batch	2,0 Ma.-% Schwefelsäure	130	30	60 Ma.-% Xylose, 33 Ma.-% Xyloseoligomere	[243]
Shorea-Tropenholz	batch	4,0 Ma.-% Schwefelsäure	125	60	92 Ma.-% Xylose	[308]
Hölzer	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	175	30	17 Ma.-% Glucose ¹¹	[91]
Maisspindel	batch	0,5 Ma.-% Oxalsäure	140	40	94 Ma.-% Xylose, 1 Ma.-% Furfural	[309]

⁹ Wenn nicht anders angegeben, sind die Ausbeuten auf die maximal mögliche Masse des Zielprodukts bezogen.¹⁰ 70 min Aufheizzeit auf 175 °C¹¹ bezogen auf eingesetzte Biomasse

Maisspindel	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure	140	40	89 Ma.-% Xylose, 4 Ma.-% Furfural	[309]
Maisspindel	batch	1,9 Ma.-% Schwefelsäure	121	50	89 Ma.-% Xylose	[110]
leere Fruchtstände	batch	1,3 Ma.-% Schwefelsäure	150	90	63 Ma.-% Xylose, 17 Ma.-% Furfural	[310]
Haferspelzen	batch	6,0 Ma.-% Schwefelsäure	153	300	52 Ma.-% Furfural	[21]
Bagasse	kontinuierlich im Gleichstrom	Schwefelsäure		60	55 Ma.-% Furfural	[21]
Rutenhirse	batch	1,0 Ma.-% Schwefelsäure	220	1	43 Ma.-% Glucose	[311]
Zuckerrohr- Bagasse	batch	0,1 Ma.-% Schwefelsäure	140	20	83 Ma.-% Xylose	[312]
Maisstroh	batch	0,2 Ma.-% Milchsäure	195	15	55 Ma.-% Xylose und Xyloseoligomere	[105]
Maisstroh	batch	0,2 Ma.-% Essigsäure	195	15	55 Ma.-% Xylose und Xyloseoligomere	[105]
Maisstroh	batch	1,2 Ma.-% Schwefelsäure	160	8	86 Ma.-% Xylose	[313]
Reisstroh	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure ¹²	201	10	81 Ma.-% Xylose	[314]
Reisstroh	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure ¹²	226	10	26 Ma.-% Glucose	[314]
Reisstroh	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure ¹²	150	300	21 Ma.-% Glucose	[315]
Reisstroh	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure ¹²	180	180	6 Ma.-% HMF	[315]
Reisstroh	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure ¹²	150	30	100 Ma.-% Xylose	[315]
Reisstroh	batch	0,5 Ma.-% Schwefelsäure ¹²	150	300	50 Ma.-% Furfural	[315]

¹² mit vorherigem Einweichen in Schwefelsäure

Derivatisierung von Zuckern zu Aditolacetaten

Für die GC-Analyse werden die zu quantifizierenden Zucker in stabile, verdampfbare Derivate überführt.

Kurz vor Beginn der Zucker-Derivatisierung wird zunächst eine 20 mg/l NaBH_4 -Lösung in DMSO hergestellt. Dazu werden 200 mg NaBH_4 in 10 ml DMSO unter Rühren gelöst. Aus einer Zuckerstammlösung (jeweils 10 g/l Rhamnose, Arabinose, Xylose, Mannose, Galactose und Glucose) wird mit demineralisiertem Wasser eine 1:10 Verdünnung hergestellt, denn zur Überprüfung von Derivatisierung und GC-Messung wird parallel ein Zucker-Standard derivatisiert.

Zuerst wird der pH-Wert der Proben mit 25 %iger Ammoniaklösung auf $\text{pH} = 7 - 9$ eingestellt. (Wenn Natronlauge zur Neutralisation verwendet wird, weichen die Messwerte des internen Standards nach unten ab und streuen stärker.) Anschließend werden 200 μl der Produktflüssigkeiten aus dem Aufschluss sowie des verdünnten Zuckerstandards jeweils in 15 ml Schraubdeckelgläser mit Rührfischen pipettiert und es wird 2 ml der frisch hergestellten NaBH_4 -DMSO-Lösung zugegeben. Die Proben werden in einem Wasserbad mit Magnetrührer bei 40 °C für 1,5 h gerührt. Nach Abkühlen in einem kalten Wasserbad wird zu jeder Probe jeweils 100 μl Inositol als innerer Standard zugegeben. Es werden 200 μl Essigsäure zugegeben, damit das überschüssige NaBH_4 abreagiert. Anschließend werden 400 μl 1-Methylimidazol zugegeben. Nach jeder Zugabe wird jeweils leicht geschüttelt. Die Proben werden vorsichtig mit 4 ml Essigsäureanhydrid versetzt und für 10 min gerührt, hierbei erhitzt sich die Lösung stark.

