

# Untersuchung zur Gewinnung von Lignin mittels autokatalytischem Ethanol/Wasser-Aufschluss und dessen hydrothermale Spaltung zu Phenolen

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur  
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
Gerd Unkelbach  
aus Wachtberg-Pech

Hauptberichter: Prof. Dr. Thomas Hirth, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm, Universität Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 23.03.2021

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie  
der Universität Stuttgart

2021



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der ausgewiesenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Sämtliche Stellen der Arbeit, die im Wortlaut oder dem Sinn nach anderen gedruckten oder im Internet verfügbaren Werken entnommen sind, habe ich durch genaue Quellenangaben kenntlich gemacht.

Gerd Unkelbach

## Veröffentlichungen

Auszüge der Arbeit wurden bereits in folgenden Zeitschriftenbeiträgen veröffentlicht:

Roy Nitzsche, Arne Gröngröft, Jakob Köchermann, Kathleen Meisel, Hendrik Etzold, Marlen Verges, Moritz Leschinsky, Julian Bachmann, Bodo Saake, Sandra Torkler, Katja Patzsch, Björn Rößiger, Daniela Pufky-Heinrich, Gerd Unkelbach;  
Platform and fine chemicals from woody biomass: Demonstration and assessment of a novel biorefinery process;  
Biomass Conversion and Biorefinery (2020), <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00769-z>

Björn Rößiger, Gerd Unkelbach, Daniela Pufky-Heinrich;  
Base-Catalyzed Depolymerization of Lignin: History, Challenges and Perspectives;  
Lignin - Trends and Applications, ISBN 978-953-51-5674-1,  
DOI:10.5772/intechopen.72964

Björn Rößiger, Robert Röver, Gerd Unkelbach, Daniela Pufky-Heinrich;  
Production of Bio-Phenols for Industrial Application: Scale-up of the Base-Catalyzed Depolymerization of Lignin;  
Green and Sustainable Chemistry (GSC), 7, 193-202, DOI: 10.4236/gsc.2017.73015

Sophia Laure, Moritz Leschinsky, Magnus Fröhling, Frank Schultmann and Gerd Unkelbach;  
Assesment of an Organoslv Lignocellulose Bioreffinerie concept based on a material flow analysis of a pilot plant;  
Cellulose Chem. Technol., 48 (9-10), 793-798 (2014)

Daniela Pufky-Heinrich, Moritz Leschinsky, Gerd Unkelbach  
Neue Strategien - Holz als Rohstoff für die chemische Industrie;  
Chemie&more, 6.12., 10-13

Detlef Schmiedl, Sarah Endisch, Elvira Pindel, Detlef Rückert, Sebastian Reinhardt, Gerd Unkelbach and Rainer Schweppe;  
Base Catalyzed Degradation of Lignin for the Generation of oxy-Aromatic Compounds – Possibilities and Challenges;  
ERDÖL ERDGAS KOHLE 128. Jg. 2012, Heft 10, S. 357 - 363

Detlef Schmiedl, Gerd Unkelbach, Sarah Endisch, Detlef Rückert, Rainer Schweppe  
Lignins to aromatic compounds. The Base Catalysed Degradation in continuous Reactors - A tentative review;  
DGMK-Fachbereichstagung 19. – 21. März 2012 in Rotenburg a.d. Fulda  
DGMK-Tagungsbericht 2012-1, ISBN 978-3-941721-24-1

Thomas Hirth, Gerd Unkelbach, Susanne Zibek, Nadine Staiger, Moritz Leschinsky;  
Stoffliche Nutzung von Lignin – Teil 2: Chemische und biochemische Spaltung von  
Lignin in Aromaten;  
holztechnologie 53 (2012) 2, 46 - 51

Thomas Hirth, Gerd Unkelbach, Moritz Leschinsky;  
Stoffliche Nutzung von Lignin – Teil 1: Hintergrund, Rohstoffe, Gewinnung und  
Nutzung unter Erhalt der polymeren Struktur;  
holztechnologie 53 (2012) 1, 47 - 51

Gerd Unkelbach, Detlef Schmiedl, Rainer Schweppe, Thomas Hirth;  
Catalyzed hydrothermal degradation of Lignins from Biorefineries to aromatic  
compounds  
Vortrag & Proceedings 11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp,  
Hamburg, August 16-19 2010, 57-60

Gerd Unkelbach, Elvira Pindel, Rainer Schweppe;  
Lignin/Tannin – Abtrennung aus Lignocellulosen;  
Chemie Ingenieur Technik 11/2009, 81, 1767-1771

Darüber hinaus sind 24 weitere Veröffentlichungen als Poster- oder Konferenzbeiträge  
im Zeitraum 2007 bis 2020 über die Thematik erfolgt.

„Erfolgreich zu sein setzt zwei Dinge voraus: Klare Ziele und den brennenden Wunsch, sie zu erreichen.“ - Johann Wolfgang von Goethe

## **Danksagung**

Sehr herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Thomas Hirth bedanken, der mir sowohl als Mentor dieser Arbeit als auch als Vorgesetzter stetig großes Vertrauen entgegengebracht hat. Durch den hohen Freiheitsgrad und die permanente Unterstützung über die Jahre war diese projektübergreifende Arbeit erst möglich.

Für die Bereitschaft als Gutachter dieser Arbeit mitzuwirken und für die Unterstützung während der Promotionszulassung möchte ich Herr Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm ebenfalls inständig danken.

Danken möchte ich auch meinen Kolleginnen und Kollegen vom Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, besonders aus der Gruppe Reaktions- und Trenntechnik, in der ich große Teile dieser Dissertation angefertigt habe und bei denen ich eine sehr freundschaftliche Arbeitsatmosphäre genießen durfte; Jürgen Graf, Steffen Unser und Detlef Rückert für das Umsetzen konzeptioneller Vorgaben in Versuchsapparaturen mit denen die experimentellen Daten dieser Arbeit ermittelt wurden. Elvira Pindel für die unermüdliche Bereitschaft unzählige Proben aus Aufschluss- und Spaltungsversuchen zu generieren, aufzuarbeiten und die auch für spontane Experimente allzeit bereit war. Rainer Schweppe und Sarah Böringer, die beide die Durch- und Weiterführung der Arbeit arrangiert haben.

Gleichermaßen gilt mein Dank Dr. Detlef Schmiedl, der durch sein immenses Fachwissen als Diskussionspartner eine stetige Bereicherung darstellte und einen großen Anteil der analytischen Charakterisierungen (speziell mittels GC) übernommen hat, so wie dem restlichen Team der ICT-Analytik für die vielen Messungen.

Ohne die Projektförderung der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe im Auftrag des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen – Auch dafür meinen herzlichen Dank.

Darüber hinaus möchte ich mich innig bei meiner Familie bedanken. Ihr habt mir immer Rückhalt gegeben und mir die berufliche Laufbahn erst ermöglicht.

Nicht zuletzt gilt mein Dank alldenjenigen die mich auf dem Weg der Promotion begleitet und durch fachliches oder persönliches Engagement einen direkten oder indirekten Beitrag geleistet haben.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XIII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XVI</b>
<b>Symbol- und Einheitenverzeichnis .....</b>	<b>XVII</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>XX</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Zielstellung .....</b>	<b>8</b>
<b>3. Stand der Wissenschaft und Technik .....</b>	<b>11</b>
3.1 Verfügbarkeit und Aufbau von Lignocellulosen .....	11
3.1.1 Cellulose .....	16
3.1.2 Hemicellulosen .....	19
3.1.3 Lignine .....	22
3.1.4 Hauptunterschiede zwischen Buchen- und Pappelholz .....	28
3.2. Aufschluss und Fraktionierung von Laubhölzern zur Gewinnung von Ligninen	30
3.2.1 Aufschlussverfahren für holzartige Biomasse .....	31
3.2.2 Auswahl eines Ethanol/Wasser-Organosolv-Verfahrens .....	44
3.3 Depolymerisation von Lignin zur Herstellung aromatischer Verbindungen .....	51
3.3.1 Depolymerisationsverfahren für Lignin .....	51
3.3.2 Auswahl der basenkatalysierten Hydrothermolyse .....	74
3.4 Anwendungen und Märkte für Lignine und ligninbasierter Aromaten .....	80
3.4.1 Produkte und Anwendungen für polymere Lignine .....	82
3.4.2 Produkte und Anwendungen für ligninbasierte Aromaten .....	87
<b>4. Aufschluss und Fraktionierung .....</b>	<b>94</b>
4.1 Materialien und Methoden .....	94
4.1.1 Rohstoffe und Chemikalien .....	94



4.1.2 Anlagentechnik .....	95
4.1.3 Analytische Charakterisierung .....	98
4.1.4 Versuche zum Aufschluss und zur Fraktionierung von Buchenholz .....	101
4.1.5 Versuche zum Aufschluss und zur Fraktionierung von Pappelholz .....	108
4.2 Ergebnisse und Diskussion .....	109
4.2.1 Aufschluss und Fraktionierung von Buchenholz .....	109
4.2.2 Aufschluss und Fraktionierung von Pappelholz .....	142
4.3 Vergleich der Ethanol/Wasser-Aufschlüsse von Buchen- und Pappelholz .....	154
<b>5. Hydrothermolyse von Lignin .....</b>	<b>159</b>
5.1 Materialien und Methoden .....	159
5.1.1 Rohstoffe und Chemikalien.....	159
5.1.2 Anlagentechnik .....	160
5.1.3 Analytische Charakterisierung .....	164
5.1.4 Versuche zur Hydrothermolyse von Buchenholz-Ligninen .....	166
5.1.5 Versuche zur Hydrothermolyse von Pappelholz-Ligninen .....	171
5.2 Ergebnisse und Diskussion .....	171
5.2.1 Hydrothermolyse von Buchenholz-Lignin .....	172
5.2.2 Hydrothermolyse von Pappelholz-Lignin .....	198
5.3 Vergleich der hydrothermalen Umsetzung von Buchen- und Pappellignin .....	209
<b>6. Integration der Teilprozesse zu einem Gesamtverfahren .....</b>	<b>217</b>
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>221</b>
<b>8. Verwendete Literatur .....</b>	<b>227</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>261</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>287</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bioökonomie-Politikpapiere weltweit.....	1
Abbildung 2: Installierten Leistung zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland...	4
Abbildung 3: Schema des betrachteten Bioraffinerie-Konzeptes.....	10
Abbildung 4: Potenziale holz- und forstwirtschaftlicher Reststoffe und deren Nutzung.....	12
Abbildung 5: Hauptkomponenten und struktureller Aufbau von Lignocellulose.....	13
Abbildung 6: Chemische Struktur von Cellulose .....	16
Abbildung 7: Reaktionsverlauf der sauren Cellulose-Hydrolyse .....	17
Abbildung 8: Abbaureaktion von Cellulose unter alkalischen Bedingungen .....	18
Abbildung 9: Mechanismus der Peeling- und deren Abbruch-Reaktion .....	18
Abbildung 10: Strukturen der bedeutendsten Hemicellulosen .....	20
Abbildung 11: Strukturvorschlag für Nadelholz-Lignin nach <i>Freudenberg</i> und <i>Neish</i> .....	23
Abbildung 12: Lignin-Biosyntheseweg .....	24
Abbildung 13: Dimerisierung von zwei Coniferyl-Radikalen.....	25
Abbildung 14: Strukturformeln der wichtigsten Bindungen in Ligninen.....	26
Abbildung 15: Strukturvorschlag eines Ausschnittes von Buchenholz-Lignin.....	29
Abbildung 16: Ligninpolymer von Pappel, prognostiziert aus NMR-Analysen .....	29
Abbildung 17: Einteilung der Aufschlussverfahren in „strukturerhaltende“ zu „strukturabbauende beziehungsweise stark verändernde“ Verfahren.....	32
Abbildung 18: Möglichkeiten der $\alpha$ -Aryl-Ether-Spaltung .....	36
Abbildung 19: Spaltung einer $\beta$ -Aryl-Ether-Struktur zu Guajacylaceton .....	36
Abbildung 20: Gängige Ionen zur Darstellung von Ionischen Flüssigkeiten .....	37
Abbildung 21: Mechanismus der Spaltung der $\alpha$ - und $\beta$ -Aryl-Ether sowie der Methoxygruppe während des Sulfat-Aufschlusses .....	38
Abbildung 22: Reaktionen von $\text{HSO}_3^-$ und $\text{SO}_3^{2-}$ bei Sulfit-Aufschlüssen .....	43
Abbildung 23: Einteilung der Konversionsverfahren für Lignin anhand der Intensität der Reaktionsbedingungen und der erzielbaren Produkte.....	52
Abbildung 24: Alkalische Oxidation von Lignin zu Vanillin .....	54
Abbildung 25: Mechanismus für die Ethanolyse unter überkritischen Bedingungen .....	55
Abbildung 26: Spaltung von $\alpha$ - und $\beta$ -Arylethern von phenolischen und nicht-phenolischen Ligninbestandteilen .....	59
Abbildung 27: Abspaltung von Formaldehyd im alkalischen Milieu .....	60
Abbildung 28: Kondensationsreaktionen während der Spaltung von Lignin in alkalischem Milieu.....	60
Abbildung 29: Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von Lignin-Modellsubstanzen .....	63
Abbildung 30: Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur .....	64
Abbildung 31: Phasendiagramm von Wasser .....	65
Abbildung 32: Druck- und Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ von Wasser.....	66
Abbildung 33: Druck- und Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten $D$ von Wasser.....	66

Abbildung 34: Dynamische Viskosität von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur .....	67
Abbildung 35: Druck- und Temperaturabhängigkeit des pKw-Werts .....	68
Abbildung 36: Reaktionspfade der hydrothermalen Umwandlung von Lignin .....	70
Abbildung 37: Thermisches Zersetzungsverhalten von Lignin und Holz sowie seinen Hauptkomponenten .....	72
Abbildung 38: Potenzielle Märkte für unterschiedliche Lignintypen .....	81
Abbildung 39: Ligninstämmige Verbindungen, die als einzelne Moleküle oder einfache Mischungen über Lignindepolymerisation gewonnen werden können .....	92
Abbildung 40: Mikroskopische Aufnahmen des verwendeten Buchenholzes .....	94
Abbildung 41: Für die Aufschlussentwicklung, Optimierung und Skalierung eingesetzte Rührreaktoren .....	96
Abbildung 42: Vereinfachtes Verfahrenfließschema der "Doppelkocher-Anlage" .....	97
Abbildung 43: Foto der "Doppelkocher-Anlage" .....	97
Abbildung 44: Vorgehen bei der Entwicklung und Optimierung des Aufschlusses von Buchenholz..	102
Abbildung 45: Löslichkeit von Buchenlignin in Ethanol/Wasser-Mischungen nach Organosolv- Behandlung .....	110
Abbildung 46: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Extrakt}}$ bestimmt über B-OptAR und B-OptD .	112
Abbildung 47: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion (B-OptD) .....	114
Abbildung 48: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Faser}}$ .....	115
Abbildung 49: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Faser}}$ ( $R_{\text{korrr2}} = 95,6 \%$ ) .....	115
Abbildung 50: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Lignin}}$ .....	117
Abbildung 51: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Lignin}}$ ( $R_{\text{korrr2}} = 96,1 \%$ ) .....	118
Abbildung 52: Einfluss der signifikanten Parameter Temperatur und $w_{\text{Ethanol}}$ auf $M_w$ Lignin .....	119
Abbildung 53: IR-Spektrum von Lignin B-OptB13 .....	122
Abbildung 54: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Hemicellulose}}$ .....	123
Abbildung 55: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Hemicellulose}}$ ( $R_{\text{korrr2}} = 81,4 \%$ ) .....	123
Abbildung 56: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Faser}}$ und $Y_{\text{Lignin}}$ im 13L-Maßstab .....	130
Abbildung 57: Zeitabhängige Veränderung der Extraktstoffkonzentrationen in der A-Lsg. über NIR/Vis-Messung (Proben aus Versuch Raf36) .....	131
Abbildung 58: Ausbeute an Lignin und Faserfraktion sowie Anteile der Fraktionen bezogen auf die Menge an eingesetztem Holz bei hintereinander folgenden Aufschlüssen .....	132
Abbildung 59: IR-Spektren der Lignine aus Raf29 und Raf48 .....	133
Abbildung 60: REM-Aufnahmen eines Buchenholzpartikels, der erhaltenen Faserfraktion nach kombiniertem Aufschluss und Abscheidungen auf der Faserfraktion .....	134
Abbildung 61: Ausbeute an Lignin und Faserfraktion sowie Anteile der Fraktionen bezogen auf die Menge an eingesetztem Holz bei hintereinander folgenden Aufschlüssen .....	135
Abbildung 62: IR-Spektrum von Lignin aus Raf87 .....	136
Abbildung 63: Fällung von Lignin durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an Wasser, vor und nach einer Haltezeit von 15 min .....	138
Abbildung 64: Fällung von Lignin durch Wasserzugabe bei unterschiedlichen Temperaturen .....	139
Abbildung 65: REM-Aufnahme von gefälltem Buchenholz-Lignin .....	140

Abbildung 66: Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Verdampfungsfällung und erhaltenes Sumpfprodukt .....	141
Abbildung 67: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Extrakt}}$ bestimmt über P-OptAR (schwarz) und P-OptD.....	143
Abbildung 68: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion (P-OptD#).....	144
Abbildung 69: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Faser}}$ .....	144
Abbildung 70: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Faser}}$ ( $R_{\text{korrr2}} = 93,9 \%$ ).....	145
Abbildung 71: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Lignin}}$ .....	146
Abbildung 72: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Lignin}}$ ( $R_{\text{korrr2}} = 91,5 \%$ ) .....	147
Abbildung 73: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Lignin,P-OptB+P-OptW-Lsg.}}$ ( $R_{\text{korrr2}} = 85,9 \%$ ) .....	148
Abbildung 74: Einfluss der signifikanten Parameter Temperatur und $w_{\text{Ethanol}}$ auf $M_w, \text{Lignin}$ .....	148
Abbildung 75: IR-Spektren der Lignine P-OptB13 und des Lignins aus der W-Lsg. der Faserfraktion des gleichen Aufschlusses .....	149
Abbildung 76: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf $Y_{\text{Hemicellulose}}$ .....	150
Abbildung 77: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Hemicellulose}}$ ( $R_{\text{korrr2}} = 62,2 \%$ ) .....	151
Abbildung 78: IR-Spektrum von Lignin aus Pap5 - 8 .....	153
Abbildung 79: Verfahrensvorschläge für den autokatalytischen Ethanol/Wasser-Aufschluss von Laubhölzern (Variante 1: Festbettreaktor, Variante 2: kontinuierlicher Kocher) .....	157
Abbildung 80: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage zur Hydrothermolyse von Lignin.....	161
Abbildung 81: Foto der Versuchsanlage zur Hydrothermolyse von Lignin .....	162
Abbildung 82: Schematischer Aufbau der Hochdrucksichtzelle inklusive Peripherie und Foto des Versuchsaufbaus .....	162
Abbildung 83: Vereinfachtes Fließbild des Versuchsaufbaus zur Hochdruckextraktion.....	163
Abbildung 84: Foto des Versuchsaufbaus zur Hochdruckextraktion.....	163
Abbildung 85: IR-Spektren der für die Spaltversuche verwendeten Buchen- und Pappel-Organosolv-Lignine .....	166
Abbildung 86: Schema der Aufarbeitung der Reaktionslösung.....	169
Abbildung 87: Ausbeuten von Öl- und Teer-Fractionen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit, Versuche L13 - 17.....	173
Abbildung 88: Zusammensetzungen der Ölfractionen in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei $\tau = 600 \text{ s}$ und der Verweilzeit bei $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , beides mit $w_{\text{NaOH}} = 1,5 \%$ , Versuche L 13 - 17 .....	174
Abbildung 89: Vergleich der Ölausbeuten bei $w_{\text{NaOH}} = 1,5$ und $2,0 \%$ und $T = 250 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ( $\tau = 600 \text{ s}$ ), Versuche L13 - 15, 19 - 21.....	175
Abbildung 90: Ausbeuten der Ölfractionen bei $\tau = 30 - 600 \text{ s}$ ( $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , $w_{\text{NaOH}} = 2,0 \%$ ), Versuche L21, 25, 27 33 und 39 .....	176
Abbildung 91: Zusammensetzung und normierte Ölmenge der Lösungsmittel-Extrakte.....	177
Abbildung 92: Vergleich der IR-Spektren der Ölfractionen von Versuch L38 mit EA extrahiert und mit MIBK extrahiert.....	179

Abbildung 93: Ausbeuten $Y_{\text{Öl}}$ und $Y_{\text{Teer}}$ der Versuche im Parameterfeld von $T = 300 - 350 \text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600 \text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$ .....	180
Abbildung 94: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Öl}}$ aus den Versuchen im Parameterfeld $T = 300 - 350 \text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600 \text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$ ( $R_{\text{korr}2} = 25,1 \%$ ) .....	180
Abbildung 95: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Teer}}$ aus den Versuchen im Parameterfeld $T = 300 - 350 \text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600 \text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$ ( $R_{\text{korr}2} = 94,1 \%$ ) .....	180
Abbildung 96: Molekulargewichte der Teere aus den Versuchen im Parameterfeld $T = 300 - 350 \text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600 \text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$ .....	181
Abbildung 97: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $M_w$ der Teere aus den Versuchen im Parameterfeld $T = 300 - 350 \text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600 \text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$ ( $R_{\text{korr}2} = 97,5 \%$ ) .....	181
Abbildung 98: Zusammensetzungen der Ölfractionen aus den Versuchen im Parameterfeld $T = 300 - 350 \text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600 \text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$ .....	183
Abbildung 99: IR-Spektren der Ölfractionen der Versuche L54 und L57 .....	183
Abbildung 100: IR-Spektren der Teerfractionen der Versuche L54 und L57 .....	184
Abbildung 101: Ionischer und radikalische Reaktionsverläufe zur Bildung von Hydroxyl-Funktionalitäten und Alkylphenolen .....	186
Abbildung 102: Ausbeuten $Y_{\text{Öl}}$ und $Y_{\text{Teer}}$ bei $T = 300$ und $350 \text{ °C}$ und $\tau = 300$ und $600 \text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$ unter Einsatz von Formiat (Versuche L40, 41, 48 und 49) und ohne (Versuche L46 - 47) .....	187
Abbildung 103: Zusammensetzungen der Ölfractionen aus den Versuchen unter Einsatz von Formiat (Versuche L48 - 49) und ohne (L46 - 47) .....	187
Abbildung 104: Ausbeuten $Y_{\text{Öl}}$ und $Y_{\text{Teer}}$ bei $T = 325 \text{ °C}$ und $\tau = 450 \text{ s}$ in Abhängigkeit der NaOH-Konzentration ( $w_{\text{NaOH}}$ ) 1 - 4 % (Versuche L93, 96 - 98) .....	189
Abbildung 105: Zusammensetzung der Ölfraction in Abhängigkeit der NaOH-Konzentration bei $T = 325 \text{ °C}$ und $\tau = 450 \text{ s}$ (Versuche L93, 96 - 98) .....	189
Abbildung 106: Vergleich der Ausschnitte der IR-Spektren der Ölfractionen der Versuche L93, 96 - 98 .....	190
Abbildung 107: Zusammensetzung der Ölfraction vor einer Extraktion mit $\text{scCO}_2$ , des erhaltenen Extraktes und des Rückstandes .....	197
Abbildung 108: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf $Y_{\text{Öl}}$ .....	199
Abbildung 109: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Öl}}$ ( $R_{\text{korr}2} = 69,8 \%$ ) .....	199
Abbildung 110: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf $Y_{\text{Teer}}$ .....	200
Abbildung 111: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Teer}}$ ( $R_{\text{korr}2} = 78,1 \%$ ) .....	200
Abbildung 112: Zusammensetzung der Ölfraction in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen (Versuche LP1 - 15) .....	201
Abbildung 113: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf $M_{w, \text{Teer}}$ .....	202
Abbildung 114: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $M_{w, \text{Teer}}$ ( $R_{\text{korr}2} = 89,4 \%$ ) .....	203
Abbildung 115: IR-Spektren der Teerfractionen der Versuche LP9 und LP3 .....	204

Abbildung 116: Plot der Wirkungsfläche für $Y_{\text{Öl}}$ bei $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ , ermittelt aus Versuchen LP 1 - 15 ( $R_{\text{korrr2}} = 69,8\%$ ) .....	205
Abbildung 117: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Öl}}$ aus den Versuchen im Parameterfeld von $T = 300 - 350\text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600\text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ ( $R_{\text{korrr2}} = 76,0\%$ ) .....	206
Abbildung 118: Zusammensetzung der Ölfraction in Abhängigkeit von $T = 300 - 350\text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600\text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ (Versuche LP1, 5, 8, 9, 15 - 24).....	207
Abbildung 119: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $Y_{\text{Teer}}$ aus den Versuchen im Parameterfeld von $T = 300 - 350\text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600\text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ ( $R_{\text{korrr2}} = 43,3\%$ ) .....	207
Abbildung 120: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für $M_w$ der Teerei aus den Versuchen im Parameterfeld von $T = 300 - 350\text{ °C}$ und $\tau = 150 - 600\text{ s}$ mit $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ ( $R_{\text{korrr2}} = 48,2\%$ ) .....	208
Abbildung 121: IR-Spektren der Ölfractionen aus Buchen- und Pappellignin bei $T = 325\text{ °C}$ , $\tau = 450\text{ s}$ und $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ , Versuche L93 und LP23 .....	212
Abbildung 122: Verfahrensvorschlag für eine Skalierung der Hydrothermolyse (vereinfachtes Fließschema).....	213
Abbildung 123: Vereinfachte Bilanz zur Erzeugung von Phenolen aus Buchen- und Pappelholz .....	218
Abbildung 124: Verfahren zur Herstellung von Phenolen, Faserstoff und Zuckern aus Laubhölzern	219
Abbildung 125: Versuchsplan zur Optimierung des Aufschlusses und der Fraktionierung von Buchen- (B-Opt1 - 15) und Pappelholz (P-Opt1 - 15).....	261
Abbildung 126: Versuchsplan zur Entwicklung und Optimierung der Hydrothermolyse von Pappellignin (LP1 - 15).....	280
Abbildung 127: Versuchsplan zur weiteren Optimierung der Hydrothermolyse von Pappellignin bei $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ (LP 1, 5, 8, 9, 15 - 24) .....	283

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Daten zur Struktur und chemischen Beschaffenheit von Cellulose, Hemicellulose und Lignin .....	14
Tabelle 2: Zusammensetzung einiger Lignocellulosen .....	15
Tabelle 3: Anteile der Monolignole in Gräsern, Nadel- und Laubhölzern .....	23
Tabelle 4: Bindungen und funktionelle Gruppen in Nadel- und Laubholzligninen .....	26
Tabelle 5: Vor- und Nachteile verschiedener Aufschlussvarianten.....	31
Tabelle 6: Bezeichnungen für säureunlösliche Lignine .....	42
Tabelle 7: Varianten des Sulfite-Aufschluss.....	42
Tabelle 8: Auswahlmatrix zum Vergleich der verschiedenen Aufschlussmethoden für Laubhölzer.....	46
Tabelle 9: Auswahlmatrix zum Vergleich der verschiedenen Lignin-Depolymerisationsverfahren.....	76
Tabelle 10: Marktgrößen und Wachstumsprognosen von Produkten aus Fermentationsprozessen ...	81
Tabelle 11: Übersicht der verwendeten Chemikalien für die Aufschlussversuche und zur Optimierung der Ligninfällung sowie zur analytischen Charakterisierung .....	95
Tabelle 12: Zuordnung der Banden im IR-Spektrum für Lignine.....	100
Tabelle 13: Zusammensetzung der verwendeten Hölzer.....	101
Tabelle 14: Ausbeute von Lignin aus den Versuchen B-Opt16 - 18 und dessen Kennwerte .....	126
Tabelle 15: Ausbeute an Faserfraktion, deren Zusammensetzung und Ausbeute an Cellulose der Versuche B-Opt16 - 18 .....	126
Tabelle 16: Molekulargewichte und Elementaranalyse der Lignine aus Raf29 (hintereinander folgende Aufschlüsse) und Raf48 (frische A-Lsg.).....	133
Tabelle 17: Molekulargewichte und Elementaranalyse des Lignins aus Raf87 .....	136
Tabelle 18: Molekulargewichte der bei unterschiedlichen pH-Werten gefällten Lignine.....	140
Tabelle 19: Molekulargewichte und Elementaranalyse des Lignins aus Pap5 - 8 .....	153
Tabelle 20: Zusammenfassung der Parametereinflüsse auf die verschiedenen Zielgrößen .....	155
Tabelle 21: Vergleich der unter optimierten Bedingungen hergestellten Lignine mit Alcell-Lignin .....	158
Tabelle 22: Übersicht der verwendeten Chemikalien für die Versuche zur basenkatalysierten Hydrothermolyse und zur Optimierung der Aufarbeitung sowie zur analytischen Charakterisierung .....	159
Tabelle 23: Bereiche der chemischen Verschiebung unterschiedlicher OH-Gruppen im <sup>31</sup> P-NMR ...	165
Tabelle 24: Analysergebnisse der verwendeten Buchen- und Pappellignine .....	165
Tabelle 25: pH-Werte der Reaktionslösungen von L13 - L17 .....	172
Tabelle 26: Ausbeuten von Öl- und Teerfraktion bei T = 300 und 350 °C (mit Ethylacetat und Isobutylmethylketon aufgearbeitet) .....	178
Tabelle 27: Massenbilanz der Versuche L38, 39 und 93 .....	191
Tabelle 28: Löslichkeiten ausgewählter Phenolderivate in Kohlenstoffdioxid bei 20 und 50 °C, in organischen Lösungsmitteln sowie in wässriger NaOH .....	196
Tabelle 29: Zusammenfassung der Parametereinflüsse auf die verschiedenen Zielgrößen .....	210
Tabelle 30: Versuchsparameter zur Optimierung des Aufschlusses und der Fraktionierung von Buchen- (B-Opt1 - 15) und Pappelholz (P-Opt1 - 15) .....	261

Tabelle 31: Aufschluss und Extraktionseffizienz .....	262
Tabelle 32: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion sowie Ausbeute an Cellulose.....	262
Tabelle 33: Gewichtsanteile der bei der analytischen Bestimmung gebildeten Abbauprodukte in der Faserfraktion B-OptD# und als Vergleichswerte vom eingesetzten Buchenholz .....	263
Tabelle 34: Ausbeute an Lignin und dessen Molekulargewichte sowie Elementaranalyse .....	263
Tabelle 35: Verteilung von Lignin über die Fraktionen B-OptD und B-OptB sowie Vergleich zum Ligningehalt im eingesetzten Buchenholz .....	264
Tabelle 36: Ausbeute an wasserlöslichen Komponenten und Gewichtsanteil an Hemicellulose sowie Ausbeute an Hemicellulose.....	264
Tabelle 37: Bestimmung der Zuckerzusammensetzung der Hemicellulosefraktion .....	265
Tabelle 38: Versuchsparameter für Aufschlüsse von Buchenholz im 13 L-Reaktor .....	266
Tabelle 39: Versuchsparameter für Aufschlüsse von Buchenholz in der "Doppelkocher-Anlage" .....	268
Tabelle 40: Aufschluss und Extraktionseffizienz .....	269
Tabelle 41: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion sowie Ausbeute an Cellulose.....	269
Tabelle 42: Gewichtsanteile der bei der analytischen Bestimmung gebildeten Abbauprodukte in der Faserfraktion P-OptD# und als Vergleichswerte vom eingesetzten Pappelholz .....	270
Tabelle 43: Ausbeute an Lignin und dessen Molekulargewichte sowie Elementaranalyse.....	270
Tabelle 44: Verteilung von Lignin über die Fraktionen P-OptD und P-OptB, in der Waschlösung P-OptW-Lsg. sowie Vergleich zum Ligningehalt im eingesetzten Pappelholz.....	271
Tabelle 45: Ausbeute an wasserlöslichen Komponenten, Zuckerzusammensetzung der Hemicellulosefraktion nach NREL-Hydrolyse und Gewichtsanteil sowie Ausbeute an Hemicellulose .....	271
Tabelle 46: Versuchsparameter für Aufschlüsse von Pappelholz im 13 L-Reaktor .....	273
Tabelle 47: Aufschluss- und Extraktionseffizienz, Ausbeute Faserfraktion und Ausbeute Lignin .....	273
Tabelle 48: Versuchsparameter zur Hydrothermolyse von Buchenlignin .....	274
Tabelle 49: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche L13 - L17 .....	275
Tabelle 50: Zusammensetzung der Lösungsmittel-Extrakte .....	275
Tabelle 51: Konzentrationen der OH-Gruppen der Öl- und Teerfraktionen der Versuche L38 - 39 ...	275
Tabelle 52: Ausbeute an Öl und Teer sowie Molekulargewichte der Teere zur statistischen Auswertung (T = 300 - 350 °C und t = 150 - 600 s, w <sub>NaOH</sub> = 2 %); Versuche L54 - 58, L91 - 95 und 105 - 107 .....	276
Tabelle 53: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche L54 - L58, L 91 - 95, L105 - 107.....	277
Tabelle 54: Elementaranalyse der Öl- und Teerfraktionen der Versuche L91 - 98.....	277
Tabelle 55: pH-Werte, TC- und TOC-Messungen der Reaktionslösungen aus den Versuchen L91 - 95 und der dazugehörigen Eduktlösung .....	278
Tabelle 56: Konzentrationen der OH-Gruppen der Öl- und Teerfraktionen der Versuche L38 und 40.....	278
Tabelle 57: Umsatz und Ausbeuten an Catechol und 3-Methoxycatechol sowie pH-Werte, TC-, TOC-Messungen und Konzentrationen an Ameisensäure und Methanol der Proben aus der Hydrothermolyse von Gujacol und Syringol (Edukt und L50 - 53 und L59).....	278
Tabelle 58: Ausbeuten an Öl und Teer der Versuche L40 - 41 und L48 - 49 .....	278



Tabelle 59: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche L46 - 49 .....	279
Tabelle 60: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche L93, 96 - 98 .....	279
Tabelle 61: Versuchsparameter zur Hydrothermolysen von Pappellignin .....	280
Tabelle 62: Ausbeute an Öl und Teer sowie Molekulargewichte der Teere zur statistischen Auswertung (T = 300 - 350 °C und $\tau$ = 300 - 900 s, $w_{\text{NaOH}}$ = 1 - 3 %); Versuche LP1 - 15.....	281
Tabelle 63: pH-Werte, TC- und TOC-Messungen der Reaktionslösungen aus den Versuchen LP1 - 15 und den entsprechenden Eduktlösungen .....	281
Tabelle 64: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche LP1 - 15 .....	282
Tabelle 65: Elementaranalyse der Öl- und Teerfraktionen der Versuche LP1 - 15 .....	283
Tabelle 66: Ausbeute an Öl und Teer sowie Molekulargewichte der Teere zur statistischen Auswertung (T = 300 - 350 °C und $\tau$ = 150 - 600 s, $w_{\text{NaOH}}$ = 2 %); Versuche LP1, 5, 8, 9, 15 - 24.....	284
Tabelle 67: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche LP16 - 24 .....	284
Tabelle 68: Elementaranalyse der Öl- und Teerfraktionen der Versuche LP16 - 24 .....	285
Tabelle 69: pH-Werte, TC- und TOC-Messungen der Reaktionslösungen aus den Versuchen LP16 - 24 und der entsprechenden Eduktlösung.....	285

## Abkürzungsverzeichnis

3D	dreidimensional
5-HMF	5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd
atro	absolut trocken (absolute Trockenmasse)
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
cp	cloud point, Trübungspunkt
DEE	Diethylether
EA	Ethylacetat
et al.	und andere
FID	Flammenionisationsdetektor
G	Guajacyl (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
H	p-Hydroxyphenyl
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IL	ionic liquid, Ionische Flüssigkeit
IR	Infrarot
LC	Lignocellulose
LMS	Laccase-Mediator-System
MIBK	Isobutylmethylketon
NREL	National Renewable Energy Laboratory
MS	Massenspektrometrie
NIR	Nahinfrarot
NMR	nuclear magnetic resonance
REM	Rasterelektronenmikroskopie
PF	Phenol-Formaldehyd
RID	refractive index detector, Brechungsindexdetektor
S	Sinapyl (3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)
SEC	size exclusion chromatography
sc	super critical
TRL	technology readiness level
USA	United States of America
UV	Ultraviolett
VE	vollentsalzt
Vis	sichtbares Licht

## Symbol- und Einheitenverzeichnis

$\mu$	Mikro ( $10^{-6}$ )	
%	Prozent	
c	Konzentration	$\text{g L}^{-1}$ oder $\text{mol L}^{-1}$
D	Polydispersität	ohne Dimension
G	Giga ( $10^9$ )	
J	Joule ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ )	
k	Kilo ( $10^3$ )	
L	Liter	
m	Milli ( $10^{-3}$ )	
m	Meter	
M	Mega ( $10^6$ )	
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse	$\text{g mol}^{-1}$
$M_w$	Massenmittel der Molmasse	$\text{g mol}^{-1}$
$M_z$	Zentrifugenmittel der Molmasse	$\text{g mol}^{-1}$
min	Minute (60 s)	
Mio.	Million ( $10^6$ )	
Mrd.	Milliarde ( $10^9$ )	
n	Anzahl	
n	Nano ( $10^{-9}$ )	
p	Druck	bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ )
$p_c$	kritischer Druck	
Pa	Pascal ( $\text{N m}^{-2}, \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ )	
ppm	parts per million	
$R^2$	Bestimmtheitsmaß	%
s	Sekunde	
t	Tonne ( $10^3 \text{ kg}$ )	
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ oder K
$T_c$	kritische Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ oder K
$\tau$	Verweilzeit	s oder min
TC	totaler Kohlenstoffgehalt	$\text{g L}^{-1}$
TOC	totaler organischer Kohlenstoffgehalt	$\text{g L}^{-1}$
vol%	Volumenprozent	
w	Gewichtsanteil	%
X	Umsatz	%
Y	Ausbeute	%

Vereinzelt genutzte Symbole sind unter der jeweiligen Formel erläutert.

