

Katalytisches Hydrocracken technischer Lignine unter
nahkritisch-hydrothermalen Bedingungen zur Erzeugung
reaktiver Monomere

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades im
Fachbereich Biologie
der Fakultät Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
Institut für Holzwissenschaften
Abteilung Holzchemie

Jan Ole Strüven

Hamburg, 2018

Disputationstermin: 04.04.2019

Gutachter: Prof. Dr. Bodo Saake
Universität Hamburg
Institut für Holzwissenschaften
Abteilung Holzchemie
Haidkrugsweg 1
22885 Barsbüttel-Willinghusen

Prof. Dr. Andrea Kruse
Universität Hohenheim
Institut für Agrartechnik
Fg. Konversionstechnologien nachwachsender Rohstoffe
Garbenstr. 9
70599 Stuttgart

I. Vorwort und Danksagung

Die Vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Verbundvorhabens "Lignocellulose-Bioraffinerie" – Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2) – gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FKZ: 22019009) am Institut für Holzwissenschaften der Universität Hamburg.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Bodo Saake für die Überlassung des Themas und seiner Unterstützung sowie Hilfestellungen.

Besonders möchte ich mich bei Dr. Dietrich Meier für die gute und intensive Betreuung sowie zahlreiche Diskussionen bedanken.

Ein herzliches Dankeschön richtet sich an Frau Ingrid Fortmann, die mir bei komplizierten GC/MS-Auswertungen stets bereitwillig geholfen hat, und Frau Silke Radtke sowie Herrn Patrick Eidam, die mir bei allen technischen Fragen im Labor und den GC-Geräten mit Rat und Tat beiseite standen.

Ich möchte mich auch gerne bei Janosch Poggensee für seine zeitweilige Unterstützung bei der Durchführung von Autoklavenversuchen bedanken.

Für die Überlassung von Ligninen möchte ich mich besonders bei Andreas Schreiber, Dr. Ursel Hornung, Alexander Stücker und Dr. Moritz Leschinsky bedanken.

Frau Prof. Dr. Anika Sievers danke ich für ihre Unterstützung – insbesondere bei „Labview Fragen“.

Herrn Dr. Andreas Klingenberg möchte ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Auswertung mittels Matlab danken.

Herrn Michael Windt danke ich für seine freundschaftliche Art und für die intensiven, philosophischen Gespräche über Segelboote, das Leben und den ganzen Rest.

Ich danke allen Mitarbeitern der Holzchemie für die gute Zusammenarbeit und die wertvolle Unterstützung sowie für das Schaffen einer freundlichen und angenehmen Atmosphäre.

II. Kurzfassung

Mit dem wachsenden Bedarf an chemischen Produkten, der zunehmenden Verknappung fossiler Ressourcen und den verstärkten Bemühungen um eine nachhaltige Wirtschaft müssen alternative Rohstoffe für die Bereitstellung von Basischemikalien und deren Umwandlungsprozesse identifiziert werden. Lignine spielen dabei aufgrund ihrer aromatischen Grundstruktur eine wichtige Rolle. Insbesondere die Verwendung von reinen und schwefelfreien Ligninen aus sogenannten "Organosolv-Verfahren" ist in den letzten Jahren verstärkt untersucht worden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Gewinnung reaktiver Phenolderivate durch Spaltung von Organosolv (Ethanol/Wasser)-Lignin in Wasser unter reduzierenden Bedingungen und gleichzeitiger Verwendung heterogener Katalysatoren. Es konnte gezeigt werden, dass im hydrothermalen Prozess eine engere Produktverteilung erreicht werden kann als mit anderen thermochemischen Verfahren wie Pyrolyse und Hydrocracken, wodurch ein potentieller Einsatz der Produkte in der chemischen Industrie attraktiver wird.

Der Einsatz von Raney Nickel-Katalysatoren führte zu einer signifikanten Verbesserung der Depolymerisation von Lignin hin zu einfachen und reaktiven Phenolderivaten. Hierbei konnte anhand von fünf verschiedenen Raney Nickel-Katalysatoren herausgearbeitet werden, dass das Nickel zu Aluminium Verhältnis, wie auch Anteile anderer Metalle wie Chrom oder Molybdän im Raney Nickel entscheidend für die Erzeugung von monomeren Phenolen aus Lignin sind.

Die Umsetzung in einer Wasserstoffatmosphäre verbessert die Konversionsrate gegenüber der Umsetzung in Argon. Die H_2 -Konzentration hatte ebenfalls einen Einfluss auf die Umsetzung. Wurde im Gasraum des Autoklaven ein hohes H_2 -Angebot durch Druckerhöhung geschaffen, so verringerten sich die Konversionsrate und die Phenol- ausbeute.

Die Reaktionszeit konnte als wichtiger Faktor für die Phenolerzeugung ausgemacht werden. Je länger die Versuchsdauer, desto mehr Phenol wurde gebildet.

Vergleichende Untersuchungen an verschiedenen technischen Ligninen machten deutlich, dass Ethanol/Wasser- und Hydrolyselignine zur Erzeugung von Phenolen besser geeignet sind als Lignine aus den konventionellen Aufschlussprozessen der Papierindustrie (Kraft- und Sulfitverfahren). Grundsätzlich sind Lignine zu bevorzugen, die unter milden Bedingungen gewonnen wurden.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung im Hochkonsistenzbereich bis zu 66 % Ligninkonzentration erfolgen kann. Eine Reduzierung der Wassermenge in einem Verfahren ist für eine industrielle Anwendung von Vorteil, um eine geringe Abwasserbelastung zu erreichen und die Kapazität der Anlagen zu erhöhen. Insbesondere im Kontext von Hochdruckgefäßen ist eine Minimierung des Volumens bezüglich der Investitionskosten von Bedeutung.

III. Abstract

With the growing need for chemical products, the increasing scarcity of fossil resources and the intensified efforts to establish a sustainable economy, there is a need to identify alternative raw materials for the provision of basic chemicals and their conversion processes. Due to their aromatic structure are lignins of special interest. In particular, the use of pure and sulfur-free lignins from so-called Organosolv pulping processes has been increasingly studied in recent years.

The aim of this work was to obtain reactive phenol derivatives through the degradation of Organosolv (ethanol / water)-lignin in water in the presence of a reducing atmosphere and simultaneous use of heterogeneous catalysts. In context of a narrow product distribution, hydrothermal processes were demonstrated to be superior compared to other thermochemical processes, such as pyrolysis and hydrocracking, which makes potential use in the chemical industry more attractive.

The use of Raney nickel catalysts led to a significant improvement in the depolymerization of lignin into simple and reactive phenol derivatives. Here, five different Raney nickel catalysts have been applied. For the production of monomeric phenols from lignin as feedstock, the nickel to aluminum ratio, as well as the presence of other metals such as chromium or molybdenum within Raney nickel catalysts, were crucial parameters.

The reaction in a hydrogen atmosphere improved the conversion rate compared to the reaction in argon. However, the H₂ concentration also had an impact on the conversion rate. If a high H₂ pressure was applied in the gas space of the autoclave, the conversion rate was reduced and the phenol yield decreased.

The reaction time could be identified as an important factor for the phenol production. The longer the duration of the experiment, the more phenol was formed.

Comparative studies on various technical lignins showed that ethanol / water and hydrolysis lignins are more suitable for the production of phenols than lignins originating from conventional pulping processes (Kraft and sulfite processes). Basically, lignins obtained under mild conditions are preferable.

The influence of the lignin concentration on the conversion has been studied in the present work. The conversion can take place in the high-concentration range up to 66 %. A reduction in the amount of water in a process is advantageous for industrial application to achieve low wastewater pollution and to increase the capacity of the plants. Particularly, in the context of high-pressure vessels, minimizing the volume in terms of investment costs and safety issues is of importance.

IV. Inhaltsverzeichnis

I.	Vorwort und Danksagung.....	III
II.	Kurzfassung.....	IV
III.	Abstract.....	VI
IV.	Inhaltsverzeichnis	VIII
V.	Abkürzungsverzeichnis	XI
VI.	Tabellenverzeichnis	XIV
VII.	Abbildungsverzeichnis	XVI
1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Lignin	3
2.1.1	Aufbau und Struktur	3
2.1.2	Technische Lignine als Rohstoffe	6
2.2	Ligninspaltung durch thermochemische Verfahren.....	13
2.2.1	Reduzierende Lignindepolymerisation durch Hydrierung, Hydrogenolyse und Hydrocracking.....	14
2.2.2	Ligninspaltung mit Nickelkatalysatoren.....	21
2.3	Wasserstofferzeugung aus regenerativen Quellen.....	26
2.4	Hydrothermale Prozesse	30
2.4.1	Hydrothermale Karbonisierung	34
2.4.2	Hydrothermale Verflüssigung	35
2.4.2.2	Hydrothermale Verflüssigung von Ligninen.....	38
2.4.2.3	Hydrothermale Konversion von Modellsubstanzen	45
2.4.3	Hydrothermale Vergasung.....	47
3	Material und Methoden	48
3.1	Lignine	48
3.2	Katalysatoren.....	48
3.3	Reaktorsystem.....	50
3.4	Versuchsdurchführung und Fraktionierung	51
3.4.1	Allgemeine Vorgehensweise.....	51
3.4.2	Abwandlung der halbkontinuierlichen Vorgehensweise.....	54
3.4.3	Abwandlung der kontinuierlichen Vorgehensweise.....	54
3.5	Bilanzierung	54
3.6	Charakterisierung der Rohstoffe und Produkte	57
3.6.1	Aschegehalt.....	57

3.6.2	Feststoffgehalt	57
3.6.3	Bestimmung des Methoxylgruppengehaltes	57
3.6.4	Elementaranalyse.....	57
3.6.5	Restzuckerbestimmung.....	58
3.6.6	Total organisch gebundener Kohlenstoff (TOC).....	58
3.6.7	Karl-Fischer-Titration	58
3.6.8	Chromatographie der Produkte.....	58
3.6.8.1	Gaschromatographie der Produktöle und -teere	59
3.6.8.2	Gaschromatographie der Produktgase	60
3.6.8.3	Molekulargewichtsverteilung - SEC.....	61
3.6.9	Spektroskopische Methoden	61
3.6.9.1	¹³ C-NMR-Spektroskopie der Produktöle/-teere.....	61
3.6.9.2	³¹ P-NMR zur Hydroxylgruppenbestimmung	62
3.6.10	Spektrometrische Methoden.....	62
3.6.10.1	Direct Inlet Probe Massenspektrometrie (DIP-MS)	62
3.6.10.2	Evolved Gas Analysis (EGA)-MS.....	62
3.6.11	Derivatisierungsmethoden zur Catechol Quantifizierung	62
3.6.11.1	Acetylierung	62
3.6.11.2	Silylierung	63
4	Struktur und Zielsetzung.....	63
5	Ergebnisse und Diskussion.....	66
5.1	Orientierende Untersuchungen zur Ligninspaltung.....	66
5.1.1	Thermische Zersetzung von Organosolvlignin	66
5.1.1.1	Katalytische Pyrolyse an Lignin-Zeolith-Mischungen.....	68
5.1.1.2	Ligninpyrolyse und katalytische Umsetzung in der Gasphase ..	70
5.1.2	Hydrocracking	72
5.1.3	Hydrothermaler Ansatz zum katalytischen Hydrocracking	78
5.2	Methodenanpassung für die GC.....	81
5.2.1	Einfluss des Lösungsmittels auf die Chromatographie	82
5.2.2	Auswahl des Derivatisierungsreagenzes zur Bestimmung der Catechole	87
5.2.3	Anpassung des GC-Kalibrationsbereichs für Phenole und Anpassung der Probenkonzentration für die GC-Analytik.....	90
5.3	Katalytisches Hydrocracken in subkritischem Wasser	92
5.3.1	Experimenteller Fehler.....	92
5.3.2	Einfluss der Prozessparameter Wasserstoffangebot und Zeit.....	94
5.3.2.1	Massenbilanz	95
5.3.2.2	GC-Analyse	96
5.3.2.3	SEC-Analyse	102

5.3.3	Einfluss der Wasserstoffatmosphäre.....	105
5.3.4	Katalysator-Screening	108
5.3.4.1	GC-Analyse	111
5.3.4.2	SEC-Analyse	117
5.3.4.3	Elementaranalyse.....	120
5.3.4.4	Pyrolyse der Teerfraktion.....	121
5.3.4.5	Einordnung der Ergebnisse	122
5.3.5	Einsatz technischer Lignine	124
5.3.5.1	Lignincharakterisierung.....	125
5.3.5.2	Eignung der Lignine für das katalytische Hydrocracken im subkritischen Wasser	133
5.3.5.3	GC-Analyse	136
5.3.5.4	SEC-Analyse	142
5.3.5.5	Elementaranalyse und ¹³ C-NMR der Schweröl- und Teerfraktionen.....	144
5.3.6	Vergleichende hydrothermale Konversion von Ligninen aus Laborkochungen und aus der Leuna-Pilotanlage	148
5.3.7	Effekt der Ligninkonzentration	150
5.3.7.1	Massenbilanz.....	150
5.3.7.2	GC-Analyse	152
5.3.7.3	SEC-Analyse	156
5.3.7.4	Kohlenstoffbilanz.....	158
6	Schlussfolgerungen und Ausblick	161
7	Literaturverzeichnis	163

V. Abkürzungsverzeichnis

${}_{95\%}\mu$	Konfidenzintervall
A()	A usbeute von ()
AE	A lkalische E lektrolyse
APR	A queous p hase r efoming
atro	a bsolut t rocken
B	B atch
BCD	B ase c atalyzed d epolymerization (Basen katalysierte Depolymerisation)
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
BTEX	B enzol, T oluol, E thylbenzol, X ylol
DBDO	D ibenzodioxocin
DCM	D ichlormethan
DFT	D ensity f unctional t heory
DIP	D irect i nlet p robe
DMSO	D imethylsulfoxid
DR	D ampfreformierung
EGA	E volved g as a nalysis
EtOH	E thanol
FID	F lammenionisationsdetektor
G	G uajacyl
GC	G aschromatographie
H	<i>p</i> - H ydroxyphenyl
HC	H ydrocracken
HDN	H ydrodenitrogenierung
HDO	H ydrodeoxygenierung
HDS	H ydrodesulfurierung
HK	H albkontinuierlich
HL	H ydrolyselignin
HMDSO	H examethyl d isiloxan
HT	H ydrothermal
HTC	H ydrothermal c arbonisation (hydrothermale Karbonisierung)
HTL	H ydrothermal l iquefaction (hydrothermale Verflüssigung)
HTP	H ydrothermale P rozesse
HTU	H ydrothermal U pgrading
HWK	H ardwood k raft l ignin (Laubholzkraftlignin)
IEA	I nternational E nergy A gency
IS	I nterner S tandard
K	K ontinuierlich
LH	L aubholz
LK	L ignin k onzentration
LS	L ignosulfonat
LtL	L ignin t o L iquid

m/z	Massenzahl
mAR	Masse Acetonrückstand
MCH	Methylcyclohexan
MeOH	Methanol
mF	Masse der Fraktion
mKat	Masse Katalysator
mKoks	Masse Koks
mLA	Masse Asche im Lignin
mLEW	Masse Lignineinwaage
mLW	Masse Wasser im Lignin
mLZ	Masse Zucker im Lignin
MS	Massenspektrometrie
Mw	Molar weight (Mittleres Molekulargewicht)
MWL	Milled wood lignin
NH	Nadelholz
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Nuclear magnetic resonance
OL	Organosolvlignin
OMe	Methoxygruppe
p	Pressure of Hydrogen (initialer Wasserstoffdruck)
PCA	Principal component analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PEG	Polyethylenglykol
PERC	Pittsburgh Energy Research Center
PME	saure Polymer Membran Elektrolyse
PO	Partielle Oxidation
P-OH	Phenolische Hydroxylgruppe
PrOH	Propanol
Py-GC/MS	analytische Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
RRF	Relativer Responsfaktor
RSD	Relative standard deviation (relative Standardabweichung)
RT	Retention time (Retentionszeit)
S	Syringyl
sc	Supercritical (überkritisch)
SCWG	Supercritical water gasification (hydrothermale Vergasung)
SEC	Size exclusion chromatography (Größenausschluss-Chromatographie)
SOE	Solid oxide electrolysis (oxidkeramische Hochtemperatur Elektrolyse)
S _x	Standardabweichung
t	Time (Versuchsdauer)
TC	Total carbon
TIC	Total inorganic carbon
TMCS	Trimethylchlorosilan
TOC	Total organic carbon
UV/VIS	ultraviolettes/sichtbares Licht
waf	Wasser- und aschefrei

wazf **W**asser-, **a**sche- und **z**uckerfrei
WGS **W**asser-**G**as-**S**hift-Reaktion

VI. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anteile der H-,G-,S-Bausteine nach Pflanzenart [12-14]	4
Tabelle 2: Bindungstypen und funktionelle Gruppen und deren Häufigkeit in Laub- und Nadelhölzern (angegeben pro 100 Phenolpropaneinheiten (PPE)) [14, 19-21].....	5
Tabelle 3: Eigenschaften von Wasser bei unterschiedlichen Bedingungen [107, 109]	32
Tabelle 4: Auflistung der Katalysatoren der kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Versuche	49
Tabelle 5: Auflistung der Katalysatoren, die in den EGA-Untersuchungen zum Einsatz kamen	49
Tabelle 6: Parameter des eingesetzten GC/MS-FID Systems zur Flüssiginjektion und Pyrolyse- GC/MS-FID.....	59
Tabelle 7: Parameter des eingesetzten GC-FID Systems zur Produktgasanalytik	60
Tabelle 8: Geräteparameter zur Molekulargewichtsbestimmung der Produkte.....	61
Tabelle 9: Versuchsparameter kontinuierlicher Versuche mit 40 g Lignin (136-L)	75
Tabelle 10: Ermittelte RRF für 15 aromatische Verbindungen nach Derivatisierung. Zusätzlich ist das Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung aufgeführt	89
Tabelle 11: Katalysatorspezifikationen gemäß den Herstellerangaben und Wu et al. [170].....	111
Tabelle 12: GC-MS/FID-Analyse der monomeren Produkte aus dem hydrothermalen Prozess mit und ohne Katalysator (Gew. % bezogen auf die Leichtölfraction) [169]. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂	113
Tabelle 13: Gewichtsmittel der Molmassen, Elementarzusammensetzung , Restzucker-, Asche- und Wassergehalt der eingesetzten Lignine	125
Tabelle 14: Hydroxylgruppenverteilung der eingesetzten Lignine mittels ³¹ P-NMR ...	127
Tabelle 15: Die mittels Py-GC/MS ermittelte HGS-Verteilung und Gesamtpeakfläche der eingesetzten Lignine (OL K010, HWK, HL, LS).....	129
Tabelle 16: Flächen-% der pyrolytischen Abbauprodukte verschiedener Lignine; verm. = vermutlich	130
Tabelle 17: Liste der mittels GC/MS identifizierten Hauptprodukte.....	142
Tabelle 18: Aufschlussbedingungen der eingesetzten Organosolvignine.....	148

Tabelle 19: Gasausbeuten in Abhängigkeit von der Stoffdichte. Angaben sind in % des Kohlenstoffanteils des verwendeten Lignins. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400 155

Tabelle 20: Kohlenstoffbilanz bei unterschiedlichen Ligninkonzentrationen (LK). Angaben sind in % des Kohlenstoffanteils des verwendeten Lignins (C-%). Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400..... 159

VII. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Grundbausteine der Ligninbildung	4
Abbildung 2: Exemplarische Darstellung eines Ligninmoleküls mit verschiedenen Bindungstypen	6
Abbildung 3: Reaktionswege für die Umwandlung von nativen Ligninen (exemplarisch an G-Bausteinen) mit hohem β -O-4-Bindungsanteil zu hochkondensierten und vernetzten Kraftligninen über ein Chinonmethid (QM)-Zwischenprodukt (Übernommen aus [29]; Copyright © 2016 John Wiley & Sons, Inc.).....	10
Abbildung 4: Mögliche Gewinnung wertvoller Chemikalien aus Lignin durch Kombination von potentiellen neuen Technologien und konventionellen Verfahren (geändert nach [18]; Copyright © 2010 American Chemical Society).....	16
Abbildung 5: Dichte, Dielektrizitätskonstante und das Ionenprodukt von Wasser bei 300 bar als Funktion der Temperatur (übernommen aus [106]; Copyright © 2008 The Royal Society of Chemistry)	31
Abbildung 6: Regionen hydrothormaler Prozesse und die zu erwartenden Produktklassen bezogen auf das T-p-Phasendiagramm von Wasser (zusammengefasst aus [106, 110]; Copyright © 2013 Elsevier und 2008 The Royal Society of Chemistry)	33
Abbildung 7: Vorgeschlagener Reaktionsweg von Guajakol unter überkritischen und subkritischen Bedingungen (übersetzt aus [152]; Copyright © 2011 Springer Nature).....	46
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Reaktorsystems.....	51
Abbildung 9: (a) Organische und wässrige Phase direkt nach Entleerung des Abscheiders. (b) Trennung der wässrigen und organischen Phase im Scheidetrichter.....	52
Abbildung 10: Fließschema der Produktgewinnung und Fraktionierung (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society).....	53
Abbildung 11: Organigramm der Dissertation	64
Abbildung 12: DIP-MS; Flächen normalisierter (a) Total-Ionenstrom und (b) Summenmassenspektrum	68
Abbildung 13: EGA; Flächen normalisierter (a) Total-Ionenstrom und (b) Summenmassenspektrum	68

Abbildung 14: Total-Ionenstrom der EGA von Lignin und Katalysatormischungen in Abhängigkeit der Temperatur; Referenzkurve von OL-136 ohne Katalysator ist in rot dargestellt.....	69
Abbildung 15: PCA; Bi-Plot der Hauptkomponenten PC-1 und PC-2 für die Pyrolyse von Lignin/Katalysator-Mischungen	70
Abbildung 16: Analytische Pyrolyse von OL-136: (a) ohne Katalysator, (b) mit H-ZSM-5 Festbett	71
Abbildung 17: Ausbeuten an Öl, Teer und Koks in Abhängigkeit der Reaktortemperatur und des Wasserstoffdrucks bei halbkontinuierlicher Verfahrensweise. (HC: Hydrocracking, HK: halbkontinuierlich, K: kontinuierlich, B: Batch)	73
Abbildung 18: Wiederfindung der Lösungsmittel	76
Abbildung 19: Versuch K-1–K-3; Ausbeuten an Öl, Teer und Koks; lösungsmittelbereinigt	77
Abbildung 20: Chromatogramm der Öl-Phase aus Versuch K-4; Silikonöl-Abbauprodukte (rot); Ligninabbauprodukte (gelb)	77
Abbildung 21: Vergleich von Ausbeuten fester und flüssiger Produkte; (HC: Hydrocracking, HT: Hydrothermal, HK: halbkontinuierlich, K: kontinuierlich, B: Batch)	79
Abbildung 22: Ausbeuten der 6 monomeren Hauptabbauprodukte der Prozessvarianten HC-HK, HC-K, HC-B und HT-B. (HC: Hydrocracking, HT: Hydrothermal, HK: halbkontinuierlich, K: kontinuierlich, B: Batch)	81
Abbildung 23: Die mittels GC/FID bestimmten Konzentrationen der Hauptabbauprodukte im Öl bei Verwendung von Aceton beziehungsweise DCM als Lösungsmittel für die GC-Analyse (Mittelwerte aus 3 Wiederholungsmessungen).....	84
Abbildung 24: Chromatogramm einer Leichtölfraction im RT-Fenster 5–20 min. Einspritzung eines Aliquotes ohne Entfernung des Lösungsmittels DCM (—) und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Wiederaufnahme in DCM (- - -)	85
Abbildung 25: Chromatogramm einer Leichtölfraction im RT-Fenster 20–35 min. Einspritzung eines Aliquotes ohne Entfernung des Lösungsmittels DCM (—) und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Wiederaufnahme in DCM (- - -)	86
Abbildung 26: Chromatogramm einer Leichtölfraction im RT-Fenster 35–50 min. Einspritzung eines Aliquotes ohne Entfernung des Lösungsmittels DCM (—) und	

nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Wiederaufnahme in DCM (---)	86
Abbildung 27: Chromatogramm einer Leichtölfraction im RT-Fenster 50–72 min. Einspritzung eines Aliquotes ohne Entfernung des Lösungsmittels DCM (—) und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Wiederaufnahme in DCM (---)	87
Abbildung 28: Diagramm der mittels GC/FID ermittelten Ausbeuten in Abhängigkeit der Einwaage pro ml Lösungsmittel	91
Abbildung 29: Diagramm der mittels GC/FID ermittelten Ausbeuten in Abhängigkeit der Einwaage pro ml Lösungsmittel. Die angetrennten Peaks der Kresole und der Ethylphenole wurden zusammengefasst	92
Abbildung 30: Experimenteller Fehler bei der Ausbeutebestimmung der Fraktionen Leichtöl, Schweröl, Teer und Koks. Dargestellt sind jeweils der Median (X), Minimal- und Maximalwert (-), 1. und 3. Quartil (□); Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ ; OL 170; Raney 3202	93
Abbildung 31: Ausbeuten an Öl (grün), Teer (braun) und Koks (grau) bei 360 °C unter Verwendung von OL 150 und Raney 3202 in Abhängigkeit der Verweilzeit und des Wasserstoffdrucks im Reaktor	95
Abbildung 32: Chromatogramm-Ausschnitt der Ölfraction bei ausgewählten Prozessbedingungen; (a) 25 bar H ₂ , 5 h; (b) 75 bar H ₂ , 3 h; OL 150; Raney 3202	97
Abbildung 33: (a) Schematische Darstellung der monomeren Spaltprodukte in Abhängigkeit der Zeit bei geringer anfänglicher Wasserstoffkonzentration; (b) Ausbeuten an Methoxyphenolen in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer in der Ölfraction; (c) Ausbeuten an Catecholen und dessen alkylierten Derivaten in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer in der Ölfraction; (d) Ausbeuten an Phenol und dessen alkylierten Derivaten in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer in der Ölfraction; OL 150; Raney 3202	99
Abbildung 34: Redox-Zyklus bei katalytischer Vergasung und Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) unter hydrothermalen Bedingungen (nach [167]; Copyright © 2003 The Royal Society of Chemistry)	101
Abbildung 35: (a) Mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w) der Ölfraction im Kalibrationsbereich (>200g/mol) in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer; (b) mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w) der Teerfraction im Kalibrationsbereich (>200g/mol) in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und	

der Versuchsdauer (Daten für 25 bar / 300 min wurden nicht erfasst); OL 150; Raney 3202.....	103
Abbildung 36: Flächen-% an Molekülen < 194 g/mol der Ölfraction in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und dem H ₂ -Druck; OL 150; Raney 3202	103
Abbildung 37: (a) Ausbeuten der Leicht- und Schwerölfraction sowie der Teer- und Koksfraction in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre; (b) die Verteilung der monomeren Substanzklassen (summiert aus Leichtöl, Schweröl und Teer) in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ ; Raney 3202. (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)	106
Abbildung 38: Ausbeuten der phenolischen Hauptprodukte (summiert aus Leichtöl, Schweröl und Teer) in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ ; Raney 3202. (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society).....	107
Abbildung 39: Ausbeuten an Leichtöl, Schweröl, Teer und Koks in Abhängigkeit des Katalysators. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ . (übersetzt und ergänzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society).....	109
Abbildung 40: Repräsentatives GC-FID Chromatogramm der Leichtölfraction; (a) mit Katalysator Raney 2400; (b) ohne Katalysator; Peak-Bezeichnung siehe Tabelle 12 ; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ . (aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)	112
Abbildung 41: Ausbeuten an phenolischen Hauptprodukten und Catecholen in der Leichtölfraction; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar. (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society).....	112
Abbildung 42: Vorgeschlagener Mechanismus des Ligninabbaus unter hydrothermal/hydrocracking Bedingungen mit und ohne Raney Nickel-Katalysatoren (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)	116
Abbildung 43: Molmassenverteilungen der mit Raney 2400 erhaltenen Fraktionen und des Ausgangslignins; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society).....	118

- Abbildung 44:** Mittlere Molekulargewichte (im Kalibrationsbereich von 194–21030 g/mol) und Flächen-% der SEC-Kurve unterhalb von 194 g/mol in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂ (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society) 120
- Abbildung 45:** Van-Krevelen-Diagramm der Leichtöle (LÖ), Schweröle (SÖ), Teere (Teer) und des verwendeten Lignins; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂ (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)..... 121
- Abbildung 46:** Einwaagen-normierte Peakflächen aus den Pyrogrammen verschiedener Teerfraktionen und die dazugehörigen Teerausbeuten; Pyrolysetemperatur 500 °C..... 122
- Abbildung 47:** Pyrogramme der untersuchten Lignine (HWK, LS, HL, OL K010);Pyrolysetemperatur 500 °C 129
- Abbildung 48:** Ausbeute an Öl-, Teer- und Koksfraktion in Abhängigkeit der eingesetzten Lignine (OL K010, HWK, LS, HL).Reaktionsbedingungen: Raney 2400; 360°C; 3 h; 75 bar H₂..... 133
- Abbildung 49:** Chromatogramme der Leichtölfractionen aus unterschiedlichen Ligninen. **(a)** OL K010, **(b)** HWK, **(c)** LS und **(d)** HL. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400..... 138
- Abbildung 50:** Summierte Ausbeuten phenolischer Hauptprodukte Phenol und den C1–C3-Alkylphenolen) und der Catechole in Abhängigkeit des eingesetzten Lignins (HWK,LS, HL, OL K010). Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400.. 139
- Abbildung 51:** Chromatogramme der Schwerölfraction aus unterschiedlichen Ligninen. **(a)** OL K010, **(b)** HWK, **(c)** LS und **(d)** HL. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400..... 140
- Abbildung 52:** Chromatogramme der Teerfraktion aus unterschiedlichen Ligninen. **(a)** OL K010, **(b)** HWK, **(c)** LS und **(d)** HL; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400..... 141
- Abbildung 53:** Mittlere Molekulargewichte (im Kalibrationsbereich von 194–21030 g/mol) der Fraktionen Leichtöl, Schweröl und Teer sowie des eingesetzten Lignins; Flächen-% der SEC-Kurve unterhalb von 194 g/mol für die Fraktionen Leichtöl, Schweröl und Teer; SEC-Messung des Hydrolyselignins war aufgrund der unvollständigen Lösung in DMSO nicht möglich; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400..... 144

Abbildung 54: Van-Krevelen-Diagramm der technischen Lignine und der daraus resultierenden Fraktionen; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ ; Raney 2400.....	145
Abbildung 55: Verteilung funktioneller Gruppen der Schweröl- und Teerfraktionen ermittelt aus ¹³ C-NMR; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ ; Raney 2400..	146
Abbildung 56: Ausbeute an Leicht- und Schweröl, Teer und Koks beim Einsatz von Organosolvligninen aus Laborkochungen (150 und 170) sowie aus der Pilotanlage in Leuna (K010). Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H ₂ ; Raney 3202 Ni.....	149
Abbildung 57: Ausbeute an Leicht- und Schweröl, Teer, Koks und Gas in Abhängigkeit von der Ligninkonzentration. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400	151
Abbildung 58: Ausbeuten von Phenolderivaten und Catecholen in Abhängigkeit der Ligninkonzentration. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400	153
Abbildung 59: Ausbeuten an Monomeren, die nicht der Gruppe der Phenole oder Catechole zuzuordnen sind in Abhängigkeit der Ligninkonzentration (LK). Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400.....	154
Abbildung 60: Reaktionswege bei der HDO von Phenol (aus [186]; Copyright © 2014 Royal Society of Chemistry)	155
Abbildung 61: Mittlere Molekulargewichte (im Kalibrationsbereich von 194–21030 g/mol) und Flächen-% der SEC-Kurve unterhalb von 194 g/mol in Abhängigkeit der Ligninkonzentration. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400.....	158

1 Einleitung

Die energetische und stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist im Hinblick auf eine zunehmende Verknappung fossiler Ressourcen und der Debatte um die Klimaerwärmung in den letzten Jahren erneut in den Fokus der Forschung gerückt. Von besonderem Interesse ist hierbei die Gewinnung von Treibstoffen und Energie, sowie die Produktion von Chemikalien, bzw. Wertstoffen aus Biomasse [1, 2]. Neben einer nachhaltigen Bereitstellung von aromatischen Chemikalien ist die gewünschte Unabhängigkeit von Preisen und Zulieferern der Erdölindustrie eine treibende Kraft.

In diesem Zusammenhang kommt der Nutzung von Lignocellulosen (LC) eine besondere Bedeutung zu, da die LC als erneuerbare Rohstoffe reichlich vorhanden sind und zudem nicht in direkter Konkurrenz zur Nahrungsmittelversorgung stehen [3].

In den aufkommenden Bioraffinerie-Konzepten werden LC in ihre Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulosen und Lignin zum Zweck der vollständigen stofflichen Verwertung aufgetrennt. Die gewonnenen Fraktionen werden danach sukzessiven Reinigungs- und Konversionsschritten zugeführt. Neben der Verwertung der Polysaccharide ist eine stoffliche Nutzung der Ligninfraktion für die Wirtschaftlichkeit von Bioraffinerien von großer Wichtigkeit [4]. In der Literatur werden hierfür im Wesentlichen zwei Möglichkeiten vorgeschlagen: 1. Der Einsatz als Makromolekül und 2. die Gewinnung von wertvollen aromatischen Chemikalien, die in etablierten Syntheseprozessen eingesetzt werden könnten. Viele Verfahren zur Gewinnung von Aromaten sind im Labor- und teilweise im Pilotmaßstab erprobt worden, jedoch gelang eine wirtschaftliche Umsetzung bislang nicht.

Zur Einbindung des Ligninmakromoleküls als Co-Polymer wird häufig eine nicht triviale Funktionalisierung bzw. Aktivierung des Ligninpolymers zur Verbesserung der Lignineigenschaften bezüglich der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, der Reaktivität und der sterischen Zugänglichkeit vorgeschlagen [5]. Auf diese Weise kann Lignin zur Erzeugung von Polyurethanen, Polyestern, Epoxid- und Phenolharze verwendet werden. Auch die Eigenschaften dieser Produkte lassen sich durch die Wahl des Co-Polymers und der Art der Funktionalisierung anpassen.

Die sogenannten aromatischen „Plattformchemikalien“ werden bislang aus Rohöl durch etablierte aufwendige Trennverfahren gewonnen. Die petrochemischen Produkte, im Wesentlichen Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX), werden anschließend über verschiedene Syntheserouten in Phenol und andere – für die chemische Industrie wichtige – aromatische Grundchemikalien transformiert. Dazu werden zumeist Sauerstoff- oder Stickstoff-Funktionalitäten eingebracht. Diese funktionellen Gruppen sind im Lignin teilweise bereits vorhanden. Daher sollte die direkte Ligninkonversion in aromatische Oxygenate attraktiver sein, als eine reduzierende Defunktionalisierung und anschließender Refunktionalisierung über bekannte Routen [6, 7]. Die Erzeugung von monomeren Grundchemikalien aus Lignin durch selektive Spaltung ist allerdings, bedingt durch die Komplexität der Ligninstruktur und damit verbundenen unterschiedlichen Bindungsenergien, äußerst schwierig. Durch einfache thermische Spaltung entstehen hunderte interessante Monomerverbindungen, deren Ausbeuten oftmals im Promillebereich liegen. Eine Auftrennung ist daher unwirtschaftlich oder durch ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften nicht möglich. Kommerziell ist bisher nur die Produktion von Vanillin aus Lignosulfonaten betrieben worden, wobei das Verfahren durch die niedrige Ausbeute von 7,5 Gew.% nur bedingt mit den petrochemischen Routen zum Vanillin konkurrieren kann [6].

Dennoch wird Lignin in der Literatur ein hohes Potential als Aromaten- und Phenollieferant mit biogenem Ursprung zugesprochen, insbesondere weil Lignin weltweit die größte nachwachsende Ressource für aromatische Verbindungen darstellt. Ein weites Feld von Anwendungsmöglichkeiten, vom Dispergiermittel, über Rohstoffe für Klebstoffe, Harze und Nanokomposite bis hin zu Carbonfasern sind in diesem Zusammenhang vorgeschlagen worden, aber bisher konnten noch keine kommerziell machbaren Verfahren etabliert werden [8, 9].

Die Depolymerisation von Lignin kann über viele (thermo-) chemische Routen erfolgen. Wichtig ist die selektive Erzeugung von spezifischen, aromatischen Grundkörpern, die leicht vom Rest isoliert werden können. Denn bereits im theoretischen Optimum kann die Ausbeute an Phenol aus Lignin nicht höher als 60 % sein. Der Rückstand muss leicht abtrennbar sein und ggf. einer thermischen Verwertung zugeführt werden. Aufgrund

der hohen Widerstandsfähigkeit von Lignin gegenüber biologischem und chemischem Abbau wurden bisher zumeist thermochemische Methoden untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Lignin

Lignin stellt neben Cellulose und den Hemicellulosen eine der drei chemischen Hauptkomponenten verholzter Pflanzen dar. Es dient in der Zellwand als Bindemittel in der Lignocellulosematrix. Zudem verleiht Lignin der Pflanzenzelle Druckfestigkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber biologischem und chemischem Abbau. Das Verbundsystem aus Cellulose, Hemicellulosen und Lignin zeigt bemerkenswerte Festigkeiten bei gleichzeitiger Elastizität. Lignin ist durch seine aromatische Grundstruktur ein einzigartiges, nachwachsendes Polymer. Schätzungen zufolge werden jährlich $5\text{--}36 \times 10^8$ Tonnen Lignin durch die Biosyntheseleistung verholzter Pflanzen produziert [10].

2.1.1 Aufbau und Struktur

Anders als Cellulose sind Lignine amorphe, optisch inaktive Mischpolymerisate, die sich formal aus drei monomeren Vorstufen, nämlich den Zimtalkoholen Coniferyl-, Sinapin- und para-Cumaralkohol ableiten lassen [11]. Üblicherweise werden die Kohlenstoffe der propanoiden Seitenkette beginnend am aromatischen Ring mit C_α , C_β und C_γ bezeichnet und die C-Atome im aromatischen Ring beginnend bei der aliphatischen Seitenkette von 1–6 nummeriert. Abhängig von der Pflanzenart unterscheiden sich die jeweiligen Anteile der Grundbausteine (**Abbildung 1, Tabelle 1**) und die auftretenden Bindungstypen im Lignin.

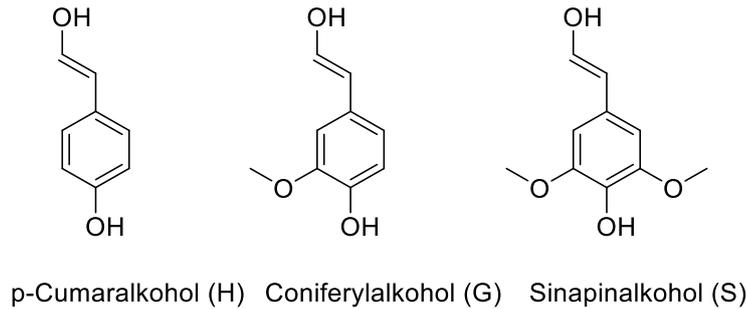


Abbildung 1: Grundbausteine der Ligninbildung

Nadelholzlignine bestehen überwiegend aus Guajacyl-Einheiten (G) und werden daher auch G-Lignine genannt. Analog werden Laubholzlignine, die überwiegend aus Guajacyl- und Syringyl-Einheiten (S) bestehen, als GS-Lignine und Lignine von Einjahrespflanzen, die zusätzlich einen bedeutenden Anteil an *p*-Hydroxyphenyl-Bausteinen (H) aufweisen, als HGS-Lignine bezeichnet. Die Grundbausteine H, G und S unterscheiden sich durch die Anzahl an Methoxygruppen am aromatischen Ring in den Positionen drei und fünf. Aus dem hohen Anteil an G-Bausteinen (>95 %) im Nadelholz und den freien reaktiven C₅-Positionen ergibt sich im Vergleich zum GS-Lignin ein höherer Vernetzungsgrad mit resistenteren Bindungstypen (β -5, 5-5). GS-Lignine zeichnen sich durch einen geringeren Kondensationsgrad aus, denn sie bestehen zu 45–75 % aus S-Einheiten, die durch zwei OMe-Gruppe am C-5 und C-3 sterisch inhibiert sind. Zusätzlich führt dieser sterische Effekt am aromatischen Ring auch zu einem eher linearen Anteil im Lignin Polymer als beim G-Lignin [12].

Tabelle 1: Anteile der H-,G-,S-Bausteine nach Pflanzenart [13-15]

Pflanzenart	Ligninanteil (%)	Ligninbaustein (%)		
		Guajacyl (G)	Syringyl (S)	4-Hydroxyphenyl (H)
Nadelhölzer	25 – 31	>95	0–1	<5
Laubhölzer	16 – 24	25–50	45–75	0–8
Gräser	15 – 20	35–80	20–55	5–35

Diese Grundstrukturen werden bei der Ligninbiosynthese durch radikalische Kopplung polymerisiert und sind untereinander entweder durch Ether- oder C-C-Bindungen, wie

β -O-4 und 4-O-5 oder β - β , β -5, β -4 und 5-5, verknüpft [16, 17]. Das Verhältnis der Bindungstypen unterscheidet sich nach Pflanzenart, wobei der Anteil an β -O-4-Bindungen, wie in **Tabelle 2** aufgezeigt, bei weitem dominiert. Das Vorkommen von C_{α} -verknüpften Verbindungen, wie α -O-4, wird allerdings seit kurzem diskutiert und in Frage gestellt. DFT (density functional theory)-Berechnungen deuten darauf hin, dass die Bildung von α -O-4 unwahrscheinlich sei [18]. Moderne NMR-Techniken konnten keine Hinweise auf lineare α -O-4-Strukturelemente zeigen. Stattdessen wird angenommen, dass α -O-4-Bindungen immer Bestandteil von Dibenzodioxozin (DBDO) oder Phenylcumaran Strukturen sind [19]. Dennoch wird in der Literatur der α -O-4-Bindungstyp mit einem Anteil von 4–8 % im Lignin angegeben. In **Abbildung 2** ist schematisch ein Ligninmolekül mit den häufigsten Bindungstypen dargestellt.

Tabelle 2: Bindungstypen und funktionelle Gruppen und deren Häufigkeit in Laub- und Nadelhölzern (angegeben pro 100 Phenolpropaneinheiten (PPE)) [15, 20-22]

Bindungstyp	Anzahl /100 PPE		Funktionelle Gruppe	Anzahl /100 PPE	
	Nadelholz	Laubholz		Nadelholz	Laubholz
β -O-4	35–60	50–70	OMe	92–96	132–146
β -5	11–12	4–9	P-OH	19–28	9–20
DBDO	4–5	Spuren	aliphatisch-OH	102–131	130–141
β - β	2–3	3–4	Carbonyl	10–20	3–17
5-5	10	5			
4-O-5	<4	6–7			
β -1	2–5	3–4			
andere	13–16	5–8			

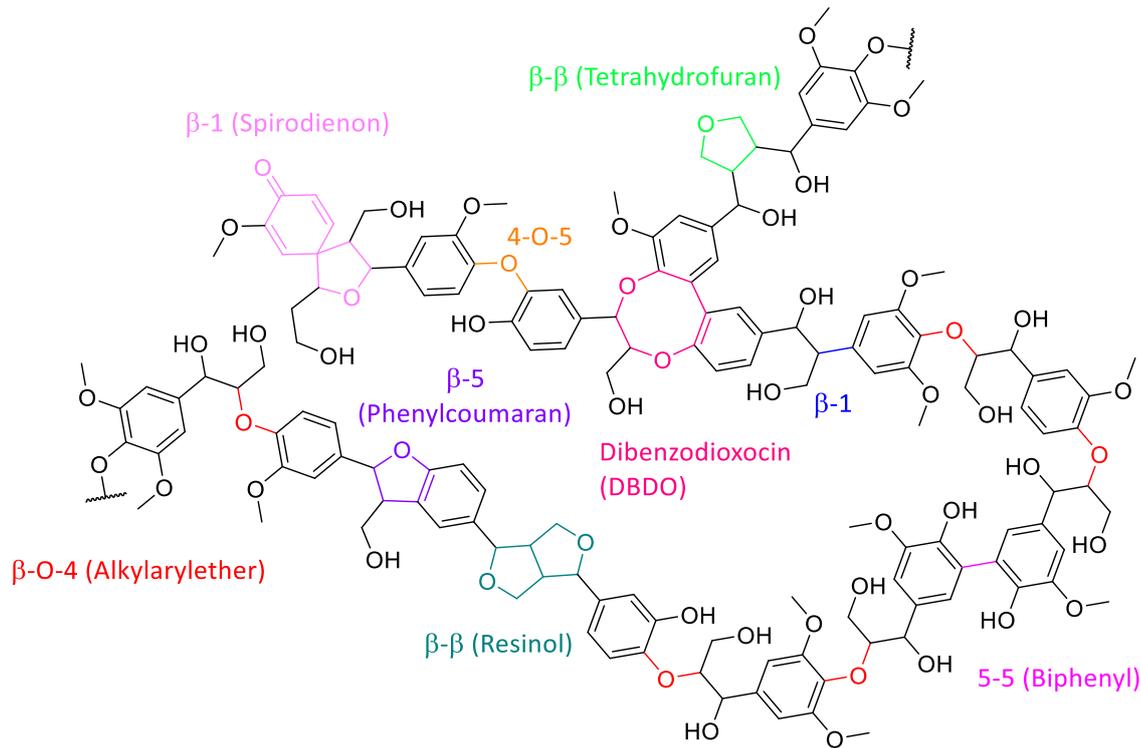


Abbildung 2: Exemplarische Darstellung eines Ligninmoleküls mit verschiedenen Bindungstypen

2.1.2 Technische Lignine als Rohstoffe

Die Zellstoffproduktion beruht auf der Entfernung des Lignins aus dem Zell-/Faserverbund. Die eingesetzten Aufschlusschemikalien verändern dabei sowohl die Struktur sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Lignins [13]. Aus diesem Grund muss zwischen nativem Lignin, auch Protolignin genannt, wie es in der pflanzlichen Zellwand vorkommt, und sogenannten technischen Ligninen grundsätzlich unterschieden werden.

Lignine, die überwiegend aus Nebenströmen (Ablagen) der traditionellen Zellstoffherzeugung gewonnen werden können, bezeichnet man üblicherweise als „technische Lignine“. Neben den traditionellen Verfahren der Zellstoffgewinnung könnten aufkommende Lignocellulose-Bioraffinerien ebenfalls größere Mengen an Lignin bereitstellen.

Die theoretische Menge an jährlich weltweit extrahierten technischen Ligninen liegt, Schätzungen zur Folge, zwischen $50\text{--}70 \times 10^6$ Tonnen [10], wobei lediglich ein geringer Prozentsatz (ca. 1–2 %) zur stofflichen Nutzung herangezogen wird [23, 24]. Der über-

wiegende Anteil wird zur Chemikalienrückgewinnung und zum Zweck der Energie- und Wärmebereitstellung verbrannt [24, 25]. Den bedeutendsten Anteil der stofflich genutzten Lignine stellen Lignosulfonate aus dem Sulfitprozess mit ca. 1 Mio.t a⁻¹ dar. Zu den bedeutendsten Anwendungen zählt der Einsatz als Dispergiermittel und Betonadditiv [26]. Lignine aus dem dominierenden Sulfataufschluss können in einem separaten Schritt sulfoniert werden und somit ähnlichen Anwendungen, wie denen der Lignosulfonate, zugeführt werden [27]. Diese Lignine stellen allerdings nur einen kleinen Anteil der Lignine aus den Zellstoffproduktionen dar. Die häufig harschen Bedingungen bei der Zellstoffproduktion führen zu nicht reversiblen Veränderungen am Lignin, wodurch stark kondensierte Fragmente hervorgehen, die im Vergleich zum nativen Lignin eine geringe Reaktivität aufzeigen. Daraus kann abgeleitet werden, dass mildere Aufschlussverfahren positiv im Sinne der Ligninverwertung sein könnten. Im Gegensatz zu klassischen Aufschlussverfahren, bei denen der erzeugte Zellstoff im Fokus liegt, könnte die Verwertung des Lignins in Bioraffinerien im Vordergrund stehen und damit auch einen positiven Beitrag zur Wirtschaftlichkeit leisten.

Eine der großen Herausforderungen bei der stofflichen Nutzbarmachung von Ligninen ist deren strukturelle Komplexität und Vielfältigkeit der Bindungstypen, die sich in der Ligninbiosynthese, der Pflanzenart (Laub- oder Nadelholz, bzw. Gräser) und den unterschiedlichen Aufschlussbedingungen begründen. Um Lignin in technischen Prozessen aus der Zellwand zu entfernen, wird die Ligninstruktur in weniger hochmolekulare Bruchstücke gespalten und/oder werden funktionelle Gruppen eingeführt, um die Löslichkeit des Lignins in den Aufschlusslösungen zu erhöhen. Bei einer solchen Extraktion des Lignins aus dem Zellverbund wird dessen Struktur verändert. Welche Veränderungen und in welchem Umfang auftreten, hängt wiederum von den Aufschlussparametern, wie Temperatur und Kochdauer, sowie den eingesetzten Aufschlusschemikalien und deren Konzentration ab. Hieraus lassen sich verschiedene Eigenschaften der technischen Lignine ableiten. Sie unterscheiden sich z.B. durch ihr Molekulargewicht, ihrer chemischen Struktur, ihr Lösungsverhalten sowie dem Asche-, Schwefel- und Restzuckeranteil.

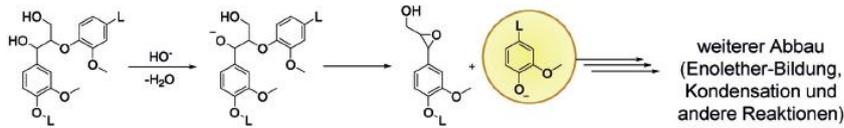
2.1.2.1 Kraftlignine

Kommerziell ist das Kraftverfahren (Sulfatverfahren) weltweit am bedeutendsten. Beim Kraftverfahren wird das Lignin durch den Einsatz von NaOH und Na₂S in einem Kochprozess bei 155–175 °C aus dem Zellverband gelöst. Das resultierende Lignin ist dementsprechend gut in Alkali löslich. Der große Erfolg des Kraftverfahrens beruht auf den guten Festigkeitseigenschaften der erzeugten Zellstoffe und auf der Möglichkeit langfaserige Nadelhölzer aufzuschließen zu können sowie der guten Rezyklierbarkeit der anorganischen Aufschlusschemikalien. Hierbei wird die Schwarzlauge, die neben den Aufschlusschemikalien auch das gelöste Lignin beinhaltet, verbrannt. Der Kohlenstoff des Lignins dient hierbei als Reduktionsmittel ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$). Auf diese Weise wird eine erhebliche Menge Energie bereitgestellt, die zur Hochdruckdampferzeugung genutzt wird. Dieser dient entweder zur Wärmebereitstellung oder wird über Turbinen verstromt und kann somit die Prozessenergie liefern. Eine teilweise Ausschleusung des Lignins durch Absenken des pH-Wertes mit CO₂ ist durch Verfahren wie z.B. „LignoBoost“ [28] oder „LignoForce“ [29] zusätzlich möglich.

Obwohl das Kraftverfahren aufgrund der dominierenden Verbreitung ein hohes Potential besitzt, Lignine für eine stoffliche Verwertung bereitzustellen, sind Kraftlignine nur in geringem Maße verfügbar. Denn die Abtrennung von Lignin zur stofflichen statt energetischen Nutzung ist nur wirtschaftlich tragfähig, wenn die erzeugten Produkte den Energie-/Strompreis nach Abzug der Kosten für die Abtrennung, Modifikation, Produktabtrennung und Reinigung übertreffen [30]. Die Umwandlung von Kraftligninen zu Wertprodukten wie Grund-, Fein- und Spezialchemikalien ist trotz Fortschritten in der Katalysatorforschung bisher nicht ökonomisch tragfähig gelungen. Dies kann in einem gewissen Umfang auf die strukturellen Veränderungen zurückgeführt werden, die während des Kraftprozesses ablaufen. Kraftlignine zeichnen sich im Vergleich zu Proto- oder Organosolvigninen durch ein hohes Maß an hochkondensierten Strukturen und äußerst stabilen Bindungen aus [7]. Dies gilt sowohl für das Lignin in der Ablauge als auch für das Restlignin im Zellstoff. Der Anteil an labileren Etherbindungen nimmt über die Kochdauer des Zellstoffaufschlusses, insbesondere nach der Anfangsphase, rapide ab [22]. In der Anfangsphase beinhaltet das gelöste Lignin allerdings noch eine erhebliche Menge an β-O-4-Bindungen [30].

Grundlegende Mechanismen der Delignifizierung beim Kraftaufschluss und die anschließende Bildung stabiler C-C-Bindungen u.a. über Kondensation und radikalischer Kopplung sind der **Abbildung 3** zu entnehmen. Die repolymerisierten Polymeren und oligomeren Ligninfragmente zeichnen sich durch äußerst stabile C-C-Bindungen aus, unabhängig vom genauen Mechanismus [30]. Je schärfer die Aufschlussbedingungen und je länger die Kochdauer, desto mehr kondensierte Fragmente entstehen. Die mittleren Molekulargewichte von Kraftligninen liegen im Bereich von $3,7\text{--}19,8 \times 10^3$ g/mol [31]. Durch die hohen Bindungsenergien der vorherrschenden C-C-Bindungen ist eine Konversion zu Monomeren über thermochemische Routen erschwert. Hinzu kommt ein nicht zu vernachlässigender Gehalt an Schwefel. Schwefel – auch in Form von Thiol-Gruppen – ist ein bekanntes Katalysatorgift für die meisten Übergangsmetall-Katalysatoren [32].

a) Spaltung von nicht-phenolischen β -Ethern unter alkalischen Bedingungen (langsame Reaktion im Natron- und Kraftverfahren)



L: Lignin-Grundgerüst

b) Spaltung von phenolischen β -Ethern unter alkalischen Bedingungen in Gegenwart von HS^- (schnelle Reaktion im Kraftverfahren)

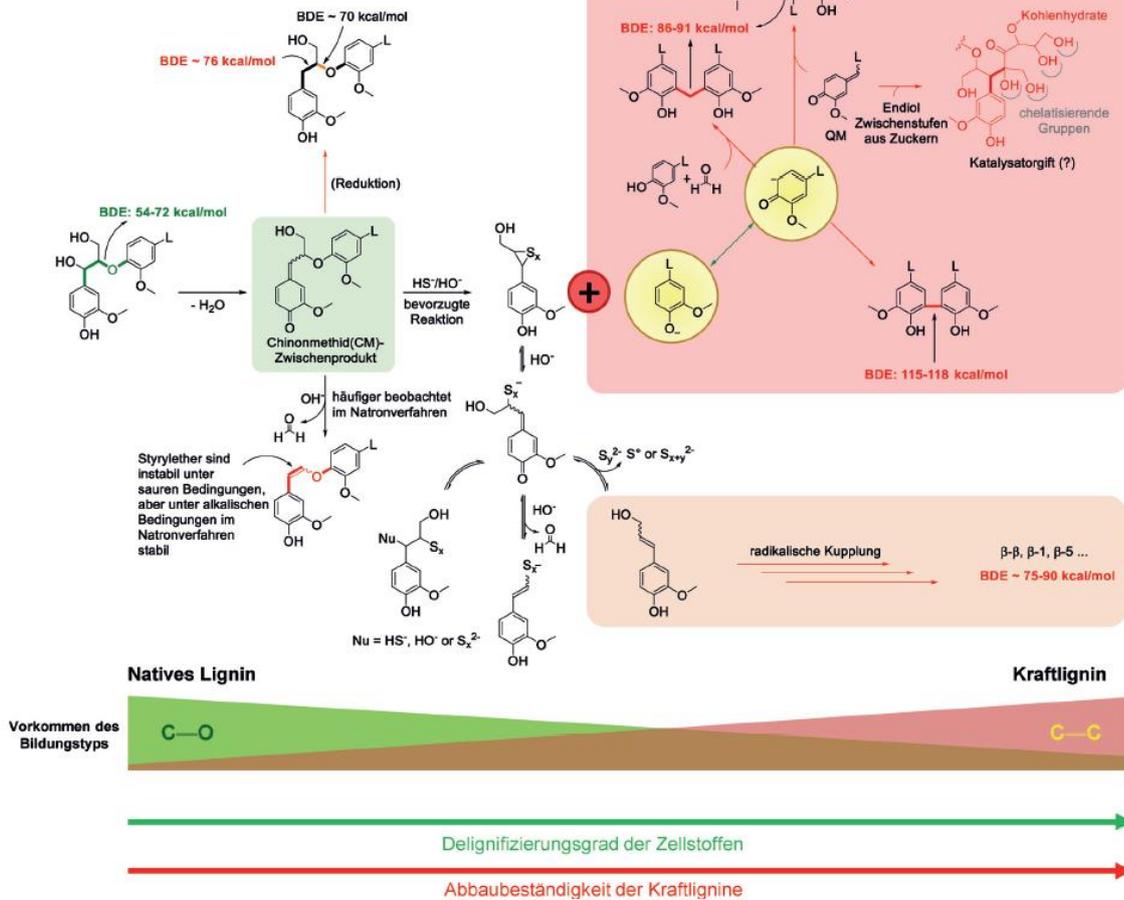


Abbildung 3: Reaktionswege für die Umwandlung von nativen Ligninen (exemplarisch an G-Bausteinen) mit hohem β -O-4-Bindungsanteil zu hochkondensierten und vernetzten Kraftligninen über ein Chinonmethid (QM)-Zwischenprodukt (Übernommen aus [30]; Copyright © 2016 John Wiley & Sons, Inc.)

2.1.2.2 Lignosulfonate

Lignosulfonate sind durch die Einführung von Sulfonsäuregruppen wasserlösliche anionische Polyelektrolyte, die eine Vielzahl an geladenen Gruppen aufweisen [7, 22]. Daraus resultiert ein relativ hoher Schwefelanteil (4–8 %) im Lignin, der eine katalytische Umsetzung erschwert [10]. Lignosulfonate zeichnen sich im Vergleich zu anderen

technischen Ligninen durch hohe \bar{M}_w von bis zu 50×10^3 g/mol aus [32], teilweise wurden sogar höhere Werte berichtet [10]. Das hohe Molekulargewicht kann sich ebenfalls negativ auf die katalytische Umsetzung auswirken, insbesondere bei heterogener Katalyse an micro- und mesoporösen Katalysatoren.

Der pH-Wert bei Sulfitaufschlüsse kann in einem weiten Bereich variiert werden. So kann eine Unterteilung in saure Sulfitaufschlüsse, Bisulfitaufschlüsse, neutral Sulfitaufschlüsse und alkalische Sulfitverfahren unternommen werden. Insbesondere saure Sulfitaufschlüsse sind im Vergleich zum Kraftverfahren weniger selektiv, wodurch ein höherer Anteil an Kohlenhydraten, vorwiegend aus den Hemicellulosen, als Verunreinigung am Lignin gefunden werden kann. Bei alkalischen Sulfitaufschlüssen von Mannanreichen Nadelhölzern verbleibt durch eine Stabilisation der Glucomannane ein Großteil der Hemicellulosen im Zellstoff [33]. Kohlenhydrate, Asche und andere Verunreinigungen können zusammen bis zu 30 Gew.% des Lignins ausmachen [7].

2.1.2.3 Organosolvignine

Bereits 1931 ist ein Verfahren zum Aufschluss von Hölzern mit organischen Lösungsmitteln beschrieben worden [34]. Seit den 1970er Jahren sind sogenannte Organosolvaufschlüsse intensiver diskutiert und erprobt worden. Diese Verfahren beinhalten den Aufschluss von LC unter der Verwendung von organischen Lösungsmitteln, häufig Alkoholen wie Ethanol oder Methanol oder organischen Säuren wie Ameisen- oder Essigsäure. Aufgrund der relativ teuren Lösungsmittel ist eine vollständige Rückgewinnung unabdingbar. Die Rückgewinnung über destillative Verfahren ist einfach, jedoch sehr energieintensiv [35]. Die Verwertung von Lignin aus aufkommenden Organosolvaufschlussprozessen wird daher angestrengt, um die Wirtschaftlichkeit dieser Bioraffineriekonzepte zu erreichen [4]. Denn aufgrund der teuren Rückgewinnung der organischen Aufschlusschemikalien und hohen Investitionskosten, bedingt durch die Notwendigkeit von Druckbehältern und explosionsgeschützten Anlagen, ist eine hohe Wertschöpfung aller Fraktionen zwingend erforderlich. Ein Vorteil dieser Verfahren ist die Gewinnung von sehr reinen Ligninen mit Molekulargewicht von 500–6500 g/mol, die schwefelfrei sind und sich durch einen geringen Asche- und Restzuckeranteil auszeichnen und somit vielversprechende Ausgangsmaterialien für eine stoffliche Verwertung darstellen [32, 36, 37]. Die Lignin-Kohlenhydratbindungen werden bei diesen Auf-

schlussprozessen gespalten, und zumeist wird angenommen, dass die Spaltung von β -O-4-Bindungen im Vergleich zu anderen Zellstoffaufschlüssen in einem geringeren Umfang stattfindet [32]. Allerdings wurde in der Literatur lange Zeit davon ausgegangen, dass die Solvolyse von Lignin im Organosolvprozess über die Spaltung von α -O-4-Bindungen ablaufen würde. In Anbetracht des neuen Verständnisses, dass α -O-4-Strukturen zyklisch in Form von DBDO oder Phenylcumaran vorliegen, muss dieser Mechanismus angezweifelt werden. Denn bei der Spaltung von DBDO müsste auch die äußerst stabile 5-5-Bindung gespalten werden, die wahrscheinlich unter den milden Bedingungen des Organosolvaufschlusses bestehen bleiben würde [30] und somit eine Fragmentierung über β -O-4-Spaltung wahrscheinlicher ist. HSQC 2D NMR Untersuchungen an Ligninen aus einem milden Organosolvaufschluss von *Miscanthus giganteus* zeigten allerdings noch einen hohen Anteil an β -O-4-Bindungen (82–84 %), wobei je nach Ethanolanteil und Aufschlussdauer eine Ethoxylierung am C_α gefunden wurde [38]. Grundsätzlich scheinen der Schärfeegrad und somit auch der Delignifizierungsgrad beim Organosolvaufschluss entscheidend für den Anteil an Aryletherbindungen zu sein. Häufig wird der Anteil an β -O-4-Bindungen in Korrelation mit der möglichen Monomerenausbeute bei thermochemischen Abbauprozessen gebracht [32, 39]. Die Annahme, dass Organosolvignine aufgrund der β -O-4 Anteile leichter zu spalten seien als andere technische Lignine ist aus den genannten Gründen nicht zulässig, ohne dass der Schärfeegrad des Aufschlusses bekannt ist [30].

2.1.2.4 Hydrolyselignine

Prozesse zur biochemischen Ethanolproduktion aus Lignocellulosen (LC) gewinnen als Ressource für technische Lignine an Bedeutung. Eine Übersicht kommerzieller Anlagen gibt Podschun et al. [40]. Die Prozesse beinhalten in der Regel vier Schritte: Eine Vorbehandlung, eine Hydrolyse, eine Fermentation und eine Abtrennung/Aufreinigung der Produkte [41]. Der Vorbehandlungsschritt kann eine Heißdampfbehandlung und Autohydrolyse durch abgespaltene Acetylgruppen, aber auch eine Vorhydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren sein. Der Hydrolyseschritt beinhaltet in der Regel eine enzymatische Behandlung. Unterschieden wird zwischen sequenzieller Hydrolyse und Fermentation (SHF), d. h. sukzessiver Hydrolyse und Fermentation, und simultaner Verzuckerung und (Co-) Fermentierung (SS(C)F) [42].

Lignine, die bei solchen Prozessen als Nebenprodukt anfallen, können sich in ihrem Kondensationsgrad aufgrund unterschiedlicher Vorbehandlungen stark unterscheiden. Insbesondere der Kondensationsgrad ist abhängig vom Schärfegrad der Vorbehandlung. Ebenfalls zeichnen sich technische Hydrolyselignine durch einen erheblichen Restzuckeranteil aus. Dieser ist auch abhängig vom Schärfegrad (Temperatur, Verweilzeit und pH-Wert) der Vorbehandlung: Je schärfer die Bedingungen, desto weniger nicht hydrolysierte Polysaccharide am Lignin [43].