Anschließend werden die abgekühlten Proben quantitativ mit 10 ml demineralisiertem Wasser in Scheidetrichter überführt. Nun wird dreimal mit je 4 ml Chloroform extrahiert. Dazu werden die Phasen im Scheidetrichter zunächst durch Schütteln durchmischt, danach absetzen lassen und zuletzt wird die obere wässrige Phase abpipettiert und verworfen. Dieser Vorgang wird dreimal durchgeführt. Abschließend wird die Chloroformphase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, durch einen 0,45 μm Spritzenvorsatzfilter gedrückt und in Vials gefüllt.

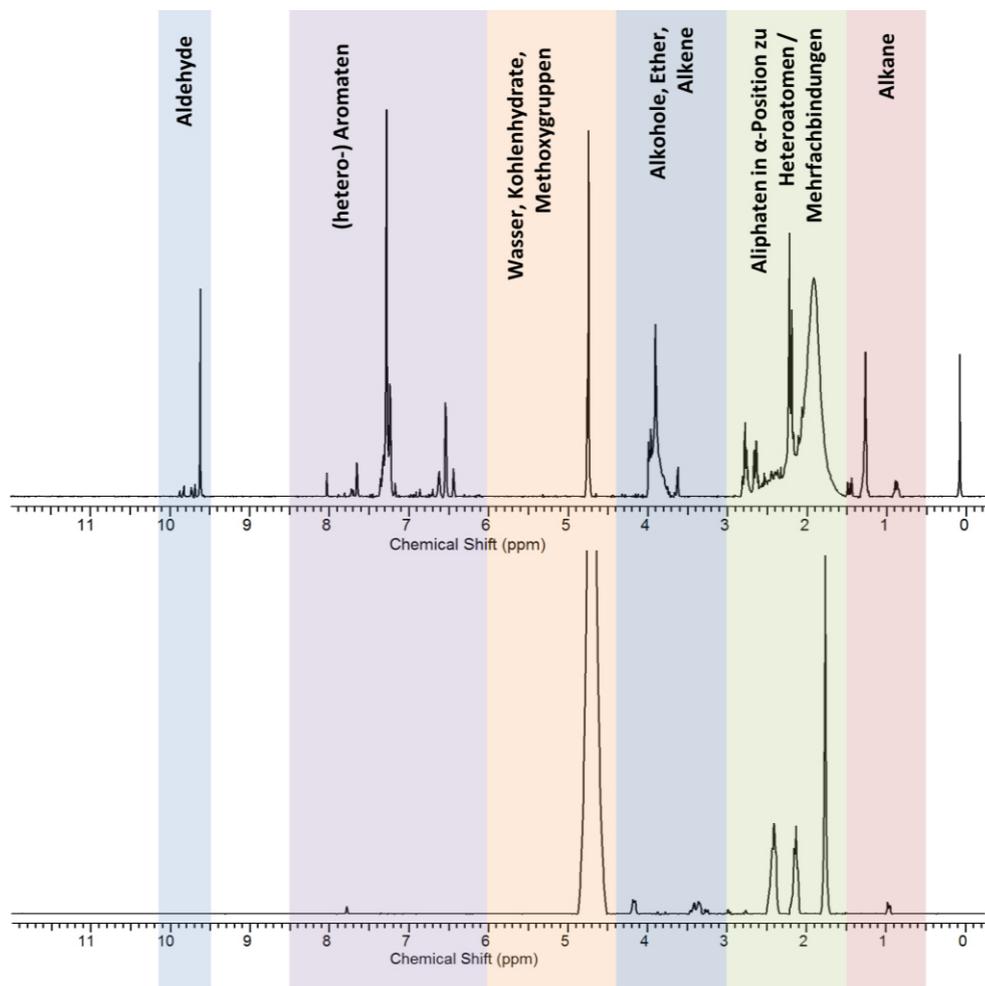


Abbildung 6.1: ^1H -Spektren der Produktflüssigkeit aus der Hydrolyse von Buchenholz bei 15 ml/min mit 0,05 mol/l H_2SO_4 mit Zuordnung der funktionellen Gruppen [316, 317], oben: Probenvorbereitung via Extraktion in Chloroform (7,2 ppm), unten: Probenvorbereitung via Eindampfen und Lösen in D_2O (4,7 ppm)