## Kurzfassung

Lignocellulosen, insbesondere heimische Laubhölzer wie Buche oder Pappel, bieten großes Potenzial als nachhaltige Rohstoffquelle für eine chemisch-stoffliche Verwertung. Insbesondere das enthaltene Lignin ist durch sein aromatisches Grundgerüst dafür prädestiniert. Um dieses zugänglich zu machen, muss das verholzte Pflanzenmaterial aufgeschlossen und fraktioniert werden, bevor eine selektive Depolymerisation zu kleineren Phenolbausteinen (Monomere und Oligomere) erfolgen kann.

Die Erzielung hoher Gesamtausbeuten an Produkten ist für einen wirtschaftlichen Betrieb einer Lignocellulose-Bioraffinerie essenziell. Daher wurde in dieser Arbeit ein autokatalytischer Ethanol/Wasser-Aufschluss (ein Organosolv-Verfahren) zur Reaktivextraktion des Lignins ausgewählt. Durch systematische Optimierung mittels statistischer Methoden, unterlegt mit umfangreichen Analysen (HPLC, GPC, IR- und NMR-Spektroskopie), konnten die Einflüsse der Aufschlussbedingungen auf alle drei Fraktionen (Faserstoff, Hemicellulosen und Lignin) für beide Holzarten aufgeklärt und nach Skalierung in den kg-Maßstab robuste empirische Modelle zur Abschätzung der Ausbeuten und Qualitäten abgeleitet werden. Da die meisten Aufschlussverfahren hinsichtlich hoher Zellstoffausbeuten ausgelegt werden, stellen die Erweiterung der Aufschlusstemperatur bis 220 °C, eine Ligninfällung durch gleichzeitige Rückgewinnung des Ethanols und eine semi-kontinuierliche Fahrweise zur Reduktion des Aufschlussmittelbedarfes signifikante Fortschritte gegenüber dem Stand der Technik dar. Eine Kombination aus schlagartiger Druckentspannung und ethanolischer Extraktion, für dessen Testung eine separate Versuchsanlage konstruiert wurde, brachte nur eine minimale Steigerung der Ligninausbeute. Es wird jedoch eine deutlich bessere enzymatische Hydrolysierbarkeit bei der Nutzung der Faserfraktion als Fermentationsrohstoff erwartet. Bei annähernd identischen Bedingungen ( $T = 220\text{ °C}$ ,  $\tau \sim 200\text{ min}$  und  $w_{\text{Ethanol}} \sim 65\%$ ) wurden bei beiden Hölzern die höchsten Ligninausbeuten erzielt (88 % aus Buchen- und bis zu 90 % aus Pappelholz, 74 % und 53 % nach Skalierung). Die chemischen Eigenschaften der Lignine zeigten deutliche Unterschiede, die sich auf das Produktspektrum einer nachfolgenden Depolymerisation auswirkten.

Eine selektive hydrolytische Spaltung der im Lignin enthaltenen Etherbindungen lässt hohe Produktausbeuten erwarten. Daher wurde eine Hydrothermolyse unter

basischen Bedingungen als Prozessvariante untersucht. Für die zwei Lignintypen mittels statistischer Versuchsplanung und ausführlicher analytischer Methoden (GC-MS/FID, GPC, HPLC, IR- und NMR-Spektroskopie) individuell optimierte Bedingungen zeigten, dass Gesamtausbeuten von ca. 80 % an phenolischen Produkten bei  $T \sim 325 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\tau = 150 - 450 \text{ s}$  erreichbar sind. Bei der Umsetzung ist auf eine ausreichende Menge an Base zu achten, da diese speziell die Oligomere vor Zersetzung zu niedermolekularen Oxigenaten schützt. Hier konnte gegenüber dem Stand der Technik eine signifikante Reduktion der Menge erreicht werden. Untersuchungen an Referenzmolekülen unterlegen die Beobachtungen zu Folgereaktionen an den Methoxygruppen, die es ermöglichen das Produktspektrum durch gezielte Auswahl der Prozessbedingungen zu kontrollieren. Die sich anschließende Produktaufarbeitung konnte hinsichtlich Extraktionseffizienz für die niedermolekularen Phenole durch Einsatz von Isobutylmethylketon anstelle normalerweise für diese Trennaufgabe eingesetzter Lösungsmittel verbessert werden. Gleichzeitig ergibt sich eine niedrigere Abwasserbelastung. Als Option zur weiteren Fraktionierung der Phenole hinsichtlich ihrer Funktionalitäten, was eine zielgerichtete Anwendung der Spaltprodukte erlaubt, konnte die grundlegende Machbarkeit einer Extraktion mit überkritischem  $\text{CO}_2$  gezeigt werden.

Auf Grundlage der empirischen Modelle und der erreichten Prozessverbesserungen wird ein Vorschlag für die technische Umsetzung eines Gesamtverfahrens gegeben, welches durch Zusammenspiel aus saurem Aufschluss und basischer Spaltung eine maximale Ausbeute von Phenolen aus heimischen Laubhölzern bei gleichzeitiger Koppelproduktion von (Poly)sacchariden ermöglicht.

## Abstract

Lignocellulosic biomass, especially native hardwoods such as beech or poplar, offer great potential as a sustainable source for the utilization to chemicals. In particular, lignin is predestined due to its aromatic structure. In order to make it accessible, the lignified plant material must be pretreated and fractionated before a selective depolymerisation to smaller phenolic building blocks (monomers and oligomers) can take place.

The achievement of high total product yields is essential for the economic operation of a lignocellulose biorefinery. Therefore, in this thesis an autocatalytic ethanol/water pretreatment (an organosolv process) for the reactive extraction of lignin was selected. By systematic optimisation using statistical methods, supported by extensive analyses (HPLC, SEC, IR- and NMR-spectroscopy), the influences of the process conditions on all three fractions (pulp, hemicelluloses and lignin) could be clarified for both wood species. After scaling to the kg-scale robust empirical models for estimating yields and qualities could be elaborated. Since most pretreatment processes are designed for high pulp yields, the extension of the operating temperature up to 220 °C, lignin precipitation by simultaneous recovery of ethanol and a semi-continuous operation mode for the reduction of the solvent required represent significant improvements compared to the state of the art. A combination of abrupt pressure release and ethanolic extraction, for which a separate pilot plant was constructed, resulted in a minimal increase of lignin yield. However, a significantly better enzymatic hydrolyzability is expected when using the pulp as raw material for fermentations. Using almost identical conditions ( $T = 220\text{ °C}$ ,  $\tau \sim 200\text{ min}$  and  $w_{\text{Ethanol}} \sim 65\%$ ) the highest lignin yields were achieved with both woods (88 % from beech and up to 90 % from poplar, and 74 % and 53 % after upscaling). The chemical properties of the lignins showed distinguished differences impacting the product spectrum of a subsequent depolymerisation.

A selective hydrolytic cleavage of the ether bonds within the lignin allows high product yields to be expected. Therefore, hydrothermolysis under basic conditions was investigated. For the two lignin types individually optimised conditions using statistical experimental design and detailed analytical methods (GC-MS/FID, SEC, HPLC, IR- and NMR-spectroscopy) resulted in total yields of approx. 80 % of phenolic products at  $T \sim 325\text{ °C}$  and  $\tau = 150 - 450\text{ s}$ . During the reaction it is important to ensure that a

XX

sufficient amount of base is added since it protects the oligomers from decomposition to low-molecular oxigenates. Here a significant reduction of the quantity could be achieved compared to the state of the art. Investigations on reference molecules confirmed subsequent reactions on the methoxy groups, which make it possible to control the product spectrum by selecting specific process conditions. The downstream processing could be improved in terms of the extraction efficiency for the low-molecular-weight phenols by using isobutyl methyl ketone instead of solvents which are normally used for this separation. Additionally, this results in a lower waste water load. As an option for the further fractionation of the phenols with regards to their functionalities, which allows a more targeted application of the products, the feasibility of an extraction with supercritical CO<sub>2</sub> could be demonstrated.

Based on the empirical models and the achieved improvements, a proposal for the technical implementation of an overall process is given, which enables a maximum yield of phenols from domestic hardwoods with simultaneous coupled production of (poly)saccharides through the interaction of acidic pretreatment and lignin depolymerisation under basic conditions.





## 1. Einleitung

Das steigende Umweltbewusstsein und das Streben nach einer nachhaltigen Wirtschaftsweise, getrieben durch starke Verknappung von Ressourcen bei gleichzeitig zunehmender Weltbevölkerung, rücken die Nutzung nachwachsender Rohstoffe unter dem Begriff „Bioökonomie“ in den Fokus nahezu aller Industrienationen. So führten beispielsweise alle G7-Staaten dezidierte politische Strategiepapiere zur Unterstützung einer nachhaltigen Wirtschaft ein. Deutschland war 2009 mit der Gründung des Bioökonomierates und mit der im November 2010 beschlossenen „Nationale Forschungsstrategie Bioökonomie 2030“ eines der ersten Länder. Ergänzt durch die „Nationale Politikstrategie Bioökonomie“ (Juli 2013), welche 2020 als „Nationale Bioökonomiestrategie“ aktualisiert wurde und der „Roadmap Bioraffinerien“ (2012), bilden diese Papiere die Grundlage für einen Strukturwandel hin zu einer biobasierten Wirtschaft.[1–4] Der Bioökonomierat definiert dabei den Begriff Bioökonomie wie folgt: „Bioökonomie ist die wissensbasierte Erzeugung und Nutzung biologischer Ressourcen, um Produkte, Verfahren und Dienstleistungen in allen wirtschaftlichen Sektoren im Rahmen eines zukunftsfähigen Wirtschaftssystems bereitzustellen“.[5] Die Regierung der USA mit dem „National Bioeconomy Blueprint“ (2012), Japan mit der „Biomass Industrialization Strategy“ (2012) und die Europäische Union mit dem Strategiepapier „Innovating for Sustainable Growth: A Bioeconomy for Europe“ (2012, 2018), haben beispielsweise entsprechende Aktionspläne definiert.[6–8] Anfang 2019 wiesen 50 Länder Bioökonomie-Politikpapiere aus, welche in Abbildung 1 anhand ihres Reifegrades dargestellt sind [9].



Abbildung 1: Bioökonomie-Politikpapiere weltweit, Stand März 2019, nach [10].

*Staffas et al.* haben in ihrer Abhandlung "Strategies and Policies for the Bioeconomy and Bio-Based Economy: An Analysis of Official National Approaches" die Positionspapiere der Europäischen Union, USA, Kanada, Schweden, Finnland, Deutschland und Australien verglichen und kommen zu dem Schluss, dass Wirtschaftswachstum und ein Rohstoffwandel möglich sind, eine komplette Substitution fossiler Rohstoffe in allen Sektoren (hauptsächlich im Energiebereich) aber nicht erreicht werden kann [11]. Daher sollte eine hochwertige stoffliche Nutzung nachwachsender Ressourcen im Gegensatz zu einer energetischen Verwertung vorrangig sein. Auch der Bioökonomie-rat hat in einer Synopse die Strategien innerhalb der G7-Staaten sowie weitere nationale Pläne weltweit analysiert. Die Autoren mahnen an, dass die jeweiligen Länder stark auf ihre Belange fokussiert sind und ein internationaler Austausch zwingend stärker betrachtet werden müsse [12, 13]. Allen Ansätzen gemein ist jedoch die Schwierigkeit des Spagats zwischen Wirtschaftskraft, Wirtschaftswachstum und Nachhaltigkeit.

Hauptziel ist die Eindämmung der Verbrennung fossiler Materialien von jährlich 7 - 8 Mrd. t Kohlenstoff, was eine Freisetzung von ca. 25 - 29 Mrd. t CO<sub>2</sub>-Äkquivalenten entspricht (1 t C = 3,66 t CO<sub>2</sub>) [14, 15]. Durch diese anthropogene Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den unterschiedlichen Kohlenstoffkreisläufen der Natur reichert sich immer mehr Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre an und führt letztendlich zur Klimaerwärmung. Die globale Bindung von Kohlenstoff über die Photosynthese in Form von Kohlenhydraten beträgt im Jahr ca. 120 Gt. Die äquivalente Menge wird zu gleichen Teilen von Pflanzen und Lebewesen wieder veratmet [16]. Auch andere Kohlenstoffkreisläufe, wie zwischen Ozeanen und der Atmosphäre, werden durch die Verbrennung fossiler Energieträger sowie durch Landnutzungsänderungen gestört. Dies führt zu einer Steigerung der CO<sub>2</sub>-Konzentration von ca. 2 % pro Jahr. Dass die tatsächlich gemessenen Werte niedriger sind, liegt unter anderem an der Aufnahme von „Überschuss-CO<sub>2</sub>“ durch die Ozeane. Neben der gestiegenen CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre ergibt sich daher zusätzlich die Problematik der Versauerung der Meere.[17]

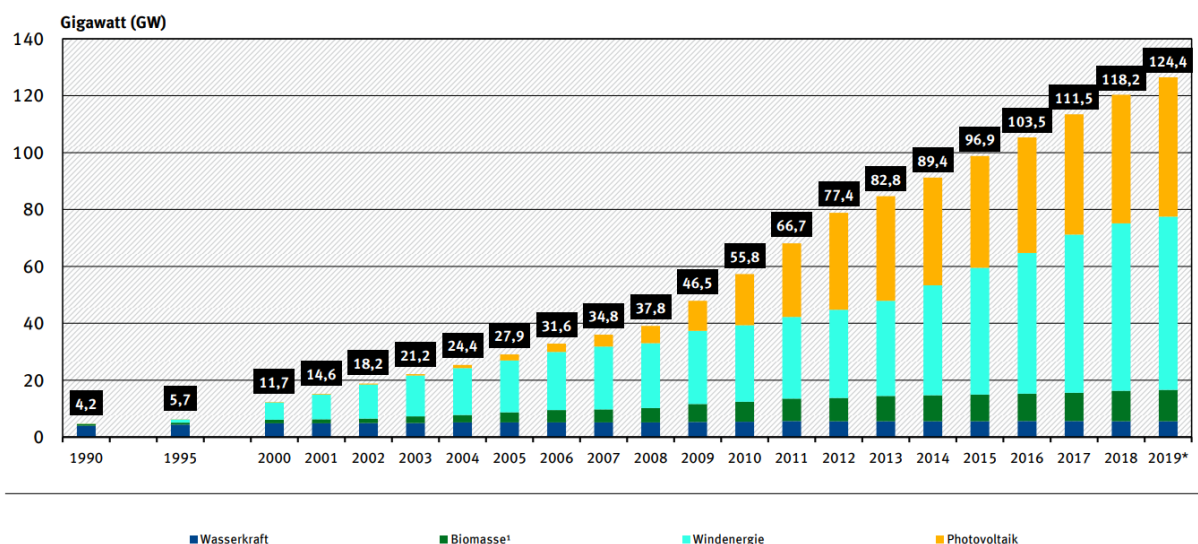
Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe, wie Holz, Stroh oder pflanzlicher Öle, als Kohlenstoffquelle für chemische Syntheseprozesse im Sinne der Bioökonomie ist nicht neu. Sie ist nur aufgrund der einfacheren Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe im 19. Jahrhundert fast gänzlich verdrängt und in den Hintergrund gerückt. Nur Produkte,

die aufgrund ihrer Funktionalität nicht prozesstechnisch oder wirtschaftlich aus einfachen Kohlenwasserstoffen, wie Ethylen oder Propen, synthetisiert werden können, basieren seit jeher auf natürlichen Ressourcen. Beispiele sind fettsäurebasierte Tenside oder Zellstoffe für Papier und Hygieneanwendungen. Analog eines Verbundstandortes der chemischen Industrie sollen zukünftig nachwachsende Rohstoffe in „Bioraffinerien“ unter maximaler Ressourceneffizienz zu Chemikalien, Werkstoffen und Energieträgern verarbeitet werden. Eine höchstmögliche Ökonomie wird durch integrierte Verfahrensführung, Schließung von Stoffkreisläufen, Kaskadennutzung und Recyclingprozesse erreicht.[4]

Dabei hat die Integration nachwachsender Rohstoffe in bestehende Produktionsverbände viele Hemmnisse zu überwinden:

- Das Ausgangsmaterial muss in gleichbleibender Qualität das ganze Jahr verfügbar sein.
- Qualitative Schwankungen der Rohstoffe müssen prozesstechnisch, manchmal bis auf molekulare Ebene, ausgeglichen werden.
- Bereitstellung der Rohstoffe, Logistik, Vorbehandlung, Konversion, Aufarbeitung und Endproduktformulierung müssen aufgrund der langen Wertschöpfungskette ganzheitlich betrachtet und integriert werden.
- Durch die hohen Qualitätsanforderungen an reine Substitutionsprodukte ist eine Markteinführung nur über eine attraktive Preisgestaltung oder Anrechnung zusätzlicher Vorteile (z. B. CO<sub>2</sub>-Minderung) realisierbar.
- In den meisten Fällen besteht eine Konkurrenzsituation mit etablierten Materialien, welche mit abgeschriebenen, hochprofitablen Anlagen hergestellt werden.
- Neue Produkte mit anderer oder besserer Funktionalität können meist nicht in bestehende Produktionsketten ohne deren Anpassung eingebracht werden.
- Auch ist der Markt für neue Produkte meist nicht existent und muss parallel zur Produkt- und Verfahrensentwicklung erschlossen werden. Anreizsysteme und eine breite Öffentlichkeitsarbeit zur Beeinflussung der Kaufentscheidung sind jedoch bislang unzureichend entwickelt.
- Das verfahrenstechnische Risiko für neue Prozesse ist hoch. Dies muss über die beteiligten Akteure gleichermaßen verteilt und durch zusätzliche politische Maßnahmen minimiert werden.
- Aktuell besteht ein starker Einfluss der Energiewirtschaft auf die Verfügbarkeit biogener Ressourcen durch den Ausbau der Bioenergie.

Gerade bei Holz ist die Nutzungskonkurrenz seit jeher gegeben, da es sowohl als Rohstoff (Baumaterial, Zellstoff, usw.) als auch als Energieträger verwendet werden kann. Dabei verschieben steigende Rohölpreise und staatliche Förderanreize mit dem Ziel einer schnellen Eindämmung des Klimawandels die Verhältnisse zwischen stofflicher und energetischer Nutzung. So wurde im Jahr 2010 seit den Kriegsjahren erstmals wieder mehr Holz verbrannt als stofflich genutzt [18]. Durch neue Fördermethoden für Erdöl und Erdgas kommt für die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe erschwerend hinzu, dass die Reserven und Ressourcen an fossilen Rohstoffen für dieses Jahrhundert als gesichert gelten. Hierbei handelt es sich aber nur um eine Verschiebung des „Peak-Oil“-Szenarios und eine Reduktion der Treibhausgasemissionen ergibt sich daraus keinesfalls. Daher haben sich im Klimaabkommen von Paris alle westlichen Industrienationen zu einer Treibhausgasneutralität bis zum Jahr 2050 verpflichtet [19]. Auf nationaler Ebene ist der Schlüssel dazu der Ausbau der Bioökonomie, da mittel- bis langfristig erwartet wird, dass in Deutschland andere erneuerbare Energien, wie Sonne, Wind und Geothermie, stärker wachsen als der Bioenergiesektor [20]. Dies bestätigt auch der Bericht der Arbeitsgruppe „Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat)“, die im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie die Nutzung der erneuerbaren Energien bilanziert. In Abbildung 2 ist der fast stagnierende Anteil der installierten Leistung zur Stromerzeugung aus Biomasse ersichtlich.



Wegen des geringen Anteils geothermischer Stromerzeugungsanlagen werden diese nicht dargestellt.  
<sup>1</sup> inkl. feste und flüssige Biomasse, Biogas, Biomethan, Deponie- und Klärgas, ohne biogenen Anteil des Abfalls  
 \* vorläufige Angaben

Quelle: Umweltbundesamt (UBA) auf Basis AGEE-Stat, Stand 02/2020

Abbildung 2: Installierten Leistung zur Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland [21]  
 Ein Hauptsektor, den die Bioökonomie in Deutschland adressiert, ist die Chemische Industrie mit 10,5 % Umsatzanteil am gesamten verarbeitenden Gewerbe im Jahr

2018. Die mittelständig geprägte Branche besteht aus über 2.200 Betrieben mit insgesamt 462.400 Mitarbeitern, davon 90 % mit weniger als 500 Beschäftigten.[22] Erdöl und Erdgas haben mit einem Anteil von rund 75 % und 11 % Kohle mit ca. 1 % als Rohstoffbasis komplett verdrängt. Der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen betrug im Jahr 2019 mit ca. 2,7 Mio. t ~ 13 %. Insgesamt werden allein in Deutschland jährlich ca. 20,8 Mio. t Rohstoffe für chemische Erzeugnisse benötigt. Der Importanteil von Rohöl liegt bei ca. 97 %, der Importanteil bei Biomasse (überwiegend pflanzliche Öle und Fette) bei ca. 60 %.[23, 24] Eine im Jahr 2016 aktualisierte Prognos-Studie weist eine deutliche Steigerung des Anteils von Biomasse in der Chemischen Industrie von aktuell 13 % auf 18,5 % im Jahr 2030, hauptsächlich bei Fein- und Spezialchemikalien, aus. Dieser Trend der Diversifizierung der Rohstoffbasis, welche zentrales Element der Rohstoffstrategie der Chemischen Industrie ist, wird nicht durch weniger stark steigende Ölpreise gebremst.[25]

Als nachwachsende Rohstoffe für eine biobasierte Industrie sind in Deutschland besonders Lignocellulosen (LC), hauptsächlich Holz, im speziellen Waldrestholz oder zukünftig Holz aus Kurzumtriebsplantagen geeignet, da diese biogenen Rohstoffe nicht in Konkurrenz zu Lebens- oder Futtermitteln stehen. Als Lignocellulose wird der Stoffverbund aus den drei Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin bezeichnet, welcher sich bei der Verholzung von Pflanzenzellen in der Zellwand ausbildet. Das nationale Vorkommen dieser Rohstoffquellen und deren Aufbau ist ausführlich in Kapitel 3.1 beschrieben. Zur Maximierung der Wertschöpfung ist eine kaskadenartige Verwendung nachwachsender Rohstoffe zwingend und muss im Vordergrund der zukünftigen Entwicklungsaktivitäten stehen. Dabei ist die stoffliche Nutzung als Werkstoff oder Vorstufe für Chemikalien einer energetischen Nutzung vorzuziehen, welche erst in Betracht gezogen werden sollte, wenn ein Recycling nicht mehr möglich ist. Die stoffliche Nutzung von Holz erfolgt heutzutage vornehmlich als Baumaterial und für die Herstellung von Faser- und Zellstoffen. Die ältesten bis dato entdeckten Holzbauwerke der Welt sind vier aus Eichenholz konstruierte Brunnen, welche in der Jungsteinzeit zwischen 5206 und 5098 vor Christus in Altscherbitz bei Leipzig errichtet wurden [26].

Anfang der 1850er-Jahre entwickelten *H. Burgess* und *C. Watt* das erste Zellstoffproduktionsverfahren auf Basis eines Aufschlusses mit Natronlauge, welches 1854 in den USA großtechnisch eingeführt wurde [27]. Die Zellstoffproduktion in Deutschland,

welche ausschließlich auf Holz basiert, liegt bei ca. 2,7 Mio. Jahrestonnen mit prognostizierter, leicht steigender Kapazität auf 2,8 Mio. Jahrestonnen im Jahr 2023. Dabei teilt sich die Produktionskapazität im Jahr 2018 in 1,061 Mio. t pro Jahr über mechanische Aufschlussverfahren und 1,676 Mio. t pro Jahr über chemische Aufschlussverfahren auf [28]. Die Einnahmen der deutschen Zellstoffproduzenten lagen in 2016 bei 1,35 Mrd. US-Dollar, was die Bedeutung dieses Industriezweiges unterstreicht [29]. In den letzten 30 Jahren verzeichnet die Zellstoffbranche in Europa einen drastischen Rückgang der Anzahl an Zellstoffwerken (von 1570 in 1991 auf 917 in 2015) und damit verbunden ein starker Rückgang der Beschäftigtenzahlen (von ca. 411.000 in 1991 auf ca. 178.000 in 2015). Die Kapazität der Werke liegt mit ca. 40 Mio. Jahrestonnen ebenso auf gleichbleibendem Niveau, wie die Zellstoffproduktion von ca. 36,2 Mio. Jahrestonnen. Der dazu benötigte Holzeinsatz beträgt ca. 144 Mio. m<sup>3</sup> (Festmeter) pro Jahr (40,5 Mio. m<sup>3</sup> Laub- und 104 Mio. m<sup>3</sup> Nadelholz). Der Importanteil liegt bei 15,3 %, was zeigt, dass die Zellstoffproduktion eine regionale Wertschöpfungskette darstellt. Buchenholz spielt mit 2,8 % am gesamten Holzverbrauch für die Zellstoffproduktion in Europa nur eine untergeordnete Rolle.[30]

Durch die sinkende Nachfrage an Standard-Zellstoffen für Printmedien aufgrund zunehmender Digitalisierung und hohem weltweiten Wettbewerb durch „Megaplants“ auf Basis von Eukalyptus, muss sich die europäische und im speziellen die deutsche Zellstoffindustrie und die mit betroffene Forstwirtschaft neue Absatzpotenziale im stofflichen Bereich erschließen. Der Fokus sollte dabei auf der hochwertigen Nutzung von Laubholzsortimenten liegen. Diese sind in Deutschland nachhaltig verfügbar, da deren Aufkommen für die nächsten Jahrzehnte aufgrund des stattfindenden Waldumbaus durch eine notwendige Verjüngung des Waldes und dem Anbau von mehr Mischwald prognostiziert steigt. Gleichzeitig fehlen Produktinnovationen und Märkte für z. B. Buchenholzsortimente.[31–33]

Wie bereits erwähnt, würde eine rein energetische Verwertung die niedrigste Wertschöpfung bedeuten, da die im Ausgangsmaterial vorhandenen Strukturen zerstört und damit eine stoffliche Verwertung verhindert wird. Dies kann für eine zukunftsorientierte, umwelt- und ressourcenbewusste Gesellschaft keine Lösung darstellen.

Alternativen können neue umweltschonende Aufschlusstechnologien, gekoppelt mit neuen Syntheseprozessen für die Herstellung neuer Produkte sein (Top-Down-

Strategie). Die Aufbereitung von Koppelprodukten und Nebenstoffströmen aus bestehenden Prozessen und die Generierung marktfähiger Erzeugnisse stellt eine weitere Option dar (Bottom-Up-Strategie). Bei beiden Varianten ist ein tiefgreifendes Verständnis für Struktur-Prozess-Wechselwirkungen entlang der neuen komplexen Wertschöpfungsketten essenziell, da bereits die Zusammensetzung und Beschaffenheit des Ausgangsmaterials große Unterschiede in der Verarbeitung nach sich ziehen. Die vorliegende Arbeit soll Lösungsansätze zur stofflichen Nutzung heimischer Laubhölzer bieten und Potenziale für die Sektoren Forst, Zellstoff und Chemie aufzeigen.

## 2. Zielstellung

Zur stofflichen Verwertung holzartiger Biomasse existieren zahlreiche Prozessvarianten. Technisch umgesetzt sind bis dato aber nur Verfahren zur Valorisierung der Cellulosefraktion als Zellstoff oder der Nutzung von Cellulose und Hemicellulosen als fermentierbare Kohlenhydrate, meist zur Erzeugung von Bio-Ethanol (beispielsweise Clariant [34], DuPont [35] oder BetaRenewables [36]). Bei Erzielung entsprechender Zuckerqualitäten sind auch höherwertige Anwendungen in der Industriellen Biotechnologie, die heutzutage nahezu ausschließlich Lebensmittelzucker einsetzen, adressierbar. Märkte sind unter anderem Aminosäuren, Vitamine, technische Enzyme oder Carbonsäuren.

Verwertungsoptionen für das als Koppelprodukt anfallende Lignin sind zwar literaturbekannt, eine großtechnische Umsetzung ist allerdings nur in einzelnen Produkten mit kleinen Marktvolumina erfolgt. Dies liegt zum einen in der sehr eingeschränkten Konvertierbarkeit der in ihrer Struktur durch den Aufschluss stark veränderten Lignine, andererseits in der Marktverfügbarkeit, da in den überwiegenden Fällen das Lignin thermisch zur Energieversorgung innerhalb des Anlagenverbundes genutzt wird (Lignine besitzen typischerweise einen Energiegehalt von 60 % verglichen mit Erdöl [37, 38]). Zudem sind die bis dato industriell umgesetzten Aufschluss- und Fraktionierungsprozesse nicht für die Ausschleusung von Ligninen in entsprechenden Qualitäten ausgelegt, da die Ligninentfernung aus dem Zellstoff durch harsche Prozessbedingungen und chemische Modifikation meist mit schwefelhaltigen funktionellen Gruppen erreicht wird. Eine direkte höherwertige stoffliche Nutzung wird damit fast gänzlich ausgeschlossen. Da Lignin die einzige, in großen Mengen verfügbare Quelle für Aromaten aus nachwachsenden Rohstoffen darstellt, ist das Marktpotenzial als sehr hoch einzustufen. Ebenfalls ist die hochwertige Nutzung der Ligninfraktion aus Lignocellulosen zwingend für die Wirtschaftlichkeit einer holzverarbeitenden Bioraffinerie [39].

Ausgehend von den beschriebenen politischen, gesellschaftlichen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen soll innerhalb dieses Dissertationsvorhabens ein bis dato nicht beschriebenes integriertes Bioraffinerie-Konzept zur Verwertung heimischer Lignocellulosen entwickelt werden. Als Rohstoffe wurden aufgrund des hohen Potenzials Buchenholz aus der Forstwirtschaft und Pappelholz, welches über Kurzumtriebs-



plantagen verfügbar wäre, ausgewählt. Das zu entwickelnde Gesamtverfahren besteht aus der Rohstoff-Vorbehandlung und Fraktionierung, gekoppelt mit der Depolymerisation der gewonnenen Ligninfraktionen zu Phenolen über Hydrothermolyse zur Steigerung der Wertschöpfung und Verbreiterung der Anwendbarkeit dieser Fraktion. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Auswahl der geeigneten Prozesse für beide Teilschritte und deren prinzipieller Konfiguration.

Daraus abgeleitete Teilziele sind im Einzelnen:

- Entwicklung eines Aufschluss- und Fraktionierungsverfahrens für Buchen- und Pappelholz unter Maximierung der Ligninausbeute
- Analytische Charakterisierung aller erhaltenen Fraktionen
- Aufstellung von empirischen Prozessmodellen zur Optimierung der Fraktionierung und Darstellung von Ligninfraktionen mit an den Folgeprozess angepassten Eigenschaften
- Untersuchungen zur selektiven Hydrothermolyse der Ligninfraktionen mit dem Ziel einer vollständigen Spaltung der im Lignin enthaltenen Etherbindungen
- Analytische Charakterisierung der erhaltenen Reaktionsprodukte
- Aufstellung von empirischen Prozessmodellen zur Optimierung der Hydrothermolyse
- Vergleich der Einflüsse beider Holzarten auf das Gesamtverfahren und Ausarbeitung eines integrierten Verfahrenskonzeptes

Dazu gliedern sich die Untersuchungen zunächst in zwei übergeordnete Bereiche, den Aufschluss und die Fraktionierung (Kapitel 4) sowie die hydrothermale Spaltung erhaltener Ligninfraktionen (Kapitel 5). Sind für beide Teilprozesse die optimalen Verfahrensführungen und Betriebsparameter ermittelt, werden die Struktureinflüsse der Fraktionen auf die nachfolgenden Prozessschritte bewertet. Durch diese systematische Vorgehensweise kann das Bioraffinerie-Verfahren ganzheitlich beschrieben und durch die Modelle mögliche Zielkonflikte gelöst werden (Kapitel 6). Da der Fokus dieser Arbeit auf der Verwertung der Ligninfraktion liegt, ist die Hydrolyse der Cellulosefaserfraktion zu Zuckern nicht Bestandteil dieser Arbeit. Auch liegen hierzu bereits umfangreiche Studien vor [40–42].

Das nachfolgende Schema zeigt das angestrebte Vorgehen nochmals grafisch (Abbildung 3).

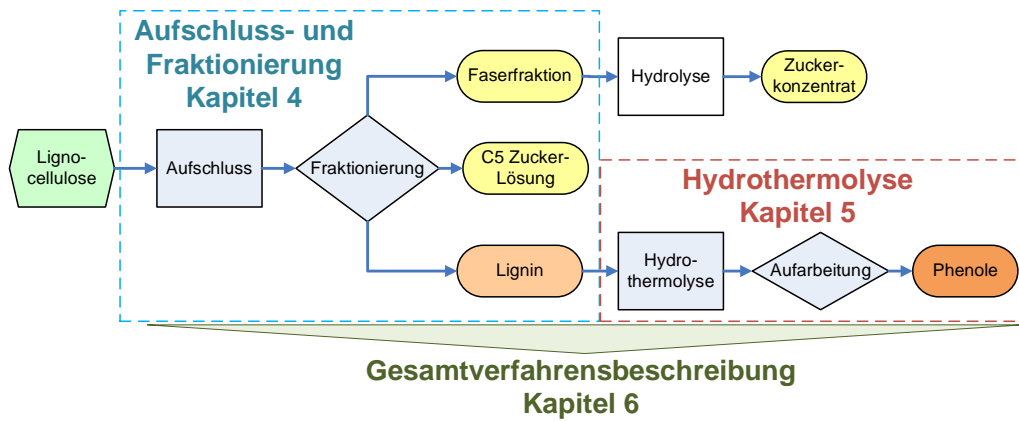


Abbildung 3: Schema des betrachteten Biorefinerie-Konzeptes

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern die Entscheidungsgrundlage für die Pilotierung der einzelnen Verfahrensstufen, deren detaillierter Auslegung und die weitere Entwicklung eines Biorefinerie-Konzeptes auf Basis heimischer Laubhölzer.