2.2 Ligninspaltung durch thermochemische Verfahren

Aufgrund des aromatisch/phenolischen Charakters der Ligninpolymerstruktur wird die Depolymerisation hin zu niedermolekularen phenolischen Abbauprodukten vorgeschlagen, um eine höhere Wertschöpfung des Lignins zu erzielen [44]. Unterschiedliche Prozesse – (katalytische) Pyrolyse, Basen katalysierte Depolymerisation (BCD) oder hydrothermale Verflüssigung (HTL) – wurden erprobt, um Lignocellulosen zu verflüssigen, mit dem Ziel der Erzeugung wertschöpfender Rohstoffe. Inwieweit aus den zu meist aus mehreren hundert verschiedenen Substanzen bestehenden Stoffgemischen hochwertige Plattformchemikalien gewonnen und abgetrennt werden können, ist ebenfalls Gegenstand vieler Forschungsbemühungen.

Pyrolyse ist eine effektive Methode niedermolekulare und oligomere Spaltprodukte zu generieren. Durch die überwiegend homolytischen Spaltungsreaktionen bei der Thermolyse und die damit verbundenen Repolymerisationsreaktionen der entstandenen Radikale, entstehen aber auch hochmolekulare Produkte [45]. Diese können durch Zugabe von Wasser als Pyrolyselignin ausgefällt werden.

An dieser Stelle sollen daher Konversionsansätze zur Ligninspaltung unter reduzierenden Bedingungen beschrieben werden. Bei diesen Ansätzen sollen die Repolymerisationen, wie sie bei der homolytischen, thermischen Spaltung auftreten, durch Abfangen der Radikale mit Wasserstoff unterdrückt werden. Derartigen Ansätzen wird in der Literatur das größte Potential zugesprochen [7].

2.2.1 Reduzierende Lignindepolymerisation durch Hydrierung, Hydrogenolyse und Hydrocracking

Diverse reduzierende, thermochemische Konversionsverfahren zur Umsetzung von Biomasse und technischen Ligninen zur Erzeugung von Plattformchemikalien [46-52] und Kraftstoffadditive werden seit Jahrzehnten intensiv beforscht. Patel und Kumar (2016) veröffentlichten kürzlich eine Zusammenfassung über die Dieselproduktion bzw. Dieseladditiven aus Lignocellulosen [53]. Ein Großteil der Forschungsbestrebungen zielt dabei auf eine vollständige Reduzierung des Sauerstoffgehaltes durch katalytische Hydrierung ab. So soll der Brennwert erhöht und ggf. die Mischbarkeit für das Co-Processing mit fossilen Ressourcen zu verbessert werden [54-56]. Dadurch kann ein sogenannter ‚drop-in‘ Einsatz für die petrochemische Raffinerie realisiert werden. Für diese Anwendungen wird eine vollständige Deoxygenierung und überwiegende Sättigung von Doppelbindungen angestrebt. Grundsätzlich sind Kohlenwasserstoffverbindungen von C₅–C₂₅ im Siedebereich von 150–370 °C die Zielprodukte [57]. Sie könnten in einer petrochemischen Raffinerie, zusammen mit dem sogenannten Roh-Naphtha, weiter aufgetrennt werden. Die Erzeugung von aromatischen Chemikalien erfolgt bei der petrochemischen Route aus katalytisch reformierten Erdöl-Naphtha oder aus sogenanntem Steinkohleteer-Naphtha. Letzteres beinhaltet bereits einen hohen Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Aromaten BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol) werden schließlich über oxidative Routen zu Phenolen und andere funktionalisierten Aromaten umgesetzt.

Für die direkte Erzeugung von Grundchemikalien aus Lignin sind hingegen selektive Reaktionen von Bedeutung. Anders als bei der Erzeugung von Treibstoffen ist die Erhaltung von bestimmten Funktionalitäten, wie zum Beispiel die phenolische Hydroxylgruppe, bei gleichzeitiger Spaltung der oligomeren Struktur wünschenswert. Weiter sollten möglichst wenig unterschiedliche Produkte erhalten werden. Aufgrund der relativ hohen Dissoziationsenergie von C-O-Bindungen in Arylethern ist es schwierig, die Etherbindungen in Gegenwart von H₂ zu spalten ohne gleichzeitig Ringhydrierungen zu erzielen [58]. Daher ist eine selektive Route zur gleichzeitigen Spaltung und Defunktionalisierung der Ligninbausteine bei Erhaltung des benzolischen Rings äußerst schwierig [58].

Chemierohstoffe werden bislang überwiegend aus fossilen Ressourcen gewonnen. Allerdings nimmt seit einigen Jahren das Bestreben der Chemieindustrie zu, Chemierohstoffe aus nachwachsenden, nachhaltigen Quellen zu erzeugen. Lignocellulosen (LC) besitzen ein hohes Potential, petrochemisch gewonnene organische Chemikalien zu ersetzen. Lignin kann in diesem Zusammenhang eine wichtige Ressource für die Gewinnung von Aromaten aus nachwachsenden Rohstoffen darstellen. Aromaten sind wichtige Ausgangsstoffe der chemischen Industrie zur Synthese von Kunststoffen und Synthesefasern. Bislang wird zur ihrer Gewinnung Rohöl durch destillative Trennverfahren in Fraktionen mit unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilung aufgetrennt, aus denen wiederum die aromatischen Ausgangsstoffe für die Polymersynthese gewonnen werden.

Insbesondere die Verwendung von Lignin zur Gewinnung von aromatischen Verbindungen, wie Phenol, Phenolderivaten und BTEX-Aromaten durch selektiven Abbau der makromolekularen Struktur ist von wesentlichem Interesse [19, 59-64]. Diese Substanzen können mit etablierten, konventionellen Methoden in der chemischen Industrie weiterverarbeitet werden (vergl. **Abbildung 4**).

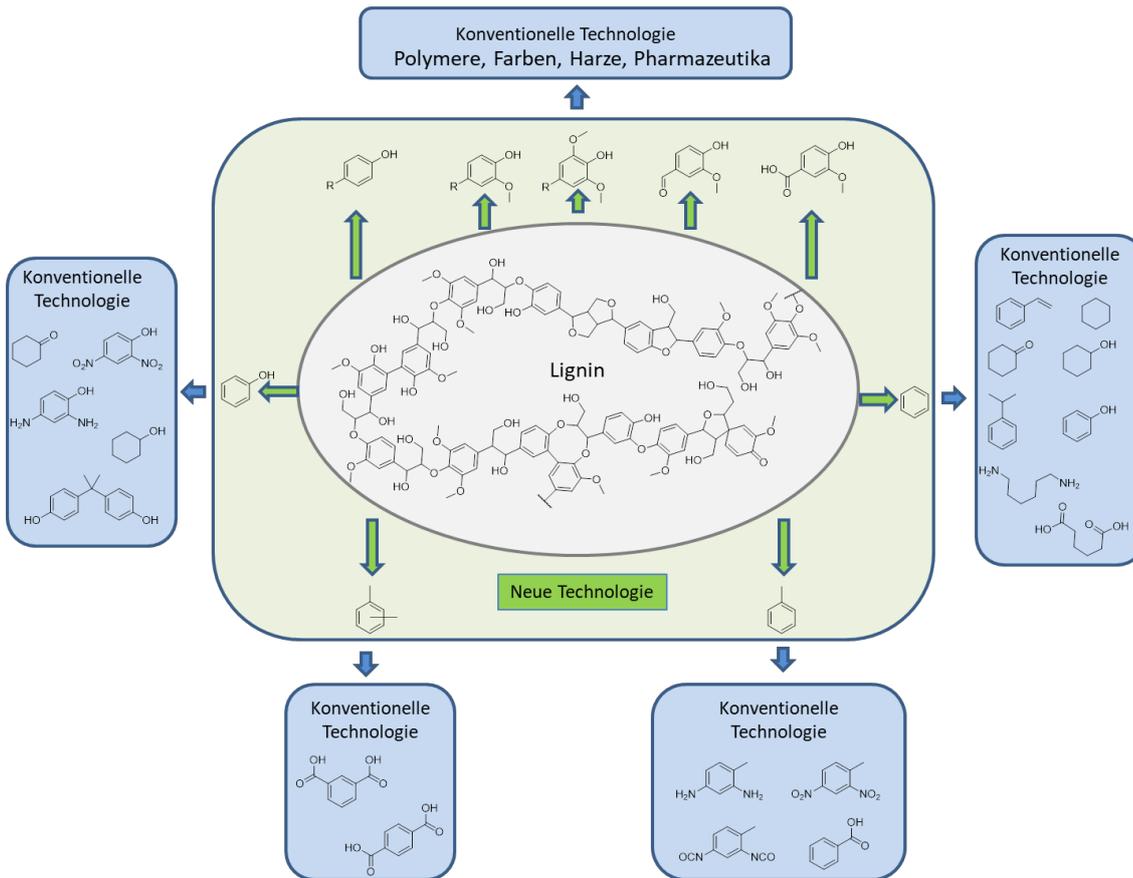


Abbildung 4: Mögliche Gewinnung wertvoller Chemikalien aus Lignin durch Kombination von potentiellen neuen Technologien und konventionellen Verfahren (geändert nach [19]; Copyright © 2010 American Chemical Society)

Wie bereits erwähnt, stellen die Komplexität und Strukturvariabilität der zur Verfügung stehenden technischen Lignine eine enorme Herausforderung bei ihrer Konversion dar. Dies gilt insbesondere, wenn für die Gewinnung von phenolischen Grundchemikalien ein selektiver Abbau der Ligninstruktur zu wenigen Produktkomponenten bei gleichzeitiger großer Ausbeute angestrebt wird. Häufig werden in der Literatur summarische Ausbeuten phenolischer Komponenten angegeben. Diese sind zumeist recht unterschiedlich definiert, wodurch ein Vergleich der Verfahren und der Literatur erschwert oder gänzlich verhindert wird. So werden häufig alle Produkte mit einer phenolischen Hydroxylgruppe zusammengefasst, so dass weniger reaktive Substanzen (z.B. Guajakol- und Syringolderivate oder mehrfach alkylierte Phenole) enthalten sind. Dies führt zu Ausbeuteangaben, die nicht nur von dem Konversionsprozess und der eingesetzten Biomasse abhängen, sondern auch von der angewendeten Analytik und der Definitio-

nen der Zielprodukte. Teilweise werden auch di- und trimere Verbindungen in der Kategorie der Phenole inkludiert, sofern diese eine phenolische Hydroxylgruppe aufweisen.

Wird im Allgemeinen von Phenolen aus Lignin berichtet, so schließt das auch Guajakol- und Syringolderivate mit ein. Von Bedeutung sind u.a. Eugenol für die Parfümindustrie und als Edukt Vanillin und Syringaaldehyd. Letzteres wird u.a. für die Synthese von Bis(2-ethylhexyl)-3,5-dimethoxy-4-hydroxy-benzylmalonat eingesetzt, welches Anwendung in Kosmetika mit Lichtschutzfaktor findet [65]. Phenol und einfach alkyliertes Phenol sind hingegen Zwischenprodukte bei der Synthese von Resolen und Novolacken und dienen als Ausgangsstoff für diverse aromatische Chemikalien, wie z. B. Bisphenol-A (Reaktion von Phenol mit Aceton in Gegenwart eines Katalysators) [66]. Im Allgemeinen werden für die Harzsynthese keine reinen Alkylphenolverbindungen benötigt, weshalb auch die Synthese in einem Batchreaktor mit Phenol, Alkenen und Katalysator durchgeführt wird [66]. Durch einen Überschuss an Phenol wird hierbei überwiegend eine Monoalkylierung erreicht.

Zum Abbau der chemischen Struktur des Lignins hin zu reaktiven Phenolderivaten sind folgende wesentliche Reaktionen bei der thermochemischen Konversion von Ligninen von großer Bedeutung:

- (1) Hydrierung,
- (2) Hydrogenolyse
- (3) Hydrocracking.

(1) ist die Anlagerung von Wasserstoff an Mehrfachbindungen. Dies erfolgt zumeist über eine heterogen katalysierte Dissoziation von Wasserstoff (s. u.) und führt nicht zur Spaltung von C-C-Bindungen.

(2) bezeichnet die katalytische Spaltung von Einfachbindungen durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen. Diese Reaktion kann theoretisch auch bei C-C-Bindungen stattfinden. Die Hydrogenolyse wird aber in der Regel zur Spaltung von Bindungen zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Heteroatom wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel angewendet. Die Hydrogenolyse kann als ein Spezialfall der Hydrierung angesehen werden, bei der durch Anlagerung von Wasserstoffatomen die Verbindung ge-

spalten wird, wohingegen Hydrierungen im Allgemeinen auch an Doppel- und Dreifachbindungen stattfinden, woraus dann das entsprechende Alkan, bzw. Alken entsteht.

(3) zeichnet sich durch thermische Spaltung und anschließender Hydrierung der zumeist reaktiven Spaltprodukte aus, um eine Repolymerisation zu verhindern. Diese Reaktionen finden dementsprechend bei pyrolytischen Temperaturen (300–500 °C) und hohen Drücken (130–500 bar) in Wasserstoffatmosphäre statt [67].

Wünschenswert ist die Konversion von Ligninen zu den Zielprodukten in einem Prozessschritt, d.h. die gleichzeitige Depolymerisierung (Cracking) und Hydrierung der zumeist reaktiven Spaltprodukte (Radikale, Aldehyde und ungesättigte aliphatische Reste) unter den gleichen Prozessbedingungen. Die konkurrierende Ringhydrierung der aromatischen Strukturen ist hingegen bei der Erzeugung von Phenolen und BTEX-Aromaten unerwünscht. Wünschenswert wäre eine gezielte Spaltung von Bindungen und Entfernung bestimmter funktioneller Gruppen (z. B. Methoxygruppen), wohingegen andere, z. B. die phenolische Hydroxylgruppe, erhalten bleiben sollten. Zumeist liegt das Temperaturoptimum für Crackreaktionen oberhalb des Optimums für die Hydrierung, weshalb auch Konversionen in zwei Prozessschritten vorgeschlagen werden [68]. Dies birgt den Vorteil, die Prozessbedingungen und ggf. das Katalysatorsystem selektiver für die Erzeugung der Zielprodukte einstellen zu können. Allerdings sind solche Verfahren bedeutend komplexer und teurer im Vergleich zu den Konversionen in einem Prozessschritt.

Zur Hydrierung wird in der Regel Wasserstoffgas eingesetzt. Dieses wird an einem Katalysator aktiviert, damit atomarer Wasserstoff für die Reaktion zur Verfügung steht. Wasserstoff stammt heutzutage zumeist aus fossilen Quellen, kann aber auch aus regenerativen Ressourcen gewonnen werden (siehe **Kapitel 2.3**). Eine andere Möglichkeit besteht darin, wasserstoffspendende Chemikalien zu verwenden, d. h. solche, die in der Lage sind durch Abgabe von Wasserstoff in einen chemisch stabileren Zustand zu gelangen. Als Beispiel sei hier der Einsatz von Tetralin genannt, welches maximal zwei H_2 abgeben kann und dabei zu Naphthalin umgewandelt wird. Dass solche Reagenzien im Überschuss eingesetzt werden müssen und anschließend nicht oder nur unter

großen Aufwand zurückgewonnen werden können, stellt einen wesentlichen Nachteil da. Der sogenannte Lignin-to-Liquid (LtL) Prozess verwendet Ameisensäure als Wasserstoffdonator. Ameisensäure zerfällt durch Erhitzen in Wasserstoff und CO_2 , wodurch ein aufwändiger Reinigungsschritt entfällt [69, 70]. Dieses Verfahren wurde 2014 von M. Kleinert und T. Barth zum Patent angemeldet [71]. 2-Propanol ist eine weitere, relativ günstige Chemikalie, die in Wasserstoff und Aceton zerfällt. Eine Kombination von Ameisensäure und 2-Propanol soll in Bezug auf die deoxygenierende Wirkung des Prozesses einen positiven Effekt haben [69, 70]. Auch andere Alkohole können als Wasserstofflieferant dienen. Allerdings sind Nebenreaktionen, z.B. Alkylierungsreaktionen, mit dem Lignin oder dessen Abbauprodukten nicht ausgeschlossen.

Die thermische Zersetzung unter reduzierenden Bedingungen in Verbindung mit einem geeigneten Katalysator kann gegenüber der klassischen Pyrolyse wesentliche Verbesserungen bewirken:

- (1) Repolymerisation von Radikalen, die durch homolytische thermische Spaltung entstehen werden unterdrückt
- (2) Sauerstoff wird entfernt
- (3) Olefine werden zu Alkanen reduziert

Aufgrund der Tatsache, dass zumeist Treibstoffe oder Basischemikalien die Zielprodukte darstellen, sind die oben genannte Reaktionen wünschenswert. Denn hierdurch können höhere Ausbeuten an niedermolekularen, bzw. monomeren Verbindungen erwartet werden, die sich zudem durch eine bessere Langzeitstabilität, höhere Brennwerte und niedrigere Viskosität auszeichnen.

Werden Lignine als Ausgangsmaterial eingesetzt, so sind, wie bereits erwähnt, Phenole und Benzole (insbesondere BTEX-Komponenten) Zielkomponenten. Hierzu muss die hochmolekulare Struktur des Lignins bis hin zu Monomeren abgebaut werden, was durch Hydrocracking oder Hydrogenolyse realisiert werden kann.

Sowohl die Hydrierung, die Hydrogenolyse als auch das Hydrocracking benötigen atomaren Wasserstoff als Reaktanden. Die Dissoziationsenthalpie des Wasserstoffmoleküls ist allerdings mit 436 kJ mol^{-1} sehr hoch und das Wasserstoffmolekül entsprechend stabil [72]. Für die Dissoziation des Wasserstoffs wird infolgedessen ein Katalysator

benötigt. In der Regel kommen heterogene Katalysatoren zum Einsatz, seltener homogene Katalysatoren. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich mit heterogenen Katalysatoren gearbeitet, weshalb auf eine Beschreibung homogener Katalysatoren zur Hydrierung verzichtet wird.

Als heterogene Katalysatoren für Hydrierungen können Edelmetalle wie zum Beispiel Pd, Pt und Ru, aber auch unedlere Metalle wie Co, Ni, Fe oder Mo eingesetzt werden. Im Wesentlichen finden sich diese Metalle in der 8. Nebengruppe des Periodensystems wieder.

Das Wasserstoffmolekül kann an den Metalloberflächen intermediär gebunden werden, wodurch die Wasserstoffbindung einen Elektronenmangel erfährt. Dadurch entsteht eine positive Partialladung, wodurch eine Reaktion mit elektronenreichen Verbindungen (π -Bindungen, Heteroatome) ermöglicht wird. Für die Reaktion sind mehrere Faktoren ausschlaggebend:

- (1) Transportlimitierungen von Wasserstoff und Edukt zum Katalysator
- (2) Adsorption der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche
- (3) Desorption der Produkte vom Katalysator

(1) kann durch verfahrenstechnische Aspekte optimiert werden (Reaktordesign, Anreibemedien, Prozessdruck und -temperatur). (2) und (3) können durch die Wahl des Metalls, bzw. bei Legierungen durch das Verhältnis der Metalle beeinflusst werden. Auch die Oberfläche des Katalysators ist entscheidend für dessen Aktivität. Diese Katalysatoreigenschaften können auch durch das Trägermaterial (Support) verbessert werden. Häufig finden als Support Aktivkohle, unterschiedliche Zeolithe, aber auch Oxide wie Aluminiumoxid, Siliziumoxid oder Zirkoniumoxid, Anwendung.

Aufgrund der Porenstruktur von Zeolithen und den dort vorhandenen Lewis-Säurezentren (Fehlstellen von Al im Si Gitter), können auch Isomerisierungsreaktionen, Spaltungsreaktionen und Dehydrationsreaktionen katalysiert werden. Damit haben Zeolithe einen wesentlichen Einfluss auf die entstehenden Produkte. Im Zusammenhang mit dem katalytischen Cracken von Ligninen kann jedoch die geringe Porengröße der Zeolithe ein sterisches Hindernis darstellen. Wenn die hochmolekularen Strukturen

des Lignins nicht in die Poren gelangen, kann dies zur Verkokung des Katalysators führen.

Im Wesentlichen können folgende Gründe zur Deaktivierung heterogener Katalysatoren aufgeführt werden [53, 73, 74]:

- (1) Vergiftung durch stark adsorbierende Substrate an den aktiven Stellen
- (2) Bedeckung aktiver Stellen durch Ablagerungen (Koks/Metalle)
- (3) Blockierung von Porenöffnungen
- (4) Sinterung der aktiven Metalle [75]

Während viele Metalle durch Schwefel deaktiviert werden, so müssen Katalysatoren wie NiMo und CoMo sulfidiert werden, um Stellen mit entsprechendem Elektronenmangel zu erzeugen. Sehr aktive Hydrierkatalysatoren werden teilweise gezielt "vergiftet", um ihre Selektivität für bestimmte Reaktionen zu erhöhen.

Im Folgenden sollen exemplarisch Forschungsaktivitäten zur Erzeugung von Aromaten aus Lignin unter reduzierenden Bedingungen und unter Verwendung von günstigen Nickelkatalysatoren aufgezeigt werden.

2.2.2 Ligninspaltung mit Nickelkatalysatoren

Nickel ist ein attraktives Metall zur katalytischen Umsetzung von Biomasse, da Nickel im Vergleich zu anderen Katalysatormetallen relativ günstig, in größeren Mengen verfügbar und selektiv bezüglich der Spaltung von Etherbindungen ist [21]. Bereits in den 1920 bis 1960er Jahren wurden Untersuchungen durchgeführt, Lignin mit Nickelkatalysatoren zu hydrieren [76-78]. Auch in den letzten Jahren wurden viele Anstrengungen unternommen, um Lignin mit Hilfe von Nickelkatalysatoren zu verflüssigen und Wertstoffe zu gewinnen. Zhai et al. [16] untersuchten kürzlich die Depolymerisation von Dioxan-Buchenlignin unter relativ milden Bedingungen (180–240 °C, 10–40 bar H₂, 6 h). Sie konnten mittels einer Nickel-Eisen-Legierung auf Aktivkohle eine hohe Ausbeute an Propylsyringol, Propylguajakol, Dihydrosinapylalkohol und Dihydroconiferylalkohol erzielen. Das Maximum mit 23,2 Gew.% Phenolen und 50 % Flüssigausbeute wurde bei

225 °C angegeben. Eine Demethoxylierung konnte unter den angewendeten milden Bedingungen nicht erreicht werden.

Neue Ergebnisse zeigen, dass Ni-Nanopartikel auf Aktivkohle, die mit Stickstoff als Elektronen spendendes Atom dotiert wurde (Ni-NDC), eine deutlich verbesserte Effizienz im Vergleich zu Ni-C Nanopartikeln aufweisen [79]. Die qualitativ nachgewiesenen monomeren Produkte sind allerdings weitestgehend methoxylierte Phenole.

Koranyi et al. [80] postulierten kürzlich einen synergetischen Effekt bei der Verwendung von CuMgAl-Oxiden und Ni-Phosphiden bei der Depolymerisation und gleichzeitiger Hydrodeoxygenierung von Lignin (Protobind 1000) in überkritischem Ethanol (340 °C, 4 h). CuMgAlO_x führt überwiegend zur Spaltung der Ligninstruktur und Ni₂P dient der HDO. Ethanol fungiert bei der Reaktion erstens als Wasserstoffdonator und zweitens verhindert es durch Alkylierung an reaktiven Positionen der Produkte die Repolymerisation der Spaltprodukte. Mit dieser Methode konnte eine Monomerausbeute von 53 Gew.% erzielt werden, lediglich 8,9 Gew.% waren Oxygenate.

Einen besonderen Stellenwert für die vorliegende Arbeit haben sogenannte Raney Nickel-Katalysatoren. Sie sind formal eine Legierung aus Nickel und Aluminium. Frühe Versuche, Raney Ni für die Hydrogenolyse von Lignin zu verwenden, wurden bereits Anfang der 1940er Jahre von Harris und Saeman [81, 82] und Ende der 1960er Jahre von Pepper et al. [83, 84] durchgeführt. Als Hauptprodukte wurden Derivate von Guajakol und Syringol identifiziert.

Raney Ni ist im Vergleich zu den sehr aktiven Katalysatoren aus Edelmetallen wie Pd, Pt, Ru und Rh ein relativ günstiger Katalysator [85] für die Hydrierung von Aromaten und π -Bindungen. Bereits unter relativ milden Reaktionsbedingungen vermögen Raney Ni Katalysatoren monomere Modellsubstanzen zu hydrieren [86]. Auch eine partielle Depolymerization von enzymatischen Hydrolyselignin mit Raney Ni in Dioxan/Wasser ist unter milden Bedingungen (160–200 °C, 20 bar) möglich [87]. Dies führte zu einer verbesserten Löslichkeit der Produkte in verschiedenen Lösungsmitteln im Vergleich zum Edukt.

Weiter zeichnen sich Raney Ni Katalysatoren durch eine gute Wasserbeständigkeit aus, wodurch ihr Einsatz in wasserhaltigen Pyrolyseölen und wässrigen Reaktionsbedingungen möglich wird [85].

Forchheim et al. [88] untersuchten die Verflüssigung eines Hydrolyselignins (Fa. SEKAB, Schweden) in Wasser unter Verwendung von Raney Ni. Die katalytische Deoxygenierung der intermediären Spaltprodukte erfolgte in einem Temperaturbereich von 300–400°C. Die Versuche wurden ohne zusätzlichen Wasserstoff durchgeführt. Die Autoren konnten zeigen, dass eine Reaktionstemperatur von 300°C für die Depolymerisation des Lignins nicht ausreichend war. Monomeres Hauptprodukt war Phenol. Die Phenol-ausbeute konnte über die Prozessvariablen Temperatur und Versuchsdauer beeinflusst werden. So konnten bei einer niedrigen Temperatur von 330°C und einer langen Versuchsdauer von 1200 min die höchste Phenol-ausbeute (1,25 %) gefunden werden. Eine Verkürzung der Versuchsdauer auf 270 min konnte durch Temperaturerhöhung auf 400°C erreicht werden und führte zu einer ähnlichen Phenol-ausbeute (1,22 %). Der Koks-rückstand wurde bei jeder Temperatur durch Verlängerung der Reaktionszeit signifikant reduziert [88]. Kontrollversuche ohne Katalysator bei 30 min Versuchsdauer führten zu hohen Koks-ausbeuten zwischen 37 % (400°C) und 59 % (300°C). Monomere Hauptprodukte waren Guajakol und Catechole. Das Maximum für die Guajakol-ausbeute wurde bei 350 °C (0,53 %) gefunden. Das Maximum für Catechole wurde bei 400 °C mit 1,41 % angegeben[88].

Forchheim et al. [88] untersuchten ebenfalls an den Modellsubstanzen Guajakol und Catechol die Reaktion in Wasser mit Raney Ni und 10 bar H₂. Sie zeigten, dass nur Catechol bei einer Temperatur von 247°C mit einer Ausbeute von 20 % zu Phenol umgesetzt wurde. Guajakol wurde überwiegend zu Cyclohexanol umgesetzt. Höhere Temperaturen führten bei beiden Modellsubstanzen überwiegend zu Gasbildung.

Kürzlich wurde die Depolymerisation von Alkalilignin in überkritischem Ethanol an Raney Ni und Ni₇Au₃ Katalysatoren bei 240 °C und 8 h Verweilzeit mit erstaunlich hohen Ausbeuten berichtet [89]. Die Autoren gaben an, mit Ni₇Au₃ 2-Methoxyphenol mit einer Ausbeute von bis zu 84,7 % gefunden zu haben. Unklarheit besteht allerdings bei der Bezugsgröße. Da eine Ligninkonversionsrate von max. 69,6 % angegeben wurde,

kann die eingesetzte Ligninmenge nicht als Basis dienen. Vermutlich bezieht sich die Angabe auf relative Peak-Flächenanteile im Gaschromatogramm, da diese in der Summe immer 100 % ergaben. Die Umsetzung führte sowohl mit als auch ohne Raney Ni zu gleichen Ausbeuten an 2-Methoxyphenol (54,3 %, 55,5 %). Die Konversionsrate wurde allerdings mit beiden Katalysatoren deutlich verbessert.

Zahng et al. [90] untersuchten zunächst 13 Monometall-Katalysatoren durch Umsetzung der dimeren Modellsubstanz 2-Phenoxy-1-Phenylethanol (10 mol% Katalysatoreinsatz, 10 bar H₂ in H₂O). Sie fanden, dass Nickel die höchste Selektivität für die Hydrogenolyse (β -O-4-Spaltung) zu Monomeren besitzt, allerdings nicht die höchste Konversionsrate aufweist. Es entstanden 15 Konversionsprodukte von denen acht Monomere waren. Die Autoren fanden ebenfalls einen positiven Effekt durch die Kombination von Nickel und Gold. Hierbei scheint Au als Elektronenspender zu fungieren, was zu einer erhöhten Elektronendichte am Ni-Atom führt. Das beste Verhältnis für die ideale Elektronenkonfiguration wurde mit einem Ni:Au Verhältnis von 7:3 (Ni₇Au₃) angegeben. Angewendet auf ein Dioxan/Wasser (9:1)- Lignin wurden bei 170 °C mit 1 h Reaktionszeit 6 Gew.% und nach 12 h 14 Gew.% Monomere gefunden.

Wang und Rinaldi [91] untersuchten an Diphenylether den Einfluss des Lösungsmittels auf die Hydrogenolyse mittels Raney Nickel. Die Autoren konnten zeigen, dass Raney Nickel sowohl die Hydrogenolyse der Etherbindung als auch die Hydrierung der aromatischen Strukturen katalysieren kann. Die Lewis-Basizität des Lösungsmittels ist entscheidend für die Aktivität und Selektivität des Katalysators und stellt eine entscheidende Rolle bei der Steuerung der Hydrierung und der Hydrogenolyse dar [91]. Beispielsweise wurde mit Methanol und 1,4-Dioxan überwiegend Phenol und Benzol gebildet, während in Methylcyclohexan (MCH) 1,1'-Oxybicyclohexan, Cyclohexanol und Cyclohexan in hoher Ausbeute gefunden wurden [91]. Weiter konnte gezeigt werden, dass Raney Ni alleine nicht im Stande ist, Alkohole zu dehydratisieren. Zu diesem Zweck ist der Einsatz eines sauren Katalysators notwendig [86, 91, 92]. Die deutlich niedrigeren Konversionsraten insbesondere in Methanol und 1,4-Dioxan verglichen mit MCH führten die Autoren auf eine starke Adsorption und andere Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und der Katalysatoroberfläche zurück [91]. Dabei führt der Adsorptionsvorgang von primären Alkoholen wie MeOH und EtOH zur Spaltung der

OH-Bindung. Daraus resultiert eine Alkoxygruppe und einem H-Atom auf der Katalysatoroberfläche [86, 91]. Die gebildeten Alkoxy-Gruppen besetzen damit katalytisch aktive Stellen auf der Katalysatoroberfläche und setzen die Aktivität des Katalysators herab.

Allerdings führte eine Reaktion an Organosolvlignin (EtOH/H₂O) auch in MeOH zu ähnlich hohen Konversionsraten wie in MCH [91]. Dabei entstehen weiterhin Phenolderivate, d.h. die Reaktion erfolgt ohne Ringhydrierung.

Jiang et al. [93] berichteten einen positiven Effekt durch den Einsatz von MeOH im Vergleich zu EtOH auf die Öl- sowie auf die Phenolausbeute. Der Einfluss einer zusätzlichen Wasserstoffatmosphäre war gering. Die Autoren fanden weiter einen synergistischen Effekt bei der Verwendung von Raney Ni in Kombination mit sauren Zeolithen [93]. Dabei wurde angenommen, dass Raney Ni als Crack-Katalysator fungiert und zur MeOH Reformierung beiträgt, während der Zeolith als Feststoffsäure die saure Hydrolyse von Etherbindungen und die Dehydratation katalysiert [93]. Durch diese Kombination konnte mit 27,9 % eine beeindruckende Ausbeute an Monophenolen gefunden werden, wobei diese sich offenbar überwiegend aus methoxylierten Phenolderivaten zusammensetzen. Durch den ausschließlichen Einsatz von Raney Ni wurden noch 12,9 % Mono-(methoxy-) phenole gefunden.

Sekundäre Alkohole, insbesondere 2-Propanol und 2-Butanol, zeigen bei der Hydrierung von Phenol gute Ergebnisse, die durch H-Transferreaktionen am Raney Ni erklärt werden [86, 91]. Dabei wird sowohl die OH-Bindung als auch die α -CH-Bindung gespalten, und es verbleiben zwei Wasserstoff-Adatome auf der Nickeloberfläche während Aceton abgegeben wird [86]. Wang und Rinaldi [94] zeigten, dass die gleichzeitige Verwendung von Raney Ni, Zeolithen und 2-PrOH als Wasserstoffdonator die Hydrierung von Phenol zu Benzol mit einer Konversionsrate von 100 % und einer Selektivität von 82 % ermöglicht. Wird dieses System auf säurefreies Pyrolyseöl oder auf Organosolvlignin angewendet, so lassen sich farblose Öle in Ausbeuten zwischen 40 und 50 % erzielen. Diese setzen sich überwiegend aus Benzolen und gesättigten Verbindungen zusammen. Der Kohlenstoffgehalt der Öle lag zwischen 80 und 90 % [94].

Sind Benzole oder gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen die Zielprodukte, so ist der Einsatz einer Feststoffsäure wie Zeolithe oder Nafion als Co-Katalysator zum Raney Ni unabdingbar [85, 93, 94].

Hydrierung von Phenol an Raney Ni in Wasser und Methanol zeigte, dass Wasser im Vergleich das bessere Reaktionsmedium ist [92]. Erklärt wird dies dadurch, dass Phenol und Wasserstoff in Wasser eine höhere reversible Adsorption am Katalysator (117 und 283 $\mu\text{mol g}^{-1}$) als in Methanol (69 und 29 $\mu\text{mol g}^{-1}$) aufweisen.

Untersuchungen an Modellsubstanzen konnten zeigen, dass Raney Ni zunächst die Hydrogenolyse von Alkylarylethern katalysiert und erst im Anschluss der aromatische Ring gesättigt wird [86]. Im Falle von 4-Methyl-Guajakol entstehen entsprechend zunächst 4-Methyl-phenol und Methanol. Danach wird aus diesen Zwischenprodukten 4-Methyl-cyclohexanol gebildet. Sind größere Substituenten am Aromaten vorhanden, so ist die Ringhydrierung sterisch gehindert [86]. Dies führt entsprechend zu phenolischen und aromatischen Produkten anstelle von Cyclohexan- und Cyclohexanolderivaten. Interessanterweise führt die Hydrogenolyse von Guajakol in Gegenwart weiterer Modellsubstanzen neben Phenol und Methanol auch zu Catechol und Methan [86].

Grundsätzlich ist bei der heterogenen Katalyse von Ligninen die anfängliche Thermolyse der Ligninstruktur unverzichtbar um aromatische Fragmente zu erzeugen [91]. Diese gehen dann in Lösung und werden dann am heterogenen Katalysator für die Hydrierung und Hydrogenolyse aktiviert.

2.3 Wasserstoffherzeugung aus regenerativen Quellen

Die Erzeugung von monomeren Phenolen aus Lignin bedarf der Spaltung von kovalenten Bindungen, insbesondere Etherbindungen. Dies kann in thermochemischen Prozessen entweder durch Hydrolyse, Hydrogenolyse oder thermisch hervorgerufene homolytische Spaltung erfolgen. Bei letzterem entstehen freie Radikale, die zur Polymerisation neigen. Eine Repolymerisation der entstandenen Radikale kann durch Sättigung mit Wasserstoff verhindert werden. Dafür und zur Hydrogenolyse wird Wasserstoff benötigt und verbraucht. Daraus ergibt sich die Forderung, dass zur Generierung von

biogenen Phenolen aus Lignin auch der verwendete Wasserstoff aus regenerativen Quellen stammen sollte.

Der überwiegende Anteil der heutigen Wasserstoffproduktion wird über die Reformierung von Erdgas erzeugt, bzw. durch Vergasung und Reformierung von Kuppelprodukten der petrochemischen Raffinerien. Der in den Raffinerien erzeugte Wasserstoff wird allerdings in anderen angeschlossenen Prozessen sofort wieder verbraucht [95]. Alternativ könnten Biomasse oder Reststoffströme vergast und im Anschluss zu H_2 reformiert werden. Das am KIT entwickelte Bioliq-Verfahren nutzt z. B. eine dezentrale Schnellpyrolyse von Biomasse, vermischt den entstandenen Koks mit dem Pyrolyseöl und führt anschließend eine Hochdruckflugsstromvergasung durch [96]. Beim Bioliq Prozess wird der Wasserstoff allerdings in einer nachgeschalteten Kraftstoffsynthese wieder verbraucht.

Für den Vergasungsprozess stehen verschiedenen Technologien zur Verfügung, die je nach Rohstoffeinsatz Vor- und Nachteile mit sich bringen können. Die Reformierung von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen ist wohl die am häufigsten angewendete Methode zur Gewinnung von Wasserstoff. Hierbei sind insbesondere die sogenannte Dampfreformierung (DR) und die Reformierung durch partielle Oxidation (PO) zu nennen. Alle Reformierungsprozesse haben gemein, dass die Kohlenwasserstoffe mithilfe eines Oxidationsmittels und unter Einsatz eines geeigneten Katalysators in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgewandelt werden.



Aus Gleichung (2.1) und (2.2) wird ersichtlich, dass durch DR ein Gas mit einem Wasserstoffanteil zwischen 75 und 80 % erzeugt werden kann. Die PO bleibt bezüglich der Wasserstoffausbeute deutlich hinter der DR zurück.

Der Wasserstoffanteil kann durch die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) weiter verbessert werden:



Zurzeit wird Wasserstoff überwiegend aus der Reformierung von Methan aus Erdgas gewonnen. Prinzipiell ist die Nutzung von Methan aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen möglich. Allerdings müssen die Reformierungsverfahren an das Edukt angepasst werden, weil sich die Zusammensetzung von Biogas deutlich von Erdgas unterscheidet. Dies gilt insbesondere für den höheren CO_2 -Anteil und stickstoffhaltige Begleitgase.

Heutzutage kann die Wasserelektrolyse eine interessante Alternative zur regenerativen Wasserstoffherzeugung sein, sofern die elektrische Energie durch z. B. Windenergie oder Photovoltaik bereitgestellt wird. Diese Energie kann dann in Form von Wasserstoff gespeichert werden. Entsprechende Prozesse wie z.B. „Power to Gas“ (Umwandlung elektrischer Energie in H_2 oder CH_4) werden zurzeit etabliert [97, 98]. Weiter gibt es Forschungsanstrengungen, die etablierten und teuren Elektroden aus Iridium und Platin zu ersetzen. Wang et al. [99] zeigten, dass Lithium induzierte NiFeO_x Nanopartikel sehr aktive und stabile bifunktionale Katalysatoren für die Wasserelektrolyse sind. Die getesteten Katalysatoren basieren also auf günstigeren Rohstoffen und lieferten gleichzeitig bessere Umsetzungsraten.

Die klassischen Technologien zur elektrochemischen Wasserspaltung sind:

- SOE (oxidkeramische Hochtemperatur Elektrolyse)
- PME (saure Polymer Membran Elektrolyse)
- AE (alkalische Elektrolyse)

Die aktuellen Forschungsziele sind: Steigerung der Effizienz, Skalierung der Leistung, Substitution von hochpreisigen Materialien und Verbesserung der Haltbarkeit. Dadurch sollen Investitions- und Betriebskosten gesenkt werden. Aktuelle Forschungsvorhaben werden in Deutschland am Forschungszentrum Jülich, dem Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), der Fraunhofer ISE, dem Institut für Zukunftsenergie und Stoffstromsysteme (IZES), dem Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ) und dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW) durchgeführt [100].

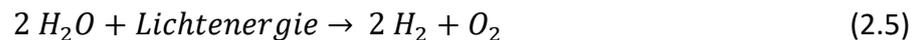
Die weltgrößte PME-Wasserstoffelektrolyse (10 MW) wird zur Zeit von Shell und ITM Power in der Raffinerie Rheinland, Werk Wesseling errichtet [101]. „Die Rheinland Raffinerie benötigt jährlich rund 180.000 Tonnen Wasserstoff, der derzeit vor allem durch Dampfreformierung aus Erdgas gewonnen wird. Die neue Anlage kann jährlich zusätzliche 1.300 Tonnen Wasserstoff produzieren“ [101].

Auch die IEA (International Energy Agency) beschäftigt sich im Rahmen des „Hydrogen TCP (Technology Collaboration Programme)“ seit 2015 ebenfalls mit dem Gebiet der erneuerbaren Wasserstoffproduktion in ihrem „Task 35“ [102].

Der Einsatz von photosynthetisch aktiven Organismen ist eine andere Möglichkeit der Wasserstoffherzeugung. Im Hinblick auf die Wasserstoffbildung werden die ablaufenden Stoffwechselprozesse photosynthetisch aktiver Mikroorganismen, insbesondere der Grünalgen und Cyanobakterien, genutzt, um Wasser in Sauerstoff sowie Wasserstoffprotonen und Elektronen zu spalten [103, 104]. Die IEA beschäftigt sich im „Hydrogen TCP“ in „Task 34“ mit diesem Themenfeld.

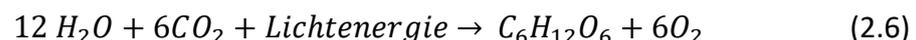
Unterschieden werden direkte und indirekte Photosysteme:

Die direkte Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff kann durch folgende allgemeine Reaktion beschrieben werden:



Eine direkte Photolyse wird z.B. von der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii*, durchgeführt.

Cyanobakterien führen hingegen eine indirekte Photolyse durch. Diese läuft nach folgendem Reaktionsschema ab:



und



Das bedeutet: zunächst wird durch Photosynthese CO₂ in Form von Kohlenhydraten gespeichert, die dann in einem zweiten System zusammen mit Wasser in Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt werden.

Aktuell wird auch an der Synthese von Protein-Katalysatoren zur Wasserstofferzeugung gearbeitet. Jordan et al. [105] berichteten kürzlich über die gerichtete (Selbst-) Einkapselung und den Schutz einer sauerstofftoleranten Hydrogenase in das Hüllprotein des Bakteriophagen P22. Sie nutzten für die biomolekulare Synthese dieses Nanokatalysators *Escherichia coli*.

2.4 Hydrothermale Prozesse

Hydrothermale Prozesse (HTP) sind üblicherweise definiert als die chemische und physikalische Umsetzung organischer Ausgangsstoffe in heißem (200–700 °C) und unter Druck (10–400 bar) stehendem Wasser. Das Wasser befindet sich im flüssigen oder überkritischen Zustand [106]. Diese Verfahren haben den Vorteil, dass bei der Biomassekonversion auf eine Trocknung der Rohstoffe verzichtet werden kann [107]. Der Phasenübergang flüssig-dampfförmig wird durch den Systemdruck verhindert. Trocknungsprozesse sind wesentlich energieintensiver, da die Enthalpiedifferenz zwischen dem flüssigen und dampfförmigen Zustand mit 2500 kJ kg⁻¹ deutlich über der spezifischen Enthalpie von Wasser (ca. 1500 kJ kg⁻¹) in HTL-Prozessen liegt [108].

HTP wurden bereits in den 1970er Jahren beforscht und sind in den letzten Jahren wieder vermehrt in den Fokus gerückt. So veranstaltet das „Deutschen Biomasse Forschungszentrum“ (DBFZ) seit 2014 das HTP-Fachforum (www.dbfz.de → Hydrothermale Prozesse) und die „International Energy Agency“ (IEA) (www.iea.org) hat Task 34 („Direct Thermochemical Liquefaction“, <http://task34.ieabioenergy.com/>) um HTP erweitert.

HTP nutzen die singulären Eigenschaften von Wasser bei erhöhten Temperaturen, die in einem weiten Bereich über die Prozessvariablen Druck und Temperatur eingestellt werden können. Insbesondere im Bereich des kritischen Punktes (374,12 °C; 221,2 bar) verändern sich die Eigenschaften von Wasser drastisch.

In **Abbildung 5** sind exemplarisch die Kurven der Dichte, des Ionenprodukts und der (statischen) Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur dargestellt. Eine höhere Dielektrizitätskonstante ist verbunden mit einer höheren Fähigkeit, polare Verbindungen zu lösen [108]. Durch die, im Bereich von 80 bis < 4 , variabel einstellbare Dielektrizitätskonstante kann Wasser anstelle von organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

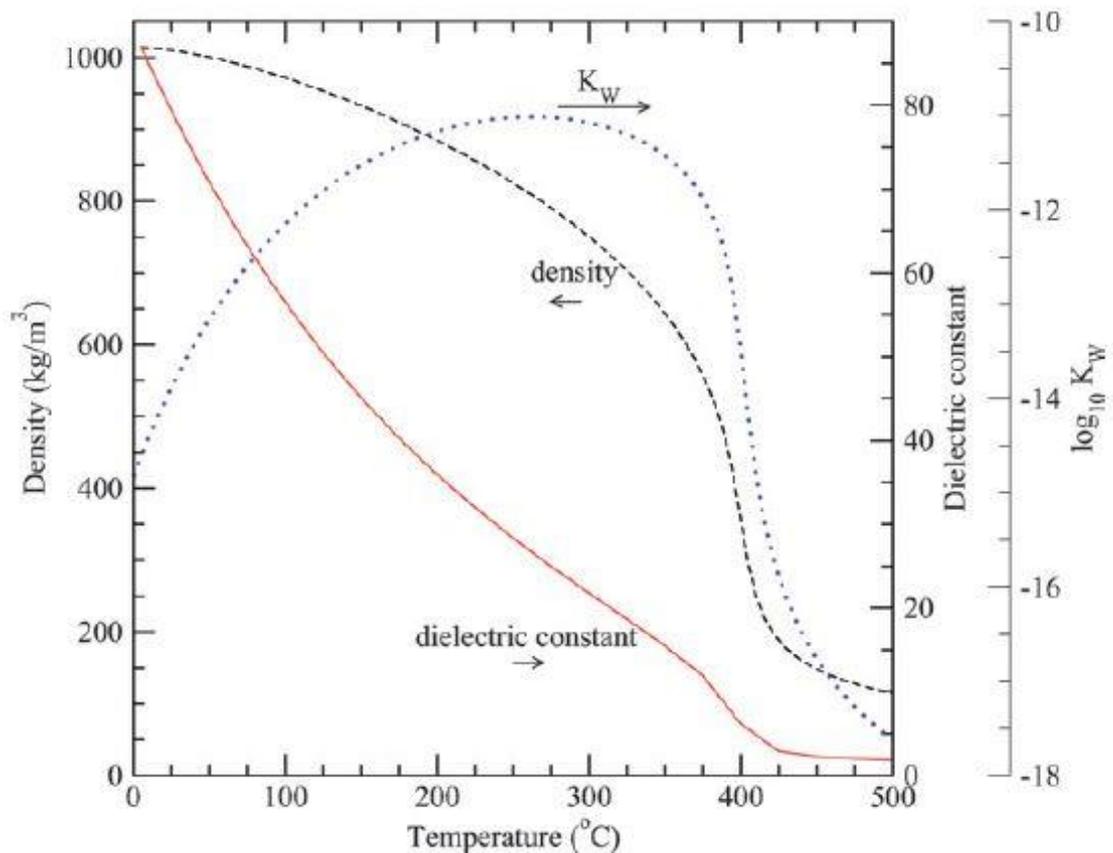


Abbildung 5: Dichte, Dielektrizitätskonstante und das Ionenprodukt von Wasser bei 300 bar als Funktion der Temperatur (übernommen aus [106]; Copyright © 2008 The Royal Society of Chemistry)

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasser ähneln insbesondere im Temperaturbereich von 250–350 °C denen von organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur [109], wie z. B. DCM (8,93), Aceton (20,70), Ethanol (24,55) oder DMSO (46,68). Im überkritischen Bereich können auch unpolare Lösungsmiteigenschaften wie die von Hexan (1,88) erreicht werden (vergl. **Tabelle 3**).

Tabelle 3: Eigenschaften von Wasser bei unterschiedlichen Bedingungen [108, 110]

	Wasserzustand				
	normal	unterkritisch	nahkritisch	überkritisch	
Temperatur (°C)	25	250	350	400	500
Druck (bar)	1	50	250	250	300
Dichte (g cm ⁻³)	1,00	0,80	0,63	0,17	0,12
Dielektrische Konstante ϵ (-)	78,5	27,1	14,9	3,8	1,7
Wärmekapazität (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	4,22	4,86	6,99	13,27	4,31
pK _w (-)	14,0	11,2	11,6	16,6	n.a.

n.a. – nicht angegeben in Referenzen

Durch die gute Löslichkeit, die organische Substanzen in Wasser im subkritischen Zustand aufweisen, lassen sich homogene Reaktionen in der Wasserphase realisieren. Diese sind nicht durch Stoff- und Wärmetransporte begrenzt [111]. Nach erfolgter Reaktion lassen sich die Produkte durch Abkühlen und Entspannen des Reaktionsgemisches durch Phasenbildung vom Wasser trennen.

Das Ionenprodukt ist unter subkritischen Bedingungen erhöht, d. h. die Menge an Oxonium und Hydroxidionen steigt. Dadurch werden Reaktionen favorisiert, die normalerweise durch Säuren oder Basen katalysiert werden [112]. Wird der kritische Punkt allerdings überschritten, so fällt das Ionenprodukt drastisch ab, wodurch radikale Spaltungsreaktionen und Gasbildung (H₂ und CH₄) verstärkt ablaufen [111]. Dadurch wird Wasser zu einem interessanten Medium für diverse Reaktionen.

Abhängig von den Reaktionsparametern Druck und Temperatur können dementsprechend unterschiedliche Reaktionen durchgeführt und daraus verschiedene Produkte erhalten werden. In **Abbildung 6** sind schematisch die Bereiche der HTP und die damit verbundenen Zielprodukte dargestellt.

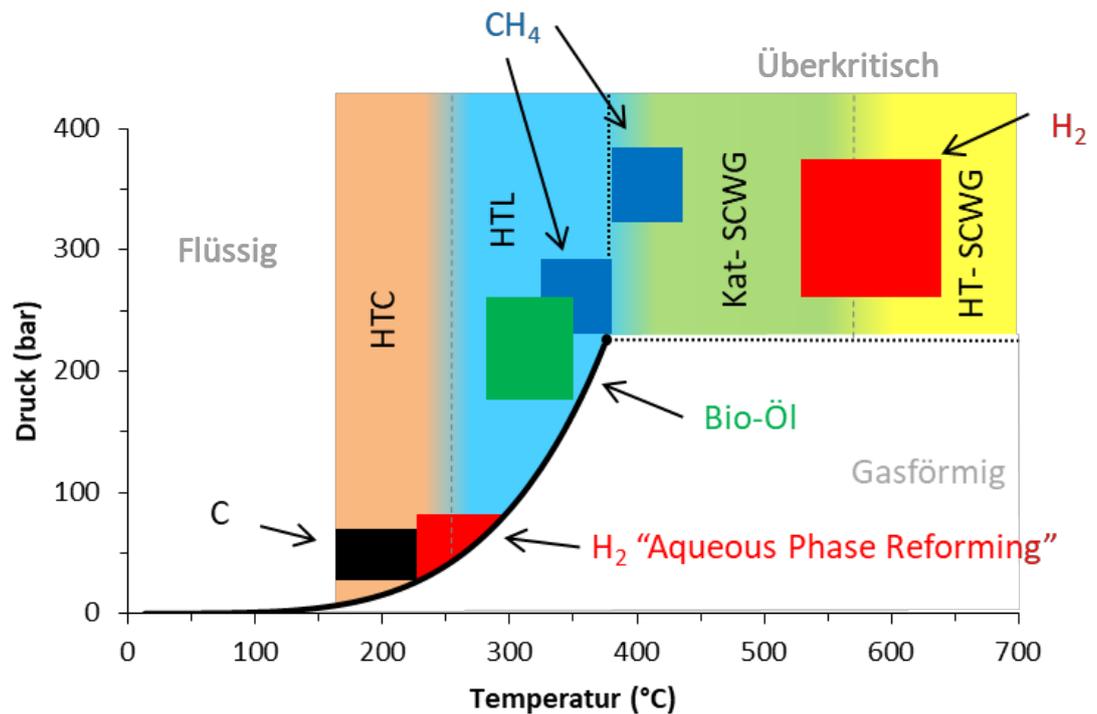


Abbildung 6: Regionen hydrothormaler Prozesse und die zu erwartenden Produktklassen bezogen auf das T-p-Phasendiagramm von Wasser (zusammengefasst aus [106, 110]; Copyright © 2013 Elsevier und 2008 The Royal Society of Chemistry)

Die hydrothermalen Konversionsprozesse von Biomassen werden, wie aus **Abbildung 6** ersichtlich, im Allgemeinen grob eingeteilt in:

- (1) Hydrothermale Karbonisierung (HTC),
- (2) Hydrothermale Verflüssigung (HTL) und
- (3) Hydrothermale Vergasung (SCWG).

Die SCWG kann wiederum noch in katalytische und Hochtemperatur-SCWG untergliedert werden.

Idealerweise führt die HTC zum vollständigen Umsatz des Kohlenstoffs zu HTC-Kohle und Gas, wobei theoretisch 94 % des Kohlenstoffs in der Kohle verbleiben [113]. Ziel ist die Erhöhung des Brennwertes gegenüber dem Rohmaterial. Die HTL soll zur Umsetzung in ein flüssiges Produkt führen, bei der möglichst als Nebenprodukt nur Gas und keine Kohle entsteht. Hier können theoretisch bis zu 73 % des Kohlenstoffes im flüssi-

gen Endprodukt gefunden werden [113]. Bei der Vergasung ist üblicherweise Methan das Zielprodukt. Hier sind maximal 50 % des Kohlenstoffes zu finden [113]. Es kann aber auch ein wasserstoffreiches Produktgas angestrebt werden [107].

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass der Sauerstoffanteil der Produkte von der HTC über die HTL bis zur SCWG abnimmt. Dabei nimmt der Wasserstoffanteil entsprechend zu [113].

Nachfolgend wird die HTL tiefergehend behandelt, während die HTC und die SCWG nur kurz beschrieben werden.

2.4.1 Hydrothermale Karbonisierung

Da in Abhängigkeit von der Temperatur Hydrolyse- und homolytische Spaltungsreaktionen und damit die Tendenz zur Verflüssigung und Vergasung zunehmen, müssen zur Erzeugung von Feststoffen mit einem hohen Kohlenstoffanteil die Temperaturen niedrig gewählt werden. Ein üblicher Temperaturbereich für die HTC liegt zwischen 200 und 250 °C. In diesem Temperaturbereich laufen vermehrt sogenannte hydrothermale Karbonisierungsreaktionen ab [114]. Unter diesen Bedingungen können, abweichend vom theoretischen Wert, lediglich 49–75 % C des Rohstoffes in einem koksähnlichen Feststoff (HTC-Kohlen) wiedergefunden werden [115], da ein Teil des Kohlenstoffes in Form organischer Substanzen im Prozesswasser gelöst wird [113]. Die HTC-Kohle hat eine braunkohleähnliche Zusammensetzung [115]. Die hydrothermale Konversion von Cellulose in ein kohleähnliches Produkt wurde in Experimenten bereits 1913 von F. Bergius beschrieben [116, 117]. Die Hauptreaktionen, die bei der HTC stattfinden, sind Hydrolyse, Dehydrierung, Decarboxylierung, Aromatisierung und Re-kondensation [118]. Bei kohlenhydratreichen Rohstoffen ist insbesondere die Bildung von 5-HMF und Fufural mit anschließender Aldol-Kondensation ein bekannter Mechanismus der HTC [119, 120]. Während Hemicellulosen und Cellulose unter HTC-Bedingungen leicht aus dem Zellverbund gelöst werden, verbleibt das Lignin als poröse Struktur zurück [119].

2.4.2 Hydrothermale Verflüssigung

Die hydrothermale Verflüssigung (HTL) von Biomasse wurde erstmals in den 1920er Jahren durchgeführt [121] und in den 1970er Jahren am Pittsburgh Energy Research Center (PERC) im Zuge des Ölembargos weiterentwickelt. Eine Demonstrationsanlage („Biomass Liquefaction Experimental Facility“) wurde schließlich in Albany (Kalifornien) im 100 kg/h Maßstab errichtet [122, 123]. Eine weitere Pilotanlage wurde von Shell im 10 kg/h Maßstab unter dem Begriff HTU-Prozess (Hydrothermal Upgrading) betrieben [122], jedoch wurde - anders als bei der Anlage in Albany - kein Na_2CO_3 als Katalysator eingesetzt und auf eine reduzierende Atmosphäre aus CO und H_2 verzichtet.

An der Aalborg Universität, Dänemark, wurde der sogenannte CatLiq-Prozess entwickelt [124]. Der Prozess beinhaltet eine kontinuierliche Substratförderung in einer K_2CO_3 -Lösung durch einen Festbettreaktor mit ZrO_2 bei 350 °C und 250 bar. Durch eine Kreislaufführung wird die Kontaktzeit mit dem Katalysator erhöht und eine schnellere Erwärmung der Rohstoffsuspension erreicht.

HTL findet in der Regel im mittleren Temperaturbereich (250–400 °C) statt [123], wohingegen hydrothermale Vergasungsreaktionen bei hohen Temperaturen bis 700 °C durchgeführt werden [106]. Die Übergänge zwischen Verkokung, Verflüssigung und Vergasung sind letztendlich fließend. Die Vergasungsreaktionen dominieren, wenn hohe Prozesstemperaturen nahe der kritischen Temperatur und insbesondere darüber hinaus eingesetzt werden [111, 114]. Daraus ist abzuleiten, dass der Bereich der erwünschten hydrothermalen Verflüssigung zwischen 280–380 °C liegt [114].

Die HTL benötigt grundsätzlich keinen Einsatz von Katalysatoren. Es werden aber eine Vielzahl an Forschungs- und Entwicklungsarbeit zur katalytischen HTL durchgeführt. Dabei wurden Alkalien am häufigsten als Katalysator vorgeschlagen [107].

Nahe dem kritischen Punkt von Wasser und darüber hinaus werden homolytische, d. h. radikalische Spaltungsreaktionen immer bedeutender, da überkritisches Wasser keine Ionen solvatisieren kann [113]. Daher nehmen Vergasungsreaktionen zu, die Wasserstoff- und Methanbildung zur Folge haben [111]. Parallel kann eine höhere Konzentration an Radikalen verstärkt zu Repolymerisationen führen.

Bei hydrothermalen Prozessen entsteht teilweise bereits aus einfachen Molekülen eine Vielzahl an Konversionsprodukten. Diese sind auf mannigfaltige Reaktionen zurückzuführen, die bei solchen Prozessbedingungen ablaufen können. Wesentliche Reaktionen sind: Hydrolyse, Decarboxylierung, Aromatisierung, Dehydratisierung, Kondensations- und Polymerisationsreaktionen [113]. Während Hydrolyse und Decarboxylierung wünschenswerte Reaktionen bei der HTL sind, sind Dehydratisierung und Kondensationsreaktion wünschenswert für die HTC.

Die dominierenden Reaktionen in der Anfangsphase der hydrothermalen Konversion von Biomasse sind Hydrolysereaktionen. So wird z. B. Cellulose zu Glukose hydrolysiert, aber auch Etherbindungen im Lignin gespalten. Letzteres ist ein wichtiger Schritt bei der Erzeugung von niedermolekularen Phenolderivaten aus Lignin und findet unter subkritischen Bedingungen bevorzugt statt. Da die glykosidischen Bindungen im Vergleich zu den Arylethern des Lignins leichter hydrolysierbar sind, werden Hemicellulosen und Cellulose schneller abgebaut als Lignin [113].

Im Vergleich zur Pyrolyse führt die Hydrolyse bei der HTL zu einer schnelleren Verflüssigung bei gleicher Temperatur [113]. Auch die Selektivität ist gegenüber der reinen pyrolytischen Zersetzung erhöht: So führt die Umsetzung von Guajakol in Wasser zu 1,2-Dihydroxybenzol und Methanol, wohingegen unter pyrolytischen Bedingungen zusätzlich Phenol, Toluol, CO, CH₄ und Koks gebildet werden, jedoch kein Methanol [125]. Daraus ist abzuleiten, dass technische Lignine, die noch eine Vielzahl an Etherbindungen des nativen Lignins besitzen, für die hydrothermale Depolymerisation besser geeignet sind, da C-C-Bindungen nicht hydrolysierbar sind. Daher ist das Aufschlussverfahren zur Gewinnung des Lignins entscheidend für die Erzeugung niedermolekularer Substanzen mittels HTL.

2.4.2.1 Prozessparameter

Die angewandten Temperaturen für die hydrothermale Verflüssigung mit maximaler Ölausbeute liegen zwischen 300 und 350 °C. Das Optimum ist abhängig von dem eingesetzten Rohstoff, der Aufheizrate und den gewünschten Ölspezifikationen [113]. Temperaturen über 350 °C führen leicht zu hoher Gasproduktion und unterdrücken die

Ölproduktion. Temperaturen unterhalb von 280 °C sind hingegen nicht ausreichend, um Biomasse vollständig umzusetzen.

Eine enge Temperaturspanne von 300–330 °C wird für die Konversion von Cellulose, Hemicellulosen, Gräsern und Algen empfohlen. Lignin hingegen benötigt höhere Temperaturen [126].

Sowohl Singh [127] als auch Ye [128] und Mitarbeiter fanden ein Maximum für die Flüssigproduktausbeute bei 200 °C. Die Flüssigprodukte wurden als ethanol- bzw. methanolextrahierbare Fraktion definiert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur würde zwar die Zersetzung des Lignins unterstützen, aber gleichzeitig ebenso Repolymerisationsreaktionen hervorrufen.

Karagöz et al. [129] untersuchten an Sägemehl den Einfluss der Temperatur im Bereich von 180 bis 280 °C. Bei einer Temperatur von 180 °C und 15 min Reaktionszeit fanden sie eine Konversionsrate von 26,7 % und eine Gesamtölausbeute von 3,7 Gew.%. Wurde die Reaktionszeit bei gleicher Temperatur erhöht (60 min), so steigerte sich die Ölausbeute auf 5,3 Gew.%. Bei 250 °C führte eine Verlängerung der Reaktionszeit hingegen zu einer Verringerung der Ölausbeute von 7,6 Gew.% auf 6,4 Gew.%. Begründet wurde dieses Verhalten durch Sekundärreaktionen, die vermehrt zur Vergasung des Öls führen. Die gebildete Gasmenge hat sich dementsprechend von 4,2 Gew.% auf 6,0 Gew.% gesteigert.

Eine ähnliche Beobachtung berichteten Singh et al. [127] bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C. Die Flüssigausbeute erhöhte sich zunächst durch Verlängerung der Reaktionszeit von 15 auf 30 min, wohingegen bei 45 min eine Verringerung der Ausbeute zu beobachten war.

Eine reduzierende Gasatmosphäre wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid wurde insbesondere in frühen HTL-Versuchen eingesetzt. Allerdings ist der Effekt von reduzierenden Gasen bei der HTL diskutabel. So gibt es Quellen, die einen positiven Effekt postulieren [126]. Ein Austausch des Gases mit N₂ oder CO₂ hatte den gleichen Effekt und weist darauf hin, dass lediglich der Gasdruck entscheidend war [130]. Für einen wirksamen Einsatz einer reduzierenden Gasatmosphäre sollte das Reaktordesign für eine effektive Durchmischung der Gas- und Flüssigphase, sowie ein aktivierender Katalysa-

tor mitbedacht werden. Grundsätzlich seien Reaktionsdauer, reduzierende Gasatmosphären sowie wasserstoffspendende Lösungsmittel Prozessvariablen, die laut Akhtar et al. [126] lediglich einen mäßigen bis geringen Einfluss besitzen.

Der Hauptgrund für einen hohen Prozessdruck bei hydrothermalen Verfahren ist, das System einphasig in der Flüssigphase zu halten. Der Druckeinfluss auf die Ölausbeute ist jenseits des Sättigungsdrucks zu vernachlässigen [113]. Wenn die Konversionsbedingungen erreicht worden sind, spielt der Wasserdruck nur noch eine untergeordnete Rolle auf die Ölausbeute [126].