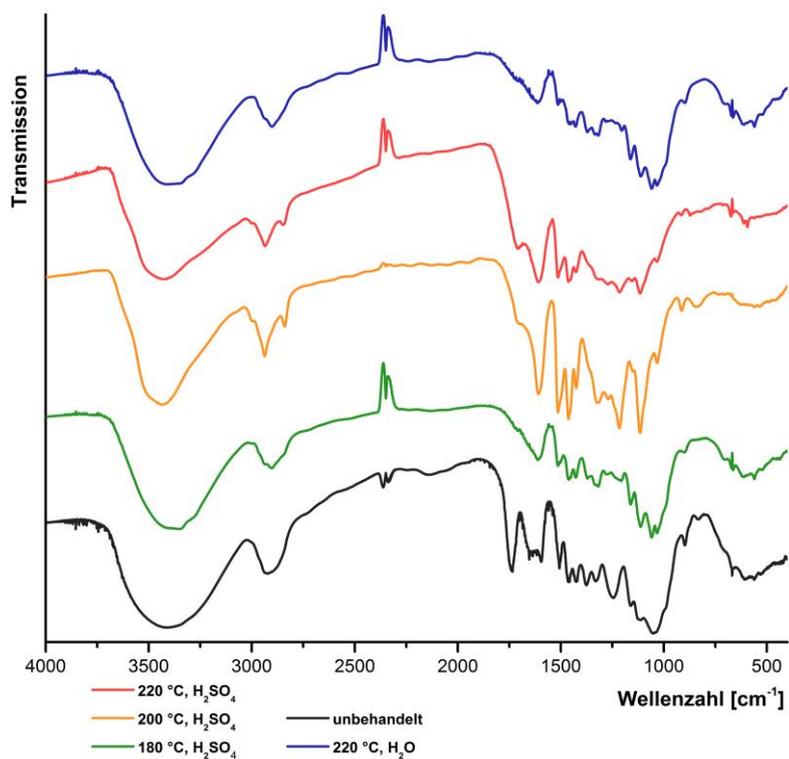


Abbildung 6.2: Vollständige IR-Spektren¹³ von unbehandeltem Buchenholz und den Feststoffrückständen nach Hydrolyse bei 15 ml/min mit 0,05 mol/l H_2SO_4 oder H_2O

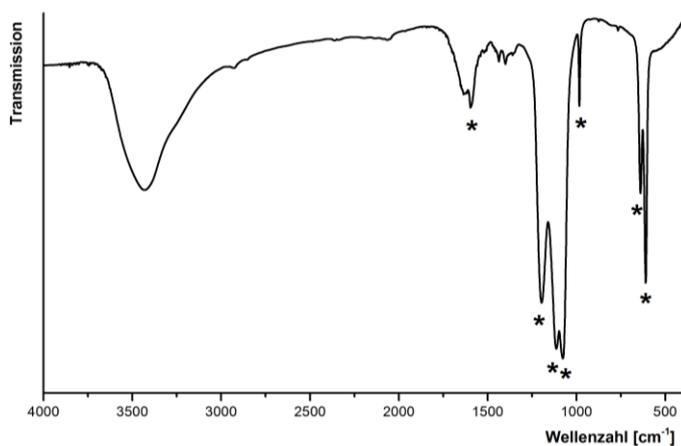


Abbildung 6.3: IR-Spektrum des Feststoffniederschlags aus einem Hydrolysat nach $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Neutralisation auf $\text{pH} = 7$,
 Aufschlussbedingungen: Fichtenholz, $T = 200\text{ °C}$, $0,05\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$, *: Übereinstimmung der Bande mit BaSO_4
 aus dem NIST Chemistry WebBook

¹³ In keinem der aufgenommenen Spektren von Buchenholz und Feststoffrückständen können C-H-Valenzschwingungen von ungesättigten Verbindungen (z.B. Aromaten) bei $> 3000\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden. Dies kann mit deren geringen Bandenintensität begründet werden. In allen Spektren treten zwei Banden bei ca. 2350 cm^{-1} auf, die CO_2 aus der Umgebungsluft zugeordnet werden können.

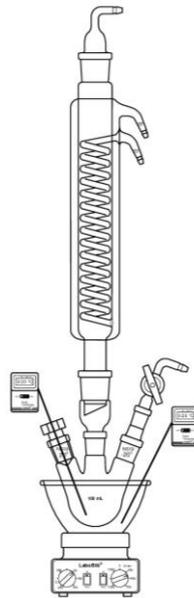


Abbildung 6.4: Laboraufbau zur Isomerisierung von Glucose zu Fructose bei Atmosphärendruck