### **3. Stand der Wissenschaft und Technik**

Innerhalb des folgenden Abschnitts werden alle theoretischen Grundlagen für die in dieser Arbeit relevanten Themenfelder beschrieben. Dies beinhaltet eine detaillierte Beschreibung des strukturellen Aufbaus von Lignocellulose mit dem Schwerpunkt Holz, der Aufschluss- und Fraktionierungsverfahren für Lignocellulosen, der Depolymerisation von Lignin zur Darstellung aromatischer Verbindungen sowie der Nutzung der erhaltenen Lignine oder Ligninfragmente.

#### **3.1 Verfügbarkeit und Aufbau von Lignocellulosen**

Als Lignocellulose wird die Zellwand verholzter Pflanzen bezeichnet. Sie besteht hauptsächlich aus 35 - 50 % Cellulose, 20 - 35 % Hemicellulose und 10 - 25 % Lignin und ist mit einem Vorkommen von geschätzt hundert Milliarden Tonnen die größte nachwachsende Ressource auf der Erde [43]. In Deutschland beträgt die Waldfläche ca. 11,4 Mio. Hektar (31,9 % der Fläche der Bundesrepublik, Gesamtvorrat an Holz ca. 3.663 Mio. m<sup>3</sup>). Die häufigsten Baumarten sind Fichte (25,4 %), Kiefer (22,3 %), Buche (15,4 %) und Eiche (10,3 %). [44] Die große Relevanz der Forstwirtschaft zeigt sich im jährlichen Holzeinschlag, der nach statistischem Bundesamt rund 64 Mio. m<sup>3</sup> beträgt [45]. Im Zeitraum zwischen dem Jahr 2002 und 2012 erfolgte nach Auswertung der Bundeswaldinventur III ein Vorratsaufbau an Baumbeständen von rund 161 Mio. m<sup>3</sup>, davon am meisten Buche und Kiefer, was die nachhaltig verfügbare Ressource Holz bestätigt [44, 46]. Wie die vom DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH erstellte Potenzialstudie zu biogenen Rest- und Abfallstoffen ausweist, liegt das ungenutzte technische Biomassepotenzial von Waldrestholz in Deutschland bei ca. 11,9 Mio. t., noch über dem von Getreidestroh mit ca. 8,5 Mio. t [47]. Laubholzsortimente sind davon der interessanteste Rohstoffstrom, da die stoffliche Nutzung fast gar nicht erfolgt. In Abbildung 4 sind die Nutzung und die Potenziale holz- und forstwirtschaftlicher Reststoffe grafisch dargestellt. Diese Mengen stünden zusätzlich zum Frischholz für eine stoffliche Nutzung in einer Verwertungskaskade zur Verfügung.

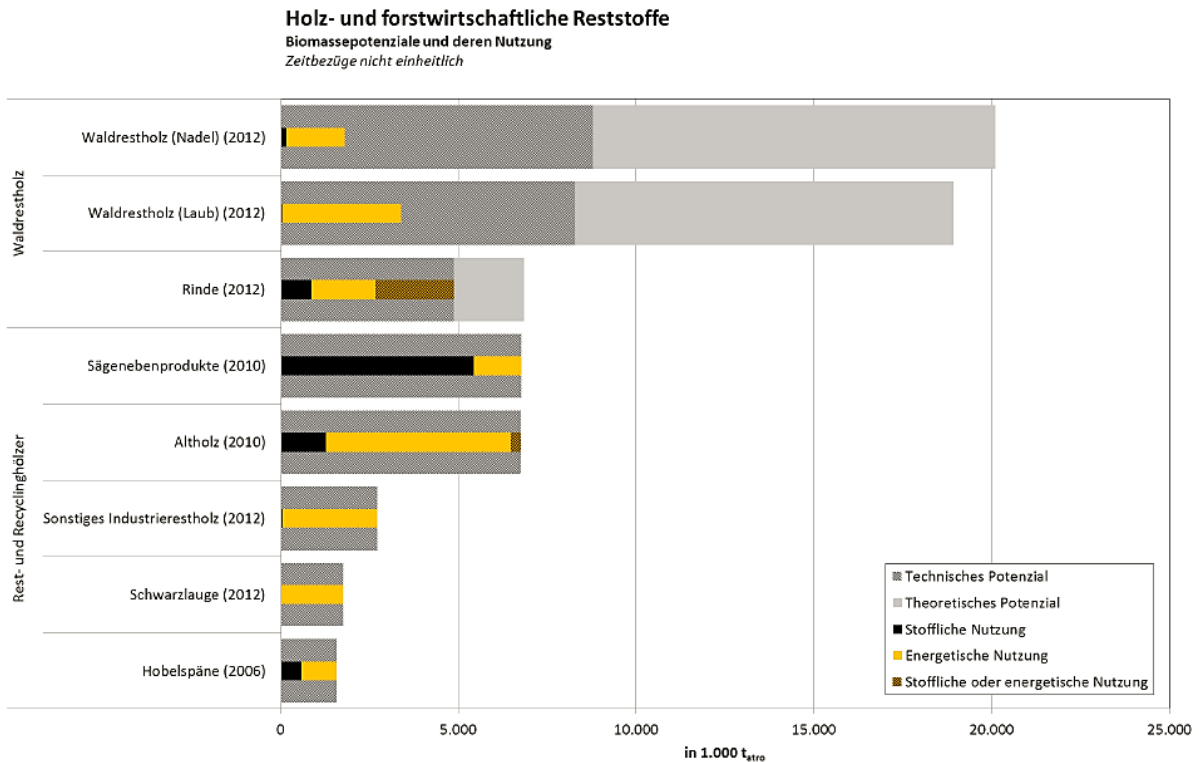


Abbildung 4: Potenziale holz- und forstwirtschaftlicher Reststoffe und deren Nutzung [47]

Durch attraktive wirtschaftliche Rahmenbedingungen ist eine Verschiebung von energetischer hin zu einer stofflichen Nutzung ebenso möglich, wie Altholzsortimente, die nach entsprechender gesetzlicher Regelung für Bioraffinerien zur Verfügung stünden.

Hölzer aus Kurzumtriebsplantagen bieten ebenfalls ein hohes Rohstoffpotenzial für eine holzbasierte Bioökonomie. Innerhalb kurzer Umtriebszeiten (meist 3 - 8 Jahre) werden stockausschlagfähige Baumarten mit raschem Jugendwachstum wie Pappel, Weide und Robinie als landwirtschaftliche Kulturen auf dafür umgewandeltem Ackerland angebaut. Die durchschnittlichen Gesamtzuwächse an Biomasse reichen in Abhängigkeit von den standörtlichen Gegebenheiten bei Pappel beispielsweise von etwa 4 bis zu mehr als 20 t atro pro Hektar und Jahr [48]. Dabei kann die Plantage mindestens 20 - 30 Jahre genutzt werden, ohne dass es einer erneuten Pflanzung von Setzlingen bedarf. Aktuell werden in Deutschland ca. 11.000 Hektar für die Agrarholzproduktion, größtenteils für energetische Zwecke, bewirtschaftet.[49]

Durch die dreidimensionale Struktur von Lignocellulosen und die physikalischen sowie chemischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten ergibt sich ein sehr widerstandsfähiges Verbundmaterial. Die Cellulose bildet als langkettige Faserbündel das Gerüst der Zellwand und ist für deren Zug- und Biegefestigkeit verantwortlich.

Hemicellulose und Lignin betten die Cellulosefasern ein. Das Lignin sorgt für die Druckfestigkeit des Verbundes und fixiert die Cellulosefasern (Einzeldurchmesser ca. 2 - 4 nm). Die Hemicellulose dient der flexiblen Verbindung. Dabei bestehen zwischen den Komponenten unterschiedliche chemische Bindungen. Während Cellulosefasern und Hemicellulose über Wasserstoffbrücken und van der Waals-Kräfte miteinander in Wechselwirkung stehen und dies ein gewisses Maß an Flexibilität ermöglicht, sind Hemicellulose und Lignin kovalent miteinander verknüpft.[50] Durch die sehr kompakte Struktur und aufgrund der hohen Hydrophobie des Lignins wird die überwiegend kristalline Cellulosefaser bestmöglich geschützt und ein Abbau, z. B. über Enzyme oder chemischen Aufschluss verhindert, beziehungsweise erschwert [43]. Abbildung 5 zeigt den strukturellen Aufbau von Lignocellulosen und die chemische Struktur der Grundbausteine, auf die in den nachfolgenden Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.3 näher eingegangen wird. Tabelle 1 ergänzt die Grafik um zusätzliche Angaben zur chemischen Struktur und der makromolekularen Beschaffenheit der Fraktionen.

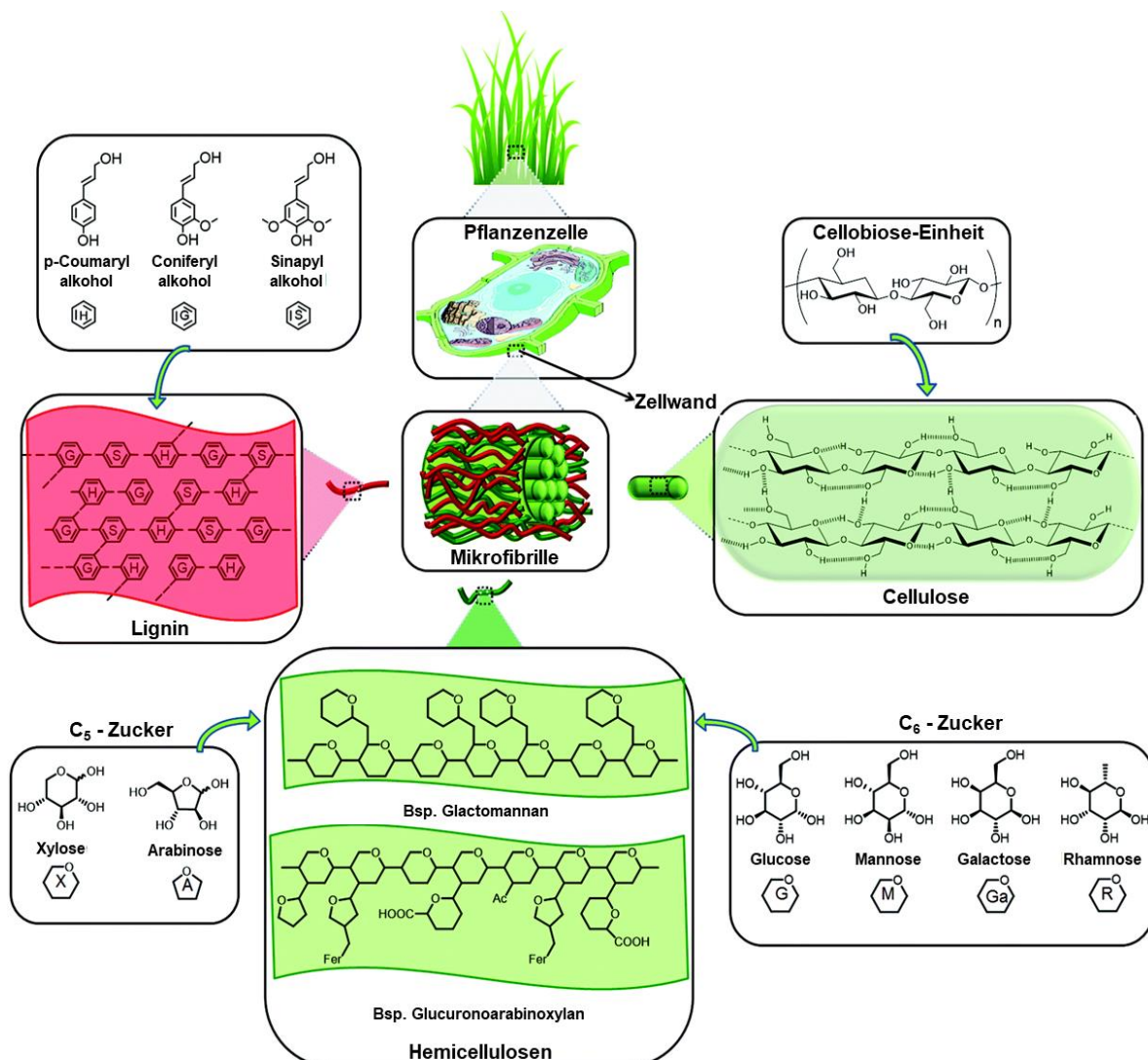


Abbildung 5: Hauptkomponenten und struktureller Aufbau von Lignocellulose, nach [43]

Tabelle 1: Daten zur Struktur und chemischen Beschaffenheit von Cellulose, Hemicellulose und Lignin, nach [50]

	<b>Cellulose</b>	<b>Hemicellulose</b>	<b>Lignin</b>
Grundbausteine	$\beta$ -D-Glucose (Cellobiose)	D-Xylose, Mannose, L-Arabinose, Galactose, Rhamnose, Glucuronsäure	p-Hydroxyphenylpropan (H) p-Cumarylalkohol, Guajacylpropan (G) Coniferylalkohol, Syringylpropan (S) Sinapinalkohol
Chemische Bindungstypen zwischen den Einheiten	$\beta$ -1,4-glykosydische Bindung	$\beta$ -1,4-glykosydische Bindung in der Hauptkette,	3 verschiedene Ether- und 4 verschiedene C-C-Bindungstypen
Polymer	$\beta$ -Glucan	Polyxylose, Galactomanne, Galactoglucomannan, Glucomannan	G-Lignin, GS-Lignin, HGS-Lignin
Polymerisationsgrad	Mehrere 100 bis mehrere Zehntausend	Kleiner 200	Ca. 4.000
Zusammensetzung	Lineares Makromolekül mit kristallinen und amorphen Bereichen	Dreidimensionales, inhomogenes Makromolekül mit kleinen kristallinen Bereichen	Amorphes, inhomogenes, nicht-lineares vernetztes dreidimensionales Makromolekül
Chemische Bindungen zwischen den Fraktionen	Wasserstoffbrücken und van-der-Waals-Kräfte mit Hemicellulose	Kovalente Bindung mit Lignin	Kovalente Bindung mit Hemicellulose

Die sich aus den genannten Hauptkomponenten bildenden Mikrofibrillen mit Durchmessern von 10 - 30 nm sind das Basis-Strukturelement, welche sich wiederum zu Makrofibrillen mit Durchmessern von 100 - 500 nm zusammensetzen und die orientierte Struktur ausbilden [51]. Neben den drei Hauptkomponenten sind auch geringe Mengen an Extraktstoffen (beispielsweise Harzsäuren, Fette/Öle, Terpene und Gerbstoffe), Pektin, Proteine und anorganischen Bestandteilen enthalten [52]. Diese sind „Kittsubstanzen“ in der Mittellamelle und beeinflussen die biologischen, physikalischen und chemischen Holzeigenschaften, beispielsweise Lichtbeständigkeit, Brennbarkeit oder Schädlingsresistenz [53].

Die Zusammensetzung unterscheidet sich stark nach Spezies, botanischem Ursprung, Anbauort und Alter. So besitzen Laubhölzer z. B. größere Anteile an Cellulose, Nadelhölzer hingegen mehr Lignin.[54] In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen einiger Spezies, schwerpunktmäßig Hölzer, aufgeführt. Aus dieser Zusammenstellung wird ersichtlich, dass pauschalisierte Aussagen zu den Inhaltsstoffen und zu den erwartenden Produkten einer LC-Bioraffinerie aufgrund der breiten biologischen Varianz auch innerhalb einer Spezies nur sehr eingeschränkt möglich sind. Bereits die Rohstoffzusammensetzung bestimmt die Ausbeuten und die Konstitution einzelner

Fraktionen beziehungsweise der Endprodukte. Um Einflüsse der Aufschluss- und Fraktionierungsbedingungen auf die Holzbestandteile besser bewerten und künftig für LC-Bioraffinerien Angaben zu Produktausbeuten und deren Eigenschaften geben zu können, werden diese in den nachfolgenden Abschnitten noch detaillierter beschrieben und die Hauptunterschiede der in dieser Arbeit betrachteten Spezies Buche und Pappel zusammenfassend herausgestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung einiger Lignocellulosen

	Cellulose [%]	Hemicellulose [%]	Lignin [%]	Extrakte [%]	Asche [%]	Literatur
Kiefer	44	26	28	4	0,4	[52]
	44,5	21,5	29,5	k. A.	4,5	[55]
	42-50	24-27	20	k. A.	k. A.	[43]
	37,4 / 40,0	28,9 / 24,9	27,2 / 27,7	1,8 / 3,5	k. A.	[56]
Fichte	43	27	29	2	0,4	[52]
	41,0	24,3	30,0	k. A.	4,7	[55]
	45,5	22,9	27,9	k. A.	k. A.	[43]
	41,7 / 39,5	24,9 / 27,6	27,4 / 27,5	1,7 / 2,1	k. A.	[56]
Tanne	43	27	29	3	0,5	[52]
	38,8 / 38,8	25,8 / 22,9	29,1 / 29,3	2,7 / 5,3	k. A.	[56]
	45	21	18	6,3	0,5	[57]
Douglasie	47	22	30	5	0,3	[52]
	44	11	27	k. A.	k. A.	[43]
Birke	46	36	19	2	0,3	[52]
	47,0	25,9	22,0	4,7	0,3	[58]
Buche (Rotbuche)	45	35	18	k. A.	0,3	[52]
	39,4	29,2	24,8	1,2	k. A.	[56]
	45	33	20	2,0	0,2	[57]
	52,8	22,2	22,7	k. A.	2,3	[55]
Pappel	50	31	18	4	0,3	[52]
	56,5	18,2	21,6	k. A.	3,7	[55]
	50,8-53,3	26,2-28,7	15,5-28,7	k. A.	k. A.	[43]
Eiche	40,4	35,9	24,1	k. A.	k. A.	[43]
Eucalyptus	54,1	18,4	21,5	k. A.	k. A.	[43]
Nußschalen	25-30	25-30	30-40	k. A.	k. A.	[59]
Gräser	25-40	35-50	10-30	k. A.	k. A.	[59]
	25-40	35-50	k.A.	k. A.	k. A.	[60]
Maiskolben	37,6	31,6	20,8	8,1	3,2	[61]
Maisstroh	43,1	31,8	11,0	13,3	0,8	[62]
Maishalme	35,3	28,9	19,9	6,6	4,6	[63]
	42,7	23,2	17,5	9,8	6,8	[64]
Miscanthus	50,3	24,8	12,0	4,1	2,7	[65]
Weizenstroh	30	50	15	k. A.	k. A.	[59]
	35	27	18	k. A.	k. A.	[66]
	38,9	21,1	18	5,5	9,7	[67]
Reisstroh	29,2-34,7	23,0-25,9	17,0-19,0	k. A.	k. A.	[43]
	36	34	34	3,4	19	[68]
	41,2	30,7	12,2	1,0	14,9	[62]
Blätter	15-20	80-85	0	k. A.	k. A.	[59]
Zuckerrohr	51,8	27,6	10,7	9,1	0,8	[69]
Z.-Bagasse	25-45	28-32	15-25	k. A.	k. A.	[43]
	40,0	27,0	10,0	k. A.	k. A.	[70]

k. A. - keine Angaben

### 3.1.1 Cellulose

Cellulose ist ein isotaktisch aufgebautes  $\beta$ -1,4-Polyacetal der Monomereinheit Cellobiose (4-O- $\beta$ -D-Glycopyranosyl-D-Glucose), welche aus zwei Glucosemolekülen aufgebaut ist. Die elementare Zusammensetzung ist 44,4 % C, 6,2 % H und 49,4 % O. Daraus ergibt sich die Summenformel  $C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$ , alternativ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  wobei n die Anzahl der Wiederholungseinheiten in der Kette darstellt. Der Polymerisationsgrad variiert stark und liegt zwischen 2.500 (Tanne und Espe) und 14.000 (Baumwolle). Die Glucosemoleküle in der Kette sind abwechselnd um  $180^\circ$  gedreht und weisen eine energetisch begünstigte Sesselkonformation auf, was dazu führt, dass sich die drei Hydroxygruppen in der Ringebene befinden und die Wasserstoffatome vertikal dazu angeordnet sind. Wie alle 1,4-verknüpften Glucane besitzt Cellulose ein reduzierendes Ende (Halbacetal) und ein nicht-reduzierendes Ende, das eine zusätzliche Hydroxygruppe an C4 trägt. Daneben enthält Cellulose immer Carboxylgruppen. So besitzt Zellstoff aus Holz eine COOH-Gruppe pro 100 - 1.000 Anhydroglucoseeinheiten, Baumwolle eine COOH-Gruppe pro 100 - 500 Anhydroglucoseeinheiten.[56] Zur besseren Veranschaulichung ist die chemische Struktur von Cellulose in Abbildung 6 dargestellt.

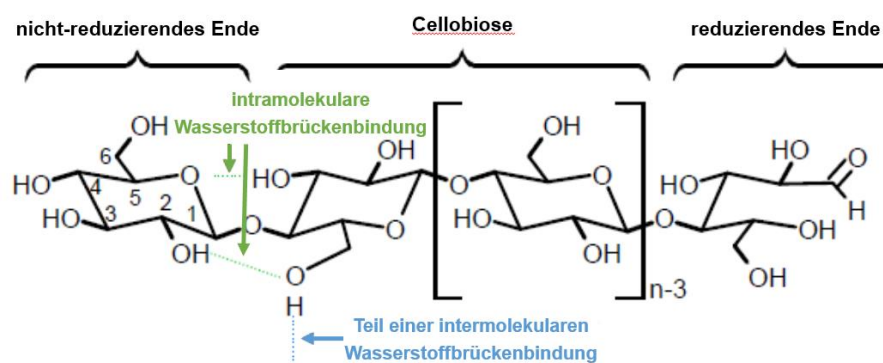


Abbildung 6: Chemische Struktur von Cellulose, nach [68, 71]

Starke intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie die beschriebene Struktur der Celluloseketten sind dafür verantwortlich, dass sich hochgeordnete kristalline Bereiche als Sekundärstruktur und letztendlich Fibrillen ausbilden (siehe auch Abbildung 5). Dabei unterscheidet man vier verschiedene polymorphe Formen, wobei nur Cellulose I und II natürlich vorkommen. Die natürliche Variante Cellulose I, in der die Celluloseketten parallel zueinander und mit dem reduzierenden Ende auf einer Seite ausgerichtet sind, kann irreversibel durch Quellung (mit Wasser oder Natronlauge) in die thermodynamisch stabilere Cellulose II überführt werden. In Cellulose II sind die Celluloseketten antiparallel ausgerichtet [72].



Cellulose III und IV können nur durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak oder Erwärmung auf über 200 °C erhalten werden [56]. Höhere Pflanzen besitzen zwischen 50 % und 75 % kristalline Bereiche innerhalb der Cellulosedomänen, Blasenalgen bis zu 90 % [73].

Durch die Morphologie starten chemische Reaktionen in den weniger geordneten amorphen Bereichen, welche sich überwiegend an der Oberfläche der Elementarfibrillen befinden, oder in den zugänglichen Bereichen zwischen den Kristalliten der Elementarfibrillen und den amorphen Sektionen. Erst dann findet unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen ein Vordringen in die kristallinen Bereiche statt. Nur durch eine vorgelagerte Quellung der Struktur oder die Herstellung einer Cellulose-Lösung über entsprechende Lösungsmittel, kann dieses Verhalten beeinflusst werden. So werden beispielsweise gut erreichbare glycosidische Bindungen 1.000 - 5.000-mal schneller gespalten als die Bindungen innerhalb der Kristallite. Das Vorhandensein solcher „schwächeren“ Bindungen ist aber analytisch nur schwer zu charakterisieren. Bei einer homogenen Hydrolyse im sauren Milieu spalten alle glycosidischen Bindungen mit der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Hydrolyse der  $\beta$ -Glycosid-Bindung ist stark pH-abhängig und findet bereits unter 100 °C in beträchtlicher Geschwindigkeit statt. Nach anfänglicher Protonierung des Acetal-Sauerstoffes bildet sich nach der Heterolyse ein Carbenium-Ion, was zur Kettenspaltung führt. Letztendlich reagiert das Carbenium-Ion mit Wasser zur Rückbildung des Protons.[56] Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 7 illustriert.

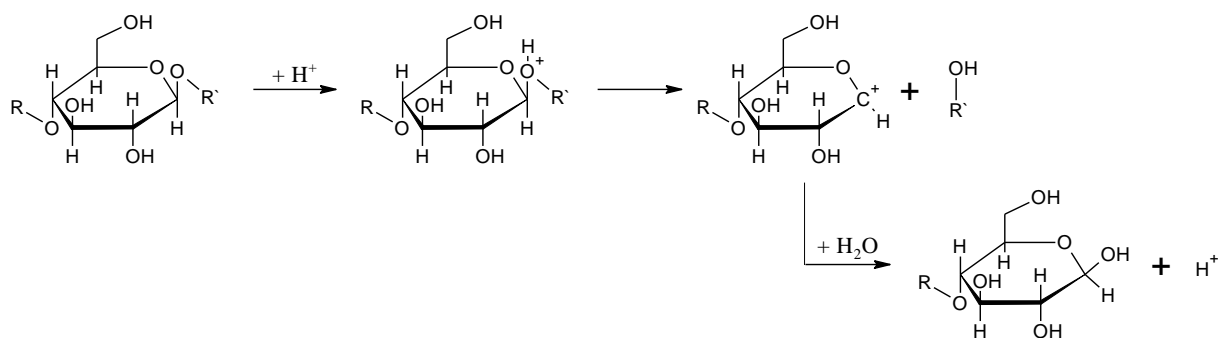


Abbildung 7: Reaktionsverlauf der sauren Cellulose-Hydrolyse, nach [56]

Unter alkalischen Bedingungen findet ein Abbau der polymeren Struktur an der  $\beta$ -Glycosidbindung erst signifikant über 150 °C statt. Der Reaktionsverlauf erfolgt höchstwahrscheinlich über die 1,2-Anhydrokonfiguration nach Abbildung 8 [74].

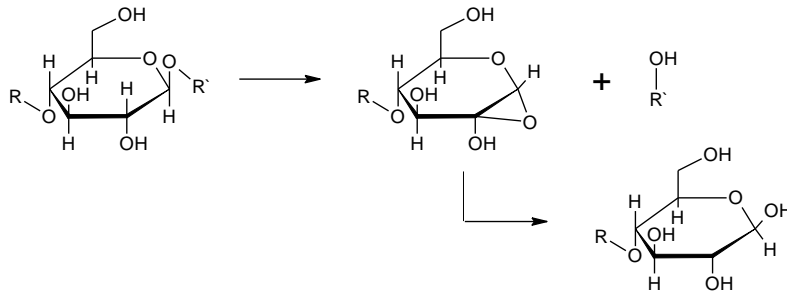


Abbildung 8: Abbaureaktion von Cellulose unter alkalischen Bedingungen, nach [74]

Eine weitere Abbaureaktion unter basischen Bedingungen ist die sogenannte Peeling-Reaktion. Bereits unter 100 °C findet ein schrittweiser Abbau, angefangen vom reduzierenden Ende der Cellulosekette, statt. Die endständige Glucoseeinheit wird zunächst in das 1,2-Endiol überführt, welches zur korrespondierenden Ketose isomerisiert und die restliche Cellulosekette abspaltet. Die Ketose reagiert daraufhin in die im basischen stabile Glucoisosaccharinsäure. Am neu gebildeten aldehydischen Ende wiederholt sich die Reaktion.[75] Nachdem 50 - 60 Glucoseeinheiten abgespalten worden sind, stoppt das Peeling durch eine konkurrierend ablaufende Reaktion. Durch Eliminierung der Hydroxygruppe an C3 bildet sich das 2,3-Endiol, welches zur im basischen stabilen Glucometasaccharinsäure weiterreagiert, die keine Folgereaktion mehr eingehen kann und die Cellulosekette vor weiterem Abbau schützt. Der Mechanismus ist in Abbildung 9 dargestellt.

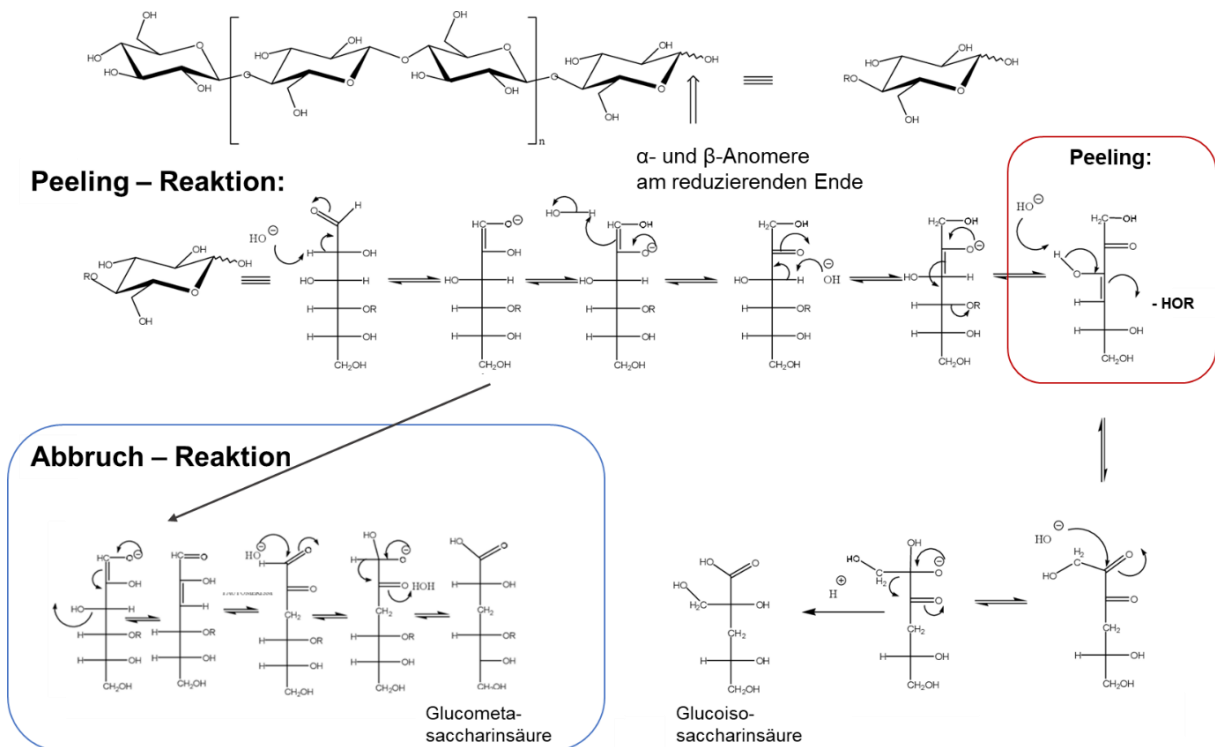


Abbildung 9: Mechanismus der Peeling- und deren Abbruch-Reaktion, nach [52, 56, 76]

Die Peeling-Reaktion ist der Hauptverbraucher für Alkali im Kraft-Zellstoffprozess (siehe Kapitel 3.2.1), daher nutzt man unter anderem Oxidationsmittel, um die Aldehydgruppen während des Aufschlussprozesses zu minimieren [77].

Die genannten Reaktionen, welche zu einem Abbau der Celluloseketten führen, sind essenziell bei der Herstellung von Zellstoff, Cellulosederivaten, Regeneratfasern, Filmen oder in Bioraffinerie-Prozessen. Je nach Zielstellung sind diese dabei gewollt (z. B. Herstellung von kurzkettigen Cellulosederivaten oder Zucker als Fermentationssubstrat) oder durch geschickte Prozessführung zu unterbinden (beispielsweise bei den meisten Verfahren zur Zellstoffherstellung).

Da sich die vorliegende Dissertation nicht mit dem absichtlich herbeigeführten weiteren Abbau der aus dem Aufschluss gewonnenen Faserfraktion befasst, sei an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber auf die Möglichkeit des enzymatischen Abbaus der Cellulose hingewiesen. Zahlreiche Mikroorganismen (wie Bakterien, Pilze oder Protozoen) und einige Pflanzen oder wirbellose Tiere sind in der Lage Enzyme, die die Hydrolyse der  $\beta$ -1,4-Glycosidbindungen katalysieren, sogenannte Cellulasen, zu produzieren.[78] Dabei handelt es sich meist um Multienzymsysteme, um die komplexen Polysaccharid-Strukturen in der pflanzlichen Zellwand effizient zu verwerten [73]. Generell werden Endoglucanasen, Exoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen aufgrund ihrer Wirkung unterschieden. Endoglucanasen führen durch unspezifische Hydrolyse in den amorphen Bereichen zu Bruchstücken unterschiedlicher Kettenlängen. Exoglucanasen hingegen können sowohl aus amorphen als auch aus kristallinen Bereichen Cellobiose oder Glukose freisetzen.  $\beta$ -Glucosidasen katalysieren die Hydrolyse löslicher Oligosaccharide und von Cellobiose zu Glukose.[79] Für ergänzende Informationen wird auf die zitierte und weiterführende Literatur, z. B. von *Esterbauer et al.* verwiesen [80].

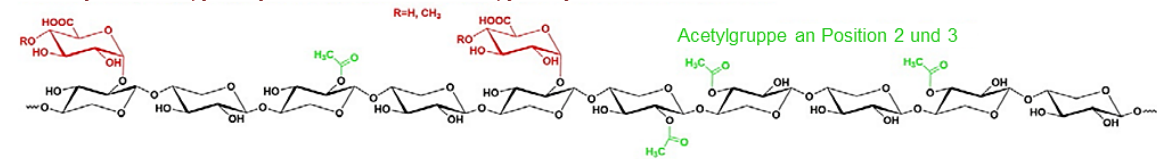
### **3.1.2 Hemicellulosen**

Hemicellulosen sind ebenfalls Polysaccharide. Sie bestehen im Gegensatz zur Cellulose aus unterschiedlichen Zuckerbausteinen (D-Xylose, L-Arabinose, D-Mannose, D-Glukose, D-Galaktose, L-Rhamnose, 4-o-Methyl-D-Glukuronsäure, D-Glucuronsäure und D-Galacturosäure), sind meist verzweigt und haben im Vergleich zu Cellulose einen wesentlich geringeren Polymerisationsgrad (n zwischen 50 - 200).

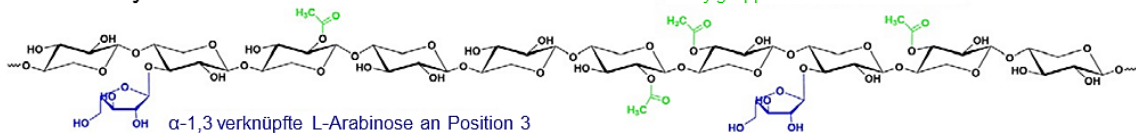
Sie sind mit 20 - 40 % in Biomasse vertreten und wurden ursprünglich als in Alkali lösliche aber in Wasser unlösliche Fraktion definiert.[81] Hemicellulosen stärken die sekundäre Zellwand, stellen das Bindeglied zu den anderen Biopolymeren in der Zellwand dar und schützen vor enzymatischem Abbau der Cellulose. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass die Beschichtung der Cellulosemikrofibrillen mit Hemicellulosen die helikale Orientierung der Fasern beeinflusst.[73] In Abbildung 10 sind die Strukturen der bedeutendsten Hemicellulosen dargestellt.