Die Bildung von sogenanntem Sekundärkoks aus bereits gelösten Abbauprodukten spielt besonders bei der HTC eine Rolle, ist allerdings bei der HTL insbesondere in der Aufheizphase eine unerwünschte Reaktion. Neben dem eingesetzten Rohstoff hat der Anfangs-pH-Wert einen Einfluss. Wird der Anfangs-pH-Wert durch die Zugabe von NaOH oder K_2CO_3 angehoben, so kann die Koksbildung unterdrückt werden, sodass ölige bis teerartigen Produkte erhalten werden [113].

Die Biomassekonzentration im Prozesswasser ist ebenfalls von Bedeutung. Durch eine zu niedrig gewählte Konzentration werden vermehrt Organikanteile im Wasser gelöst und somit die Ausbeute an der Zielfraktion erniedrigt. Wird die Konzentration zu hoch gewählt, so liegt keine Umsetzung in einer flüssigen Phase vor [113].

2.4.2.2 Hydrothermale Verflüssigung von Ligninen

Die Verflüssigung von Ligninen in über- und unterkritischem Wasser wurde in den letzten Jahren intensiv beforscht. Wasser gilt als „grünes“ und exzellentes Lösungsmittel für biomassestämmige Oxygenate und ist zudem in quasi jeder Biomassenressource vorhanden [58]. Insbesondere Wasser nahe des kritischen Punktes scheint gute Eigenschaften zu besitzen, um Lignin effektiv in biobasierte Chemikalien zu überführen [131].

Experimente zum Ligninabbau im Temperaturbereich von 350–400 °C und 250–400 bar wurden ohne Verwendung eines Katalysators von Wahyudinono et al. [132] in einem Batchautoklaven durchgeführt. Das „Alkali“-Lignin konnte erfolgreich durch Hydrolyse der Ether und Spaltung der C-C-Bindungen sowie durch Demethoxylierung und Alkyli-

rung verflüssigt werden. Parallel zu den Fragmentierungsreaktionen fanden Kondensationsreaktionen konkurrierend statt [131, 132].

Toledo et al. [133] untersuchten die basisch katalysierte Depolymerisation von Organosolvlignin aus Olivenbaumreisig in Wasser bei 300 °C. Dabei wurde der Effekt unterschiedlicher Basen auf die Ölausbeute und die Zusammensetzung dargestellt. Sowohl die Ausbeute, als auch die Zusammensetzung variierten signifikant. Je nachdem ob und welche Base eingesetzt wurde, wurden im Wesentlichen Guajakol und Syringol oder Catechol und dessen Alkylderivate in unterschiedlichen Ausbeuten gefunden. Dies führten die Autoren auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen zurück. Insbesondere durch den Einsatz von NaOH und KOH wurde die Koksbildung (5 %) gegenüber der nicht basenkatalysierten Umsetzung (35 %) unterdrückt und die Bildung von Dihydroxybenzolen gefördert [133-135]. Im gleichen Umfang nimmt hingegen die teerige Fraktion (THF-Extrakt, 15-45 %) zu. Die höchste Ölausbeute (19,7 %) wurde mit NaOH erzielt [133]. Du et al. [134] konnten mit 1M NaOH 39,3 % Ethylacetatlösliches gewinnen.

Belkheiri et al. [136] konnten bei der Umsetzung von Kraftlignin keine Unterschiede auf die Ausbeuten der meisten phenolischen Substanzen ausmachen, egal ob Natrium oder Kalium als Base eingesetzt wurde.

Grundsätzlich agiert Wasser unter subkritischen Bedingungen als bifunktionaler Katalysator bei der HTL-Spaltung von β -O-4-Bindungen. So wird unter neutralen Bedingungen eine basisch katalysierte Hydrierungs-/Retro-Aldol-Reaktion, sowie eine säurekatalysierte E1-Eliminierung/Hydrolyse unterstützt, wobei die säurekatalysierte Route dominiert [135].

Den Einfluss von Permanentgasen auf den hydrothermalen Abbau von Laubholz-Organosolvlignin bei unterkritischen Reaktionsbedingungen (365 °C) wurde von Bembic und Clifford [137] herausgearbeitet. Die höchste Ausbeute an DCM-löslichen Produkten wurde mit Stickstoff (60,8 %) gefolgt von Wasserstoff (52,4 %) erhalten. Mit Kohlenmonoxid konnte lediglich eine Ausbeute von 46,9 % erreicht werden. Dabei wurde eine breitere Produktpalette erzeugt. Eine Erhöhung der Ausbeute wurde durch Aufpressen aller getesteten Gase erzielt. Ohne den Einsatz von zusätzlichem Gas wurden lediglich 23,4 % DCM-lösliches gefunden. Der zusätzlich durch die Gase – egal ob

reaktiv oder inert – entstehende Druck könnte dazu führen, dass das Wasser effektiver das Lignin zu zersetzen vermag, so die Autoren. Syringol wurde in allen Versuchen als das GC-gängige Hauptprodukt identifiziert.

Die hydrothermale Verflüssigung von Sodalignin aus Stroh bei 370 °C und 390 °C lieferte die Erkenntnis, dass wasserunlösliche Produkte im überkritischen Bereich im Vergleich zum Ausgangsmaterial mehr ungesättigte Strukturen besitzen, wohingegen eine verstärkte Entfernung von Sauerstoff bei 370 °C beobachtet wurde [131].

Es kann angenommen werden, dass Kresole, Ethylphenole und Methyl-dihydroxybenzole aus Phenol bzw. Dihydroxybenzol durch Alkylierungsreaktionen mit Methanol oder Ethanol hervorgehen [131]. Methanol kann durch hydrolytische Demethylierung der Methoxygruppen entstehen. Insbesondere unter basischen Bedingungen können Alkylierung der Phenolate bei der HTL gefördert werden [135]. Es ist weiter anzunehmen, dass Guajakol und Syringol Zwischenprodukte darstellen, die durch Hydrolyse der Methoxygruppe zur Bildung von Methanol und Phenol bzw. Dihydroxybenzolen führen [131]. Saisu et al. [138] fanden doppelt so viele Alkylderivate in ortho-Position als in para-Stellung. Dies steht im Einklang mit der Regioselektivität von Phenolalkylierungen in überkritischem Wasser [139, 140].

Barbier et al. [131] nehmen an, dass Fragmentierungs- und Kondensationsreaktionen in Konkurrenz zueinander auftreten und im Wesentlichen durch Hydrolyse von Etherbindungen und Alkylierung aromatischer Ringe repräsentiert werden.

Die Umsetzung von Lignin mittels Pyrolyse und hydrothermalen Konversion wurde von Du et al. [134] verglichen. Sie zeigten auf, dass sich die Zusammensetzung der monomeren Produkte deutlich voneinander unterscheidet. Während durch Pyrolyse (500 °C) vornehmlich Guajakol und dessen Alkylderivate generiert wurden, so entstehen bei der Umsetzung in alkalischem Wasser bei 300 °C und einem Stickstoffkaltdruck von 20 bar überwiegend Dihydroxybenzole und deren Methyl-derivate. Hierbei ist es erwähnenswert, dass die Bandbreite der Produkte bei der hydrothermalen Konversion geringer ist und sich damit besser für die Erzeugung von Feinchemikalien eignet [134]. Die Koksbildung ist bei der hydrothermalen (12,1 %) gegenüber der pyrolytischen (54,5 %) Umsetzung signifikant niedriger.

Ein kinetisches Modell zur hydrothermalen Konversion von Ligninen wurde von Zhang et al. [141] aufgestellt. Es wurde ein zweistufiger Mechanismus zugrunde gelegt, bei dem Lignin zunächst sehr schnell zu wasserlöslichen Produkten abgebaut wird. Diese kondensieren anschließend in einer langsameren Reaktion miteinander. Die Autoren untersuchten verschiedene technische Lignine bei 300 °C und 374 °C. Als Hauptprodukte wurden aus allen Ligninen Guajakol und Syringol erhalten. Dass die Autoren keine Phenole und Dihydroxybenzole identifiziert haben, könnte an der relativ kurzen Reaktionszeit von weniger als 30 min liegen. Dies steht in Übereinstimmung mit der Hypothese von Barbier et al. [131], dass Guajakol und Syringol Zwischenprodukte darstellen, die erst in einem zweiten Schritt zu Catecholen hydrolysiert werden. Die Gasprodukte bestanden überwiegend aus CO₂ (64–78 %) gefolgt von CO (6–25 %) und CH₄ (8–13 %). In geringeren Konzentrationen wurde auch H₂ (2–7 %) gefunden [141].

Pińkowska et al. [142] untersuchten den Einfluss der Reaktionstemperatur auf den hydrothermalen Abbau von Kraftlignin, sowohl im unter- als auch überkritischen Bereich (280 °C, 370 °C, 380 °C und 390 °C). Dabei wurde die Ausbeute ausgewählter Monomere bestimmt. Die Autoren konnten zeigen, dass der geringste unlösliche Rückstand bei 370 °C erzielt wurde. Mit zunehmender Reaktionszeit nahm die Ausbeute am Rückstand ab, insbesondere bis 150 min. Dies galt für alle betrachteten Prozesstemperaturen. Die Ausbeute an Guajakol nahm mit längerer Versuchsdauer ab, wohingegen die Ausbeute an Catecholen zwischen 60–90 min und 370 °C ein Maximum (11 %) erreichte und anschließend wieder abnahm. Ausbeuten an Phenol und Kresolisomeren stiegen leicht über die Versuchsdauer an. Die höchste Ausbeute an Phenol (4 %) wurde bei 390 °C und 240 min gefunden.

Schuler et al. [114] untersuchten kürzlich an Indulin-AT-Lignin den Temperatur- und Zeiteinfluss auf die Ausbeute an bifunktionellen, aromatischen Molekülen, insbesondere Catecholen. Die Reaktion wurde mit 1 % KOH durchgeführt. Die Autoren fanden ein Optimum für die Catecholgewinnung bei 300 °C und Reaktionszeiten länger als 2 h. Wurde die Reaktionstemperatur auf 350 °C erhöht, konnte bereits bei 0,5–1 h eine Ausbeute in ähnlicher Höhe (ca. 3 %) erzielt werden. Bei längeren Reaktionszeiten verringerte sich die Ausbeute drastisch. Dies wurde durch die singulären Eigenschaften

des Wassers nahe dem kritischen Punkt erklärt, wodurch verstärkt Vergasungsreaktionen eintraten. Die Phenolausbeute war um den Faktor 10 kleiner.

Durch Ansäuern von Schwarzlauge konnte die gefällte Organik (Lignin) unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen von 260–340 °C und Verweilzeiten bis 120 min mit Ausbeuten von 16–26 % zu Öl umgesetzt werden [143]. Wesentliche erzeugte Monomere waren Guajakol, Syringol und Catechol.

Nach einem Review von Elliott et al. [144] konnten in hydrothermalen Prozessen „Biocrude“-Ausbeuten in Abhängigkeit vom Rohstoff und den Prozessbedingungen im Bereich von 27–64 % erzielt werden.

Jensen et al. [145] zeigten, dass der Vorbehandlungsschärfegrad enzymatischer Hydrolysen von Weizenstroh und *Miscanthus x giganteus* einen Einfluss auf die Monomerausbeuten der HTL vom ligninhaltigen Rückstand haben: Je milder die Vorbehandlung, desto höher die Ausbeuten.

Neben Konversionstests in Wasser wurden auch Untersuchungen zur Umsetzung von Lignin in Mischungen aus Wasser und organischen Lösungsmitteln durchgeführt.

Durch den Einsatz von *p*-Kresol/Wasser-Mischungen konnte bei 400 °C ein nahezu vollständiger Abbau der Ligninstruktur eines nicht weiter definierten Organosolvignins ohne festen Rückstand erreicht werden [146]. Hierbei wurde eine 25-fache Menge Kresol bezogen auf Lignin eingesetzt. Dies kann allerdings nur von wissenschaftlichem Interesse sein. Eine Umsetzung ohne Kresol führte innerhalb von 30 min Reaktionszeit zu einer Koksbildung von bis zu 20 %. Die Autoren wiesen bei einer Reaktionszeit von 30 min als Hauptprodukt 2-(Hydroxybenzyl)-4-Methylphenol mit einer Ausbeute von 80 % nach. Es wurde angenommen, dass zunächst eine Dehydroxylierung am C_α stattfand, gefolgt von einer Addition des *p*-Kresols. Dadurch wurde eine Repolymerisation am C_α verhindert. Durch Spaltung der β-α-Bindung und anschließender Deformylierung könnte das Hauptprodukt entstanden sein. Arturi et al. [147] untersuchten die hydrothermale Umsetzung von Kraftlignin in Gegenwart von K₂CO₃ in Abhängigkeit von zusätzlichem Phenol (0–9,7 %) und der Reaktionstemperatur (280–350 °C). Sie konnten zeigen, dass eine Phenolbeimischung die Ausbeute an monomeren Aromaten deutlich verbessert. Höhere Phenolmengen führten aber zu einer Abnahme der Alkylphenole

und einer höheren Menge an phenolischen Dimeren. Die Autoren führten dies auf sekundäre Repolymerisationsreaktionen von Phenol mit „1-Ring-Aromaten“ zurück, die bei höherem Phenolanteil dominieren. Die höchste Ausbeute an aromatischen Monomeren konnte in Gegenwart von 3,4 % Phenol bei 320 °C gefunden werden. Bei einer Temperatur von 300 °C nahm die Ausbeute an aromatischen Monomeren mit steigendem Phenolzusatz zu.

Auch Belkheiri et al. [148] fanden bei der Umsetzung eines LignoBoost-Kraftlignins in einer kontinuierlichen Versuchsanlage, dass eine Repolymerisation durch den Einsatz von Phenol unterdrückt werden kann.

Bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln oder Anmischmedien besteht die Gefahr, dass die ermittelten Ausbeuten überschätzt werden. Insbesondere wenn die eingesetzten Substanzen mit Abbauprodukten des Lignins reagieren. Die Bilanzierung ist ebenfalls erschwert, wenn die eingesetzten Substanzen identisch sind mit den Abbauprodukten des Lignins. Dies gilt besonders, wenn die Substanzen weitere Reaktionen eingehen können.

Nur wenige Arbeiten sind zur hydrothermalen Verflüssigung von Lignin in Kombination mit einem heterogenen Katalysator durchgeführt worden. Heterogene Katalysatoren werden zumeist für SCWG-Prozesse eingesetzt.

So führten Meier et al. bereits 1986 die hydrothermale Verflüssigung von u.a. Fichten Organosolvignin in Gegenwart eines Pd/C Katalysators bei 60 bar Wasserstoffdruck durch [149]. Die Verwendung eines 25 ml Autoklaven in einem Metallheizblock ermöglichte eine hohe Heizrate. Innerhalb von 15 min wurden 375 °C erreicht und die Reaktion durch Abschrecken mit kaltem Wasser abgebrochen. Die höchste Ölausbeute (DCM-löslich) betrug 64 %. Durch weitere flüssig-flüssig-Extraktionen wurde das Öl in eine stark saure (5,3 %), eine schwach saure (41 %) und eine neutrale Fraktion (14,7 %) unterteilt. Dadurch konnte eine Anreicherung der phenolischen Abbauprodukte in der schwach sauren Fraktion erreicht werden. GC-Analysen von dieser Fraktion zeigten, dass Guajakol und 4-Methylguajakol gefolgt von 4-Ethylguajakol und 4-Propylguajakol die Hauptabbauprodukte waren. Die ermittelten Konzentrationen in der schwach sauren

Fraktion waren entsprechend 4,93 % (Guajakol), 4,36 % (4-Methylguajakol), 1,2 % (4-Ethylguajakol) und 0,81 % (4-Propylguajakol) [150].

Cheng et al. [151] untersuchten an Organosolvlignin aus *Pinus strobus* den Einfluss von Temperatur, Reaktortyp und Katalysator auf den Abbau der Ligninstruktur in Wasser/Ethanol und reinem Ethanol unter Wasserstoffatmosphäre. Sie konnten zeigen, dass sowohl Nickel auf Aktivkohle als auch Ruthenium auf Aluminiumoxid die Koksbildung unterdrücken. Weiter konnte ermittelt werden, dass die Temperatur den größten Einfluss auf die Ausbeute ausübt. Bei 300 °C wurde eine Ausbeute von 94,2 % an Methanol/Aceton-löslichem erreicht. Das Molekulargewicht entsprach dem Ausgangslignin. Daraus schlussfolgerten Cheng et al. [151], dass Arylalkylether-Bindungen bei 300 °C nicht gespalten werden. Je höher die Temperatur gewählt wurde, desto niedriger war das Molekulargewicht der Produkte, aber auch dessen Ausbeute. Fester Rückstand und Gasbildung nahmen bei höheren Temperaturen zu. Als Optimum gaben die Autoren eine Temperatur von 340 °C an, da hier eine eine Methanol/Aceton-Fraktion mit Ausbeute von ca. 80 % und einem niedrigen Molekulargewicht (550 g/mol) erzielt wurde. Rühren oder schütteln hatte einen positiven Effekt auf die Ausbeute an löslichen Produkten. Die Aufheizrate war hingegen von untergeordneter Bedeutung. Durch den Einsatz von Ethanol/Wasser wurde weniger Koks gebildet, wohingegen eine Umsetzung in Ethanol ohne Wasser zu niedrigeren Molekulargewichten führte.

Eine Kombination von Kupferoxiden und Nickelphosphiden, insbesondere $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ in überkritischem Ethanol führte bei der Umsetzung von Weizenstrohlignin zu einer Monomerausbeute von 53 % und einer nahezu kompletten Deoxygenierung diverser aromatischen Produkte [80]. Die Verwendung von scEthanol in Kombination mit Lewis-Säuren führt zu einer höheren Ausbeute an niedermolekularen, organischen Produkten. Ethanol dient einerseits zur Alkylierung der Abbauprodukte, wodurch reaktive Stellen besetzt und Rekombinationen verhindert werden. Andererseits könnte Ethanol durch Kondensationsreaktionen zu langkettigen Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden [152].

2.4.2.3 Hydrothermale Konversion von Modellsubstanzen

Die Depolymerisation von Ligninen und die dabei vorliegenden Reaktionen unter subkritischen Bedingungen sind äußerst komplex. Sie laufen über viele Zwischenschritte ab und führen zu einer Vielzahl an Endprodukten. Deswegen sind Untersuchungen an Modellsubstanzen nötig, die einen Einblick auf den Mechanismus des Ligninabbaus gewähren. Allerdings ist die Übertragbarkeit solcher Experimente auf das komplexe Ligninmolekül immer mit Vorsicht zu bewerten.

Hydrothermale Umsetzungen von Modellsubstanzen bei 370 °C und 390 °C wurden von Barbier et al. [131] durchgeführt. Anhand von Vanillin konnten sie zeigen, dass bei 370 °C die Hydrolyse der Methoxylgruppe favorisiert wird, wohingegen im überkritischen Temperaturbereich die Decarboxylierung zu Guajakol an Bedeutung gewinnt. Untersuchungen an Monobenzon (4-Benzoyloxyphenol) bei 370 °C konnten zeigen, dass durch Hydrolyse der Etherbindung Hydrochinon und Benzylalkohol entsteht. Quantitativ wurde Hydrochinon in ca. vierfacher Menge gefunden, obwohl stöchiometrisch beide Moleküle gleichermaßen entstehen müssten. Begründet wurde dies durch sekundäre Reaktionen. Hierbei entstehen durch Polykondensation des Benzylalkohols hochmolekulare, wasserunlösliche Produkte. Neben Hydrochinon und Benzylalkohol wurden in der Wasserphase Benzylhydrochinon in ähnlich hoher Ausbeute und noch weitere 14 Produkte identifiziert [131]. Daraus wird ersichtlich, dass bereits ein breites Produktspektrum entsteht, wenn eine, im Vergleich zu Lignine, einfache Komponente eingesetzt wird [131].

Du et al. [134] zeigten, dass durch den Einsatz von 0,28 M Natronlauge die Konversion von Guajakol zu Catechol um den Faktor 38 gesteigert werden kann.

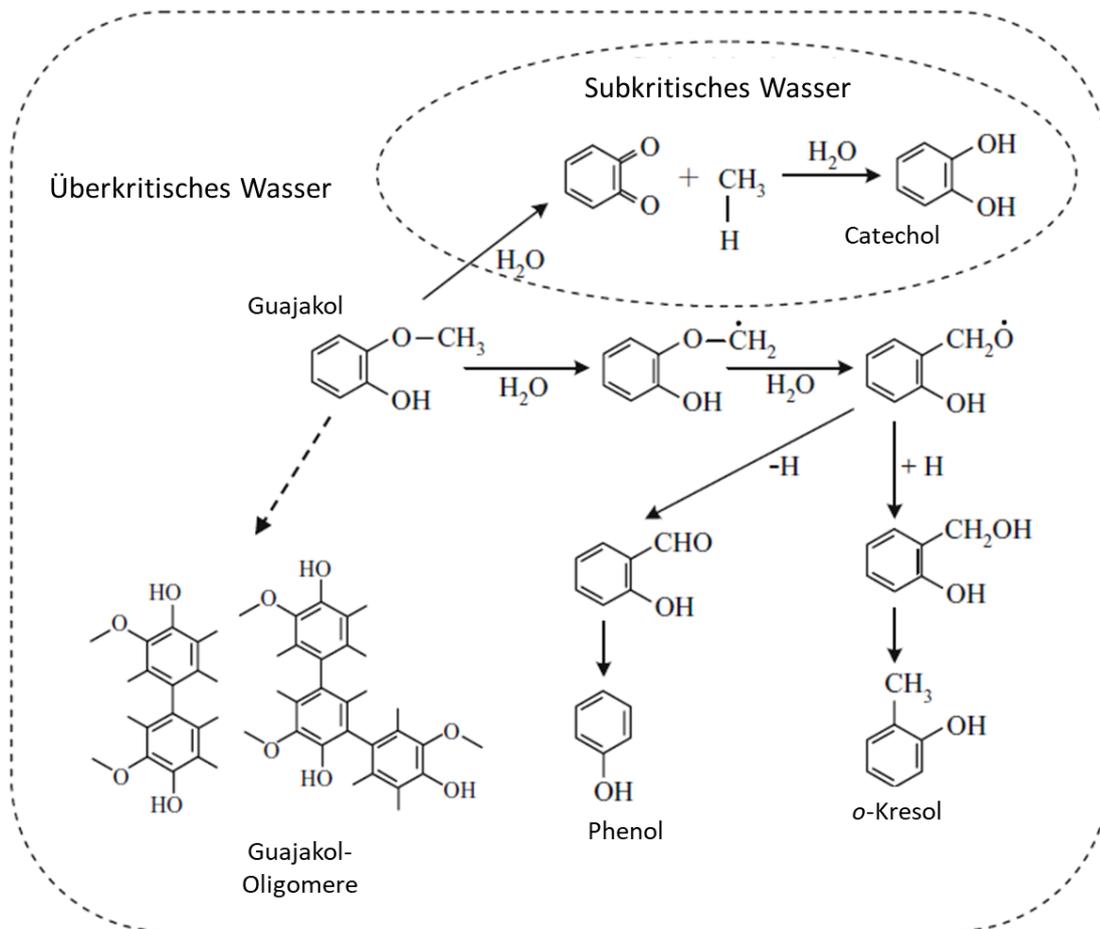


Abbildung 7: Vorgeschlagener Reaktionsweg von Guajakol unter überkritischen und subkritischen Bedingungen (übersetzt aus [153]; Copyright © 2011 Springer Nature)

Die Konversion von Guajakol in unter- und überkritischem Wasser wurde von Wahyudiono et al. [153] untersucht. Sie fanden heraus, dass unter überkritischen Bedingungen die Hauptprodukte Catechol, Phenol und *o*-Kresol waren. Unterkritische Bedingungen führen zu einer Zersetzung des Guajakols in hauptsächlich Catechol (siehe **Abbildung 7**). Phenol ist im überkritischen Bereich Hauptprodukt bei der Catechol-Zersetzung [154].

Mit längerer Versuchsdauer veränderten sich die Produktzusammensetzung und die Anzahl an Komponenten. Bei unterkritischen Bedingungen betragen die Umsetzungsraten von Guajakol bei einer Versuchsdauer von 120 min 3,82 % (210 °C), 4,13 % (230 °C), 5,70 % (250 °C), 6,44 % (270 °C) und 9,62 % (290 °C). Die Ausbeuten an Cate-

chol betragen 0,80 % (210 °C), 2,06 % (230 °C), 3,37 % (250 °C), 5,28 % (270 °C) und 7,01 % (290 °C) [153].

Im überkritischen Bereich wurden deutlich andere Ergebnisse erhalten: Die Umsetzungen von Guajakol betrug bei einer Reaktionszeit von 120 min 97,74 % (380 °C), 97,12 % (390 °C) und 97,50 % (400 °C). Die Ausbeuten an Catechol wurden mit 34,33 % (380 °C), 35,82 % (390 °C) und 34,64 % (400 °C) angegeben [153].

Die hydrothermale Konversion von Catechol in Wasser bei 370–420 °C und 250–400 bar ergab Phenol als Hauptprodukt [154]. Die erzeugten Produkte hatten molare Massen von 30 bis 400 g/mol. Bei längerer Versuchsdauer entstanden vermehrt Komponenten mit höherer molarer Masse. Wahyudiono et al. [154] konnten zeigen, dass es eine Korrelation zwischen der Bildung von Phenol und der Zunahme der Wasserdichte gab.

2.4.3 Hydrothermale Vergasung

Prozesse zur hydrothermalen Vergasung von Biomasse können sowohl unter überkritischen als auch subkritischen Bedingungen durchgeführt werden. Die Vergasungsprozesse, die nahe am kritischen Punkt (350–450 °C) von Wasser durchgeführt werden, benötigen Metallkatalysatoren für eine effektive Umsetzung in ein methanreiches Gas [107]. Hydrothermale Vergasung zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Produktgases wird bei Temperaturen über 500 °C durchgeführt. Dabei werden keine heterogenen Metallkatalysatoren eingesetzt. Zur Vermeidung von Koks werden aber homogene Katalysatoren oder Aktivkohle verwendet [113]. Ein Spezialfall stellt das in den 2000er Jahren entwickelte APR-Verfahren (Aqueous Phase Reforming) dar, bei dem relativ niedrige Prozesstemperaturen kleiner 250 °C angewendet werden, um in Gegenwart eines heterogenen Katalysators Wasserstoff aus Kohlenhydraten zu erzeugen [113].

3 Material und Methoden

3.1 Lignine

Verschiedene technische Lignine wurden erprobt: Buchen Organosolvlignin (OL) wurde zum einen vom Fraunhofer CBP (K010) zur Verfügung gestellt, und zum anderen durch Aufschlüsse im Technikum der chemischen Holztechnologie der Universität Hamburg hergestellt (150 und 170).

Die Aufschlussbedingungen der OL waren wie folgt:

- Kochtemperatur 170 °C
- Kochdauer 90 min
- Schwefelsäureeinsatz von 0,7 % bzw. 0,5 % beim OL K010 bezogen auf atro Holz

Zudem wurde Ammonium-Lignosulfonat (LS) (T11 N5) der Firma Tembec verwendet sowie ein Hydrolyselignin (HL) der Firma SEKAB. Weiter fand ein Eukalyptus-Kraftlignin (HWK) von Suzano Anwendung.

Die Charakterisierung der Lignine kann **Kapitel 5.3.5.1** auf **Seite 125** entnommen werden.

3.2 Katalysatoren

Für Untersuchungen im Mikromaßstab (EGA/analytische Py-GC/MS) wurden die Katalysatoren aus **Tabelle 5** verwendet.

Katalysatoren der orientierenden Versuche waren M8-81 und M9-10. Die Beladung ist **Tabelle 4** zu entnehmen.

Tabelle 4: Auflistung der Katalysatoren der kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Versuche

Katalysator	Beladung	Trägermaterial	Hersteller
M8-81	6 Gew.% NiO 15 Gew.% MoO ₃	Aluminosilica	BASF
M9-10	20 wt% Cr ₂ O ₃	Alumina	BASF
Silica			Merck KGaA

Tabelle 5: Auflistung der Katalysatoren, die in den EGA-Untersuchungen zum Einsatz kamen

Bezeichnung	Typ	Hersteller
SN-27	MFI	ALSI-Penta Zeolithe GmbH
SM-27	MFI	ALSI-Penta Zeolithe GmbH
SAH-27		VAW Aluminium AG
NH4-Y	Faujasit	Aldrich
Na-Y	Faujasit	Aldrich
H-ZSM-5-28	MFI	Degussa
H-ZSM-5-80	MFI	Degussa
MSM-15	MOR (Mordenit)	ALSI-Penta Zeolithe GmbH
H-BEA-25	BEA	Süd Chemie AG
FCC		GRACE DAVISON
Dolomit		
Al ₂ O ₃ sauer		Aldrich
Al ₂ O ₃ schwach sauer		Aldrich

Alle Raney Nickel-Katalysatoren wurden bei Sigma-Aldrich erworben. Folgende Typen fanden Anwendung: Raney 2400 Ni, Raney 2800 Ni, Raney 3202 Ni, Raney 4200 Ni und A-7000. Der Katalysator A-7000 wurde von Johnson Matthey erhalten. Charakteristika der Katalysatoren können **Kapitel 5.3.4** auf **Seite 108** entnommen werden.

Die Katalysatoren wurden in Wasser gelagert und ohne weitere Aktivierung oder Trocknung eingesetzt.

3.3 Reaktorsystem

Für die katalytische Konversion von Ligninen wurde ein 250 ml Batchautoklav der Fa. Autoclave Engineers, Burton Corblin, Frankreich (**Abbildung 8**) eingesetzt. Dieser wurde sowohl für die Versuche zur hydrothermalen Konversion, als auch für das katalytische Hydrocracken verwendet. Der Autoklav war ausgestattet mit einem wassergekühlten Magnetrührer und wurde mittels einer elektrischen Heizmanschette beheizt. Die Gaszufuhr erfolgte über ein Dosierventil an der Rührerwelle. Dies diente zum Spülen und einmaligen Befüllen des Autoklaven. Maximal konnten 140 bar Wasserstoff kalt aufgedrückt werden. Für Experimente im halbkontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb wurde das System mit einem motorbetriebenen Stellventil (Fa. Kämmerer) ausgerüstet, um den Systemdruck regeln und halten zu können. Für diese Experimente erfolgte die Wasserstoffzufuhr über einen Massenflussregler, um einen konstanten Gasstrom zu realisieren. Zum Kondensieren und Abscheiden niedermolekularer Fraktionen wurde ein 700 ml wassergekühlter Druckabscheider installiert. Zum Einbringen von Lösemitteln und Ligninlösungen wurde eine 260 ml Spritzenpumpe (Fa. Teledyne Isco) verwendet. Zur Regelung der Reaktortemperatur, der Rührergeschwindigkeit und ggf. des Betriebsdruckes fand ein Imago 500 (Fa. Jumo) Anwendung. Temperatur- und Druckverlauf wurden mittels LabView aufgezeichnet. Ein Trommelgaszähler (Fa. Ritter) wurde hinter dem Druckabscheider installiert.

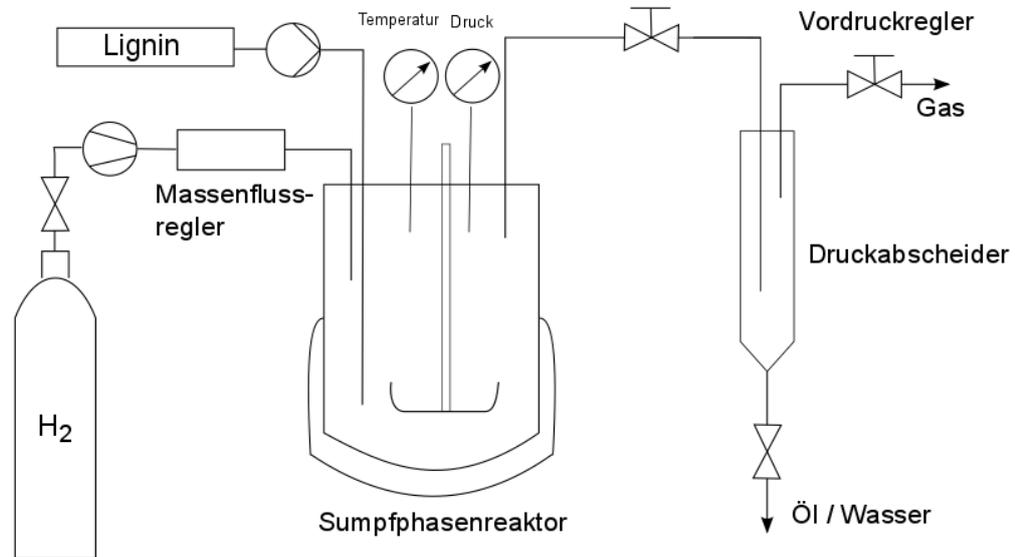


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Reaktorsystems

3.4 Versuchsdurchführung und Fraktionierung

Die Untersuchungen zur Depolymerisation von Lignin unter reduzierenden Bedingungen wurden standardmäßig in Batchversuchen durchgeführt. Zusätzlich wurden Anstrengungen unternommen, halb- und kontinuierliche Versuchsfahrweisen umzusetzen.

3.4.1 Allgemeine Vorgehensweise

Ein Fließbilddiagramm der allgemeinen Vorgehensweise ist der **Abbildung 10** zu entnehmen. Lignin (25 g) wurde zusammen mit dem Katalysator (10 Gew.%) und Wasser (50 ml) in den Autoklaven gegeben. Das System wurde jeweils dreimal mit Argon und Wasserstoff gespült, um Luftsauerstoff zu verdrängen. Bevor der Autoklav mit Druck beaufschlagt wurde, ist das Ventil zum Druckabscheider geschlossen worden, um dort Atmosphärendruck zu gewährleisten. Der Reaktor benötigte ca. 50 min um die Zieltemperatur zu erreichen. Die Rührgeschwindigkeit betrug 1800 Umin^{-1} . Die Versuchsdauer begann ab Erzielen der gewünschten Reaktortemperatur. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde durch Öffnen des Ventils zum Druckabscheider eine Fraktion der

Spaltprodukte aus dem Autoklaven entfernt und im Abscheider kondensiert. Die Reaktorheizung wurde abgeschaltet. Um sicherzustellen, dass (bis auf Permanentgase) alle Produkte kondensierten, wurde 20 min abgewartet. Anschließend wurden die Gasprodukte über die Gaszähluhr abgelassen und ein Aliquot im Gasbeutel aufgefangen. Die abgeschiedene flüssige Fraktion wurde abgelassen und Reste mit Dichlormethan (DCM) aus dem Abscheider gespült, zusammengeführt, filtriert und durch mehrfaches Ausschütteln bis zur Farblosigkeit im Scheidetrichter vom Wasser getrennt. Zum Zwecke der vollständigen Erfassung aller Komponenten aus dem Abscheider und der Rohrleitung wurden bei einer Reaktortemperatur kleiner 200 °C ca. 100 ml DCM über die Spritzenpumpe in den Autoklav gefördert, welches sich sofort in der Dampfphase befand und in den Abscheider überführt wurde. Diese DCM-Lösung wurde der ersten Fraktion hinzugeführt und insgesamt mit "Leichtöl" bezeichnet. Die Extraktion mit DCM diente der vollständigen Erfassung und Trennung der organischen Phase von der wässrigen Phase. Zudem hat die Verwendung von DCM den Vorteil, stark polare Komponenten wie organische Säuren nicht mit zu extrahieren. Auch ohne Zugabe von DCM erfolgte eine Phasentrennung (vergleiche **Abbildung 9**).

(a)



(b)



Abbildung 9: (a) Organische und wässrige Phase direkt nach Entleerung des Abscheiders. (b) Trennung der wässrigen und organischen Phase im Scheidetrichter

Nach weiteren ca. 1,5 h ab 100 °C Reaktortemperatur wurden 150 ml DCM in den Reaktor gepumpt, diesmal mit geschlossenem Ventil zum Abscheider. Das Endgültige Abkühlen des Reaktors fand über Nacht statt. Der Reaktorinhalt wurde filtriert und die Feststoffe mit DCM gewaschen. Die DCM-lösliche Fraktion aus dem Reaktor wird im Folgenden mit "Schweröl" bezeichnet. Die Summe aus Leichtöl und Schweröl wird im Folgenden mit "Öl" bezeichnet.

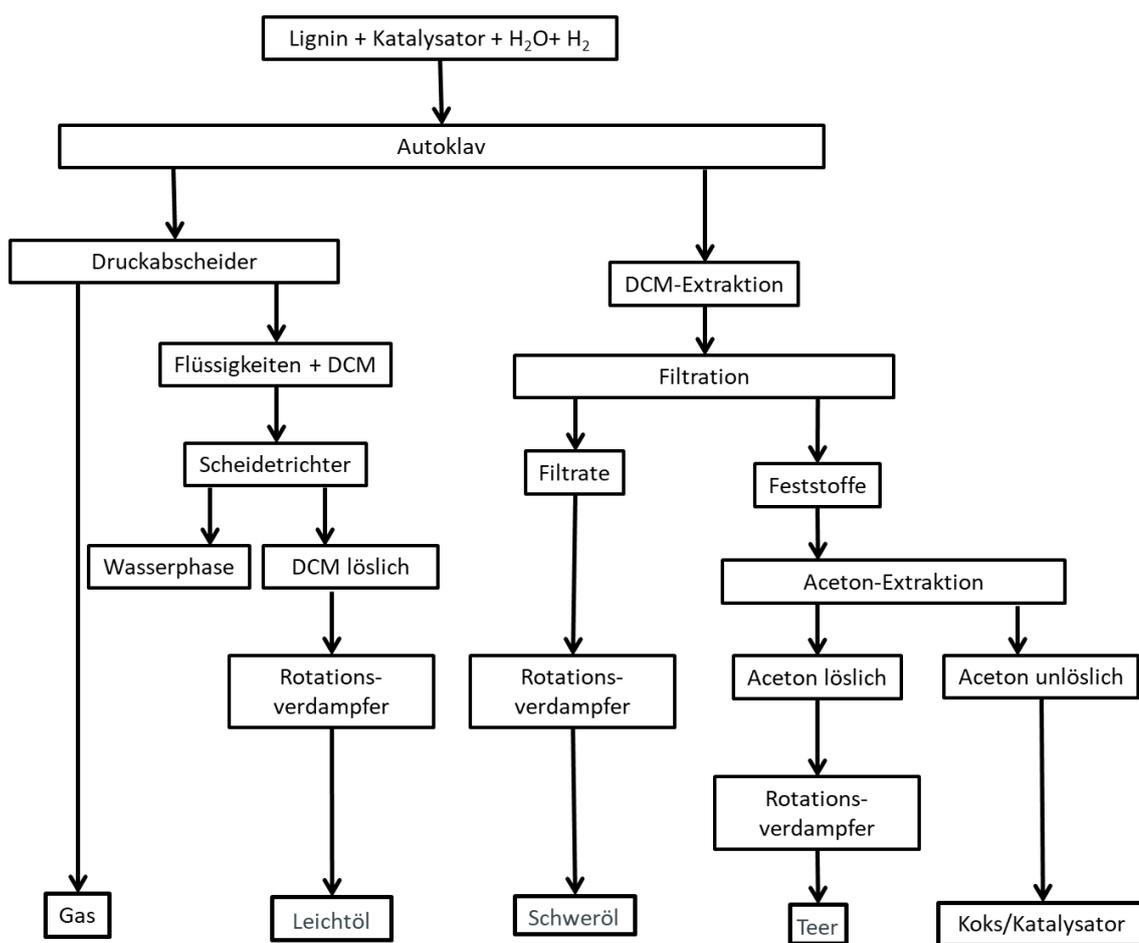


Abbildung 10: Fließschema der Produktgewinnung und Fraktionierung (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

Der Autoklav wurde nach dem Erkalten wieder verschlossen und analog über die Spritzenpumpe mit Aceton beschickt. Wieder wurden 100 ml in den Abscheider überführt, das Ventil geschlossen und 150 ml in den Reaktor gegeben. Dieser wurde 2 h bei 110 °C und leichtem Rühren betrieben. Nach Abkühlen des Reaktors wurde dessen Inhalt ebenfalls über den Filter gegeben. Die Acetonlösung aus dem Autoklaven bildete

die Vorlage für die Soxhletextraktion der Feststoffe. Die Extraktion wurde bis zur Farblosigkeit, mindestens jedoch 24 h lang durchgeführt. Das Acetonextrakt wird im Folgenden als "Teer" bezeichnet. Die Lösungsmittel wurden bei 40 °C und reduziertem Druck am Rotationsverdampfer abgezogen. Der feste Rückstand wurde gravimetrisch bestimmt und bestand aus dem acetonunlöslichen Anteil und dem Katalysator. Der feste Rückstand abzüglich der Katalysatoreinwaage wird als "Koks" bezeichnet.

3.4.2 Abwandlung der halbkontinuierlichen Vorgehensweise

Versuche im halbkontinuierlichen Betrieb wurden trocken, d.h. ohne Anreibemedium durchgeführt. Lignin und Katalysator wurden im Reaktor vorgelegt. Das gesamte System wurde mit Argon inertisiert, dann mit Wasserstoff gespült und anschließend mit dem Systemdruck beaufschlagt. Der Massenflussregler wurde auf 500 ml_n/min eingestellt.

3.4.3 Abwandlung der kontinuierlichen Vorgehensweise

Für eine kontinuierliche Beschickung des Autoklaven mit Lignin wurde die Spritzenpumpe verwendet. Das Lignin wurde zunächst im Mengenverhältnis 2 zu 3 in einer Mischung EtOH/Aceton (1:1) gelöst. Die Förderung der Lösung erfolgte mit einem Tauchrohr in den Reaktor. Die Fördergeschwindigkeit betrug 2 ml/min. Um ein Zusetzen des Rohres in der heißen Reaktionszone zu verhindern, wurde ein Teil des Wasserstoffstroms auch über die Ligninleitung in den Reaktor eingebracht.

3.5 Bilanzierung

Die Bilanzierung der erhaltenen Fraktionen aus den Autoklavenversuchen erfolgte gravimetrisch und bezieht sich, sofern nicht anders angegeben, auf die wasser- und aschefreie Lignineinwaage:

$$A_{\text{Fraktion}}[\%] = \frac{m_F}{(m_{LEW} - m_{LA} - m_{LW})} \cdot 100 \% \quad (3.1)$$

m_F = Masse der Fraktion (Leichtöl, Schweröl, Koks)

m_{LEW} = Masse Lignin

m_{LA} = Masse Asche im Lignin

m_{LW} = Masse Wasser im Lignin

Da die im Lignin enthaltene Zuckermenge ebenfalls zur Ausbeute der Fraktionen beiträgt, wurde sie an dieser Stelle nicht von der Ligninmasse subtrahiert.

Die Koksfraktion wurde durch Differenzbildung zwischen dem Rückstand aus der Acetonextraktion und der Katalysatormenge ermittelt:

$$m_{koks}[g] = m_{AR} - m_{Kat} \quad (3.2)$$

m_{koks} = Masse Koks

m_{AR} = Masse Acetonrückstand

m_{kat} = Masse Katalysator

Die monomeren, aromatischen Reaktionsprodukte wurden mittels GC/MS quantifiziert und auf die wasser-, asche- und zuckerfreie Ligninmenge bezogen. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass aromatische Spaltprodukte ausschließlich aus dem Ligningerüst hervorgehen.

$$A_{Substanz}[\%] = \frac{m_p}{(m_{LEW} - m_{LA} - m_{LW} - m_{LZ})} \cdot 100 \% \quad (3.3)$$

m_p = Masse der einzelnen Reaktionsprodukte

m_{LEW} = Masse Lignin

m_{LA} = Masse Asche im Lignin

m_{LW} = Masse Wasser im Lignin

m_{LZ} = Masse Zucker im Lignin

Die Ausbeute an Phenolen ist die Summe aus den Ausbeuten der Einzelsubstanzen Phenol, Methyl-, Ethyl- und Propylphenol:

$$A_{Phenole}[\%] = \sum(A_{Phenol}, A_{Methylphenol}, A_{Ethylphenol}, A_{Propylphenol}) \quad (3.4)$$

Die Ausbeute der Catechole entspricht der Summe der Dihydroxybenzole:

$$A_{\text{Catechole}}[\%] = \sum(A_{\text{Dihydroxybenzol}}) \quad (3.5)$$

Für eine Fehlerbetrachtung wurde das arithmetische Mittel \bar{x} und die Standardabweichung berechnet und unter der Annahme einer Normalverteilung mittels t-Test das Konfidenzintervall $_{95\%}\mu$ wie folgt ermittelt:

$$_{95\%}\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{\text{beidseitig}; \nu=n-1} \cdot S_x}{\sqrt{n}} \quad (3.6)$$

3.6 Charakterisierung der Rohstoffe und Produkte

3.6.1 Aschegehalt

Der Aschegehalt wurde nach Tappi Standard T211om-02 bestimmt.

3.6.2 Feststoffgehalt

Die Feststoffgehalte der Lignine wurden gravimetrisch nach der Darmmethode bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

3.6.3 Bestimmung des Methoxylgruppengehaltes

Die Bestimmung des Methoxylgruppengehaltes erfolgte nach der Methode von Vieböck und Schwappach [155].

Durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird die Methoxylgruppe gespalten und Methyljodid freigesetzt. Im Anschluss reagiert das Methyljodid mit einer bromhaltigen Lösung aus Natriumacetat in Essigsäure zu Jodsäure und Methylbromid. Das überschüssige Brom wird mit Ameisensäure entfernt und das HIO_3 mit Kaliumjodid umgesetzt. Das freigesetzte Jod wird im Anschluss mit Thiosulfat titriert.

3.6.4 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Gehalte an C, H, N und S erfolgte mittels vario EL CUBE im Modus CHNS. Die Anteile der Elemente wurden mit dem Aschegehalt und dem Wasseranteil korrigiert, wobei sich der Wasseranteil insbesondere auf die H-Bestimmung auswirkt.

Die Bestimmung von Sauerstoff erfolgte per Differenzbildung nach folgender Gleichung.

$$O(\%) = 100\% - \sum(C, H, N, S) \quad (3.7)$$

Eine übliche Darstellung der Elementaranalysenergebnisse ist das Van-Krevelen-Diagramm. Damit kann die deoxygenierende, bzw. hydrierende, Wirkung eines Prozes-

ses veranschaulicht werden. Hierzu werden die atomaren O/C- und H/C-Verhältnisse in einem x,y-Diagramm gegeneinander aufgetragen.

3.6.5 Restzuckerbestimmung

Die Zuckerbestimmung erfolgte nach Lorenz et al. [156]. Hierzu wurde eine zweistufige Schwefelsäurehydrolyse durchgeführt, bei der die Proben zunächst 72% (w / w) Schwefelsäure für 60 Minuten bei 30 °C ausgesetzt wurden. Die Hydrolyse wurde in der zweiten Stufe mit 4% (w / w) Schwefelsäure für 40 Minuten bei 120 °C in einem Autoklaven fortgesetzt. Die quantitative und qualitative Kohlenhydratzusammensetzung in den Hydrolysaten erfolgte durch Borat-Anion-Austausch-Chromatographie. Vor dem Nachweis mit UV/VIS-Detektion bei 560 nm wurde eine Nachsäulenderivatisierung mittels Cu-Bicinchoninat durchgeführt.

3.6.6 Total organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)

Die TOC-Bestimmung erfolgte auf einem highTOC+N von Elementar Analysensysteme GmbH. Die Analyse wurde mit der Differenzmethode TOC (TC-TIC = TOC) bestimmt. Kalibriert wurde mit Kaliumhydrogenphthalat (TIC) und Natriumcarbonat (TOC).

3.6.7 Karl-Fischer-Titration

Die Wasserbestimmung nach Karl-Fischer erfolgte mit dem Titriergerät Titroline alpha (Fa. Schott) und dem Reagenz Hydranal Composite 2 (Fa. Fluka).

3.6.8 Chromatographie der Produkte

Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte zumeist mittels Methoden der Gaschromatographie. Hierbei wurden verschiedene Aufgabesysteme verwendet, je nachdem, ob Feststoffe, Flüssigkeiten, Lösungen oder gasförmige Produkte analysiert wurden.

3.6.8.1 Gaschromatographie der Produktöle und -teere

Die grundlegende Zusammensetzung der monomeren Spaltprodukte in den Produktölen wurde mittels GC/MS-FID untersucht. Die Kombination von MS und FID mit Hilfe eines sogenannten Kompaktsplitters erlaubt die Qualifizierung und Quantifizierung mit nur einem Analysenvorgang. Die Identifizierung der Spaltprodukte erfolgte über die im MS erzeugten Zerfallsspektren und den Abgleich mit der hausinternen Spektrenbibliothek sowie der NIST-Spektrenbibliothek. Des Weiteren dienten zur eindeutigen Bestimmung der Retentionsindex und die zum internen Standard relativen Retentionszeiten. Die Quantifizierung erfolgte mittels FID. Für die Quantifizierung der Spaltprodukte wurde der Produktlösung eine definierte Menge Fluoranthren als interner Standard hinzugegeben. In der hausinternen Kalibrierung wurden bereits vielfältige typische Abbauprodukte mit den entsprechenden Kalibriergraden, bzw. relativen Responsefaktoren vorgehalten. Ferner wurden durchschnittliche Responsefaktoren für Substanzklassen festgelegt, um auch die Komponenten zu quantifizieren, die nicht als Modellsubstanz vorgehalten wurden. In **Tabelle 6** sind die wesentlichen Parameter der GC/MS-FID Analyse aufgeführt.

Tabelle 6: Parameter des eingesetzten GC/MS-FID Systems zur Flüssiginjektion und Pyrolyse- GC/MS-FID

Methode	Flüssiginjektion /Pyrolyse
Gerät	Agilent Technologies 6890N / 5975B inert XL MSD
Autosampler	Gerstel MPS
Trägergas	Helium, 2 ml/min
Säule	60 m × 0.25 mm VF-1701MS (Varian)
Filmdicke	0,25 µm
Einspritzvolumen	1 µl
Injektor	250 °C, Split 15:1
Ofenprogramm	45 °C, 4 min, 3 °C/min bis 280 °C, 20 min
Transferleitung	280 °C
FID	280 °C
MS	70 eV
Scanbereich	19-550 m/z

Pyrolyse- GC/MS-FID

Die Charakterisierung von festen Reaktionsprodukten konnte mittels analytischer Pyrolyse (Doubleshot-Pyrolyser, Frontier Lab) und GC/MS-FID erfolgen. Hierzu wurden ca. 90 µg Probenmaterial in einen Probenziegel eingewogen und bei 500 °C pyrolysiert. Die Spaltprodukte wurden mit einem Trägergasstrom auf die GC-Trennsäule überführt. Die GC/MS-Parameter waren wie in **Tabelle 6** dargestellt. Die Auswertung erfolgte analog zu den Flüssigproben, jedoch ohne internen Standard. Daher wurden für den Vergleich mehrerer Proben die FID-Peakflächen auf die gesamte Chromatogrammfläche normiert und ausgewertet. Zur Identifizierung der Spaltprodukte diente ein Massenspektrometer.

3.6.8.2 Gaschromatographie der Produktgase

Die Charakterisierung der Produktgase erfolgte auf einem Agilent 6890N ausgerüstet mit einem Valco Sechswegventil und zwei 100 µl Probenschleifen. Die Detektion erfolgte mittels FID. Zur Detektion von CO und CO₂ war ein Methanizer (Agilent) verbaut. Die Quantifizierung erfolgte über eine externe Kalibration mit definierten Gasmischungen.

Tabelle 7: Parameter des eingesetzten GC-FID Systems zur Produktgasanalytik

Methode	Gase
Gerät	Agilent Technologies 6890N
Probenaufgabe	Manuell, 100 µl Probenschleife
Trägergas	Helium, 4,3 ml/min
Säule	27,5 m × 0.53 mm CP PoraPlotQ
Filmdicke	20 µm
Einspritzvolumen	100 µl
Injektor	60 °C, Split 10:1
Ofenprogramm	30 °C, 7,50 min, 20°C/min bis 175 °C, 22 min
Transferleitung	280 °C
FID	300 °C
Methanizer	375 °C, 10 ml/min H ₂
Katalysatortyp	Nickel

3.6.8.3 Molekulargewichtsverteilung - SEC

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der Produktöle und -teere erfolgte mittels Größenausschluss-Chromatographie. Die Geräteparameter sind **Tabelle 8** zu entnehmen. Dem Elutionsmittel DMSO wurden 0,1 % LiBr zur Vermeidung von polaren Wechselwirkungen zwischen dem Polymer, dem reinen Lösungsmittel und der Trennsäule hinzugegeben.

Tabelle 8: Geräteparameter zur Molekulargewichtsbestimmung der Produkte

Gerät	Agilent 1100er Series (Degasser G1322A, Autosampler G1313A, Ofen G1316A, UV-Detektor G1314A, RI-Detektor G1362A)
Elutionsmittel	Dimethylsulfoxid (DMSO) + 0,1 % LiBr
Einspritzmenge	100 µl
Konzentration	1–2 mg Probe/ml DMSO
Vorsäule	PolarGel-L Guard 50 x 7,5 mm
Säule	2 x Varian PolarGel-L; Länge je 300 mm, I. D. 7,5 mm
Säulentemperatur	60 °C
Fluss	0,8 ml/min
Detektoren	UV- Photometer, $\lambda = 254$ nm Differenzialrefraktometer (RI) Polyethylenglykolstandards: 194, 420, 615, 1010, 1970, 3930, 7920, 12140, 21030
Software	HP Chemstation GPC Add-on

3.6.9 Spektroskopische Methoden

3.6.9.1 ^{13}C -NMR-Spektroskopie der Produktöle/-teere

^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde mit einem Bruker Avance IIIHD 400 MHz System durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden 600 µl DMSO- d_6 verwendet. Hexamethyldisiloxan (HMDSO) wurde als interner Standard jeder Messung hinzugegeben. Für die ^{13}C -NMR wurden 75 mg Produktöl/-teer eingewogen. NMR-Spektren wurden mittels inverse-gated decoupling pulse sequences, 90 ° pulse angel und mit einer Relaxationszeit von 7 s ($T_1 = D_1$) zwischen den Messungen (9000 Scans) aufgenommen. Chromacetylacetonat (1,8 mg) wurde als Relaxationsmittel eingesetzt.

3.6.9.2 ³¹P-NMR zur Hydroxylgruppenbestimmung

³¹P-NMR-Spektroskopie der Lignine erfolgte auf einem Bruker Avance IIIHD 400 MHz nach der Methode von Argyropoulos und Granata [157, 158]. Phosphitylierung wurde entsprechend mit 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan durchgeführt. Als interner Standard fand Cholesterol Anwendung.

3.6.10 Spektrometrische Methoden

3.6.10.1 Direct Inlet Probe Massenspektrometrie (DIP-MS)

DIP-MS-Analysen wurden mit einem Probengeber der Fa. SIM und einem Agilent Technologies 5975C inert MSD durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mittels Matlab.

3.6.10.2 Evolved Gas Analysis (EGA)-MS

EGA erfolgte mittels Doubleshot Pyrolyser (Fa. Frontier Lab) und einer unbelegten Transferkapillaren (1,6 m, 0,1 mm) zum 5975C VL MSD (Fa. Agilent Technologie). Der GC-Ofen wurde isotherm bei 420 °C betrieben. Der Pyrolyser wurde von 40 °C mit einer Heizrate von 6 °C/min bis auf 700 °C erhitzt. Die Auswertung erfolgte mittels Matlab.

3.6.11 Derivatisierungsmethoden zur Catechol Quantifizierung

Zur Quantifizierung von Catecholen mittels GC/MS-FID (VF-1701) ist eine Derivatisierung der Hydroxylgruppen nötig (vgl. **Kapitel 5.2.2**). Durchgeführt wurden Acetylierung und Silylierung.

3.6.11.1 Acetylierung

Die Acetylierung der Produktöle erfolgte mittels Essigsäureanhydrid in Pyridin als Lösungsmittel für 24 h bei Raumtemperatur auf dem Rollbrett. Hierzu wurden 5–7 mg Organik in 500 µl Pyridin gelöst und mit 500 µl Essigsäureanhydrid versetzt.

3.6.11.2 Silylierung

Die Silylierung der Produktöle erfolgte mit BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid) +TMCS (Trimethylchlorosilan) (99:1) in Pyridin als Lösungsmittel für 30 min bei Raumtemperatur auf dem Rollbrett. Hierzu wurden 5–7 mg Organik in 500 µl Pyridin gelöst und mit 500 µl TMCS in BSTFA versetzt.

4 Struktur und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Themenkomplex des selektiven Abbaus des Lignins zur Gewinnung von reaktiven Phenolen. Hierbei standen thermochemische Methoden zusammen mit der Verwendung von heterogenen Katalysatoren im Fokus.

Thermische Depolymerisationen von Ligninen ohne Katalysatoren führen zu äußerst komplexen Substanzmischungen, die u.a. aus mannigfaltigen Phenolderivaten bestehen. Diese Komplexität macht eine stoffliche Weiterverwendung unattraktiv, wenn nicht sogar unmöglich. Ziel war es deshalb, die Selektivität zu erhöhen und somit eine schmale Produktverteilung zu erhalten, die für eine Weiterverarbeitung geeignet ist. Bewertet wurden in diesem Zusammenhang die Ausbeuten an Öl-, Teer- und Koksfraktionen, Ausbeuten an Phenol und Phenolderivaten und die Komplexität der monomeren Produktmischung.

Die Struktur der eigenen Untersuchungen ist in **Abbildung 11** schematisch dargestellt.

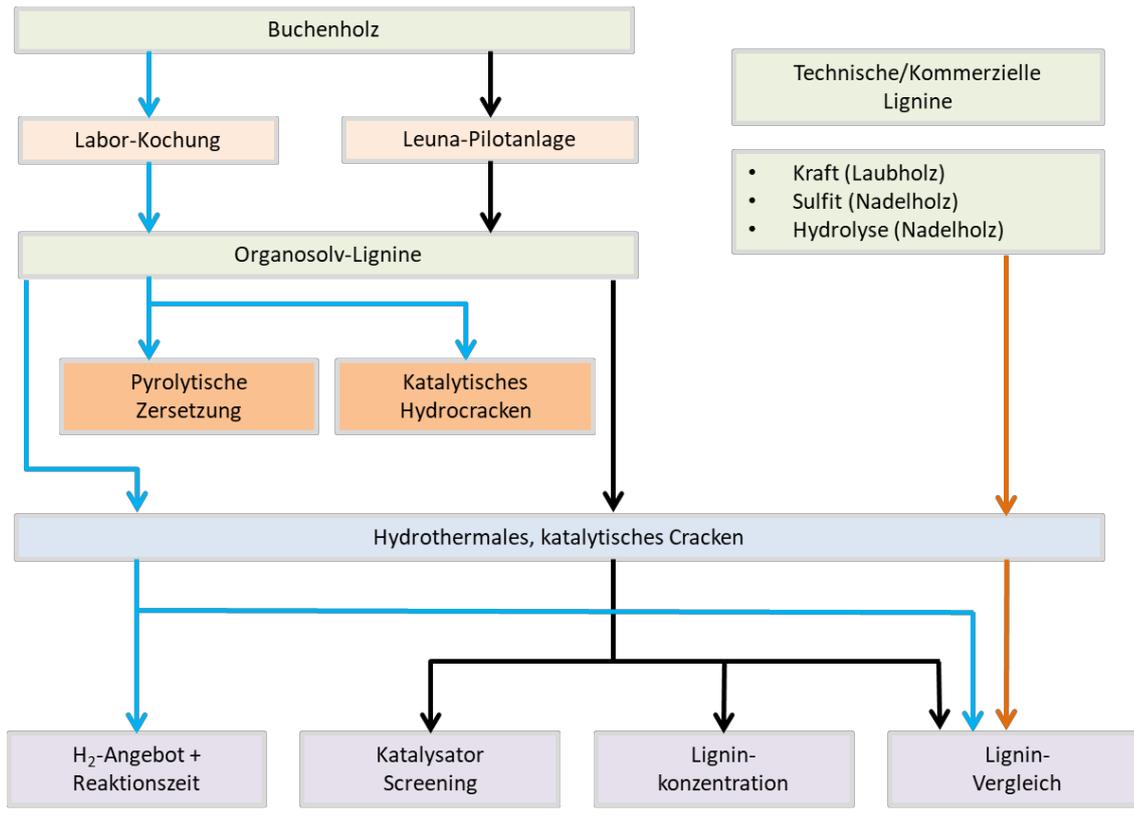


Abbildung 11: Organigramm der Dissertation

Erprobt wurden zunächst Verfahren der Pyrolyse und der katalytischen Pyrolyse im analytischen Maßstab an Organosolvligninen. Zu diesem Zweck wurde ein kleines Katalysatorfestbett inklusive Splittleitung vor der GC-Trennsäule entwickelt (**Kapitel 5.1.1**). Anschließend wurden Hydrocracking-Experimente sowohl mit als auch ohne Anmischmedien durchgeführt. Es wurden auch der Versuch unternommen, kontinuierlich den Autoklaven mit Lignin zu beschicken (**Kapitel 5.1.2**). Letztendlich wurde die Konversion von Lignin unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde ein neuer, kombinierter Ansatz gewählt, der neben den Vorteilen hydrothormaler Umsetzung auch die Selektivität heterogen katalysierter Verfahren wie des Hydrocrackings haben sollte. Dieser Ansatz wurde intensiver untersucht (**Kapitel 5.3**). Zunächst wurde der Einfluss der Prozessvariablen Reaktionszeit und Wasserstoffpartialdruck betrachtet (**Kapitel 5.3.2**). Anschließend wurden unterschiedliche Raney Nickel-Katalysatoren verwendet und deren Auswirkungen auf die Ausbeuten und Produktzusammensetzungen herausgearbeitet (**Kapitel 5.3.4**). Weiter wurde der Fragestellung nachgegangen, wie tolerant das erarbeitete Verfahren gegenüber anderen Ligninquellen ist (**Kapi-**

tel 5.3.5). Zuletzt wurde eine vollständige Kohlenstoffbilanz für den Prozess aufgestellt und diese in Abhängigkeit der Ligninkonzentration während der Reaktion dargestellt und diskutiert (**Kapitel 5.3.7**).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Orientierende Untersuchungen zur Ligninspaltung

Die Spaltung der Ligninstruktur zur Erzeugung phenolischer Komponenten kann mittels vieler thermochemischer Routen erfolgen. Ausgang dieser Arbeit waren Untersuchungen von Meier et al. [159-161], d.h. klassisches Hydrocracking/Hydropyrolyse von Lignin unter Verwendung von NiMo, CoMo oder Cr₂O₃ Katalysatoren. Diese Katalysatoren werden meist in Verbindung eines Trägermaterials, wie z.B. Al₂O₃, eingesetzt. Aufgrund technischer Probleme konnten anfänglich keine Hochdruckversuche durchgeführt werden. Deshalb wurden zunächst Methoden der thermischen Zersetzung angewendet und neben dem Zersetzungsprofil auch verschiedene Trägere, vornehmlich Zeolithe, für die Eignung der Ligninspaltung mittels direct inlet probe (DIP), evolved gas analysis (EGA) und analytische Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Py-GC/MS) untersucht.

An dieser Stelle der Arbeit wurde, wenn nicht anders beschrieben, Organosolvignin (OL) aus einem Ethanol/Wasser-Aufschluss verwendet. Dies Lignin wurde aus folgenden Gründen ausgewählt:

- (1) Das Lignin ist schwefelfrei und daher eine Vergiftung des Katalysators durch Schwefelverbindungen ausgeschlossen
- (2) Das Lignin weist eine geringe Kondensation und viele β -O-4-Etherbindungen auf
- (3) OL weisen einen geringen Asche-Gehalt und wenig Kohlenhydratverunreinigungen auf [19].

Die Verwendung anderer technischer Lignine wird in **Kapitel 5.3.5** behandelt.

5.1.1 Thermische Zersetzung von Organosolvignin

Die Verwertung der Ligninfraktion unter Abbau der chemischen Struktur erfordert Kenntnisse über die thermische und katalytische Spaltung der verschiedenen Lignine. Hierzu wurde das thermische Verhalten von Ligninen mit den Methoden der DIP-MS

und EGA untersucht. Bei DIP-MS wird die Probe direkt in die Ionenquelle eines Massenspektrometers eingeführt und kann mit einem Temperaturprogramm bis maximal 400 °C im Hochvakuum erhitzt werden. EGA beinhaltet hingegen eine thermische Behandlung der Probe bei Atmosphärendruck und einer anschließenden Überführung der flüchtigen Produkte mittels einer Transferkapillare in ein Massenspektrometer.