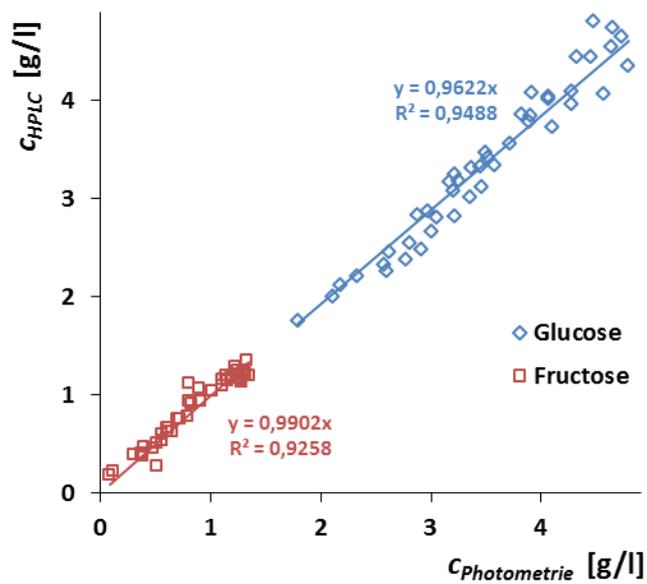


Abbildung 6.5: Messwerte für Glucose und Fructose via HPLC sowie Photometrie mit linearen Regressionsgeraden durch den Koordinatenursprung, Isomerisierung von Glucose mit Hydrotalkit, Reaktionsbedingungen: $c_{Gluc} = 5 \text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$, Luftatmosphäre, $T = 70 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 0 - 100 \text{ min}$, $m_{Katal}/m_{Gluc} = 0,1 - 0,5$

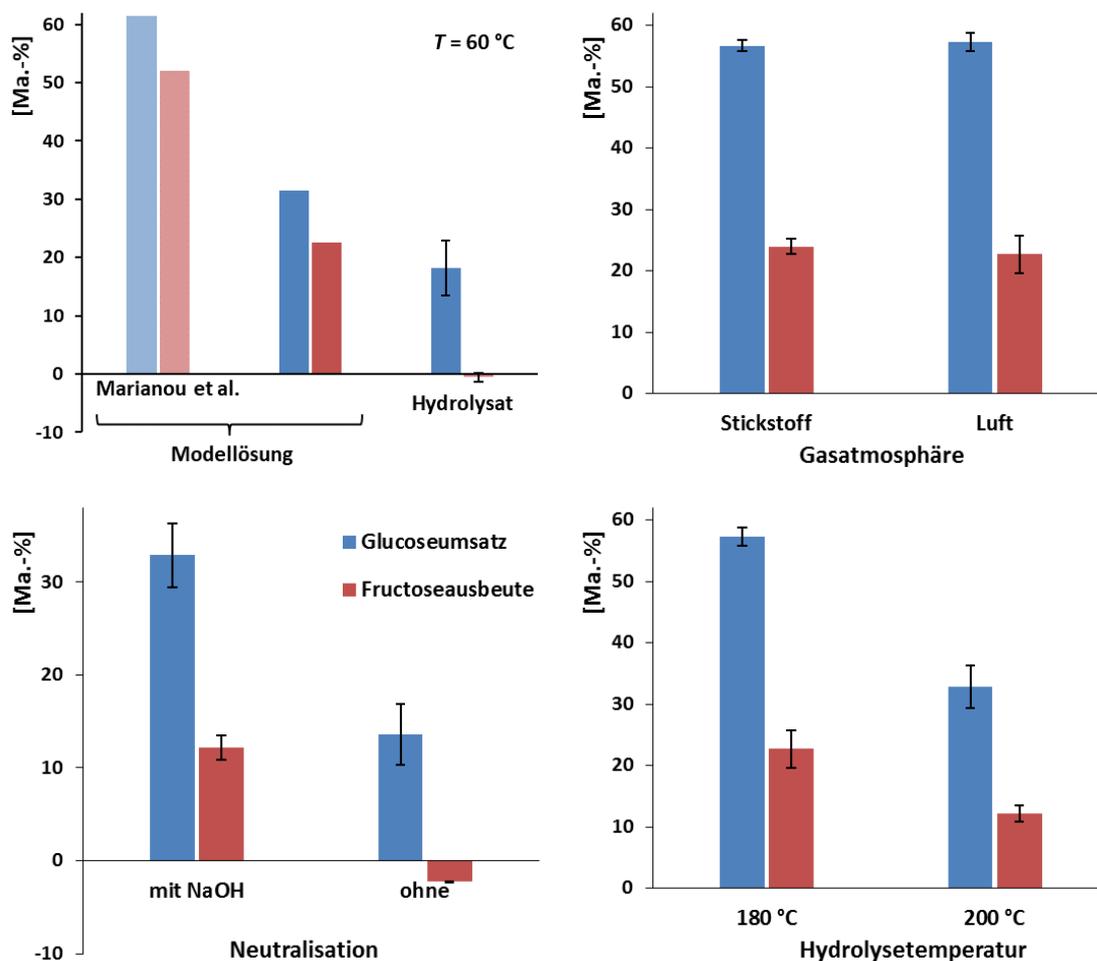


Abbildung 6.6: Glucoseumsätze sowie Fructoseausbeuten bei der Isomerisierung von Hydrolysat mit Natriumaluminat unter Variation von Edukt, Gasatmosphäre, Neutralisation und Aufschluss-Hydrolysetemperatur, Parameter (falls nicht anders angegeben): Hydrolysat aus Fichtenholzaufschluss mit 0,05 mol/l H_2SO_4 , Neutralisation mit NaOH auf pH = 7, Luftatmosphäre bei Isomerisierung, $T = 100\text{ °C}$, $t = 40\text{ min}$, $m_{\text{Kat}}/m_{\text{Gluc}} \approx 0,5$; Vergleich zu Marianou et al. [160]