### A 4-o-Methylglucuronoxylan

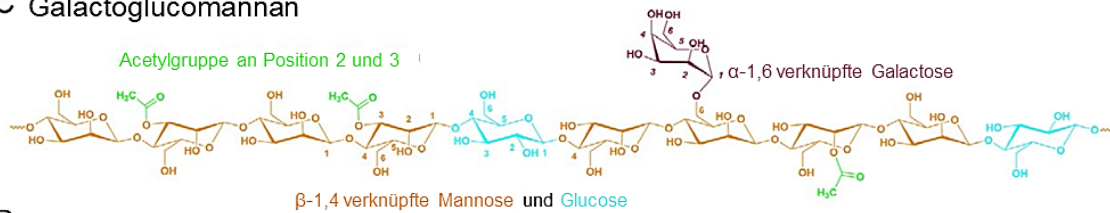
4-o-Methyl- $\alpha$ -D-Glucopyranosyluronsäure oder  $\alpha$ -D-Glucopyranosyluronsäure an Position 2



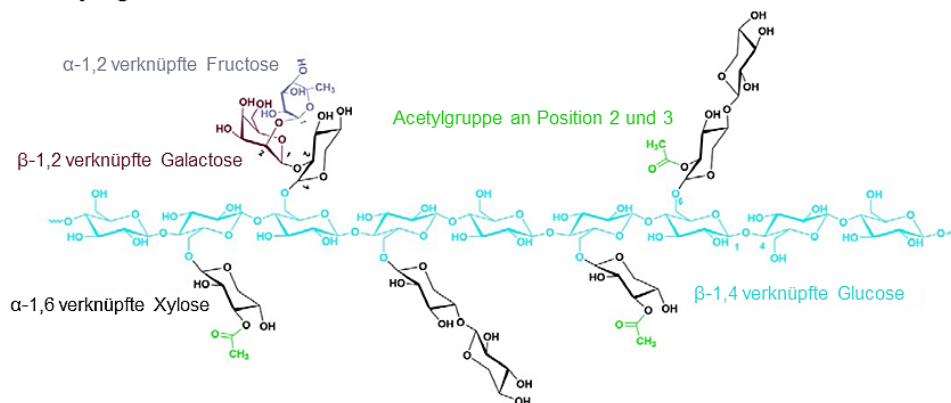
### B Arabinoxylan



### C Galactoglucomannan



### D Xyloglucan



### E $\beta$ -1,3;1,4-Glucan

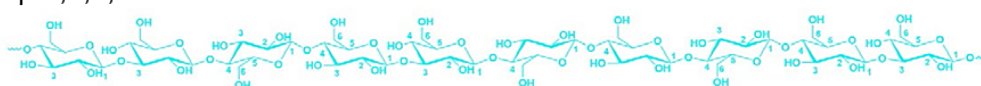


Abbildung 10: Strukturen der bedeutendsten Hemicellulosen: (A) 4-o-Methyl-D-Glucurono-D-Xylan (Glucuronoxylan), (B) Arabinoxylan, (C) Galactoglucomannan, (D) Xyloglucan, und (E)  $\beta$ -1,3;1,4-Glucan, nach [82]

Die zwei Haupttypen von Hemicellulosen sind Xylane und Glucomannane. Laubhölzer enthalten ca. 15 - 30 % o-Acetyl-4-o-Methylglucoronoxylane (Glucoronoxylane) [83]. Diese können über Uronsäuregruppen mit Lignin verestert sein [84–86]. Hemicellulosen in Nadelhölzern bestehen hauptsächlich aus Galactoglucomannanen (14 - 25 %), dessen Hydroxygruppen der Mannose-Einheit an C2 und C3 partiell acetyliert sind [87–90]. Ein weiterer Typus von Hemicellulosen sind Arabinoxylane, die in krautartigen Pflanzen vorkommen, Arabinose als Seitengruppen besitzen und über Ferulasäuregruppen mit Lignin vernetzt sein können [82]. Xyloglucane, deren Hauptkette aus  $\beta$ -1,4-verbundenen Glucoseresten bestehen, welche mit  $\alpha$ -1-6-verbrückten Xylose-Seitenketten substituiert sind, kommen in der primären Zellwand aller Gefäßpflanzen vor [91]. Die primäre Zellwand von Gräsern besteht aus 2 - 15 %  $\beta$ -1,3;1,4-Glucan, einem unverzweigten Homopolymer aus Glucosemolekülen [92].

Durch die verzweigte, heterogene Struktur der Hemicellulosen und der daraus resultierenden fast komplett amorphen Struktur sowie der verminderten Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, sind diese Pflanzenbestandteile leichter aus dem Zellverbund zu extrahieren [52]. Unter pH-neutralen Bedingungen lassen sich Hemicellulosen ab 160 °C in wässrigem Milieu als Mono- und Oligosaccharide aufgrund der stattfindenden Hydrolyse der glykosidischen Bindungen extraktiv gewinnen. Diese Oligomere haben ein Molekulargewicht zwischen 500 und 2.000 g mol<sup>-1</sup> [93]. So konnte von *Reynolds et al.* in Arbeiten zur Optimierung der autokatalytischen Hydrolyse gezeigt werden, dass bei 193 °C und 34 min Behandlungszeit ein Maximum der Hemicelluloseextraktion von 53,5 % aus Weizenstroh erreicht werden konnte [94].

Eine Senkung des pH-Wertes verstärkt die Hydrolyse und führt zu höheren Ausbeuten beziehungsweise senkt die notwendige Temperatur des Prozesses ab. So wurde von *Ibbett et al.* beschrieben, dass eine säurekatalysierte Depolymerisation von Hemicellulose bei 121 °C in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> effizient durchgeführt werden kann [95].

Unter den genannten sauren Bedingungen (autokatalytisch werden Acetylgruppen zu Essigsäure hydrolysiert, dies führt ebenso zu einer Absenkung des pH-Wertes) kommt es neben der Hydrolyse der Bindungen innerhalb der Hemicellulose zu Folgereaktionen der gebildeten Zuckermonomere. Gerade Pentosen sind hierfür empfindlicher als Hexosen. So dehydratisieren Pentosen zu Furfural und Hexosen zu 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd (5-HMF). Beide Verbindungen sind unter den herrschenden Bedingungen instabil. So degradiert Furfural weiter zu Ameisensäure

oder polymerisiert zu Harzen [96]. 5-HMF wird unter harschen Bedingungen, wie lange Verweilzeiten oder hohen Temperaturen, weiter zu Lävulinsäure und Ameisensäure umgewandelt [97]. Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass diese meist unerwünschten Folgereaktionen bei einer Vorbehandlung von Lignocellulosen, auch gezielt zur Produktsynthese eingesetzt werden können. Ausgehend von reiner Xylose konnten *Sproull et al.* bei 180 °C und einer Verweilzeit von 70 min in 4,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Ausbeute von 75 % Furfural erhalten [98]. Eine gute Übersicht über die Bildung von Furfural aus verschiedenen Ausgangsmaterialien ist beispielsweise im Artikel von *F. Carrasco* zu finden [99]. Eine ausführliche Übersicht über die Herstellung von 5-HMF unter Einsatz verschiedener anorganischer Katalysatoren und Lösungsmittel gibt *B. F. M. Kuster* in einem Übersichtsbeitrag. So ist es möglich, Fructose stöchiometrisch zu 5-HMF bei Verwendung von Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel umzusetzen. Bei Einsatz von Glucose liegen die berichteten Ausbeuten um 50 % [100].

### 3.1.3 Lignine

Lignine sind dreidimensional verknüpfte Netzwerke aus 4-Hydroxyphenylpropan-Einheiten, die nur in vaskulären Pflanzen vorkommen [101]. Sie festigen die Zellwand, erlauben den Wasser- und Nährstofftransport und schützen die Pflanze vor mikrobiellem Angriff [102]. Die aus neun Kohlenstoffen bestehenden Grundeinheit(en) sind über mindestens zehn verschiedene Typen von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen verknüpft. Die irreguläre Struktur der Lignine ist auf ihre Biosynthese zurückzuführen, in der die Polymerisation über Phenoxyradikale von p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol erfolgt (Strukturen der Monolignole, siehe Abbildung 5). Die dabei in-vitro entstehenden dimeren und oligomeren Intermediate führen zur polymeren Struktur. Als Beispiel ist der erstmalig für Nadelholzlignine von *Freudenberg* und *Neish* veröffentlichte Strukturvorschlag in Abbildung 11 dargestellt.

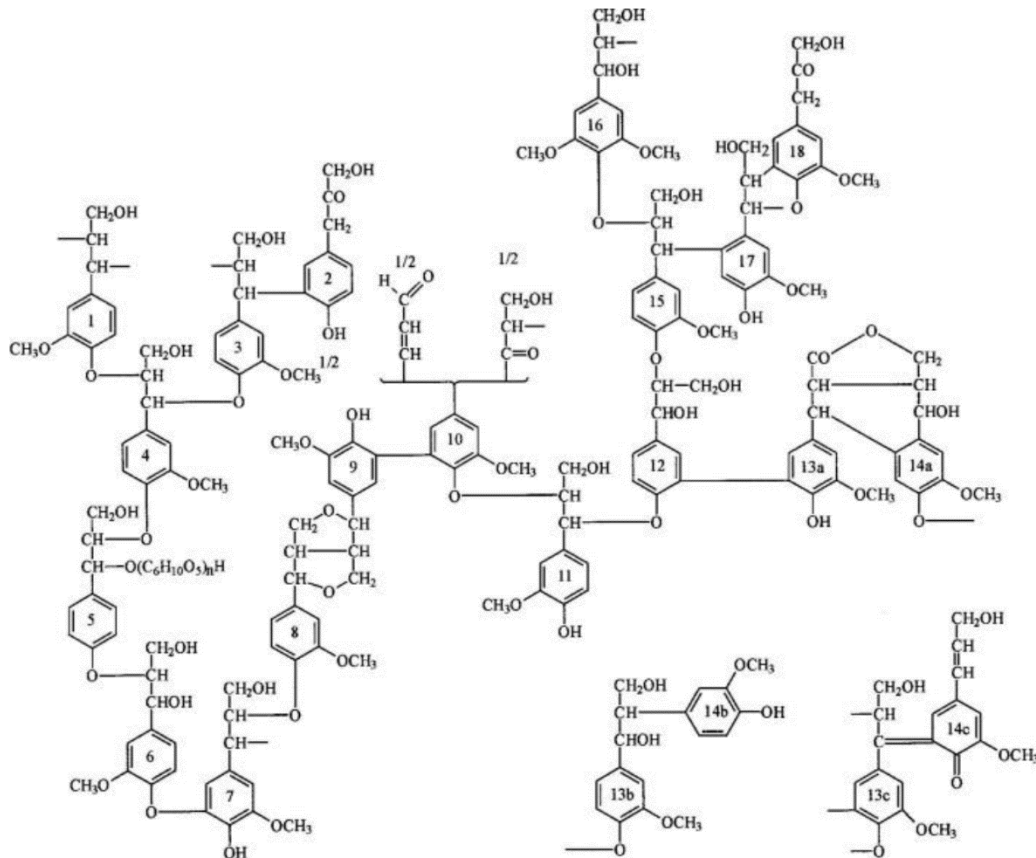


Abbildung 11: Strukturvorschlag für Nadelholz-Lignin nach *Freudentberg und Neish* [103]

Je nach botanischem Ursprung besitzen Pflanzen unterschiedlich hohe Konzentrationen der drei C9-Grundbausteine. So bestehen Nadelholzlignine überwiegend aus Guajacyl (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-propan-Einheiten (G), Laubholzlignine zusätzlich aus Sinapyl (3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenyl)-propan-Einheiten (S) und Lignine aus schnellwachsenden Hölzern und Gräsern zusätzlich aus p-Hydroxyphenylpropan-Einheiten (H) [56]. In Tabelle 3 sind die Anteile der Monolignole in den einzelnen Pflanzentypen zusammengestellt.

Tabelle 3: Anteile der Monolignole in Gräsern, Nadel- und Laubhölzern

Pflanzentyp	p-Coumarylalkohol (H-Lignine) [%]	Coniferylalkohol (G-Lignine) [%]	Sinapylalkohol (S-Lignine) [%]
Gräser	5 - 35	35 - 80	20 - 55
Nadelhölzer	< 5 <sup>a</sup>	> 95	0 <sup>b</sup>
Laubhölzer	0 - 8	25 - 50	45 - 75

<sup>a</sup> höhere Werte in komprimierten Hölzern

<sup>b</sup> einige Ausnahmen existieren (siehe [104])

Die Monolignole werden im Cytoplasma aus Phenylalanin (zugänglich über den Shikimate-Biosyntheseweg) über den Phenylpropanoid-Weg synthetisiert. Die daran beteiligten Enzyme sind eine Phenylalanin-Ammoniak-Lyase (Deaminierung), eine

4-Coumarate:CoA-Ligase (Synthese von p-Coumaroyl-CoA), eine Acyltransferase (Vorstufe zur Ermöglichung der Hydroxylierung an 3-Position), drei unterschiedliche P450-Monooxygenasen (Hydroxylierung des Aromaten), zwei Methyltransferasen (Methylierung der Hydroxy- zu Methoxygruppen) und zwei Oxidoreductasen (Reduktion der aliphatischen Carbonsäure-Funktionalität zu Aldehyd und schließlich Alkohol) [73]. Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 12 der Biosyntheseweg grafisch gezeigt.

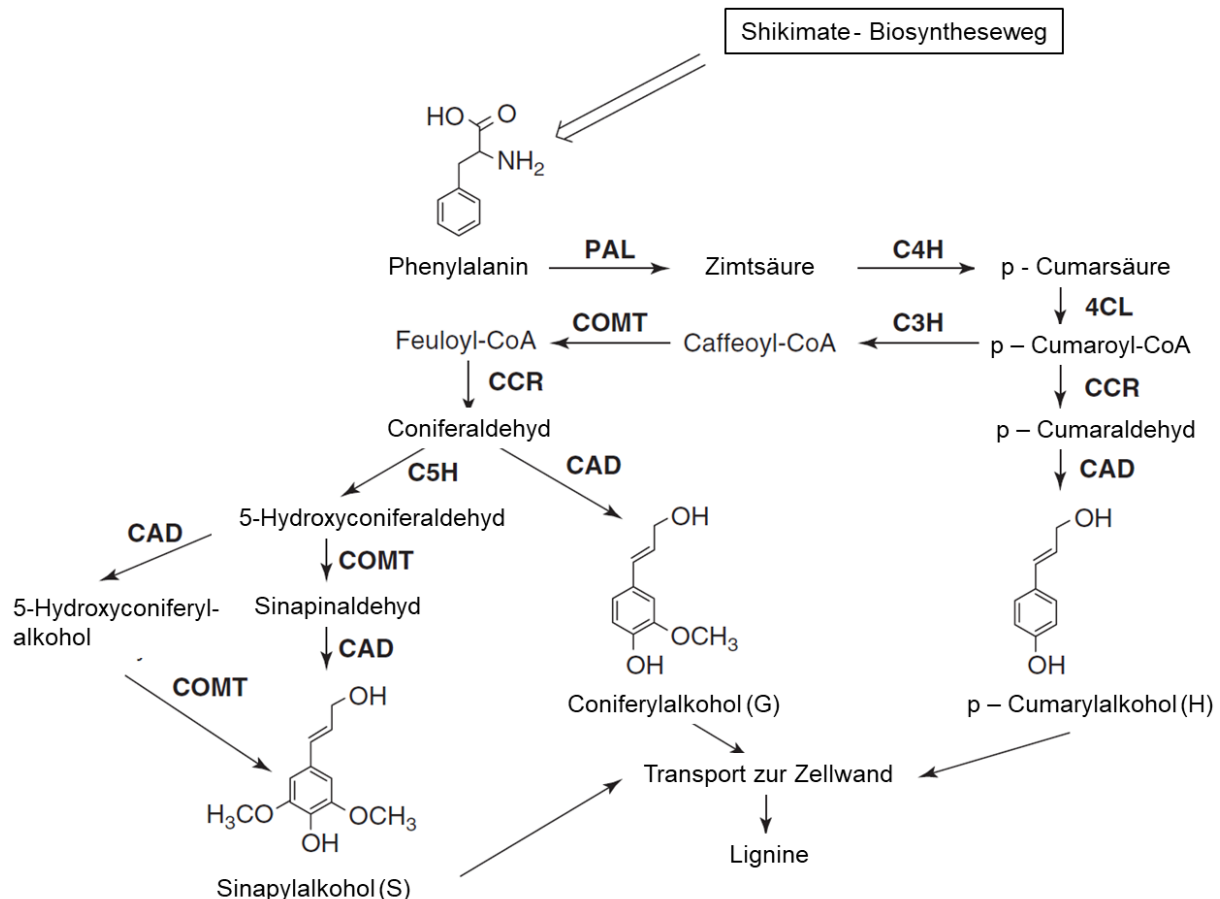


Abbildung 12: Lignin-Biosyntheseweg. PAL = Phenylalanine–Ammoniak-Lyase; C4H = Cinnamat-4-Hydroxylase; 4CL = Hydroxycinnamat:CoA-ligase; C3H = 4-Hydroxycinnamat-3-hydroxylase; COMT = S-Adenosyl-methionin:Caffeat/5-Hydroxyferulat-O-Methyltransferase; CAD = Hydroxycinnamylalkohol Dehydrogenase; C5H = Coniferaldehyd-5-Hydroxylase, nach [105]

Die drei Bausteine zur anschließenden Polymerisation liegen zum Transport aufgrund der besseren Wasserlöslichkeit aus dem Cytoplasma in den Apoplast als 4-O- $\beta$ -Glycoside vor, welche durch eine Glucosyltransferase gebildet werden. Der eigentliche Transportmechanismus ist noch ungeklärt.[106] Die Polymerisation erfolgt durch Lacasen und / oder Peroxidasen, welche eine oxidative Radikalbildung verursachen. Die aufgrund des konjugierten Systems sehr stabilen Phenolradikale können unterschiedliche Bindungen in Abhängigkeit der Position des ungepaarten Elektrons



mit anderen Monolignol-Radikalen oder einem Lignin-Polymer eingehen. Alternativ kann ein Radikal-Transfer stattfinden. Als Beispiel für die unzähligen Vernetzungsmöglichkeiten, die zu unterschiedlichen Ligninstrukturen führen, sind in Abbildung 13 verschiedene Dimerisierungsmöglichkeiten zweier Coniferyl-Radikale gezeigt.

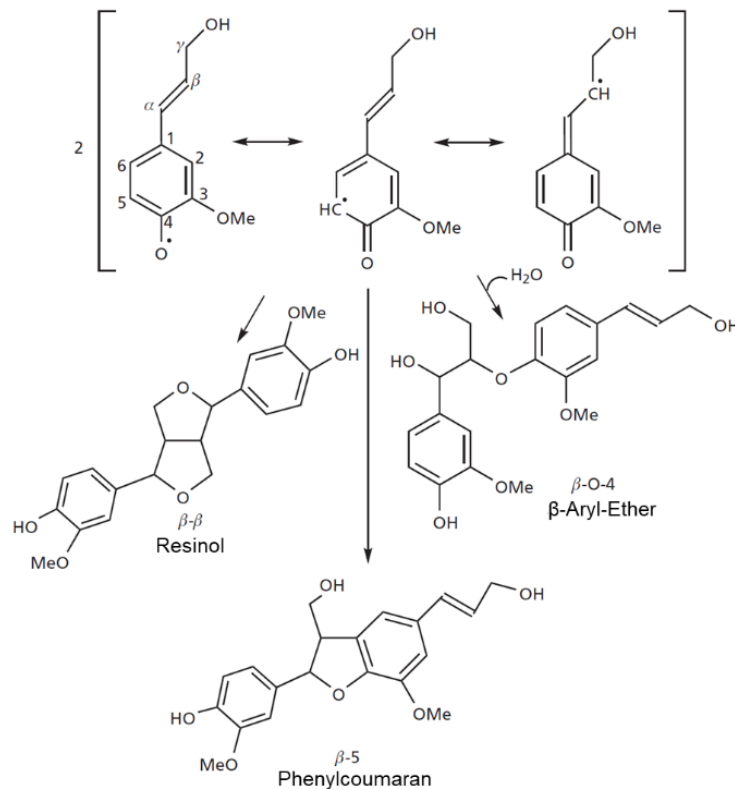


Abbildung 13: Dimerisierung von zwei Coniferyl-Radikalen (Resonanzstrukturen mit Radikal an C1 und C3 sind nicht dargestellt, da dort keine Bindungsbildung erfolgt), nach [107]

Die beim Wachstum des Ligninpolymers mit Abstand häufigste Verknüpfung erfolgt zwischen der polymerendständigen O-4-Position und dem  $\beta$ -Kohlenstoff des Monolignol-Radikals unter Bildung eines  $\beta$ -O-4-Ethers. Beim Vorhandensein einer Guajacyl-Einheit kann auch eine Bindungsbildung an der 5-Position des Aromaten mit dem  $\beta$ -Kohlenstoff des Monolignol-Radikals erfolgen. Die so entstehende  $\beta$ -5-Bindung ist ein Beispiel für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Brücke im Ligninmolekül. Aufbauend auf den Stabilisierungsmustern der Radikale und deren Konzentrationen ergeben sich die in Tabelle 4 gelisteten Häufigkeiten der Bindungen und der funktionellen Gruppen in Nadel- und Laubholzligninen. Die wichtigsten Strukturen sind in Abbildung 14 gezeichnet.

Tabelle 4: Bindungen und funktionelle Gruppen in Nadel- und Laubholzligninen [108]

Bindungstyp	Nadelholz [pro 100 C9-Einheiten]	Laubholz [pro 100 C9-Einheiten]
$\beta$ -O-4	43 - 50	50 - 65
$\beta$ -5 / $\alpha$ -O-4	9 - 12	4 - 6
$\alpha$ -O-4	6 - 8	4 - 8
$\beta$ - $\beta$	2 - 4	3 - 7
5-5	10 - 25	4 - 10
4-O-5	4	6 - 7
$\beta$ -1	3 - 7	5 - 7
C-6, C-2	3	2 - 3
Methoxy	92 - 96	132 - 146
OH <sub>phenolisch</sub>	20 - 28	9 - 20
OH <sub>benzyl</sub>	16	-
OH <sub>aliphatisch</sub>	120	-
Carbonyl	20	3 - 7
Carboxyl	-	11 - 13

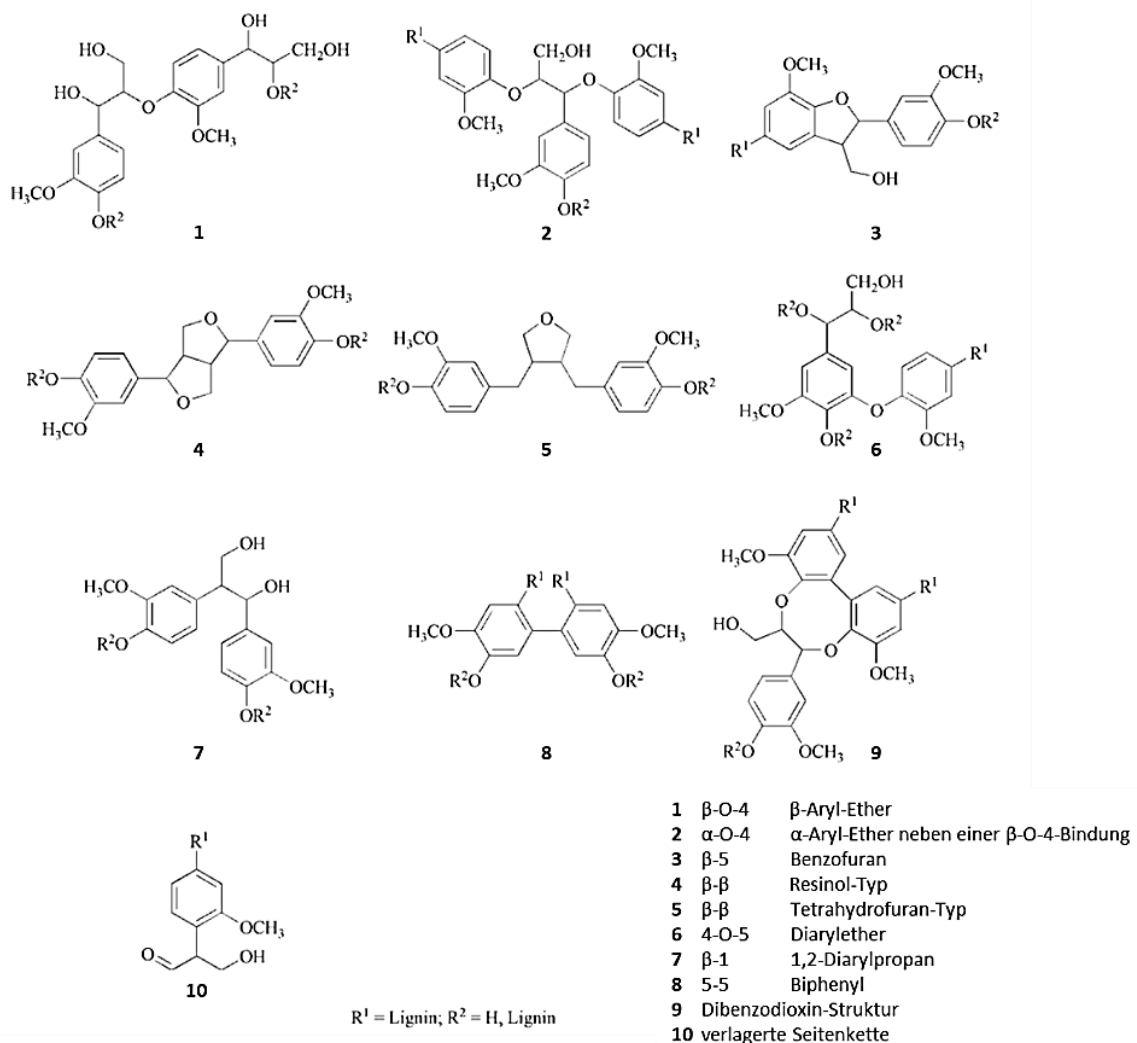


Abbildung 14: Strukturformeln der wichtigsten Bindungen in Ligninen, nach [56]

Aufgrund dieser strukturellen Vielfalt bestehen zahlreiche Vorschläge für die makromolekulare Beschaffenheit von Ligninen und es ist nicht möglich generelle Aussagen über chemisch-physikalische Eigenschaften zu treffen. So sind beispielsweise die Löslichkeit, das Molekulargewicht, das thermische Verhalten oder die Art, Anzahl und Verteilung der funktionellen Gruppen stark von den Methoden der Ligninisolation abhängig. Native Lignine sind nahezu unlöslich in gängigen Lösungsmitteln [109]. Unter alkalischen Bedingungen sind alle technischen Lignine löslich, viele (partiell) in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dioxan und Pyridin und nur einige wenige (partiell) in Alkoholen oder Aceton. Untersuchungen zeigten, dass Lignine in Lösung eine sphärische Form aufweisen und daher nur gering mit Lösungsmittel benetzt sind.[110] Resultate zur Bestimmung der molekularen Masse isolierter Lignine reichen von 3.000 bis 20.000 g mol<sup>-1</sup> mit Polydispersitäten von 2 bis 12. Milled Wood-Lignin liegt als nativste Referenz, da nur durch Mahlung des Holzes und Extraktion mittels Dioxan/Wasser gewonnen, bei 11.000 g mol<sup>-1</sup>. Der Glasübergangspunkt des amorphen, thermoplastischen Ligninpolymers wird stark durch dessen Feuchtegehalt oder dessen molekularer Masse beeinflusst. Berechnungen ergaben für native Laubholzlignine Werte zwischen 65 und 85 °C, für Nadelholzlignine 90 bis 105 °C. Isolierte Lignine zeigen höhere Werte (Milled Wood-Lignine: 110 - 160 °C, Kraft-Lignine: 124 - 174 °C, Steam Explosion-Lignine: 113 - 139 °C, Beschreibungen der genannten Verfahren - siehe Kapitel 3.2.1). Auch das thermische Zersetzungsverhalten ist im Wesentlichen von der molekularen Masse abhängig und wird mit 181 - 238 °C angegeben.[56] In Abbildung 37 (Kapitel 3.3.1) ist das prinzipielle Zersetzungsverhalten von Holz und seinen Hauptbestandteilen veranschaulicht. Durch Kondensations- und Verkohlungsprozesse können Lignine pyrolytisch bis 500 °C nur bis ca. 50 % abgebaut werden.

Prinzipiell sind Lignine aufgrund ihres irregulären Aufbaus, der amorphen Struktur und den chemischen Eigenschaften widerstandsfähig gegen mechanischen, enzymatischen oder chemischen Abbau. Da sich diese Arbeit mit der Gewinnung von Chemikalien aus Laubholzligninen beschäftigt, ist dem gezielten Abbau der makromolekularen Struktur von Lignin ein eigenes Kapitel 3.3.1 gewidmet. Auch sind die Herstellungsprozesse für Zellstoff darauf ausgelegt, Lignine abzubauen oder so zu modifizieren, dass sie aus dem Holzverbund gelöst und abgetrennt werden können. Daher sind Angaben zum eher unspezifischen chemischen Abbau von Ligninen in Kapitel 3.2.1 zu finden.

### 3.1.4 Hauptunterschiede zwischen Buchen- und Pappelholz

Laubhölzer bieten, wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, in Deutschland das größte Potenzial als Rohstoffquelle für eine nachhaltige stoffliche Nutzung. Daher werden für die verfahrenstechnischen Entwicklungen im Rahmen dieser Dissertation die Holzarten Buche (*Fagus*) und Pappel (*Populus*) verwendet. Buche als Referenz für Sägewerksnebenprodukte, als Waldrestholz und aufgrund des prognostizierten höchsten Holzvorrates in Zukunft; Pappel als Vertreter der Kurzumtriebsplantagenhölzer mit großem vorhergesagtem Wachstumspotenzial [44, 111]. Beide Holzarten sind auch ausgewählt worden, da sich die chemische Zusammensetzung des Lignins, welches beide Pflanzen ausbilden, bei annähernd gleichem Ligningehalt der Hölzer (siehe Tabelle 2), stark unterscheidet. Dies wirkt sich speziell bei der Ligninumsetzung auf das Produktspektrum der erhaltenen biobasierten Aromaten aus. So wird durch den methodischen Vergleich über die gesamte Prozesskette ein breiter Erkenntnisgewinn generiert. Da jede Aufschluss- beziehungsweise Vorbehandlungsmethode zur Gewinnung von Ligninen Einfluss auf dessen Aufbau hat, ist ein Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Arbeitsgruppen schwierig und die folgenden Aussagen als orientierend zu verstehen.

Der größte Unterschied beider Laubholz-Lignintypen besteht in der Häufigkeit der Guajacyl- und Synapyl-Einheiten. So bestehen native Buchenholz-Lignine zu einem größeren Anteil an Guajacyl- (G:S-Lignin), Pappel-Lignine zu einem größeren Anteil an Synapyl-Einheiten (S:G-Lignin). Die Charakterisierung von Buchenholz durch *Choi et al.* ergab beispielsweise einen Ligningehalt von 26 % mit einer Ligninzusammensetzung von 56 % G, 40 % S, 4 % H [112]. Untersuchungen von *M. Fasching et al.* an Buchenholz (*Fagus sylvatica* L.) lieferten ähnliche S:G-Werte für Dissolved Wood-Lignin (präzipitiertes Lignin nach vollständiger Lösung des Holzes in Mischungen aus Dimethylsulfoxid und 1-Methylimidazol) von 0,7 [113]. Für Pappelholz wurden beispielsweise von *Chen et al.* Ligningehalte von 27,69 % mit einem S:G:H-Verhältnis von 64:35:1 publiziert [114]. In einem Übersichtsartikel von *J. Ragauskas et al.*, in dem verschiedene Hölzer der Gattung Pappel mit anderen Biomassen ausführlich verglichen wurden, finden sich Werte für S:G-Verhältnisse von bis zu 2,19. Für klassische Pappel ist 1,74 angegeben.[115] In einem Vergleich dreizehn verschiedener Pappelholzproben von *Bose et al.* variierten die S:G-Verhältnisse zwischen 1,01 und 1,68 [116].

Die unterschiedlichen Häufigkeiten der Monolignole führen zu verschiedenen makromolekularen Strukturen der Lignine. Eines der ersten Modelle von Buchenholz-Lignin wurde von *Nimz* im Jahre 1974 veröffentlicht (Abbildung 15) [117]. Auch hier ist bereits der überwiegende G-Anteil zu erkennen.

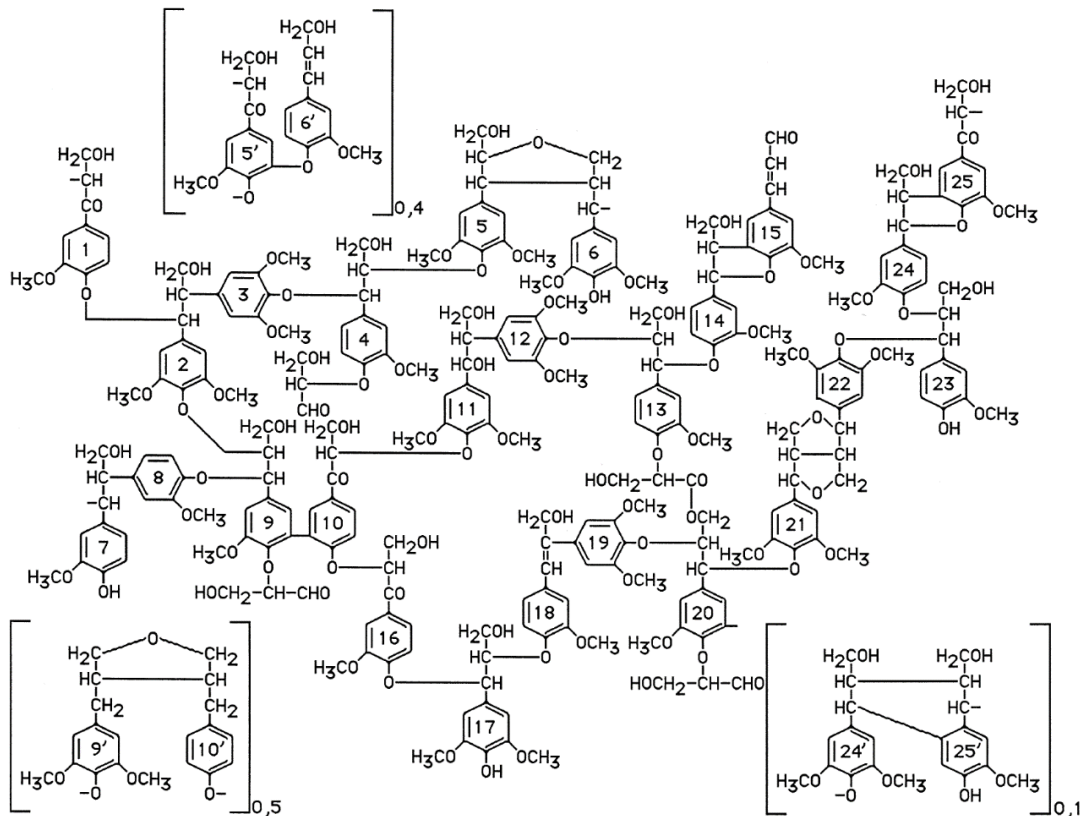


Abbildung 15: Strukturvorschlag eines Ausschnittes von Buchenholz-Lignin, vorgeschlagen von *Nimz* (1974). Die Monolignole 5, 6, 9, 10, 24 oder 25 können teilweise durch die in Klammern gezeichneten Dilignole ausgetauscht werden [117]

In Abbildung 16 ist die durch den höheren S-Anteil ausbildende, eher lineare, Struktur eines Pappellignins inklusive der chemischen Bindungstypen gezeigt.