Mittels dieser Methoden wurden Buchen-Organosolv lignine mit unterschiedlichem mittleren Molekulargewicht gemessen: 136 VL mit 12300 g/mol; 131 L mit 6200 g/mol; 136 L mit 2700 g/mol; Buchen-MWL (milled wood lignin) mit 16500 g/mol. In **Abbildung 12** und **Abbildung 13** sind beispielhaft die Total-Ionenströme und die jeweilig aufsummierten Massenzahlen (m/z) der DIP-MS und EGA-Messungen dargestellt. Erkennbar sind ein versetztes Auftreten der Maxima im Total-Ionenstrom und die Ausbildung unterschiedlich breiter Schultern. Insbesondere das MWL weist ein Abbau Maximum bei niedrigeren Temperaturen auf. Dies deutet auf Bindungstypen mit geringeren Bindungsenergien hin. Die erzeugten Massenfragmente unterscheiden sich hingegen aufgrund ähnlicher Grundstruktur der Lignine kaum. Für die EGA wurden die Lignine beginnend bei 40 °C mit 6 °C/min aufgeheizt. Die Temperatur konnte dementsprechend mit der Retentionszeit korreliert werden. Daher konnte angenommen werden, dass die entstandenen Spaltprodukte ein Maximum in einem Temperaturbereich von 350–380 °C hatten. Daraus war abzuleiten, dass für eine thermische Zersetzung Temperaturen um 380 °C, mindestens jedoch 350 °C benötigt werden. Bei einer geringeren Temperatur ist keine thermische Depolymerisation des Lignins zu erwarten. TGA Untersuchungen an Lignin von *Populus tremula* zeigten, dass die Massenabnahme durch pyrolytische Zersetzung im Wesentlichen im Temperaturbereich von 350–450 °C stattfindet [162].

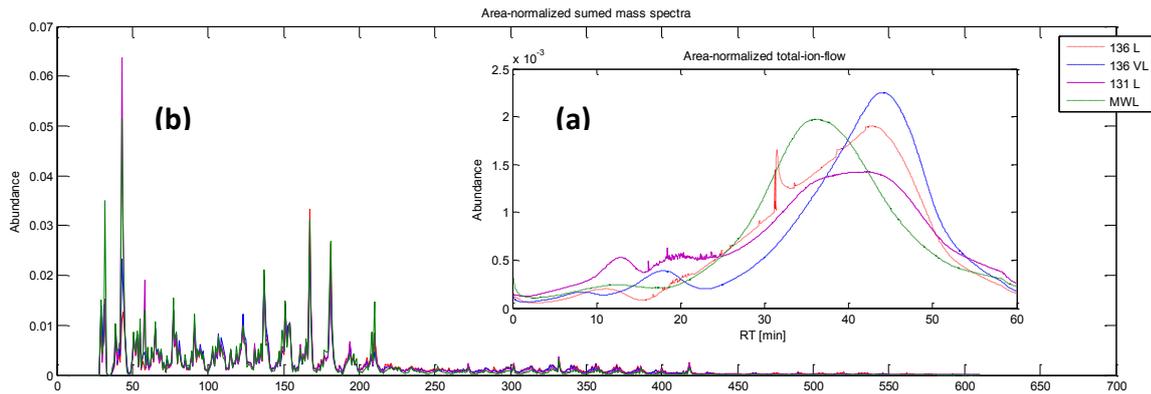


Abbildung 12: DIP-MS; Flächen normalisierter (a) Total-Ionenstrom und (b) Summenmassenspektrum

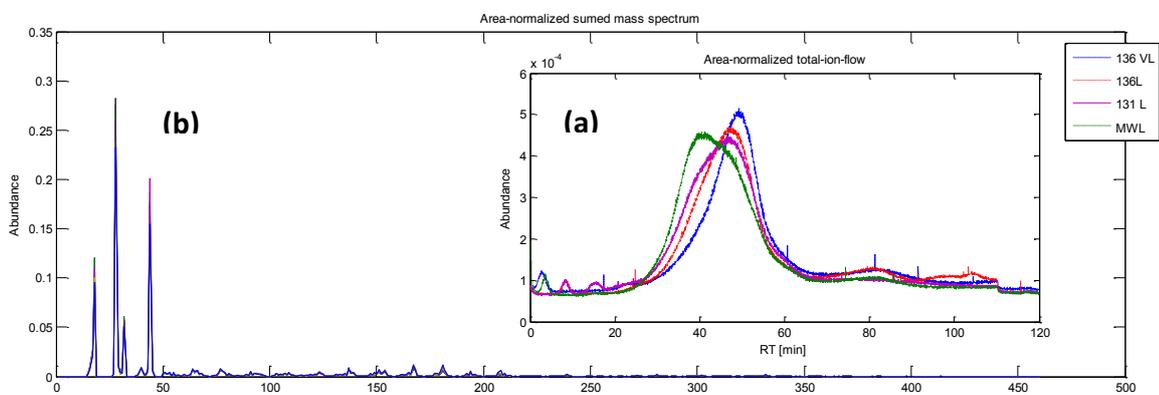


Abbildung 13: EGA; Flächen normalisierter (a) Total-Ionenstrom und (b) Summenmassenspektrum

5.1.1.1 Katalytische Pyrolyse an Lignin-Zeolith-Mischungen

Im nächsten Schritt sollte die Zersetzung der Proben an verschiedenen Katalysatoren untersucht werden.

Im Vordergrund stand die Auswahl geeigneter Katalysatoren für einen spezifischen Strukturabbau der Lignine hin zu monomeren Phenol- und Benzolderivaten. Das Augenmerk wurde an dieser Stelle auf den Einsatz von Zeolithen gelegt.

Das Lignin wurde mit dem Katalysator vermengt und unter Atmosphärendruck beginnend bei 40 °C mit 6 °C/min bis auf 700 °C erhitzt (EGA). Der Total-Ionenstrom ist in **Abbildung 14** dargestellt. Deutlich sind zwei Stufen der thermischen Zersetzung zu erkennen. Die erste ist bei Erreichen von 400 °C abgeschlossen, die zweite bei 600 °C. Die für die thermische Zersetzung benötigte Temperatur konnte mit keinem Katalysa-

tor herabgesetzt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass im Wesentlichen erst die Spaltprodukte der thermischen Zersetzung an den verwendeten Katalysatoren umgesetzt werden. Ausgeprägt waren allerdings Unterschiede in den Intensitätsmaxima. So kann abgeleitet werden, dass z.B. durch die Verwendung von Na-Y die Bildung von hochmolekularem Rückstand begünstigt wurde.

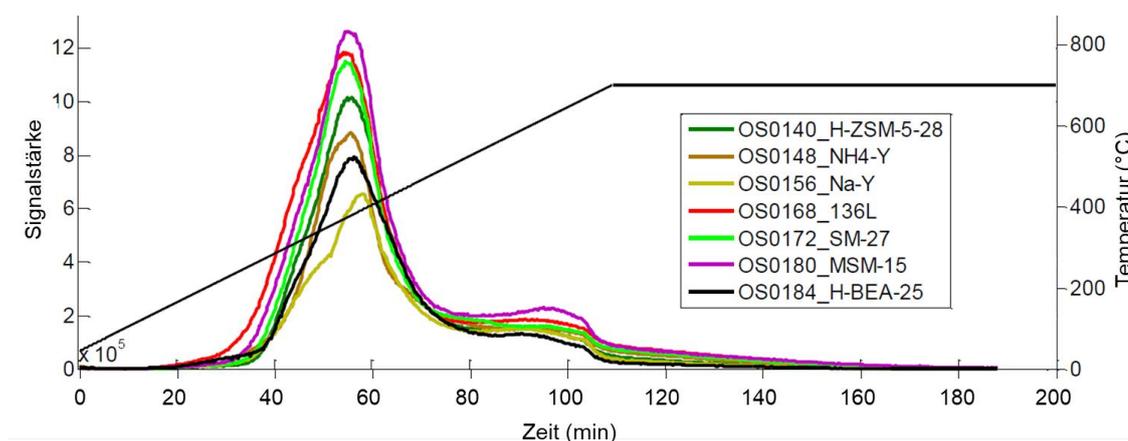


Abbildung 14: Total-Ionenstrom der EGA von Lignin und Katalysatormischungen in Abhängigkeit der Temperatur; Referenzkurve von OL-136 ohne Katalysator ist in rot dargestellt

Die erwarteten Unterschiede bei der Umsetzung mit den Katalysatoren waren gering. Dies lag vermutlich an der Zugänglichkeit des Katalysators für das Ligninmolekül sowie für die Spaltprodukte aus der thermischen Zersetzung. Das Ligninmolekül ist für die Poren der Katalysatoren zu groß, sodass die Porenöffnungen möglicherweise blockiert waren. Zusätzlich konnte davon ausgegangen werden, dass nur ein geringer Anteil der Spaltprodukte Kontakt mit dem Katalysator hatte, bevor die Spaltprodukte in das GC überführt wurden. Daher wurde im Folgenden ohne Temperaturrampe im Pyrolyзатор gearbeitet, aber weiterhin die Transferkapillare der EGA verwendet. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit den im MS detektierten Massenfragmenten mittels Principle Component Analysis (PCA). Um die 100 signifikantesten Massenspuren für die PCA zu ermitteln, wurde zunächst eine Diskriminanzanalyse durchgeführt. In **Abbildung 15** ist ein sogenannter Bi-Plot (Score und Loadings) der ersten beiden Hauptkomponenten dargestellt, wobei sich im Wesentlichen vier Katalysatoren gruppieren und sich von der Referenz ohne Katalysator unterscheiden. Die Gruppen der Zeolithe H-ZSM-5 und NH₄-Y waren aufgrund dieser Untersuchungsgrundlage am vielverspre-

chendsten. Die Gruppierung korreliert mit dem Einfluss der Massenzahl $m/z = 91$. Diese Massenzahl ist u.a. ein Fragment alkylierter Benzole. Die Katalysatoren H-BEA-25 und Na-Y korrelieren u.a. negativ mit den Massenzahlen $m/z 182$, $m/z 137$ und $m/z 151$, die typischen Massenfragmente ligninstämmiger Pyrolyseprodukte. Gleichzeitig ist deren Signalintensität bei den EGA-Messungen verringert. Dies lässt vermuten, dass eine stärkere Verkokung in Verbindung mit diesen beiden Katalysatoren auftrat und damit auch verringerte Ausbeuten an GC-gängigen Pyrolyseprodukten erzielt wurden.

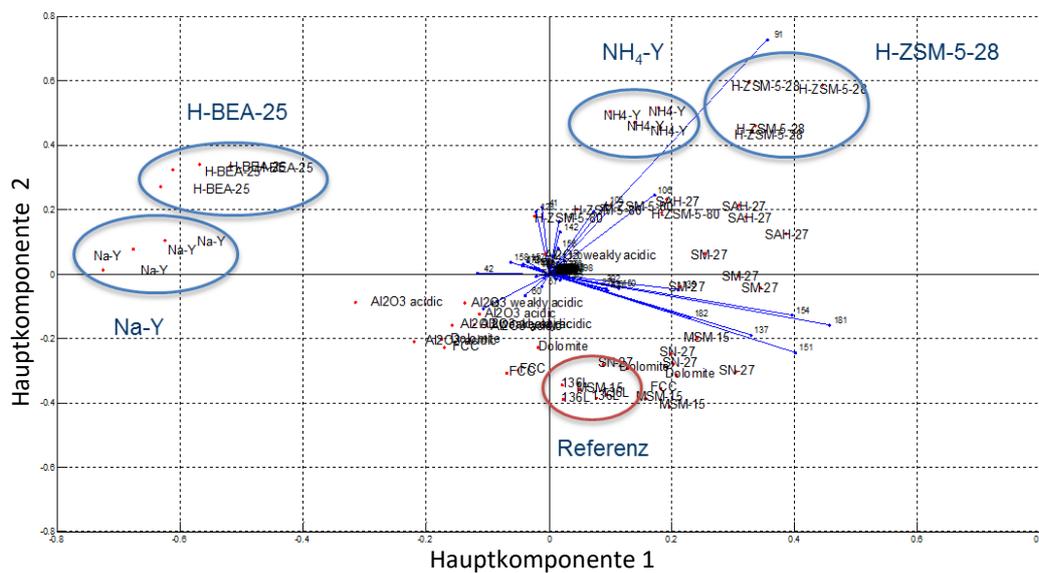


Abbildung 15: PCA; Bi-Plot der Hauptkomponenten PC-1 und PC-2 für die Pyrolyse von Lignin/Katalysator-Mischungen

5.1.1.2 Ligninpyrolyse und katalytische Umsetzung in der Gasphase

Der pyrolytische Zerfall von Lignin in Verbindung mit H-ZSM-5 schien anhand der erzeugten Massenfragmente vielversprechend. Zum Zweck der Identifizierung der tatsächlich entstandenen Reaktionsprodukte wurde eine Erweiterung des Systems mit einem beheizten Katalysatorfestbett (400°C) vorgenommen. Durch das Festbett war es möglich, dass die Pyrolyseprodukte in der Gasphase am Katalysator weiter reagieren konnten. Die GC-Splittleitung wurde hinter das Festbett verlegt, um die Durchströmung des Festbettes mit der Probe zu verbessern. Im Anschluss erfolgte die gaschromatographische Trennung. Erste Messungen mit diesem Aufbau konnten zeigen, dass

an H-ZSM-5 im Wesentlichen BTEX (Benzol-Toluol-Ethylbenzol-Xylol)-Komponenten und Naphthalinderivate entstehen. Ein Vergleich der Chromatogramme einer Pyrolyse mit und ohne H-ZSM-5 ist in **Abbildung 16** dargestellt. Diese spaltungsunterstützenden Zeolithe könnten zusätzlich zu den Hydrierungskatalysatoren eingesetzt werden.

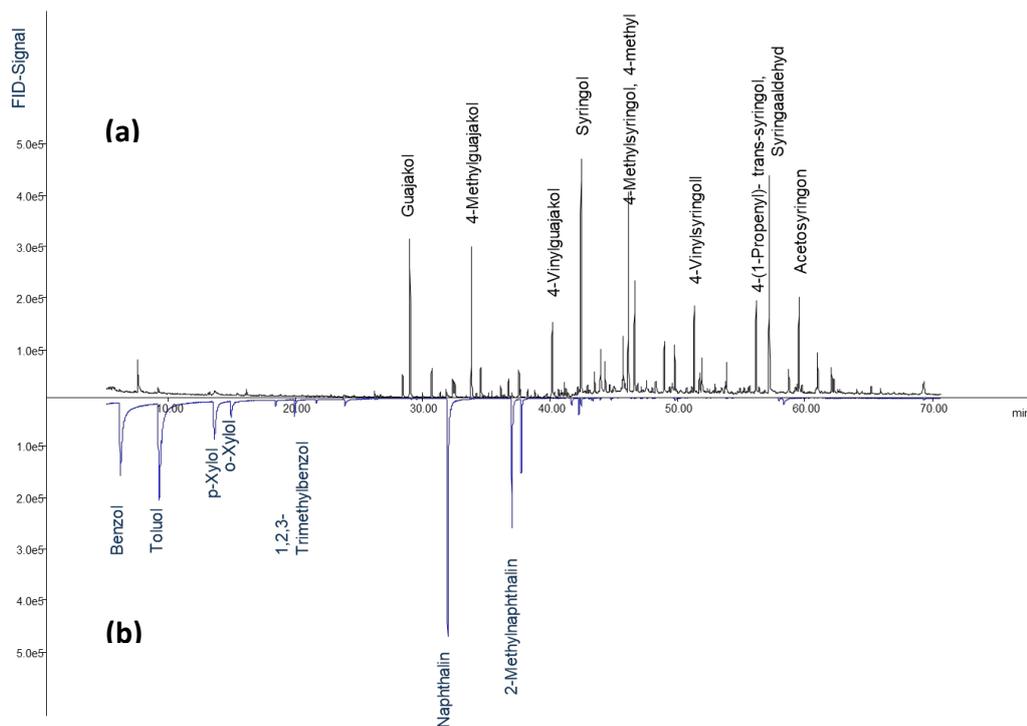


Abbildung 16: Analytische Pyrolyse von OL-136: **(a)** ohne Katalysator, **(b)** mit H-ZSM-5 Festbett

Leider war der Austausch des Katalysatorbettes aufgrund der Nähe zur GC-Trennsäule erschwert und führte häufig zu einem Bruch dieser Kapillaren. Zusätzlich war die Trennsäule aufgrund der Nähe zum Katalysatorfestbett einer hohen thermischen Belastung ausgesetzt, wodurch die Kapillare versprödete und brüchig wurde. Ein Austausch der Kapillarsäule war zeitaufwendig und kostspielig. Eine Verbesserung hätte durch eine Transferkapillare, die Pyrolysate mittels einer Transferleitung zu einem Katalysatorbett außerhalb des GC-Ofens geleitet hätte, erzielt werden können. Ebenfalls wäre es zweckmäßig gewesen, den Liner des GC/MS-Systems hinter das Katalysatorfestbett zu positionieren. Damit wäre gewährleistet, dass Moleküle größerer Molmasse nicht bereits vor dem Katalysator aus dem erzeugten Gasstrom gefiltert würden. Inzwischen wird ein kommerzielles System von der Fa. Frontier Lab angeboten.

Aus den oben genannten Gründen und der für das Arbeitspaket notwendigen Entwicklung eines Ligninkonversionsprozesses (vom Hydrocracken bis hin zu einem katalytischen hydrothermalen Ansatz, siehe **Kapitel 5.1.3**), wurde auf eine Optimierung des GC/MS-Systems zur katalytischen Umsetzung der Spaltprodukte verzichtet.

5.1.2 Hydrocracking

Orientierende Versuche zum Hydrocracking von Ligninen wurden in Anlehnung an die Arbeiten von Meier et al. [159-161] batchweise (B) und halbkontinuierlich (HK) durchgeführt. Um die relativ lange Aufheizzeit der Probe im Reaktor zu verringern, wurde die Anlage für eine vollkontinuierliche Versuchsführung modifiziert.

Batch und halbkontinuierlich

Meier et al. untersuchten katalytische Hydroxylyse an Organocelllignin. Die höchsten Ölausbeuten (> 80 %, DCM und acetonlösliche Anteile) mit ca. 12,3 % niedermolekularer Phenole bezogen auf Lignin wurden mit NiMo (M8-81) und Cr₂O₃ (M9-10) Katalysatoren bei 400 °C und 140 bar im halbkontinuierlichen (HK) Betrieb erreicht [160]. Wesentliche Abbauprodukte waren Phenol, Kresole, 4-Ethyl-Phenol und 4-Propylphenol.

In den eigenen HK-Versuchen (**Abbildung 17**) unter gleichen Reaktionsbedingungen und unter Verwendung derselben Katalysatoren wurde maximal eine Ausbeute von 16,6 % an DCM-löslichen (Öl) und 3,7 % an acetonlöslichen (Teer) Produkten erhalten. Die niedrigere Ausbeute könnte auf eine Alterung und damit einhergehende Deaktivierung der Katalysatoren zurückzuführen sein. Weiter konnte gezeigt werden, dass die Reaktionstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Ölausbeute hatte. Der Wasserstoffpartialdruck zeigte in dem untersuchten Bereich nur geringe Wirkung.

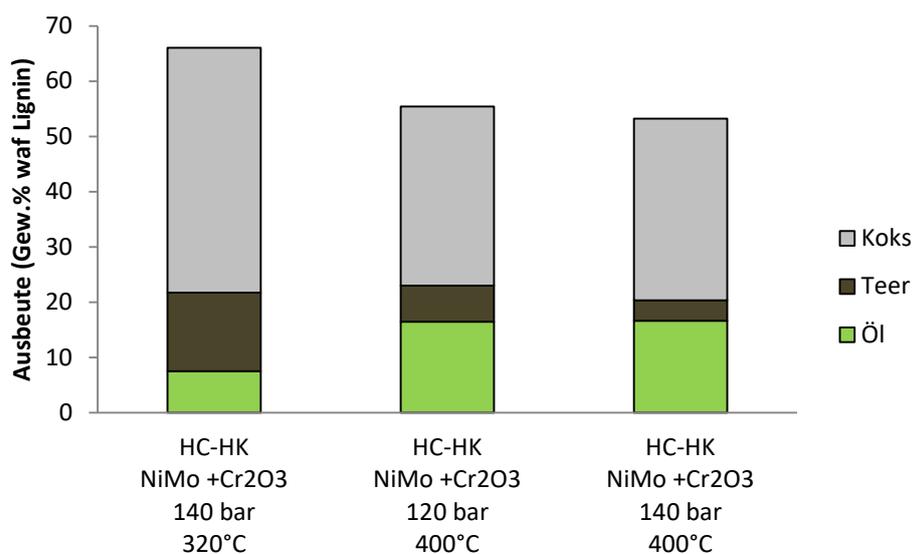


Abbildung 17: Ausbeuten an Öl, Teer und Koks in Abhängigkeit der Reaktortemperatur und des Wasserstoffdrucks bei halbkontinuierlicher Verfahrensweise. (HC: Hydrocracking, HK: halbkontinuierlich, K: kontinuierlich, B: Batch)

Weiter erzielten Meier et al. [159, 161] unter Verwendung von NiMo Katalysatoren Ausbeuten an Öl von 66 % (B) [161] und 54 % (HK)[159].

In einem eigenen B-Versuch unter der Verwendung der offensichtlich besser funktionierenden Katalysatormischung aus NiMo und Cr_2O_3 wurde hingegen lediglich 45,5 % Öl gewonnen. Abweichend von der Literatur wurde nach Ablauf der Versuchsdauer der niedermolekulare Anteil durch Öffnen eines Ventils in den Abscheider überführt. Hierdurch werden Monomere aus dem Reaktor entfernt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Meier et al. [159] berichteten, dass in Batchversuchen im Vergleich zu HK-Versuchen eine höhere Ausbeute an flüssigen Fraktionen gewonnen wurde. Der Anteil an monomeren Phenolen war jedoch bei HK-Versuchen höher.

In eigenen Versuchen konnte eine höhere Flüssigausbeute im Batchverfahren bestätigt werden. Die Aussage eine geringere Menge an Phenolen zu erzielen, konnte hingegen in den eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Monomere Phenolderivate konnten mit 3,9 % (HK) und 4,9 % (B) bezogen auf Lignin gewonnen werden.

Kontinuierlich

Um eine höhere Heizrate zu erzielen und damit Verkokungsreaktionen zu minimieren, sollte eine kontinuierliche Förderung des Lignins in den bereits auf Betriebstemperatur gebrachten Reaktor implementiert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Tauchrohr durch den Autoklavendeckel installiert, um das Lignin möglichst direkt an den Katalysator zu bringen. Lignin (40 g) wurde in einer Mischung aus Ethanol (40 ml) und Aceton (40 ml) gelöst und mittels einer Hochdruckspritzenpumpe in den Autoklaven gefördert. Erste Versuche mit einer Flussrate von 1 ml/min führten bereits nach kurzer Zeit zu einer Verstopfung des Tauchrohrs. Eine Verbesserung konnte durch Wasserstoffein- speisung in die Ligninförderleitung und eine Erhöhung der Förderleistung auf 2 ml/min erreicht werden. Auf diese Weise konnte eine Verkokung der Leitung während der Versuchsdauer verhindert werden. Allerdings setzte sich das Rohr nach Beendigung des Pumpvorgangs wieder zu. Dies machte den aufwändigen Austausch des Rohres nach jedem Experiment notwendig. Daher wurden nach einigen Fehlschlägen und Ver- stopfungen weitere Versuche im kontinuierlichen Betrieb eingestellt. Die Versuchspa- rameter der vier Versuche mit kontinuierlicher Förderung, die erfolgreich zum Ende geführt werden konnten, sind **Tabelle 9** zu entnehmen.

Durch die verbesserte Zugänglichkeit des Katalysators für die Hydrogenolyse konnte eine Reduzierung der Koksbildung auf 6,02 Gew.% erzielt werden.

Tabelle 9: Versuchsparameter kontinuierlicher Versuche mit 40 g Lignin (136-L)

Bezeichnung	T [°C]	P [bar]	V (H ₂) [ml n/min]	Rührer (Upm)	Katalysator-/Öl-Typ (Einsatzmenge [g])
K-1	400	130	1000	640	M8-81 (7.5) M9-10 (7.5) Silica (25.0)
K-2	400	130	1000	630	M8-81 (10.0) M9-10 (10.0) Silica (10 +10) ¹
K-3	350	130	1000	610	M8-81 (10.0) M9-10 (10.0) Silica (20.0)
K-4	350	130	1000	610	M8-81 (10.0) M9-10 (10.0) Silikon-Öl (40)
K-Blank	400	130	1000	630	M8-81 (10.0) M9-10 (10.0) Silica (20.0)

¹10 g Silica am Reaktorboden und 10 g Silica gemischt mit Katalysator

Das eingesetzte Lösemittelsystem konnte nur teilweise mittels Destillation zurückgewonnen werden (**Abbildung 18**). Durch die Durchführung eines Blankversuchs ohne Lignin konnte gezeigt werden, dass sich Aceton und Ethanol gleichermaßen zersetzen und gasförmige Produkte, sowie verschiedene Alkane, Alkene und Ketone bilden. Die Wiederfindung ist deutlich höher, wenn die Lösungsmittel zusammen mit Lignin eingebracht wurden. Insbesondere Aceton konnte in hohen Ausbeuten wiedergewonnen werden. Ethanol führte unter den Prozessbedingungen zu Alkylierungen der Ligninprodukte und damit zu einer Vielzahl an Komponenten.

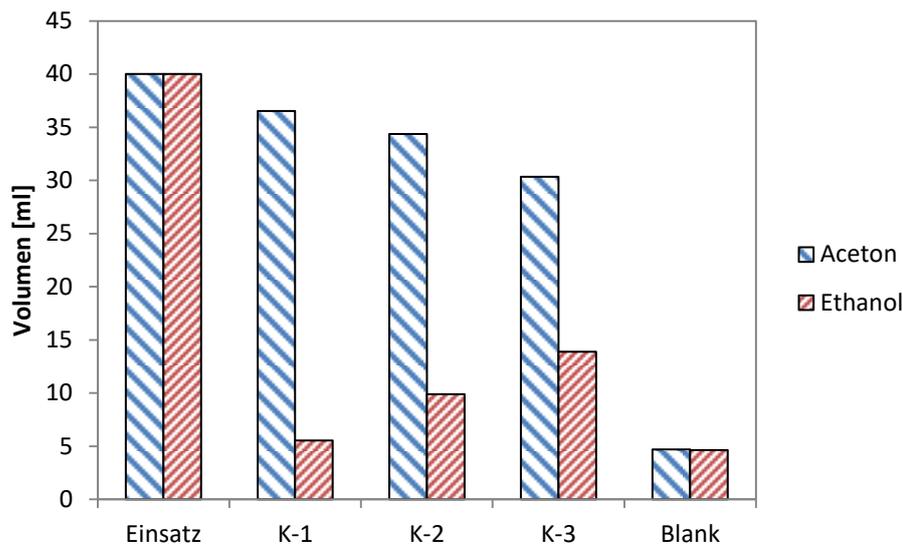


Abbildung 18: Wiederfindung der Lösungsmittel

Weiter sollte Silica durch Silikonöl (K-4) ersetzt werden, um einen besseren Wärmeübergang zu gewährleisten. Das eingesetzte Hochtemperaturöl sollte bis 350 °C thermisch stabil sein. Um die Vergleichbarkeit gewährleisten zu können, wurde ebenfalls bei 350 °C ein entsprechender Versuch mit Silica (K-3). Wie zu erwarten, reichte die Temperatur nicht aus, um das Lignin in DCM lösliche niedermolekulare Fragmente zu spalten. Die Ausbeuten an Koks und acetonlöslichem nahmen zu und ergaben 11.8 Gew.%, bzw. 18.7 Gew.% (**Abbildung 19**). Bedingt durch die geringere Prozess-temperatur konnte bei K-3 auch mehr Ethanol wiedergewonnen werden.

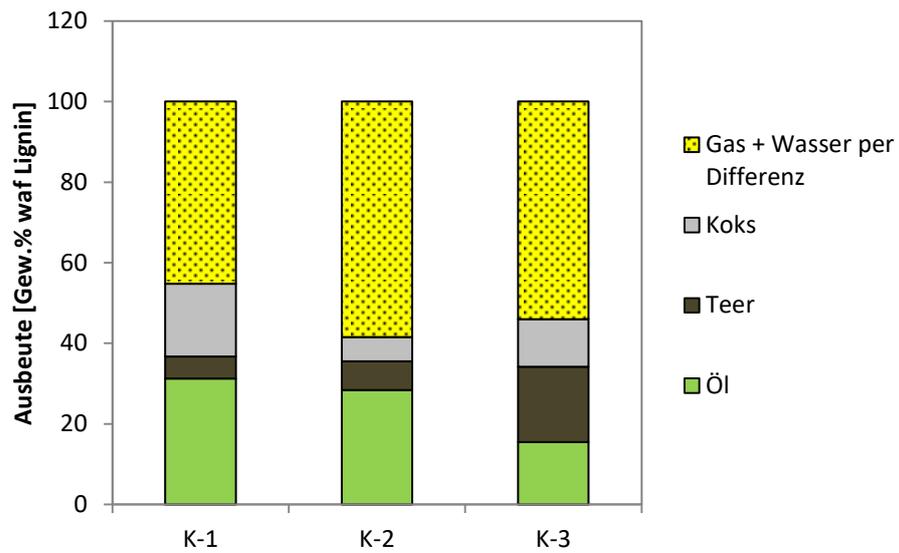


Abbildung 19: Versuch K-1–K-3; Ausbeuten an Öl, Teer und Koks; lösungsmittelbereinigt

Leider erwies sich das eingesetzte Silikonöl unter den angewandten Bedingungen als nicht stabil. Durch die thermische Zersetzung wurden Fragmente des Öls zusammen mit den Ligninabbauprodukten in den Druckabscheider überführt. Eine Trennung der Abbauprodukte war nicht möglich. Das Chromatogramm des Gemisches ist in **Abbildung 20** zu sehen.

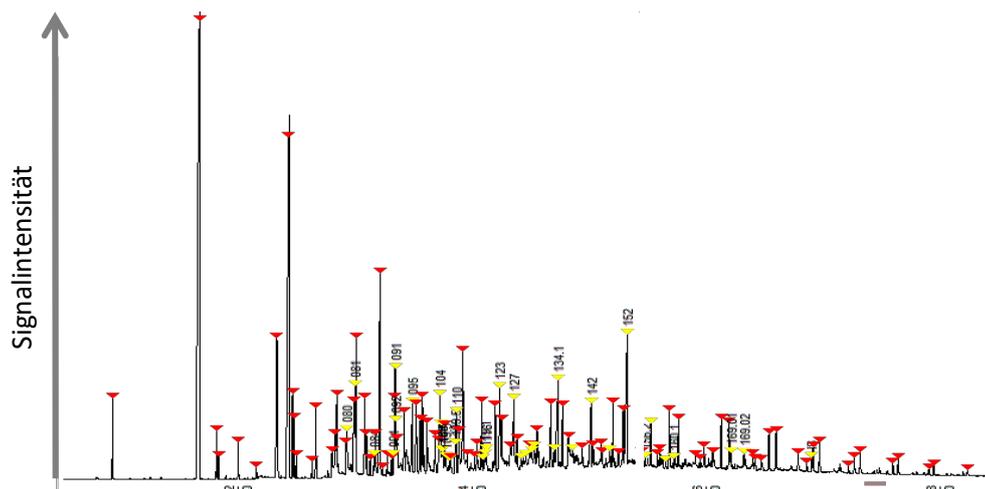


Abbildung 20: Chromatogramm der Öl-Phase aus Versuch K-4; Silikonöl-Abbauprodukte (rot); Ligninabbauprodukte (gelb)

Aufgrund der vielfältigen Abbauprodukte und des Umstandes, dass eine Unterscheidung und damit eine Bilanzierung der Ligninabbauprodukte und der Silikonöl-Abbauprodukte nicht einwandfrei möglich war, wurden weitere Versuche mit Anreibeölen unterlassen.

5.1.3 Hydrothormaler Ansatz zum katalytischen Hydrocracking

Um eine verbesserte Wärmeübertragung zu erzielen, wurde in weiteren Experimenten Wasser als Reaktionsmedium gewählt, sodass hydrothermale Versuchsbedingungen vorlagen. Wasser hat den entscheidenden Vorteil, keinen Einfluss auf die Kohlenstoffbilanz auszuüben und ermöglicht darüber hinaus die eindeutige Zuordnung der Reaktionsprodukte zum Edukt. Durch die Verwendung von Wasser musste allerdings auf einen kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Betrieb des Autoklaven verzichtet werden. Der entstehende, überhitzte Wasserdampf würde augenblicklich in den kalten Druckabscheider überführt werden. Daher wurde im Folgenden im Batchbetrieb gearbeitet. Als Katalysator fand ein Raney Nickel Verwendung, da dieser unempfindlicher gegenüber Wasser ist.

In Analogie zu den Hydrocracking (HC)-Versuchen wurde auch bei den hydrothermalen (HT) Experimenten eine ölige, niedermolekulare Fraktion im Druckabscheider gewonnen, indem nach Ablauf der Versuchsdauer der Druck im Autoklaven über den Druckabscheider entspannt wurde. Zum Vergleich der Katalysatoren wurde ebenfalls NiMo und Cr₂O₃ im Batchansatz verwendet.

In **Abbildung 21** sind die erzielten Ausbeuten der Versuche mit NiMo und Cr₂O₃ bei chargenweiser (HC-B), halbkontinuierlicher (HC-HK) und kontinuierlicher (HC-K) Versuchsführung, sowie der hydrothermale (HT-B) Versuch mit Raney Nickel dargestellt. Wie bereits erwähnt, konnte durch einen halbkontinuierlichen Versuchsaufbau nur eine geringe Menge Öl gewonnen werden. Hauptprodukt war Koks, d.h. nicht Aceton- oder DCM-lösliches, mit 32,9 Gew.%. Durch den kontinuierlichen Versuchsaufbau wurde, ähnlich wie bei der Flash-Pyrolyse, eine höhere Ölausbeute durch eine hohe Aufheizrate erzielt. Allerdings konnte nicht ermittelt werden, wieviel des eingesetzten Lösungsmittelgemisches durch z.B. Alkylierungsreaktionen an den aromatischen

Grundkörpern gebunden wurde und so zur Erhöhung der Ausbeute beigetragen hat. Wurde das gleiche Katalysatorsystem in einem Batchansatz (HC-B) verwendet, so konnte trotz der relativ langen Aufheizphase eine deutlich höhere Ölausbeute als beim HC-HK erzielt werden. HC-HK und HC-B unterscheiden sich im Wesentlichen durch das Verbleiben der Abbauprodukte bei HC-B im Reaktor. Diese Abbauprodukte fungieren offenbar als Anreibeöl mit Lösungseigenschaften für die weitere Konversion der hochmolekularen Ligninkomponenten und verhindern so Verkokungsreaktionen [163], wie sie bei HC-HK beobachtet wurden. Die Ausbeuten an Öl bei HT-B (43,4 Gew.%) entsprachen in etwa den Ausbeuten des HC-B-Versuchs (42,6 Gew.%), jedoch verringerte sich die Koksbildung (2,0 Gew.%) zugunsten des acetonlöslichen Anteils (6,6 Gew.%). Dies lässt den Rückschluss zu, dass subkritisches Wasser als Anreibemedium ebenfalls in der Lage ist, Verkokungsreaktionen zu unterdrücken.

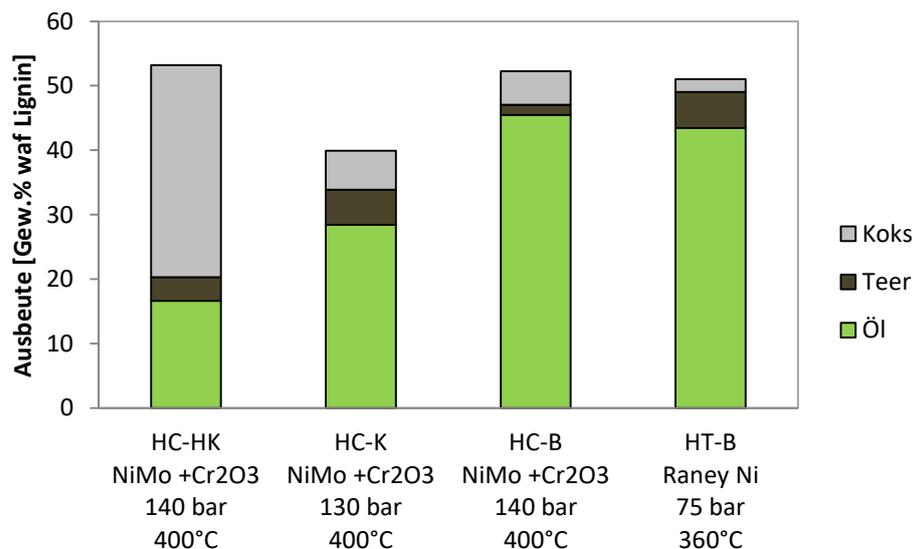


Abbildung 21: Vergleich von Ausbeuten fester und flüssiger Produkte; (HC: Hydrocracking, HT: Hydrothermal, HK: halbkontinuierlich, K: kontinuierlich, B: Batch)

Ebenfalls signifikante Unterschiede zwischen den Prozessvarianten konnten im Bereich der monomeren Abbauprodukte ausgemacht werden. In **Abbildung 22** sind die jeweils sechs ausbeutemäßig bedeutendsten Abbauprodukte dargestellt. Sowohl für HC-HK als auch HC-B wurden die gleichen Hauptabbauprodukte gefunden, allerdings mit geringen Ausbeuteunterschieden. Während bei HC-HK m-Kresol (0,41 Gew.%), o-Kresol (0,32 Gew.%), p-Kresol (0,23 Gew.%), Phenol (0,36 Gew.%) 2,4-Dimethyl-Phenol

(0,23 Gew.%) und 2,5-Dimethyl-Phenol (0,26 Gew.%) gefunden wurden, waren die Ausbeuten bei HC-B mit 0,49 Gew.%, 0,34 Gew.%, 0,34 Gew.%, 0,65 Gew.%, 0,27 Gew.% und 0,26 Gew.% etwas höher. Im Gegensatz zum deutlichen Zugewinn an Ölausbeute, blieben allerdings die Anteile monomerer Abbauprodukte zurück, was auf eine verstärkte Bildung oligomerer Produkte hinweist. Das Produktspektrum bei HC-K zeichnete sich hingegen neben Phenol (0,24 Gew.%) und m-Kresol (0,29 Gew.%) durch das vermehrte Auftreten höher alkylierter Phenole aus. Neben 4-Ethyl-Phenol (0,22 Gew.%) konnten noch weitere alkylierte Phenole mit vier (0,48 Gew.%) oder fünf (0,20 Gew.%) Kohlenstoff in Alkylseitengruppen bestimmt werden. Aufgrund sehr ähnlicher Zerfallsmuster im MS und mangels entsprechender Standards, die eine Zuordnung über die Retentionszeit ermöglicht hätten, konnte für diese Komponenten keine eindeutige Stellung der Alkylgruppen ermittelt werden. Das vermehrte Vorkommen höher alkylierter Phenole bestätigt die oben genannte Vermutung von Alkylierungen durch Ethanol. Die Verwendung von Wasser und einem Raney Nickel-Katalysator führten nicht nur zu einer Verbesserung der Ölausbeute, sondern auch zu einer signifikanten Ausbeuteerhöhung einzelner Phenolderivate. Weiter ist zu erwähnen, dass die Hauptabbauprodukte neben Phenol nur jeweils an einer Ringposition alkyliert waren. Dies ist im Hinblick auf Verwendungsmöglichkeiten wünschenswert, da hierdurch reaktive Stellen am Phenolring erhalten bleiben. Folgende Ausbeuten konnte festgestellt werden: 1,15 Gew.% Phenol, 1,15 Gew.% m-Kresol, 0,86 Gew.% p-Kresol, 1,05 Gew.% 3-Ethylphenol, 1,47 Gew.% 4-Ethylphenol und 1,60 Gew.% 4-Propylphenol.

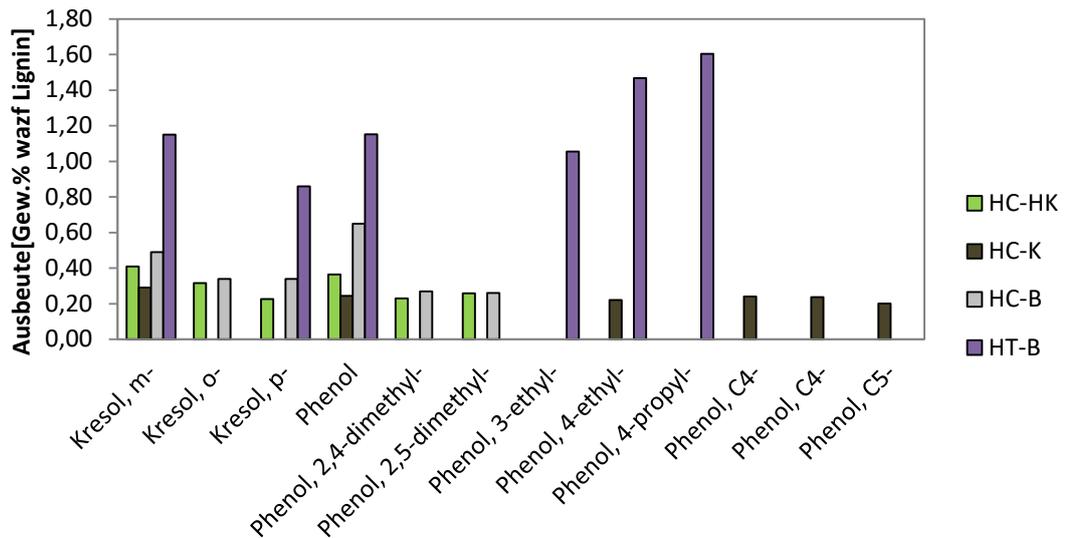


Abbildung 22: Ausbeuten der 6 monomeren Hauptabbauprodukte der Prozessvarianten HC-HK, HC-K, HC-B und HT-B. (HC: Hydrocracking, HT: Hydrothermal, HK: halbkontinuierlich, K: kontinuierlich, B: Batch)

5.2 Methodenanpassung für die GC

Die Methode der gaschromatographischen Bestimmung der monomeren Zusammensetzung der erzeugten Produktöle nimmt in dieser Arbeit die bedeutendste analytische Rolle ein, da der Fokus der Arbeit auf die Ausbeuten an phenolischen Derivaten und deren Verteilung liegt. Daher soll zunächst die Methodenanpassung und Validierung der Derivatisierungsmethoden zur Bestimmung von Catechol-Derivaten vorangestellt werden, bevor weiter auf die hydrothermale Konversion eingegangen wird.

Die Verwendung von Gaschromatographie/Massenspektroskopie zur Identifizierung und Quantifizierung der monomeren Abbauprodukte aus thermochemischen Konversionsverfahren ist die Standardmethode. Für viele typische Abbauprodukte werden ständig Kalibrierungen vorgenommen und eine große Datenbank an Massenspektren und zugehörigen Retentionszeiten sowie Retentionsindizes ist vorhanden. Die Standardmethode für Pyrolyseöle sieht die Einwaage von ca. 60 mg mit einem typischen Wassergehalt um die 20 % vor, die im Anschluss in 1 ml Lösung des internen Standards in Aceton aufgenommen werden. Anders als bei Pyrolyseölen, mussten die in dieser Arbeit erzeugten Öle zumeist von dem als Reaktionsmedium verwendeten Wasser ge-

trennt werden. Um eine möglichst vollständige Trennung zu erreichen, wurde die wässrige Phase mit DCM im Scheidetrichter ausgeschüttelt (siehe **Kapitel 3.4**). Abweichend von der Standardprobenvorbereitung für die GC sollte daher ein Aliquot (1 ml) der erzeugten DCM-Lösung mit 100 µl einer konzentrierten Lösung internen Standards versetzt werden. Davon wurde 1 µl in den GC injiziert.

Lösungsmittel können einen Einfluss auf die Chromatographie haben. Daher musste überprüft werden, ob DCM im Vergleich zum Aceton bei der GC der Substanzmischungen zu anderen Ergebnissen führt. Weiter war von Interesse, welche Verluste durch ein Überführen in ein anderes Lösungsmittel zu erwarten sind.

Anders als bei Pyrolyseölen zeichnen sich die Produktgemische in der vorliegenden Arbeit durch einige wenige Hauptprodukte aus (siehe **Kapitel 5.3.5**), die das Chromatogramm dominierten. Um dennoch mit nur einer Konzentration in einem GC-Lauf alle Substanzen identifizieren und quantifizieren zu können, mussten die Konzentrationsgrenzen für die Hauptprodukte ermittelt, und ggf. die Kalibrationsbereiche erweitert werden.

Gegensatz zu pyrolytischen Prozessen sind Catechole Hauptprodukte bei der hydrothermalen Konversion von Ligninen. Diese sind allerdings aufgrund ihrer hohen Polarität auf mittelpolaren bis unpolaren Trennsäulen nicht verlässlich quantifizierbar. Die Derivatisierung der Hydroxylgruppen setzt die Polarität herab, und führt zu deutlich besseren Ergebnissen. Häufig findet die Silylierung mit BSTFA-TMCS Anwendung [164]. Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid ist eine weitere Methode, die z.B. für Zuckerderivate Anwendung findet. Beide Methoden sollten erprobt werden. Im Folgenden werden der Einfluss und die Entfernung des Lösungsmittels mittels Rotationsverdampfer auf die Chromatographie dargestellt, sowie die Ermittlung der Konzentrationsgrenzen für die Hauptprodukte und die Auswahl der Derivatisierungsmethode für die Quantifizierung der Catecholderivate.

5.2.1 Einfluss des Lösungsmittels auf die Chromatographie

Für die Kalibration wurden die zu kalibrierenden Substanzen in Aceton gelöst und mit 200 µg/ml Fluoranthren versetzt. Daraus ergibt sich, dass auch gaschromatographische

Untersuchungen von erzeugten Ölen in Aceton als Lösungsmittel durchgeführt werden sollten. Wie im **Abschnitt 3.4** beschrieben, werden zwei DCM-Extrakte gewonnen. Eine direkte Quantifizierung der Extrakte in DCM ist ohne weitere Überprüfung nicht zulässig. Alternativ kann das DCM am Rotationsverdampfer entfernt werden und der Extrakt anschließend wieder in Aceton aufgenommen werden. Bei diesem Vorgang ist allerdings zu erwarten, dass leicht flüchtige Substanzen zusammen mit dem DCM abgezogen werden. Vorgegangene Tests zeigten, dass trotz des niedrigen Siedepunkts des DCMs zu seiner vollständigen Entfernung kurzzeitig ein Vakuum von mind. 20 mbar angelegt werden muss.

Zunächst wurde untersucht, ob die Verwendung von DCM anstelle von Aceton einen Einfluss auf die relativen Responsefaktoren (RRF) der im Extrakt auftretenden Komponenten hat. Die Verwendung eines anderen Lösungsmittels als in der Kalibration könnte durch die unterschiedliche Polarität und den unterschiedlichen Dampfdruck des Lösungsmittels zu anderen RRF führen. Daher wurden anhand eines DCM-Extraktes vergleichende Messungen durchgeführt. Hierzu wurde DCM am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde ein entsprechendes Aliquot wieder in DCM beziehungsweise Aceton aufgenommen und mit dem internen Standard versetzt. Die ursprüngliche DCM-Lösung wurde nicht zum Vergleich herangezogen, da auch hier durch die Verwendung des Rotationsverdampfers Verluste zu erwarten waren, die das Ergebnis verfälscht hätten.

In **Abbildung 23** sind die Ergebnisse der Quantifizierung mittels GC-FID unter Nutzung der Kalibrierung für die Hauptprodukte der hydrothermalen Konversion dargestellt. Ein signifikanter Unterschied bei der Verwendung der Lösungsmittel Aceton und DCM konnte weder bei Phenol noch bei dessen mono-alkylierter Derivate gefunden werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Catechole nicht kalibriert wurden, weil diese aufgrund ihrer Polarität nur mäßig von der verwendeten DB-1701 getrennt werden. Für eine quantitative Aussage müssen Catechole derivatisiert werden (siehe **Kapitel 5.2.2**). Dennoch konnte auch für diese Substanzgruppe gezeigt werden, dass die Peakflächen durch die Verwendung von DCM anstelle von Aceton als Lösungsmittel nicht beeinflusst wurden.

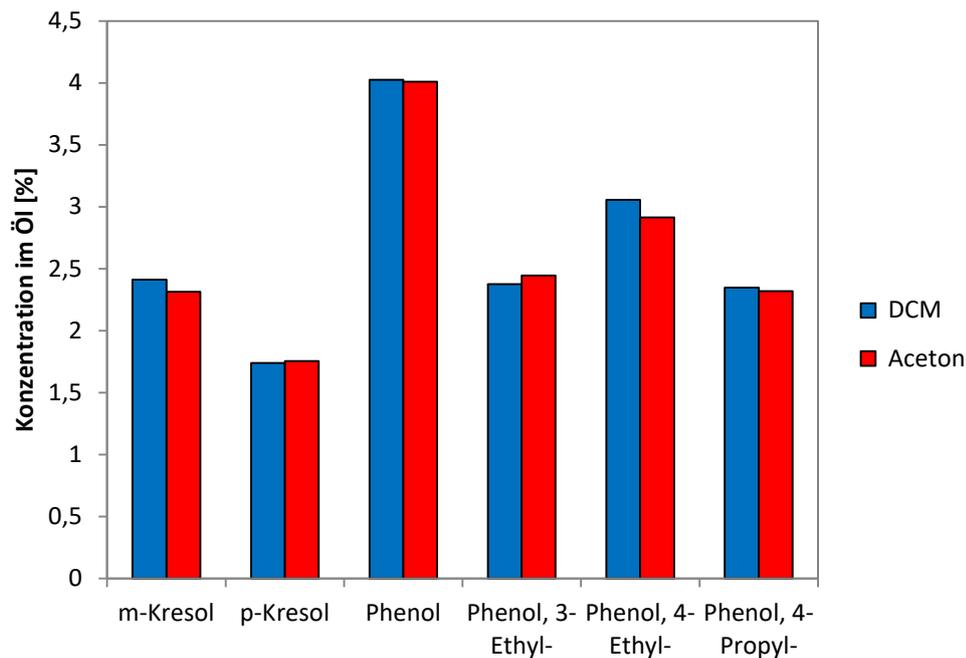


Abbildung 23: Die mittels GC/FID bestimmten Konzentrationen der Hauptabbauprodukte im Öl bei Verwendung von Aceton beziehungsweise DCM als Lösungsmittel für die GC-Analyse (Mittelwerte aus 3 Wiederholungsmessungen)

Zur Einschätzung der Verluste am Rotationsverdampfer wurde ein Aliquot der DCM-Lösung entnommen und mit 200 µg/ml internen Standards (IS) (Fluoranthen) versetzt. Ein weiteres Aliquot wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend erneut in DCM aufgenommen und mit 1 ml IS (200 µg Fluoranthen/ml Aceton) versetzt. Die Chromatogramme der beiden DCM-Lösungen wurden verglichen. Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf das Retentionszeitfenster 0-35 min des Chromatogramms gelegt, weil in diesem Bereich leichtflüchtigen Monomere (z.B. Benzol oder Cyclohexan) eluierenden, für die signifikante Verluste am Rotationsverdampfer erwartet wurden.

In **Abbildung 24–27** sind die Chromatogramme einer DCM-Lösung der Leichtölfraction einerseits vor der Entfernung des Lösungsmittels und andererseits nach Entfernung des Lösungsmittels mit anschließender Wiederaufnahme in DCM dargestellt. Aus **Abbildung 24** wird ersichtlich, dass durch die Entfernung des Lösungsmittels relative Verschiebungen der Peakflächen auftraten. Insbesondere Benzol, Toluol und cyclische Alkane und Alkene wie Ethylcyclohexan sind in ihrer Intensität vermindert oder sind

gar nicht mehr zu finden. Dagegen blieben Oxygenate wie Cyclopentanone und Cyclohexanon sowie Phenol und Kresole in ihrem Auftreten unverändert. Daraus wurde abgeleitet, dass eine vollständige Erfassung der monomeren Abbauprodukte nur gewährleistet werden kann, wenn die DCM-Extrakte ohne Entfernung des Lösungsmittels untersucht werden.

Interessanterweise ist im Nachhinein aufgefallen, dass bei langen Retentionszeiten die Substanzgruppe der Catechole (RT 44–60 min, **Abbildung 26–27**) ebenfalls am Rotationsverdampfer entfernt wurde oder durch die Aufarbeitung weniger zugänglich für die Chromatographie war. Dieser Effekt war reproduzierbar. Bei drei Wiederholungen der Aufkonzentrierung und anschließender Wiederaufnahme in DCM konnten keine Abweichungen in den Peakflächen festgestellt werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass ein systematischer Fehler bei der Quantifizierung der Catechole vorlag. Die Catecholausbeuten sind daher unterschätzt worden.

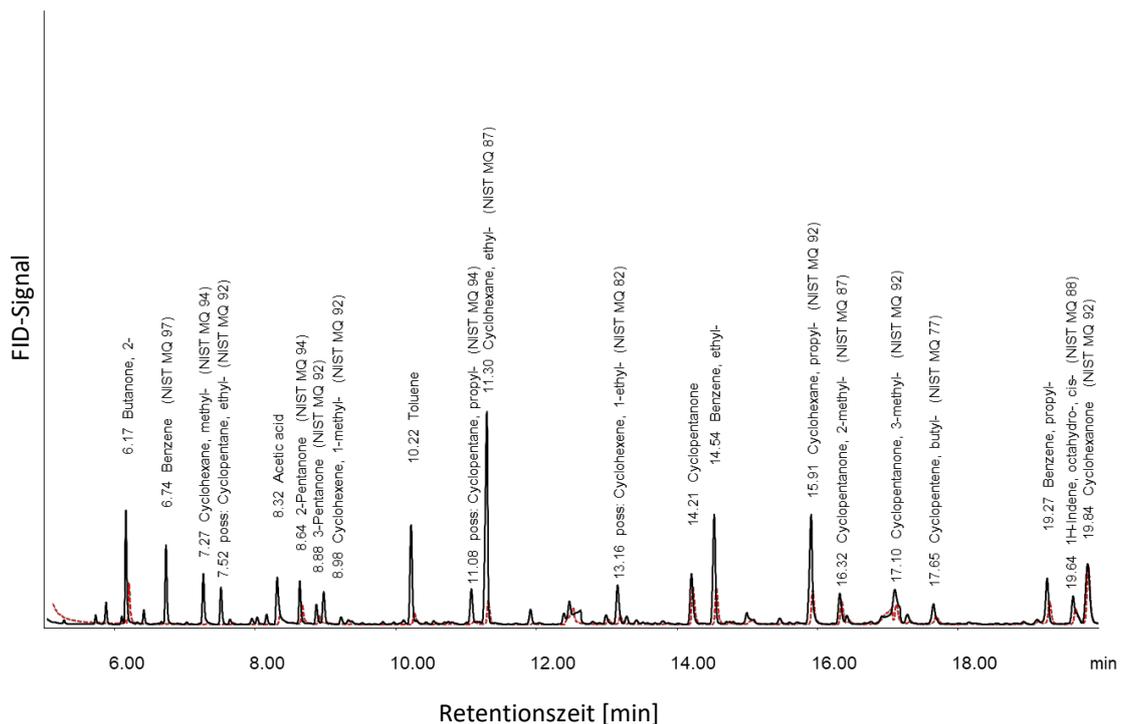


Abbildung 24: Chromatogramm einer Leichtölfraction im RT-Fenster 5–20 min. Einspritzung eines Aliquotes ohne Entfernung des Lösungsmittels DCM (—) und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Wiederaufnahme in DCM (---)

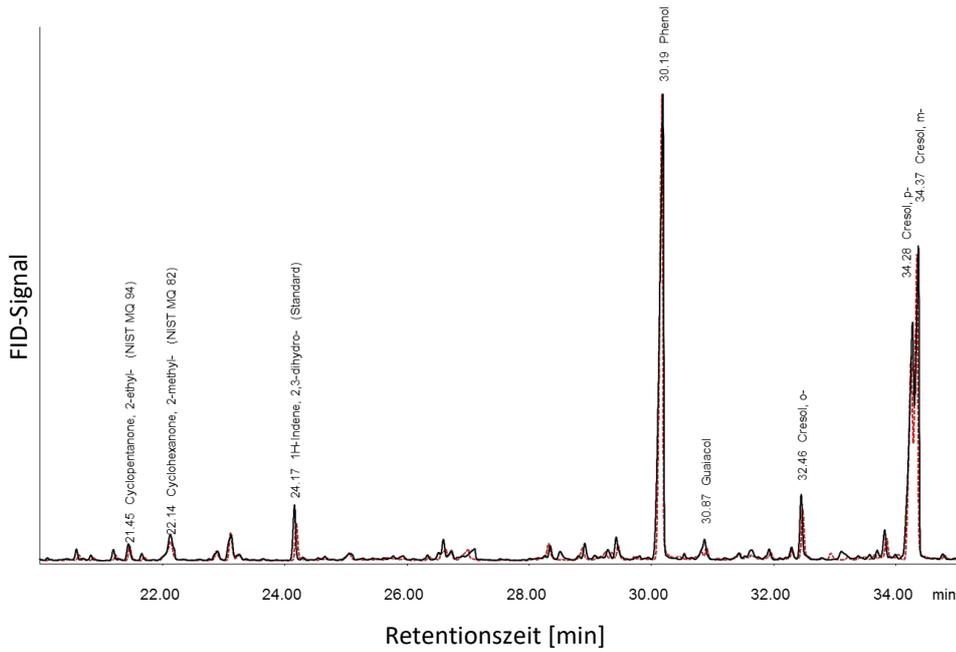


Abbildung 25: Chromatogramm einer Leichtölfraction im RT-Fenster 20–35 min. Einspritzung eines Aliquots ohne Entfernung des Lösungsmittels DCM (—) und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Wiederaufnahme in DCM (---)

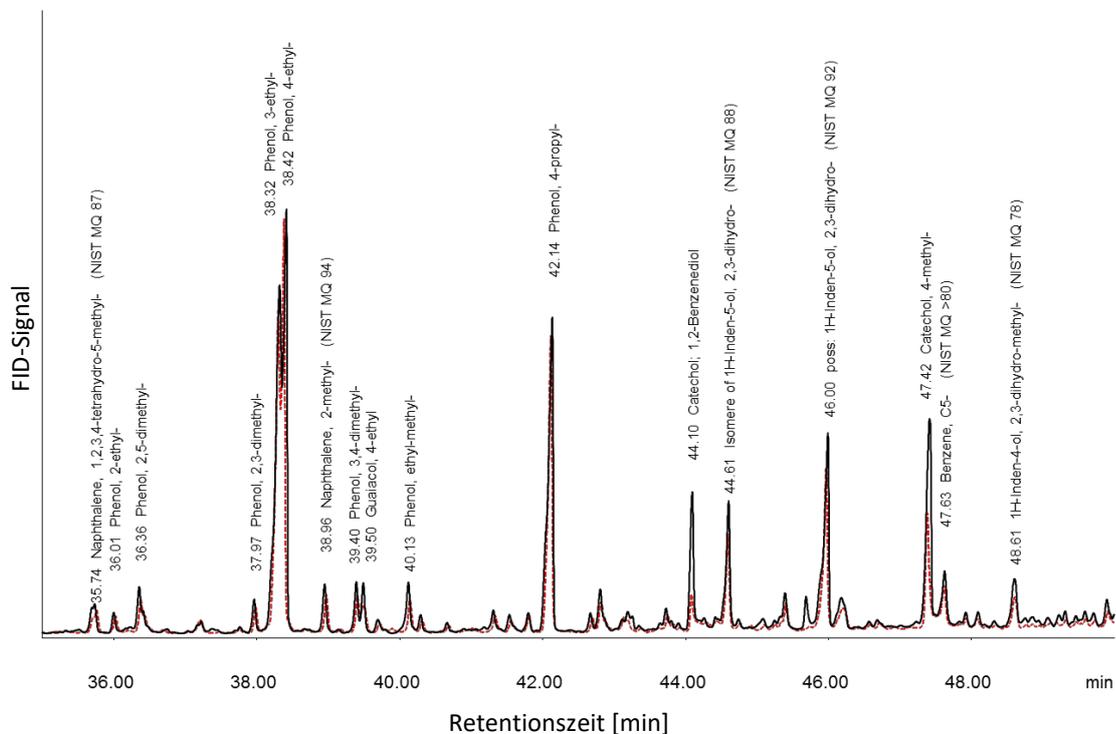


Abbildung 26: Chromatogramm einer Leichtölfraction im RT-Fenster 35–50 min. Einspritzung eines Aliquots ohne Entfernung des Lösungsmittels DCM (—) und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Wiederaufnahme in DCM (---)

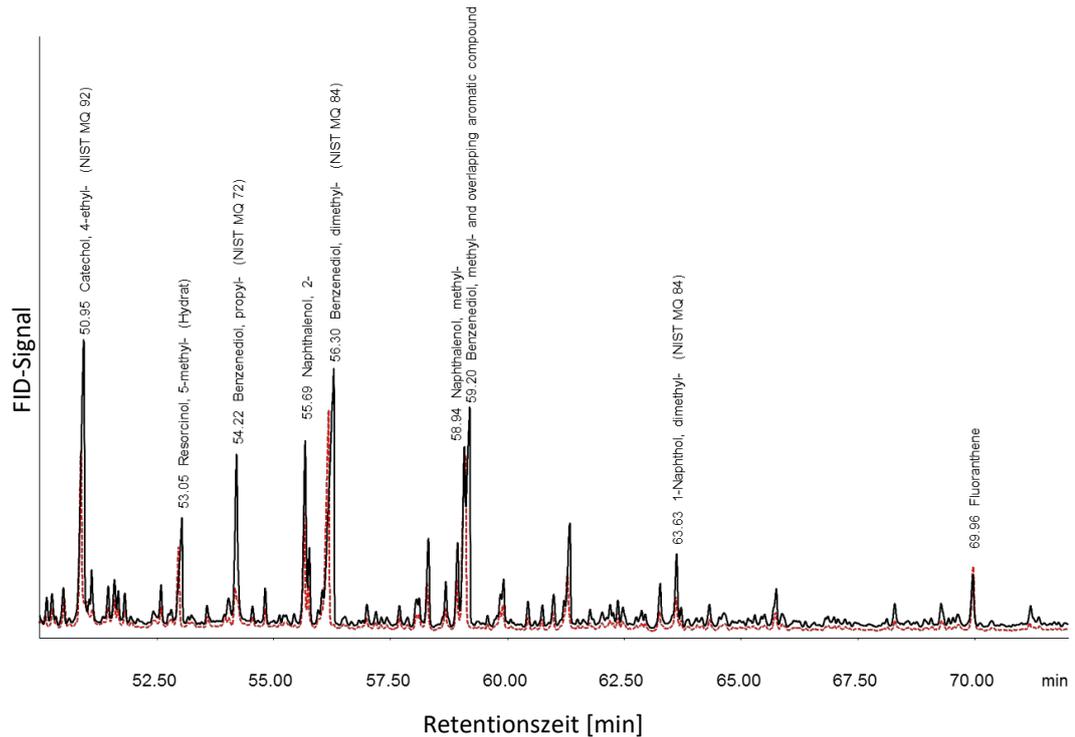


Abbildung 27: Chromatogramm einer Leichtölfraction im RT-Fenster 50–72 min. Einspritzung eines Aliquotes ohne Entfernung des Lösungsmittels DCM (—) und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Wiederaufnahme in DCM (---)

5.2.2 Auswahl des Derivatisierungsreagenzes zur Bestimmung der Catechole

Die Gaschromatographie von Dihydroxybenzolen ist aufgrund ihrer hohen Polarität und des niedrigen Dampfdrucks schwierig. Der relative Responsefaktor (RRF) ist ohne Derivatisierung für eine quantitative Analyse zu groß. Durch Derivatisierung der Hydroxylgruppen kann die chromatographische Trennung verbessert, die Detektorsensibilität für Catechole erhöht und somit der RRF verringert werden. Für eine quantitative GC-Analyse unter der Verwendung eines internen Standards sollte der RRF gleich eins, bzw. möglichst nahe eins sein. Dies bedeutet, dass der interne Standard und die zu quantifizierende Substanz bei gleicher Einwaage dieselben Peakflächen ergeben. Weicht der RRF zu weit von eins ab, so ergeben sich unweigerlich größere Messungenauigkeiten.