Bei Einsatz des homogenen Katalysators Natriumaluminat werden mit einer Glucose-Modellösung geringere Glucoseumsätze und Fructoseausbeuten wie in der Literatur [160] erzielt (siehe Abbildung 6.6). Bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen setzten Marianou und Mitarbeitende [160] eine höhere Glucosekonzentration von 40 g/l ein.

Beim pH-neutralisierten Hydrolysat kann bei einer Temperatur von 60 °C keine Isomerisierung von Glucose zu Fructose festgestellt werden, wohingegen bei 100 °C Fructoseausbeuten über 20 Ma.-% erreicht werden (siehe Abbildung 6.6). Während kein Einfluss der Gasatmosphäre auf die Isomerisierung festgestellt wird, ist eine vorherige Neutralisation des pH-sauren Hydrolyсата zwingend erforderlich (siehe Abbildung 6.6). Auch in der Literatur [160] sank die Aktivität des Katalysators unter pH-sauren Bedingungen stark ab, da ein Teil des eingesetzten Natriumaluminats mit der Schwefelsäure neutralisiert wurde. Die Isomerisierung scheint auch von der Beschaffenheit des Hydrolyсата abzuhängen. Hydrolyсата, welche bei einer höheren Aufschlussstemperatur gewonnen werden, zeigen einen schlechteren Glucoseumsatz (siehe Abbildung 6.6). Bei einer höheren Aufschlussstemperatur werden vermehrt Aufschluss-Nebenprodukte gebildet (vgl. Abbildung 2.9), diese könnten die Aktivität des Natriumaluminats verringern.

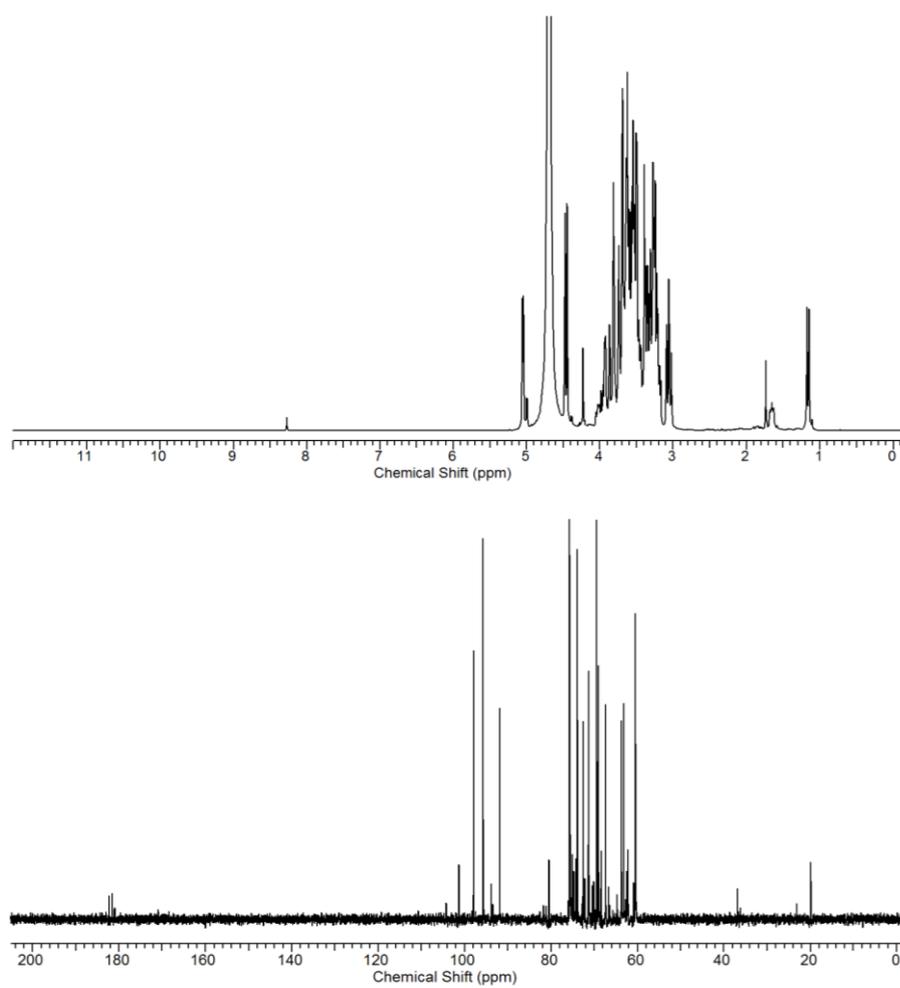


Abbildung 6.7: ^1H -NMR-Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) der Produktflüssigkeit nach der Isomerisierung von Glucose mit Hydrotalkit, Probenvorbereitung via Eindampfen und Lösen in D_2O , Reaktionsparameter: $c_{\text{Gluc}} = 5 \text{ g/l}$, $\text{pH} \approx 7$; Luftatmosphäre, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 40 \text{ min}$, $m_{\text{Kat}}/m_{\text{Gluc}} = 0,5$