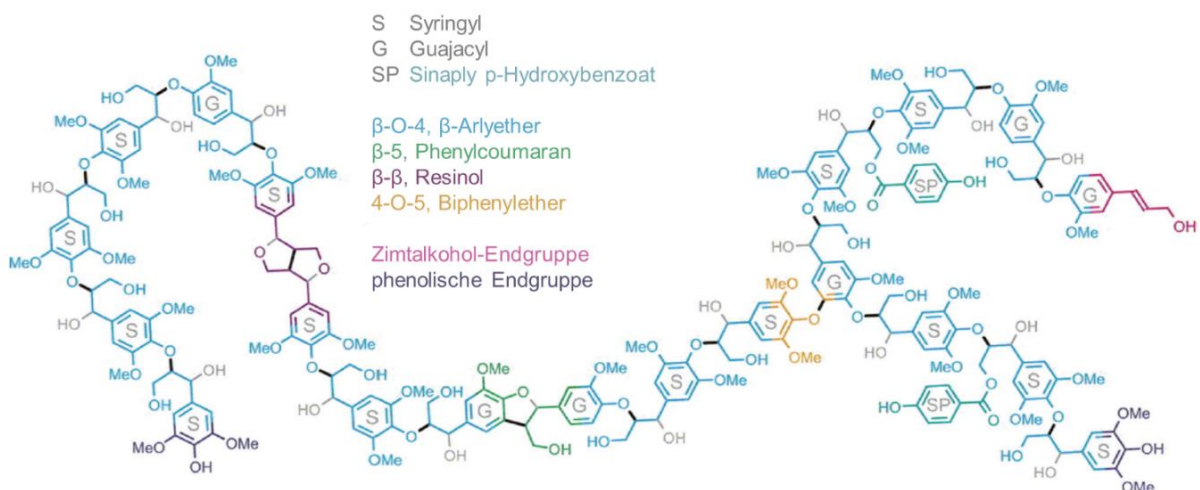


Abbildung 16: Ligninpolymer von Pappel, prognostiziert aus NMR-Analysen, nach [107]

Andere Arbeitsgruppen, wie *Baker* und *Eliot* veröffentlichten bereits im Vorfeld ähnliche Strukturmodelle, die über andere Analysenverfahren identifiziert wurden [118].

Über gentechnische Methoden lassen sich die Zusammensetzung und die Struktur der Zellwandkomponenten gezielt beeinflussen. Durch Modifikation, speziell des Ligningehaltes und / oder der Ligninbeschaffenheit, soll eine einfachere Verarbeitung in Aufschlussprozessen und höhere Produktqualitäten von Zellstoffen oder fermentierbaren Zuckern erreicht werden [119, 120]. *J. Steward et.al.* erzeugten beispielsweise einen Pappel-Klon von *Populus tremula x alba* mit einem Syringolgehalt von 97,5 % durch Überexpression von Ferulat-5-Hydroxylase, welche von einem Cinnamat-4-Hydroxylase-(C4H)-Promotor unterstützt wird. Der Wildtyp wies hingegen einen Syringolgehalt von 68 % auf. Das erzeugte transgene Lignin war in seiner dreidimensionalen Struktur linearer und besaß eine niedrigere Molekülmasse als der Wildtyp. Ohne größeren Einfluss auf den Gehalt an intramolekularen  $\beta$ -Bindungen waren keine  $\beta$ -5-Verknüpfungen mehr festzustellen, da diese nur von Guajacyl-Einheiten gebildet werden können.[121] Aufgrund der bestehenden gesellschaftspolitischen und gesetzlichen Rahmenbedingungen über die Ausbreitung von genetisch modifizierten Pflanzen ist eine großvolumige Produktion für eine industrielle Nutzung aktuell jedoch nicht absehbar. Die in dieser Arbeit ermittelten Abhängigkeiten von Holzart, Lignintyp und dessen Einfluss auf das Produktspektrum einer Spaltung sind auch auf diese Klone anwendbar.

### **3.2. Aufschluss und Fraktionierung von Laubhölzern zur Gewinnung von Ligninen**

Der Aufschluss soll den Zellwand-Verbund aus Hemicellulose, Cellulose und Lignin aufbrechen, eine selektive Gewinnung einzelner Bestandteile ermöglichen oder diese für eine weitere Verarbeitung optimal zugänglich machen. Dabei sollen die polymeren Strukturen der Polysaccharide während dieser Vorbehandlung soweit wie möglich erhalten bleiben und eine Hydrolyse vermieden werden. Ziel ist, dass Reinheit und Qualität der gewünschten Fraktionen den unterschiedlichen Anforderungen der Folgeprozesse entsprechen. Infolgedessen wurden und werden unterschiedliche Verfahren entwickelt, um möglichst vollständig getrennte Stoffströme in hoher Ausbeute für die

adressierten Zielprodukte herstellen zu können. Bestes Beispiel hierfür ist die Gewinnung von Zellstoffen, dessen Herstellprozesse darauf ausgelegt sind, ein Maximum von Lignin zu entfernen und die Cellulosefaser möglichst nativ zu erhalten.

### 3.2.1 Aufschlussverfahren für holzartige Biomasse

Grundsätzlich kann bei Aufschlussprozessen zwischen „überwiegend struktur-erhaltenden“ und „strukturabbauenden beziehungsweise stark strukturändernden“ Verfahren unterschieden werden. Bei ersterem bleibt durch eine reine Komponententrennung die Grundstruktur der Hauptbestandteile weitestgehend erhalten. Bei strukturabbauenden Verfahren wird die Grundstruktur der Hauptkomponenten durch einen thermochemischen oder biochemischen Prozess abgebaut. Tabelle 5 zeigt die Vor- und Nachteile der Prozessvarianten, Abbildung 17 die Klassifizierung der verschiedenen Aufschlussverfahren anhand dieses Kriteriums und einige Beispiele.

Tabelle 5: Vor- und Nachteile verschiedener Aufschlussvarianten

Strukturerhaltender Prozess	Strukturabbauender Prozess
<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Erhalt der Biopolymerstruktur</li> <li>+ Nutzung der Syntheseleistung der Natur</li> <li>+ Gewinnung von Zuckern als Fermentationsrohstoffe möglich</li> <li>+ Entkopplung von Aufschluss und Sekundärraffination möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+ Schnelle Reaktionskinetiken</li> <li>+ Bekannte Reaktor- und Verfahrenskonzepte verfügbar</li> <li>+ Gasförmige Produkte ermöglichen einfachere Handhabung</li> <li>+ Leichte Integration in bestehende chemische Prozesse</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Anspruchsvolle Komponententrennung</li> <li>- Meist langsame Prozesse, niedrige Umsetzungsraten</li> <li>- Fraktionen sind nicht direkt in der Chemieindustrie einsetzbar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verlust der Syntheseleistung der Natur</li> <li>- Hoher Energieaufwand (p, T)</li> <li>- Große Anlagen für wirtschaftliche Umsetzung erforderlich (economy of scale)</li> </ul>

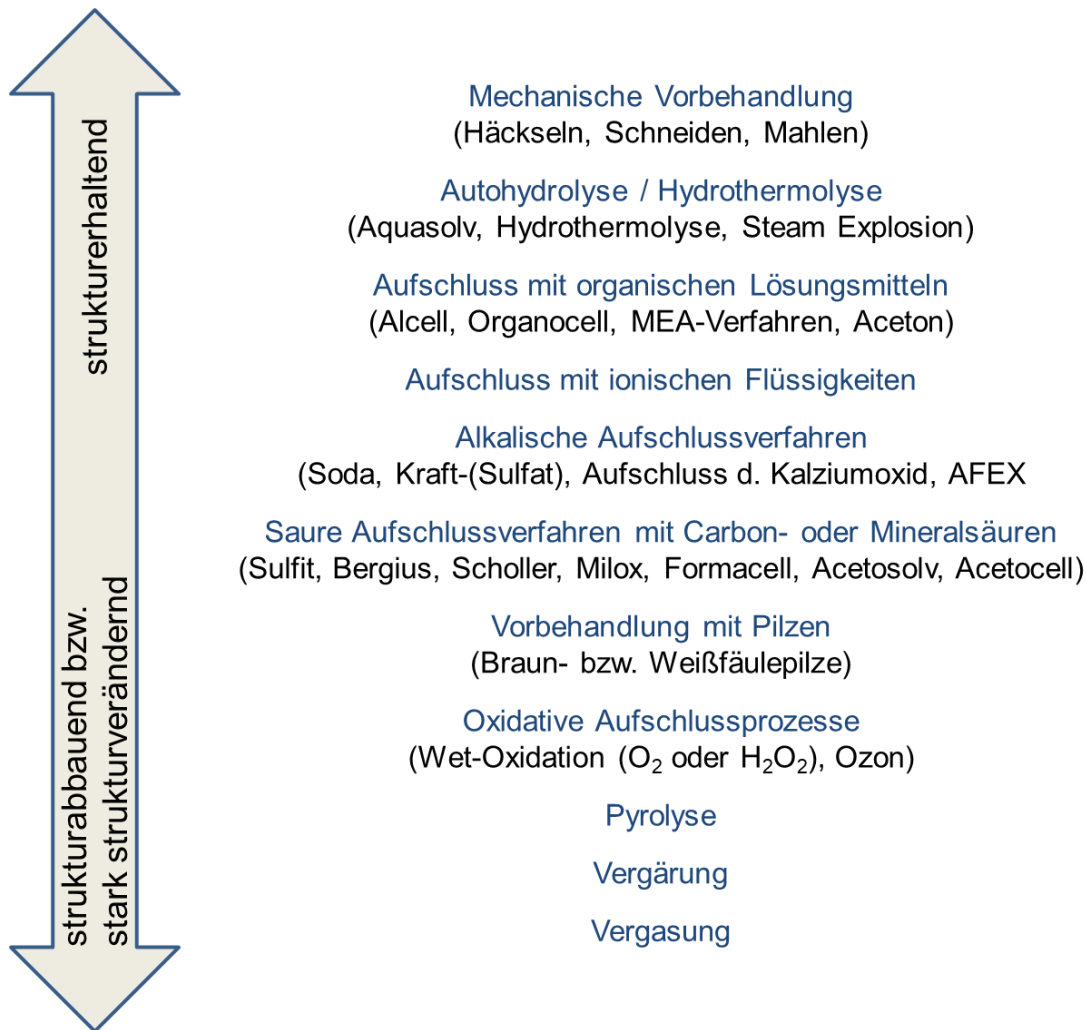


Abbildung 17: Einteilung der Aufschlussverfahren in „strukturerhaltende“ zu „strukturabbauende beziehungsweise stark verändernde“ Verfahren

Auf einige der genannten Verfahren wird im nachfolgenden detaillierter eingegangen und speziell die Einflüsse auf die Ligninfraktion beschrieben. Durch die unzähligen Varianten, die in den letzten 150 Jahren entwickelt wurden, kann dieses Kapitel nur eine Orientierung zu den Prozessen geben. Dabei wird sich nur auf die Verfahren beschränkt, die eine Gewinnung von Ligninen prinzipiell ermöglichen. Die Reihenfolge orientiert sich dabei an der oben gezeigten Sortierung.

### **Mechanische Vorbehandlung**

Eine physikalische Vorbehandlung durch Häckseln, Schneiden und Mahlen der Biomasse führt durch die Reduktion der Partikelgröße oder die Auflösung des Faserbündels zu einer Vergrößerung der zugänglichen Oberfläche, einer Verringerung der Kristallinität der Cellulose und unter Umständen auch zur Verringerung ihres Polymerisationsgrades. Damit lässt sich eine wesentliche Reaktionsbeschleunigung in Folgeprozessen, wie einer enzymatischen Hydrolyse, erreichen. Da bei mechanischen



Vorbehandlungsverfahren keine Fraktionierung der Biomasse erfolgt und weitere Prozesse zur Ligninabtrennung nachgeschaltet werden müssen, sei an dieser Stelle nur beispielhaft auf Untersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten von Buche, Fichte und Douglasie bei unterschiedlichen Beanspruchungsarten (Hammer-, Schneid- und Kolloidmühle sowie Hochdruckhomogenisator) verwiesen [122]. Eine mehr oder weniger intensive mechanische Vorbehandlung ist zur Reduktion der Partikelgröße beim Einsatz von Holz vor einem Aufschlussprozess unerlässlich.

### **Autohydrolyse / Hydrothermolyse**

Zur Intensivierung der Zerfaserung der Holzfibrillen für die Herstellung von Faserplatten wurde das Steam Explosion-Verfahren von *W.H. Mason* 1925 entwickelt [123]. Erst zu Beginn der 1980-er Jahre begann die Nutzung als Biomasse-Vorbehandlungsmethode [124]. Bei Temperaturen typischerweise zwischen 160 und 260 °C und dem korrespondierenden Dampfdruck wird das Ausgangsmaterial für mehrere Minuten einer Dampfathmosphäre ausgesetzt, bevor schlagartig auf Atmosphärendruck entspannt wird [59]. Während der Haltephase findet teilweise eine Hydrolyse der Hemicellulose und eine temperaturbedingte Modifikation des Lignins statt. Nach der explosionsartigen Entspannung des Materials scheidet sich das Lignin, welches Schmelz-, De- und Repolymerisationsprozesse durchläuft, auf der Oberfläche ab [125]. Da durch Steam Explosion die Zugänglichkeit für Enzyme drastisch erhöht wird und gleichzeitig eine relativ einfache technische Realisierung möglich ist, ist es das am häufigsten angewendete Vorbehandlungsverfahren für die Ethanolgewinnung aus (Ligno)cellulosen [126]. Eine Variation des Steam Explosion-Verfahren stellt die Anwendung von Kohlenstoffdioxid als Prozessmedium oder Additiv dar. CO<sub>2</sub> bildet in wässrigem Medium Kohlensäure. Der sich einstellende pH-Wert ist abhängig vom Partialdruck. Durch die leicht sauren Bedingungen und die mechanische Zerfaserung kann eine Verbesserung der Zugänglichkeit für hydrolytische Enzyme erreicht werden.[59] Reine Extraktionen mit überkritischem CO<sub>2</sub> (T<sub>c</sub> = 31 °C und p<sub>c</sub> = 73 bar) zeigten nur mäßige Verbesserungen, die den Aufwand nicht rechtfertigen [127].

Erfolgt der Aufschluss in komprimierter wässriger Phase (Liquid Hot Water, LHW), so finden verstärkt Hydrolyseprozesse statt. Daher wird diese Verfahrensführung auch als Autohydrolyse, Hydrothermolyse, Solvolyse oder Aquasolv-Verfahren beschrieben. Bei Temperaturen von 200 - 230 °C und Verweilzeiten von bis zu 15 min gehen 40 - 60 % der eingesetzten Biomasse in Lösung, respektive 4 - 22 % der Cellulose,

35 - 60 % des Lignins und nahezu vollständig die Hemicellulosen. Bei den stattfindenden Spaltungsreaktionen durch Oxonium-Ionen werden organische Säuren (meist Essigsäure) freigesetzt, welche die Hydrolyse der Oligosaccharide noch beschleunigen.[123] Unter den sauren Bedingungen kommt es meist zu Folge-reaktionen der Zucker, aus denen Fermentationsinhibitoren, wie Furfural oder 5-HMF, entstehen. Durch Einstellung der Reaktionsbedingungen, auch bis in den überkritischen Bereich von Wasser, eine spezielle Reaktionsführung, pH-Wert Kontrolle und / oder integrierte Abtrennung einzelner Fraktionen, lässt sich diese Reaktion inhibieren, wie es zum Beispiel Renmatix für ihr Plantrose-Verfahren propagiert [128]. In der Biomasse enthaltenes Lignin verbleibt partiell als unlöslicher Rückstand und kann durch Präzipitation oder Extraktion aus den wässrigen Phasen gewonnen werden. Wie auch beim Steam Explosion-Prozess unterliegen diese Ligninfraktionen durch die sauren Bedingungen unterschiedlich starker Modifikation durch Spaltungs- und Repolymerisationsprozesse (siehe auch saure Aufschluss-verfahren).

### **Aufschluss mit organischen Lösungsmitteln oder Carbonsäuren (Organosolv-Prozesse)**

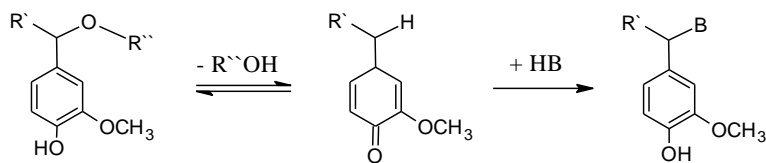
Unter der Sammelbezeichnung Organosolv werden alle Aufschlussverfahren zusammengefasst, die mittels einer organischen Aufschlusschemikalie, zum Teil in Mischungen mit Wasser, Komponenten der Biomasse lösen. Unterstützt durch (autokatalytisch) saure oder alkalische Bedingungen finden Bindungsspaltungen statt, die die Löslichkeit der Fraktionen ermöglichen und weiter erhöhen.

Bereits 1893 nutzte *Klason* Ethanol und Salzsäure zum Biomasseaufschluss. *Aronovsky* und *Grotner* sowie *Kleinert* und *Tayenthal* in den 1930-er Jahren, als auch *Brounstein* in den 1950-ern und *Kleinert* in den 1970-er Jahren arbeiteten an der Weiterentwicklung [129, 130]. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber den klassischen Zellstoffverfahren ist neben der geringeren Umweltbelastung die Möglichkeit der Gewinnung weiterer Biomassekomponenten. Zusätzlich zur Cellulose lassen sich weitere (Oligo)saccharide und Lignin aus dem Prozess ausschleusen. Demgegenüber stehen höhere Prozesskosten im Vergleich zum etablierten Kraft-Verfahren, die hauptsächlich aus der Rückgewinnung beziehungsweise den Verlusten an Aufschlusschemikalien resultieren.[131]

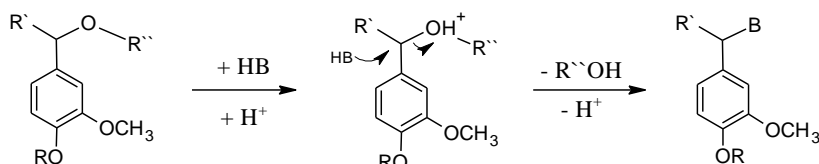
Zahlreiche Organosolv-Varianten sind in der Literatur bekannt. So werden neben Methanol (Organocell) und Ethanol (Alcell, APR) auch Propanol, Butanol (AST-Verfahren), Isobutylalkohol, Benzylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Glycerin, Glycol, Ethylenglycol, Triethylenglycol, Phenol (Batelle-Geneva), Aceton (Acos, FABIOLA), Diethylether, Amine (bsp. Monoethanolamin), Ester, Ether, Formaldehyd oder Chlorethanol in Reinform oder in wässriger Lösung auch unter Zusatz von Katalysatoren (Säuren, Basen oder Salze) eingesetzt. Unter stark sauren Bedingungen finden Organosolv-Prozesse mit Ameisensäure (Formosolv, Formacell, Chempolis-Verfahren), Peroxyameisensäure (Milox, Natural-Pulping), Essigsäure (Acetosolv, Acetocell, CIMV-Verfahren), Peroxyessigsäure (Acetocell) oder Propionsäure statt. Hier verstärken sich zum Teil die im Folgenden beschriebenen Vorgänge. Eine sehr ausführliche Übersicht gibt das Review von *Muurinen* [132]. Typische Prozessparameter für Organosolv-Verfahren sind Temperaturen von 170 - 200 °C, Verweilzeiten von 2 - 4 Stunden und pH-Werte von 2 - 4 oder 13 - 14.

Die Hauptreaktion bei Organosolv-Aufschlussverfahren ist die solvolytische Spaltung der Aryl-Ether-Bindungen im Lignin oder zwischen Lignin und Hemicellulose. Liegt das Molekulargewicht zwischen 5.000 und 10.000 g mol<sup>-1</sup> werden Lignine in organischen Lösungsmitteln löslich und können aus dem Zellverbund extrahiert werden [133]. Untersuchungen an Modellverbindungen haben gezeigt, dass  $\alpha$ -Aryl-Ether viel schneller gespalten werden als  $\beta$ -Aryl-Ether, gerade wenn sich eine phenolische Hydroxygruppe in para-Position befindet. Dann ist ein Chinonmethid-Intermediat möglich. Anderenfalls findet eine nukleophile Substitution an der Benzylposition nach einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus statt, was durch Säurezugabe verstärkt wird. Ebenfalls kann ein direkter Ether-Bindungsbruch unter Bildung eines resonanzstabilisierten Carbokations erfolgen. Dieses kann schnell Folgereaktionen wie (Re)kondensation eingehen. Alle drei Möglichkeiten der  $\alpha$ -Aryl-Ether-Spaltung zeigt Abbildung 18.[134, 135]

Solvolytische Spaltung einer phenolischen  $\alpha$ -Aryletherbindung über ein Chinonmethid, B = OH, OCH<sub>3</sub>, etc.



Solvolytische Spaltung einer phenolischen  $\alpha$ -Aryletherbindung durch nukleophile Substitution, R = H oder CH<sub>3</sub>, B = OH, OCH<sub>3</sub>, etc.



Bildung eines Benzylcarbokation unter sauren Bedingungen, R = H oder CH<sub>3</sub>

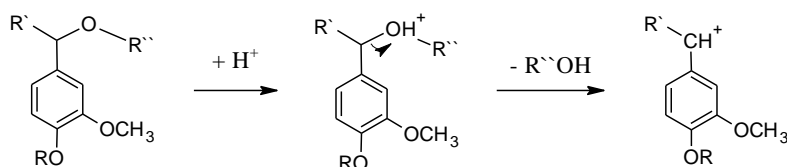


Abbildung 18: Möglichkeiten der  $\alpha$ -Aryl-Ether-Spaltung, nach [135]

Eine Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Ether wird durch stark saure Bedingungen intensiviert. Über ein resonanzstabilisiertes Benzyl-Carbokation kann die Eliminierung von Wasser zum Enol-Ether erfolgen, der unter Abspaltung von Guajacol  $\beta$ -Hydroxyconiferylalkohol bildet. Dieser steht im Gleichgewicht mit seiner Keto-Form, einem sogenannten Hibbert-Keton (siehe Abbildung 19).[135]

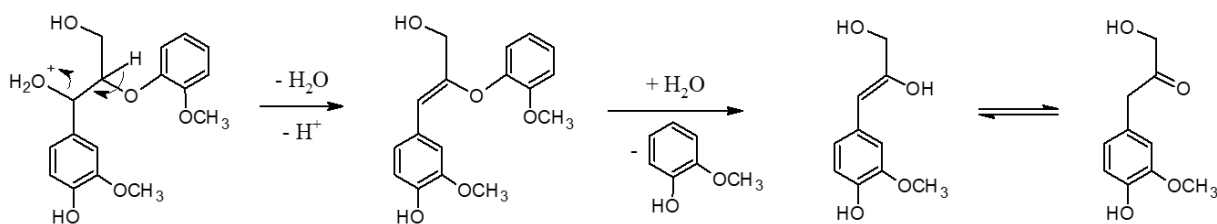


Abbildung 19: Spaltung einer  $\beta$ -Aryl-Ether-Struktur zu Guajacylaceton, nach [135]

Eine Gewinnung der Ligninfraktion aus der Extraktionslösung ist bei Organosolv-Verfahren über Fällung mit einem Antisolvent, z. B. Wasser, oder über das Konzentrieren des Lösungsmittels bis zum Überschreiten der Löslichkeitsgrenze möglich.

## Aufschluss mit Ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (IL, Ionic Liquid) sind Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C, da aufgrund delocalisierter Ladung und sterischer Hinderung kein geordnetes

Kristallgitter ausgebildet werden kann [136, 137]. Geschätzt bestehen ca.  $10^{18}$  Kombinationsmöglichkeiten von Kat- und Anionen zur Synthese einer ionischen Flüssigkeit. Damit einhergehend lassen sich auch die Eigenschaften der IL gezielt einstellen, z. B. Polarität, Dichte, Viskosität, Acidität oder dessen Lösungseigenschaften [138]. Einige der geläufigsten Ionen für die Herstellung von ILs zeigt Abbildung 20.

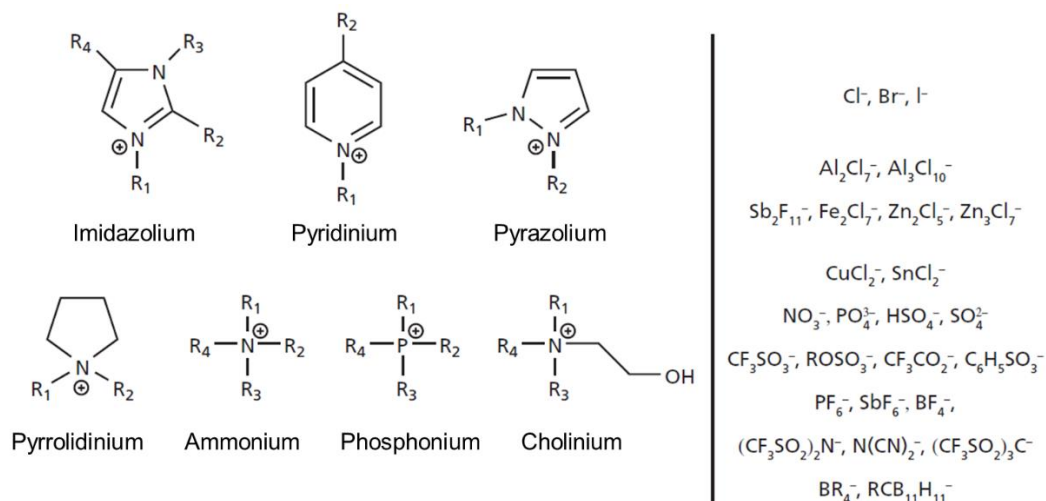


Abbildung 20: Gängige Ionen zur Darstellung von Ionischen Flüssigkeiten, nach [73]

ILs können verschiedene Wechselwirkungen mit den Bestandteilen der lignocelluloseischen Biomasse eingehen. Meist findet eine elektrostatische Interaktion ohne Spaltung der kovalenten Bindungen statt. So können Kationen als Protonendonatoren oder Anionen als Lewis-Base wirken, hydrophobe Molekülteile über van-der-Waals oder aromatische Ionen über  $\pi$ -Elektronen mit den Fraktionen der Biomasse interagieren und diese teilweise oder vollständig lösen. 1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid (BmimCl) kann beispielsweise Cellulose bei 70 - 110 °C solvatisieren. In 1-Allyl-3-Methylimidazoliumchlorid (AmimCl) lässt sich Fichtenholz in niedrigen Konzentrationen bei 90 °C sogar vollständig auflösen.[139, 140]

Aus den Lösungen können einzelne Fraktionen oder die Gesamtheit der gelösten Stoffe mittels Antisolvent (z. B. Wasser) ausgefällt werden. Vorteile der Vorbehandlung von beispielsweise Cellulose mittels IL ist die Zerstörung der Kristallinität, was zu einer erheblich verbesserten Zugänglichkeit von Enzymen führt. Die Rückgewinnung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten stellt immer noch den Engpass bei der Verfahrensentwicklung und einer industriellen Umsetzung dar. Da die meisten ILs einen relativ niedrigen Dampfdruck aufweisen, können sie destillativ nicht abgetrennt oder gereinigt werden [138].

## Alkalische Aufschlussverfahren

Das am häufigsten angewendete Verfahren zum Aufschluss von Lignocellulosen ist das von *C. F. Dahl* aus Danzig 1879 entwickelte Sulfat-Verfahren mit einem Anteil von gut 90 % an der weltweiten Zellstoffherstellung [56]. Aufgrund der Festigkeit des hergestellten langfaserigen Nadelholz-Zellstoffs ist es ebenfalls als Kraft-Verfahren geläufig. Zur Entfernung von Lignin wird das Holz bei Temperaturen zwischen 160 °C und 180 °C in einer Lauge aus NaOH und NaS aufgeschlossen. Die dabei stattfindenden Reaktionen sind in Abbildung 21 grafisch dargestellt.

A

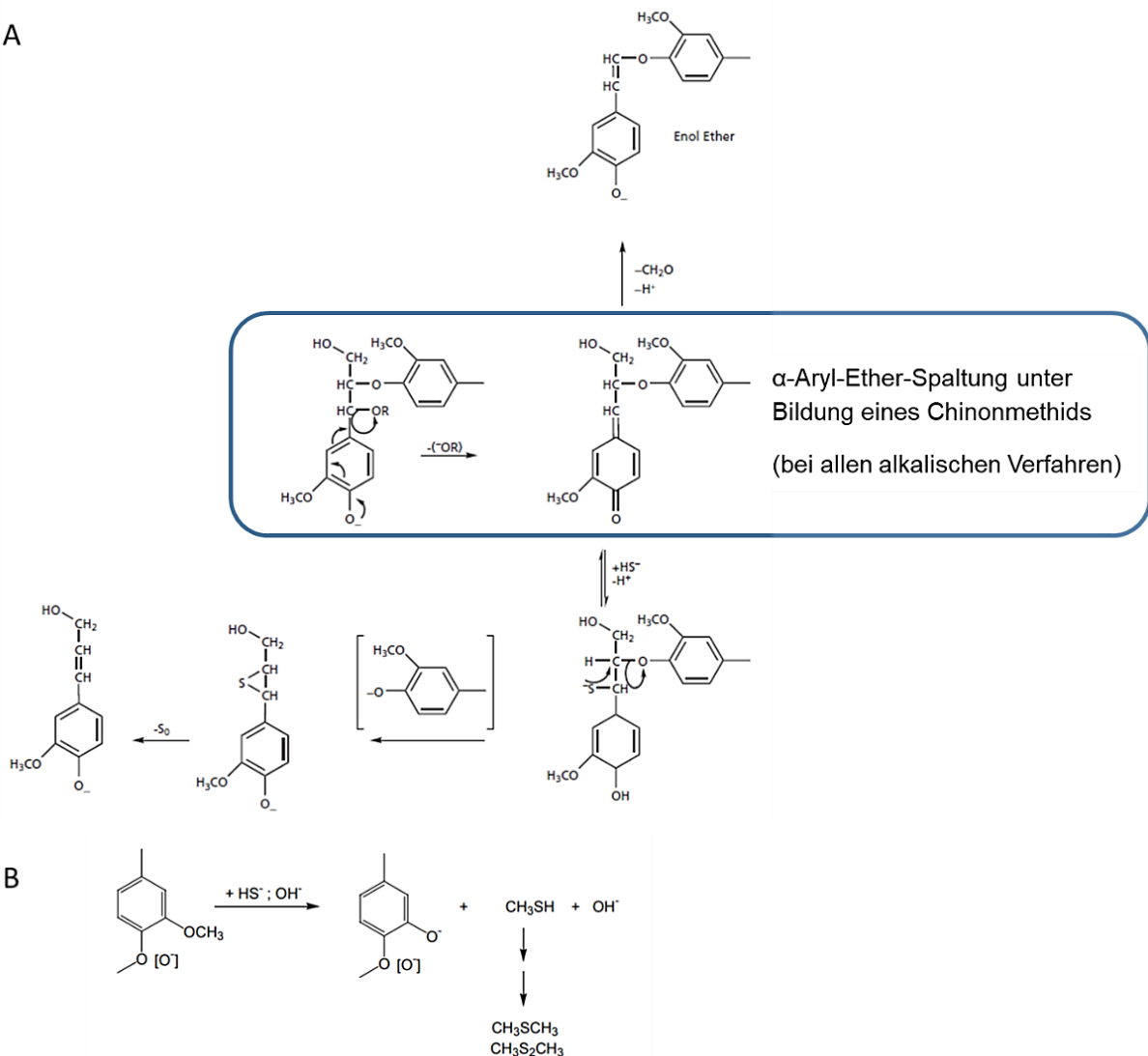


Abbildung 21: Mechanismus der Spaltung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aryl-Ether (A) sowie der Methoxygruppe (B) während des Sulfat-Aufschlusses, nach [52, 56]

Bei allen alkalischen Verfahren (z. B. der Behandlung mit Natriumcarbonat (Soda-Verfahren) oder mit Ammoniak (wässrig oder AFEX (Ammonia Fiber Expansion, einer Kombination aus alkalischer Hydrolyse und mechanischer Zerkleinerung über

Druckwechsel) findet als Primärreaktion eine basenkatalysierte Spaltung der  $\alpha$ -Aryl-Ether und eine Umlagerung zu einem Chinonmethid statt. An dieses lagert sich ein Hydrogensulfid-Anion (gebildet aus der Hydrolyse von  $\text{Na}_2\text{S}$ ) nukleophil an und bildet unter Abspaltung des am  $\beta$ -Kohlenstoff befindlichen Restes, unter Freisetzung dessen als Phenolat, einen Thiiran-Ring aus. So gebildete Moleküle mit freien phenolischen Gruppen können wiederum Chinonmethide bilden und Hydrogensulfid-Anionen binden, wenn sich am  $\alpha$ -Kohlenstoff freie Hydroxy- oder nicht-zyklische-Ethergruppen befinden. Der instabile Thiiran-Ring zerfällt unter Freisetzung von elementarem Schwefel und Ausprägung einer Doppelbindung. Zugabe von Anthrachinon als Katalysator kann die nukleophile Spaltung der  $\beta$ -Aryl-Ether intensivieren. Durch Kondensationsreaktionen entstehende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen Lignin-Molekülfragmenten verhindern eine weitere Umsetzung, so dass keine vollständige Entfernung des Lignins erreicht werden kann. Ebenso unerwünscht ist die Abspaltung von Methylgruppen aus den Methoxy-Seitengruppen, da das resultierende Methylmercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) zu den stark riechenden Verbindungen Dimethylsulfid ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) und Dimethyldisulfid ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ) führen kann.[52, 56]

Dafür werden Kohlenhydrate relativ zur Ligninentfernung bei Aufschlüssen unter alkalischen Bedingungen geschont. Zwar kommt es zu teilweisem Kettenabbau der Cellulose durch die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Peeling-Reaktion, jedoch wird wenig Festigkeit verloren, da der Polymerisationsgrad nur moderat erniedrigt wird. Da auch Hemicellulose-Bruchstücke im Zellstoff verbleiben, muss für eine Herstellung sehr hochwertiger Chemiezellstoffe neben einer Bleiche zur Entfernung des Restlignins eine Vorhydrolyse (mittels Säure, Wasserdampf oder Enzymen) einem Sulfataufschluss vorgeschaltet werden. Somit können im Vorfeld schon Hemicellulosen entfernt und der Polymerisationsgrad um 30 % verringert werden, was deren Herauslösung im eigentlichen Aufschluss wesentlich verbessert.[52]

Essenziell für einen ökonomischen Betrieb eines Sulfat-Zellstoffwerks ist die Rückgewinnung der eingesetzten Prozesschemikalien bei gleichzeitiger Reduktion der Umwelteinflüsse und Versorgung des Anlagenverbundes mit Energie. Pro Tonne produziertem Zellstoff fallen ca. 10 t Schwarzlauge mit ca. 1,5 t darin enthaltenen Feststoffen an. Nach Konzentrierung der Schwarzlauge auf einen Feststoffgehalt > 65 % wird dieser Stoffstrom im Recovery-Boiler unter reduzierenden Bedingungen verbrannt. Zur Kompensation der Verluste an Aufschlusschemikalien wird

Natriumsulfat eingesetzt, woher auch die Verfahrensbezeichnung stammt. Das erhaltene  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird wieder gelöst und als Grünlaug in der Kaustifizierung mit  $\text{CaO}$  zur Umwandlung des Carbonats in  $\text{NaOH}$  umgesetzt. Die so entstandene Weißlaug kann nun wieder für den Aufschluss eingesetzt und das entstehende  $\text{CaCO}_3$  in einem Kalkofen wieder zu  $\text{CaO}$  umgewandelt werden.[141]

Entwicklungen zur Erhöhung der stofflichen Nutzung des Rohstoffes Holz in Kraft-Zellstoffwerken und deren schrittweisen Transformation zu Bioraffinerien sehen unter anderem die Aufarbeitung von Vorhydrolysaten zur Gewinnung von Hemicellulosebasierten Zuckern, Furfural sowie Essigsäure oder die Ausschleusung von Lignin vor der Chemikalienrückgewinnung vor. Beispielsweise kann über das Ansäuern der Schwarzlaug mit Kohlenstoffdioxid (aus Rauchgasen) ein Teil des Lignins gefällt und über Filterpressen abgetrennt werden. Durch Redispergieren, weiteres Ansäuern und anschließende gegenläufige Waschschrirte lässt sich ein Kraft-Lignin mit niedrigem Kohlenhydrat- und Aschegehalt isolieren. Die verwendeten Lösungen können unmittelbar in den existierenden Chemikalienkreislauf zurückgeführt werden. Dieses Verfahren wurde von Inventia AB als Lignoboost-Prozess entwickelt und ist aktuell in drei Zellstoffwerken mit Produktionskapazitäten von 5.000 - 50.000 Jahrestonnen umgesetzt.[142, 143] Bei der konkurrierenden Lignoforce-Technologie von West Fraser wird das Kraft-Lignin zunächst oxidiert, bevor es über Ansäuerung mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt wird, was eine bessere Filtrierbarkeit, einen verminderten Säureinsatz und niedrigere Aschegehalte, verglichen mit Lignoboost-Lignin zur Folge hat [144]. Insgesamt betrug die Gewinnung von Kraft-Ligninen im Jahr 2018 weltweit 265.000 t [145].