Der RRF, als reziproker Wert der Kalibriergradensteigung, errechnet sich folgendermaßen:

$$RRF(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{A_n(IS) \cdot m_n(x)}{A_n(x) \cdot m_n(IS)} \quad (5.1)$$

Erprobt wurden Acetylierung und Silylierung der Hydroxylgruppen. Bei der Silylierung wird das Wasserstoffatom polarer Hydroxylgruppen durch eine Trimethylsilyl (TMS)-Gruppe ersetzt. Bei der Acetylierung wird eine Acetylgruppe angelagert. Beide Derivatisierungsmethoden benötigen ein wasserfreies, leicht basisches Lösungsmittel. In dieser Arbeit wurde wasserfreies Pyridin benutzt. Als interner Standard wurde bei beiden Varianten Fluoranthren verwendet. Kalibriert wurden 15 aromatische Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen. Hierbei ergaben sich je nach Derivatisierungsmethode unterschiedliche RRF (siehe **Tabelle 10**). Die erzeugten Derivate sind im Allgemeinen flüchtiger, weniger polar und im Falle der Silylierung auch thermisch stabiler. Beide Methoden ergaben eine deutliche Verbesserung gegenüber der GC-Analyse ohne Derivatisierung ($RRF > 5$). Bei der Auswahl der Derivatisierungsmethode wurde insbesondere auf die relativen Responsfaktoren des Brenzkatechins und dessen Alkylderivate geachtet, da diese Substanzen als Produkte hydrothermalen Prozesse von ligninhaltigen Biomassen erwartet wurden [165]. Durch die Anlagerung von TMS-Gruppen wurden für Brenzkatechin, 4-Methylbrenzkatechin und 3-Methylbrenzkatechin RRF von 0,43–0,68 ermittelt. Die Substitution des Wasserstoffs durch eine Acetylgruppe führte bei diesen Substanzen zu RRF zwischen 1,03 und 1,08 und war damit nahe dem gewünschten Wert von eins. Daher wurde die Methode der Acetylierung für nachfolgende Untersuchungen verwendet.

Durch die Einführung der Acetylgruppe wurden ebenfalls die RRF der anderen kalibrierten Substanzen verbessert. Der Mittelwert der RRF lag bei 1,11. Wobei die Komponenten 2- und 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Tert-butyl-brenzkatechin, 2,5-Di-tert-Butylhydrochinon und 1,3,5-Trihydroxybenzol nicht als Produkte der Ligninkonversion erwartet wurden. Daher wurde für alle mangels Modellsubstanzen nicht kalibrierten Catecholderivate ein geschätzter Gruppenresponsfaktor von 1,06 eingeführt.

Tabelle 10: Ermittelte RRF für 15 aromatische Verbindungen nach Derivatisierung. Zusätzlich ist das Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung aufgeführt

Substanz	Silylierung		Acetylierung	
	RRF	Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung (R ²)	RRF	Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung (R ²)
Brenzchatechin	0,6	0,9995	1,0	0,9994
4-Methylbrenzchatechin	0,4	0,9984	1,0	0,9995
Resorcin	0,8	0,9994	1,1	0,9995
4-Ethylresorcin	0,7	0,9994	1,1	0,9995
3-Methylbrenzchatechin	0,7	0,9994	1,1	0,9994
2-Methylresorcin	1,3	0,976	1,0	0,9995
5-Methylresorcin	0,7	0,9994	1,2	0,9996
3-Methoxybrenzchatechin	0,7	0,9962	1,0	0,9986
3-Hydroxybenzylalkohol	0,9	0,9962	1,0	0,9985
3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol	0,7	0,996	1,0	0,9988
2,5-Di-tert-butylhydrochinon	0,8	0,996	1,1	0,9988
2-Hydroxybenzylalkohol	0,7	0,9962	1,0	0,9984
4-Hydroxybenzylalkohol	0,7	0,9961	1,3	0,9985
4-Tert-butyl-brenzchatechin	0,8	0,996	1,2	0,9985
1,3,5-Trihydroxybenzol	0,8	0,9952	1,4	0,9978

Die Vollständigkeit der Derivatisierung wurde sowohl an Modellsubstanzen, als auch an erzeugten Leichtölfractionen durch zeitlich versetzte, mehrfache Injektionen der Proben in den GC überprüft. Durch die Anlagerung der Acetylgruppen konnte nicht nur die Quantifizierung der Catechole verbessert werden, sondern auch die Identifizierung weiterer, nicht kalibrierter Catechole. Das Massenspektrum der nicht derivatisierten Substanz bleibt erhalten, wodurch weiterhin Rückschlüsse auf die Struktur des ursprünglichen Moleküls möglich sind. Zusätzlich entsteht ein Massenfragment, das um die Massenzahl $m/z = 42$ größer ist als der Molpeak der nicht derivatisierten Substanz. Die Massenzahl $m/z = 42$ ergibt sich aus der Acetylierung einer Hydroxylgruppe. Ein Dihydroxybenzol wird allerdings zweifach derivatisiert. Beide Anlagerungen sind im

Massenspektrum als Massenfragmente sichtbar und das Zerfallsmuster spezifisch. Es können daher Monohydroxy- und Dihydroxybenzole auch nach Derivatisierung unterschieden werden.

Nach Einbringung von TMS-Gruppen ist weder das ursprüngliche Massenspektrum direkt erkennbar, noch kann zwischen einfach und mehrfacher Derivatisierung unterschieden werden. Dies liegt an der sehr stabilen TMS-Gruppe ($m/z = 73$). Dieses Fragment bildet üblicherweise den neuen sogenannten Basepeak, dominiert also das Spektrum. Auch bei der Anlagerung einer TMS-Gruppe erhöht sich der Molpeak entsprechend um je 72, jedoch kann durch das Fehlen des ursprünglichen Molmassenfragments nicht mit Sicherheit auf das Ausgangsmolekül und die Anzahl der Hydroxylgruppen geschlossen werden.

Für beide Derivatisierungsmethoden mussten die erhaltenen Fraktionen zunächst von dem Lösungsmittel DCM bzw. Aceton am Rotationsverdampfer befreit werden, um sie anschließend wieder in Pyridin aufnehmen zu können. Allerdings führt, wie in **Kapitel 5.2.1** beschrieben, das Entfernen des Lösungsmittels zum Verlust an Catecholen und damit zu einer gewissen Unterschätzung der Ausbeute. Dass Catechole zur besseren Quantifizierung (durch eine verbesserte Auflösung) in GC/MS Systemen derivatisiert werden, ist nicht neu [166]. Eine Unterschätzung der Catecholausbeute durch Probenverlust, der aus dem Überführen eines Substanzgemisches in ein geeignetes Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer herrührt, wurde bisher nicht beschrieben.

5.2.3 Anpassung des GC-Kalibrationsbereichs für Phenole und Anpassung der Probenkonzentration für die GC-Analytik

Die Konversion von Organosolvligninen in subkritischem Wasser in Verbindung mit einem heterogenen Katalysator führte zu einem spezifischen Strukturabbau mit wenigen monomeren Hauptprodukten. Die in der Leichtölfraction beinhalteten Konzentrationen der Phenole überschritten teilweise den in der Standardmethode angewandten Kalibrationsbereich und führten zudem teilweise zu einer Überladung der Trennsäule. Daher sollte für besagte Hauptpeaks der Kalibrationsbereich erweitert, aber auch die maximale zulässige Konzentration der Probe ermittelt werden.

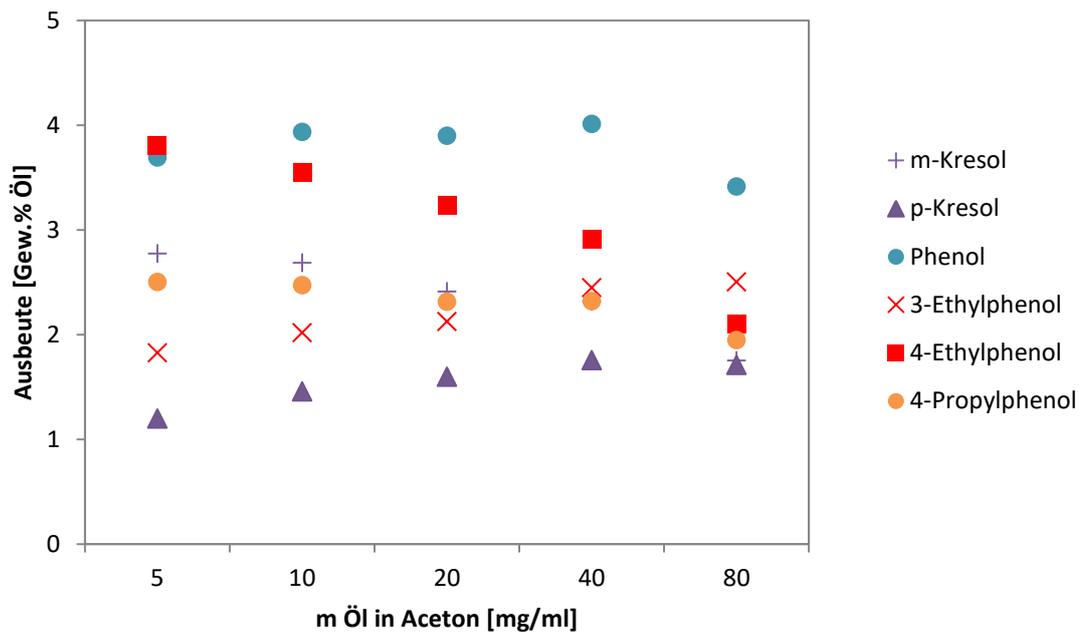


Abbildung 28: Diagramm der mittels GC/FID ermittelten Ausbeuten in Abhängigkeit der Einwaage pro ml Lösungsmittel

In **Abbildung 28** sind die ermittelten Ausbeuten unter Verwendung der hinterlegten Kalibrierung bei unterschiedlichen Einwaagen eines Öles dargestellt. Im Idealfall sollten die ermittelten Anteile der Substanzen im Öl konstant sein und im Diagramm eine Gerade bilden. Zunächst scheint dies nur bei Phenol und 4-Propylphenol der Fall zu sein. Dies kann durch die nicht ausreichende Trennleistung der verwendeten Trennsäule bei *m*- und *p*-Kresol sowie 3- und 4-Ethylphenol erklärt werden. Dadurch entstehen lediglich angetrennte Peaks, bei denen die Flächenzuordnung und die damit einhergehende Integration erschwert werden. Deshalb wurden in **Abbildung 29** diese Komponenten als Summe dargestellt. Die Anwendung der hinterlegten erweiterten Kalibration führt nun bei allen Hauptpeaks zu einem konstanten Ergebnis. Eine Unterbestimmung oberhalb des linearen Bereiches des FID zu ist deutlich zu erkennen. Daher wurde die Verdünnung in der Probenaufbereitung für nachfolgende Proben angepasst, um ein Überschreiten des linearen Bereiches zu vermeiden.

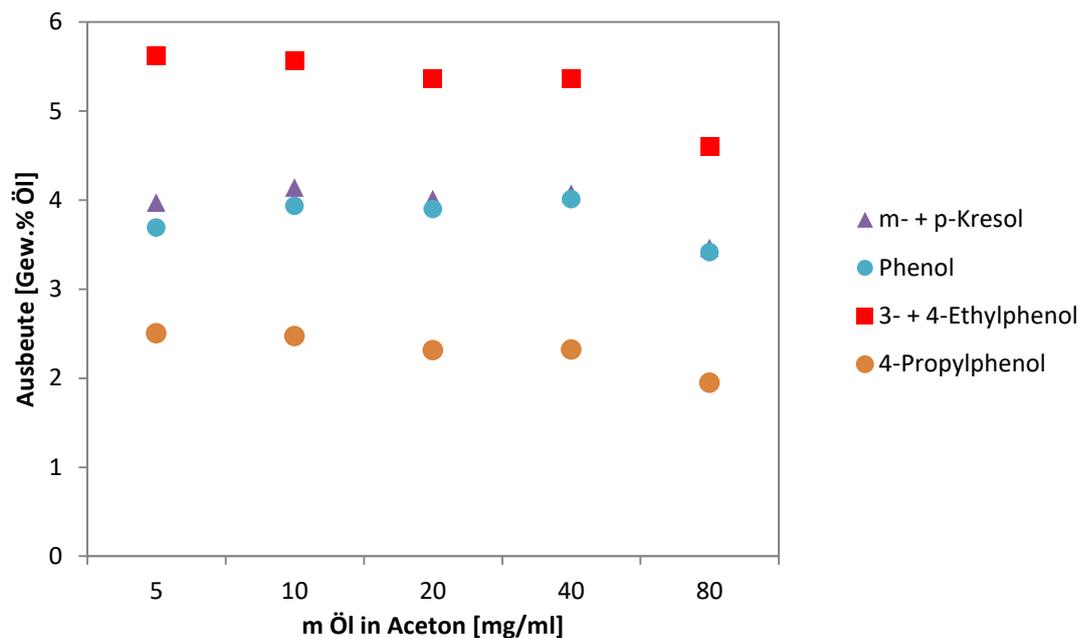


Abbildung 29: Diagramm der mittels GC/FID ermittelten Ausbeuten in Abhängigkeit der Einwaage pro ml Lösungsmittel. Die angetrennten Peaks der Kresole und der Ethylphenole wurden zusammengefasst

5.3 Katalytisches Hydrocracken in subkritischem Wasser

Die katalytische hydrothermale Prozessvariante war sowohl bezüglich der Verflüssigung des Organosolvlignins, als auch der Selektivität zur Bildung von Phenol und einfach alkylierte Derivate den anderen getesteten erprobten Varianten überlegen. Im Folgenden sollte daher dieser Ansatz hinsichtlich des experimentellen Fehlers, der Prozessvariablen H_2 -Druck und Reaktionsdauer, der Eigenschaften unterschiedlicher Raney Nickel-Katalysatoren und der Ligninkonzentration untersucht werden.

5.3.1 Experimenteller Fehler

Die Bestimmung des experimentellen Fehlers für die katalytisch gestützte hydrothermale Konversion von Lignin erfolgte anhand eines Experiments, welches dreifach durchgeführt wurde. Verwendet wurde der Katalysator Raney 3202 Ni und das OL 170. Die Versuche wurden bei 360 °C und 75 bar Wasserstoff-Initialdruck (kalt) durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 3 h. Bewertet wurde die Reproduzierbarkeit anhand

der Ausbeuten der einzelnen flüssigen und festen Fraktionen sowie der ermittelten Ausbeute an Phenolen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 30** dargestellt.

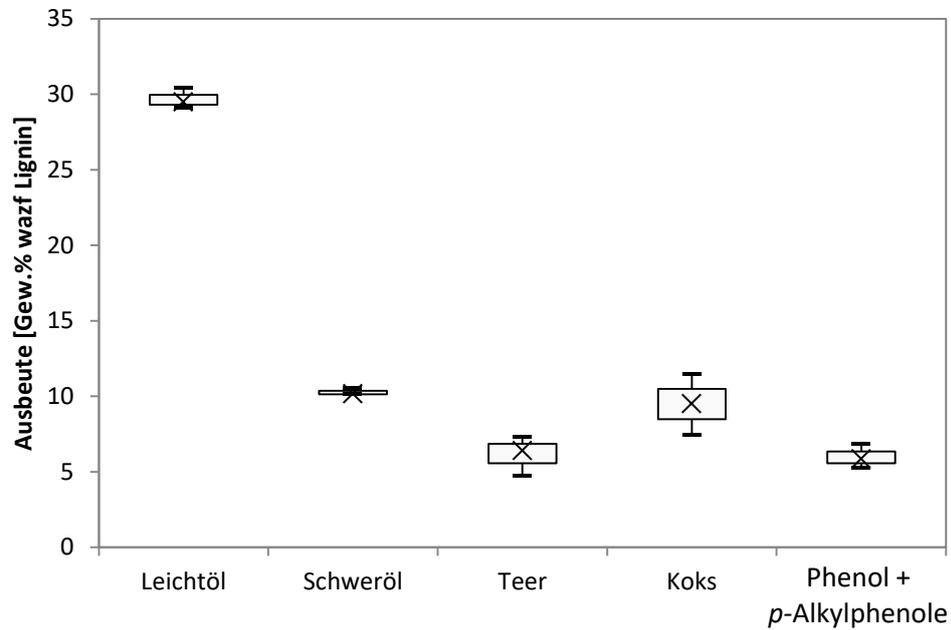


Abbildung 30: Experimenteller Fehler bei der Ausbeutebestimmung der Fraktionen Leichtöl, Schweröl, Teer und Koks. Dargestellt sind jeweils der Median (X), Minimal- und Maximalwert (-), 1. und 3. Quartil (□); Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; OL 170; Raney 3202

Für die jeweiligen Fraktionen wurden folgende Mittelwerte ermittelt: 29,7 Gew.% Leichtöl, 10,3 Gew.% Schweröl, 6,1 Gew.% Teer und 9,5 Gew.% Koks.

Folgende Standardabweichungen S_x wurden für die Fraktionen Leichtöl, Schweröl, Teer und Koks ermittelt: 0.68 Gew.%, 0.24 Gew.%, 1.32 Gew.% und 2.01 Gew.%. Daraus ergeben sich entsprechend relative Standardabweichungen (RSD) von 1,87 %, 1,89 %, 17.49 % und 17,35 %.

Die schlechteren RSD bei den Teer- und Koksfraktionen können auf unkontrollierte Kondensationsreaktionen im Autoklaven während der Abkühlphase des Experiments sowie auf Ungenauigkeiten bei der Katalysatoreinwaage zurückgeführt werden.

Mit dem Mittelwert \bar{x} und der Standardabweichung S_x und unter der Annahme einer Normalverteilung kann mittels t-Test das Konfidenzintervall $_{95\%}\mu$ berechnet werden. Damit ergeben sich folgenden Konfidenzintervalle:

Leichtöl:	${}_{95\%}\mu = 29,7 \pm 1,7$ Gew.%
Schweröl:	${}_{95\%}\mu = 10,3 \pm 0,6$ Gew.%
Teer:	${}_{95\%}\mu = 6,1 \pm 3,3$ Gew.%
Koks:	${}_{95\%}\mu = 9,5 \pm 5,0$ Gew.%

Die für diese Arbeit wichtige Größe der Ausbeute von Phenolen, ermittelt über GC-FID, ergab einen Mittelwert von 6,0 Gew.% und der Standardabweichung von 0,79 Gew.%, bzw. der relativen Standardabweichung von 10,8 %. Das Konfidenzintervall ${}_{95\%}\mu$ war damit $6,0 \pm 2,0$ Gew.%.

5.3.2 Einfluss der Prozessparameter Wasserstoffangebot und Zeit

Wesentliche Prozessparameter stellen bei thermochemischen Verfahren die Temperatur, der Wasserstoffpartialdruck, der Betriebsdruck und die Verweilzeit im Reaktor, bzw. die Raumgeschwindigkeit (LHSV) bei kontinuierlichen Prozessen, dar. Im Folgenden wurde der Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 25–75 bar und die Verweilzeit im Reaktor von 1–5 h variiert. Alle hydrothermalen Experimente wurden bei einer Reaktortemperatur von 360 °C durchgeführt. Daraus resultierte ein hoher Wasserdampfdruck und in Verbindung mit dem Wasserstoffdruck ergab sich ein Systemdruck von ca. 235 ± 3 bar bei allen Experimenten. Versuche zur Erhöhung der Reaktortemperatur führten mehrfach zum Übersteigen des zulässigen Systemdrucks und dementsprechend zum Platzen der Berstscheibe. Niedrigere Prozesstemperaturen sind bekanntermaßen für die hydrothermale Verflüssigung von Ligninen nicht ausreichend. Daher wurde auf eine Änderung der Temperatur verzichtet und alle Versuche bei 360 °C durchgeführt.

Für die Untersuchungen zum Wasserstoffangebot und der Verweilzeit wurde das OL 150 und der Katalysator Raney 3202 verwendet. In Analogie zu den Vorversuchen wurden zunächst alle DCM-löslichen Produkte gemeinsam als eine Fraktion aufgearbeitet. Die getrennte Aufarbeitung der DCM-löslichen Produkte aus dem Druckabscheider und aus dem Autoklaven wurde erst im späteren Verlauf der Arbeit eingeführt. Eine Unterteilung in die DCM-löslichen Anteile „Leichtöl“ und „Schweröl“, wie sie im Methodenteil dargestellt ist, wurde an dieser Stelle nicht unternommen.

5.3.2.1 Massenbilanz

In **Abbildung 31** sind die Ausbeuten der drei Hauptfraktionen in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Verweilzeit im Autoklaven zusammengefasst.

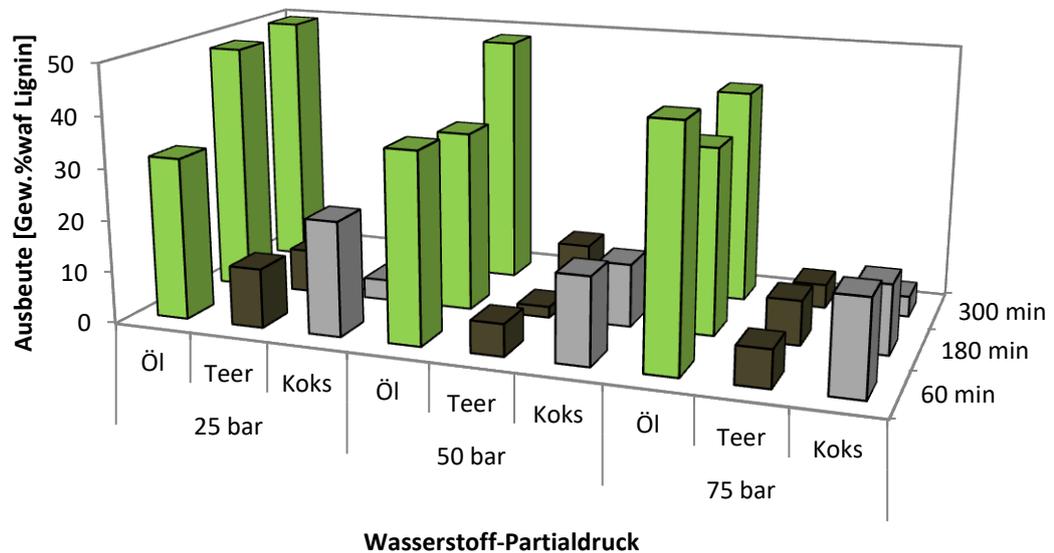


Abbildung 31: Ausbeuten an Öl (grün), Teer (braun) und Koks (grau) bei 360 °C unter Verwendung von OL 150 und Raney 3202 in Abhängigkeit der Verweilzeit und des Wasserstoffdrucks im Reaktor

Der Faktor Zeit hatte einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute der Koksfraktion. Im Gegensatz zur Literaturmeinung zur HTL von Biomasse, die bei langen Versuchszeiten vermehrte Koksbildung durch Repolymerisation angibt [113], konnte bei Verlängerung der Konversionszeit eine verminderte Koksbildung beobachtet werden. Dieses Erkenntnis steht im Einklang mit den Beobachtungen, die Forchheim et al. [88] an Hydrolyselignin in Verbindung mit Raney Nickel, aber ohne Wasserstoffverwendung, gemacht haben. Dieser Trend konnte auch für alle Wasserstoffpartialdrücke ermittelt werden. Die geringste Koksbildung (4 Gew.%) wurde bei 75 bar und 300 min erhalten, wobei der Einfluss durch die Wasserstoffverfügbarkeit wesentlich geringer war als der Einfluss der Reaktionszeit.

Die Ausbeute der Ölfraktion war ebenfalls von der Verweildauer abhängig, insbesondere bei 25 und 50 bar H₂-Partialdruck. In diesem Fall erhöhte sich die Ausbeute bei 25 bar H₂ von 31 Gew.% (1 h) auf 50 Gew.% (5 h), bzw. von 37 Gew.% (1 h) auf

48 Gew.% (5 h) bei 50 bar H₂. Bei 75 bar H₂-Partialdruck nahm die Ölausbeute zunächst von 46 Gew.% (1 h) auf 36 Gew.% (3 h) ab und stieg bei 5 h wieder auf 41 Gew.%. Ein positiver Effekt des H₂-Partialdrucks auf die Ölausbeute konnte bei einer kurzen Reaktionszeit von 1 h gefunden werden. In diesem Fall nahm die Ausbeute von 31 Gew.% bei 25 bar über 37 Gew.% bei 50 bar auf 46 Gew.% bei 75 bar zu. Längere Verweilzeiten ergaben keinen positiven Effekt des H₂-Partialdrucks auf die Ölausbeute und führten zu sinkenden Ölausbeuten. Zusammenfassend kann vermutet werden, dass sich zwei Parameterkombinationen positiv auf die Ausbeute auswirken:

1. eine Verlängerung der Reaktionszeit bei niedrigem H₂-Partialdruck und
2. ein hoher H₂-Partialdruck bei kurzen Reaktionszeiten.

Für die Teerausbeute konnte kein eindeutiger Trend gefunden werden. Dies könnte an den unkontrollierten Bedingungen im Reaktor in der Abkühlphase liegen.

5.3.2.2 GC-Analyse

Die Parameter H₂-Druck und Zeit haben nicht nur einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeuten der drei Hauptfraktionen Öl, Teer und Koks, sondern führen auch zu einer Veränderung in der Zusammensetzung der flüssigen Reaktionsprodukte. Zur Untersuchung der flüssigen Umsetzungsprodukte in der Ölphase aus der katalytisch gestützten hydrothermalen Verflüssigung von Lignin wurde ein GC/MS-FID-System zur qualitativen Analyse herangezogen. Im Folgenden soll zunächst eine qualitative Betrachtung erfolgen und im Anschluss eine quantitative Beurteilung.

Qualitative Betrachtungen

Das Auftreten verschiedener Substanzen oder auch deren relative Verschiebung zueinander im Chromatogramm geben Hinweise auf mögliche Reaktionen und Reaktionswege. Die **Abbildung 32** stellt beispielhaft die Chromatogramme der Ölfractionen bei 5 h und 25 bar H₂-Partialdruck, bzw. 3 h und 75 bar in Butterfly-Darstellung gegenüber. Auffällig sind die relativen Unterschiede zwischen den Catecholen und den Phenolen. Insbesondere die bereits ohne Derivatisierung gut ausgeprägten Peaks der Catechole, deuten auf eine hohe Konzentration dieser Substanzen hin.

Während bei 3 h und 75 bar Phenole und Catechole gleichermaßen vorkamen, waren bei 5 h und 25 bar H_2 -Partialdruck nur Phenolderivate die dominierenden Peaks im Chromatogramm.

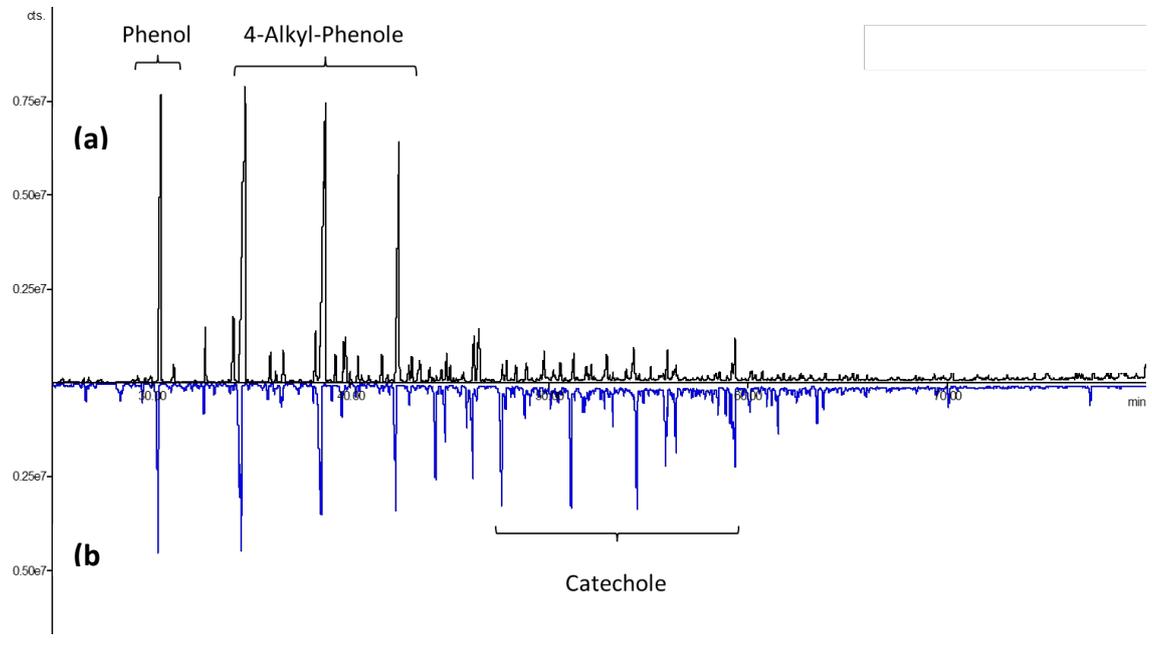


Abbildung 32: Chromatogramm-Ausschnitt der Ölfraction bei ausgewählten Prozessbedingungen; **(a)** 25 bar H_2 , 5 h; **(b)** 75 bar H_2 , 3 h; OL 150; Raney 3202

Quantitative Betrachtungen

Die Gaschromatographie mit einer mittelpolaren Kapillarsäule (1701 Phase) zeigt keine gute Trennleistung für Catechol-Derivate aufgrund einer zu hohen Polarität. Daher ist eine Quantifizierung dieser Substanzklasse nicht ohne weiteres möglich. Ein direkter Vergleich von Peakflächen oder -höhen der Catechole mit denen der Phenole führt zu falschen Ergebnissen. Deshalb wurde eine Acetylierung der Fraktionen und eine erneute GC-Messung zwecks Quantifizierung der Catechole durchgeführt (siehe **Kapitel 5.2.2**).

Wird Lignin pyrolytisch depolymerisiert, so sind die monomeren aromatischen Spaltprodukte Methoxyphenolderivate, wie z.B. Guajakol. Auch die hydrothermale Zersetzung von Lignin findet zunächst über die Bildung von MeO-Phenolen statt. Wahyudiono et al. [167] untersuchten die Zersetzung von Guajakol als Lignin-Modellsubstanz unter hydrothermalen Bedingungen nahe und über dem kritischen Punkt von Wasser.

Sie zeigten, dass zunächst eine Demethylierung zu Catechol stattfindet. Nach 30 min Reaktionszeit waren bereits über 36 % des Guajakols umgesetzt und 27 % Catechol entstanden. Nach 60 min fanden die Autoren neben Catechol noch 5 % Phenol und eine geringe Menge *o*-Kresol. Nach weiteren 60 min stieg die Phenolausbeute auf 10 % an und die Restguajakolmenge sank auf 32 %. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Phenolbildung über Catechol als Zwischenprodukt erfolgt. Diese Beobachtung wird auch durch die eigenen Untersuchungen am Lignin gestützt. Eine schematische Darstellung des postulierten kinetischen Verlaufs dieser Reaktionen ist **Abbildung 33 (a)** zu entnehmen. Die eigenen Untersuchungen zeigen den Einfluss der Versuchsdauer ab 60 min. Dabei ist anzunehmen, dass der überwiegende Anteil der freien MeO-Phenole bereits zu Catecholen umgesetzt wurde, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass weitere MeO-Phenole aus dem Ligninmakromolekül abgespalten werden. Die Dehydroxylierung der Catechole zu Phenolen erfolgt relativ langsam.

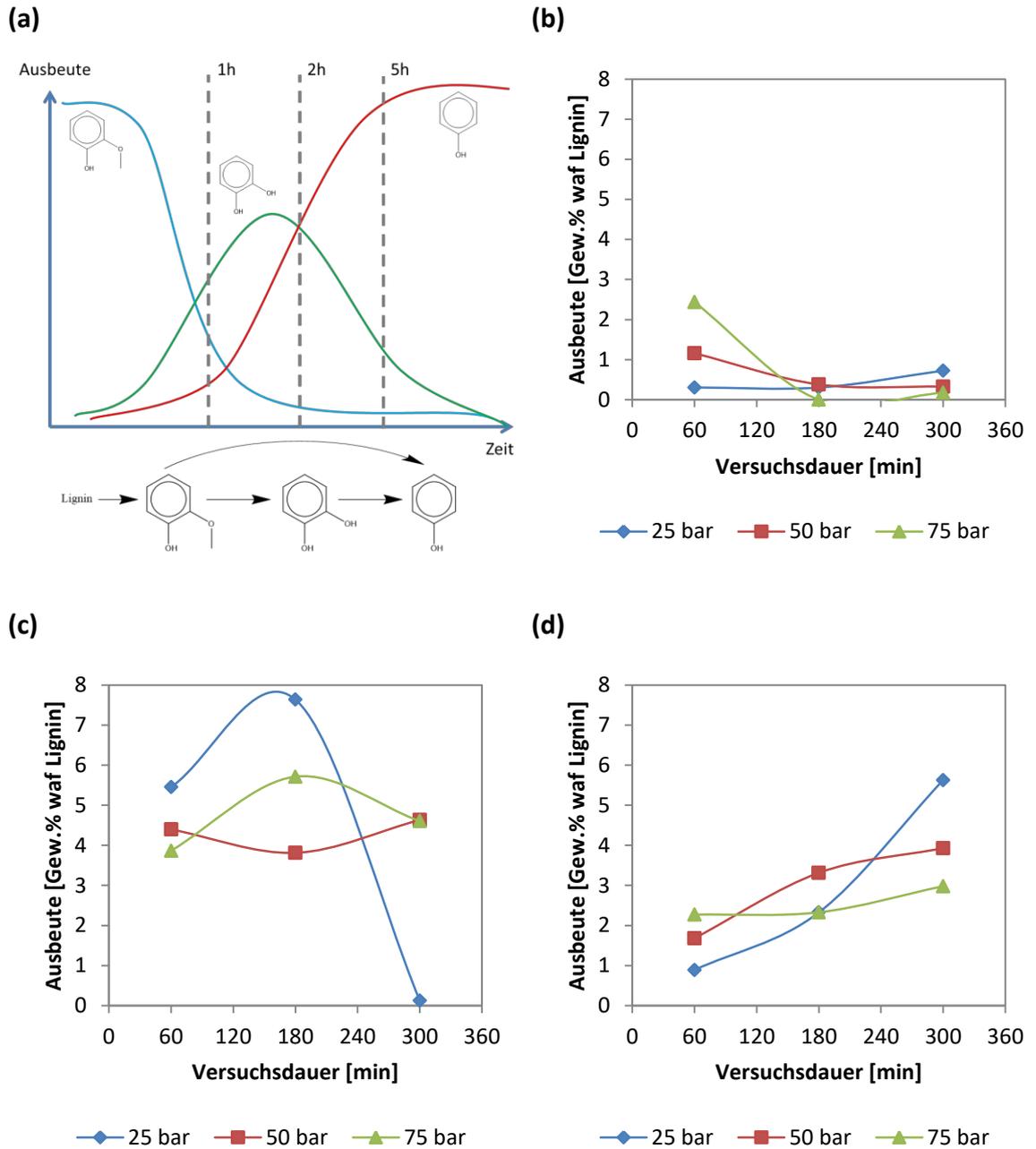


Abbildung 33: (a) Schematische Darstellung der monomeren Spaltprodukte in Abhängigkeit der Zeit bei geringer anfänglicher Wasserstoffkonzentration; (b) Ausbeuten an Methoxyphenolen in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer in der Ölfraktion; (c) Ausbeuten an Catecholen und dessen alkylierten Derivaten in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer in der Ölfraktion; (d) Ausbeuten an Phenol und dessen alkylierten Derivaten in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer in der Ölfraktion; OL 150; Raney 3202

Im Gegensatz zu den Experimenten von Wahyudiono et al. [167] wurde in den eigenen Untersuchungen Raney Nickel als Katalysator eingesetzt und die Reaktion in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Dies hat zur Folge, dass neben Hydrolysereaktionen und thermisch induzierten Reaktionen auch Hydrogenolyse- und Hydrierungsreaktionen, sowie katalysierte Spaltungen und/oder Vergasung erfolgen können. Insbesondere letzteres ist bei dem Ligninabbau von Bedeutung (vergl. **Kapitel 5.3.4**).

In **Abbildung 33 (b)** kann erkannt werden, dass bei geringem H_2 -Druck (25 bar) der Abbau der MeO-Phenole nach 60 min nahezu vollständig erfolgt war. Eine Verlängerung der Versuchsdauer führte zu keiner signifikanten Änderung (0,3–0,7 Gew.%). Wie bereits angenommen wurde, war bei 60 min Reaktionsdauer bereits Catechol in signifikanter Menge (5,5 Gew.%, **Abbildung 33 (c)**) entstanden. Wurde die Versuchsdauer auf 180 min verlängert, so nahm die Ausbeute an Catecholen auf 7,6 Gew.% zu und fiel nach 300 min auf unter 0,2 Gew.% ab. Dies ist mit der Bildung von Phenolen zu erklären. Die Ausbeute an Phenolen (**Abbildung 33 (d)**) nahm demnach stetig von 0,9 Gew.% über 2,3 Gew.% auf 5,6 Gew. % zu.

Interessanterweise führte eine Erhöhung der Wasserstoffmenge nicht zu einer verbesserten Umsetzung des Lignins über MeO-Phenole und Catechole zu Phenolen. Die Annahme, dass eine höhere Wasserstoffverfügbarkeit die Hydrogenolyse und die katalytische Entfernung einer Hydroxylgruppe aus den Catecholen durch Wasserabspaltung verbessert, konnte nicht bestätigt werden. Stattdessen wurde beobachtet, dass der Abbau der OMe-Phenole langsamer erfolgte je höher die vorgegebene Wasserstoffkonzentration war. Die Bildung von Catecholen bei einem höheren Wasserstoffangebot (50 bar) war entsprechend verringert, und die vollständige Konversion zu Phenol erfolgte im untersuchten Zeitraum nicht mehr. Bei weiterer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration (75 bar) blieb die Ausbeute an Catecholen auf einem Niveau. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Phenolausbeute wieder. Die Tendenz einer höheren Ausbeute bei langen Reaktionszeiten blieb zwar erhalten, aber auch in diesem Fall sank die Ausbeute mit steigendem Wasserstoffangebot.

Eine mögliche Erklärung könnte in katalytisch induzierten Vergasungsreaktionen gefunden werden, wie sie nahe dem kritischen Punkt von Wasser und darüber hinaus stattfinden. Park und Tomiyasu [168] zeigten am Beispiel eines Ruthenium Katalysators mit deuteriertem Wasser, dass ein Redox-Zyklus vorliegt, bei dem einerseits der Katalysator oxidiert und Wasserstoff aus dem Wasser erzeugt wird und andererseits die Organik partiell zu CO oxidiert und der Katalysator wieder reduziert wird. Das gebildete CO kann wiederum über die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) zu H_2 und CO_2 reagieren (**Abbildung 34**). Der so am Katalysator *in situ* gebildete Wasserstoff steht dann wieder für weitere Reaktionen zur Verfügung. Diese Reaktionen laufen allerdings nicht oder nur in geringerem Umfang ab, wenn bereits eine hohe H_2 -Konzentration vorliegt; dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Edukte. Daraus resultiert zwar nicht zwingend eine niedrigere Wasserstoffmenge im Autoklaven, jedoch ist die Limitierung des Stofftransports aus der Gasphase in die Lösung zum Katalysator und zur Organik wesentlich höher, weshalb Reaktionen langsamer ablaufen. Parallel wird vermutlich die Aktivität des Katalysators über die Zeit durch zum Beispiel Verkokung erheblich nachlassen, so dass zu einem späteren Zeitpunkt die Konversionsrate abnimmt bzw. zum Erliegen kommt.

Dass entsprechende Vergasungsreaktionen stattfinden, lässt sich auch aus dem entstandenen Gasvolumen und dessen Zusammensetzung ableiten, wobei Methan und CO_2 die wesentliche Rolle spielen. Wasserstoff konnte mit der zur Verfügung stehenden Analytik nicht quantifiziert werden. Die Gaszusammensetzung wird in **Kapitel 5.3.7.2** behandelt.

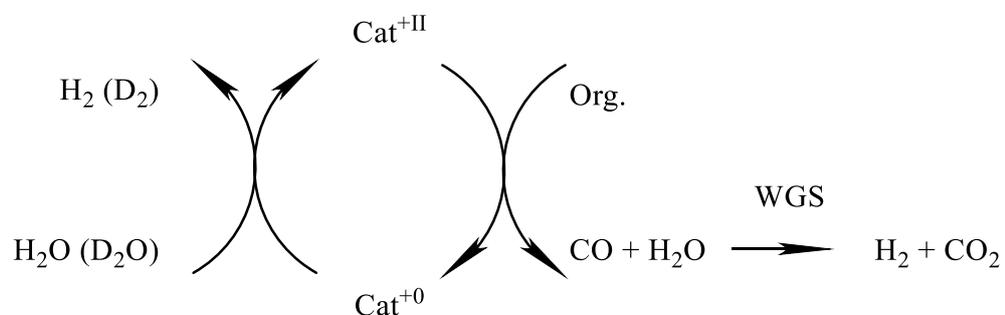


Abbildung 34: Redox-Zyklus bei katalytischer Vergasung und Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) unter hydrothermalen Bedingungen (nach [168]; Copyright © 2003 The Royal Society of Chemistry)

Die geringe Koksbildung bei langen Reaktionszeiten (siehe **Kapitel 5.3.2.1**) lässt sich gut mit der höheren Ausbeute an Phenol erklären. Auch die höheren Ölausbeuten bei längeren Reaktionszeiten, insbesondere bei 25 bar H₂, passen gut in diesen Kontext.

Luo et al. [58] konnten an einer β -O-4-Modellsubstanz und einem Ru-Katalysator zeigen, dass die konkurrierenden Reaktionen der Hydrogenolyse von C-O-Bindungen und der Hydrierung des Benzolrings sensitiv gegenüber Temperatur und H₂-Druck sind. Mit steigendem H₂-Druck gewinnt die Ringhydrierung an Bedeutung und der Anteil an Hydrogenolysereaktionen nimmt ab, während der Temperatureinfluss dem entgegengesetzt ist [58].

Die aufkommende Fragestellung, ob zusätzlicher Wasserstoff für den hier erprobten Prozess überhaupt notwendig ist, wird in **Kapitel 5.3.3** behandelt.

5.3.2.3 SEC-Analyse

Der Einfluss von t und p auf das durchschnittliche Gewichtsmittel der Molmasse (\bar{M}_w) der Ölfraction war gering. Die \bar{M}_w -Werte lagen im Bereich von 1600–2000 g/mol (**Abbildung 35 (a)**). Eine Ausnahme stellte die Kombination von 180 min Reaktionszeit und 75 bar H₂ dar. Hier wurde lediglich ein \bar{M}_w von 1300 g/mol gefunden, d.h. bei einer Versuchsdauer von 180 min führte eine Druckerhöhung zu einer Reduzierung des \bar{M}_w . Dieser Effekt wurde allerdings bei einer Reaktionszeit von 300 min nicht mehr beobachtet. Möglicherweise fördert eine längere Versuchsdauer Repolymerisationsreaktionen von bereits entstandenen Fragmenten. Bereits die hydrothermale Umsetzung von Guajakol führt bei langer Versuchsdauer (>180 min) zur Kondensationsreaktionen und zur Bildung nicht löslicher Feststoffe [167].

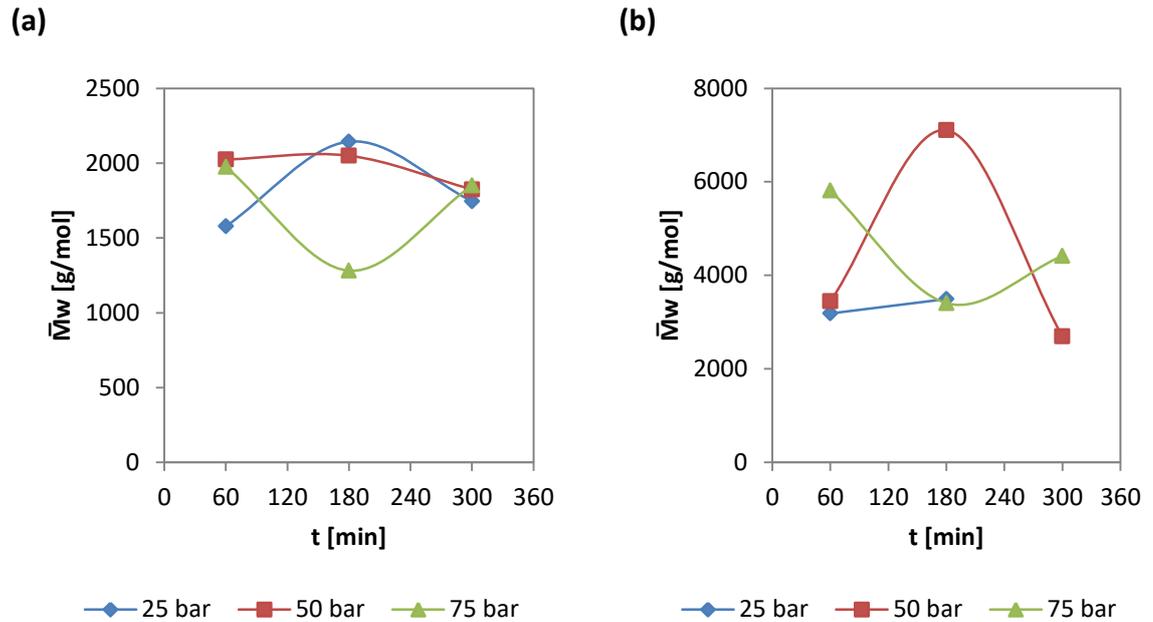


Abbildung 35: (a) Mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w) der Ölfraction im Kalibrationsbereich ($>200\text{g/mol}$) in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer; (b) mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w) der Teerfraction im Kalibrationsbereich ($>200\text{g/mol}$) in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck und der Versuchsdauer (Daten für 25 bar / 300 min wurden nicht erfasst); OL 150; Raney 3202

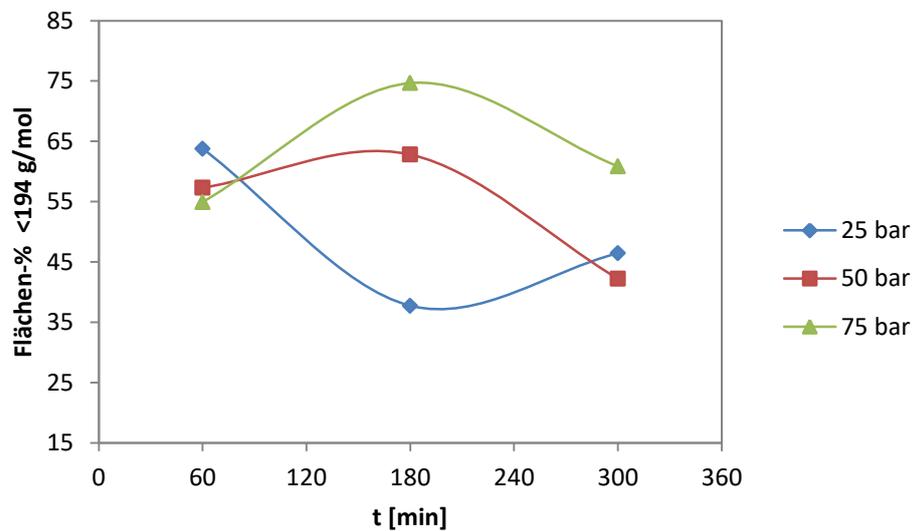


Abbildung 36: Flächen-% an Molekülen $< 194\text{g/mol}$ der Ölfraction in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und dem H_2 -Druck; OL 150; Raney 3202

Das \bar{M}_w der Teerfraktion (**Abbildung 35 (b)**) zeigte bei 75 bar H_2 eine ähnliche Tendenz wie bereits die Ölfraction. Zunächst konnte ebenfalls eine Abnahme des \bar{M}_w bei mittlerer Versuchsdauer erkannt werden, wohingegen bei 300 min eine leichte \bar{M}_w -Zunahme gegenüber 180 min zu verzeichnen war. Bei 25 bar H_2 konnte kein deutlicher Unterschied zwischen 60 min und 180 min Reaktionsdauer detektiert werden. Durch einen unglücklichen Probenverlust konnten bei 300 min keine Daten ermittelt werden. Die beobachteten Unterschiede im \bar{M}_w bei 50 bar H_2 waren deutlich ausgeprägt. Bei 60 min Versuchsdauer war das \bar{M}_w der Teerfraktion 3400 g/mol. Nach weiteren 120 min Versuchsdauer verdoppelte sich das \bar{M}_w auf 7100 g/mol. Bei einer Versuchsdauer von 300 min reduzierte sich das \bar{M}_w wieder auf 2700 g/mol. Ein Grund könnte die begünstigte Kondensation nach dem Abscheiden der Ölfraction aus dem Autoklaven sein, die bei geringem Rückstand am Reaktorboden erfolgte. Der \bar{M}_w -Verlauf verhält sich reziprok zur gefundenen Teerausbeute mit 6,2 Gew.% (60 min), 2,1 Gew.% (180 min) und 7,8 Gew.% (300 min) (vergl. **Abbildung 31**).

Die Methode der SEC ist allerdings nur brauchbar zur Charakterisierung von hochmolekularen Produkten. Die Fraktionen beinhalten jedoch auch Monomere und Dimere im niedrigen Molekularbereich. Dies kann insbesondere bei den Leichtölen an dem Signal im unteren Molekulargewichtsbereich der SEC-Kurve erkannt werden. In diesem Bereich findet keine Trennung nach Molekülgrößen aufgrund der Auflösungsgrenzen der GPC-Säule statt, und damit ist die Berechnung der Molmassen in diesem Elutionsbereich nicht zulässig. Allerdings sind aufgrund der phenolischen Struktur nahezu alle Substanzen mit einem UV-Detektor erfassbar. Daher wurde das Verhältnis der Peakfläche unter dem niedrigsten Kalibrationsstandard von 194 g/mol und der Gesamtfläche gebildet, welches den prozentualen Anteil an Monomeren in dieser Fraktion repräsentieren sollte. Das Verhältnis kann somit als Indikator für einen Strukturabbau zu niedermolekularen Produkten dienen.

In **Abbildung 36** kann erkannt werden, dass der Parameter p maßgeblich den Anteil an niedermolekularen Abbauprodukten beeinflusste. Je höher der Wasserstoffdruck gewählt wurde, desto höher war der Anteil an niedermolekularen Fragmenten. Dem Zeitfaktor konnte nur eine geringe Ausbeuteveränderung zugesprochen werden. Der

höchste Anteil niedermolekularer Produkte wurde in der Ölfraktion bei 75 bar H₂ und 180 min Versuchsdauer mit 75 Flächen-% gefunden.

Dieser Trend steht im Gegensatz zu den ermittelten Ausbeuten an Phenolen und Catecholen (siehe **Abbildung 33**), die einen anderen Verlauf zeigten. Vermutlich beinhaltet die Schulter unterhalb der 194 g/mol bei der SEC auch polyzyklische Aromaten, wie z.B. Pyren (202 g/mol), die sich der angewandten GC-Analytik entziehen.

5.3.3 Einfluss der Wasserstoffatmosphäre¹

Hydrothermale Verflüssigung nahe dem kritischen Punkt von Wasser führt zur Hydrolyse von Etherbindungen und damit zur Spaltung der im nativen Lignin am häufigsten auftretenden β -O-4-Bindung. Weiter ist bekannt, dass bei hydrothermalen Prozessen Wassergas-Shift-Reaktionen auftreten können, insbesondere nahe dem kritischen Punkt [169] und in Verbindung mit einem Katalysator auch die Reduzierung von Wasser zu H₂ und Oxidation von Organik zu CO (siehe **Abbildung 34**).

Daher wurde überprüft, ob ein zusätzliches Wasserstoffangebot zu einer Verbesserung der Ausbeuten und der Produktverteilung führt oder auf Wasserstoff verzichtet werden kann. Zu diesem Zweck wurde Wasserstoff durch Argon ersetzt, um gleiche Druckbedingungen zu erhalten. Die Bedingungen für diese Versuche waren 75 bar Initialdruck (H₂ oder Ar), 360 °C Reaktionstemperatur, eine Versuchsdauer von 180 min und Raney 3202 als Katalysator. Für diese Versuche wurde das OL 170 eingesetzt.

In **Abbildung 37 (a)** sind die Ausbeuten bei unterschiedlicher Gasatmosphäre dargestellt. Unter Verwendung von Argon wurde eine Ölausbeute von 29,6 Gew.% erzielt. Durch den Einsatz einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre konnte eine signifikante Erhöhung der Ölausbeuten auf 39,2 Gew.% erreicht werden. Desweiteren wurden die Teer- und Koksanteile von 28,5 Gew.% auf 17,8 Gew.% verringert. Die Reduzierung der hochmolekularen Fraktionen bei in gleicher Weise gesteigener Ölausbeute belegt die Unterdrückung von Rekombinations- und Kondensationsreaktionen in Gegenwart

¹ Dieses Kapitel basiert inhaltlich auf Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society

von Wasserstoff durch das Abfangen von Radikalen, die aus homolytischen Spaltungen hervorgehen [170].

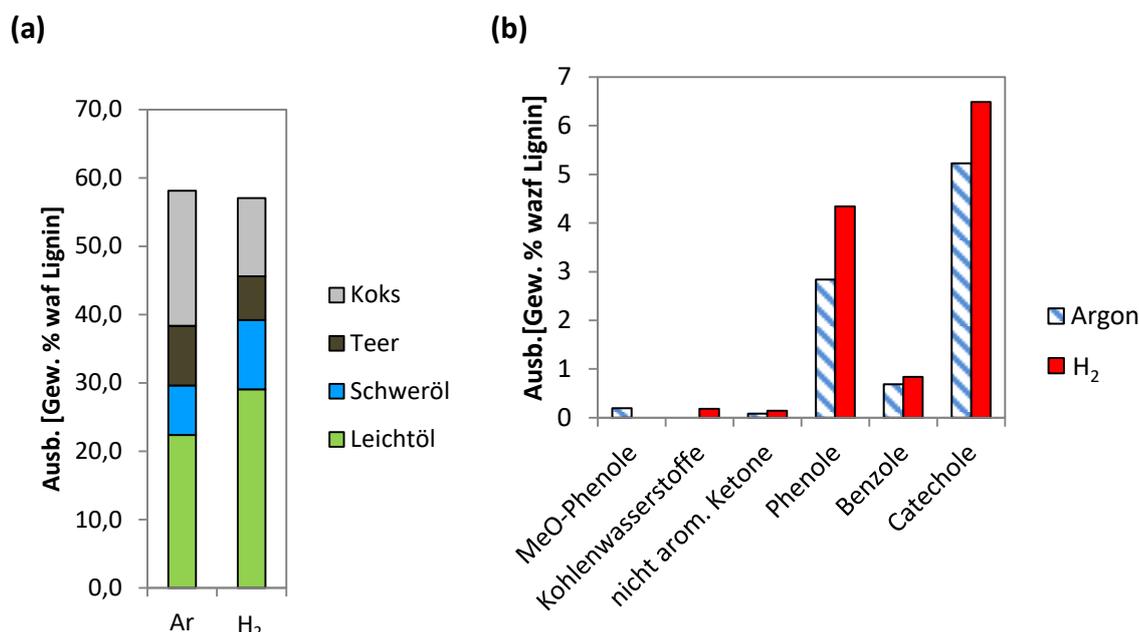


Abbildung 37: (a) Ausbeuten der Leicht- und Schwerölfraction sowie der Teer- und Koksfraction in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre; (b) die Verteilung der monomeren Substanzklassen (summiert aus Leichtöl, Schweröl und Teer) in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 3202. (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

Die Verwendung von Wasserstoff als Reaktionsgas führt nicht nur zu einer höheren Ausbeute an Öl, sondern hat auch einen Einfluss auf die Verteilung und Ausbeuten der monomeren Spaltprodukte. So wird aus **Abbildung 37 (b)** ersichtlich, dass erst in Verbindung mit Wasserstoff cyclische Kohlenwasserstoffe zu finden waren, die bei der Hydrierung von Phenol entstehen. Hierbei wird das Phenol zunächst durch Ringhydrierung zu Cyclohexanon und anschließend zu Cyclohexanol reduziert. Durch Wasserabspaltung wird Cyclohexen gebildet, das zuletzt zu Cyclohexan reduziert wird. Darüber hinaus konnten keine typischen Pyrolyseabbauprodukte des Lignins, d.h. Guajakole und Syringole in Verbindung mit Wasserstoffatmosphäre detektiert werden. Die Verteilung der phenolischen Produkte wurde deutlich durch die Präsenz von Wasserstoff beeinflusst. Durch den Einsatz von Wasserstoff wurden speziell die Ethyl- und Propylphenolderivate im höheren Maße gebildet (**Abbildung 38**), während die Kresol- und

te nur gering beeinflusst wurde. Die Ausbeute von 3-Ethylphenol nahm von 0,15 Gew.% auf 0,91 Gew.% zu, die Ausbeute von 4-Ethylphenol nahm von 0,18 Gew.% auf 0,55 Gew.% zu und die Ausbeute von 4-Propylphenol nahm von 0,28 Gew.% auf 0,63 % zu. Lediglich die Phenol ausbeute verringerte sich von 1,18 Gew.% auf 0,99 Gew.%. Insgesamt konnte die Ausbeute an phenolischen Monomeren von 2,8 Gew.% auf 4,3 Gew.% gesteigert werden [170].

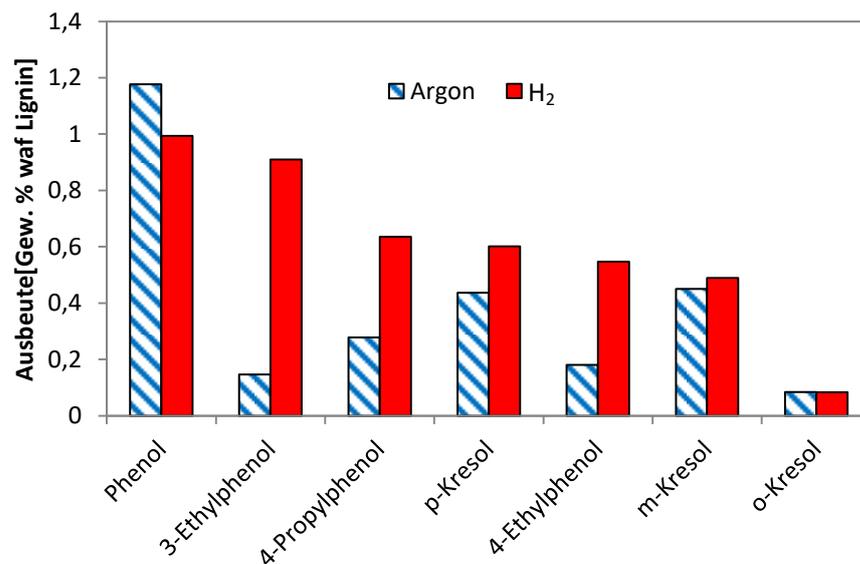


Abbildung 38: Ausbeuten der phenolischen Hauptprodukte (summiert aus Leichtöl, Schweröl und Teer) in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 3202. (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

Dass die Ausbeute an phenolischen Monomeren unter der Verwendung von Raney Ni ohne Wasserstoffzugabe höher ist als die Ausbeute mit Wasserstoff, aber ohne Katalysator (siehe **Kapitel 5.3.4**), kann auf die Herstellung des Raney Ni zurückgeführt werden. Hierbei wird Wasserstoff aus dem Herstellungsprozess am Katalysator gespeichert, der zu Hydrierungen führen kann. Desweiteren kann, wie in **Kapitel 5.3.2.2** auf **S.101** bereits beschrieben, im subkritischen und überkritischen Wasser *in situ* Wasserstoff erzeugt werden. Aus den gleichen Untersuchungen ging hervor, dass eine geringere Wasserstoffkonzentration zu Beginn des Versuches einen positiven Effekt auf die Bildung von Phenolen hat. Die Untersuchungen mit Argon zeigen allerdings auch, dass ohne Zugabe von H₂ die Ausbeute an Phenolen geringer ist. Diese beiden Ergebnisse

zusammengenommen lassen den Schluss zu, dass insbesondere in der Aufheizphase und zum Beginn der Reaktion die Gegenwart von Wasserstoff einen positiven Effekt hat, denn die *in situ* Bildung von H₂ findet erst bei höheren Temperaturen statt.

5.3.4 Katalysator-Screening¹

Die Verwendung von Katalysatoren für die thermochemische Konversion von Lignin zu Phenolen spielt eine essentielle Rolle in Bezug auf Ausbeuten, Produktverteilung und Selektivität des Prozesses. Die Ausbeuten an phenolischen Monomeren sowie der Koksrückstände, Teere, Schwer- und Leichtöle von Organosolvignin in Wasser nahe dem kritischen Punkt wurden ermittelt. Produktgase wurden an dieser Stelle nicht mitberücksichtigt. Die Selektivität der hydrothermalen Verflüssigung von Organosolvignin hin zu einer hohen Phenolausbeute kann durch die Verwendung von Raney Nickel-Katalysatoren verbessert werden [88]. Eingesetzt wurden fünf Raney Nickel-Katalysatoren und Rotschlamm (red mud); 0,12 g/g_{Lignin} Katalysator bei 360 °C, 72 bar H₂ und 180 min Versuchsdauer. Ein Referenzversuch ohne Katalysatoreinsatz wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt.

¹ Dieses Kapitel basiert inhaltlich auf Strüven und Meier, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society

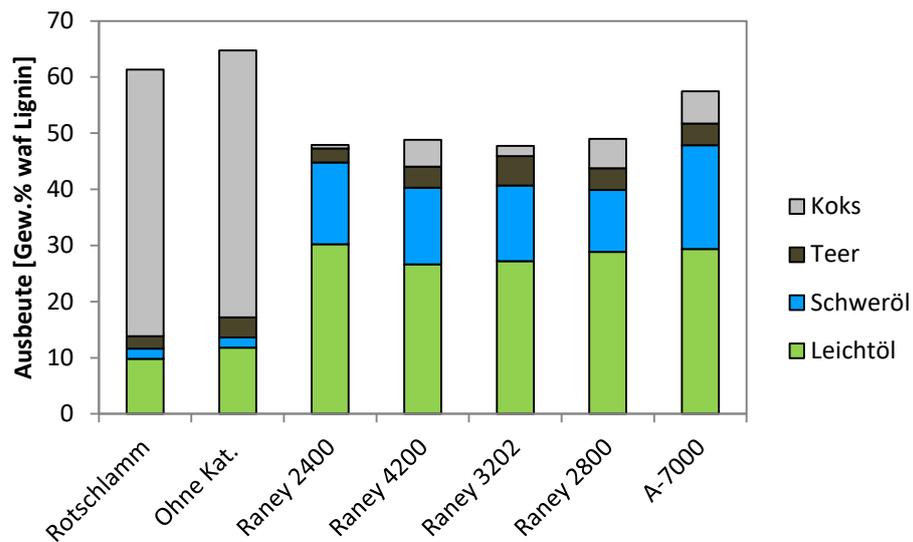


Abbildung 39: Ausbeuten an Leichtöl, Schweröl, Teer und Koks in Abhängigkeit des Katalysators. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂. (übersetzt und ergänzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

Abbildung 39 zeigt die Ausbeuten an Koksrückständen und flüssigen Fraktionen. Der hydrothermale Abbau von Lignin durch Hydrolyse nahe dem kritischen Punkt von Wasser sollte aufgrund der Spaltung vorhandener β -O-4-Etherbindungen im Lignin eine entscheidende Rolle spielen [132]. Dennoch führte der Prozess ohne den Einsatz eines Katalysators durch Kondensationsreaktionen [132] zu einer Koksbildung von 47,5 %. Weiter wurden Leicht- und Schweröl mit 11,8 %, bzw. 1,8 % sowie Teer mit 3,6 % gebildet. Die Verwendung von Rotschlamm, ein Abfallprodukt aus der Aluminiumproduktion, als günstiger Eisenkatalysator für die Hydrierung führte sogar zu einer leichten Verschlechterung der Leichtölausbeute. Vermutlich ist diese Art Katalysator unter den hier angewandten Bedingungen inaktiv. Die Zugabe verschiedener Raney Nickel-Katalysatoren in den Prozess verbesserte die hydrothermale Verflüssigung des Organosolvignins erheblich [170]. Die Koksausbeuten sanken bei Raney 4200, 3202, 2800, A-7000 und 2400 von 47,5 Gew.% auf 4,8 Gew.%, 1,9 Gew.%, 5,2 Gew.%, 5,8 Gew.%, bzw. 0,65 Gew.%. Beim Rückgang der Koksbildung konnten keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den Katalysatoren ausgemacht werden. Die Verringerung des Koksanteils kann durch schnelle Hydrierung reaktiver Abbauprodukte, die leicht zu Repolymerisation neigen, erklärt werden. Es wird angenommen, dass Raney Nickel-Katalysatoren den bereits entstandenen Koks wieder verflüssigen und/oder vergasen

können [88]. Die Ausbeute der Zielfraktion Leichtöl konnte ebenfalls durch Raney Nickel-Katalysatoren erhöht werden. Aus **Abbildung 39** wird ersichtlich, dass die Ausbeute an Leichtöl unter Verwendung von Raney Nickel mehr als verdoppelt wurde [170]. Ohne Katalysator betrug die Ausbeute an Leichtöl lediglich 11,8 Gew.%, wohingegen unter Verwendung von Raney 4200, Raney 3202, Raney 2800, A-7000 und Raney 2400 Ausbeuten von 26,7 Gew.%, 27,2 Gew.%, 28,8 Gew.%, 29,4 Gew.%, bzw. 30,2 Gew.% erhalten wurden. Die Verwendung Raney 3202 und 2400 ergaben Teerausbeuten von 5,2 Gew.% beziehungsweise 2,5 Gew.%. Die Teerausbeute mit den anderen Raney Nickel-Katalysatoren betrug ca. 4 %. Die höchste Ausbeute (52 Gew.%) in Bezug auf lösliche Produkte (DCM und Aceton) wurde mit dem Nickel-Katalysator A-7000 erzielt. Alle anderen Raney Nickel-Katalysatoren zeigten leicht niedrigere Ausbeuten (44–47 Gew.%). Die Elementarzusammensetzung der Nickel-Katalysatoren ist in **Tabelle 11** dargestellt. Der Katalysator A-7000 ist praktisch identisch mit Raney 2800, mit Ausnahme des geringen Eisenanteils im Raney 2800. Vermutlich ist daher die Oberflächenstruktur entscheidend für die größere Ausbeute. Die Ölausbeuten wurden durch alle anderen Nickel-Katalysatoren nur in geringem Maße beeinflusst. Allerdings wurde neben A-7000 die höchste Ausbeute an Öl unter diesen Bedingungen mit Raney 2400 erreicht. Bei allen Experimenten waren die Teer- und Koksbeuten auf demselben Niveau. Dennoch ist zu erwähnen, dass das beste Ergebnis im Hinblick auf niedrige Teer- (2,51 Gew.%) und Koksbeuten (0,65 Gew.%) mit Raney 2400 erreicht wurde [170].