Tabelle 29: Medientemperaturen der projektierten Wärmeübertrager zum Aufschluss von Holz aus Kapitel 5.1.2

	batch	semi-batch	kontinuierlich
Wärmeübertrager 1	WÜ-101	WÜ-201	WÜ-301
Eintrittstemperatur kaltes Medium [K]	283,2	283,2	283,2
Austrittstemperatur kaltes Medium [K]	423,2	453,2	453,2
Eintrittstemperatur warmes Medium [K]	443,2	473,2	473,2
Austrittstemperatur warmes Medium [K]	303,2	303,2	303,2
mittlere Temperaturdifferenz [K]	20,0	20,0	20,0
Wärmeübertrager 2	WÜ-102	WÜ-202	WÜ-302
Eintrittstemperatur kaltes Medium [K]	423,2	453,2	453,2
Austrittstemperatur kaltes Medium [K]	449,7	474,5	474,7
Eintrittstemperatur warmes Medium (Dampf) [K]	469,7	494,5	494,7
Austrittstemperatur warmes Medium (Kondensat) [K]	469,7	494,5	494,7
mittlere Temperaturdifferenz [K]	31,4	29,4	29,5

Tabelle 30: Hauptapparatekosten des batch-Prozesses zum Aufschluss von Holz im Jahr 2017

Apparat	charakteristische Größe	Methode Kostenschätzung	Materialfaktor [273]	Faktor nach CEPCI (Jahr)	Wechselkursfaktor [€/€]	Standortfaktor [274]	Kosten [k€]
Reaktor	Volumen	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	3 · 1.040
Wärmeübertrager 1	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	353
Wärmeübertrager 2	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	67
Kreiselpumpe	Volumenstrom	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	19
Behälter Biomasse	Volumen	[278]	1	1,35 (2002)	0,90	1,11	3 · 25
Behälter Säurelösung	Volumen	[278]	3,8	1,35 (2002)	0,90	1,11	405
Behälter Hydrolysat	Volumen	[278]	3,8	1,35 (2002)	0,90	1,11	405
Behälter Feststoffrückstand	Volumen	[278]	1	1,35 (2002)	0,90	1,11	3 · 25
Trennschieber oben		Herstellerangebot					3 · 154
Trennschieber unten		Herstellerangebot					3 · 148
Förderband	Länge	[318]	1	1,35 (2002)	0,90	1,11	3 · 57
							Σ 5.630

Tabelle 31: Hauptapparatekosten des semi-batch-Prozesses zum Aufschluss von Holz im Jahr 2017

Apparat	charakteristische Größe	Methode Kostenschätzung	Materialfaktor [273]	Faktor nach CEPCI (Jahr)	Wechselkursfaktor [€/€]	Standortfaktor [274]	Kosten [k€]
Reaktor	Volumen	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	2.060
Wärmeübertrager 1	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	7 · 358
Wärmeübertrager 2	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	213
Kreiselpumpe	Volumenstrom	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	2 · 30
Behälter Biomasse	Volumen	[278]	1	1,35 (2002)	0,90	1,11	55
Behälter Feststoffrückstand	Volumen	[278]	1	1,35 (2002)	0,90	1,11	55
Trennschieber oben	-	Herstellerangebot	-	-	-	-	154
Trennschieber unten	-	Herstellerangebot	-	-	-	-	148
Förderband	Länge	[318]	1	1,35 (2002)	0,90	1,11	75
							Σ 5.330

Tabelle 32: Hauptapparatekosten des kontinuierlichen Prozesses zum Aufschluss von Holz im Jahr 2017

Apparat	charakteristische Größe	Methode Kostenschätzung	Materialfaktor [273]	Faktor nach CEPCI (Jahr)	Wechselkursfaktor [€/€]	Standortfaktor [274]	Kosten [k€]
Reaktor	Volumen	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	1.740
Wärmeübertrager 1	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	6 · 361
Wärmeübertrager 2	Fläche	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	187
Kreiselpumpe	Volumenstrom	[275]	1,55	0,97 (2010)	0,90	1,11	2 · 28
Doppelkammerschleuse oben	Referenzpreis [248]	[319], n = 0,6	1	1,33 (2003)	0,90	1,11	1.660
Doppelkammerschleuse unten	Referenzpreis [248]	[319], n = 0,6	1	1,33 (2003)	0,90	1,11	1.660
Förderband	Länge	[318]	1	1,35 (2002)	0,90	1,11	75
							Σ 7.542