### **Saure Aufschlussverfahren unter Einsatz von Mineralsäuren**

Aufschlüsse unter Nutzung von Mineralsäuren sind sehr effizient in der Entfernung der Oligosaccharide aus lignocellulosischer Biomasse. Speziell Hemicellulosen werden sehr schnell hydrolysiert. Die am häufigsten eingesetzten Mineralsäuren sind  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$ . Dabei werden generell zwei Prozessvarianten je nach Konzentration der Säure unterschieden.

Bei Verwendung verdünnter Säuren wird als Zielstellung meist die Entfernung von Hemicellulosen und die Erhöhung der Zugänglichkeit der Cellulose für eine anschließende selektive enzymatische Hydrolyse verfolgt. Bei Temperaturen meist



> 160 °C wird die Biomasse in einer kontinuierlichen Fahrweise wenige Minuten behandelt. Die Feststoffkonzentration liegt dabei bei 5 - 10 %. Bei niedrigerer Temperatur finden überwiegend Batchprozesse, die höhere Feststoffkonzentrationen bis zu 40 % erlauben, Anwendung. Unter Nutzung konzentrierter Säuren findet neben der Hydrolyse der Hemicellulosen ein starker Abbau der Cellulose statt. Diese Prozessführung wird angewandt, wenn Rohstoffflexibilität bei der Herstellung von fermentierbarer Kohlenhydrate gefragt und keine Trennung zwischen C5- und C6-Zuckern erforderlich ist. Jedoch führt die hohe Säurekonzentration noch stärker zur Bildung von Folgeprodukten, wie Furfural oder 5-Hydroxymethylfurfural, für Mikroorganismen meist toxische Substanzen [146]. Daher muss großes Augenmerk auf die Prozesskontrolle gelegt werden [147]. Über diese Reaktionen kann die Bildung von Furfural gezielt zu dessen Produktion genutzt werden. Basierend auf dem 1921 von Quaker Oats entwickelten Verfahren zur Furfural-Gewinnung aus Haferspelzen sind zahlreiche Varianten bekannt. Da Furfural zu den interessantesten Plattformchemikalien aus Biomasse zählt, beschäftigen sich viele Arbeitsgruppen aktuell mit der Weiterentwicklung der Herstellung. Durch die hohe Reaktivität der Chemikalie findet unter den Prozessbedingungen wieder ein Abbau durch Folgereaktionen statt [96]. Durch Einsatz von In-situ-Extraktionsmethoden oder alternativer Katalysatoren soll die Furfural-Ausbeute weiter gesteigert werden [148, 149]. Allen Prozessen mit Mineralsäuren gemein ist die hohe Anforderung an die Korrosionsfestigkeit des verwendeten Anlagenbaumaterials und die für einen ökonomischen und ökologischen Betrieb notwendige Rückgewinnung der eingesetzten Säure inklusive deren Kombination mit der Neutralisation der Zuckerfraktion, die vor einer Fermentation zwingend erforderlich ist.

Abbaureaktionen des Lignins finden unter sauren Bedingungen, wie bereits im Abschnitt „Aufschluss mit organischen Lösungsmitteln“ beschrieben, statt. Gängige Vertreter der gebildeten Phenole bei der Behandlung von Hölzern mit Mineralsäuren sind 4-Hydroxybenzoesäure, Vanillin, Dihydroconiferylalkohol, Coniferylaldehyd, Syringaldehyd, Syringasäure und ihrer korrespondierenden Hibbert-Ketone [150, 151]. Beim Aufschluss von Einjahrespflanzen werden überwiegend Phenolsäuren gebildet [152]. Ein Großteil der Ligninfraktion bleibt jedoch beim Aufschluss mit Mineralsäuren als unlöslicher Feststoff zurück.

Abgeleitet aus Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen zur Quantifizierung des Ligningehaltes ist es geläufig die erhaltenen Lignine analog der Methode zu bezeichnen. Die wohl geläufigste Analyse zur Bestimmung des Ligningehaltes ist die Klason-Methode. Die Kohlenhydrate werden dabei mit 72 %-iger  $H_2SO_4$  komplett hydrolysiert und nach Waschung des säureunlöslichen Lignins gravimetrisch als Klason-Lignin bestimmt [153]. Diese Methode ist die Grundlage der offiziellen Analysenmethode TAPPI T 222 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry). Gängige Bezeichnungen für säureunlösliche Lignine sind in Tabelle 6 gelistet.

Tabelle 6: Bezeichnungen für säureunlösliche Lignine [110]

Verwendete Mineralsäure	Bezeichnung
$H_2SO_4$	Klason
HCl	Willstätter
HCl / $H_3PO_4$	Urban
HCl / $H_2SO_4$	Halse
HF	Fredenhagen
HBr / $H_2SO_4$	Runkel

Das meist angewandte Aufschlussverfahren unter sauren Bedingungen ist das Sulfite-Verfahren. 1866 wurde es von *Tilghman* mit dem Fokus der Zellstoffgewinnung patentiert. Er nutzte  $Ca(HSO_3)_2$  und  $SO_2$  als Aufschlussmittel [52]. Heutzutage sind zahlreiche Modifikationen des Sulfite-Verfahrens bekannt, die je nach verwendeten Salzen im sauren, neutralen bis (mitunter angewendet) hin zu basischen Bedingungen ergeben. In Tabelle 7 sind die verschiedenen Varianten und die aktiven Spezies sowie die Prozessbedingungen dargestellt.

Tabelle 7: Varianten des Sulfite-Aufschluss nach [52, 110]

Aufschluss	aktive Spezies	Kation	pH-Wert	Temperatur [°C]
saurer Sulfite	$SO_2 / HSO_3^-$	$Ca^{2+}, (Mg^{2+}, Na^+, NH_4^+)$	1 - 2	125 - 145
Bisulfite	$HSO_2^-$	$Mg^{2+}, (Na^+, NH_4^+)$	3 - 5	150 - 175
neutraler Sulfite	$HSO_3^- / SO_3^{2-}$	$Na^+, NH_4^+$	6 - 7	150 - 175
alkalisches Sulfite	$SO_3^{2-}$	$Na^+$	9 - 13	50 - 175

Die beim Aufschluss stattfindenden Reaktionen am Lignin sind, neben der mehr oder weniger intensiven Hydrolyse der Polysaccharide, hauptsächlich die Sulfonierung der Propylseitenkette am  $\alpha$ -Kohlenstoff, die Hydrolyse von Etherbindungen, die Abspaltung endständiger Methylolgruppen und Kondensationsreaktionen der Intermediate. Durch die Sulfonierung wird Lignin hydrophiler, jedoch wird die Löslichkeit in

der Aufschlusslösung erst durch die Spaltung der Etherbindungen und damit der Reduktion des Molekulargewichtes erreicht. Unter stark sauren Bedingungen findet die nukleophile Sulfonierung wirksamer statt, jedoch sind auch Kondensationen begünstigt. Beim Bisulfit oder neutralem Sulfit-Aufschluss sind diese minimiert. Bei Anwesenheit von  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen unter neutralen bis alkalischen Bedingungen können Phenolether gespalten und endständige Methylolgruppen abgetrennt werden. Die beschriebenen Reaktionen zeigt Abbildung 22.

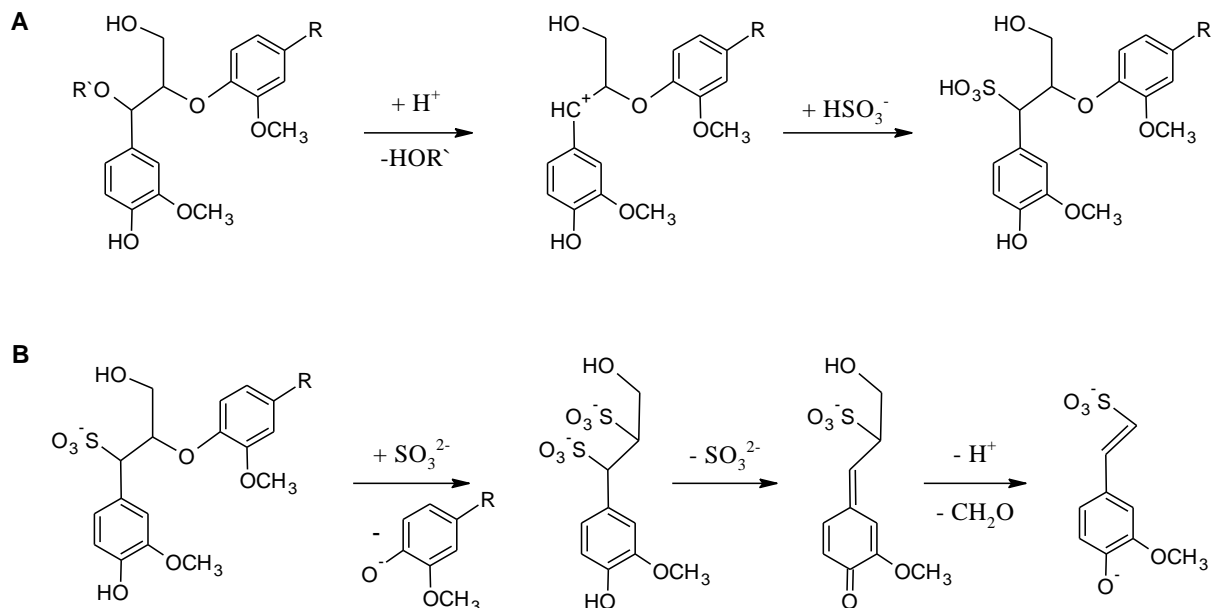


Abbildung 22: Reaktionen von  $\text{HSO}_3^-$  (A) und  $\text{SO}_3^{2-}$  (B) bei Sulfit-Aufschlüssen, nach [52, 56]

Die zusätzlich ablaufenden Spaltungsreaktionen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -O-4-Bindungen im Lignin unter sauren beziehungsweise basischen pH-Werten wurden bereits in den Abschnitten „Aufschluss mit organischen Lösungsmitteln“ beziehungsweise „Alkalische Aufschlussverfahren“ beschrieben, auf die an dieser Stelle verwiesen wird.

Die Gewinnung von Lignosulfonaten, den Salzen der Ligninsulfonsäure, kann auf verschiedene Weise aus der Aufschlusslösung erfolgen. Über die Howard-Methode durch Fällung mit gebranntem Kalk wird zunächst  $\text{CaSO}_3$  bei  $\text{pH} = 8,5$  entfernt und der Chemikalienrückgewinnung zugeführt. In einer zweiten Fällungsstufe wird dann Calciumlignosulfonat bei  $\text{pH} = 12$  mit Ausbeuten zwischen 90 - 95 % gewonnen.[154–156] Aufgrund ihrer hohen molekularen Masse können sie auch über Membranfiltration aus der Aufschlusslösung abgetrennt werden [157–160]. Eine alternative Verwertung der beim Sulfit-Verfahren hydrolysierten Hemicellulosen und der Glucosebausteine, aus dem anteiligen Abbau der Cellulose, kann über alkoholische Gärung erfolgen. Das dabei entstehende Produkt Ethanol ist ein gewinnbringendes Nebenprodukt der Sulfit-

Zellstoffherstellung. Andere Arten der Entfernung der Zucker sind dessen chemischer Abbau zu alternativen Nebenprodukten (z. B. Furfural). Im Anschluss können die Lignosulfonate über Sprühtrocknung der Lösung gewonnen werden. Alternativ ist eine Fällung durch langkettige Alkylamine und extraktive Aufarbeitung mit einem organischen Lösungsmittel oder mittels Umkehrosmose möglich.[110]

### **3.2.2 Auswahl eines Ethanol/Wasser-Organosolv-Verfahrens**

Verfahren zum Aufschluss von Lignocellulosen wurden vorrangig im Kontext der Zellstoffherstellung sowie zur Produktion von Celluloseethanol entwickelt. Die Strategien zielen entweder auf die (partielle) Entfernung des Lignins und / oder auf die Reduktion des Kristallinitätsgrades der Cellulose, um die enzymatische Zugänglichkeit zu erhöhen.

Tabelle 8 zeigt in einer Auswahlmatrix den Vergleich der verschiedenen Aufschlussmethoden, die prinzipiell für dieses Vorhaben in Frage gekommen wären. Hauptziel der Optimierungen innerhalb dieser Arbeit ist die Maximierung der Ligninausbeute unter größtmöglichem Erhalt seines aromatischen Charakters. Als Ausschlusskriterium wurde festgesetzt, dass die Ligninstruktur nicht durch Heteroatome verändert werden darf, da dies eine anschließende breite Anwendung als Plattformchemikalie erschwert. Daher werden Kraft- oder Sulfitverfahren nicht in die nähere Betrachtung mit einbezogen. Durch die Zielstellung einer maximierten Wertschöpfung aus der Ressource Laubholz, die nur durch eine vollumfängliche stoffliche Nutzung erreicht werden kann, wurde für die Untersuchungen ein Organosolv-Verfahren ausgewählt.

Wie bereits in der Beschreibung der Organosolv-Verfahren im vorigen Kapitel angeführt, liegt der wesentliche Vorteil dieser Aufschlussmethoden in der Möglichkeit der Fraktionierung in alle drei Hauptbestandteile der eingesetzten LC-Biomasse. Zusätzlich sollten die Fraktionen nur eine minimale chemische Veränderung erfahren, um ein breiteres Anwendungsfeld für die erhaltenen Intermediate zu ermöglichen. Beim Einsatz von Alkoholen oder Ketonen ist diese Forderung erfüllt, da bis auf Hydrolysereaktionen und der damit verbundenen strukturellen Änderungen keine additiven Heteroatome, z. B. durch anorganische Prozesschemikalien, eingeführt oder starke Oxidations- / Reduktionsprozesse ausgelöst werden. Da die Ligninfraktion im Fokus der Untersuchungen steht, wurde hier besonderer Stellenwert auf eine hohe

Ausbeute sowie Trennselektivität und damit verbunden hohe Reinheit bei gleichzeitigem Erhalt der im Ausgangsmaterial vorherrschenden Beschaffenheit gelegt, um hochwertige Anwendungen adressieren zu können (siehe Kapitel 3.4 und 3.4.1). Da besonders die Etherbindungen für eine weitere selektive Depolymerisation gut geeignet sind, sollte die Aufschlussmethode diese Bindungstypen weitestgehend intakt lassen, damit sich weitere hochpreisige Produkte / Märkte erschließen lassen (siehe Kapitel 3.4.2). Dies ist bei Prozessen unter stark sauren oder alkalischen Bedingungen nicht gegeben bei denen Kondensationsreaktionen eine weitere Verarbeitung der Lignine erschweren. Diese erfolgt entweder direkt oder als Folgereaktion eines Molekulargewichtsabbaus durch Hydrolyse der Etherbindungen, was zu hochreaktiven Intermediaten führt, die ihrerseits wiederum stark zur Repolymerisation sowie Kondensation neigen.

Letztendlich bietet Ethanol als Aufschlussmedium den Vorteil, dass dieses über Fermentation der generierten Zuckerfraktion(en) hergestellt werden kann, eine gute Umweltverträglichkeit besitzt und die Rückgewinnung über einfache thermische Trennoperationen möglich ist. Dadurch kann eine komplette Integration aller Teilprozesse erreicht werden. Dieser technologische Reifegrad ist bei Ionischen Flüssigkeiten noch nicht gegeben.

Tabelle 8: Auswahlmatrix zum Vergleich der verschiedenen Aufschlussmethoden für Laubhölzer

Verfahren	Kurzbeschreibung	Aufschluss-effekte	Entwicklungs-stand (TRL*)	Ligningewinung möglich	Lignin-qualität	Zucker-ausbeute	Trennung in Pentosen / Hexosen	Nebenprodukt-bildung	Chemikalien-rückgewin-nung	Kosten	Sonstiges
<b>Mechanische Feinzerkleinerung</b>	Feinzerkleinerung durch Trocken- oder Nassvermahlung	Reduktion der Partikelgröße; Vergrößerung der Oberflächen; Teilweise Reduktion des Kristallinitätsgrades	TRL 9	Nein	Gut	Keine, nur in Kombination mit anderen Techniken	Nicht möglich	Gering	Nicht erforderlich	Niedrig - mittel, je nach Zerkleinerungsgrad	Nur in Kombination anwendbar
<b>Steam Explosion</b>	Beaufschlagung mit Wasserdampf, schlagartige Druckentspannung T = 180 - 290 °C, p = 20 - 50 bar τ = wenige Minuten	Desintegration der Zellwand; Solvolyse der Hemicellulose und Hydrolyse; Geringe Solvolyse des Lignins;	Bioethanol - TRL 7 Faserstoff - TRL 9	Nicht direkt, erst durch Entfernung der Zucker oder durch Extraktion	Mittel	Gut	Nicht möglich	Gering	Nicht erforderlich	Niedrig	
<b>Überkritisches CO<sub>2</sub></b>	Beaufschlagung mit sc-CO <sub>2</sub> und Druckentspannung T = ca. 35 °C p = 200 - 300 bar τ = 25 min	Desintegration der Zellwand; Reduktion des Kristallinitätsgrades der Cellulose	TRL 2 - 3	Nicht direkt, erst durch Entfernung der Zucker oder durch Extraktion	Mittel	Mittel	Nicht möglich	Gering	Erforderlich, Mittel	Hoch	Anlagenanforderungen hoch
<b>Hydrothermale Verfahren</b>	Hydrolyse in wässrigem Medium unter Druck T = 160 - 250 °C p = größer Dampfdruck τ = Sekunden bis ca. 60 min	Weitgehende Solvolyse von Hemicellulose und Hydrolyse; Hydrolyse von Cellulose abhängig von Prozessbedingungen; Partielle Lösung von Lignin;	TRL 6 - 7	Ja, Hydrolyserückstand	Mittel - Schlecht	Gut	Möglich	Gering bis hoch	Nicht erforderlich	Niedrig - mittel	Anlagenanforderungen hoch
<b>Organosolv</b>	Beaufschlagung mit (wässrig-)organischen Lösungsmitteln Prozessbedingungen variabel, je nach Lösungsmittel und Variante	Hohe Delignifizierung; Je nach Verfahren mehr oder weniger hohe Solvolyse von Hemicellulose	Zellstoff: TRL 8 Andere: TRL 5 - 6	Ja, Extrakt	Gut	Gut	Möglich	Gering	Erforderlich, Mittel	Mittel	
<b>Ionische Flüssigkeiten</b>	Fraktionierte Extraktion mittels ILS T < 150 °C p = Atmosphärisch τ = Minuten bis Stunden	Je nach verwendeter Ionischer Flüssigkeit weitgehende Solvolyse von Hemicellulose, Cellulose und Partielle Lösung von Lignin	TRL 3 - 4	Ja, Extrakt	Gut	Gut	Möglich	Gering - mittel	Erforderlich, Komplex	Hoch	
<b>Saure Hydrolyse (mit verdünnten Säuren)</b>	Säuren: Mineralsäuren, v.a. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,5 - 2 %-ig); T = ~ 160 °C τ = wenige Minuten	Totalhydrolyse der Hemicellulose zu Monozuckern; Partielle Solvolyse und chemische Modifizierung von Lignin	Bioethanol: TRL 8	Ja, Hydrolyserückstand	Mittel, Kondensation möglich	Gut	Möglich	Mittel	Erforderlich, Komplex	Niedrig	Vorzerkleinerung und Lauge zur Neutralisation
<b>Alkalischer Aufschluss</b>	Hydrolyse in wässrigen Laugen T < 160 °C τ = mehrere Stunden	Hohe Delignifizierung und chemische Modifizierung von Lignin; Geringe Solvolyse und Hydrolyse der Hemicellulose / Cellulose, je nach Prozessbedingungen	TRL 8 - 9	Ja, Extrakt	Gut, Molekulargewichtsabbau	Gut	Möglich	Gering	Erforderlich, Komplex	Mittel	Gewinnung von Lignin erfordert Säure
<b>Wässrig, ammoniakalischer Aufschluss</b>	Beaufschlagung / Perkolation mit wässriger Ammoniaklösung (5-15%) T = 160 - 180 °C τ ~ 15 min	Delignifizierung; Partielle Solvolyse von Hemicellulose	TRL 6	Ja, Extrakt	Gut, Molekulargewichtsabbau	Mittel	Möglich	Gering	Erforderlich, Komplex	Mittel	Gewinnung von Lignin erfordert Säure
<b>Ammonia Fiber Expansion (AFEX)</b>	Beaufschlagung mit flüssigem Ammoniak unter Druck, dann Druckentspannung T = ca. 90 °C τ = mehrere Minuten	Delignifizierung, Geringe Solvolyse von Hemicellulose Quellung der Cellulose und Reduktion des Kristallinitätsgrads der Cellulose	TRL 5 - 6	Ja, Hydrolyserückstand	Mittel	Gut	Nicht möglich	Gering	Erforderlich, Komplex	Mittel	

\* TRL - Technology Readiness Level (Technologiereifegrad; 1: Idee bis 9: industriell umgesetzt)

Ethanol/Wasser-Organosolv-Verfahren basieren auf den grundlegenden Arbeiten von *Kleinert* und *Tayenthal*. In den 1990-er Jahren wurde das Alcell-Verfahren als umweltfreundlichere Alternative zu konventionellen Zellstoffprozessen bis in den industriellen Maßstab skaliert (New Brunswick, Canada). In dieser Variante eines Ethanol/Wasser-Aufschlusses wird Holz im Gegenstromprinzip batchweise aufgeschlossen. Die Standardbedingungen sind 195 °C Aufschlusstemperatur, eine Aufschlusszeit von mindestens 60 min, ein Flottenverhältnis Aufschlusslösung : Holz von 6,8 : 1 bei einer Ethanolkonzentration von 50 % in der Aufschlusslösung [161]. Auch nach erfolgreicher Demonstration konnte es sich gegen das etablierte Kraft-Verfahren jedoch, genau wie das Organocell-Verfahren (Methanol/Wasser/Alkali), aufgrund des höheren Aufwandes der Lösungsmittelrückgewinnung und der moderateren Papier-Zellstoffqualitäten nicht durchsetzen.[162–164] Als Vorbehandlung in Bioraffinerien erlangen Ethanol/Wasser-Organosolv-Prozesse jedoch neue Aufmerksamkeit. So führte beispielsweise Lignol (Canada) die Arbeiten zum klassischen Ethanol/Wasser-Aufschluss unter dieser neuen Prämisse fort.[165, 166] In Deutschland hat sich das Verbundvorhaben „Lignocellulose-Bioraffinerie“, gefördert durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, der Weiterentwicklung des Ethanol/Wasser-Aufschlusses als Grundlage einer Bioraffinerie gewidmet. Nach positiver Prüfung der Umsetzbarkeit wurde in dessen zweiter Phase eine Pilotanlage auf Grundlage der Evaluierung am vTi-Hamburg und teilweise Arbeiten, die Bestandteil der vorliegenden Dissertation sind, ausgelegt und am Chemiestandort Leuna errichtet (Forschungskennziffern 22014206 und 22019209).[39, 167–169]

Zahlreiche Modifikationen mit unterschiedlichen Additiven (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organischen Säuren, NH<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Antharchinon oder Methylantrachinon) sind für den Aufschluss einer Vielzahl von Lignocellulosen hauptsächlich zur Gewinnung von Faserstoffen oder Sacchariden untersucht [129, 170]. Diese Katalysatoren beschleunigen die Hydrolyse der Hemicellulose, können die Spaltung der Etherbindungen zwischen Lignin und Hemicellulose oder innerhalb der Ligninstruktur beschleunigen oder die enzymatische Zugänglichkeit für eine nachgelagerte Hydrolyse des Faserstoffes verbessern [171]. Jedoch sind Angaben zu den Einflüssen der Aufschlussbedingungen auf die isolierte Ligninfraktion aus Laubhölzern aufgrund des Schwerpunktes auf die Delignifizierung zur Zellstoffherstellung, die zudem meist aus Nadelhölzern erfolgt, nur

eingeschränkt in der Literatur zu finden. Unterschiedliche Prozessparameter, verwendete Reaktoren oder Prozessfahrweisen machen einen systematischen Vergleich unmöglich. Einige orientierende Kenntnisse, die als Startpunkt für die Überlegungen in dieser Arbeit dienen, seien im Folgenden zusammengefasst:

*Huijgen et al.* untersuchten die Einflüsse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{MgCl}_2$  beim Ethanol/Wasser-Aufschluss von Weidenholz. Vom Delignifizierungsgrad abgeleitet, könnte rund 60 % des im Ausgangsmaterials enthaltenen Lignins unter Verwendung von 0,05 molarer  $\text{HCl}$  gewonnen werden (Aufschlusstemperatur =  $185\text{ }^\circ\text{C}$ , Aufschlussdauer 180 min, Ethanolkonzentration ~ 55 % und Flottenverhältnis = 10 : 1). Mit  $\text{MgCl}_2$  wurde eine bessere Fraktionierung und enzymatische Hydrolysierbarkeit unter Reduktion der Ausbeuten erreicht.[171] Beim Einsatz von Mineralsäuren findet bei milden Prozessbedingungen eine Spaltung der  $\alpha$ -Ether und der Alkylierung der entstehenden oder bereits freien Hydroxygruppen im Lignin statt, was zu einer Molekulargewichtstreduktion aber auch zu einem Verlust an Alkohol führt [172, 173]. Auch werden Kondensationsreaktionen von Ligninbruchstücken, die im sauren Milieu stattfinden, durch den Einsatz von Alkohol(en) vermindert, was zu einer besseren Delignifizierung führt. Kondensierte Lignine sind in Wasser-Alkohol-Mischungen unlöslich und verbleiben in der Faserfraktion. Nur in Lösungsmitteln wie Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid oder 3 - 5 %-iger Natronlauge wären diese löslich. [134, 174, 175] Bei Aufschlusstemperaturen um  $200\text{ }^\circ\text{C}$  entstehen bei Ethanol/Wasser-Aufschlüssen vermehrt Carbonsäuren, die den pH-Wert senken [176]. Als optimalen pH-Wert für Organosolv-Prozesse identifizierten *Yawalata* und *Paszner* einen pH-Wert von 4 [177]. Generell lässt sich feststellen, dass Laubhölzer niedriger Dichte und Gräser bereits ohne Einsatz von Katalysatoren gut aufgeschlossen werden können, während Laubhölzer hoher Dichte und Nadelhölzer intensivere Aufschlussbedingungen (z. B. durch den Einsatz von Additiven) benötigen [178]. Der Lignol-Prozess zum Aufschluss von Nadelhölzern muss beispielsweise über drei Stufen mit 40 - 60 %-igem Ethanol bei Temperaturen von  $185 - 198\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 - 60 min Aufschlusszeit und einem pH-Wert von 2,0 - 3,4, erreicht durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Zugabe, bei einem Flottenverhältnis von 7 - 10 : 1 (Aufschlusslösung : Holz) gefahren werden, um ähnliche Delignifizierungsgrade wie im Alcell-Prozess zu erzielen [165]. Für Roggenstroh reichen Aufschlussbedingungen von  $167\text{ }^\circ\text{C}$ , 35 min mit 50 % Ethanol, 0,5 normale  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und einem Flottenverhältnis von 10 : 1 (Aufschlusslösung : Stroh), um Delignifizierungsgrade von  $> 95\text{ }%$  zu erreichen [179]. Weitere Untersuchungen zeigen



Ligninausbeuten von ca. 80 % und die für Organosolv-Lignin typischen niedrigen Restgehalte von Sacchariden und anorganischen Bestandteilen (Aschegehalt) [180]. *Toledano et al.* führten Ethanol/Wasser-Aufschlüsse an Pflegegut von Olivenbäumen durch. Die Aufschlussbedingungen wurden zwischen 160 - 200 °C, einer Aufschlussdauer von 60 - 120 min und einer Ethanolkonzentration zwischen 60 - 80 % variiert. Das Flottenverhältnis wurde konstant bei 6 : 1 (Aufschlusslösung : Holz) gehalten. Bis zu 66 % Lignin konnten isoliert und eine nahezu ligninfreie Faserfraktion erhalten werden.[181] Ein gutes Modell für einen Ethanol/Wasser-Organosolv-Prozess für einen Pappel-Klon (*Populus nigra x P. maximowiczii*) veröffentlichte *Pan et al.*. Mit Schwefelsäure als Katalysator konnten bei 180 °C, 60 min Aufschlusszeit, 1,25 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 50 % Ethanol bei einem Flottenverhältnis von 7 : 1 (Aufschlusslösung : Holz) ca. 75 % des im Holz enthaltenen Lignins extrahiert und isoliert werden.[182] Bei härteren Bedingungen (195 °C, 80 min, 1,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wurden sogar Ligninausbeuten bis 85 % berichtet [183]. Für Laubhölzer, wie Weißeiche, Rotahorn, Birke und Espe, zeigt der Bericht von *Lora* und *Aziz* über Versuche in einer Pilotanlage zum mehrstufigen Ethanol/Wasser-Aufschluss (APR, Alcohol Pulping and Recovery), dass ohne Katalysatoreinsatz ebenfalls Ligninausbeuten um 85 % je nach Ausgangsmaterial und Aufschlussbedingungen realisiert werden können [184]. Auch mit dem Alcell-Verfahren gelangen in der Pilotanlage Ligninausbeuten in ähnlicher Größenordnung [164]. Detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Alkoholkonzentration und des Flottenverhältnisses an einer Mischfraktion aus Birke, Ahorn und Pappel bei einem autokatalytischen Ethanol/Wasser-Aufschluss auf die Zellstoffqualität und die Lignine zeigten, dass bei niedrigerer Alkoholkonzentration (50 - 70 %) die Delignifizierung zunimmt. Die Reduktion des Flottenverhältnisses von 8 : 1 auf 4,5 : 1 (Aufschlusslösung : Holz) verursachte nur eine geringere Verschlechterung der Delignifizierung. Erklärt wird dies durch den großen Einfluss der Protonenkonzentration, notwendig für die Spaltung von Bindungen im Lignin, in der Kochlauge. Die Acidität nimmt bei niedrigeren Alkoholkonzentrationen zu. NMR-Untersuchungen an extrahiertem Lignin zeigen einen Anstieg der aromatischen Hydroxygruppen mit längerer Aufschlussdauer. Die aliphatischen Hydroxygruppen nehmen dabei ab. Lignine, die nicht mittels Ethanol/Wasser extrahiert werden können und auf der Faser zurückbleiben, zeigen, dass aufgrund der gefundenen höheren Konzentration in Guajacyl-Strukturen  $\beta$ -O-4-Bindungen langsamer hydrolysiert werden als in Syringyl-Verknüpfungen. Ebenfalls konnte bewiesen werden, dass Cellulose bei einer Aufschlusstemperatur von 195 °C

und einer Ethanolkonzentration von 60 % gut erhalten bleibt.[185] Eine besonders die  $\beta$ -O-4-Etherbindung schonende Extraktionsmethode beschreibt *Zijlstra et al.*. Ethanolisch/wässrige Aufschlüsse von Buchenholz bei 80 oder 120 °C unter Zugabe von 0,24 Mol HCl in 80 / 20 Ethanol / Wasser für mehrere Stunden lieferten Lignine mit hohem  $\beta$ -O-4-Bindungsanteil (82 beziehungsweise 45 pro 100 C9-Einheiten). Die Ausbeute an isolierbaren Ligninen lag bei 30 beziehungsweise 74 %.[186] Die Spaltung der  $\alpha$ -O-4-Ether beobachteten *Hage et al.* bei schwefelsäure-katalysierten Ethanol/Wasser-Aufschlüssen von *Miscanthus x giganteus*. Bei intensiveren Aufschlussbedingungen nehmen Kondensationsreaktionen und die phenolischen Hydroxygruppen der erhaltenen Lignine zu, die molekulare Masse der Ligninfragmente insgesamt ab.[187]

Unter Einbeziehung der theoretischen Grundlagen und der in diesem Kapitel gegebenen Beispiele für Ethanol/Wasser-Organosolv-Verfahren lässt sich zusammenfassend festhalten, dass

- ein Ethanol/Wasser-basiertes Organosolv-Verfahren prinzipiell für den Aufschluss und die Fraktionierung von Buchen- und Pappelholz geeignet ist,
- die gestellten Anforderungen an eine maximale Wertschöpfung aller drei Hauptbestandteile der LC-Biomasse erfüllen kann,
- die Gewinnung einer hochwertigen Ligninfraktion ohne starke chemische Veränderung (Kondensation, Erhalt von Etherbindungen) möglich ist und
- die beiden Zuckerfraktionen einer (werk)stofflichen Nutzung zugeführt werden können.

Dabei ist aufgrund der beschriebenen Beobachtungen in dieser Arbeit besonders darauf zu achten, dass bei der Auswahl der Aufschlussbedingungen die Acidität nicht so stark wird, dass Ligninkondensation, Alkylierungsreaktionen von Ethanol am Lignin oder Folgereaktionen der Zucker auftreten. Auch muss, um eine Prozessökonomie zu gewährleisten, ein übermäßiger Einsatz von Chemikalien, z. B. als Additive oder zur Neutralisation, vermieden werden. Daraus abgeleitet scheint eine Vorgehensweise ähnlich dem klassischen Alcell-Verfahren unter angepassten und auf die Ligningewinnung für beide Holzarten individuell optimierten Prozessbedingungen, die eine Weiterverarbeitung durch Spaltung der Etherbindungen zulässt, am aussichtsreichsten. Die detaillierte Beschreibung des experimentellen Vorgehens inklusive der verwendeten Anlagentechnik und der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4.

### **3.3 Depolymerisation von Lignin zur Herstellung aromatischer Verbindungen**

Die Herstellung von niedermolekularen aromatischen Molekülen aus Lignin ist in vielfacher Hinsicht herausfordernd. Die große Heterogenität als Folge der radikalisch verlaufenden Ligninbiosynthese, die je nach botanischem Ursprung andere Strukturen bewirkt, die starken Verzweigungen über unterschiedliche kovalente C-O- und C-C-Bindungen mit dementsprechend anderem Reaktionsverhalten und das je nach Typ zum Teil hohe Molekulargewicht des amorphen Polymers mit niedriger Löslichkeit, sind hier zu nennen.[107, 188, 189] Die Zielstellung einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung bis hin zu einer Synthese von spezifischen Monomeren bei gleichzeitiger Kontrolle der Funktionalitäten der Endprodukte lässt sich über biokatalytische und thermochemische Konversionsverfahren erreichen. Alternative ist eine weitere Fraktionierung der Molekularmassenverteilung, z. B. über selektive Extraktion kleinerer Ligninfragmente.[190, 191]. Da letztere Vorgehensweise nur geringe Ausbeuten an niedermolekularen Bruchstücken hervorbringt, konzentriert sich die nachfolgende Aufstellung auf Depolymerisationsprozesse, die von sich aus höhere Ausbeuten erwarten lassen.