Tabelle 11: Katalysatorspezifikationen gemäß den Herstellerangaben und Wu et al. [171]

	Raney				Sponge Metal
	2400	3202	4200	2800	A-7000
Nickel [%]	>81,0	>92,0	>93,0	>89,0	> = 90
Aluminium [%]	6,0–13,0	<6,0	<6,5	<9,5	5–<10
Eisen [%]	2,0–3,0	<0,8	<0,8	<0,8	
Chrom [%]	2,0–3,0	-/-	-/-	-/-	
Molybdän [%]	-/-	<1.5	-/-	-/-	

5.3.4.1 GC-Analyse

Der Einfluss der unterschiedlichen Katalysatoren auf die Zusammensetzung der Leichtöle war beachtlich. Während ohne Katalysator die monomeren Produkte im Wesentlichen aus Catecholen bestanden, nahm die Bildung von Phenol und seinen alkylierten Derivaten unter Verwendung von Raney Nickel-Katalysatoren zu. Vergleicht man die Chromatogramme in **Abbildung 40** wird ersichtlich, dass die Komplexität der Chromatogramme durch die Verwendung von Raney 2400 deutlich reduziert wurde. Die Menge an Phenol (Peak 11) und Kresolen (Peak 13a,b,c) wurde erhöht. Die Peaks von 4- und 3-Ethylphenol (Peak 14) und 4-Propylphenol (Peak 15) waren die Hauptabbauprodukte beim der Verwendung von Raney 2400. Dies kann durch die Katalyse von Hydrogenolyse- und Hydrodeoxygenierungsreaktionen erklärt werden [170]. Die Ausbeuten an Phenolen und Catecholen sind in **Abbildung 41** gezeigt. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass nur Phenol und dessen fünf monoalkylierte Derivate (Peak Nr. 11; 13 (a,b,c); 14; 15; siehe **Abbildung 40** und **Tabelle 12**) quantifiziert und im Diagramm dargestellt werden, weil diese Substanzen die Zielprodukte dieser Arbeit darstellen. Sie sind die Hauptpeaks im Chromatogramm. Alle anderen phenolischen Verbindungen wurden nicht in Betracht gezogen.

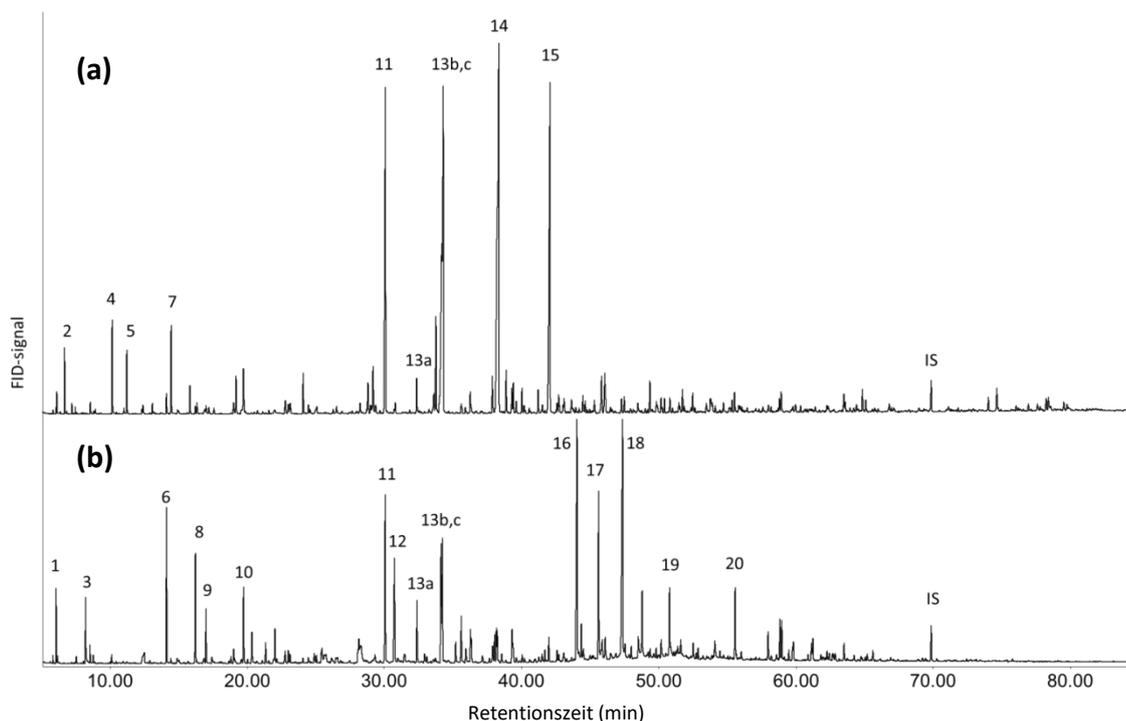


Abbildung 40: Repräsentatives GC-FID Chromatogramm der Leichtölfraction; **(a)** mit Katalysator Raney 2400; **(b)** ohne Katalysator; Peak-Bezeichnung siehe **Tabelle 12**; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂. (aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

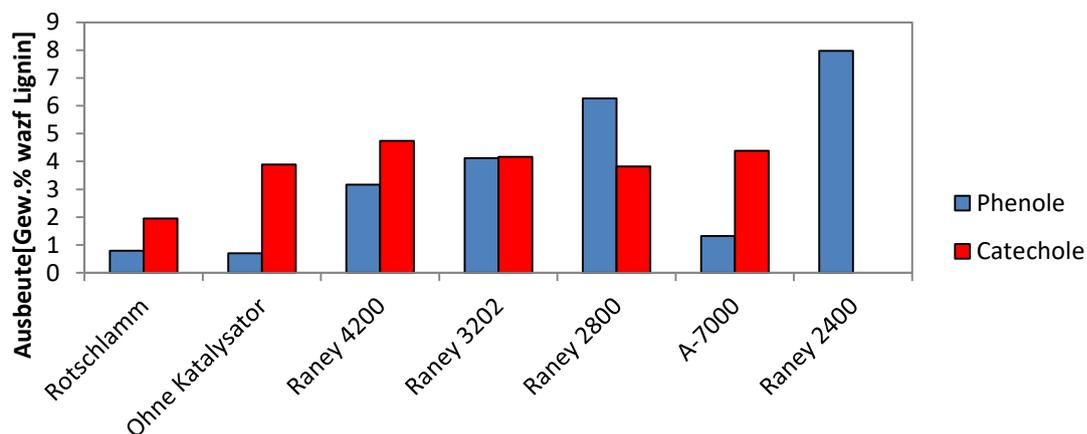
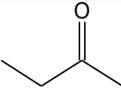
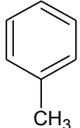
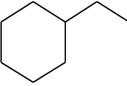
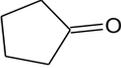
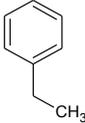
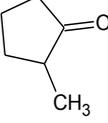
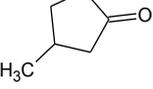
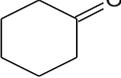
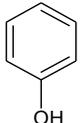
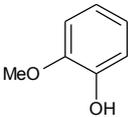
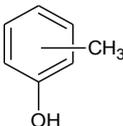
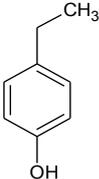
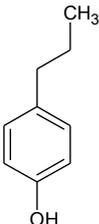
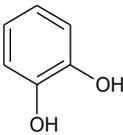
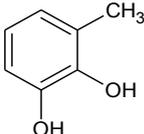
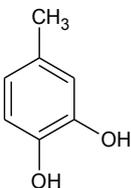
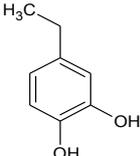
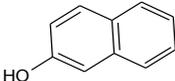


Abbildung 41: Ausbeuten an phenolischen Hauptprodukten und Catecholen in der Leichtölfraction; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar. (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

Tabelle 12: GC-MS/FID-Analyse der monomeren Produkte aus dem hydrothermalen Prozess mit und ohne Katalysator (Gew. % bezogen auf die Leichtölfraction) [170]. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂

Peak Nr.	Name	Struktur	CAS-Nummer	Anteil (%)	
				Ohne Katalysator	Mit Raney 2400
1	2-Butanon		78-93-3	0,52	0,16
2	Benzol		71-43-2	Spuren	0,24
3	Essigsäure		64-19-7	2,35	Spuren
4	Toluol		108-88-3	0,05	0,47
5	Ethylcyclohexan		1678-91-7	Spuren	0,32
6	Cyclopentanon		120-92-3	1,60	0,21
7	Ethylbenzol		100-41-4	0,03	0,49
8	2-Methylcyclopentanon		1120-72-5	1,39	Spuren
9	3-Methylcyclopentanon		1757-42-2	0,69	Spuren
10	Cyclohexanon		108-94-1	1,07	Spuren
11	Phenol		108-95-2	1,88	4,29

Peak Nr.	Name	Struktur	CAS- Nummer	Ohne	Mit
				Katalysator	Raney 2400
				Anteil (%)	
12	Guajakol		90-05-1	1,80	0,06
13 b,c	<i>p</i> - + <i>m</i> -Kresol		108-39-4 / 106-44-5	2,89	7,57
13 a	<i>o</i> -Kresol		95-48-7	0,63	0,33
14	4-Ethyl- + 3-Ethylphenol		123-07-9	0,71	9,47
15	4-Propylphenol		645-56-7	0,35	5,99
16	1,2-Dihydroxybenzol		120-80-9	6,67	Spuren
17	3-Methyl-1,2-dihydroxybenzol		488-17-5	3,89	Spuren
18	4-Methyl-1,2-dihydroxybenzol		452-86-8	7,18	Spuren
19	4-Ethyl-1,2-dihydroxybenzol		1124-39-6	2,05	Spuren
20	2-Naphthol		135-19-3	0,92	0,11

Interessanterweise war die Menge an gebildeten Catecholen ohne Katalysator fast auf dem gleichen Niveau wie mit Katalysator, obwohl die Flüssigausbeute ohne Katalysator gering war. Raney 2400 stellt hier eine Ausnahme dar. Dies war der einzige getestete Katalysator, bei dem keine Catechole in den Ölfractionen gefunden werden konnten [170]. Die Bildung von Catecholen durch die Spaltung von Etherbindungen ist offensichtlich der erste Schritt beim hydrothermalen Abbau von Organosolvlignin und geschieht ohne Zutun des Katalysators. Andere Strukturen im Lignin scheinen hingegen stabiler unter den angewandten Bedingungen. Die Prozesstemperatur für eine thermolytische Spaltung des Lignins wird in der Regel mit $\geq 400^\circ\text{C}$ angegeben [172] und ist damit höher als die hier verwendeten 360°C . Die Gegenwart von Raney Nickel-Katalysatoren scheint die Spaltung stabilerer Bindungen zu verbessern. Weiter können Raney Nickel-Katalysatoren Catechole und Guajakole zu Phenol, Kresolen und Cyclohexanol durch Hydrolyse und Hydrogenolyse sowie Methyl-Transferreaktionen (**Abbildung 42**, Pfad A und D) umsetzen. Im Gegensatz zu Arbeiten mit Modellsubstanzen konnte bei der Umsetzung von Lignin kein Cyclohexanol gefunden werden. Dieses Ergebnis wird auch durch die Arbeit von Forchheim et al. [88] bestätigt. Allerdings konnten geringe Mengen an Cyclohexan und Cyclohexanon detektiert werden.

Die wachsenden Ausbeuten an phenolischen Monomeren kann durch einen verbesserten Strukturabbau des Organosolvlignins und die Dehydroxylierung von Catecholen zu Phenolen (**Abbildung 42**, Pfad B) erklärt werden. Zusätzlich könnte eine direkte Bildung von Phenol durch Abspaltung der Methoxylgruppe des Guajakols (**Abbildung 42**, Pfad D) in Form von Methanol stattfinden. Dies wird dadurch belegt, dass Guajakol bei Einsatz von Raney Nickel-Katalysatoren (Peak Nr. 12) nicht mehr oder nur in Spuren unter dem gefunden wurde [170].

Der Katalysator A-7000 war in Bezug auf die Verflüssigungsrate der vielversprechendste. GC-Analysen zeigten, dass die Menge an Catecholen (4,4 Gew.%) im Vergleich zum Referenzversuch ohne Katalysator (3,9 Gew.%) nur geringfügig zunahm. Die Ausbeute an phenolischen Monomeren verdoppelte sich nahezu von 0,7 Gew.% auf 1,3 Gew.%. Dies ist allerdings, verglichen mit den Ausbeuten die mit den anderen Raney Nickel-Katalysatoren erzielt wurden, recht gering. Die Ausbeuten von Phenol und den para- und ortho-monoalkylierten Derivaten betragen zusammen 3,2 Gew.% (Raney 4200),

4,2 Gew.% (Raney 3202), 6,3 Gew.% (Raney 2800) und 8,0 Gew.% (Raney 2400). Die Catecholausbeute betrug 4,7 Gew.%, 4,2 Gew.%, 3,8 Gew.% bzw. 0,0 Gew.% unter Verwendung von Raney 4200, 3202, 2800 bzw. 2400. Die mit Raney 2400 erzielten 8 % Phenole setzen sich im Detail zusammen aus 1,3 Gew.% Phenol, 2,2 Gew.% Kresolen, 1,2 Gew.% 3-Ethylphenol, 1,6 Gew.% 4-Ethylphenol und 1,8 Gew.% 4-Propylphenol. An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass diese Phenole bereits 24,7 % der Leichtölfraktion ausmachen und somit bereits eine brauchbare Konzentration an reaktiven Phenolen für z.B. eine Phenolharzsynthese darstellt [170].

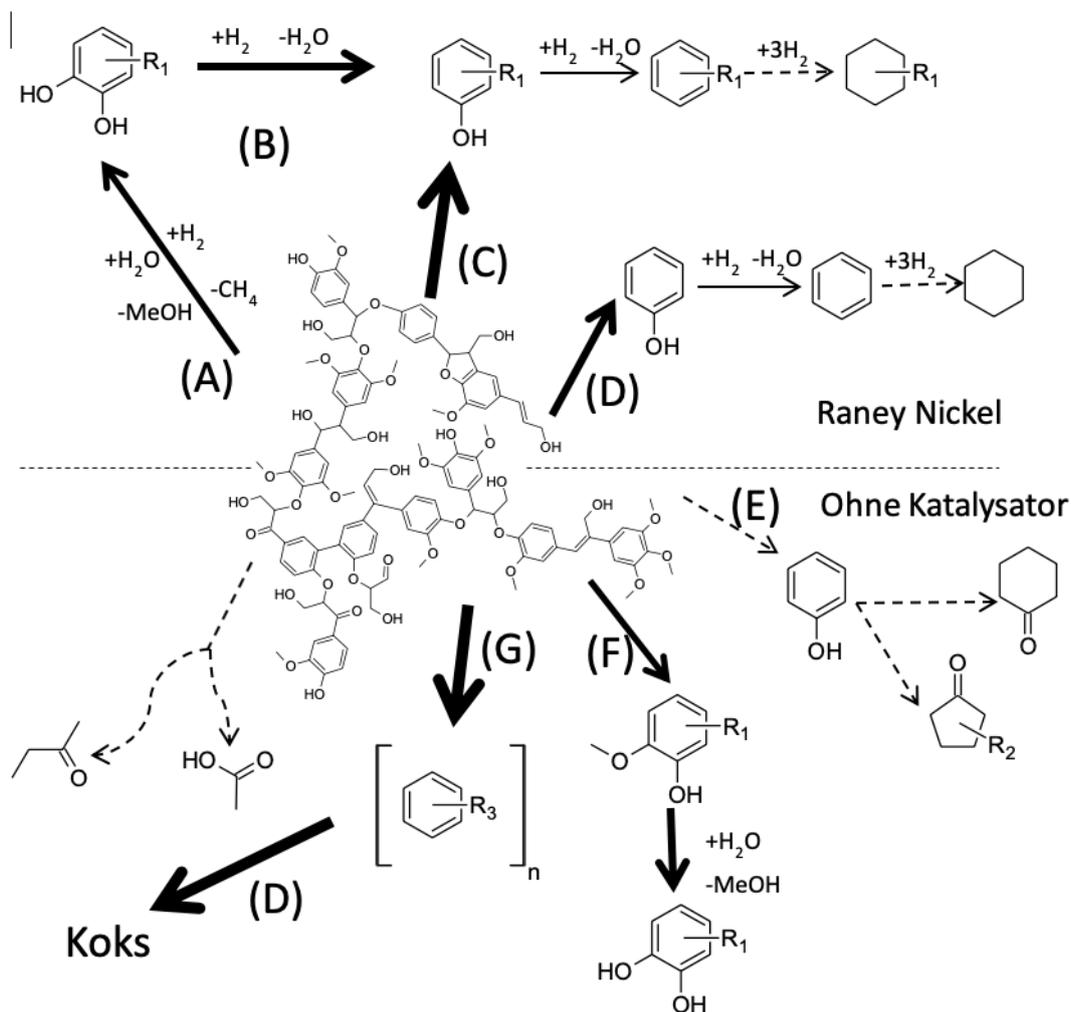


Abbildung 42: Vorgeschlagerener Mechanismus des Ligninabbaus unter hydrothermal/hydrocracking Bedingungen mit und ohne Raney Nickel-Katalysatoren (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

SEC Messungen (siehe **Kapitel 5.3.4.2**) zeigten, dass die Leichtölfraction, die mit A-7000 erhalten wurde, annähernd die gleiche Molekularmassenverteilung zeigt wie die Schwerölfraction unter Verwendung von Raney 2400. Daraus kann gefolgert werden, dass der Katalysator A-7000 nicht in der Lage war die oligomere Struktur des Lignins abzubauen. Damit ist auch die geringe Ausbeute an monomeren Phenolen mit A-7000 zu erklären. Raney 4200 und 2800 haben unterschiedliche Ni/Al-Verhältnisse. Ein Vergleich der Phenolausbeuten in Abhängigkeit des Ni/Al-Verhältnisses zeigt, dass ein kleineres Verhältnis die Phenolbildung unterstützt. Dennoch erbrachte Raney 3202 eine höhere Phenolausbeute, obwohl dessen Ni/Al-Verhältnis größer ist als das von Raney 4200. Das kann wiederum auf den Molybdängehalt zurückgeführt werden, der unterstützend bei der Deoxygenierung wirkt und auch die Hydrogenolyse verbessern könnte. Die höchste Ausbeute an Phenolen konnte mit Raney 2400 erreicht werden. Besonders interessant ist die Tatsache, dass mit dem Einsatz dieses Katalysators keine Catechole gefunden werden konnten und damit eine höhere Selektivität hin zu Alkylphenolen besteht. Raney 2400 ist vermutlich in der Lage, alle Catechole innerhalb der hier gewählten 3 h Reaktionszeit in Phenolderivate zu konvertieren. Dabei scheint auch der Chromgehalt eine Schlüsselrolle zu spielen [170].

Die Verteilung der leichtsiedenden Produkte, die innerhalb der ersten 20 min Retentionszeit von der GC-Säule eluieren, verändert sich ebenfalls. Ohne Raney 2400 waren alle diese Substanzen Oxygenate wie Essigsäure, Cyclopentanon-Derivate sowie Cyclohexanon. Mit Raney 2400 wurden hingegen Aromaten wie Benzol, Toluol und Ethylbenzol als Hauptprodukte in diesem Retentionszeitfenster identifiziert. Wie schon von Wang et al. [91] beschrieben unterdrückt Methanol die Ringhydrierung. Dies kann die Abwesenheit von Cyclohexanol erklären, da durch Hydrolyse der Methoxygruppen Methanol entsteht.

5.3.4.2 SEC-Analyse

Um Erkenntnisse über den Abbau der Ligninstruktur unter den angewandten Bedingungen und über die Molmassenverteilung der erzeugten Fraktionen zu erhalten, wurden SEC-Analysen durchgeführt. Exemplarisch sind die Molmassenverteilungen der Fraktionen, die mit Raney 2400 erhalten wurden, in **Abbildung 43** dargestellt. Das Auf-

treten von Schultern im unteren Molekularbereich in der Molmassenverteilung des Leichtöls zeigt den erfolgreichen Strukturabbau des Lignins. Die Teerfraktion hingegen ist weiterhin durch ein hohes mittleres Molekulargewicht ähnlich des Lignins charakterisiert. Dies kann entweder durch Repolymerisations-Reaktionen, die nach dem „Flash-Release“ des Leichtöls in dem heißen Reaktor auftreten oder durch direkte Verkokung während des Prozesses erklärt werden. Eine Anreicherung der niedermolekularen Abbauprodukte im Leichtöl kann den Molmassenverteilungen entnommen werden.

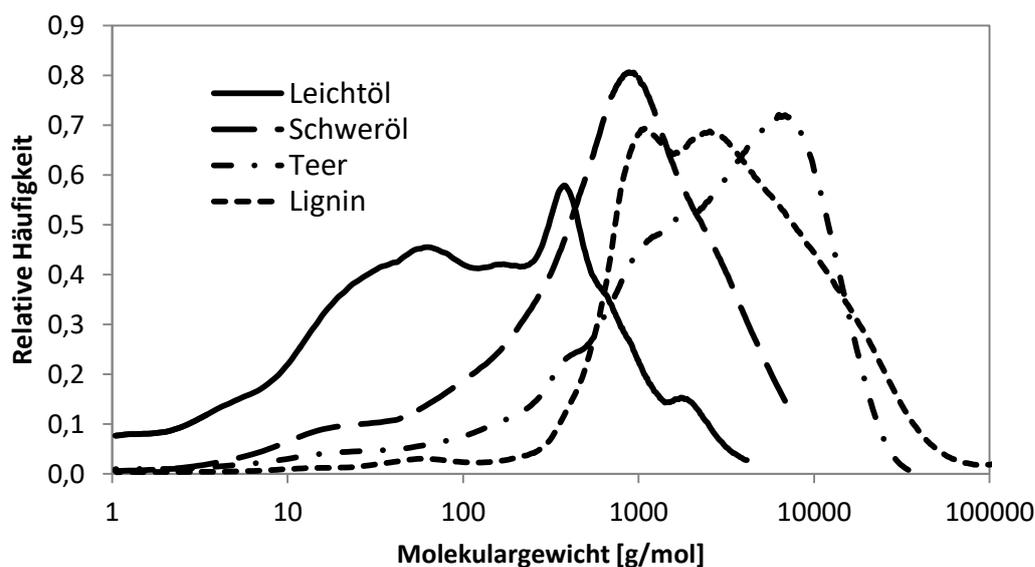


Abbildung 43: Molmassenverteilungen der mit Raney 2400 erhaltenen Fraktionen und des Ausgangslignins; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂ (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

\bar{M}_w -Werte aller Fraktionen, die mit den unterschiedlichen Katalysatoren erhalten wurden, sind der **Abbildung 44** zu entnehmen. Wie bereits in **Kapitel 5.3.2.3** beschrieben kann der Flächenanteil unterhalb von 194 g/mol als Indikator für den Strukturabbau fungieren.

Für die Leichtöle wurden 50, 51, 54, 56 und 58 % Flächenanteil <194 g/mol für die Versuche mit Raney 2400, 3202, 4200 und 2800 errechnet. Diese Werte sind als Richtwerte zu verstehen, denn eine genaue Unterscheidung von Monomeren und Dimeren ist mit der SEC-Methode nicht möglich.

Aber auch aus der GC lässt sich der Probenanteil, der GC-detektierbar und somit niedermolekular ist, über folgende Beziehung abschätzen:

$$Gew. \%_{det.} = \frac{Gew. \%_{ident.}}{A_{ident}/A_{total}} \quad (5.2)$$

Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Substanzzusammensetzung des nicht identifizierten Flächenanteils dem des identifizierten Anteils ähnelt und somit ein gemittelter Responsefaktor der identifizierten Peaks angewendet werden darf. Eine weitere Ungenauigkeit könnte bei dieser Methode die automatische Gesamtpeakflächenintegration des verwendeten Programms *Massfinder 4* sein. Bei der Integration macht der Algorithmus zur Ermittlung der Basislinie häufig Fehler, die zu einer Verminderung der Peakfläche führen. Mit dieser Methodik wurden für Raney 2400, 3202, 4200 und 2800 Gewichtsanteile detektierbarer Substanzen von 46,9 %, 45,7 %, 46,9 % und 49,0 % ermittelt. Die Abschätzung über die SEC lieferte höhere Anteile. Dennoch kann gefolgert werden, dass der Prozess und die Produktaufarbeitung ein Leichtöl ergibt, welches zu ca. 50 % aus niedermolekularen Substanzen besteht, mit Ausnahme des Katalysators A-7000. Hier war der berechnete niedermolekulare Flächenanteil unter Verwendung beider Methoden kleiner als 30 %. Dies steht wiederum mit den geringen Ausbeuten an Phenolen und Catecholen im Einklang, die mittels GC/MS-FID quantifiziert wurden. Die \bar{M}_w -Werte wurden innerhalb der Kalibrationsgrenzen (194 bis 21000 g/mol) berechnet. Die \bar{M}_w -Werte der Leichtöle lagen zwischen 700 bis 1200 g/mol, aber auch hier bildet A-7000 die Ausnahme mit 2100 g/mol.

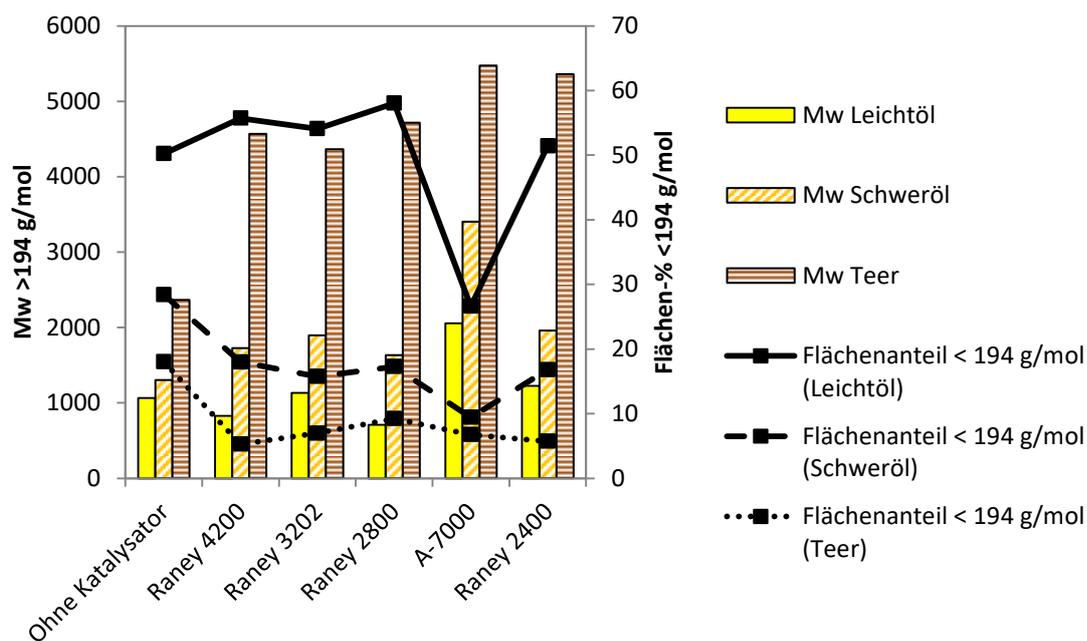


Abbildung 44: Mittlere Molekulargewichte (im Kalibrationsbereich von 194-21030 g/mol) und Flächen-% der SEC-Kurve unterhalb von 194 g/mol in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂ (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

5.3.4.3 Elementaranalyse

Die Deoxygenierung des Lignins, d.h. die Entfernung der Methoxylgruppen und der aliphatischen Hydroxylgruppen, ist neben dem Strukturabbau ein wichtiger Schritt bei der Erzeugung von Phenolen aus Lignin. Die HDO-Wirkung des Prozesses kann mittels eines Van-Krevelen-Diagramms (**Abbildung 45**) dargestellt werden. Grundsätzlich wurden alle Fraktionen zu einem gewissen Grad deoxygeniert. Die Leicht- und Schweröle zeigten nahezu den gleichen Deoxygenierungsgrad. Nur das Leichtöl, das ohne Katalysator erzeugt wurde, hatte einen höheren Sauerstoffgehalt. Der niedrigste Wert wurde bei Verwendung von Raney 2400 gefunden. Mit diesem Katalysator wurde auch der höchste Anteil an Phenol erzeugt. Die Leichtöl- und Schwerölfractionen unterschieden sich in den H/C-Verhältnissen. Verglichen mit dem Ausgangslignin hatten die Leichtöle ein höheres H/C-Verhältnis, wohingegen die Schweröle und Teere ein kleineres H/C-Verhältnis hatten. Dies kann durch Akkumulation von Phenolen im Leichtöl erklärt werden, wohingegen das Schweröl aus stärker kondensierten Strukturen bestand.

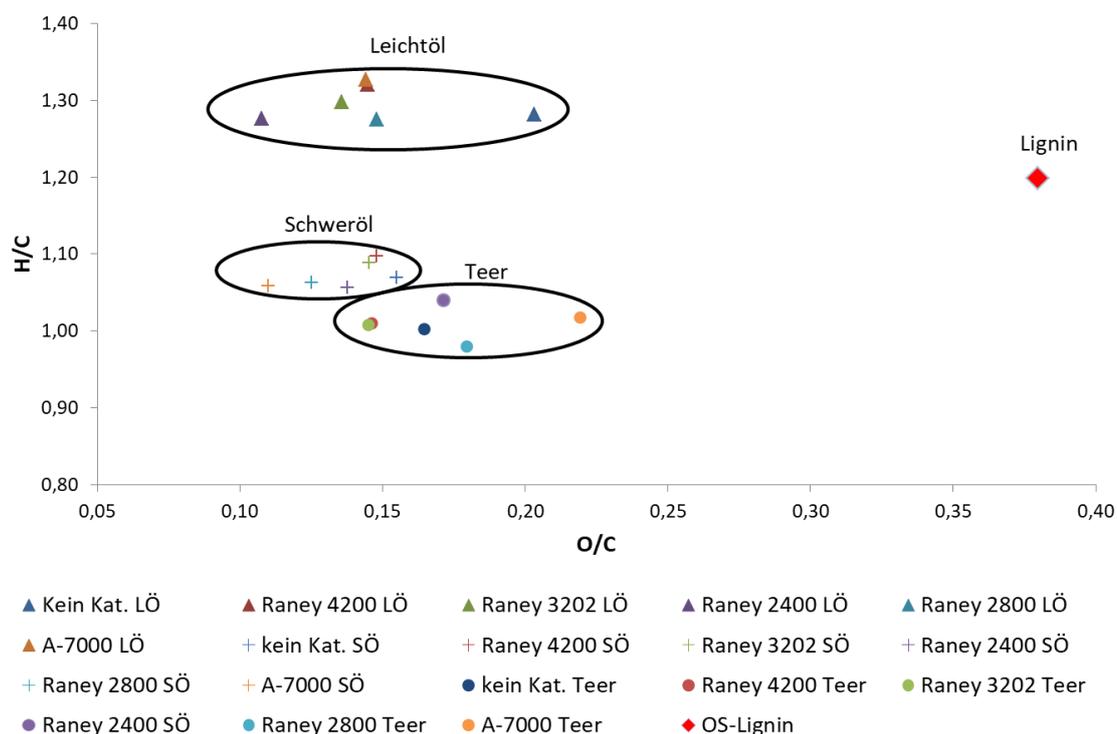


Abbildung 45: Van-Krevelen-Diagramm der Leichtöle (LÖ), Schweröle (SÖ), Teere (Teer) und des verwendeten Lignins; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂ (übersetzt aus Strüven und Meier, ACS Sustainable Chem. Eng., 2016, 4, (7), 3712-3721. Copyright © 2016 American Chemical Society)

5.3.4.4 Pyrolyse der Teerfraktion

Die Acetonextrakte weisen ein ähnliches oder sogar höheres mittleres Molekulargewicht als das Ausgangslignin auf. Dies lässt auf eine intakte Ligninstruktur und/oder vermehrt kondensierte Verbindungen schließen. Daraus konnte abgeleitet werden, dass die sogenannte Teerfraktion Potential besitzt, in weitere Spaltprodukte abgebaut werden zu können. Daher wurde diese Hypothese mittels Py-GC/MS überprüft.

In **Abbildung 46** sind die einwaagen-normierte Peakflächen der Pyrolyseprodukte sowie die Ausbeuten der entsprechenden Teerfraktion dargestellt. Interessanterweise konnte ein ähnliches Produktspektrum wie in den Leichtölfractionen gefunden werden. Mit Raney 2400 konnten im Wesentlichen Phenol und monoalkylierte Derivate detektiert werden. Lediglich ein kleiner Peak repräsentierte ein Catecholderivat. Zusätzlich wurden kondensierte Benzolstrukturen in Form von Naphthalin gefunden. Bei der Verwendung von Raney 2800, Raney 3202 und Raney 4200 entstanden neben den

phenolischen Abbauprodukten auch Catecholderivate. Raney 4200 war der einzige Katalysator, bei dem durch pyrolytischen Abbau kein 4-Propylphenol festgestellt wurde. Die größte Peakfläche konnte mit Raney 2400 erzielt werden. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass ein direkter Vergleich der Peakflächen nicht mit einer quantitativen Aussage gleichzusetzen ist. Ein relativer Vergleich von Peakflächen gleicher Substanzen ist hingegen zulässig. Daraus kann abgeleitet werden, dass über eine Pyrolyse der Teerfraktion die Ausbeute an Phenol und Alkylphenole erhöht werden kann. Dies gilt insbesondere für die Teerfraktion, die mit Raney 2400 erzeugt wurde. Wird auf eine möglichst hohe Ausbeute an bifunktionalen Catecholen abgezielt, so ist die Verwendung von Raney 3202 vielversprechender.

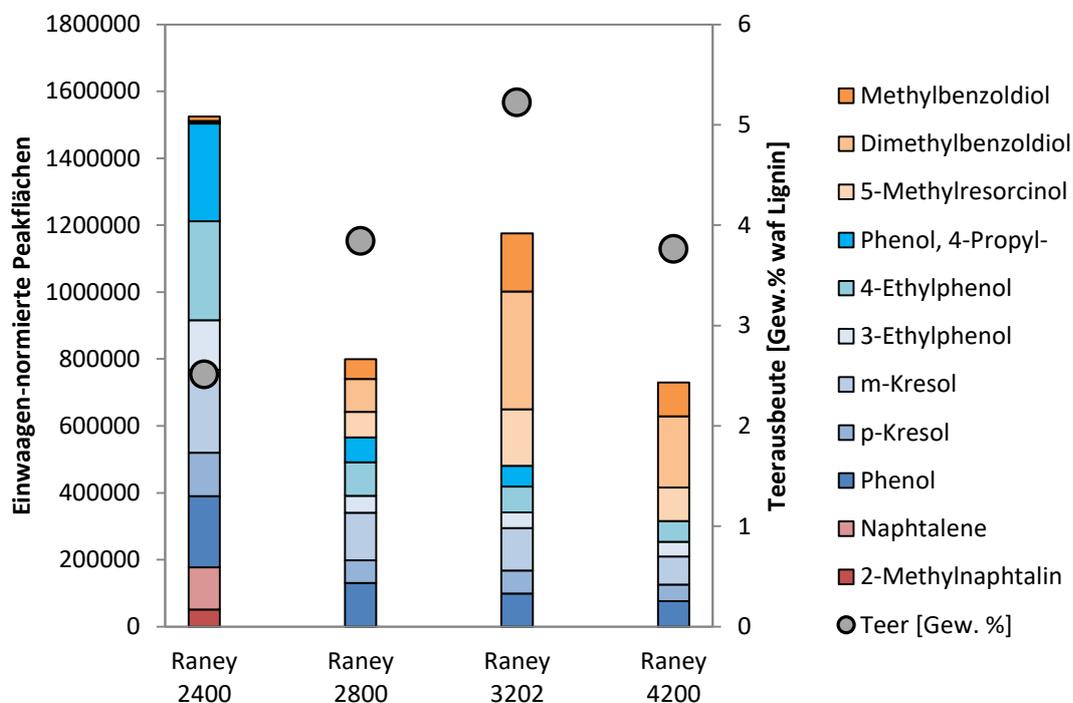


Abbildung 46: Einwaagen-normierte Peakflächen aus den Pyrogrammen verschiedener Teerfraktionen und die dazugehörigen Teerausbeuten; Pyrolysetemperatur 500 °C

5.3.4.5 Einordnung der Ergebnisse

Der subkritische hydrothermale Abbau von Lignin führt zur Bildung komplexer Produktmischungen, die aus monomeren Catecholen, Methoxyphenolen und alkylierten Phenolen bestehen. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie in der vorliegenden Arbeit (350–360 °C und 60–300 min Reaktionszeit) wurden unterschiedliche Ausbeu-

ten an Catecholen (0,05–25 Gew.%), Phenol (0,96–2,5 Gew.%) und Kresol (0,7–11,5 Gew.%) berichtet [88, 132]. Diese Ausbeuteunterschiede sind vermutlich auf unterschiedliche Rohstoffe, Katalysatoreinsatz und Katalysatortypen sowie Reaktordesigns (Heizraten, Durchmischung, ect.) zurückzuführen. Ohne den Einsatz eines Katalysators haben Wahyudiono et al. [132] bei kurzen Reaktionszeiten (20–60 min) die höchsten Ausbeuten an Catecholen (20–30 Gew.%) gefunden. Bei längeren Reaktionszeiten (> 150 min) nahm die Ausbeute an phenolischen Produkten zu. In der vorliegenden Arbeit konnte auch mit Raney Nickel Katalysatoren ein ähnlicher Reaktionsverlauf festgestellt werden. Allerdings war das Ausbeutemaximum für Catechole erst nach 180 min erreicht. Eine mögliche Erklärung könnte die Reaktorgröße (5 ml) und die damit verbundene kurze Aufheizzeit sein. In den eigenen Untersuchungen wurde eine Stunde benötigt, um die Zieltemperatur zu erreichen. Die Aufheizphase der Literaturstelle betrug lediglich 3 min. Die Catecholausbeute in der vorliegenden Arbeit war signifikant niedriger.

Forchheim et al. [88] führten Experimente bei 360 °C, für 270 min Versuchsdauer und 25 Gew.% Einsatz an Raney Nickel-Katalysator durch. Diese Versuche wurden allerdings ohne Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Bei der Umsetzung von Hydrolyselignin wurden 0,96 Gew.% Phenol, 0,69 Gew.% Kresol und geringere Mengen an Methylguajakol und Catecholderivaten erzeugt. In den eigenen Umsetzungen von Hydrolyselignin bei 360°C, 3 h Versuchsdauer und 75 bar H₂ sowie 12 Gew.% Raney Nickel wurden 3,1 Gew.% Phenol und 4,5 Gew.% Alkylphenole gefunden.

Zhang et al. [173] berichteten über Organosolvignin-Depolymerisation in Wasser über Nickel-Bimetall-Katalysatoren bei einer Prozesstemperatur von 130 °C. Sie erzielten die höchste Ausbeute an phenolischen Monomeren von 6,8 Gew.% mit einem NiRu-Katalysator und einer vergleichsweise langen Reaktionszeit von 12 h. Hauptprodukt war Dihydrosinapylalkohol (Syringol mit einer Propylalkohol-Seitenkette). Diese Ausbeute konnte erhöht werden, indem die Reaktionstemperatur auf 170 °C angehoben und ein NiAu-Katalysator verwendet wurde. Dabei konnten aber keine demethoxylierten Produkte gefunden werden. In den eigenen Untersuchungen wurden bis zu 12,8 Gew.% phenolische Monomere erzeugt, die keine Methoxylgruppe besitzen. Durch Solvolyse von gereinigtem Birkenhäutgemehl bei 200 °C in Methanol konnten Song

et al. [174] eine eindrucksvolle Ausbeute an phenolischen Monomeren von 54 Gew.% bezogen auf Lignin erzielen. Hauptprodukt war 4-Propylsyringol.

Heeres und Kloekhorst [175] haben katalytische Wasserstoffbehandlung an Alcell Lignin durchgeführt. Bedingungen waren 350–450 °C, 100–125 bar Wasserstoffdruck und 4 h Reaktionszeit. Verwendet wurden Ru und Pd Katalysatoren. Das beste Ergebnis waren 9,1 % Gesamt-Alkylphenole, die mittels GCxGC-FID quantifiziert wurden und aus einer Vielzahl an Derivaten bestanden. Ru und Pd Katalysatoren wurden ebenfalls von Long et al. [176] eingesetzt, die damit eine Ausbeute an phenolischen Monomeren von 12,7 % bestehend aus 20 Substanzen erzielen. Ausbeuten in dieser Höhe konnten in den eigenen Untersuchungen unter hydrothermalen Bedingungen mit einem in Vergleich zu Ru oder Pd günstigen Raney Nickel erzielt werden. Dabei setzte sich die phenolischen Monomere aus nur sieben Substanzen zusammen.

Die Produkte und die zugehörigen Ausbeuten variieren sogar beim Einsatz von ähnlichen Katalysatoren. Dies kann auf die unterschiedliche Ligninherkunft, Isolierungsmethoden und native Zusammensetzung zurückgeführt werden und macht einen direkten Vergleich dieser Prozesse unmöglich. Für die Erzeugung reaktiver, demethoxylierter Phenole mit hoher Wertschöpfung aus Lignocellulosen sind schärfere Bedingungen nötig, wohingegen die Bildung von weniger reaktiven Phenolen wie Guajakol- und Syringolderivaten bereits unter mildereren Bedingungen möglich ist. Die Verwendung von – relativ zu Pd oder Ru – günstigen Raney Nickel-Katalysatoren, sowie Wasser als umweltfreundliches Lösungsmittel und die schmale monomere Produktverteilung, bei geringem festem Rückstand, sind als Vorteile des hier untersuchten Prozesses zu nennen. Auch die Möglichkeit, durch sukzessive thermische Weiterbehandlung die Phenolausbeute weiter steigern zu können, sollte nicht außer Acht gelassen werden.

5.3.5 Einsatz technischer Lignine

Neben der Verwendung von Buchen-Organosolvlignin aus der Fraunhofer CBP Pilotanlage in Leuna (K010) sollten vergleichend andere technische Lignine erprobt werden. Folgende weiteren Lignine wurden ohne weitere Modifikationen oder Reinigungsschritte verwendet: Eukalyptuslignin (HWK) aus einem Sulfataufschluss (Fa. Suzano,

Brasilien), Hydrolyselignin (HL) aus einer enzymatischen Hydrolyse (Fa. SEKAB, Schweden) und Ammonium-Lignosulfonat (LS) (Fa. Tembec, Kanada).

Im Folgenden werden die vier genannten Lignine zunächst anhand der Elementarzusammensetzung, der Molmassenverteilung, der Hydroxylgruppenverteilung und der pyrolytischen Zerfallsmuster charakterisiert und im Anschluss daran die katalytisch gestützte hydrothermale Konversion der Lignine diskutiert.

5.3.5.1 Lignincharakterisierung

In dieser Arbeit wurde das Konversionsverhalten von drei Organosolvligninen (K010, 170, 150) beim katalytisch hydrothermalen Hydrocracken untersucht. Diese Lignine wurden unter ähnlichen Aufschlussbedingungen (siehe **Kapitel 3.1** auf **Seite 48**) erhalten und sollten sich daher nur geringfügig voneinander unterscheiden. Die Ergebnisse der HTL dieser Lignine werden in **Kapitel 5.3.6** beschrieben. Die Elementarzusammensetzung (**Tabelle 13**) dieser Lignine weist tatsächlich nur geringfügige Unterschiede auf. Der Kohlenstoffgehalt lag zwischen 62,1 % (OL K010) und 63,0 % (OL 150) und der Sauerstoffgehalt zwischen 30,7 % (OL 150) und 31,4 % (OL K010). Stickstoff- und Wasserstoffanteile waren nahezu identisch. Größere Abweichungen konnte in dem Restzuckeranteil ausgemacht werden. Dieser lag zwischen 1,2 % (OL 170) und 2,4 % (OL K010). Erwartungsgemäß waren die Organosolvlignine nahezu asche- und schwefelfrei, denn der hier angewandte Ethanol/Wasser-Aufschluss beinhaltet lediglich eine geringe Menge H_2SO_4 als Katalysator.

Tabelle 13: Gewichtsmittel der Molmassen, Elementarzusammensetzung, Restzucker-, Asche- und Wassergehalt der eingesetzten Lignine

	\bar{M}_w [g/mol]	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	O* [%]	Σ Zucker [%]	Asche [%]	Wasser [%]
OL K010	5000	0,3	62,1	6,2	0	31,4	2,4	0,1	8,2
OL 170	5000	0,3	62,6	6,1	0	31,0	1,2	0,1	2,0
OL 150	4000	0,3	62,9	6,1	0	30,7	1,8	u.N.	2,9
LS	39000	5,2	45,0	5,9	7,6	36,3	9,4	1,3	3,6
HWK	6000	0,2	65,0	5,9	2,7	26,2	1,2	11,0	7,6
HL	unbekannt	0,4	57,4	5,9	0,2	36,1	38	0,4	2,6

*per Differenz; u.N.: unter Nachweisgrenze

Ebenfalls durch geringe Schwefel- und Ascheanteile zeichnete sich das HL aus. Besonders auffällig war der hohe Restzuckeranteil von 38 %. Dieser ist auf eine nicht vollständige enzymatische Hydrolyse der Cellulose zurückzuführen. Daraus ergeben sich insgesamt ein niedriger Kohlenstoffanteil (57,4 %) und ein höherer Sauerstoffanteil (36,1 %) im Vergleich zu den Organosolvligninen.

Den niedrigsten Kohlenstoffanteil hatte das LS mit 45 %. Dies ist einerseits mit einem hohen Schwefelgehalt (7,6 %), durch das Einführen von Sulfonsäuregruppen in das Ligninmolekül, und andererseits durch einen hohen Stickstoffanteil von 5,2 % zu erklären. Der Stickstoff kann vermutlich dem Ammonium zugesprochen werden. Das LS wies ebenfalls einen hohen Restzuckeranteil (9,4 %) auf, der zu einem höheren Sauerstoffanteil führte. Das HWK hatte den höchsten Ascheanteil mit 10,5 % und ist vermutlich auf eine ungenügende Reinigung des Lignins zurückzuführen.

Tabelle 14 zeigt die aus ^{31}P -NMR Messungen berechneten Hydroxylgruppen der Lignine. Das HL war vermutlich aufgrund des Kohlenhydratanteils nicht in Pyridin/Chloroform löslich, weshalb keine Daten vorliegen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Summe der aromatischen Hydroxylgruppen. Die größte Menge konnte bei HWK gefunden werden. Das kann durch die harschen Bedingungen des Kraftverfahrens erklärt werden, die zur Spaltung von Etherbindungen führen und somit zu einem höheren OH-Gruppenanteil [177]. Allerdings war das \bar{M}_w mit 6000 g/mol etwas höher als die \bar{M}_w -Werte der OL (4000-5000g/mol). Im Vergleich zum HWK weniger aromatische Hydroxylgruppen wurden bei den Organosolvligninen gefunden. Dies lässt auf einen Aufschluss mit geringerem Spaltungsvermögen für Etherbindungen schließen [177]. Der niedrigste Anteil aromatischer OH-Gruppen konnte für das LS gefunden werden. Das Sulfitverfahren beruht u.a. auf der Einführung von SO_3 -Gruppen, wodurch das Lignin wesentlich hydrophiler wird. Das Spaltungsvermögen für β -O-4-Bindungen ist allerdings gering. Daraus resultiert auch ein wesentlich höherer \bar{M}_w von 39000 g/mol (siehe auch **Abbildung 53**).

Tabelle 14: Hydroxylgruppenverteilung der eingesetzten Lignine mittels ^{31}P -NMR

Lignin	Hydroxylgruppenmengen [mmol/g]				
	Aliphatisch	5-Substituiert	Guajacyl	p-Hydroxyl	Summe aromat.
OL K010	3,11	1,36	0,61	0,01	1,95
OL 170	2,64	1,4	0,66	0,02	2,09
OL 150	2,88	1,49	0,70	0,03	2,22
LS	4,51	0,06	0,46	0	0,52
HWK	1,28	2,80	0,75	0,06	3,61
HL*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

*Aufgrund des hohen Kohlenhydratanteils nicht bestimmbar (n.d.)

Charakterisierung mittels analytischer Pyrolyse-GC/MS

Kenntnisse über den pyrolytischen Zerfall der eingesetzten Lignine sind von großer Bedeutung für die Ergebnisbewertung der Hydrocracking-Experimente. Zu diesem Zweck wurden die Lignine mittels analytischer Pyrolyse-GC/MS charakterisiert.

Die thermische Spaltung von Ligninen unter Ausschluss von Sauerstoff in monomere und oligomere Spaltprodukte stellt einen wichtigen Schritt zur Erzeugung von Phenolen aus Ligninen dar. Die Methode der analytischen Pyrolyse in Kombination mit GC/MS ist ein effizientes analytisches Werkzeug, niedermolekulare thermische Spaltprodukte zu produzieren und zu analysieren. Die Pyrogramme der Abbauprodukte zeigten bereits signifikante Unterschiede zwischen den hier verwendeten technischen Ligninen. In **Abbildung 47** sind die Pyrogramme der vier technischen Lignine dargestellt und in **Tabelle 16** die identifizierten Peaks mit den zugehörigen Flächen-% des FID-Signals aufgelistet. Die Hauptpyrolyseprodukte können unterteilt werden in guajakol (G)-, syringol (S)- und kohlehydrat (C)-stämmige Abbauprodukte sowie phenolische Produkte ohne Methoxylgruppe (H) und aromatische Substanzen, die nicht den G- oder S-Einheiten zuzuordnen sind.

Anorganische Bestandteile können einen signifikanten Einfluss auf die pyrolytische Zersetzung von Lignocellulosen haben [178]. Dabei wird insbesondere der Zersetzungsmechanismus von Zuckern katalysiert. Die Ausbeute an Levoglucosan in Anwesenheit von Aschen wird deutlich reduziert, wobei der Anteil an Carboxylgruppen und

Aldehyden zunimmt [179, 180]. Die Ausbeuten an monomeren Phenolen und Catecholen werden hingegen nur marginal beeinflusst [179].

Die Pyrogramme des Ammoniumlignosulfonats und des HL wiesen nur G-Abbauprodukte auf (siehe auch **Tabelle 15**). S-Produkte konnten nicht gefunden werden. Daraus konnte abgeleitet werden, dass diese Lignine aus Nadelhölzern (NH) gewonnen wurden. Die Hauptabbauprodukte waren bei beiden Ligninen Guajakol (26), 4-Methylguajakol (31), 4-Vinylguajakol (50) und 4-Propenylguajakol (51). Diese traten allerdings in unterschiedlichen relativen Peakflächen auf. Waren Peak 26 und 50 beim Lignosulfonat die dominierenden Peaks, so war der Peak 31 beim HL deutlich größer als der Peak 26 und der Peak 50. Ein weiterer signifikanter Unterschied war der Levoglucosan Peak (89) mit 35,8 % der Peakfläche beim HL. Levoglucosan ist ein typisches Abbauprodukt der Cellulose und weist daher auf einen relativ hohen Zuckergehalt des HL hin. Dies stimmt mit dem ermittelten Restzuckergehalt überein.

Das HWK und das OL K010 sind aufgrund des Auftretens von S- und G-Abbauprodukten eindeutig Laubholzlignine (LH). Die Komplexität der Pyrogramme der LH ist deutlich verschieden. Während beim HWK Syringol (52) mit 36,1 Flächen-% das wesentliche Abbauprodukt darstellte, so konnte im OL K010 kein Peak mit einem vergleichbaren Flächenanteil gefunden werden. Hier waren die Hauptpeaks Syringol (52) mit 6,5 %, 4-Methylsyringol (60) mit 9,1 %, 4-Venylsyringol (73) mit 6,9 %, 4-Propenylsyringol (87) mit 7,7 % und Syringaaldehyd (89) mit 9,5 % der Fläche. Insgesamt ergeben sich die in **Tabelle 15** aufgezeigten HGS-Verhältnisse.

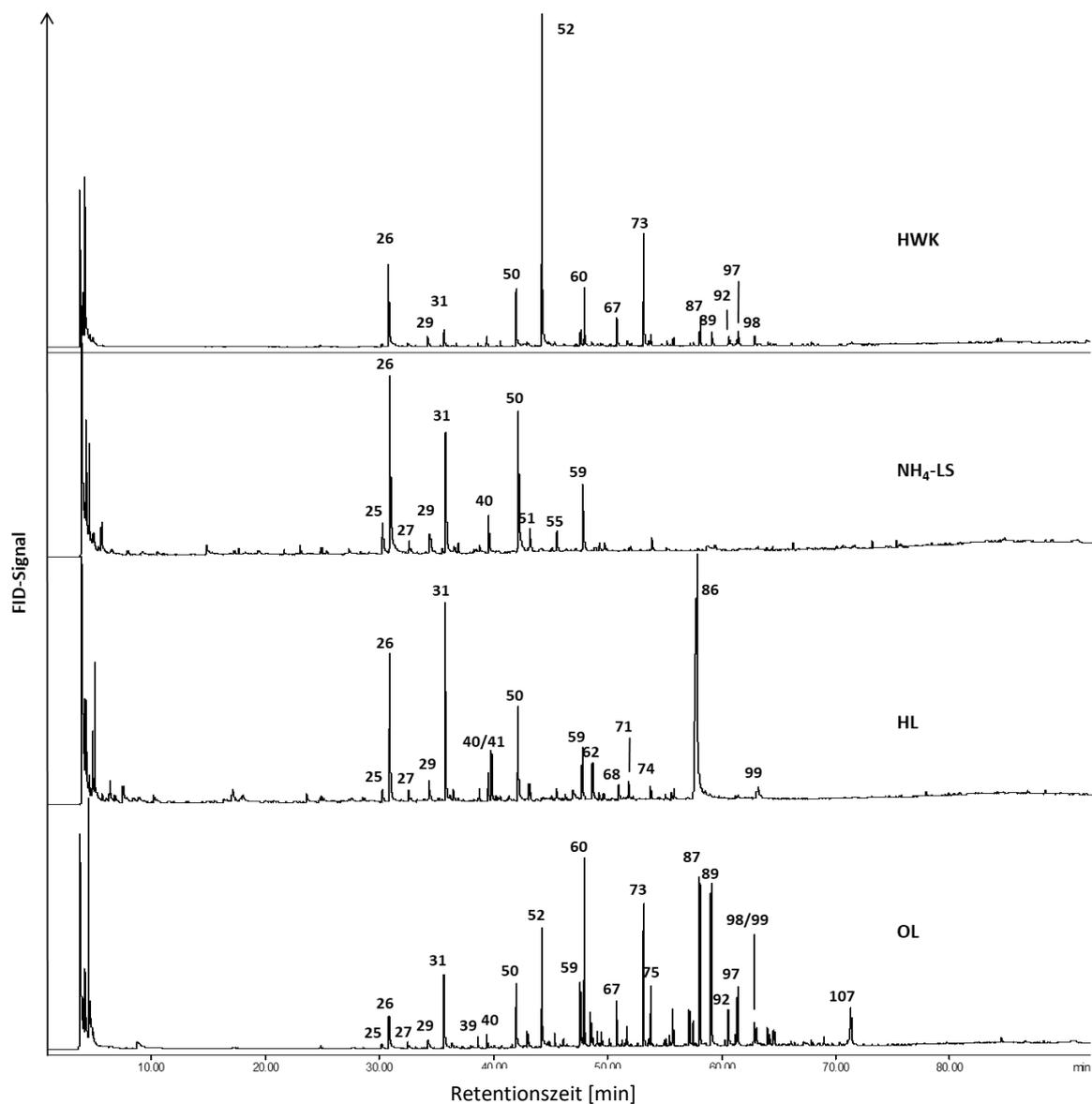


Abbildung 47: Pyrogramme der untersuchten Lignine (HWK, LS, HL, OL K010); Pyrolysetemperatur 500 °C

Tabelle 15: Die mittels Py-GC/MS ermittelte HGS-Verteilung und Gesamtpeakfläche der eingesetzten Lignine (OL K010, HWK, HL, LS)

Lignin	H [%]	G [%]	S [%]	Σ HGS-Peakflächen	Gesamtpeakfläche
OL K010	3,0	29,8	67,1	196993500	231855551
HWK	3,1	28,8	68,1	168140067	225035432
HL	11,0	89,0	0,0	76554436	190612243
LS	13,9	86,1	0,0	63769021	91785326

Das Organosolvlignin weist mit 10,27 Flächen-% als einziges Ethanol auf. Dies deutet auf Ethanol der Aufschlusslösung hin. Eine Thermodesorption des Lignins zeigte keinen Ethanolpeak. Daraus kann vermutet werden, dass Ethanol, z.B. in Form von Ethoxylgruppen, mit dem Lignin reagiert hatte. Diese Hypothese steht im Einklang mit Untersuchungen von Meier et al. [181], die beim Ethanol/Wasser-Aufschluss die Einführung von Ethoxylgruppen am Lignin nachwiesen.

Tabelle 16: Flächen-% der pyrolytischen Abbauprodukte verschiedener Lignine; verm. = vermutlich

Peak Nr.	RT [min]	Substanz	OL	HL	HWK	LS
			[Peakflächen %]			
1	3,75	Gase 1				
2	4,06	Gase 2				
3	4,07	Methanthiol			2,35	
4	4,42	Furan				4,40
5	4,51	Ethanol	9,02			
6	4,63	Dimethylsulfid			0,40	
7	4,70	2-Propenal = Acrolein		1,74		
8	4,88	Essigsäuremethylester			1,11	
9	4,90	Methylglyoxal (Propanal-2-on)		3,83		
10	5,49	3-Methylfuran				2,88
11	6,23	2,3-(Diacetyl)-butandion		0,78		
12	10,06	Acetol (Hydroxypropanon)		0,84		
13	14,73	verm.: Pyrrol				1,53
14	17,03	Butandial oder Propanal		0,68		
15	17,87	2-Furaldehyd		0,48		0,57
16	19,26	3-Methyl-1H-pyrrol				0,41
17	21,52	alpha-Terpinen,				0,34
18	22,93	Cymol (Isomer)				0,77
19	23,45	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on		0,97		
20	24,67	1-methoxy-4-methylbenzol,				0,23
21	24,79	verm.: Silan-Verbindung				0,41
22	25,28	verm.: Isoterpinolen				0,23
23	27,16	Cymol (Isomer)				0,53
24	28,19	Salicylaldehyd				0,23
25	30,14	Phenol	0,51	0,89	0,46	4,81
26	30,75	Guajakol	2,61	8,91	10,83	24,37
27	32,44	o-Kresol	0,43	0,67	0,32	1,51
28	33,16	2,6-Dimethylphenol	0,1	0,19	0,11	
29	34,21	3-Methylguajakol	0,47	1,05	1,08	1,61
30	35,35	5-Methylguajakol				0,81
31	35,63	4-Methylguajakol	4,63	10,76	1,93	15,37

Peak Nr.	RT [min]	Substanz	OL	HL	HWK	LS
			[Peakflächen %]			
32	36,34	2,4-Dimethylphenol	0,41	0,79	0,14	0,55
33	36,74	1,2-Dimethoxy-3-methylbenzol			0,26	
34	36,77	3,4-Dimethoxytoluol				0,837
35	37,24	2,4,6-Trimethylphenol	0,11	0,09		
36	37,75	5-Ethylguajakol			0,17	
37	38,03	Benzol, 1,3-dimethoxy-5-methyl-	0,19		0,06	
38	38,13	2,3-Dimethylphenol		0,09		0,30
39	38,61	3-Ethylguajakol	0,61	0,56	0,31	0,55
40	39,40	4-Ethylguajakol	0,93	1,43	0,97	3,59
41	39,67	Unbekanntes Kohlenhydrat		2,774		
42	40,08	Ethylmethylphenol	0,15	0,301	0,07	
43	40,24	verm.: 2,3-Anhydro-d-galactosan		0,19		
44	40,29	unbekannte, aromatische Substanz $\bar{M}_w=166$			0,07	
45	40,45	verm.: 2,3-Anhydro-d-mannosan		0,28		
46	40,63	1,2,3-Trimethoxybenzol			0,45	
47	40,70	verm.: Methoxy-trimethylphenol	0,12			
48	41,21	Dianhydro-alpha-D-glucopyranose		0,29		
49	41,64	4-Methoxy-2,3,6-trimethylphenol, -	0,14			
50	42,00	4-Vinylguajakol	3,35	4,86	5,92	14,01
51	42,98	Eugenol	0,79	0,78	0,26	1,85
52	44,24	Syringol	6,46		36,05	
53	44,81	Isomer von Eugenol	0,28		0,23	
54	44,97	unbekannte, aromatische Substanzen	0,25			
55	45,35	4-Propenyl guajakol; (Isoeugenol)cis	0,75	0,48	0,39	2,03
56	46,13	3-Methoxy-5-methylphenol	0,52	0,45	0,15	0,20
57	46,49	Spektrum ähnlich 1,3-Dimethoxy-2-methylbenzol	0,1			
58	47,21	unbekannte Syringol Verbindung $\bar{M}_w=196$			0,12	
59	47,61	4-Propenylguajakol; (Isoeugenol) trans	3,02	2,41	1,39	8,75
60	47,96	4-Methylsyringol,	9,06		5,51	
62	48,50	Vanillin	2,00	2,05	0,62	
63	49,07	6-Hydroxy-7-methoxy-1H-inden	0,80	0,39		0,95
64	49,37	unbekannte Dimethoxy-Benzol-Verbindung $\bar{M}_w=194$			0,20	
65	49,49	6-Hydroxy-7-methoxy-, 2H-inden	0,69	0,26	0,21	0,85
66	50,21	Eugenolmethylether	0,40		0,19	
67	50,82	4-Ethylsyringol,	2,47		3,14	
68	50,85	4-hydroxy-3-methoxyphenylacetaldehyd (Homovanillin)		1,192		
69	51,29	unbekannte, aromatische Substanzen	0,35	0,20		
70	51,53	4-Hydroxy-3-methoxy-benzoessäuremethylester (Vanillinsäuremethylester)	0,20	0,28		0,24
71	51,68	4-Hydroxy-3-methoxyphenylethanon; (Acetogajakone)	1,10	1,08	0,63	0,53

Peak Nr.	RT [min]	Substanz	OL	HL	HWK	LS
			[Peakflächen %]			
72	52,08	verm.: Isomer von Propioguajakone			0,20	
73	53,17	4-Vinylsyringol	6,93		10,92	
74	53,59	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)aceton	0,38	0,69	0,37	1,74
75	53,79	4-allylsyringol	2,88		0,93	
76	54,78	3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd			0,15	
77	54,89	Propioguajakon	0,22	0,28		
78	55,08	unbekannte Syringol-Verbindung	0,33			
79	55,25	Isomer von Allyl- o. Propenylsyringol			0,40	
80	55,42	Coniferyl alcohol (Isomer)	0,67	0,48		
81	55,71	4-(1,2-Propandione)-guajakol		0,59		
82	55,75	4-(1-propenyl)-Syringol (cis)	1,56		0,72	
83	57,18	6-Hydroxy-5,7-dimethoxy-1H-inden,	1,79		0,23	
84	57,49	6-Hydroxy-5,7-dimethoxy- 2H-inden	1,16			
85	57,54	2,3,4-trimethoxyacetophenon			0,33	
86	57,56	Anhydro-beta-D-glucopyranose (Levoglu- kosan)		43,76		
87	58,08	4-(1-Propenyl)-syringol, (trans)	7,67		2,64	
88	58,61	Dihydroconiferylalkohol				0,38
89	59,10	Syringaaldehyd	9,47		1,92	
90	59,29	unbekannte, aromatische Substanz $\bar{M}_w=184$				0,51
91	60,29	unbekannte, aromatische Substanz \bar{M}_w =208	0,37			
92	60,60	Homosyringaldehyd	2,32		1,20	
93	61,09	unbekannter Anhydrozucker		0,21		
94	61,17	verm.: Allyl-methyl- o. Propenyl-methyl- Syringol,	0,47			
95	61,35	verm.: Dimethoxy-naphthalen,		0,19		
96	61,36	unbekanntes Syringolderivat \bar{M}_w 212			0,50	
97	61,42	Acetosyringon	2,76		1,29	
98	62,86	Syringylaceton	1,05		0,94	
99	63,02	Coniferylaldehyd	1,00	0,82		
100	64,01	Propiosyringon	0,82		0,27	
101	64,19	unbekanntes Syringolderivat	0,49		0,25	
102	67,91	9,10-Anthracenedion			0,47	
103	67,92	unbekannte, aromatische Substanz $\bar{M}_w=234$	0,22			
104	68,99	unbekannte, aromatische Substanz $\bar{M}_w=238$	0,38			
105	70,37	unbekanntes Syringoldimer	0,21			
106	71,03	verm.: Biphenyl-Verbindung $\bar{M}_w=230$	0,17		0,14	
107	71,34	Sinapylaldehyd	3,66			
108	73,06	verm. Diterpen				0,63
109	75,18	Methyl-abieta-8,11,13-trien-18-olat				0,51

5.3.5.2 Eignung der Lignine für das katalytische Hydrocracken im subkritischen Wasser

Die Eignung unterschiedlicher technischer Lignine für die hier vorgeschlagene Methode zur thermochemischen Gewinnung von reaktiven Phenolderivaten ohne vorgelagerte Reinigungsschritte soll in diesem Kapitel diskutiert werden.