Tabelle 33: Personalkosten für einen Prozess zum Aufschluss von Holz oder die HMF-Herstellung im Jahr 2017 [254]

Personalart	Anzahl	Lohnkosten [k\$/a]	Faktor nach CEPCI (Jahr)	Wechselkursfaktor [€/€]	Standortfaktor [274]	Kosten [k€/a]
direkte Kosten Schicht-Mitarbeitende	15	50	0,97 (2010)	0,90	1,11	726
Overhead Schicht-Mitarbeitende						+50%
Overhead Management und Verwaltung						+25%
Summe Personalkosten						1.270

Tabelle 34: Material- und Energieströme einer industriellen Holz-Aufschlussanlage für unterschiedliche Betriebsarten bei 6000 h/a Volllastbetrieb

Stoffstrom		Stückkosten	batch		semi-batch		kontinuierlich	
			stündlich	jährlich	stündlich	jährlich	stündlich	jährlich
Material	Buchenholz	100 €/t [255]	11,0 t/h	66,0 kt/a	11,0 t/h	66,0 kt/a	11,0 t/h	66,0 kt/a
	Schwefelsäure	65 €/t [256]	0,48 t/h	2,9 kt/a	2,8 t/h	16,9 kt/a	2,4 t/h	14,6 kt/a
	Wasser	0,50 €/t [257]	94 t/h	563 kt/a	551 t/h	3290 kt/a	476 t/h	2840 kt/a
Energie	elektrischer Strom	0,17 €/kWh [258]	79 kW	475 MWh/a	519 kW	3110 MWh/a	453 kW	2720 MWh/a
	Mitteldruck-Dampf	10 €/t [259]	5,4 t/h	32,4 kt/a	25 t/h	152 kt/a	22 t/h	132 kt/a
	Schleusengas Stickstoff	0,06 €/m ³ [257]					220 m ³ /h	1320 km ³ /a

Tabelle 35: Material- und Energieströme des HMF-Prozesses bei 7500 h/a Volllastbetrieb

Stoffstrom		Stückkosten	stündlich	jährlich
Material	Saccharose	330 €/t [262]	1,7 t/h	12,8 kt/a
	Schwefelsäure	65 €/t [256]	0,042 t/h	0,31 kt/a
	Wasser	0,50 €/t [257]	85 t/h	639 kt/a
Energie	elektrischer Strom	0,17 €/kWh [258]	210 kW	1580 MWh/a
	Dampf für WÜ	10 €/t [259]	35,8 t/h	269 kt/a
	Dampf für Stripping	10 €/t [259]	5,7 t/h	43 kt/a
	Kühlwasser	0,10 €/t [279]	190 t/h	1430 kt/a

Publikationsliste

veröffentlichte Projektberichte

- Dahmen, Kruse, Steinbach: „Entwicklung eines Biomasse-Aufschlussverfahrens für eine hydrothermale Bioraffinerie“, Schlussbericht zum Vorhaben mit dem Förderkennzeichen 22027811, Laufzeit: 01.08.2013 bis 31.07.2016, 2018

wissenschaftliche Veröffentlichungen (peer-reviewed)

- Forchheim, Hornung, Kempe, Kruse, Steinbach: “Influence of RANEY nickel on the formation of intermediates in the degradation of lignin”, *International Journal of Chemical Engineering*, 2012
- Steinbach, Kruse, Sauer: “Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production - A review”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2017
- Steinbach, Kruse, Sauer, Vetter: “Sucrose is a promising feedstock for the synthesis of the platform chemical Hydroxymethylfurfural”, *Energies*, 2018
- Stöckle, Hülsemann, Steinbach, Cao, Oechsner, Kruse: „A biorefinery concept using forced chicory roots for the production of biogas, hydrochar, and platform chemicals”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2019
- Steinbach, Wüst, Zielonka, Krümpel, Munder, Pagel, Kruse: “Steam explosion conditions highly influence the biogas yield of rice straw”, *Molecules*, 2019
- Horlamus, Wang, Steinbach, Vahidinasab, Wittgens, Rosenau, Henkel, Hausmann: “Potential of biotechnological conversion of lignocellulose hydrolyzates by pseudomonas putida KT2440 as a model organism for a bio-based economy”, *GCB Bioenergy*, 2019
- Schade, Dannecker, Kalz, Steinbach, Meier, Grunwaldt: “Direct catalytic route to biomass-derived 2,5-furandicarboxylic acid and its use as monomer in a multicomponent polymerization”, *ACS Omega*, 2019
- Świątek, Gaag, Klier, Kruse, Sauer, Steinbach: “Acid hydrolysis of lignocellulosic biomass: sugars and furfurals formation”, *Catalysts*, 2020
- Steinbach, Klier, Kruse, Sauer, Wild, Zanker: “Isomerization of glucose to fructose in hydrolyzates from lignocellulosic biomass using hydrotalcite”, *Processes*, 2020
- Halim, Papachristou, Kubisch, Nazarova, Wüstner, Steinbach, Chen, Deng, Frey, Posten, Silve: “Hypotonic osmotic shock treatment to enhance lipid and protein recoveries from concentrated saltwater Nannochloropsis slurries”, *Fuel*, 2020