#### **3.3.1 Depolymerisationsverfahren für Lignin**

Zum Abbau der Polymerstruktur von Ligninen werden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Selektive Prozesse, wie enzymatische oder chemokatalytische Oxidation, Solvolyse mit organischen Lösungsmitteln, säure- und basenkatalysierte Spaltung, Hydrotreating (Hydrodeoxygenierung, Hydrierung und Hydrogenolyse), hydrothermale Verflüssigung oder harscher thermischer Abbau durch Pyrolyse, Reformierung oder Vergasung führen zu kleineren Bruchstücken bis hin zu monomeren Aromaten oder Synthesegas. Die stattfindenden Reaktionen, meist parallel oder sequenziell, ionisch oder radikalisch, verändern allesamt die Funktionalität der Produkte. Dadurch ist eine strikte Trennung anhand der Reaktionsparameter nicht möglich, da sich die Reaktionsbedingungen teilweise überschneiden. Nur ob unter oxidierenden, neutralen oder unter reduzierenden Bedingungen gearbeitet wird, gibt eine Orientierung hinsichtlich der generierten Produkte. Aufgrund der unzähligen Varianten der Methoden kann dieses Kapitel nur eine Übersicht über die generellen Mechanismen geben. Eine grobe Einteilung der Konversionsverfahren von Lignin anhand der Intensität der Reaktions-

bedingungen (hauptsächlich durch die Temperatur definiert) und der erzielbaren Produkte ist in Abbildung 23 gezeigt.



Abbildung 23: Einteilung der Konversionsverfahren für Lignin anhand der Intensität der Reaktionsbedingungen und der erzielbaren Produkte, Daten aus [192–199]

Analog der Systematik in Kapitel 3.2.1 wird in der folgenden detaillierteren Beschreibung nur auf Verfahren eingegangen, die auf die Gewinnung von Aromaten ausgerichtet sind. Daher entfällt die ausführliche Vorstellung der Vergasung von Lignin zu Synthesegas oder der Reformierung sowie des Hydrocrackens zu leichten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff und es wird auf weiterführende Literatur verwiesen, beispielsweise [192, 196, 199–203].

### Enzymatische und chemokatalytische Oxidation

In der Natur werden Lignine enzymatisch von verschiedenen Pilzen, Bakterien und Insekten über Ligninasen abgebaut. Weißfäulepilze beispielsweise nutzen eine Mischung aus Phenoloxidasen (Laccasen) und heme-Peroxidasen (z. B. Lignin-Peroxidase (LiP), Mangan-Peroxidasen (MnP) und Versatile-Peroxidase (VP)). Je nach Spezies werden ein oder mehrere dieser Enzyme gebildet und sekretiert. Da

diese Enzyme zu groß sind um durch die Zellwand zu dringen, werden kleinere Moleküle, Mediatoren oder Radikale für die Oxidationsreaktionen benutzt. Laccasen oxidieren mit Sauerstoff über einen radikalischen Mechanismus Mediatormoleküle, die dann wiederum das Ligninpolymer spalten. Repolymerisationen können ebenfalls stattfinden. Peroxidasen katalysieren die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -abhängige radikalische Depolymerisation unterschiedlicher Bindungen mit Redoxpotenzial bis zu 1,4 V. Die gebildeten Radikale können weitere Reaktionen, wie Repolymerisation, Spaltung der aliphatischen Seitengruppen oder Demethylierung eingehen.[73, 204, 205] Umsetzungen von Lignin mit Ligninasen führen zu Produkten nach oxidativer Spaltung der intramolekularen aliphatischen Bindungen bis hin zu Monomeren (Vanillin, Syringaldehyd oder 4-Hydroxybenzaldehyd) oder einer oxidativen Modifikation der Seitengruppen, was beispielsweise in einer besseren Ligninlöslichkeit resultiert [206]. Auch eine Spaltung des aromatischen Ringes ist möglich, was zu Muconsäure-Strukturen führt [198]. Gezielt können Laccasen zur Repolymerisation von Ligninbruchstücken, die bei Aufschlussprozessen entstehen und nachfolgende Verarbeitungsschritte wie fermentative Umsetzungen der Zucker stören, Verwendung finden [207]. Laccase-Mediator-Systeme (LMS) bei denen alle für die Lignin-Umsetzung benötigten Hilfsstoffe enthalten sind, sind technische Ansätze für die Produktion von ligninbasierten Aromaten. Aus Organosolv-Buchenlignin konnte *Picart et al.* Ligninspaltprodukte mit 12,5 % Ausbeute mit einem LMS plus Etherase und Gluthathion-Lyase erhalten [195]. Neben der eigentlichen Enzymproduktion und der Verbesserung der Enzymstabilitäten durch molekulare Biotechnologie oder Immobilisierung ist das Verständnis der Interaktion mit Mediatoren, der Lignin/Mediator-Reaktionen und der direkten Entfernung der Oxidationsprodukte für eine industrielle Umsetzung essenziell. Kombinierte chemo-enzymatische Ansätze oder die Entwicklung biomimetischer Katalysatoren verbinden Selektivität und Reaktionsumsatz und sind vielversprechend.[208]

Die chemokatalytische Oxidation von Ligninen ist vielseitig untersucht. Dabei können ca. 10 - 20 % an Monomerspezies (basierend auf der Masse an eingesetztem Lignin) erhalten werden [198]. Anfänglich ohne Katalysator oder nur mit einfachen Übergangsmetallkatalysatoren ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) entwickeln sich die Katalysatorspezies permanent weiter [209].

Unter alkalischen Bedingungen kann Lignin radikalisch an der Propylkette oxidiert und diese am  $\beta$ -C gespalten werden. Der von *Tarabanko et al.* postulierte Mechanismus zur Bildung von Vanillin über ein Chinonmethid (siehe auch alkalische Aufschlussverfahren - Kapitel 3.2.1) ist in Abbildung 24 dargestellt.

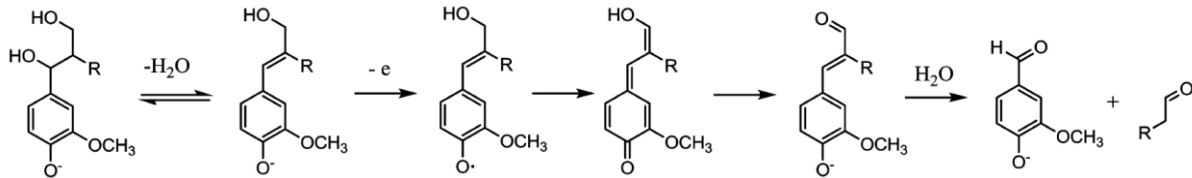


Abbildung 24: Alkalische Oxidation von Lignin zu Vanillin [210]

Auf die Herstellung von Vanillin, als einzige großtechnisch in Verwendung befindliche Lignin-Spaltungsmethode wird in Kapitel 3.4.2 ausführlich eingegangen. Unter sauren Bedingungen kann Lignin beispielsweise mit Polyoxomethalat oxidiert werden [211]. Mittels TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) können primäre und sekundäre Alkohole im Lignin zu Aldehyden umgesetzt und in einem weiteren Reaktionsschritt gespalten werden [212]. Homogene Organometallkatalysatoren und Metallkomplexe sind in der Lage Lignin mit Sauerstoff,  $H_2O_2$ , Peressigsäure oder Luft zu oxidieren. Eine umfangreiche Aufstellung zu den Untersuchungen ist im Review von *Li et al.* zu finden [192]. Metalloporphyrine und Metallophthalocyanine gelten als biomimetische Katalysatoren, die die Struktur von Lignin-Peroxidasen nachbilden. Aufgrund ihrer Molekülgröße müssen bei der Verwendung dieser Systeme auch Mediatoren wie Veratrylalkohol oder 1-Hydroxybenzotriazol eingesetzt werden. Bei diesen Katalysatoren sind Stabilitäten, Mechanismen und die Optimierung der Reaktionsbedingungen Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten [206]. Die meisten der genannten Reaktionen führen zu einer Modifikation in der Alkylseitenkette der Ligninoligomere, wenn diese nicht weiter gespalten werden können. Dies kann beispielsweise für weiterführende Veränderungen oder zum Erreichen spezieller Materialeigenschaften genutzt werden. Unter sehr harschen Reaktionsbedingungen kann auch der Phenolring zu Benzochinon und weiter zu Dicarbonsäuren umgewandelt werden. Dieser Aspekt kommt bei der Zellstoffbleiche zum Einsatz, bietet aber auch Zugang zu Feinchemikalien.[209, 213] Mit Ozon in Ethanol setzten *Figueiredo et al.* vier verschiedene Lignintypen bei Raumtemperatur um und erhielten aus den vorher fast unlöslichen Ligninen 52 - 87 % an Ethanol-löslichen Produkten mit einem um bis zu 75 % reduzierten Molekulargewicht. Dabei entstand eine hohe Konzentration an Dicarbonsäuren und Diethylestern.[214]

## Solvolyse mit polaren organischen Lösungsmitteln

Wie beim Aufschluss mit Alkoholen ist die Hauptreaktion des Lignins mit polaren organischen Lösungsmitteln wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen die solvolytische Spaltung der Etherbindungen durch den nukleophilen Alkohol (Alkoholyse; siehe auch Kapitel 3.2.1). Die anzuwendenden Reaktionsbedingungen sind jedoch deutlich heftiger um eine Umsetzung der  $\beta$ -O-4-Bindungen zu erreichen und finden bei Temperaturen zwischen 200 - 350 °C, zum Großteil unter überkritischen Bedingungen, statt [200]. Die Verweilzeiten liegen typischerweise bei 15 - 60 min je nach Reaktionstemperatur und eingesetztem Lignintyp [215, 216]. Aus verschiedenen Studien zur Verflüssigung von Biomasse ist bekannt, dass Alkohol/Wasser-Mischungen bessere Lösungseigenschaften haben als die reinen Alkohole. *Cheng et al.* fanden bei Ethanol/Wasser- oder Methanol/Wasser-Mischungen von jeweils 50 % bei 300 °C einen Umsatz von 65 % des eingesetzten Kiefernholzes [217]. Experimente von *Ye et al.* zur Spaltung von Hydrolyselignin in Ethanol / Wasser ergaben eine Ausbeute von 70 % an flüssigen Produkten (Öl) bei 250 °C, 90 min Verweilzeit und 65 vol% Ethanol [218].

Für die Umsetzung in überkritischem Ethanol stellten *Zhao et al.* einen radikalischen Mechanismus auf, bei dem über ein Ethyl- und ein Hydroxylradikal, erzeugt durch die Spaltung der C-O-Bindung in Ethanol, sowohl Ether- als auch C-C-Bindungen gespalten werden können (siehe Abbildung 25). Neben aromatischen Verbindungen entstanden bei den Versuchen auch Dicarbonsäuren und ihre Ester.[216]

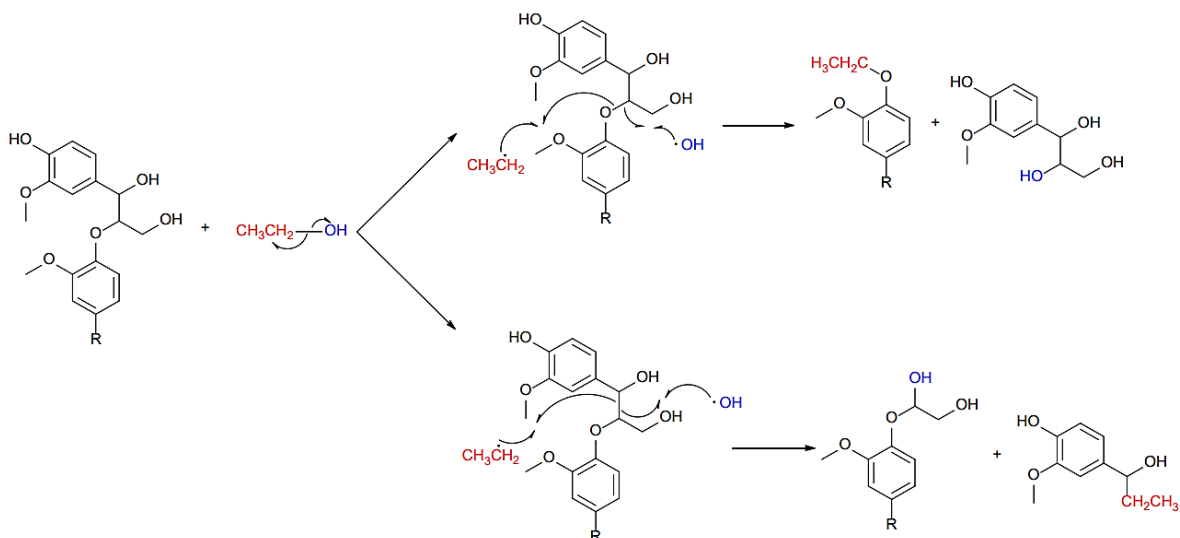


Abbildung 25: Mechanismus für die Ethanololyse unter überkritischen Bedingungen [216, 219]

In vielen Untersuchungen wird die Alkoholyse durch alkalische, saure oder Metallkatalysatoren, alternativ durch Hydrogenolyse, unterstützt. Sowohl *Miller et al.*

als auch *Shabtai et al.* zeigten, dass bis zu 90 % des eingesetzten Lignins in alkalischem Methanol oder Ethanol bei 290 °C innerhalb von 15 - 60 min in kleinere, lösliche Bruchstücke überführt werden können. Dabei sind starke Basen (CsOH, KOH, NaOH), eingesetzt im molaren Überschuss, am effektivsten. Zum Teil ergeben sich auch synergistische Effekte bei der Kombination der Basen.[220, 221]

Die säurekatalysierte Umsetzung von Ligninen in Alkoholen führt überwiegend zu Methoxyphenolen, Catecholen und Phenolen und zur Bildung von Ethylestern oder alkylierten Phenolen [222, 223]. Mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, setzten *Jin et al.* Hydrolyselignin in Polyethylenglycol / Glycerin bei Temperaturen zwischen 130 - 170 °C um und brachten mehr als 95 % des Lignins in Lösung [224]. Damit griffen sie die Arbeiten von *Hewson* und *Hibbert* auf, die schon 1943 Lignin mit HCl in Ethylenglykol über 48 h umsetzten und ca. 80 % an Oligomeren aus Ahorn-Organosolv-Lignin erhielten [225]. An festen sauren Katalysatoren kann Lignin bei 250 °C und Verweilzeiten von 30 - 120 min in Methanol : Wasser (Volumenverhältnis 5 : 1) mit Ausbeuten von bis zu 60 % an Tetrahydrofuran-löslichen Produkten umgesetzt werden [226].

Eine der größten Schwierigkeiten bei der Umsetzung in saurer Umgebung ist das Abfangen hochreaktiver Spezies, die zur Bildung von Kondensaten (Teeren oder Kohlen) führen [223]. Daher verfolgen viele Forscher den Einsatz von Wasserstoff oder Wasserstoffdonoren. Über Reformierung kann aus Alkoholen Wasserstoff hergestellt werden, welcher die Spaltungsprodukte absättigt und Folgereaktionen wie Rekondensation verhindert. Längerkettige Alkohole sind dafür besser geeignet [227]. Eine Kombination aus solvolytischer Spaltung und Hydrogenolyse zeigen beispielsweise Arbeiten von *Barta et al.*. Sie erreichten durch Umsetzung von Organosolv-Lignin in überkritischem Methanol bei 300 °C an einem Cu-dotierten porösen Metalloxid durch Wasserstofftransfer vom Methanol eine komplette Spaltung der Phenylether-Bindungen und der Hydrierung des Aromaten ohne Bildung von Kohle (Kondensaten).[228] Die zusätzliche Beaufschlagung mit Wasserstoff bei der Depolymerisation von Organosolv-Lignin in überkritischem Ethanol steigerte bei Versuchen von *Kim et al.* die Produktausbeute von 36,3 % auf 54,3 % [215]. Ergebnisse von *Schuchardt et al.* bestätigen diesen positiven Effekt [229]. Formiate werden auch gerne für diese Aufgabe verwendet, da durch thermische Zersetzung sowohl H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> als auch CO / H<sub>2</sub>O gebildet werden kann. Arbeiten von *Huang et al.* oder *Goldmann et al.* stellen dar, dass bei Temperaturen von 200 - 300 °C Kraft-Lignine stark depolymerisiert



werden können, ohne dass sich unlösliche Rückstände bilden [188, 230]. *Forchheim et al.* zeigten auf, dass Lignin in Ameisensaurem Ethanol bei Temperaturen von 350 - 400 °C sehr schnell zu Phenolen abgebaut wird, welche dann weitere Deoxygenierungen unterlaufen. Neben einem guten Lösungsmittel ist Ethanol ein mildes Alkylierungsmittel. Aus der Ameisensäure gebildeter Wasserstoff verhindert Rekondensationen.[231] In einer Reaktionsumgebung aus überkritischem CO<sub>2</sub> erzielten *Gosselink et al.* bis zu 12 % monomere Bruchstücke aus in wässrigem Aceton gelösten Organosolv-Ligninen. Als Wasserstoffdonor nutzen sie ebenfalls Ameisensäure.[232] Umsetzungen mit in-situ gebildetem Wasserstoff können durch Katalysatoren noch intensiviert werden [233, 234]. Weitere Angaben zur reduktiven Spaltung von Ligninen befinden sich im Abschnitt „Hydrogenolyse, Hydrodeoxygenierung und Hydrierung“.

Übergangsmetallkatalysatoren können ebenfalls die Spaltung von Ligninen beeinflussen. Bereits bei 200 °C konnte mittels MoS<sub>2</sub> eine Ölausbeute von 82,1 % aus Soda-Lignin in Ethylenglykol gewonnen werden [235]. In einem zweistufigen Verfahren von *Yoshikawa et al.*, welches aus einer Umsetzung von Kraft-Lignin an einem Si-Al-Katalysator in wässrigem Butanol und anschließendem katalytischen Cracken mit einem ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO<sub>x</sub>-Katalysator kombiniert ist, konnten in der Solvolyseseite bis zu 85 - 88 mol% an Ligninbruchstücken gewonnen werden. Diese konnten mit Ausbeuten bis 94 % zu Methoxyphenolen in der zweiten Stufe konvertiert werden. Die Phenolenausbeute betrug bis 8,6 %.[222]

### **Säure- oder basenkatalysierte Spaltung in wässrigem Medium**

Hydrolytische Bindungsspaltungen, unabhängig ob sauer oder basisch katalysiert, finden überwiegend an den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Etherbrücken statt, wobei  $\alpha$ -Ether aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie zuerst hydrolysiert werden (80 - 118 kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber 148 - 151 kJ mol<sup>-1</sup>) [236, 237]. Der Reaktionsmechanismus für die saure Hydrolyse ist in Kapitel 3.2.1 im Abschnitt „Aufschluss mit organischen Lösungsmitteln“ (siehe auch Abbildung 18 und Abbildung 19) beschrieben.

In saurer, wässriger Umgebung sind nur wenige Arbeiten zur Spaltung von Lignin bekannt. Hauptursache ist die bereits geschilderte Neigung zu Kondensationsprodukten. Dies bestätigt beispielsweise die Arbeit von *Hepditch* und *Thring*, die Alcell-Lignin mit den Lewis-Säuren NiCl<sub>2</sub> und FeCl<sub>3</sub> in Wasser umsetzten. Die höchsten

Ausbeuten von 30 % (NiCl) beziehungsweise 26 % (FeCl<sub>3</sub>) und bis zu 17,5 % an etherlöslichen Produkten wurden bei 305 °C und einer Stunde Verweilzeit erhalten, jedoch wurden nur sehr geringe Mengen an monomeren Phenolen, aromatischen Ketonen und Aldehyden gebildet. Etwa 70 - 90 % blieben als Rückstand im Reaktor, der im Unterschied zu dem Ausgangslignin nicht mehr in den verwendeten Lösungsmitteln löslich war.[238] Ein Vergleich saurer, fester Katalysatoren von *Ayillath et al.* zeigt, dass mit Zeolithen (H-ZSM-5 oder H-USY) oder SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ausbeuten von bis zu 60 % möglich sind, aber nur wenn das Reaktionssystem durch Zugabe von Methanol stabilisiert und intensiv durchmischt wird. Kohlebildung findet aber auch unter diesen Bedingungen statt.[239] Um Kondensationen zu vermeiden, werden bei wässrigen Systemen ebenfalls Wasserstoffdonoren, wie Ameisensäure, eingesetzt. Zur weiteren Erleichterung der Spaltung verwendeten *Rahimi et al.* zuvor oxidiertes Lignin, da eine Keto-Gruppe an C $\alpha$  der Seitenkette die Spaltung der  $\beta$ -O-4-Bindung erleichtert. So konnten in wässriger Ameisensäure bei milden Reaktionsbedingungen (110 °C, 24 Stunden Reaktionszeit) über 60 % Ausbeute an niedermolekularen Aromaten erreicht werden. Bei unoxidiertem Lignin als Vergleich lag die Ausbeute lediglich bei 7,2 %.[240]

Unter alkalischen Bedingungen, auch bezeichnet als basenkatalysierte Spaltung, findet ebenfalls eine Hydrolyse der Etherbindungen im Lignin statt. Zusätzlich sind die meisten Lignine und deren Bruchstücke als Phenolate löslich, vorausgesetzt die Konzentration an Alkali ist hoch genug. Da unter den Bedingungen, typischerweise über 300 °C, neben den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Etherbindungen auch Methoxygruppen abgespalten, Formiat und CO<sub>2</sub> gebildet werden können, wird meist in Überschuss gearbeitet. Generell hat die Konzentration und die Art der verwendeten Base einen großen Einfluss auf die Reaktionen.[241] Eine sehr ausführliche Studie von *Miller et al.* zeigt, dass starke Basen aufgrund der intensiveren Polarisierung die Reaktion besser katalysieren und ein maximaler Umsatz bei molarem Überschuss von NaOH zu Lignin von 1,5 - 2 zu erreichen ist (angenommenes Molekulargewicht der Ligninmonomere = 180 g mol<sup>-1</sup>) [242].

Der Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Spaltung ist aus alkalischen Aufschlussprozessen, wie Soda oder Kraft, bekannt. Da sich dieser von einer klassischen Solvolyse unterscheidet, bei der das Lösungsmittel als Nukleophil agiert und demgegenüber hier die intramolekularen Hydroxygruppen die Spaltung auslösen,

wird in dieser Arbeit der Terminus „basenkatalysierte Spaltung“ verwendet. Im alkalischen werden  $\alpha$ -Arylether-Bindungen schnell unter Bildung ihres Chinonmethid-Intermediats gespalten (siehe Abbildung 21 A blaues Kästchen oder Abbildung 26 A). Für die Öffnung von  $\beta$ -Arylether werden zwei verschiedene Reaktionswege beschrieben, je nachdem ob es sich um eine phenolische Spezies handelt oder die aromatische Hydroxygruppe in para-Position zur Seitenkette verethert ist. Bei der zweiten Variante (nicht-phenolische Spezies) eliminieren deprotonierte Hydroxygruppen am  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Kohlenstoff nukleophil den Substituenten unter Bildung eines Oxiran-Ringes. Dieser kann durch Addition eines Hydroxid-Ions zu einer Glykolgruppe geöffnet werden. [192, 243] Die beschriebenen Möglichkeiten der Spaltung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Arylethern sind in Abbildung 26 dargestellt.

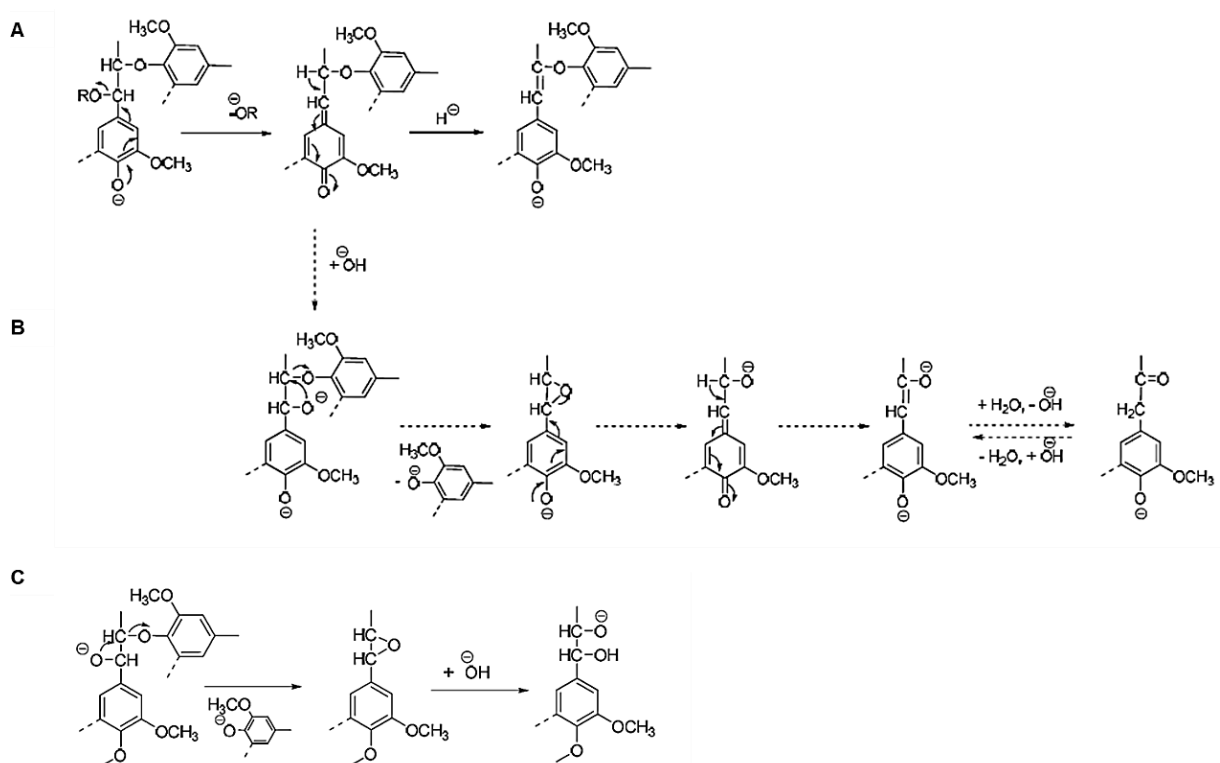


Abbildung 26: Spaltung von  $\alpha$ - (A) und  $\beta$ -Arylethern von phenolischen (B) und nicht-phenolischen (C) Ligninbestandteilen [243]

Über einen ähnlichen Reaktionsverlauf, jedoch nur ausgehend von einer deprotonierten Hydroxygruppe am  $\gamma$ -Kohlenstoff, kann über Dealkylierung Formaldehyd gebildet werden (siehe Abbildung 27).

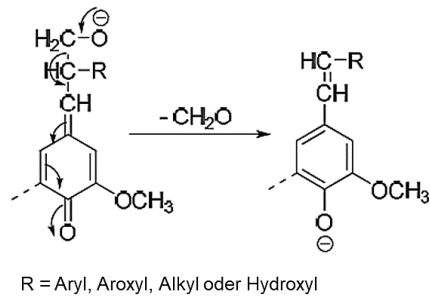


Abbildung 27: Abspaltung von Formaldehyd im alkalischen Milieu [243]

Die Zugänglichkeit der involvierten Gruppen spielt eine große Rolle für die Konversionsraten, daher können auch nach intensiver Behandlung immer noch  $\beta$ -O-4-Bindungen vorliegen.[244, 245].

Durch die reaktiven Spezies kann es bei basenkatalysierten Spaltungen parallel ebenfalls zu Kondensationen kommen [192]. Abbildung 28 zeigt die beiden dafür bestehenden Möglichkeiten.

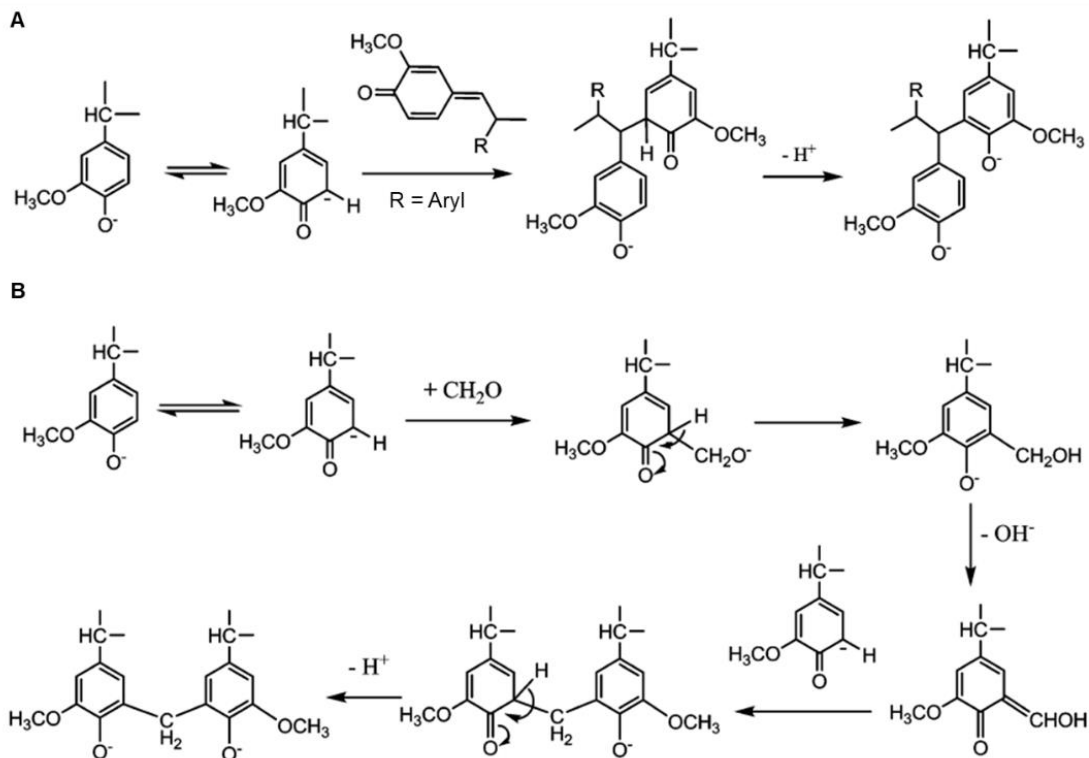


Abbildung 28: Kondensationsreaktionen während der Spaltung von Lignin in alkalischem Milieu [192, 246]

In Variante A kondensiert ein Chinonmethid über Michael-Addition. In Variante B findet eine Kondensation zweier Phenolateinheiten durch gebildetes Formaldehyd (siehe auch Abbildung 27) über eine ortho-Chinonmethid-Zwischenstufe statt.[192, 247] Diese C-C-verbrückten Oligomere bilden größtenteils die sogenannten „Teere“, die

nach Neutralisation als bei Raumtemperatur feste Fraktion anfallen. Eine typische Verteilung einer basenkatalysierten Spaltung beschreibt *Beauchet et al.* mit ca. 10 % an gasförmigen Produkten, wie CO<sub>2</sub> und kleinen organischen Molekülen (Methanol, Ameisensäure und Essigsäure), bis zu 19 % an aromatischen Monomeren (Ölfraktion) und 45 - 70 % an polyaromatischen Molekülen (Teere) [248]. Je nach Struktur des verwendeten Lignins können nach Hydrolyse aller Ether-Bindungen ( $\alpha$ -O-4 und  $\beta$ -O-4 sowie 4-O-5) etwa 25 % Monomereinheiten, d. h. Phenol-, Guajacol-, Syringol- und Catecholderivate entstehen [249]. Durch die Wahl der Reaktionsparameter kann die Selektivität hin zu einzelnen Produktklassen und Funktionalitäten verschoben werden [250]. Durch die Abspaltung von CO<sub>2</sub> und kleiner Oxygenate sinkt der Sauerstoffgehalt der Produkte, was beispielsweise *Johnson et al.* berichten. Dies ist speziell für Anwendungen im Kraftstoffsektor interessant.[251]

### **Hydrogenolyse, Hydrodeoxygenierung und Hydrierung**

Hydrierungen werden im Kontext der Ligninspaltung hauptsächlich zur Inaktivierung reaktiver Spezies eingesetzt. Zusätzlich kann eine Reduzierung des Sauerstoffgehaltes der Produkte bis hin zur vollständigen Entfernung erreicht werden (siehe auch Kapitel 3.4.2, BTX). Zahlreiche Varianten zum Hydrotreating von Ligninen inklusive unzähliger Katalysatoren sind bekannt und werden meist in Kombination mit der thermochemischen Konversion eingesetzt. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, kann zur Erzeugung der reduzierenden Bedingungen Wasserstoff oder ein Wasserstoffdonor, wie Ameisensäure oder Anthracen eingesetzt werden [252].

Abgeleitet von der Kohleverflüssigung wurde Anfang der 1950-er Jahre der Noguchi-Prozess entwickelt. Lignin wird dabei in einer Mischung mit Phenol bei 250 - 450 °C bei einem Wasserstoffdruck von 152 - 456 bar an einem Eisensulfat/Metallsulfid-Katalysator zu Phenolen umgesetzt. Das eingesetzte Phenol wurde zum Teil alkyliert und die eigentliche Ausbeute an ligninstämmigen Produkten betrug nur 21 %.[194] Ähnliche Arbeiten mit besseren Ausbeuten gelangen Universal Oil (65 % Monophenole aus Kraft-Lignin) und dem Hydrocarbon Research Institute (37,5 % Phenol ausbeute) [193]. Heterogen katalysierte Umsetzungen mit Raney-Ni, Edelmetallen auf verschiedenen Trägermaterialien sowie Co-Mo- und Ni-Mo-Katalysatoren sind an Modellsubstanzen und mit verschiedenen Lignintypen umfangreich untersucht worden. Für Organocell- und Kraft-Lignin berichten beispielsweise *Oasmaa et al.* und *Meier et al.* Umsätze zwischen 49 - 71 % zu einem öligen Produkt an Ni-Mo- und

Raney-Ni-Katalysatoren [253, 254]. Der Abbau der Ligninstruktur findet über Hydrogenolyse der Etherbindungen in der Regel unter basischen Bedingungen an Pt, Ru, Ni, Pd und Cu statt [255, 256]. Untersuchungen mit Ni-Komplexen an Diarylethern zeigen, dass die Hydrogenolyse nach folgender Rangordnung verläuft Ar-O-Ar >> Ar-O-Me > ArCH<sub>2</sub>-O-Me [257]. Katalysatoren auf Basis der Platingruppenelemente besitzen eine hervorragende katalytische Aktivität für Reaktionen mit Wasserstoff und werden daher oft für die Umsetzung von Ligninen verwendet [192]. Unter milden Hydrogenolysebedingungen können je nach Struktur der Ausgangslignine diese zu monomeren, dimeren und oligomeren Verbindungen gespalten werden [258–260]. *Bouxin et al.* berichten, dass der Anteil an β-O-4-Bindungen für das Erreichen hoher Ausbeuten entscheidend ist [261]. Je nach Zusammensetzung, Dotierung oder Trägermaterial des Katalysators beziehungsweise bei härteren Bedingungen findet neben der Hydrogenolyse zusätzlich Hydrodeoxygenierung und Hydrierung, diese meist parallel, statt. Neben Edelmetallkatalysatoren ist für Al, Fe, Mg und Zn bekannt, dass sie C=O-Gruppen reduzieren [262]. Über Experimente mit Modellsubstanzen lassen sich Aussagen zu Stabilitäten einzelner Phenolderivate und deren Reaktionsverhalten ableiten. So sind Phenol und ortho-Cresol bis 350 °C an sulfidierten Ni-Mo- oder Co-Mo-Katalysatoren stabil und es müssen andere Reaktionsbedingungen oder Katalysatoren zu deren Reduktion eingesetzt werden [263, 264]. Sollen keine sulfidierten Katalysatoren verwendet werden, so eignen sich z. B. Ni-W, Ni-Cu oder Edelmetallkatalysatoren, wie Ru oder Pd [194].