Erste Anhaltspunkte lieferten die gewonnenen Ausbeuten an Leichtöl, Schweröl, Teer und Koks, die je nach eingesetztem Lignin unterschiedlich waren (**Abbildung 48**). Die höchste Ausbeute an Leicht- (32 Gew.%) sowie Schweröl (15 Gew.%) bei gleichzeitig geringen Mengen an Teer und Koks wurden mit dem Organosolvlignin erzielt.

Bei der Verwendung des HL wurde eine signifikant höhere Ausbeute an unlöslichem Rückstand (12 Gew.%) erhalten. Die Leicht- und Schwerölfractionen waren im Vergleich zum Organosolvlignin vermindert (25 Gew.% / 11 Gew.%).

Insgesamt konnte allerdings mit dem HL im Vergleich zum LS und dem HWK höhere Ölausbeuten erreicht werden. Die Koksbildung verdoppelte sich auf 24 Gew.% beim Einsatz von LS gegenüber dem HL. Die Schwer- und Leichtölausbeuten reduzierten sich im Vergleich zum HL weiter, während die gebildete Teermenge (4 Gew.%) annähernd gleich blieb. Die unerwünschten Teer- und Koksfraktionen wurden bei der Verwendung des HWK mit 17 und 21 Gew.% am stärksten gebildet.

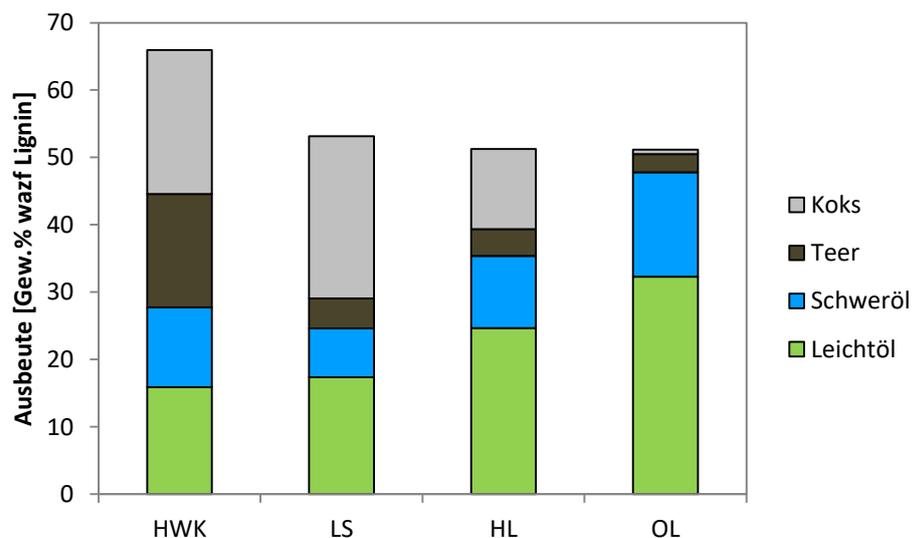


Abbildung 48: Ausbeute an Öl-, Teer- und Koksfraktion in Abhängigkeit der eingesetzten Lignine (OL K010, HWK, LS, HL). Reaktionsbedingungen: Raney 2400; 360°C; 3 h; 75 bar H₂

Diese teilweise deutlichen Ausbeuteunterschiede sind hauptsächlich auf Veränderungen der Ligninstruktur zurückzuführen, die bei den verschiedenen Aufschlussprozessen auftreten. Die Strukturunterschiede zwischen Nadel- und Laubholzligninen sind hingegen von untergeordneter Bedeutung.

Die Veränderungen am Lignin durch den EtOH/H₂O-Aufschluss sind gegenüber denen durch das Kraft- und das Sulfit-Verfahren als gering einzustufen. Spaltungen von Etherbindungen (Fragmentierung zu kleineren Molmassen) sind bei dem EtOH/H₂O-Aufschluss zu erwarten [182], jedoch wenig Kondensationsreaktionen, insbesondere beim Einsatz von Laubholz. Daraus ergaben sich niedrigere \bar{M}_w -Werte für das Buchen OL K010 (4100 g/mol) im Vergleich zum Eukalyptus HWK (6000 g/mol).

Eine enzymatische Hydrolyse führt allgemein zu keinen Strukturveränderungen am Lignin. Da die genauen Bedingungen der enzymatischen Hydrolyse sowie der Vorbehandlung für die Gewinnung des HL nicht bekannt sind und weder Daten aus GPC noch aus ³¹P-NMR Untersuchungen für das HL vorliegen, kann keine Aussage über strukturelle Veränderungen und den Kondensationsgrad getroffen werden. Da es sich beim HL um ein Nadelholzlignin handelt, ist dieses aufgrund der freien C₅-Position am aromatischen Ring anfällig für Kondensationsreaktionen. Allerdings könnte aufgrund des hohen Restzuckergehaltes gemutmaßt werden, dass es sich um eine milde Vorbehandlung gehandelt haben könnte und somit Kondensationsreaktionen am Lignin gering waren. Da dieser Restzuckergehalt nach Totalhydrolyse allerdings nur aus Glukose bestand, ist eine relativ scharfe Vorbehandlung wahrscheinlicher.

Im Vergleich zu den Ligninen aus den Sulfat- und Sulfitaufschlüssen zeigten sowohl das OL K010 als auch das HL ein wesentlich besseres Konversionsverhalten bezüglich der Ölausbeute. Die Umsetzung des HL führte allerdings zu einer geringeren Ölausbeute als die Umsetzung des OL K010. Das HL war ein Nadelholzlignin, welches sich im Wesentlichen durch Guajakolderivate auszeichnet, die eine freie C₅-Position besitzen. Diese Position ist anfällig für Kondensationsreaktionen. Daher ist im Vergleich zu einem Laubholzlignin mit einem höheren Kondensationsgrad des Lignins zu rechnen und damit einem höheren C-C-Bindungsanteil. Dies könnte ein Grund sein, warum das HL bei der Ölausbeute hinter dem Laubholz OL K010 zurückblieb. Die Bindungsenergien der

unterschiedlichen Etherbindungen im Lignin liegen zwischen 215–330 kJ mol⁻¹ und können folgendermaßen anhand ihrer Stärke sortiert werden: α -O-4 < β -O-4 < 4-O-5 [91], kovalente C-C-Bindungsenergien zwischen den Phenolpropaneinheiten hingegen bewegen sich im Bereich von 400–500 kJ mol⁻¹. Daraus ergibt sich, dass die Etherbindungen im Lignin bei der Hydrogenolyse gegenüber C-C-Bindungen favorisiert werden. Des Weiteren können die Etherbindungen in der subkritischen wässrigen Phase hydrolysiert werden. Die kovalenten C-C-Bindungen des Lignins werden unter subkritischen hydrothermalen Bedingungen kaum gespalten. Dies führt zur Erhaltung von hochmolekularen Strukturen und möglicherweise zu weiteren Kondensationsreaktionen. Diese Strukturen konnten weder in DCM noch in Aceton gelöst werden und sind in dieser Arbeit entsprechend als Koks bezeichnet worden.

Das Laubholz HWK blieb hinter dem Nadelholz LS in Bezug auf die unerwünschte Teer- und Koksbildung zurück, obwohl native GS-Lignine tendenziell einen geringeren Vernetzungsgrad aufweisen als G-Lignine. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der Aufschlussprozess einen entscheidenden Einfluss auf die katalytisch gestützte hydrothermale Konversion hat. Der Sulfitprozess zeichnet sich durch die Einführung von Sulfonsäuregruppen aus, die das Lignin wesentlich hydrophiler machen. Die erhöhte Löslichkeit in Wasser wird sich ebenfalls positiv auf eine hydrothermale Konversion auswirken, da Agglomerat-Bildung und Kondensationsreaktionen unterdrückt werden könnten. Weiter bleibt eine Vielzahl an Etherstrukturen im Lignin vorhanden, die unter den angewandten Prozessbedingungen leicht spaltbar sind.

Der Schwefelgehalt der Sulfat- und Sulfitlignine kann sich allerdings negativ auf die Aktivität des Nickelkatalysators in Bezug auf Deoxygenierung und Hydrogenolyse auswirken. Nickelkatalysatoren werden ebenfalls zur Entschwefelung eingesetzt, wobei Nickelsulfide entstehen.

Stickstoff ist bekanntermaßen, genauso wie Schwefel, ein Störstoff bei Petrochemischen Prozessen. Häufig wird zur Hydrodenitrogenierung (HDN) und Hydrodesulfurierung (HDS) in einem vorgelagerten Prozessschritt mittels relativ günstiger Nickelkatalysatoren (zumeist NiMo und CoMo) gearbeitet, um die in nachfolgenden Prozessen teuren Edelmetallkatalysatoren zu schonen. Der Stickstoff aus dem Ammonium-

Lignosulfonat kann dementsprechend auch zu einer verringerten Aktivität des eingesetzten Katalysators geführt haben. Ein ebenfalls sehr bedeutendes Katalysatorgift ist Natrium. Dies kann besonders beim Kraftlignin zum Tragen kommen. Bei der Fällung des Lignins aus der Schwarzlaugung mittels CO_2 bildet sich Natriumcarbonat. Der im Vergleich zu den anderen Ligninen relativ hohe Aschegehalt wird vermutlich überwiegend aus Natriumcarbonat bestehen. Die geringen Ausbeuten, die mit dem Kraftlignin erzielt wurden, können also einerseits auf den vermeintlich höheren Kondensationsgrad und auf einen hohen Natriumanteil zurückgeführt werden.

5.3.5.3 GC-Analyse

Bereits eine qualitative Betrachtung von GC-Messungen der Leichtölfractionen (**Abbildung 49, Tabelle 17**) offenbarte wesentliche Unterschiede zwischen den eingesetzten technischen Ligninen. Durch die Verwendung gleicher Aliquote der Leichtölfraction für die GC konnten die Peaks in den abgebildeten Chromatogrammen nicht nur relativ in den jeweiligen Messungen, sondern auch untereinander verglichen werden. Die GC-Analysen offenbarten, dass nicht nur die Leichtölausbeute beim HWK und LS signifikant niedriger waren, sondern auch die Ausbeuten an niedermolekularen Produkten geringer ausfielen. Weiter konnten keine Substanzen erkannt werden, die das Chromatogramm so dominieren wie bei dem OL und dem HL.

Zunächst sollen an dieser Stelle die phenolischen Zielprodukte betrachtet werden: Insbesondere das Chromatogramm vom Leichtöl des OL wurde geprägt von Phenol (29), *p*- und *m*-Kresol (32/33), 3- und 4-Ethylphenol (37/38), sowie 4-Propylphenol (42). Wie bereits in **Kapitel 5.2.3** beschrieben waren die Kresole und Ethylphenole im Chromatogramm lediglich angetrennt, weshalb diese für die Quantifizierung zusammengefasst wurden. Dabei ist es erwähnenswert, dass die *para*-Stellung der Alkylgruppe bei beiden Substanzen dominierte. Neben diesen erwünschten Substanzen wurde auch Naphthalin (31) als Nebenprodukt gefunden. Das Eukalyptus-Kraftlignin zeigte die gleichen phenolischen Abbauprodukte mit einem ähnlichen relativen Aufkommen, wobei die absoluten Peakflächen signifikant geringer waren. *o*-Kresol (30) trat ebenfalls in ähnlicher Konzentration wie Phenol (29) auf. Das HL zeichnete sich grundsätzlich durch die gleichen phenolischen Hauptprodukte aus. Allerdings blieben die Alkylphenole wesent-

lich hinter dem Phenol zurück, im Vergleich zum Kraftlignin jedoch auf einem höheren Niveau. Weiter wurde eine höhere Konzentration an 2,3-Dihydro-1H-inden-5-ol im Vergleich zu den anderen Ligninen ermittelt. Während Phenol beim HL das phenolische Hauptprodukt war, wurde hauptsächlich 4-Propylphenol beim NH₄-LS detektiert.

Die quantitative Auswertung der phenolischen Zielprodukte (**Abbildung 50**) bestätigt, dass das OL (7,98 Gew.%) gefolgt vom HL (7,59 Gew.%) die höchsten Ausbeuten an reaktivem Phenol und Alkylphenolen liefert. Wie bereits in **Kapitel 5.3.4** gezeigt wurde, hat der eingesetzte Raney Nickel einen entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung. So wurden mit dem Raney Ni 2400 und OL keine Catechole gefunden. Interessanterweise wurden jedoch bei der Umsetzung vom HL noch 1,4 Gew.% Catechole detektiert. Summiert man die Ausbeuten von Phenolen und Catecholen, so konnte mit dem HL die höchste Monomerenausbeute der Zielprodukte erhalten werden. Der hohe Restzuckergehalt könnte unter den angewandten Prozessbedingungen in Verbindung mit dem Raney Nickel-Katalysator in Anlehnung an den APR-Prozess (aqueous phase reforming) zu einer höheren Verfügbarkeit an H₂ geführt haben [183]. Weiter könnten Abbauprodukte der Glukose über Diels-Alder-Reaktion dimerisieren und Phenole bilden, wie es von Kruse et al. [184, 185] bei hydrothormaler Vergasung beschrieben wurde. Signifikant geringere Mengen phenolischer Produkte wurden bei LS (2,15 Gew.%) und HWK (0,78 Gew.%) gefunden. Die Ausbeute an Catechol war hier vernachlässigbar.

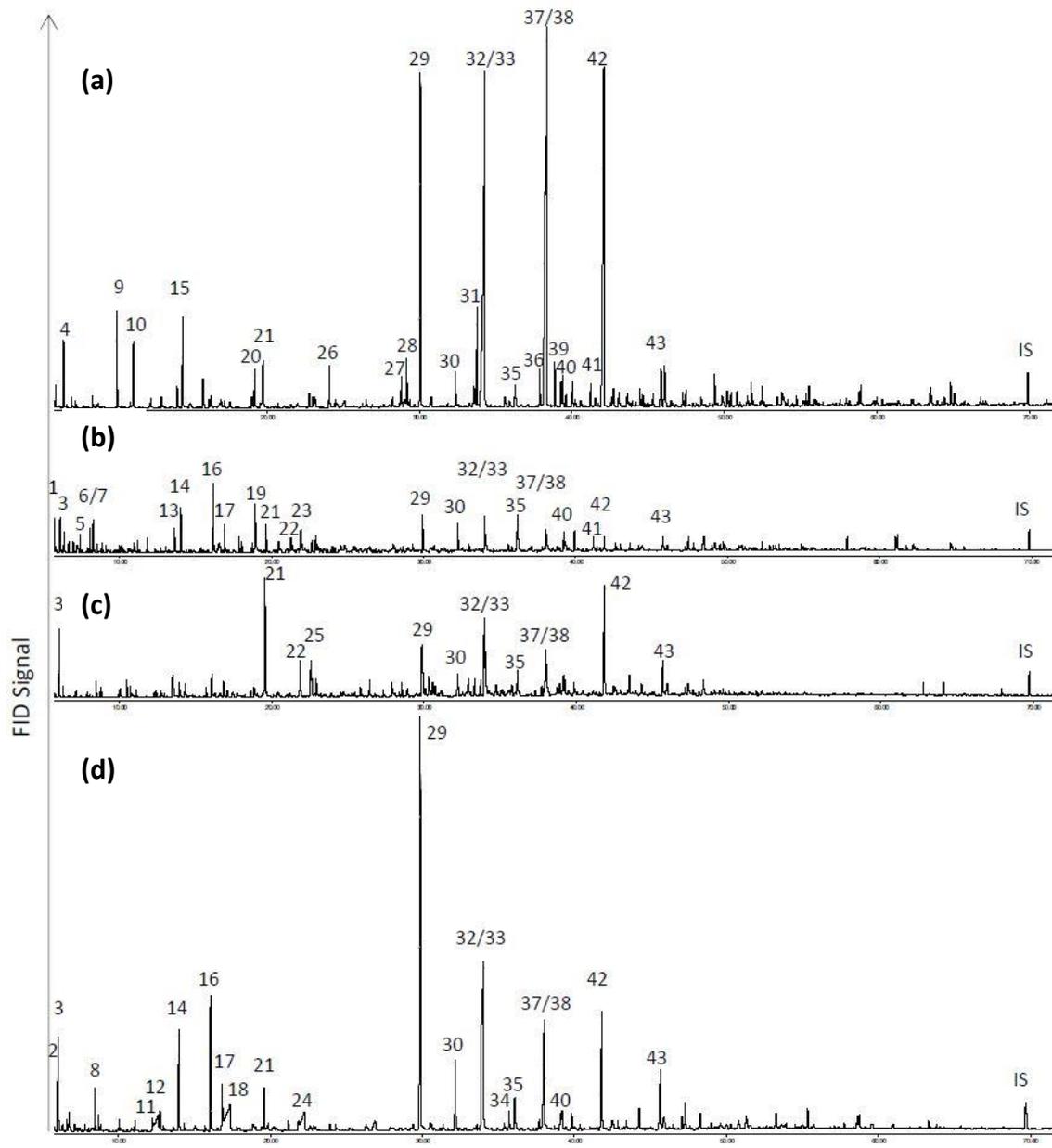


Abbildung 49: Chromatogramme der Leichtölfractionen aus unterschiedlichen Ligninen. **(a)** OL K010, **(b)** HWK, **(c)** LS und **(d)** HL. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400.

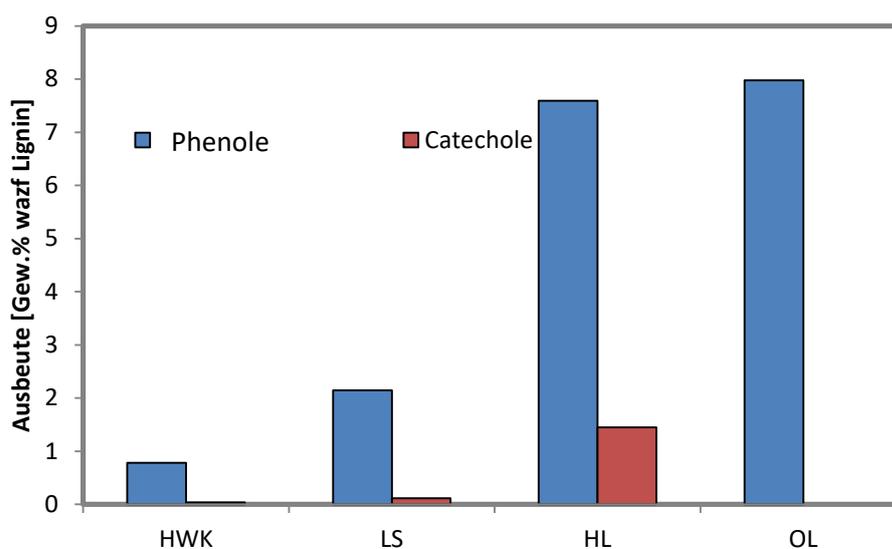


Abbildung 50: Summierte Ausbeuten phenolischer Hauptprodukte Phenol und den C1–C3-Alkylphenolen) und der Catechole in Abhängigkeit des eingesetzten Lignins (HWK,LS, HL, OL K010). Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400

Das Chromatogramm der Schwerölfraction (**Abbildung 51**) des OL K010 beinhaltet weiterhin Anteile der Alkylphenole (Peaks 32/33; 37/38; 42), während Phenol nur noch in Spuren vorkam. Die Alkylphenole sind Reste der destillativen Trennung aus dem Reaktor in den Kaltabscheider. Die gefundenen Mengen der Alkylphenole korrelieren mit den Siedepunkten der Einzelsubstanzen (182 °C Phenol; 232 °C 4-Propylphenol). Interessanterweise verbleibt ebenfalls eine Restmenge Ethylcyclohexan (Peak 10) in der Schwerölfraction. Weiter konnten Peaks von phenolischen Dimeren und polyzyklische Aromaten gefunden werden, die im Autoklaven verblieben sind. Ethyl- und Propylsyringol (Peaks 44+45) wurden auch in der Schwerölfraction gefunden. Diese Substanzen weisen ebenfalls einen hohen Siedepunkt auf. Möglicherweise könnten auch noch neue Spaltprodukte nach dem Abscheiden der Leichtölfraction entstanden sein. Da es nicht möglich war den Reaktor rapide herunter zu kühlen, verblieben die Schweröl- und Teeranteile im heißen Reaktor, jedoch ohne erhöhten Druck. Damit verblieb die Schwerölfraction unter pyrolytischen Bedingungen bei 360 °C im Reaktor.

Während in der Schwerölfraction des OL K010 noch einige Produkte identifiziert werden konnten, wurden in der Schwerölfraction des HWK und des LS nur Spuren GC-detektierbarer Substanzen gefunden. Diese konnten nicht identifiziert werden.

Die Schwerölfraction des HL beinhaltete ebenfalls nur Spuren niedermolekularer Produkte. Identifiziert werden konnte nur Cyclopentanon und Methylcyclopentanon.

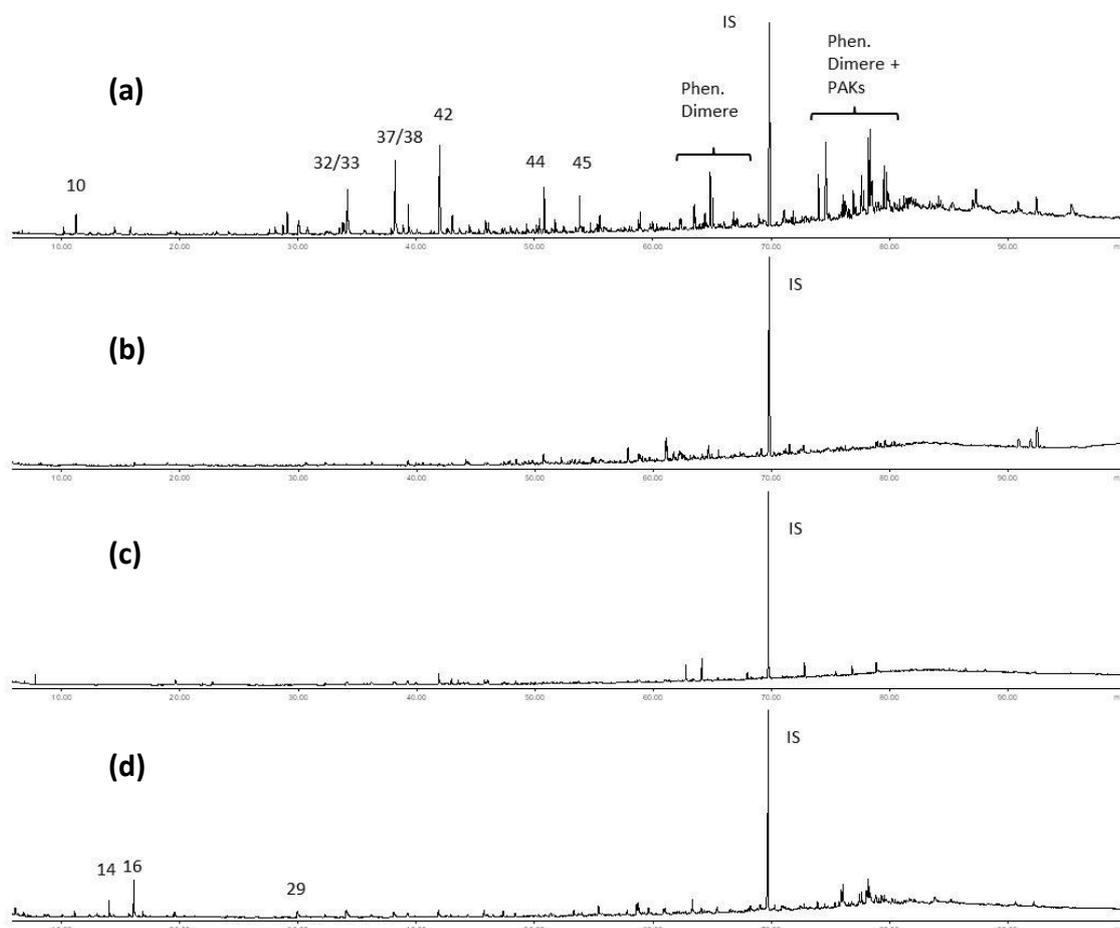


Abbildung 51: Chromatogramme der Schwerölfraction aus unterschiedlichen Ligninen. **(a)** OL K010, **(b)** HWK, **(c)** LS und **(d)** HL. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400.

Die Chromatogramme der Teerfraktionen sind **Abbildung 52** zu entnehmen. Alle Teerfraktionen zeigen Diacetonalkohol als markanten Peak. Diese Substanz ist eine Verunreinigung des Extraktionsmittels Aceton. Obwohl das verwendete Aceton vor der Extraktion destilliert wurde, war diese Substanz noch vorhanden oder war bei der Aufarbeitung der Probe wieder entstanden. Diacetonalkohol hat einen signifikant höheren Siedepunkt als Aceton und wurde am Rotationsverdampfer nicht entfernt. Die Teerfraktion des OL setzt sich aus ähnlichen Produkten zusammen wie bereits die Schwerölfraction. Zusätzlich wurde noch Toluol (9), Propylbenzol (20), Propenylbenzol (26) und eine geringe Menge Phenol (29) gefunden.

Die Teerfraktion des HWK beinhaltet noch geringe Mengen an Cyclopentancarbonsäure (28b) und 2-Methylcyclopentanon. Das NH₄-LS wies 4-Methyl-3-penten-2-on (12b) und 4-Amino-4-methyl-2-pentanon (18b) sowie bedeutende Mengen an 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon (29b) auf.

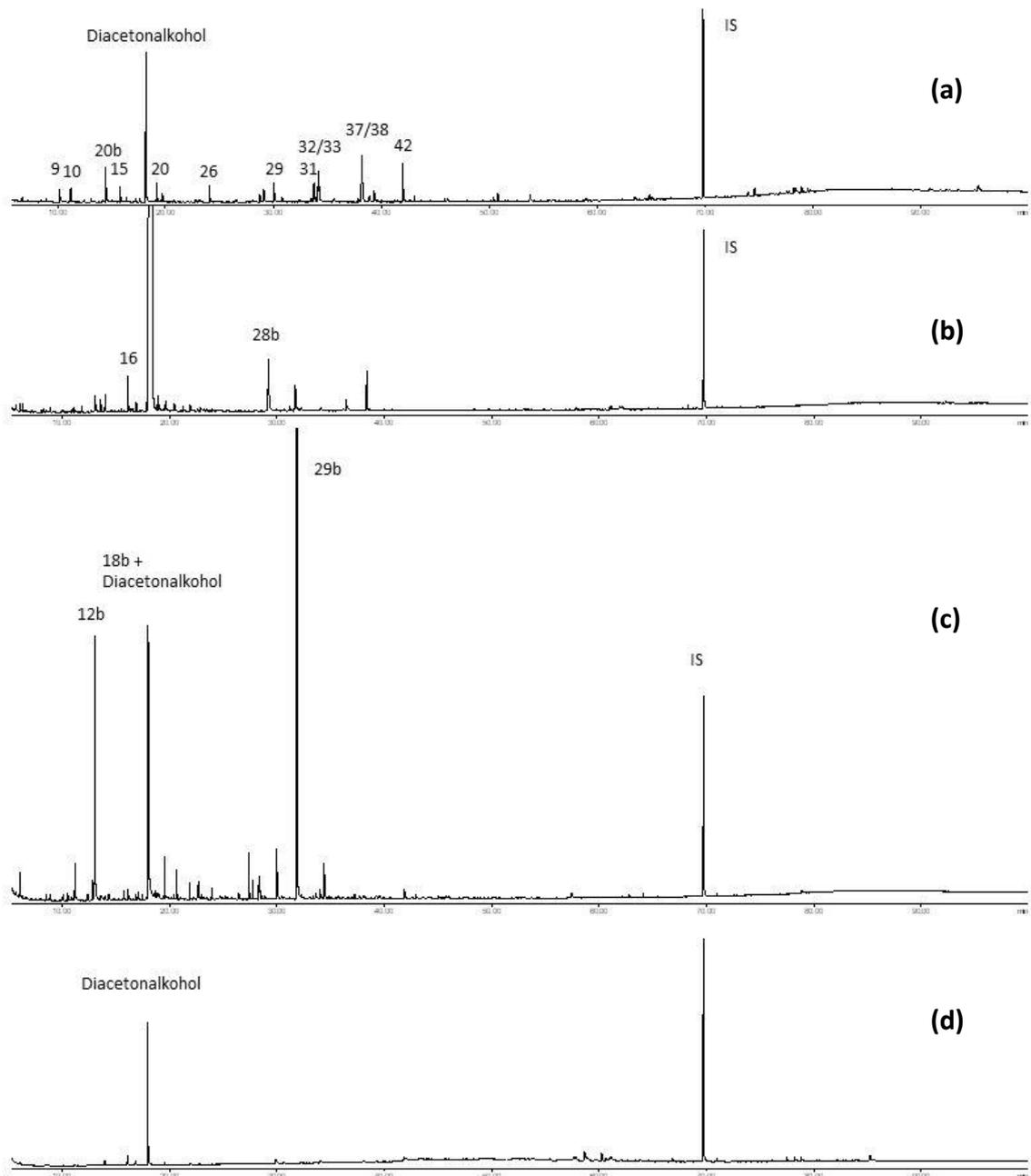


Abbildung 52: Chromatogramme der Teerfraktion aus unterschiedlichen Ligninen. **(a)** OL K010, **(b)** HWK, **(c)** LS und **(d)** HL; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400

Tabelle 17: Liste der mittels GC/MS identifizierten Hauptprodukte

Peak Nr.	Substanz	Peak Nr.	Substanz
1	1-Methylcyclopenten,	23	2-Methylcyclohexanon
2	Tetrahydrofuran	24	Pentansäure
3	2-Butanon	25	verm.: 3-Methylcyclohexanon
4	Benzol	26	C ₉ H ₁₀ : verm. 2-propenylbenzol
5	verm.: Ethylcyclopentan-	27	3-Ethylcyclohexanon
6	4,4-Dimethylcyclopenten	28	4-Ethylcyclohexanon
7	1-Ethylcyclopenten	28b	Cyclopentylcarbonsäure
8	2-Pentanon	29	Phenol
9	Toluol	29b	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinon
10	Ethylcyclohexan	30	<i>o</i> -Kresol
11	Propansäure	31	Naphthalen
12	2-Hexanon	32	<i>p</i> -Kresol
12b	4-Methyl-3-penten-2-on	33	<i>m</i> -Kresol
13	Cyclopentanol	34	2-Ethylphenol
14	Cyclopentanon	35	2,4-Dimethylphenol
15	Propylcyclohexan	36	2,3-Dimethylphenol
16	2-Methylcyclopentanon	37	3-Ethylphenol
17	3-Methylcyclopentanon	38	4-Ethylphenol
18	Buttersäure	39	2-Methylnaphthalen
18b	4-Amino-4-methyl-2-pentanon	40	3,4-Dimethylphenol
19	Cyclohexanol	41	Ethylmethylphenol
20	Propylbenzol	42	4-Propylphenol
20b	Ethylbenzol	43	verm.: 2,3-Dihydro-1H-inden-5-ol
21	Cyclohexanon	44	4-Ethylsyringol
22	2-Ethylcyclopentanon	45	4-Propylsyringol

5.3.5.4 SEC-Analyse

Die mittleren Molmassen der Fraktionen Leichtöl, Schweröl, Teer sowie des Ausgangslignins sind in **Abbildung 53** dargestellt. Die Leichtöle der Lignine hatten aufgrund der destillativen Fraktionierung erwartungsgemäß die niedrigsten \bar{M}_w -Werte. Das Leichtöl aus der Umsetzung des OL K010 hatte mit 710 g/mol das kleinste Molekulargewicht bei gleichzeitig höchstem Anteil unterhalb des Kalibrierbereichs. Das HWK wurde neben der Leichtölausbeute auch hinsichtlich der Molmasse der Leichtölfraction mit 1200 g/mol als wenig geeignet hinsichtlich der HT-Konversion bewertet. Die \bar{M}_w -Werte der Leichtölfraction der LS und HL sind mit 970 und 920 g/mol nahezu identisch.

Die destillative Abtrennung der Leichtölfraction und die sukzessive Extraktion zur Gewinnung der Schweröl- und der Teerfraction ließen vermuten, dass das \bar{M}_w von der Leichtölfraction bis hin zur Teerfraction zunehmen würde. Diese Annahme konnte für OL K010 und HL bestätigt werden. Insbesondere beim OL K010 (710 g/mol, 1600 g/mol, 4700 g/mol) war dieser Trend ausgeprägt. Das \bar{M}_w der OL-Teerfraction war mit 4700 g/mol geringfügig niedriger als das \bar{M}_w des OL K010. Die Teerfraction des HL war mit 2800 g/mol deutlich niedermolekularer.

Anders als beim OL K010 und HL waren die ermittelten \bar{M}_w der Schweröl- und Teerfraction beim HWK auf mit 2100 g/mol einem ähnlichen Niveau. Auch beim LS unterschieden sich die \bar{M}_w der Schweröl- und Teerfraction nicht. Das \bar{M}_w betrug 1300 g/mol. Die \bar{M}_w der eingesetzten Lignine betragen 6000 g/mol (HWK) und 39000 g/mol (LS). Aufgrund der hohen Koksausbeuten bei diesen Ligninen ist nicht davon auszugehen, dass die niedrigen \bar{M}_w der Teerfractionen auf eine erfolgreiche Depolymerisation, sondern eher auf eine nicht erfolgte Umsetzung oder Repolymerisation der Lignine zu Koks zurückzuführen ist. Diese Vermutung könnte auch auf das HL in geringerem Maße zutreffen, allerdings ist das \bar{M}_w des HL unbekannt.

Die Flächenanteile der GPC-Kurven der Leichtöle unterhalb des Kalibrationsbereiches waren zwischen 37–58 %. Je größer dieser Anteil war, desto geringer war der ermittelte \bar{M}_w im Kalibrationsbereich. Der Anteil an niedermolekularen Produkten in der Schwerölfraction war bei allen untersuchten Ligninen mit 16–20 % nahezu gleich. Der Flächenanteil der Teerfraction lag hingegen im Bereich 9–11 %, mit Ausnahme des LS Teerfraction mit 24 %.

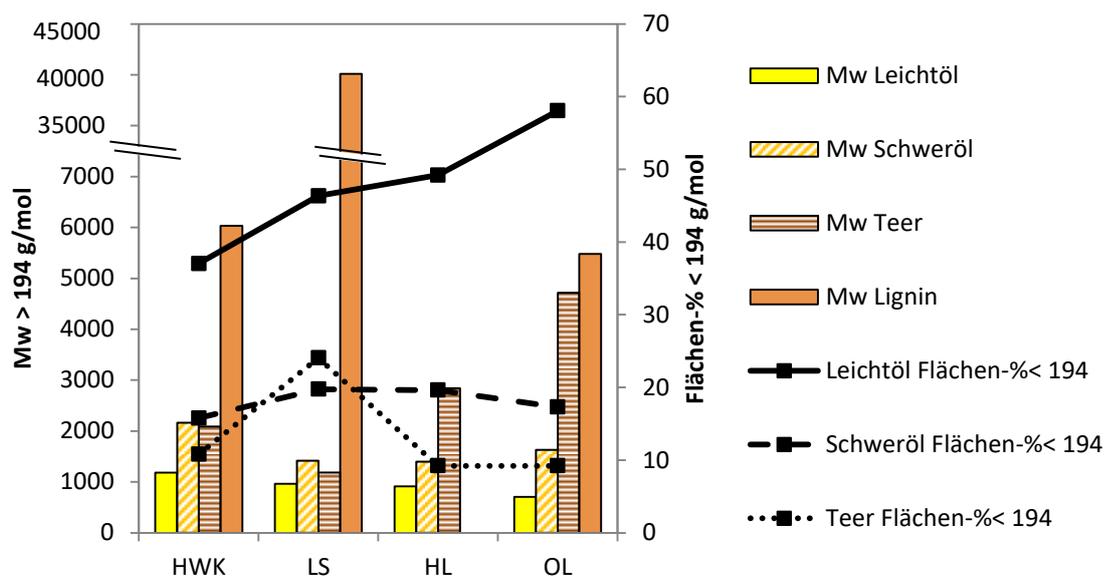


Abbildung 53: Mittlere Molekulargewichte (im Kalibrationsbereich von 194–21030 g/mol) der Fraktionen Leichtöl, Schweröl und Teer sowie des eingesetzten Lignins; Flächen-% der SEC-Kurve unterhalb von 194 g/mol für die Fraktionen Leichtöl, Schweröl und Teer; SEC-Messung des Hydrolyselignins war aufgrund der unvollständigen Lösung in DMSO nicht möglich; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400

5.3.5.5 Elementaranalyse und ¹³C-NMR der Schweröl- und Teerfraktionen Die mentarzusammensetzung der Lignine mit den daraus erzeugten Produktfraktionen ist in **Abbildung 54** als Van-Krevelen-Diagramm dargestellt. Die verwendeten Lignine unterschieden sich primär in ihrem atomaren O/C-Verhältnis und sekundär in ihrem H/C-Verhältnis. Interessanterweise weisen die erzeugten Leichtöle nur geringe Variation im O/C- und H/C-Verhältnis auf. Die Schwerölfractionen sind im gleichen O/C-Bereich wie die Leichtöle, jedoch mit geringerem H/C-Verhältnis. Dafür verantwortlich ist vermutlich das geringe Lösungsvermögen stark polarer Verbindungen in DCM. Polare Verbindungen, wie z.B. Carbonsäuren, würden im Fall des Leichtöls in der wässrigen Phase und im Fall des Schweröls in der Teerfraktion verbleiben.

Die Teerfraktion des OL und des HL weisen ein marginal höheres O/C-Verhältnis auf als die Schwerölfraction. Alle Fraktionen besitzen also einen geringeren Sauerstoffanteil als das Edukt. Daraus kann gefolgert werden, dass sich der Sauerstoffanteil überwiegend in Form polarer Komponenten in der Wasserphase angereichert hat, in Form von CO oder CO₂ abgespalten wurde oder durch HDO in Form von H₂O vorliegt.

Die Teere des HWK und des LS hingegen besaßen bezogen auf Kohlenstoff sowohl einen höheren Anteil an Sauerstoff, als auch einen höheren Anteil an Wasserstoff. Dies kann auf einen höheren Gehalt an Methoxygruppen hinweisen. Methoxygruppen erhöhen sowohl das O/C- als auch das H/C-Verhältnis. Zum Vergleich: Bei Ethylphenol ist das O/C-Verhältnis 0,125 und das H/C-Verhältnis 1,375 wohingegen bei Ethylguajakol bereits ein O/C-Verhältnis von 0,22 und ein H/C-Verhältnis von 1,44 vorliegen. Denkbar wären allerdings auch ein erhöhtes Vorkommen aliphatischer Reste sowie ein erhöhter Anteil an Hydroxylgruppen. Dabei ist es unerheblich, ob sich deren Position am aromatischen Ring oder in der aliphatischen Seitenkette befindet.

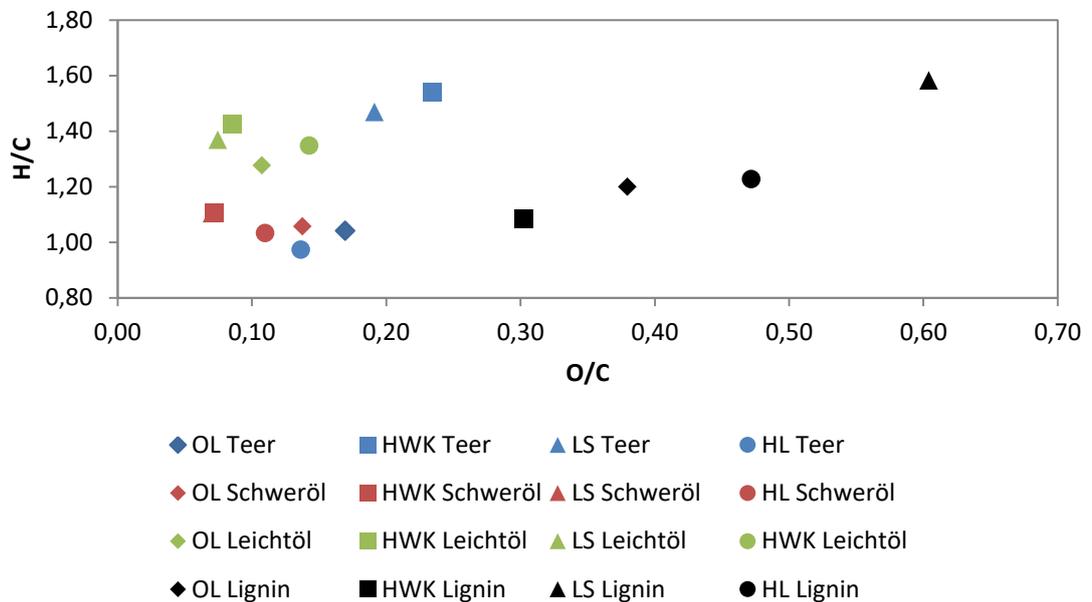


Abbildung 54: Van-Krevelen-Diagramm der technischen Lignine und der daraus resultierenden Fraktionen; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 2400

Aus ^{13}C -NMR Untersuchungen der entsprechenden Schweröle und Teere können in Anlehnung an Carrier et al. [186] die relativen Kohlenstoffanteile in folgenden Strukturen bestimmt werden (**Abbildung 55**):

- (1) Aromaten (163–110 ppm)
- (2) Alkylgruppen (54–1 ppm)
- (3) $\text{R-C}_{(\alpha,\beta,\gamma)}\text{-O-R}/\Phi\text{-O-CH}_3$ (84–54 ppm)
- (4) Ketone und Aldehyde (215–180 ppm)
- (5) Ester und Carboxylgruppen (180–163 ppm)
- (6) Kohlenhydrate (110–84 ppm)

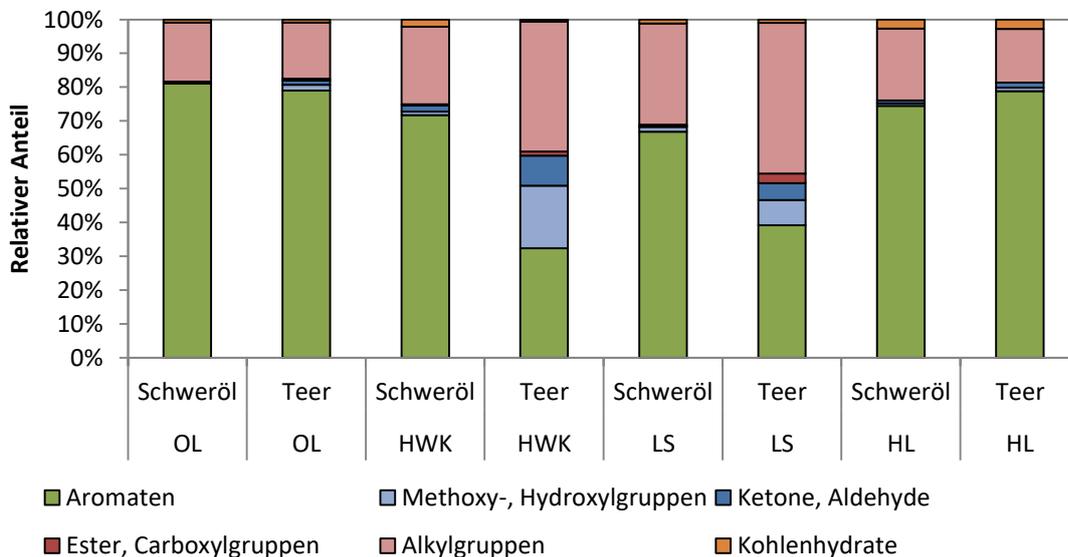


Abbildung 55: Verteilung funktioneller Gruppen der Schweröl- und Teerfraktionen ermittelt aus ^{13}C -NMR; Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H_2 ; Raney 2400

Mit dieser Methode konnte festgestellt werden, dass die OL K010 Schwerölfraction einen hohen Anteil an Aromaten (81,0 %) und einen nennenswerten Anteil an Alkylgruppen (17,4 %) aufwies. Methoxygruppen und aliphatische Hydroxylgruppen sowie Ketonen und Aldehyden wurden nur in Spuren festgestellt (<1 %). Ester und Carboxylgruppen wurden gar nicht gefunden. Die OL K010 Teerfraktion unterschied sich von der Schwerölfraction dahingehend, dass der Anteil an Methoxy- und aliphatischer Hydroxylgruppen mit 2 % etwas höher war. Auch der Anteil an Ketonen und Aldehyden betrug 1,5 % und war somit höher. Ester und Carboxylgruppen wurden

in Spuren gefunden. Daraus kann gefolgert werden, dass bei der Umsetzung des OL K010 eine nahezu vollständige Demethoxylierung sowie eine Entfernung der aliphatischen Hydroxylgruppen erreicht wurde. Das Kohlenstoffverhältnis zwischen Aromaten und Alkylgruppen ist gegenüber den Ligningrundbausteinen (6:3) erhöht. Die Anreicherung der wenigen Methoxyl- und Hydroxylgruppen in der Teerfraktion ist über die bessere Lösbarkeit in Aceton gegenüber DCM zu erklären.

Die Schwerölfractionen aus den Umsetzungen der verschiedenen technischen Lignine unterschieden sich bezüglich der funktionellen Gruppen nur geringfügig voneinander. Auch das Verhältnis zwischen Aromaten und Alkylgruppe war bei allen Schwerölen erhöht. Eine Ausnahme stellte das LS Schweröl dar. Hierbei konnte ein ähnliches Verhältnis wie in den Ligningrundbausteinen ermittelt werden. Bei den Schwerölfractionen aus der Umsetzung von HWK und HL wurden noch 2,2 bzw. 2,7 % Kohlenhydrate gefunden.

Die Teerfraktionen aus den Konversionen des HWK und des LS zeigten deutliche Strukturunterschiede im Vergleich zu denen aus OL und HL. Beim HWK-Teer wurde im Vergleich zu den OL- und HL-Teeren sowohl ein größerer Anteil an Alkylgruppen (42,9 %) als auch einen bedeutend größeren Anteil an Methoxyl- bzw. aliphatischen Hydroxylgruppen (20,6 %) bei einem kleineren Aromatenanteil (36,1 %) gefunden. Dies deutet auf vermehrte Anteile an Methoxylgruppen hin und bekräftigt die Vermutung aus der Elementaranalyse, dass weniger Methoxylgruppen entfernt wurden. Daraus resultieren die höheren H/C- und O/C-Verhältnisse. Ebenfalls traten in der Teerfraktion der HWK Umsetzung vermehrt Keto-Gruppen oder Aldehyde auf. Ähnliche Tendenzen, aber in geringerem Umfang, wurden für den LS-Teer gefunden. Die Teerfraktionen des HWK und des LS zeichneten sich auch durch einen Alkylgruppenanteil aus, der größer war als der Aromatenanteil. Die Teerfraktion aus der Konversion des LS wies als einzige einen größeren Anteil an Ester bzw. Carboxylgruppen (2,8 %) auf.

5.3.6 Vergleichende hydrothermale Konversion von Ligninen aus Laborkochungen und aus der Leuna-Pilotanlage

Wie bereits in **Kapitel 5.3.5.2** aufgezeigt, ist für die Depolymerisation unter hydrothermalen Bedingungen der Gewinnungsprozess des eingesetzten Lignins und die damit verbundenen Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von evidenter Bedeutung. Aber selbst unter Einsatz gleicher Aufschlusschemikalien und unter ähnlichen Koch- und Fällungsbedingungen gewonnene Lignine zeigen ein leicht unterschiedliches Verhalten bei der hydrothermalen Konversion. Die Aufschlussbedingungen sind **Tabelle 18** zu entnehmen. Verglichen wurden die Umsetzung der OL 150, 170 und K010 bei 360 °C, 75 bar H₂ und 180 min Versuchsdauer unter Verwendung des Katalysators Raney 3202 Ni. So konnten Leichtöl- und Teerausbeuten in ähnlicher Höhe und innerhalb des Konfidenzintervalls (vergl. **Kapitel 5.3.1** auf **S.92**) erzielt werden (siehe **Abbildung 56**). Die gefundene Menge an Schweröl war aber zwischen den drei Ligninen signifikant unterschiedlich. Diesbezüglich konnte folgende Reihenfolge ermittelt werden: K010 (14 Gew.%) > 170 (10 Gew.%) > 150 (9 Gew.%).

Tabelle 18: Aufschlussbedingungen der eingesetzten Organosolvignine

Lignin	Zeit [min]	EtOH/H ₂ O	Flotte	Temperatur [°C]	H ₂ SO ₄ [% atro Holz]
OL 150	90	1:1	1:4	170	0,7
OL 170	90	1:1	1:4	170	0,7
OL K010	90	1:1	1:3,2	170	0,5

Die Koksausbeute war bei den Ligninen aus den Laborkochungen auf dem gleichen Niveau, aber bei der Verwendung des Lignins aus der Pilotanlage konnte die Koksbildung von 13, bzw. 11 Gew.% auf 2 Gew.% vermindert werden.

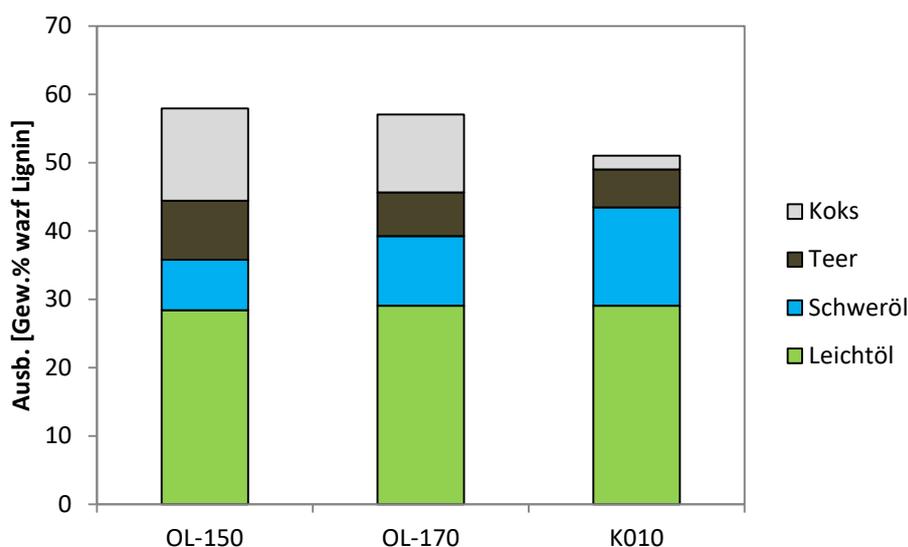


Abbildung 56: Ausbeute an Leicht- und Schweröl, Teer und Koks beim Einsatz von Organosolvligninen aus Laborkochungen (150 und 170) sowie aus der Pilotanlage in Leuna (K010). Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar H₂; Raney 3202 Ni

Die bessere Depolymerisation des OL K010 und die geringere Neigung zur Koksbildung könnten durch leichte, strukturelle Unterschiede erklärt werden. So zeigen ³¹P-NMR Ergebnisse geringfügig kleinere Menge an kondensierten phenolischen OH-Gruppen im OL K010. Diese Werte sind allerdings mit Vorsicht zu bewerten, weil der Bereich der chemischen Verschiebung der kondensierten phenolischen Strukturen relativ breit ist und durch die Signale der Syringyl-OH-Gruppen überlagert wird. Daher ist eine präzise Zuordnung der Flächen nicht möglich. Werden die Signale für die kondensierten phenolischen Hydroxylgruppen und syringylischen Hydroxylgruppen zusammengefasst (5-Substituierte-OH, siehe **Tabelle 14**), so kann eine Tendenz ausgemacht werden: OL K010 (1,36 mmol/g) < OL 170 (1,40 mmol/g) < OL 150 (1,49 mmol/g). Da ein größerer Anteil an Syringylbausteinen, bedingt durch die besetzte C5-Position, eine weniger intensiv verknüpfte Struktur ausbilden kann, wäre allerdings die Depolymerisation begünstigt. Die Neigung zur Koksbildung wäre hingegen eher aus bereits kondensierten Strukturen abzuleiten. Ein weiteres Indiz kann der geringere Einsatz an Schwefelsäure während des Holzaufschlusses sein. Das OL K010 sowie das OL 170 hatten ein \bar{M}_w von 5000 g/mol. Das OL 150 hatte mit 4000 g/mol ein geringeres \bar{M}_w . Es könnte vermutet

werden, dass ein höheres \bar{M}_w auf einen geringeren Strukturabbau hindeutet, d.h. mehr Aryletherbindungen vorhanden sind.

5.3.7 Effekt der Ligninkonzentration

Durch die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium werden Wärmetransferlimitierungen verringert und Hydrolysen durch ein erhöhtes Ionenprodukt des Wassers unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unterstützt. Dabei kann die Konzentration des Lignins in Wasser einen Einfluss auf den Konversionsgrad haben. Einerseits steigt mit einer höheren Ligninkonzentration die Wahrscheinlichkeit von Repolymerisationsreaktionen, andererseits aber auch die Wahrscheinlichkeit der Interaktion mit dem Raney Nickel-Katalysator. Weiter kann vermutet werden, dass eine niedrige Ligninkonzentration verstärkt zu Ausbeuteverluste durch Lösen von Abbauprodukten in der wässrigen Phase führt. Ziel war es daher, den Wassereinsatz zu minimieren, d.h. eine möglichst hohe Ligninkonzentration (LK) zu gewährleisten.

Ausgehend von dem Standardversuch (LK = 33 %) wurde der Versuchsplan dahingehend ausgelegt, die Wassermenge jeweils zu halbieren bei gleichzeitig konstantem Katalysator/Lignin-Mengenverhältnis. Im Nachhinein wurde noch ein Versuch mit LK = 10 % durchgeführt, um den Verlust an Produkten in der wässrigen Phase herauszuarbeiten. Dazu wurden – abweichend von den Standard-Experimenten – lediglich 7,5 g Lignin eingesetzt, um das zulässige Füllvolumen des Autoklaven nicht zu überschreiten.

In der nachfolgenden Versuchsreihe wurde die Ligninkonzentration variiert und das Volumen sowie die Zusammensetzung der Produktgase mittels Trommelgaszähluhr, Gasbeuteln und einem GC ermittelt. Der Kohlenstoffgehalt des Wassers wurde mittels TOC bestimmt. So konnte eine vollständige Kohlenstoffbilanz aufgestellt werden.

5.3.7.1 Massenbilanz

Durch eine signifikante Verringerung der Wassermenge wurden verstärkt Polymerisationsreaktionen erwartet, die sich in der Ausbeute an Teer und Koks widerspiegeln sollten. In **Abbildung 57** sind zusammenfassend die Ausbeuten in Abhängigkeit der

Ligninkonzentration dargestellt. Erstaunlicher Weise konnte keine verstärkte Teer- und Koksbildung selbst bei einer LK von 66 % beobachtet werden. Die Ausbeuten der Leichtöl-, Schweröl-, Teer- und Koksfraktion lagen im LK-Bereich von 33–66 % alle auf dem gleichen Niveau, bzw. im Bereich des experimentellen Fehlers. Wurde allerdings auf die Zugabe von Wasser verzichtet, d.h. nur die Wassermenge, die am Katalysator haftete sowie die Ligninrestfeuchte (LK von 91 %) berücksichtigt, so konnte eine deutliche Erhöhung der Koks- und Teerausbeute bei Verringerung der Öl- und Gasausbeuten beobachtet werden. Die Gegenwart von Wasser, d.h. die Umsetzung unter subkritischen Bedingungen, hat also einen positiven Effekt auf die Verflüssigung von Organosolvlignin. Allerdings kommt dem Einsatz eines funktionierenden Katalysatorsystems eine noch bedeutendere Rolle für die Verflüssigung zu (Vergl. **Kapitel 5.3.4**). Interessanterweise konnte bei einer LK von 10 % ebenfalls eine erhöhte Koks- und Teerausbeute festgestellt werden. Da gleichzeitig die Gasausbeute reduziert wurde, kann ein geringerer Kontakt mit dem Katalysator vermutet werden. Nickel-Katalysatoren sind für Vergasungsreaktionen bekannt, weshalb sie häufig in Vergasungsprozessen eingesetzt werden [114]. Die Umsetzung bei einer LK von 10 % war allerdings bezüglich der Ölausbeuten den Untersuchungen ohne Katalysator überlegen.

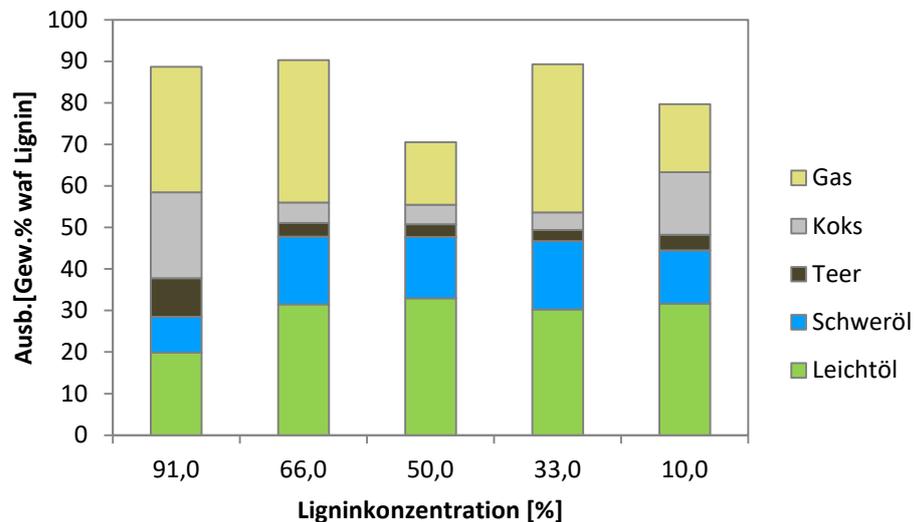


Abbildung 57: Ausbeute an Leicht- und Schweröl, Teer, Koks und Gas in Abhängigkeit von der Ligninkonzentration. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400

5.3.7.2 GC-Analyse

Nachdem deutlich geworden war, dass das Verhältnis von Wasser zu Lignin einen Einfluss auf die Ausbeuten hat, sollten auch die Ausbeuten der Substanzgruppen der Phenole und der Catechole untersucht werden. Unter hydrothermalen Bedingungen sind die zu erwartenden Hauptproduktkategorien Catechole, Guajakole und Syringole. Phenolderivate und BTEX-Komponenten werden nur in geringerem Umfang erwartet. Dies liegt im Wesentlichen an Hydrolysen der Etherbindungen des Lignins, die im subkritischen Wasser bevorzugt ablaufen. Hydrogenolysen der Methoxylgruppen zu Methan und Phenol finden ohne Katalysator nicht statt, ebenso wenig die Dehydroxylierung von Catecholen zu Phenolen.

Die in **Abbildung 58** dargestellten Ausbeuten ergeben sich aus der Summe aller Phenole und Catechole in den Fraktionen Leicht- und Schweröl sowie in der Teerfraktion. Hieraus wird ersichtlich, dass ohne Zugabe von Wasser keine Bildung der Catechole stattfindet. Die Bildung von Phenolen findet ausschließlich durch thermische Spaltung und Hydrogenolyse am Katalysator statt. Unter den gegebenen Prozessbedingungen konnten bereits 9,4 Gew.% Phenole gebildet werden. In Gegenwart von ausreichend Wasser konnten Catechole in Spuren festgestellt werden (0,1–0,2 Gew.%). Die durch Hydrolyse gebildeten Catechole werden vermutlich weiter zu Phenolen umgesetzt. Die höchste Ausbeute an Phenolen wurde bei einer LK von 33 % gefunden (12,8 Gew.%). Wohingegen bei einer LK von 66 % bzw. 50 % entsprechend 11,80 und 11,3 Gew.% Phenole quantifiziert wurden. Findet die Umsetzung des Lignins in einem Überschuss an Wasser statt (LK von 10 %), so werden vermehrt Catechole (3,0 Gew.%) in den Fraktionen gefunden und die Ausbeute an Phenolen (2,2 Gew.%) nimmt signifikant ab. Dies kann auf eine geringere Wechselwirkung zwischen Lignin und Katalysator zurückgeführt werden wodurch weniger Crack-Reaktionen am Lignin stattfinden, was zu einer insgesamt geringeren Ausbeute an Monomeren führt. Diese setzten sich wiederum überwiegend aus Catecholen zusammen, da die Wahrscheinlichkeit, am Katalysator hydriert zu werden, geringer ist.