Vorträge von 2013 bis 2017

- Steinbach, Schwiderski, Kruse: „Gewinnung der Plattformchemikalie 5-Hydroxymethylfurfural aus nachwachsenden Rohstoffen“, *ProcessNet-Arbeitsausschuss Technische Reaktionen*, 13.01.2014, Frankfurt
- Steinbach, Kruse: “Production of the platformchemical 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) from biomass in water”, *CALS Seoul National University*, 21.10.2014, Seoul (Südkorea)
- Steinbach, Wüst, Kruse: „5-HMF aus Inulinpflanzen und Lignocellulosen“, *8. Kolloquium Sustainable BioEconomy*, 04.12.2014, Karlsruhe

- Steinbach, Gaag, Kruse, Storz, Wild, Sauer: "Conversion of lignocellulosic biomass to the platform chemical 5-hydroxymethylfurfural in water", *11th International Conference on Renewable Resources & Biorefineries*, 03.06.2015, York (UK)
- Steinbach, Kruse, Sauer, Wüst: „Conversion of lignocellulosic biomass to the platform chemical 5-hydroxymethylfurfural in water“, *Biorefineries: 2nd International Symposium on Lignocellulosic Materials*, 23.11.2015, Concepcion (Chile)
- Kruse, Dahmen, Steinbach, Arnold, Oestreich, Lautenschütz, Sauer: "Platform chemicals and advanced fuels: Examples for processes from biomass to products", *Bioindustrial Innovations: Unlocking Value and Tackling Climate Changes, BNC Al Bio Conference*, 22.-25.11.2015, Edmonton (Kanada)
- Steinbach, Dahmen, Sauer: "The bioliq concept“, *Workshop sustainable use of biomass*, 25.11.2015, Concepcion (Chile)
- Steinbach, Dahmen, Kruse: "Thermochemical conversion of biomass to fuels and chemicals", *Alumni Expert Seminar Production and Storage of Renewable Energy*, 27.11.2015, Concepcion (Chile)
- Steinbach, Kruse, Sauer: "Conversion of lignocellulosic biomass to 5-hydroxymethylfurfural in water media", *2nd International Bioeconomy Congress*, 12.09.2017, Stuttgart

Poster von 2013 bis 2017

- Steinbach, Hespeler, Kruse, MacPherson, Sauer: „5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Lignocellulose- und Inulin-haltigen nachwachsenden Rohstoffen“, *Konferenz Biobasierte hydrothermale Prozesse*, 11.11.2014, Leipzig
- Steinbach, Breunig, Hornung, Jerjen, Krumdsorf, Kruse: "Liquefaction of lignin under conditions of direct coal liquefaction" *11th International Conference on Renewable Resources & Biorefineries*, 03.06.2015, York (UK)
- Steinbach, Breunig, Kruse, Wild, Zanker: "Isomerization of glucose to fructose for the production of 5-hydroxymethylfurfural from lignocellulosic biomass", *ECO-BIO Konferenz*, 06.03.2016, Rotterdam (Niederlande)
- Wüst, Körner, Steinbach, Kruse: "Hydroxymethylfurfural, a "new" platform chemical from biomass", *12th International Conference on Renewable Resources & Biorefineries*, 30.05.2016, Gent (Belgien)
- Steinbach, Dahmen, Kruse: „Biobasierte Wertschöpfungsketten zur Synthese der Plattform-chemikalie HMF“, *Institutsvorstellung IKFT*, 09.06.2016, Eggenstein-Leopoldshafen
- Wüst, Götz, Körner, Steinbach, Kruse: „5-Hydroxymethylfurfural aus landwirtschaftlichen und Lebensmittel-Abfällen“, *processNet-Jahrestagung*, 12.-15.09.2016, Aachen
- Schade, Kalz, Steinbach, Kleist, Grunwaldt: "Sustainable Oxidation of Biomass-Derived 5-(Hydroxymethyl)furfural", *Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, 15.-17.03.2017, Weimar
- Steinbach, Kruse, Sauer, Vetter: "Kinetics on sucrose conversion to hydroxymethylfurfural (HMF)", *2. bioliq®-Statusseminar*, 21.04.2017, Eggenstein-Leopoldshafen