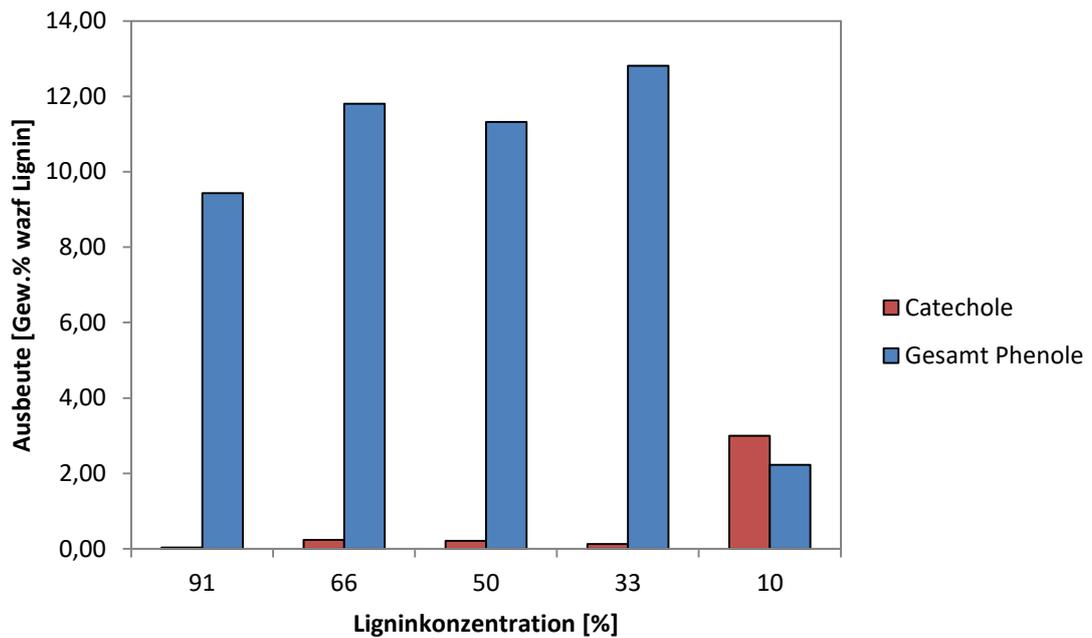


Abbildung 58: Ausbeuten von Phenolderivaten und Catecholen in Abhängigkeit der Ligninkonzentration. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400

Die sonstigen Nebenproduktgruppen, die mittels GC detektiert und quantifiziert werden konnten sind in **Abbildung 59** dargestellt. Hierbei sind mengenmäßig die Benzole, Kohlenwasserstoffe und nicht aromatische Ketone am bedeutendsten.

Benzole können aus Lignin lediglich durch Deoxygenierung der phenolischen Grundkörper entstehen und können folglich als Indiz für die deoxygenierende Wirkung des Prozesses herangezogen werden. Bei einer LK von 91 % wurden 1,2 Gew.% Benzole gefunden. Wurde die LK herabgesetzt, so nahm die Benzolausbeute im LK-Bereich von 66–33 % zunächst von 1,1 auf 2,6 Gew.% zu und nahm bei einer LK von 10 % auf 1,3 Gew.% ab. Zur Gruppe der Kohlenwasserstoffe gehören im Wesentlichen cyclische Alkane und Alkene. Bei diesen Verbindungen hat ebenfalls eine Hydrierung des aromatischen Kerns stattgefunden. Dies konnte insbesondere bei einer LK von 33 % (1,1 Gew.%) und von 10 % (2,4 Gew.%) beobachtet werden. Beides sind unerwünschte Nebenreaktionen, sofern eine maximale Phenolausbeute angestrebt wird. Wird hingegen die Konversion zu einem Diesel Kraftstoff angestrebt, sollte eine vollständige Deoxygenierung stattfinden. Die HDO von Phenol zu Cyclohexan kann hierbei über zwei Reaktionswege (**Abbildung 60**) ablaufen [187]. Die Deoxygenierung des Phenols kann

einerseits durch Wasserabspaltung unter Bildung von Benzol und anschließender Ringhydrierung erfolgen oder andererseits durch Ringhydrierung und Bildung von Cyclohexanon, weitere Hydrierung zu Cyclohexanol mit anschließender Wasserabspaltung und Bildung von Cyclohexen, das wiederum zu Cyclohexan hydriert werden kann, stattfinden. Daraus kann gefolgert werden, dass auch die Gruppe der nicht-aromatischen, aber cyclischen Ketone Zwischenprodukte bei der Konversion von Phenolen zu Kohlenwasserstoffen (KW) darstellen. Interessanterweise scheinen gerade die eben genannten Reaktionen vermehrt bei niedrigerer Ligninkonzentration im Wasser aufzutreten, da hier die Ausbeute an KW mit 2,4 Gew.% bezogen auf das eingesetzte Lignin am größten ist. Allerdings sinkt die Ausbeute an Benzolen von 2,6 Gew.% bei einer LK von 33 % auf 1,3 Gew.% bei einer LK von 10 %. Daher kann vermutet werden, dass die relative hohe Ausbeute an KW eine "Verschleppung" aus vorangegangenen Versuchen darstellt. Durch den geringen Lignineinsatz von 7,5 g bei dem Versuch mit 10 % LK im Vergleich zu 25 g bei einer LK von 33 % führt eine Produktverschleppung zu entsprechend höheren Ausbeuten.

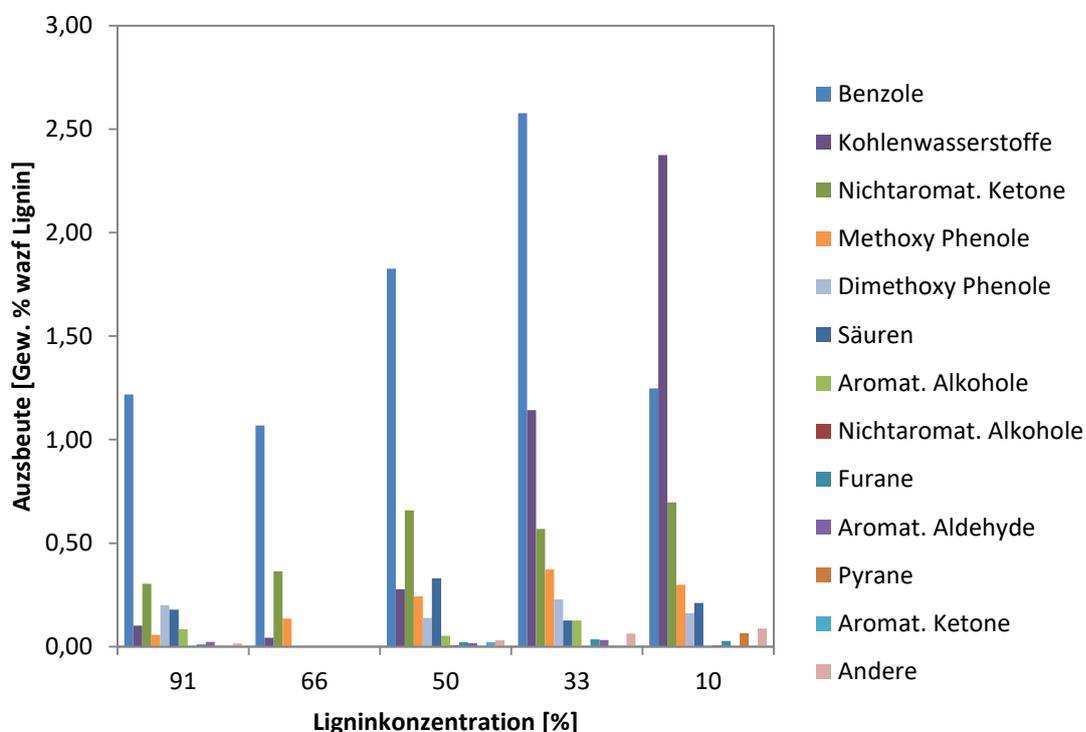


Abbildung 59: Ausbeuten an Monomeren, die nicht der Gruppe der Phenole oder Catechole zuzuordnen sind in Abhängigkeit der Ligninkonzentration (LK). Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400

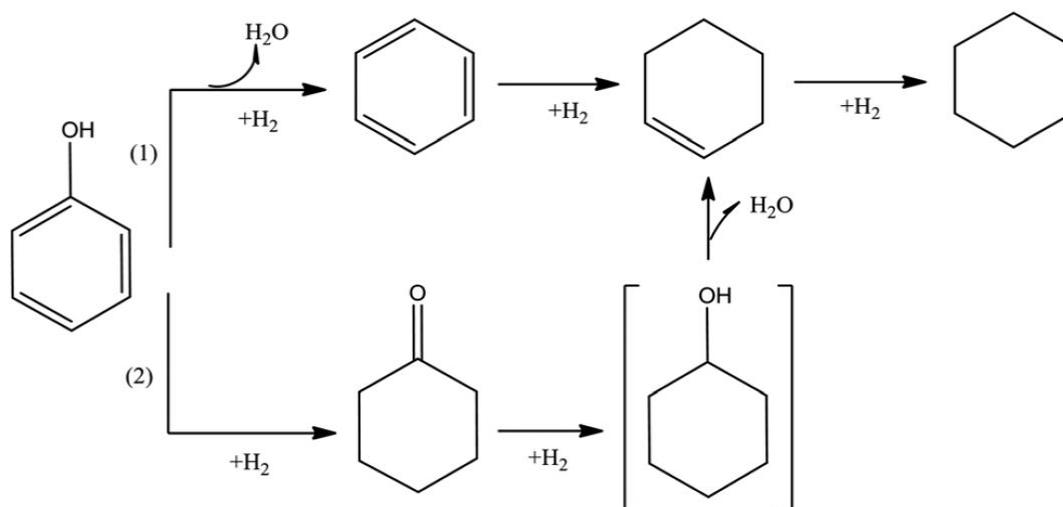


Abbildung 60: Reaktionswege bei der HDO von Phenol (aus [187]; Copyright © 2014 Royal Society of Chemistry)

Die Zusammensetzung der Gasphase, bzw. die Ausbeute an Permanentgasen variiert ebenfalls bei unterschiedlichen Ligninkonzentrationen. Hauptprodukte in der Gasphase sind Methan und CO₂ (**Tabelle 19**).

Tabelle 19: Gasausbeuten in Abhängigkeit von der Stoffdichte. Angaben sind in % des Kohlenstoffanteils des verwendeten Lignins. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400

LK (%)	91	66	50	33	10
CO ₂	11,75	9,39	9,27	8,06	2,06
CO	0,06	0,04	0,11	0,04	0,14
Ethan	0,65	0,57	0,54	0,60	0,34
Iso-Butan	0,04	0,04	0,00	0,05	0,06
Iso-Buten	0,01	0,00	0,09	0,01	0,02
Methan	14,69	14,50	17,05	19,62	13,80
n-/cis-Buten	0,13	0,11	0,00	0,16	0,24
n-Hexan	0,03	0,03	0,05	0,02	0,10
n-Pentan	0,00	0,04	0,02	0,09	0,09
Propan	0,32	0,26	0,00	0,33	1,23
Propen	0,00	0,01	0,29	0,04	0,03
trans-Buten	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01

CO₂ resultiert aus der Deoxygenierung durch Abspaltung von Carbonylgruppen oder aus CO durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion, die nahe dem kritischen Punkt leicht ablaufen kann. Methan hingegen kann durch Hydrogenolyse der Methoxylgruppen entstehen,

aber auch durch konkurrierende Hydrierung von CO_2 und CO mit 2H_2 . Beim Standard Experiment mit 33 % LK konnten in der Gasphase eine Konzentration von 54,25 vol.% CH_4 und 22,28 vol.% CO_2 festgestellt werden. In der Bilanz fehlende Volumenanteile werden vermutlich H_2 sein, das mit dem verwendeten GC-System nicht detektierbar war. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Versuche werden im Folgenden C-Ausbeuten bezogen auf den eingesetzten Kohlenstoff im Lignin dargestellt und diskutiert. Nebenprodukte sind CO , Ethan, Butan/Buten, Propan, Pentan und Hexan. Die höchste Ausbeute an CO_2 (11,75 C-Gew.%) konnte bei einer LK von 91 % gefunden werden. Je niedriger die LK, desto weniger CO_2 konnte in der Gasphase quantifiziert werden. Bei einer LK von 66 % wurden noch 9,36 C-Gew.% und bei 50 %, 66 % und 10 % entsprechend 9,27; 8,06; und 2,06 C-Gew.% ermittelt. Dabei kann vermutet werden, dass sich mehr CO_2 bei einem höheren Angebot an Wasser lösen konnte. Dies gilt auch für andere organische Abbauprodukte. In der Tat konnte mehr Kohlenstoff in der wässrigen Phase detektiert werden, wenn ein höheres Wasserangebot vorhanden war (siehe **Kapitel 5.3.7.4**). Allerdings wurde in keiner wässrigen Probe anorganischer Kohlenstoff (TIC) gemessen, der auf Carbonate schließen lässt. Vermutlich könnte diese in der Zeit zwischen dem Experiment und der TOC-Analyse als CO_2 ausgegast sein, allerdings müsste dann zumindest noch eine gewisse Restkonzentration an Carbonaten festzustellen sein. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass bereits nach Beendigung des Versuches in der Phase der Druckentspannung im Abscheider das CO_2 vollständig durch Verringerung des Druckes bei hoher Temperatur und durch andere entstandene organischen Säuren ausgetrieben wurde. Insbesondere bei einer LK von 10 % wurde ein pH-Wert von 3,6 der wässrigen Phase gemessen. Der pH-Wert einer gesättigten Kohlen-säure Lösung liegt zwischen 6 und 7.

Die Methanausbeute liegt für die LK von 91 % und 66 % im Bereich von 14,5 C-Gew.% und steigt bei einer LK von 50 % und 33 % auf 17,05, bzw. 19,62 C-Gew.% an. Bei einer LK von 10 % sinkt die Methanausbeute hingegen wieder auf 13,80 C-Gew.%.

5.3.7.3 SEC-Analyse

Das mittlere Molekulargewicht \bar{M}_w der Leicht- und Schweröle sowie der Teere (**Abbildung 61**) ist ebenfalls abhängig von der Ligninkonzentration. Ähnlich der Aus-

beuten der jeweiligen Fraktionen konnte kaum eine Veränderung der \bar{M}_w im Bereich von LK von 66 % bis 33 % festgestellt werden. Die \bar{M}_w der Leichtöle waren in diesem Bereich zwischen 700 und 800 g/mol, wobei der überwiegende Anteil der Leichtölfraktion unterhalb des Kalibrierbereiches lag (62–69 %) und somit einen hohen Anteil an Mono- und Dimeren besaß. Wurde das Wasser/Lignin-Verhältnis weiter reduziert, so konnte ein Anstieg des \bar{M}_w auf 1000 g/mol beobachtet werden. Daraus kann abgeleitet werden, dass ein Strukturabbau unter diesen Bedingungen im Vergleich zu niedrigeren Konzentrationen weniger effektiv ist, bzw. Kondensationsreaktionen überwiegen. Dies wird insbesondere deutlich beim Betrachten der Teerfraktion. Diese scheint zunächst mit \bar{M}_w 2500 g/mol gegenüber den Teeren aus dem LK Bereich zwischen 66 % und 33 % (3700–4200 g/mol) signifikant reduziert. Wird jedoch die Ausbeute an gebildetem Koks (vergl. **Kapitel 5.3.7.1**) mit in die Betrachtung einbezogen, so wird deutlich, dass der hochmolekulare Anteil der Teerfraktion zur Koksbildung beigetragen haben muss. Diese Tatsache ist vermutlich auf eine schlechte Durchmischung mit dem Katalysator sowie durch die, aufgrund der höheren Ligninkonzentration, erhöhte Wahrscheinlichkeit von Kondensationsreaktionen der Spaltprodukte zurückzuführen. Denn bedingt durch die schlechte Durchmischung entstehen Transportlimitierungen, so dass nur ein geringer Anteil des Lignins mit dem Katalysator intensiv reagieren konnte. Der geringe Wasseranteil bei der Reaktion ergab sich nur durch das bereits am Lignin adsorbierte Wasser sowie durch die unvermeidbare Wassermenge, die zusammen mit dem Katalysator in den Autoklaven überführt wurde. Somit können für eine LK von 91 % keine hydrothermalen Bedingungen unterstellt werden. Es ist daher anzunehmen, dass Hydrolysereaktionen nur noch in einem geringen Maße ablaufen und pyrolytische Zersetzungsreaktionen überwiegen.

Wurde die neunfache Wassermenge eingesetzt, wurde ebenfalls ein höheres \bar{M}_w (1100 g/mol) erzielt, wobei der niedermolekulare Anteil außerhalb der Kalibrierung lediglich noch 49 % betrug. Der geringere Kontakt mit dem Katalysator, bedingt durch die niedrige Ligninkonzentration, führt offensichtlich ebenso zu einer geringeren Depolymerisation der Ligninstruktur. Interessanterweise ist auch hier bei erhöhter Koksausbeute das \bar{M}_w der Teerfraktion im Vergleich niedriger. Eine mögliche Erklärung wären Reaktionen, die insbesondere in der Aufheizphase zu hydrothermalen Karbonisierun-

gen (HTC) führen. Die daraus resultierenden stabilen C-C-Bindungen können im Anschluss unter Bedingungen der hydrothermalen Verflüssigung nicht wieder gespalten werden. Dies gilt insbesondere bei einem ungenügenden Kontakt mit dem Katalysator (vergl. **Kapitel 5.3.4.**; Konversion ohne Katalysator).

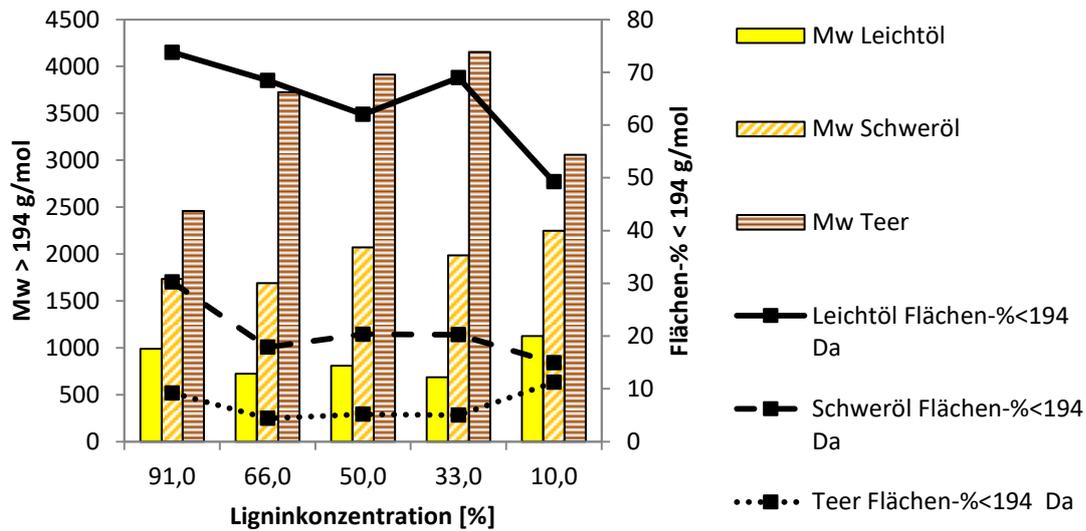


Abbildung 61: Mittlere Molekulargewichte (im Kalibrationsbereich von 194–21030 g/mol) und Flächen-% der SEC-Kurve unterhalb von 194 g/mol in Abhängigkeit der Ligninkonzentration. Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400

5.3.7.4 Kohlenstoffbilanz

Für die Bewertung eines thermischen Abbauprozesses ist die Aufstellung einer vollständigen Kohlenstoffbilanz wichtig. Hierbei ist auf eine quantitative, d.h. verlustfreie Aufarbeitung der Fraktionen zu achten.

Für die Kohlenstoffbilanz wurden von allen flüssigen und festen Fraktionen Elementaranalysen durchgeführt. Zur Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes in der Gasphase wurden das Gesamtgasvolumen und die Zusammensetzung ermittelt und auf den Kohlenstoffgehalt umgerechnet. Weiter wurde der Gesamtkohlenstoffgehalt der wässrigen Phase mittels TOC-Analyse ermittelt.

Tabelle 20: Kohlenstoffbilanz bei unterschiedlichen Ligninkonzentrationen (LK). Angaben sind in % des Kohlenstoffanteils des verwendeten Lignins (C-%). Reaktionsbedingungen: 360 °C; 3 h; 75 bar; Raney 2400

LK (%)		91	66	50	33	10
Leichtöl	[C-%]	25,1	39,6	41,8	38,8	40,8
Schweröl	[C-%]	10,6	21,3	19,4	21,7	16,6
Teer	[C-%]	12,0	4,2	3,4	3,3	4,1
Koks	[C-%]	26,2	8,7	9,3	6,3	10,7
Gas	[C-%]	28,0	25,3	19,1	29,5	19,2
Wasser	[C-%]	0,0	0,4	0,5	1,3	4,0
Summe	[C-%]	101,9	99,5	93,5	100,8	95,5

In **Tabelle 20** ist die Kohlenstoffverteilung für unterschiedliche LK aufgezeigt. Der Hauptanteil des Kohlenstoffs konnte mit ca. 40 Gew.% immer der Zielfraktion Leichtöl zugeschrieben werden. Die Ausnahme bildet der Versuch ohne zusätzliche Wasserzugabe. Hier konnten lediglich 25 Gew.% des Kohlenstoffs im Leichtöl gefunden werden. Durch eine verstärkte Koksbildung nimmt der Anteil des Kohlenstoffs in der Koksfraktion signifikant zu. Während bei allen anderen Ligninkonzentrationen in der Koksfraktion ein Anteil von 6,3–10,7 % des gesamt Kohlenstoffes gefunden wurde, lag der Anteil bei einer LK von 91 % bei 26,2 %.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Depolymerisation von Lignin zur Erzeugung eines Leichtöls mit hoher Selektivität für einfache und reaktive Phenole. Die hydrothermale Konversion von Organosolvigninen in Gegenwart von Raney Nickel-Katalysatoren und Wasserstoff ist ein vielversprechender Ansatz zur Erzeugung eines qualitativ hochwertigen Leichtöls. Dieses Leichtöl besteht aus einer reaktiven Mischung aus Phenol und einfach alkylierten Phenolen mit einer hohen Konzentration von bis zu 25 %. Die Möglichkeit einer simplen Abtrennung des erzeugten Leichtöls und die geringe Produktverteilung von hauptsächlich demethoxylierten Produkten sind als Vorteil gegenüber anderen Verfahren zu nennen. Insbesondere für die Umsetzung von Biomassen eignen sich hydrothermale Verfahren, weil auf eine energieintensive Trocknung des Rohstoffes verzichtet werden kann.

Die hydrothermale Umsetzung von Organosolvigninen ohne die Verwendung eines heterogenen Katalysators führte zu einer hohen Koksausbeute. Verschiedene Raney Nickel-Katalysatoren wurden in dieser Arbeit eingesetzt und bezüglich der erhaltenen Ausbeuten und Produkte verglichen. Dabei konnte herausgearbeitet werden, dass die Zusammensetzung des Raney Nickel-Katalysators einen entscheidenden Einfluss auf die Depolymerisation und die Produktzusammensetzung hat. In diesem Zusammenhang sind das Ni/Al-Verhältnis und unterstützende Metalle wie Chrom oder Molybdän zu nennen. Durch die Wahl der Prozessbedingungen und des Katalysatorsystems kann die Selektivität für Phenole oder Catechole beeinflusst werden. Abhängig von der Katalysatorwahl und den Prozessparametern konnten Phenolausbeuten zwischen 1,3–12 Gew.% bezogen auf das Lignin gewonnen werden. Dies entspricht ca. 2,6–24 % der theoretisch möglichen Ausbeute an Phenolen aus Lignin. Durch die gewählten hydrothermalen Prozessbedingungen und die Verwendung eines Raney Nickel Katalysators entsteht durch einen Redox-Zyklus sowie durch die Wassergas-Shift Reaktion *in situ* Wasserstoff. Dieser steht ausreichend und ohne Transportlimitierung für nachfolgende Reaktionen zur Verfügung. Dennoch konnte gezeigt werden, dass insbesondere am Anfang der Umsetzung zusätzlicher Wasserstoff der Phenolausbeute dienlich ist, da in der Aufheizphase noch nicht ausreichend Wasserstoff gebildet wird.

Vergleichende Untersuchungen zwischen verschiedenen technischen Ligninen zeigten, dass insbesondere Hydrolyselignine und Lignine aus Organosolvaufschlüssen ein großes Potential für die Phenolproduktion in dem hier untersuchten Verfahren aufweisen. Mit diesen Ligninen wurden die höchsten Verflüssigungsraten und Phenolausbeuten realisiert.

Für das katalytische Hydrocracken von Organosolvlignin in nahekritischem Wasser konnte die Massenbilanz bis zu 90 % und die Kohlenstoffbilanz nahezu vollständig (93,5–101,9 %) geschlossen werden. Hierbei reicherte sich der Kohlenstoff überwiegend im Leichtöl an, gefolgt von der Gas- und der Schwerölfraction. Das Produktgas besteht überwiegend aus Methan, das als Brenngas zur Energiegewinnung genutzt werden kann.

Ausblick

Das Potential dieses Verfahrens ist vermutlich noch nicht ausgeschöpft. So machten Pyrolysen der hochmolekularen Fraktion deutlich, dass weitere Phenole gewonnen werden können. Diese wiesen eine ähnliche Zusammensetzung auf wie die Phenole im erzeugten Leichtöl. Mit Blick auf die Literatur zur konventionellen HTL sollte der Einfluss des pH-Wertes herausgearbeitet werden. Hierdurch ließen sich möglicherweise die Ausbeuten weiter steigern. Ein optimiertes Reaktordesign könnte ebenfalls maßgeblich zu einer verbesserten Umsetzung durch schnellere Aufheizraten sowie eine verbesserte Durchmischung von Substrat, Katalysator, Gas und Wasser führen. Durch diese Maßnahmen könnten die Repolymerisationen vermindert werden.

Weitere wichtige Fragestellungen sind die Aktivität des Katalysators „on stream“ und dessen Regenerierbarkeit. Die Rezyklierbarkeit des Prozesswassers ist insbesondere im Hinblick auf ökonomische und ökologische Fragestellungen von Bedeutung.

7 Literaturverzeichnis

1. Fitzpatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M.F. und Whitney, R.A., (2010). *A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products*. *Bioresource Technology*. 101(23), S. 8915-22.
2. Cherubini, F., (2010). *The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals*. *Energy Conversion and Management*. 51(7), S. 1412-1421.
3. Fiorentino, G., Ripa, M. und Ulgiati, S., (2017). *Chemicals from biomass: technological versus environmental feasibility. A review*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 11(1), S. 195-214.
4. Haase, M., (2012). *Entwicklung eines Energie- und Stoffstrommodells zur ökonomischen und ökologischen Bewertung der Herstellung chemischer Grundstoffe aus Lignocellulose*; Dissertation in Wirtschaftswissenschaften, Karlsruher Institut für Technologie.
5. Upton, B.M. und Kasko, A.M., (2016). *Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective*. *Chem Rev*. 116(4), S. 2275-306.
6. Tuck, C.O., Perez, E., Horvath, I.T., Sheldon, R.A. und Poliakoff, M., (2012). *Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste*. *Science*. 337, S. 695-699.
7. Gillet, S., Aguedo, M., Petitjean, L., Morais, A.R.C., Da Costa Lopes, A.M., Łukasik, R.M. und Anastas, P.T., (2017). *Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry*. *Green Chemistry*. 19(18), S. 4200-4233.
8. Renders, T., Van Den Bosch, S., Koelewijn, S.F., Schutyser, W. und Sels, B.F., (2017). *Lignin-first biomass fractionation: the advent of active stabilisation strategies*. *Energy & Environmental Science*. 10(7), S. 1551-1557.
9. Gellerstedt, G., (2015). *Softwood kraft lignin: Raw material for the future*. *Industrial Crops and Products*. 77, S. 845-854.
10. Belgacem, M.N. und Gandini, A., (2008). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier Ltd.
11. Weissenböck, G., (1976). *Ligninbiosynthese und Lignifizierung pflanzlicher Zellwände*. *Biologie in unserer Zeit*. 6(5), S. 140-147.
12. Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G.W. und Zhang, T., (2015). *Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels*. *Chem Reviews*. 115(21), S. 11559-624.

13. Gellerstedt, G. und Henriksson, G., (2008). *Lignins: Major Sources, Structure and Properties in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, A. Gandini, Editor, Elsevier: Amsterdam. S. 201-224.
14. R.Ulber und Sell, D., (2007). *White Biotechnology - Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, ed. T. Scheper.
15. Heitner, C., Dimmel, D. und Schmidt, J., (2010). *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*. CRC Press.
16. Zhai, Y., Li, C., Xu, G., Ma, Y., Liu, X. und Zhang, Y., (2017). *Depolymerization of lignin via a non-precious Ni-Fe alloy catalyst supported on activated carbon*. *Green Chemistry*. 19(8), S. 1895-1903.
17. Deuss, P.J. und Barta, K., (2016). *From models to lignin: Transition metal catalysis for selective bond cleavage reactions*. *Coordination Chemistry Reviews*. 306, S. 510-532.
18. Watts, H.D., Mohamed, M.N. und Kubicki, J.D., (2011). *Evaluation of potential reaction mechanisms leading to the formation of coniferyl alcohol alpha-linkages in lignin: a density functional theory study*. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 13(47), S. 20974-85.
19. Zakzeski, J., Bruijninx, P.C.A., Jongerius, A.L. und Weckhuysen, B.M., (2010). *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals*. *Chemical Reviews*. 110(6), S. 3552-3599.
20. Pinto, P.C.R., Silva, E.a.B.D. und Rodrigues*, A.E., (2011). *Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50, S. 741-748.
21. Pandey, M.P. und Kim, C.S., (2011). *Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods*. *Chemical Engineering & Technology*. 34(1), S. 29-41.
22. Ek, M., Gellerstedt, G. und Henriksson, G., (2009). *Pulp and Paper Chemistry and Technology* Pulping Chemistry and Technology, ed. M. Ek, G. Gellerstedt, and G. Henriksson. Vol. 2.
23. Gosselink, R.J.A., De Jong, E., Guran, B. und Abächerli, A., (2004). *Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN)*. *Industrial Crops and Products*. 20(2), S. 121-129.
24. Lora, J., (2008). *Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications*, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, A. Gandini, Editor, Elsevier: Amsterdam. S. 225-241.

25. Lora, J.H. und Glasse, W.G., (2002). *Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials*. Journal of Polymers and the Environment. 10(1/2), S. 39-48.
26. Aro, T. und Fatehi, P., (2017). *Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin*. ChemSusChem. 10(9), S. 1861-1877.
27. Ouyang, X., Ke, L., Qiu, X., Guo, Y. und Pang, Y., (2009). *Sulfonation of Alkali Lignin and Its Potential Use in Dispersant for Cement*. Journal of Dispersion Science and Technology. 30(1), S. 1-6.
28. Tomani, P., (2010). *The lignoboost process*. Cellulose Chemistry and Technology. 44(1-3), S. 53-58.
29. Kouisni, L., Gagné, A., Maki, K., Holt-Hindle, P. und Paleologou, M., (2016). *LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 4(10), S. 5152-5159.
30. Rinaldi, R., Jastrzebski, R., Clough, M.C., Ralph, J., Kennema, M., Bruijninx, P.C.A. und Weckhuysen, B.M., (2016). *Wege zur Verwertung von Lignin: Fortschritte in der Biotechnik, der Bioraffination und der Katalyse*. Angewandte Chemie. 128, S. 8296-8354.
31. Glasser, W.G., Davé, V. und Frazier, C.E., (1993). *Molecular Weight Distribution of (Semi-) Commercial Lignin Derivatives*. Journal of Wood Chemistry and Technology. 13(4), S. 545-559.
32. Galkin, M.V. und Samec, J.S., (2016). *Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery*. ChemSusChem. 9(13), S. 1544-58.
33. Fengel, D. und Wegener, G., (1984). *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter.
34. Kleinert, T. und Tayenthal, K.V., (1931). *Über neuere Versuche zur Trennung von Cellulose und Inkrusten verschiedener Hölzer*. Angewandte Chememie. 44(39), S. 788-792.
35. Zhao, X., Cheng, K. und Liu, D., (2009). *Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis*. Appl Microbiol Biotechnol. 82(5), S. 815-27.
36. Yáñez-S, M., Matsuhiro, B., Nuñez, C., Pan, S., Hubbell, C.A., Sannigrahi, P. und Ragauskas, A.J., (2014). *Physicochemical characterization of ethanol organosolv lignin (EOL) from Eucalyptus globulus: Effect of extraction conditions on the molecular structure*. Polymer Degradation and Stability. 110, S. 184-194.

37. El Hage, R., Brosse, N., Sannigrahi, P. und Ragauskas, A., (2010). *Effects of process severity on the chemical structure of Miscanthus ethanol organosolv lignin*. *Polymer Degradation and Stability*. 95(6), S. 997-1003.
38. Bauer, S., Sorek, H., Mitchell, V.D., Ibanez, A.B. und Wemmer, D.E., (2012). *Characterization of Miscanthus giganteus lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition*. *J Agric Food Chem*. 60(33), S. 8203-12.
39. Galkin, M.V., Smit, A.T., Subbotina, E., Artemenko, K.A., Bergquist, J., Huijgen, W.J. und Samec, J.S., (2016). *Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass*. *ChemSusChem*. 9(23), S. 3280-3287.
40. Podschun, J., Stücker, A., Saake, B. und Lehnen, R., (2015). *Structure–Function Relationships in the Phenolation of Lignins from Different Sources*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 3(10), S. 2526-2532.
41. Sun, Y. und Cheng, J., (2002). *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. *Bioresour Technol*. 83, S. 1-11.
42. Humbird, D., Davis, R., Tao, L., Kinchin, C., Hsu, D., Aden, A., P.Schoen, Lukas, J., Olthof, B., Worley, M., Sexton, D. und Dudgeon, D., (2011). *Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol*, NREL.
43. Nakagame, S., Chandra, R.P., Kadla, J.F. und Saddler, J.N., (2011). *The isolation, characterization and effect of lignin isolated from steam pretreated Douglas-fir on the enzymatic hydrolysis of cellulose*. *Bioresource Technology*. 102(6), S. 4507-17.
44. Jensen, A., Nielsen, J.B., Jensen, A.D. und Felby, C., (2018). *Thermal and solvolytic depolymerization approaches for lignin depolymerization and upgrading*, in *Lignin valorization: Emerging approaches*, G.T. Beckham, Editor, RSC. S. 74-107.
45. Mattsson, C., Andersson, S.-I., Belkheiri, T., Åmand, L.-E., Olausson, L., Vamling, L. und Theliander, H., (2016). *Using 2D NMR to characterize the structure of the low and high molecular weight fractions of bio-oil obtained from LignoBoost™ kraft lignin depolymerized in subcritical water*. *Biomass and Bioenergy*. 95, S. 364-377.
46. Xu, X., Zhang, C., Zhai, Y., Liu, Y., Zhang, R. und Tang, X., (2014). *Upgrading of Bio-Oil Using Supercritical 1-Butanol over a Ru/C Heterogeneous Catalyst: Role of the Solvent*. *Energy & Fuels*. 28(7), S. 4611-4621.
47. Wang, Y., Lin, H. und Zheng, Y., (2014). *Hydrotreatment of lignocellulosic biomass derived oil using a sulfided NiMo/[gamma]-Al₂O₃ catalyst*. *Catalysis Science & Technology*. 4(1), S. 109-119.
48. Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q. und Jiang, T., (2013). *Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst*. *Bioresource Technology*. 127, S. 306-311.

49. Graça, I., Lopes, J.M., Cerqueira, H.S. und Ribeiro, M.F., (2012). *Bio-oils Upgrading for Second Generation Biofuels*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 52(1), S. 275-287.
50. Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H. und Heeres, H.J., (2009). *Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 48(23), S. 10324-10334.
51. Tang, Z., Lu, Q., Zhang, Y., Zhu, X. und Guo, Q., (2009). *One Step Bio-Oil Upgrading through Hydrotreatment, Esterification, and Cracking*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 48(15), S. 6923-6929.
52. Fisk, C.A., Morgan, T., Ji, Y., Crocker, M., Crofcheck, C. und Lewis, S.A., (2009). *Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen*. Applied Catalysis A: General. 358(2), S. 150-156.
53. Patel, M. und Kumar, A., (2016). *Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 58, S. 1293-1307.
54. Elliott, D.C. und Neuenschwander, G.G., (1997). *Liquid Fuels by Low-Severity Hydrotreating of Biocrude*, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock, Editors, Springer Netherlands. S. 611-621.
55. Adjaye, J.D. und Bakhshi, N.N., (1995). *Catalytic Conversion Of A Biomass-Derived Oil To Fuels And Chemicals .2. Chemical-Kinetics, Parameter-Estimation And Model Predictions*. Biomass & Bioenergy. 8(4), S. 265-277.
56. Gevert, B.S. und Otterstedt, J.E., (1987). *Upgrading of directly liquefied biomass to transportation fuels — hydroprocessing*. Biomass. 13(2), S. 105-115.
57. Franck, H.-G. und J.W. Stadelhofer, (1987). *Industrielle Aromatenchemie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
58. Luo, Z., Wang, Y., He, M. und Zhao, C., (2016). *Precise oxygen scission of lignin derived aryl ethers to quantitatively produce aromatic hydrocarbons in water*. Green Chemistry. 18(2), S. 433-441.
59. Yoshikawa, T., Yagi, T., Shinohara, S., Fukunaga, T., Nakasaka, Y., Tago, T. und Masuda, T., (2013). *Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking*. Fuel Processing Technology. 108(0), S. 69-75.
60. Jongorius, A.L., Bruijninx, P.C.A. und Weckhuysen, B.M., (2013). *Liquid-phase reforming and hydrodeoxygenation as a two-step route to aromatics from lignin*. Green Chemistry. 15(11), S. 3049-3056.

61. Ye, Y., Zhang, Y., Fan, J. und Chang, J., (2012). *Selective production of 4-ethylphenolics from lignin via mild hydrogenolysis*. *Bioresource Technology*. 118, S. 648-651.
62. Horacek, J., Homola, F., Kubickova, I. und Kubicka, D., (2012). *Lignin to liquids over sulfided catalysts*. *Catalysis Today*. 179(1), S. 191-198.
63. De Wild, P., Van Der Laan, R., Kloekhorst, A. und Heeres, E., (2009). *Lignin Valorisation for Chemicals and (Transportation) Fuels via (Catalytic) Pyrolysis and Hydrodeoxygenation*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 28(3), S. 461-469.
64. Thring, R.W. und Breau, J., (1996). *Hydrocracking of solvolysis lignin in a batch reactor*. *Fuel*. 75(7), S. 795-800.
65. Thomas, R., (2012). *Antioxidant compounds*, Patentnummer: US8106233 (B2); MERCK PATENT GmbH
66. Gardziella, A., Pilato, L.A. und Knop, A., (2000). *Phenolic Resins*. Springer Verlag.
67. Robinson, P.R. und Dolbear, G.E., (2006). *Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals*. S. 177-218.
68. Elliott, D.C., Hart, T.R., Neuenschwander, G.G., Rotness, L.J. und Zacher, A.H., (2009). *Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 28(3), S. 441-449.
69. Kleinert, M. und Barth, T., (2008). *Towards a lignincellulosic biorefinery: Direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel*. *Energy & Fuels*. 22(2), S. 1371-1379.
70. Kleinert, M. und Barth, T., (2008). *Phenols from lignin*. *Chemical Engineering & Technology*. 31(5), S. 736-745.
71. Kleinert, M. und Barth, T., (2014). *One-step conversion of solid lignin to liquid products*, Patentnummer: US8 673 027 B2; Bergen Teknologioverforing AS
72. Sicius, H., (2016). *Wasserstoff und Alkalimetalle: Elemente der ersten Hauptgruppe*. Springer Spektrum.
73. Furimsky, E., (1999). *Deactivation of hydroprocessing catalysts*. *Catalysis Today*,(52), S. 381-495.
74. Hsu, C.S. und Robinson, P., (2006). *Practical Advances in Petroleum Processing*. Vol. 1.
75. Mirodatos, C., (2016). *mündliche Mitteilung*.

76. Pepper, J.M., Steck, W., Swoboda, R. und Karapally, J.C., (1966). *Hydrogenation of lignin by using nickel and palladium catalysts*. Advances in Chemistry Series. No. 59, S. 283-48.
77. Bowen, A.R. und Nash, A.W., (1926). *The Thermal Decomposition of Cellulose and Lignin in Presence of Catalysts and Hydrogen Under Pressure*. Fuel in Science and Practice. 5, S. 138-142.
78. Freudenberg, K. und Adam, K., (1941). *Die Verschwelung des Lignins im Wasserstoffstrom: Sonderdruck*. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 3, S. 387-397.
79. Lama, S.M.G., Pampel, J., Fellingner, T.-P., Beškoski, V.P., Slavković-Beškoski, L., Antonietti, M. und Molinari, V., (2017). *Efficiency of Ni Nanoparticles Supported on Hierarchical Porous Nitrogen-Doped Carbon for Hydrogenolysis of Kraft Lignin in Flow and Batch Systems*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 5(3), S. 2415-2420.
80. Koranyi, T.I., Huang, X., Coumans, A.E. und Hensen, E.J., (2017). *Synergy in Lignin Upgrading by a Combination of Cu-Based Mixed Oxide and Ni-Phosphide Catalysts in Supercritical Ethanol*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 5(4), S. 3535-3543.
81. Harris, E.E., Saeman, J. und Sherrard, E.C., (1940). *Hydrogenation of lignin in aqueous solutions*. Industrial and Engineering Chemistry. 32, S. 440-1.
82. Saeman, J.F. und Harris, E.E., (1946). *Hydrogenation of lignin over Raney Ni*. Journal of the American Chemical Society. 68, S. 2507-9.
83. Pepper, J.M. und Steck, W., (1963). *The effect of time and temperature on the hydrogenation of aspen lignin*. Canadian Journal of Chemistry. 41(11), S. 2867-75.
84. Pepper, J.M. und Lee, Y.W., (1970). *Lignin and related compounds. II. Studies using ruthenium and Raney nickel as catalysts for lignin hydrogenolysis*. Canadian Journal of Chemistry. 48(3), S. 477-479.
85. Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A.A., Li, X. und Lercher, J.A., (2010). *Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using Raney Ni and Nafion/SiO₂ catalysts*. Chemical Communications. 46(3), S. 412-414.
86. Wang, X. und Rinaldi, R., (2012). *Exploiting H-transfer reactions with RANEY Ni for upgrade of phenolic and aromatic biorefinery feeds under unusual, low-severity conditions*. Energy & Environmental Science. 5(8), S. 8244-8260.
87. Xin, J., Zhang, P., Wolcott, M.P., Zhang, X. und Zhang, J., (2014). *Partial depolymerization of enzymolysis lignin via mild hydrogenolysis over Raney Nickel*. Bioresource Technology. 155, S. 422-6.

88. Forchheim, D., Hornung, U., Kempe, P., Kruse, A. und Steinbach, D., (2012). *Influence of RANEY Nickel on the formation of intermediates in the degradation of lignin*. International Journal of Chemical Engineering.
89. Zoua, C., Maa, H., Guoa, Y., Guoa, D. und Xuea, G., (2018). *Catalytic depolymerization/degradation of alkali lignin by dual-component catalysts in supercritical ethanol*. Journal of Bioresources and Bioproducts. 3(1), S. 18-24.
90. Zhang, J., Asakura, H., Van Rijn, J., Yang, J., Duchesne, P., Zhang, B., Chen, X., Zhang, P., Saeys, M. und Yan, N., (2014). *Highly efficient, NiAu-catalyzed hydrogenolysis of lignin into phenolic chemicals*. Green Chemistry. 16(5), S. 2432-2437.
91. Wang, X. und Rinaldi, R., (2012). *Solvent Effects on the Hydrogenolysis of Diphenyl Ether with Raney Nickel and their Implications for the Conversion of Lignin*. Chemsuschem. 5(8), S. 1455-1466.
92. Xiang, Y., Ma, L., Lu, C., Zhang, Q. und Li, X., (2008). *Aqueous system for the improved hydrogenation of phenol and its derivatives*. Green Chemistry. 10(9), S. 939.
93. Jiang, Y., Li, Z., Tang, X., Sun, Y., Zeng, X., Liu, S. und Lin, L., (2015). *Depolymerization of Cellulolytic Enzyme Lignin for the Production of Monomeric Phenols over Raney Ni and Acidic Zeolite Catalysts*. Energy Fuels. 29(3), S. 1662-1668.
94. Wang, X. und Rinaldi, R., (2013). *Route for lignin and bio-oil conversion, dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic tandem reactions*. Angewandte Chemie, Int. Ed. 52(44), S. 11499-11503.
95. Schmidtchen, U. *Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen Verband (DWV)*. <https://www.dwv-info.de/>, letzter 2017
96. Karlsruher Institut Für Technologie (Kit). *Bioliq Process*. <https://www.bioliq.de/index.php>, letzter Zugriff: 14.05.2018
97. Deutsche Energie-Agentur (Dena). *Audi e-gas Projekt: Die Erzeugung von synthetischem Methan als Kraftstoff für eine CO2-neutrale Langstreckenmobilität*. <http://www.powertogas.info/power-to-gas/pilotprojekte-im-ueberblick/audi-e-gas-projekt/>, letzter Zugriff: 03.05.2018
98. Fischer, D., Kaufmann, F., Selinger-Lutz, O. und Voglstaetter, C., (2018). *Power-to-gas in a smart city context - Influence of network restrictions and possible solutions using on-site storage and model predictive controls*. International Journal of Hydrogen Energy. 43(20), S. 9483-9494.
99. Wang, H., Lee, H.W., Deng, Y., Lu, Z., Hsu, P.C., Liu, Y., Lin, D. und Cui, Y., (2015). *Bifunctional non-noble metal oxide nanoparticle electrocatalysts through lithium-induced conversion for overall water splitting*. Nat Communications. 6, S. 7261.

100. Müller, M., Friedrich, K.A., Krol, R.V.D., Hebling, C., Groß, B., Schmid, A. und Brinner, A. *Forschung für die Energiewende - Die Gestaltung des Energiesystems*. in *F&E-Perspektiven der Wasserstoff-Technologien. Beiträge zur FVEE-Jahrestagung 2016*. **2016**. Umweltforum Berlin: Forschungsverband Erneuerbarer Energien (FVEE).
101. Shell. *Weltgrößte Wasserstoff-Elektrolyse entsteht in der Rheinland Raffinerie*. <https://www.shell.de/medien/shell-presseinformationen/2018/weltweit-groe%C3%9Fte-wasserstoff-elektrolyse-anlage-rheinland.html>, letzter Zugriff: 23.01.20182018
102. International Energy Agency (Iea). *IEA Hydrogen*. www.ieahydrogen.org, letzter Zugriff: 7.03.2018
103. Müller-Langer, F. und Kaltschmitt, M., (2006). *Wasserstofferzeugung aus Biomasse in der Gesamtschau - Bio-chemische und thermochemische Verfahren im Vergleich*, in *Gülzower Fachgespräche "Wasserstoff aus Biomasse"*, FNR. S. 194 - 216.
104. Zech, K., Grasemann, E., Oehmichen, K., Kindl, I., Schmersahl, R., Rönsch, S., Seiffert, M., Müller-Langer, F., Weindorf, W., Funke, S., Michaelis, J. und Wietschel, M., (2014). *Hy-NOW: Evaluierung der Verfahren und Technologien für die Bereitstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse* in *DBFZ Report Nr. 19*, DBFZ.
105. Jordan, P.C., Patterson, D.P., Saboda, K.N., Edwards, E.J., Miettinen, H.M., Basu, G., Thielges, M.C. und Douglas, T., (2016). *Self-assembling biomolecular catalysts for hydrogen production*. *Nature Chemistry*. 8(2), S. 179-85.
106. Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Froling, M., Antal, J.M.J. und Tester, J.W., (2008). *Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies*. *Energy & Environmental Science*. 1(1), S. 32-65.
107. Elliott, D.C., (2011). *Hydrothermal Processing*, in *Thermochemical Processing of Biomass - Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, R.C. Brown, Editor, Wiley. S. 201-231.
108. Brunner, G., (2014). *Hydrothermal and Supercritical Water Processes*. Elsevier Science.
109. Siskin, M. und Katritzky, A.R., (2001). *Reactivity of organic compounds in superheated water: general background*. *Chemical Reviews*. 101(4), S. 825-836.
110. Machmudah, S., Wahyudiono, Kanda, H. und Goto, M., (2017). *Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water*, in *Water extraction of bioactive compounds*, H.D. González and M.J.G. Munos, Editors, Elsevier Inc. S. 69-107.

111. Kruse, A., Funke, A. und Titirici, M.-M., (2013). *Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials*. *Current Opinion in Chemical Biology*. 17(3), S. 515-521.
112. Kruse, A. und Dinjus, E., (2007). *Hot compressed water as reaction medium and reactant*. *The Journal of Supercritical Fluids*. 39(3), S. 362-380.
113. Vogel, F., (2016). *Hydrothermale Verfahren*, in *Energie aus Biomasse - Grundlagen Techniken und Verfahren*, M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, Editors, Springer-Verlag. S. 1267-1337.
114. Schuler, J., Hornung, U., Kruse, A., Dahmen, N. und Sauer, J., (2017). *Hydrothermal Liquefaction of Lignin*. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*. 08(01), S. 96-108.
115. Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R., Chappell, M.A. und Bae, S., (2011). *Hydrothermal carbonization of municipal waste streams*. *Environmental Science & Technology*. 45(13), S. 5696-703.
116. Titirici, M.-M., Thomas, A. und Antonietti, M., (2007). *Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?* *New Journal of Chemistry*. 31(6), S. 787.
117. Bergius, F., (1913). *Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und die Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle (Habilitationsschrift)*. Knapp, Halle a.d. Saale.; in
118. Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.-M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. und Emmerich, K.-H., (2014). *Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis*. *Biofuels*. 2(1), S. 71-106.
119. Dinjus, E., Kruse, A. und Tröger, N., (2011). *Hydrothermal Carbonization - I. Influence of Lignin in Lignocelluloses*. *Chemical Engineering & Technology*. 34(12), S. 2037-2043.
120. Wikberg, H., Ohra-Aho, T., Pileidis, F. und Titirici, M.-M., (2015). *Structural and Morphological Changes in Kraft Lignin during Hydrothermal Carbonization*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 3(11), S. 2737-2745.
121. Berl, E., (1944). *Production of oil from plant material*. *Science*. 99(2573), S. 309-312.
122. Elliott, D.C., (2007). *Historical developments in hydroprocessing bio-oils*. *Energy & Fuels*. 21(3), S. 1792-1815.
123. Zhu, Y., Bidy, M.J., Jones, S.B., Elliott, D.C. und Schmidt, A.J., (2014). *Techno-economic analysis of liquid fuel production from woody biomass via*

- hydrothermal liquefaction (HTL) and upgrading*. Applied Energy. 129(0), S. 384-394.
124. Nielsen, R.P., Olofsson, G. und Søgaard, E.G., (2012). *CatLiq – High pressure and temperature catalytic conversion of biomass: The CatLiq technology in relation to other thermochemical conversion technologies*. Biomass and Bioenergy. 39, S. 399-402.
 125. Huppert, G.L., Wu, B.C., Townsend, S.H., Klein, M.T. und Paspek, S.C., (1989). *Hydrolysis in supercritical Water: Identification and implications of a polar transition state*. Industrial and Engineering Chemistry Research 28, S. 161-165.
 126. Akhtar, J. und Amin, N.a.S., (2011). *A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15(3), S. 1615-1624.
 127. Singh, R., Prakash, A., Dhiman, S.K., Balagurumurthy, B., Arora, A.K., Puri, S.K. und Bhaskar, T., (2014). *Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers*. Bioresource Technology. 165(0), S. 319-322.
 128. Ye, Y., Zhang, Y., Fan, J. und Chang, J., (2012). *Novel method for production of phenolics by combining lignin extraction with lignin depolymerization in aqueous ethanol*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 51(1), S. 103-110.
 129. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y. und Uddin, M.A., (2003). *Low-Temperature Hydrothermal Treatment of Biomass: Effect of Reaction Parameters on Products and Boiling Point Distributions*. Energy & Fuels. 18(1), S. 234-241.
 130. J. He, B., Zhang, Y., Yin, Y., L. Funk, T. und L. Riskowski, G., (2001). *Effects of alternative process gases on the thermochemical conversion process of swine manure*. Transactions of the ASAE. 44(6), S. 1873.
 131. Barbier, J., Charon, N., Dupassieux, N., Loppinet-Serani, A., Mahé, L., Ponthus, J., Courtiade, M., Ducrozet, A., Quoineaud, A.-A. und Cansell, F., (2012). *Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways*. Biomass and Bioenergy. 46, S. 479-491.
 132. Wahyudiono, Sasaki, M. und Goto, M., (2008). *Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 47(9–10), S. 1609-1619.
 133. Toledano, A., Serrano, L. und Labidi, J., (2012). *Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 87(11), S. 1593-1599.

134. Du, L., Wang, Z., Li, S., Song, W. und Lin, W., (2013). *A comparison of monomeric phenols produced from lignin by fast pyrolysis and hydrothermal conversions*, in *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. S. 135.
135. Lui, M.Y., Chan, B., Yuen, A.K.L., Masters, A.F., Montoya, A. und Maschmeyer, T., (2017). *Unravelling Some of the Key Transformations in the Hydrothermal Liquefaction of Lignin*. *Chemsuschem*. 50, S. 2140-2144.
136. Belkheiri, T., Andersson, S.-I., Mattsson, C., Olausson, L., Theliander, H. und Vamling, L., (2018). *Hydrothermal liquefaction of kraft lignin in sub-critical water: the influence of the sodium and potassium fraction*. *Biomass Conversion and Biorefinery*.
137. Hill Bembenic, M.A. und Burgess Clifford, C.E., (2012). *Subcritical water reactions of a hardwood derived organosolv lignin with nitrogen, hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide gases*. *Energy & Fuels*. 26(7), S. 4540-4549.
138. Saisu, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T. und Arai, K., (2003). *Conversion of Lignin with Supercritical Water–Phenol Mixtures*. *Energy & Fuels*. 17(4), S. 922-928.
139. Sato, T.S., G.; Adschiri, T.; Arai, K., (2001). *Non-catalytic and selective alkylation of phenol with propan-2-ol in supercritical water*. *Chemical Communications*. 17, S. 1566-1567.
140. Sato, T.S., G.; Adschiri, T.; Arai, K., (2002). *Ortho-Selective Alkylation of Phenol with 2-Propanol without Catalyst in Supercritical Water*. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, S. 3064-3070.
141. Zhang, B., Huang, H.-J. und Ramaswamy, S., (2008). *Reaction Kinetics of the Hydrothermal Treatment of Lignin*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 147(1-3), S. 119-131.
142. Pińkowska, H., Wolak, P. und Złocińska, A., (2012). *Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water*. *Chemical Engineering Journal*. 187(0), S. 410-414.
143. Chu, J., Jiang, W., Wu, S., Lucia, L.A. und Lei, M., (2017). *Hydrothermal-Controlled Conversion of Black Liquor Acid Sediment Directly to Phenolics*. *Energy & Fuels*. 31(2), S. 1638-1643.
144. Elliott, D.C., Biller, P., Ross, A.B., Schmidt, A.J. und Jones, S.B., (2015). *Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process*. *Bioresource Technology*. 178(0), S. 147-156.
145. Jensen, M.M., Djajadi, D.T., Torri, C., Rasmussen, H.B., Madsen, R.B., Venturini, E., Vassura, I., Becker, J., Iversen, B.B., Meyer, A.S., Jørgensen, H., Fabbri, D. und Glasius, M., (2018). *Hydrothermal Liquefaction of Enzymatic*

- Hydrolysis Lignin: Biomass Pretreatment Severity Affects Lignin Valorization.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 6(5), S. 5940-5949.
146. Takami, S., Okuda, K., Man, X., Umetsu, M., Ohara, S. und Adschiri, T., (2012). *Kinetic Study on the Selective Production of 2-(Hydroxybenzyl)-4-methylphenol from Organosolv Lignin in a Mixture of Supercritical Water and p-Cresol.* Industrial & Engineering Chemistry Research. 51(13), S. 4804-4808.
 147. Arturi, K.R., Strandgaard, M., Nielsen, R.P., Søgaard, E.G. und Maschietti, M., (2017). *Hydrothermal liquefaction of lignin in near-critical water in a new batch reactor: Influence of phenol and temperature.* The Journal of Supercritical Fluids. 123, S. 28-39.
 148. Belkheiri, T., Andersson, S.-I., Mattsson, C., Olausson, L., Theliander, H. und Vamling, L., (2018). *Hydrothermal Liquefaction of Kraft Lignin in Subcritical Water: Influence of Phenol as Capping Agent.* Energy & Fuels.
 149. Meier, D., Larimer, D.R. und Faix, O., (1986). *Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents. I. Fractionation, elemental composition.* Fuel. 65, S. 910-915.
 150. Meier, D., Larimer, D.R. und Faix, O., (1986). *Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents. II. Molecular weight determination, gaschromatography, IR-spectroscopy.* Fuel. 65, S. 916-921.
 151. Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M., Anderson, M. und Xu, C., (2013). *Highly efficient de-polymerization of organosolv lignin using a catalytic hydrothermal process and production of phenolic resins/adhesives with the depolymerized lignin as a substitute for phenol at a high substitution ratio.* Industrial Crops and Products. 44(0), S. 315-322.
 152. Güvenatam, B., Heeres, E.H.J., Pidko, E.A. und Hensen, E.J.M., (2016). *Lewis-acid catalyzed depolymerization of Protobind lignin in supercritical water and ethanol.* Catalysis Today. 259, Part 2, S. 460-466.
 153. Wahyudiono, Sasaki, M. und Goto, M., (2011). *Thermal decomposition of guaiacol in sub- and supercritical water and its kinetic analysis.* Journal of Material Cycles and Waste Management. 13(1), S. 68-79.
 154. Wahyudiono, Sasaki, M. und Goto, M., (2009). *Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions using batch reactor.* Fuel. 88(9), S. 1656-1664.
 155. Vieböck, F. und Schwappach, A., (1930). *Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe.* Deutschen Chemischen Gesellschaft. 63, S. 2818-2823.
 156. Lorenz, D., Erasmy, N., Akil, Y. und Saake, B., (2016). *A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in*

- partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS*. Carbohydrate Polymers. 140, S. 181-7.
157. Argyropoulos, D.S., (1994). *Quantitative Phosphorus-31 NMR Analysis of Lignins, a New Tool for the Lignin Chemist*. Journal of Wood Chemistry and Technology. 14(1), S. 45-63.
158. Granata, A. und Argyropoulos, D.S., (1995). *2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a Reagent for the Accurate Determination of the Uncondensed and Condensed Phenolic Moieties in Lignins*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 43(6), S. 1538-1544.
159. Meier, D., Berns, J. und Faix, O., (1994). *High liquid yields from lignin via catalytic hydrolysis*, in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor, Blackie Academic Professional: London, U. K. S. 1016-1031.
160. Meier, D., Berns, J., Grunwald, C. und Faix, O., (1993). *Analytical Pyrolysis and Semicontinuous Catalytic Hydrolysis of Organocell Lignin*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 25, S. 335-347.
161. Meier, D., Ante, R. und Faix, O., (1992). *Catalytic hydrolysis of lignin - influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products*. Bioresource Technology. 40(2), S. 171-177.
162. Avni, E. und Coughlin, R.W., (1985). *Kinetic analysis of lignin pyrolysis using non-isothermal TGA*. . Thermochemica Acta 90 S. 157-167.
163. Meier, D., Berns, J., Faix, O., Balfanz, U. und Baldauf, W., (1994). *Hydrocracking of organocell lignin for phenol production*. Biomass & Bioenergy. 7(1-6), S. 99-105.
164. Doco, T., O'Neill, M.A. und Pellerin, P., (2001). *Determination of the neutral and acidic glycosyl-residue compositions of plant polysaccharides by GC-EI-MS analysis of the trimethylsilyl methyl glycoside derivatives*. Carbohydrate Polymers. 46(3), S. 249-259.
165. Kang, S., Li, X., Fan, J. und Chang, J., (2011). *Classified Separation of Lignin Hydrothermal Liquefied Products*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 50(19), S. 11288-11296.
166. Kiprop, A.K., Pourtier, E. und Kimutai, S.K., (2013). *GC-MS and ESI-MS detection of catechol*. International Journal of Education and Research. 1(12).
167. Wahyudiono, Kanetake, T., Sasaki, M. und Goto, M., (2007). *Decomposition of a lignin model compound under hydrothermal conditions*. Chemical Engineering & Technology. 30(8), S. 1113-1122.

-
168. Park, K.C. und Tomiyasu, H., (2003). *Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO₂ in supercritical water*. Chemical Communications,(6), S. 694-695.
169. Kruse, A. und Gawlik, A., (2003). *Biomass conversion in water at 330–410 °C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 42(2), S. 267-279.
170. Strüven, J.O. und Meier, D., (2016). *Hydrocracking of Organosolv Lignin in Subcritical Water to Useful Phenols Employing Various Raney Nickel Catalysts*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 4(7), S. 3712-3721.
171. Wu, C.T., Qu, J., Elliott, J., Yu, K.M. und Tsang, S.C., (2013). *Hydrogenolysis of ethylene glycol to methanol over modified RANEY(R) catalysts*. Phys Chem Chem Phys. 15(23), S. 9043-50.
172. Brebu, M. und Vasile, C., (2010). *Thermal degradation of lignin - a review*. Cellulose Chemistry and Technology. 44(9), S. 353-363.
173. Zhang, J., Teo, J., Chen, X., Asakura, H., Tanaka, T., Teramura, K. und Yan, N., (2014). *A series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) bimetallic catalysts for effective lignin hydrogenolysis in water*. ACS Catalysis. 4(5), S. 1574-1583.
174. Song, Q., Wang, F., Cai, J., Wang, Y., Zhang, J., Yu, W. und Xu, J., (2013). *Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process*. Energy & Environmental Science. 6(3), S. 994-1007.
175. Kloekhorst, A. und Heeres, H.J., (2015). *Catalytic hydrotreatment of Alcell lignin using supported Ru, Pd, and Cu catalysts*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 3(9), S. 1905-1914.
176. Long, J., Xu, Y., Wang, T., Yuan, Z., Shu, R., Zhang, Q. und Ma, L., (2015). *Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination*. Applied Energy. 141, S. 70-79.
177. Dehne, L., Vila Babarro, C., Saake, B. und Schwarz, K.U., (2016). *Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends*. Industrial Crops and Products. 86, S. 320-328.
178. Nowakowski, D.J. und Jones, J.M., (2008). *Uncatalysed and potassium-catalysed pyrolysis of the cell-wall constituents of biomass and their model compounds*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 83(1), S. 12-25.
179. Yildiz, G., Ronsse, F., Venderbosch, R., Duren, R.V., Kersten, S.R.A. und Prins, W., (2015). *Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood*. Applied Catalysis B: Environmental. 168-169(Supplement C), S. 203-211.

180. Patwardhan, P.R., Satrio, J.A., Brown, R.C. und Shanks, B.H., (2010). *Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose*. Bioresource Technology. 101(12), S. 4646-55.
181. Meier, D., Faix, O. und Lange, W., (1981). *Über Eigenschaften und Abbaubarkeit von mit Alkohol Wasser Gemischen isolierten Ligninen. 6. Mitteilung: Chemische und spektroskopische Charakterisierung*. Holzforschung. 35, S. 247-252.
182. Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A.K., Saddler, J.N., Tschaplinski, T.J., Tuskan, G.A. und Wyman, C.E., (2014). *Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery*. Science. 344(6185), S. 1246843.
183. Metzger, J.O., (2006). *Produktion von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Biomasse*. Angewandte Chemie. 118(5), S. 710-713.
184. Kruse, A., Bernolle, P., Dahmen, N., Dinjus, E. und Maniam, P., (2010). *Hydrothermal gasification of biomass: consecutive reactions to long-living intermediates*. Energy & Environmental Science. 3(1), S. 136-143.
185. Kruse, A. und Dahmen, N., (2018). *Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis?* The Journal of Supercritical Fluids. 134, S. 114-123.
186. Carrier, M., Windt, M., Ziegler, B., Appelt, J., Saake, B., Meier, D. und Bridgwater, A., (2017). *Quantitative Insights into the Fast Pyrolysis of Extracted Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin*. Chemsuschem.
187. Saidi, M., Samimi, F., Karimipourfard, D., Nimmanwudipong, T., Gates, B.C. und Rahimpour, M.R., (2014). *Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation*. Energy & Environmental Science. 7(1), S. 103-129.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, 17. Oktober 2018

Jan Ole Strüven