Gegenüber der Fülle an heterogenen Katalysatoren und Katalysatorsystemen ist der Einsatz von homogenen Katalysatoren für das Hydrotreating von Ligninen wenig erforscht. An Lignin-Modellsubstanzen lassen sich zum Teil sehr gute Umsätze erreichen [265]. *Nagy et al.* zeigten, dass sich mit homogenen Katalysatoren wie Ru(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei der Hydrogenolyse von Organosolv-Lignin bessere Ergebnisse als mit vergleichend eingesetzten heterogenen Katalysatoren (z. B. Raney-Ni oder Pr/C) erzielen lassen. Die Produkte waren fast vollständig in Ethanol löslich und es erfolgte eine Reduktion des Molekulargewichtes sowie eine Erhöhung des H:C-Verhältnisses, jedoch lagen Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Katalysators und dessen unzureichende Stabilität bei höheren Temperaturen vor.[266]

Das Substitutionsmuster am Aromaten beeinflusst die Reaktivität beim Hydrotreating. Daher wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen zweistufige Prozesse verfolgt.

De Wild *et al.* hydrierten an Ru/C eine Ölfraction nach pyrolytischem Abbau von Alcell-Lignin vollständig zu Cycloalkanen [267]. Shabtai *et al.* nutzten solvolytisch oder basenkatalysiert gesplante Lignine für die Umsetzung zu alkylierten Benzenen (mit Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder zu Methoxyphenolen und Benzendiolen (mit Co, Rh, Pd, Ru oder Pt-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit über 95 % Umsatz [268, 269].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Hydrotreating von Ligninen eine komplexe Reaktionsfolge und Parallelreaktionen beinhaltet. Hydrogenolyse und Hydrierung finden eher bei milderen, Hydrodeoxygenierung und Hydroalkylierung (Transalkylierung) bei harscheren Bedingungen statt [270]. Die Aktivität und Selektivität hängen überwiegend von der Art des Katalysators, dem verwendeten Lösungsmittel und den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur oder Wasserstoffdruck, ab [192]. Sehr gut veranschaulicht wird die Komplexität durch die Arbeiten von Runnebaum *et al.*, die anhand von Modellverbindungen das Reaktionsnetzwerk bei der Umsetzung an Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersuchten (siehe Abbildung 29) [271].

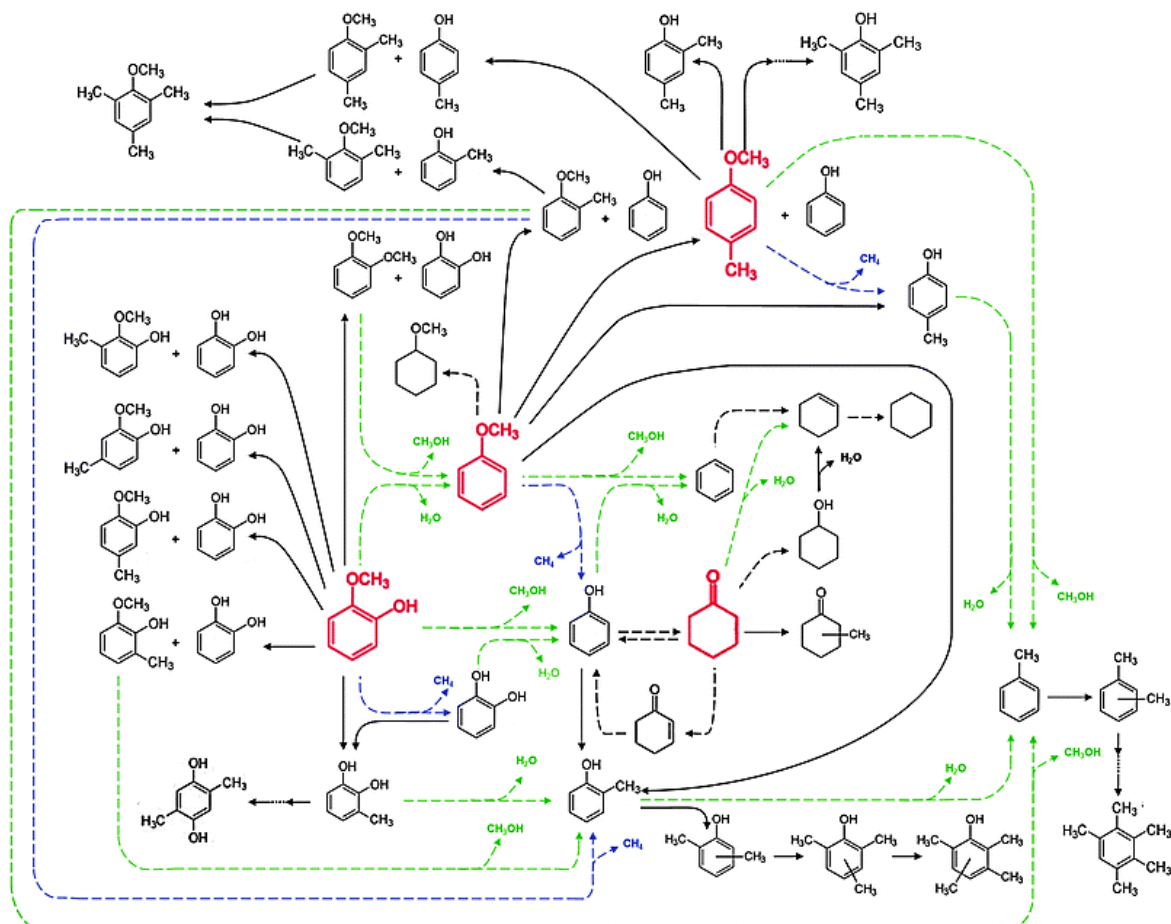


Abbildung 29: Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von Lignin-Modellsubstanzen (rot) mit H<sub>2</sub> an Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 300 °C und 140 kPa. Hydrodeoxygenierung (grün), Hydrogenolyse (blau) und Hydrierung (schwarz) sind gestrichelt, Hydroalkylierung (Transalkylierung) (schwarz) durchgängig dargestellt. Zur Vereinfachung ist H<sub>2</sub> als Reaktand nicht aufgeführt und die Stöchiometrie nicht ausgeglichen. [271]

Weitere Beispiele sowie umfangreiche Angaben zu Katalysatoren und Reaktionsbedingungen sind im Kapitel 3.4.2 sowie in den Zusammenstellungen von *Changzhi et al.* und *Zakzeski et al.* zu finden [192, 194].

## Hydrothermolyse

Lignine können in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen hydrothermal gespalten werden. Dabei kommen die besonderen Eigenschaften unter diesen Zuständen zum Tragen, die über Temperatur- und Druckänderungen gezielt variiert werden können. Da Wasserstoffbrücken empfindlich auf Parameteränderungen reagieren, können Bedingungen wie Dichte, Viskosität, Dielektrizitätskonstante, Diffusionskoeffizient oder Ionenprodukt gezielt eingestellt und für verschiedene chemische Reaktionen optimiert werden [272–275].

In einem abgeschlossenen System nimmt die Dichte der flüssigen Phase mit steigender Temperatur ab, während die Dampfdichte zunimmt. Am kritischen Punkt werden beide Phasen identisch und der Meniskus zwischen ihnen verschwindet. Hier beträgt die Dichte  $322 \text{ kg m}^{-3}$ . [272, 276] Die Abhängigkeit der Dichte von Temperatur und Druck zeigt Abbildung 30.

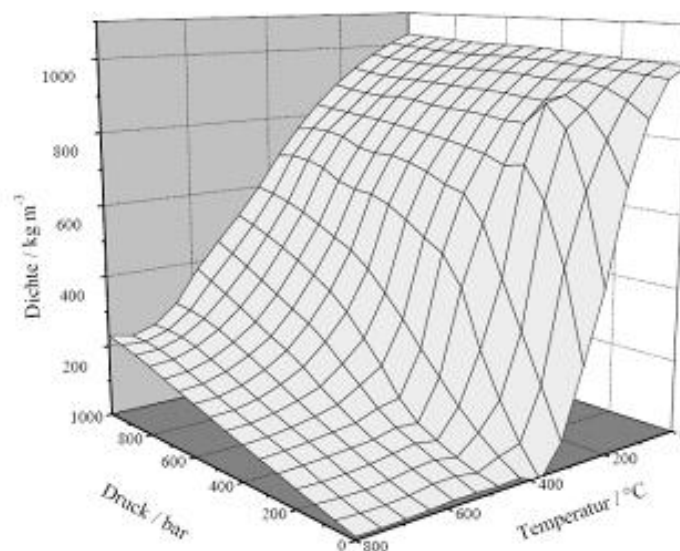


Abbildung 30: Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [277, 278]

Da aufgrund unzureichender Kenntnisse des Potentials der zwischenmolekularen Wechselwirkungen das pVT-Verhalten nicht in einer Zustandsgleichung beschrieben werden kann, sind von *Burnham et al.* und *Franck et al.* umfangreiche Daten bis 1.000  $^{\circ}\text{C}$  und 10.000 bar bestimmt worden [272, 279, 280]. Für Berechnungen wird von der International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) eine



empirische Gleichung von *Wagner* und *Pruss* empfohlen [276]. Das pT-Phasendiagramm von Wasser zeigt Abbildung 31.

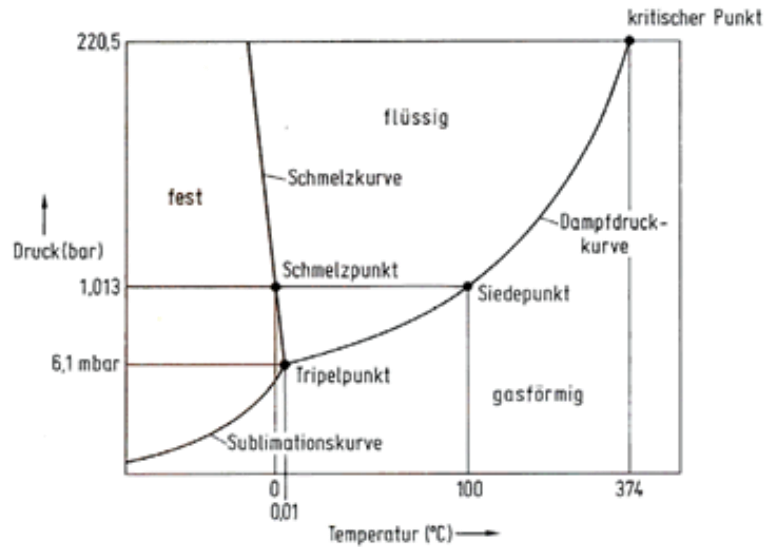


Abbildung 31: Phasendiagramm von Wasser [281]

Auf die unterschiedlichen Modifikationen des festen Zustandes (Eis) soll hier nicht näher eingegangen werden, da diese für reaktionstechnische Zwecke keine Bedeutung haben.

Wasser besitzt unter Normalbedingungen ein Dipolmoment von 1,84 Debye, eine relative Dielektrizitätskonstante von 78,5 und eine Dichte von  $997 \text{ kg m}^{-3}$  und ist damit ein gutes Lösungsmittel für polare Substanzen und Salze [278, 282]. Kohlenwasserstoffe und Gase lösen sich nur bedingt. Im Bereich des kritischen Punktes nimmt die relative Dielektrizitätskonstante auf Werte um 10 ab. Durch diese starke Abnahme und die gleichzeitig große Verminderung der Dichte ändern sich die Lösungseigenschaften drastisch. Fast alle organischen Substanzen und Gase sind in überkritischem Wasser löslich, viele ionische Substanzen fallen aus der Lösung aus [275]. Nur unter hohen Drücken und Temperaturen kann bei flüssigkeitsähnlichen Bedingungen wieder eine gute Salzlöslichkeit erreicht werden. Dabei ist noch anzumerken, dass das einzelne Wassermolekül immer polar bleibt. Auch die Wasserstoffbrücken bleiben unter diesen Bedingungen erhalten. Es bilden sich nur wesentlich kleinere Cluster als unter Normalbedingungen [283]. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von Wasser zeigt Abbildung 32.

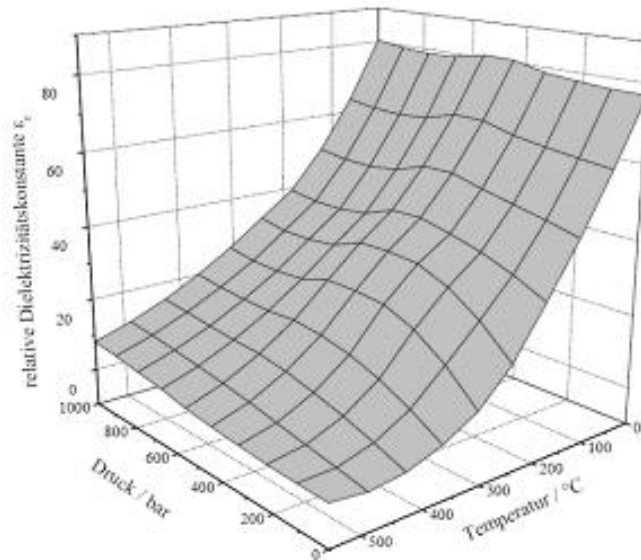


Abbildung 32: Druck- und Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von Wasser [277, 284]

Selektivitäten von chemischen Reaktionen können über den Diffusionskoeffizienten gesteuert werden, da sie entweder diffusions- oder kinetisch kontrolliert sind. In überkritischen Fluiden laufen diffusionskontrollierte Reaktionen schneller ab, da der Diffusionskoeffizient höher und die Dichte niedriger als in flüssiger Phase ist. Es besteht sogar die Möglichkeit, dass durch Druckerhöhung eine zuvor kinetisch kontrollierte Reaktion diffusionskontrolliert wird [277]. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in überkritischen Medien stark zu, was zu einer Verkleinerung des Reaktorvolumens oder einer höheren Produktivität führt. Abbildung 33 zeigt die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  von Wasser.

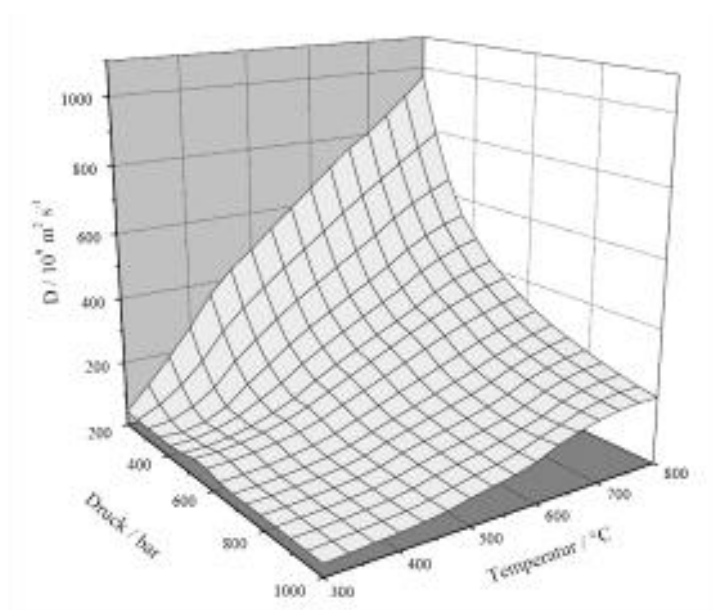


Abbildung 33: Druck- und Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  von Wasser [277, 285]

Geschwindigkeits- und reaktionsbeeinflussend ist ebenfalls die Viskosität des Mediums, da Massentransport und diffusionskontrollierte Reaktionen durch niedrigere Viskositäten, wie sie im überkritischen Zustand von Wasser vorliegen, stark beschleunigt werden [272]. Die Viskosität von Wasser besitzt eine geringe Druck- jedoch unterhalb des kritischen Punktes eine große Temperaturabhängigkeit, was in Abbildung 34 zu sehen ist.

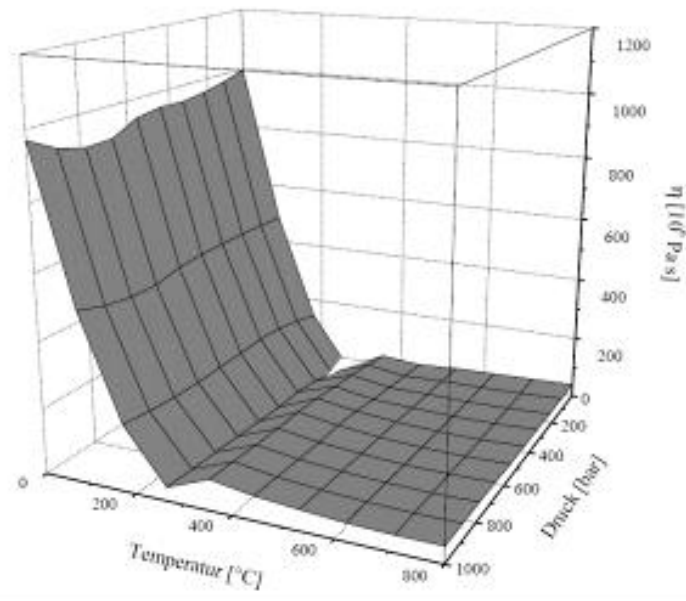


Abbildung 34: Dynamische Viskosität von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur [282, 286]

Die Dichte und die relative Dielektrizitätskonstante haben Einfluss auf das Ionenprodukt, welches sich ebenfalls mit dem Druck und der Temperatur ändert. Mit sinkender Dichte und sinkender relativer Dielektrizitätskonstante nimmt die Tendenz Ionen zu stabilisieren deutlich ab. Für die Änderung des Ionenprodukts ist die endotherme Autodissoziation des Wassers verantwortlich. Sie wird durch die Gleichgewichtskonstante  $K$  (Gleichung 1) oder das Ionenprodukt  $K_w$  (Gleichung 2) beschrieben.

$$K = \frac{a(H^+) \cdot a(OH^-)}{a(H_2O)} \quad (1)$$

$$K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-) \quad (2)$$

Bei Normalbedingungen sind die Aktivitäten ( $\alpha$ ) so klein, dass sie durch die Konzentrationen ersetzt werden können. Das Ionenprodukt  $K_w$  beträgt bei Normalbedingungen  $1 \cdot 10^{-14}$  und die Protonen- beziehungsweise Hydroxid-Ionenkonzentration  $1 \cdot 10^{-7}$ . Bis zum kritischen Punkt steigt das Ionenprodukt  $K_w$  auf  $1 \cdot 10^{-11}$  an, nach Überschreiten des kritischen Punktes ändert es sich nochmals um

Größenordnungen.[282] Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des  $pK_w$ -Werts zeigt Abbildung 35.

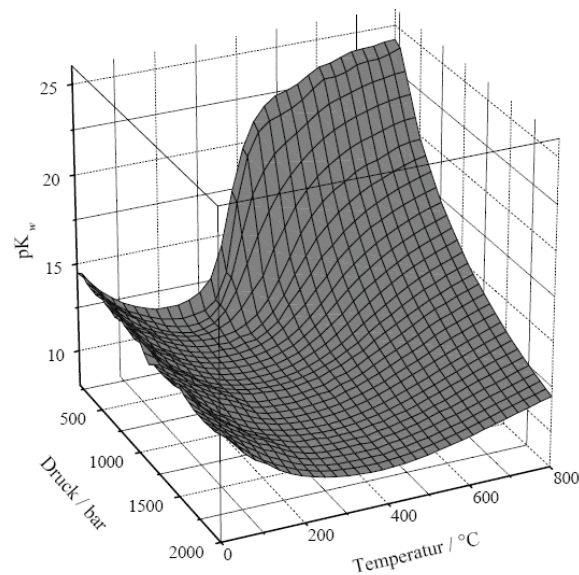


Abbildung 35: Druck- und Temperaturabhängigkeit des  $pK_w$ -Werts [282, 287]

Der starke Anstieg der Ionenkonzentration im nahkritischen Bereich hat großen Einfluss auf die Säure / Base-Gleichgewichte und damit auch auf säure- oder basenkatalysierte Reaktionen und Hydrolyseprozesse [272, 288]. Ebenfalls werden dadurch Korrosionsvorgänge stark beschleunigt, was höhere Materialanforderungen nach sich zieht [289]. In hydrothermalen Prozessen kann Wasser sowohl als Katalysator als auch als Reaktand wirken [290].

Darüber hinaus können zwei verschiedene Verfahrensvarianten verfolgt werden: die hydrothermale Spaltung / Verflüssigung zwischen 250 - 450  $^{\circ}C$  und die katalytische (350 - 500  $^{\circ}C$ ) und unkatalysierte (400 - 700  $^{\circ}C$ ) Vergasung [291]. Da Vergasungsprozesse, z. B. an Ni- oder Ru-Katalysatoren, auf die Erzeugung von Methan und Wasserstoff abzielen, sollen diese hier nicht betrachtet und auf weiterführende Literatur verwiesen werden [292–295]. Ebenso wird nicht auf das Reformieren von Lignin in flüssiger Phase eingegangen und beispielsweise auf die Arbeiten von *Zakzeski* und *Weckhuysen* verwiesen, die in ihrer Abhandlung die Umsetzung verschiedener Lignintypen und Modellverbindungen betrachten [296].

Abhängig vom Zustand des Wassers unterscheiden sich die Reaktionsmechanismen. Untersuchungen mit Gujacol als Modellsubstanz zeigen, dass bei Annäherung an den kritischen Punkt die Catecholausbeute, hervorgerufen durch das höhere Ionenprodukt, steigt. Durch die radikalische homolytische Spaltung zu einem Catechol- und einem

Methylradikal unter überkritischen Bedingungen erhöht sich die Catecholausbeute überproportional. Das Catecholradikal kann von einem weiteren Guajacolumolekül Wasserstoff abstrahieren und Catechol bilden.[297] Beide Mechanismen bestätigen auch Arbeiten von *Roberts* mit Diphenylether, Benzylphenylether, Diphenylmethan, Eugenol, 4-Methoxybiphenyl und Phthalan. Ausbeuten der Produkte, die über Hydrolyse (ionischer Mechanismus) gebildet werden, lassen sich deutlich mit der Dichte erhöhen. Die besten Ausbeuten an Hydrolyseprodukten wurden bei 320 °C erreicht. Oberhalb dieser Temperatur werden die gebildeten Produkte zersetzt und es entstehen höhermolekulare Kondensate. Eine Spaltung von C-C-Bindungen konnte bei 400 °C selbst unter Verwendung von Katalysatoren nicht beobachtet werden.[298] Die Beständigkeit von C-C-Bindungen unter überkritischen Bedingungen bestätigen auch *Ehara* und *Saka* für Biphenyle [299].

Bei der hydrothermalen Spaltung von Lignin sind abermals die Etherbindungen die primären Bruchstellen und je nach Ligninbeschaffenheit werden Phenole, Catechole, Guajacole und andere Methoxyphenole gebildet. Unter nahkritischen Bedingungen entsprechen die Reaktionen den bereits beschriebenen Abläufen (siehe auch Abschnitt „Säure- oder basenkatalysierte Spaltung in wässrigem Medium“).

Bei der hydrothermalen Behandlung von Buchen-, Pappel-, Fichten- und Weizenstroh-Ligninen bei milden Bedingungen von 160 - 230 °C für 15 - 20 min werden Etherbindungen getrennt und die nicht umgesetzte, restliche Struktur des Lignins stark beeinflusst [300]. Die Zugabe von Säure oder Alkali haben großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Beispielsweise erreichten *Funazukuri et al.* durch die Zugabe bereits geringer Mengen an HCl (0,009 Mol) eine leichte Steigerung der Ölausbeute von 25 % auf 28 % aus Lignosulfonat bei 350 °C und 5 min Verweilzeit [301]. *Zurbel et al.* verwendeten CO<sub>2</sub> bei der hydrothermalen Spaltung von Kraft-Lignin zwischen 270 und 400 °C und stellten höhere Konversionsraten, eine verbesserte Ausbeute an monomeren Verbindungen und einen stärker deoxigenierten Rückstand im Vergleich zu Arbeiten mit reinem Wasser fest [302]. Unter alkalischen Bedingungen entspricht der Verlauf dem der basenkatalysierten Spaltung. Auch nur geringe Mengen, z. B. 1 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, zeigen eine signifikante Verbesserung der Ausbeute (bei *Song et al.* von 33 % auf 47 %) [303]. Den Einfluss des strukturellen Aufbaus des Lignins auf die Ausbeuten an Produkten zeigen Untersuchungen von *Zhang et al.*. Nach Umsetzung bei 374 °C für 10 min erhielt man aus Hydrolyse-Ligninen von Laubholz und Rutenhirse

32 - 56 %, aus Fichten-Kraft-Lignin 58 - 72 % und aus Hafer-Organosolv-Lignin 79 % einer öligen Fraktion aus Phenolderivaten. Die Bildung fester Rückstände betrug bei den Kraft- und den Hydrolyseligninen zwischen 48 und 22 %. Die Bildung von Gasen war mit ca. 20 % bei den Hydrolyseligninen deutlich höher als bei den anderen Spezies.[304]

Bei hohen Temperaturen oder langen Verweilzeiten bilden sich vermehrt Kondensate [305]. Auch wird beschrieben, dass in einer frühen Phase gebildete wasserlösliche Bruchstücke durch Rekondensation wieder ausfallen [306]. Untersuchungen zur Reaktionskinetik der hydrothermalen Spaltung von *Forchheim et al.* belegen, dass die Hydrolyse bei Temperaturen < 400 °C sehr schnell verläuft und vermehrt oligomere Bruchstücke gebildet werden. Diese sind Vorstufen für feste Rückstände (Teere) und gasförmige Produkte.[307] Vernetzungen entstehen überwiegend durch Friedel-Crafts-Reaktionen (elektrophile Alkylierung) [193]. Wenngleich *Aida et al.* berichten, dass unter überkritischen Bedingungen C-C-Bindungen über retro-Friedel-Crafts-Reaktionen gespalten werden können [308]. Eine grafische Darstellung der ablaufenden Reaktionen bei der hydrothermalen Ligninspaltung ist in Abbildung 36 zu finden.

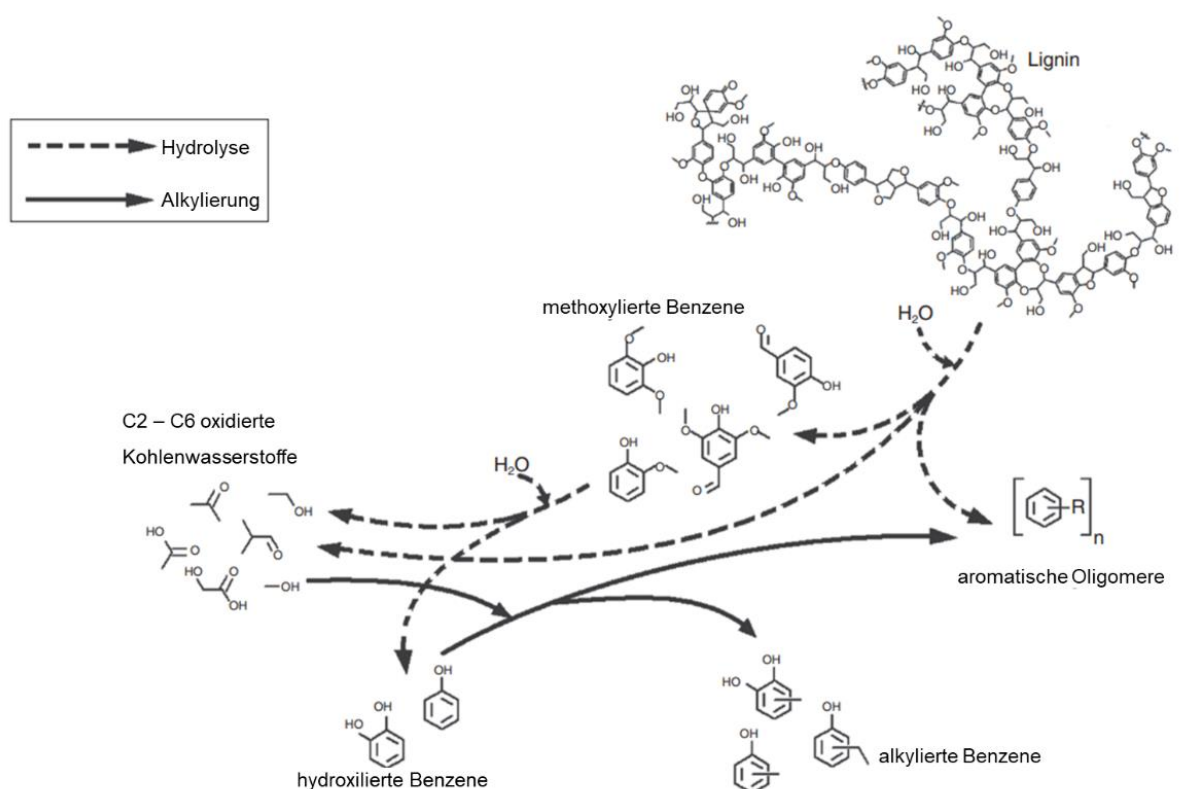


Abbildung 36: Reaktionspfade der hydrothermalen Umwandlung von Lignin, nach [305]

Bei der hydrothermalen Spaltung ist es daher entscheidend die Verweilzeiten kurz und die Aufheiz- und Abkühlphasen so schnell wie möglich zu durchlaufen [193]. Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz von Additiven, die reaktive Spezies abfangen und / oder die Löslichkeit von Intermediaten und Produkten verbessern [309]. *Ngyen et al.* demonstrierten an LignoBoost-Kraft-Lignin, dass bei 350 °C, 250 bar und unter Verwendung eines Feedstromes von 5,6 % Lignin in 0,4 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 4,1 % Phenol in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor, gefüllt mit Zirkonia-Pellets, Ölausbeuten von 50 % möglich sind. Ein schnelles Aufheizen wurde über einen Kreislaufstrom erreicht. Die Bildung von Kohle betrug ca. 20 %.[310] Neben intensiven Untersuchungen zur Verwendung von Phenol als Additiv zur Vermeidung von Polymerisationen von *Okuda et al.* beschreiben *Matsumura et al.*, dass alkylierte Phenole mit freien Hydroxygruppen in ortho- oder para-Positionen ebenfalls dafür verwendet werden können [311, 312]. *Roberts* untersuchte Borsäure und stellte bei 300 °C und einer Verweilzeit von 40 min eine drastische Ausbeuteerhöhung von 6 % auf 36 % Öl-Fraktion fest, was aus der Bildung von stabilen Borsäureestern mit phenolischen Hydroxygruppen resultiert [298].

## Pyrolyse

Die thermische Zersetzung unter Sauerstoffausschluss (Pyrolyse) stellt eine weitere Möglichkeit dar, um Biomasse radikalisch in kleine Fragmente zu zerlegen. Typischerweise findet die Umsetzung von Lignin zwischen 400 und 450 °C statt. Oberhalb 500 °C zersetzen sich die Intermediate weiter zu gasförmigen Produkten, wie Methan, Ethan, Methanol, CO und CO<sub>2</sub>.

Die Ausbeute an Pyrolyseöl liegt zwischen 40 - 60 %, die von Gasen bei 8 - 20 % [313]. Pyrolyseöl besteht aus hunderten Molekülen inklusive Monolignolen, Phenolen, Benzen und alkylsubstituierter Derivate, Ketonen, Aldehyden und Säuren [314]. Um 30 - 40 % bleibt als fester Rückstand [309]. Entstanden aus intra- und intermolekularer Umlagerung von Zwischenprodukten besitzt dieser kondensierte, polycyclische Strukturen [315].

Ab ca. 200 °C startet die Zersetzung der  $\alpha$ -O-4-Bindungen [316]. Sukzessive bilden sich Wasser aus der Abspaltung der Hydroxygruppen am  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Kohlenstoff der Seitenkette sowie Ameisensäure, Formaldehyd, CO und CO<sub>2</sub>.  $\beta$ -O-4-Ether, Ether am  $\gamma$ -Kohlenstoff und Methoxygruppen sind schwieriger zu spalten [317] In Abbildung 37

ist das Zersetzungsverhalten von Lignin und von Lignocellulosekomponenten sowie Holz dargestellt.

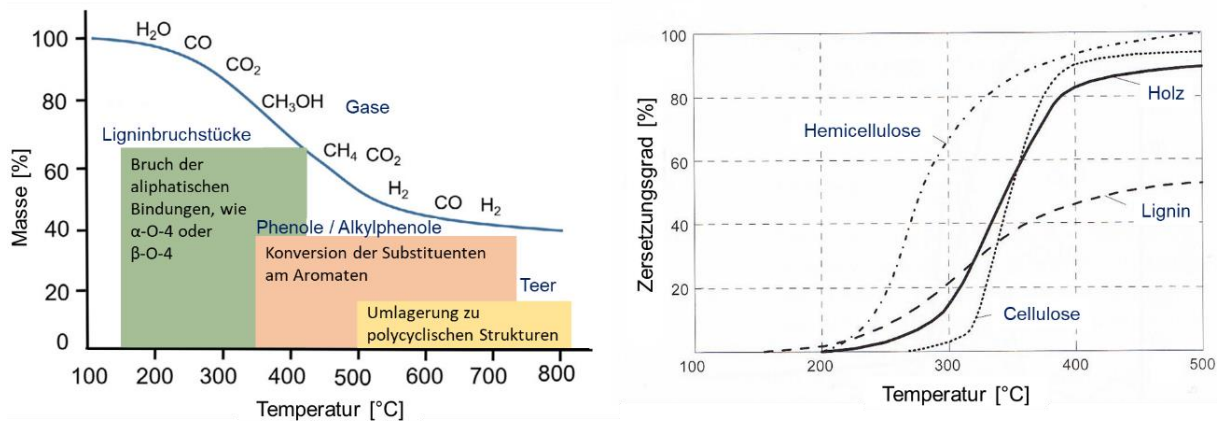


Abbildung 37: Thermisches Zersetzungsverhalten von Lignin (links) und Holz sowie seinen Hauptkomponenten (rechts), nach [315, 318]

Aus den thermogravimetrischen Analysen ist ersichtlich, dass die pyrolytische Zersetzung einen weiten Temperaturbereich (150 - 800 °C) abdeckt, wobei die höchste Abbaurate zwischen 360 und 400 °C liegt [319]. Oberhalb 500 °C nimmt die Gasbildung bedeutend zu. Außerdem wird verdeutlicht, dass nur etwa 50 - 60 % des Lignins unter Inertatmosphäre abgebaut werden können. Dies zeigt die Erfordernisse nach integrierten oder mehrstufigen Spaltungskonzepten und / oder geeigneten Katalysatorsystemen.

Aufgrund der thermoplastischen Eigenschaften von Ligninen ist die Pyrolyse prozesstechnisch schwierig zu beherrschen und neben der Reaktionstemperatur von zahlreichen Faktoren, wie der Aufheizrate, der Partikelgröße, des Lignintyps und des Einsatzes von Additiven oder Katalysatoren, abhängig [313, 320]. Ein schnelles Aufheizen ( $> 100 \text{ °C s}^{-1}$ ), eine sogenannte Schnellpyrolyse, hat einen großen positiven Effekt auf die Ölausbeute. Bei niedrigen Aufheizraten wird mehr Teer gebildet. Generell kann festgehalten werden, dass die optimale Schnellpyrolysetemperatur zwischen 550 und 650 °C liegt.[314] Die Partikelgröße hat indirekte Auswirkung auf die Aufheizrate und Studien haben gezeigt, dass die Gas- und Ölausbeute mit steigender Partikelgröße abnimmt, gerade bei Partikel mit einem Durchmesser  $> 1 \text{ mm}$  [320]. Ebenfalls hat die Auswahl des Reaktorsystems großen Einfluss auf die Umsetzung, da durch dieses die Aufheizrate, der Wärmetransfer und die Verweilzeit bestimmt werden. Wirbelschichtreaktoren zeigen gegenüber Festbettreaktoren meist höhere Pyrolyseölausbeuten. Sie besitzen jedoch auch Nachteile, wie eine inhomogene vertikale Temperaturverteilung durch Reaktionen der aufsteigenden



Intermediate, welche zu ungewollten Nebenreaktionen führt. Auch sind sie nicht für alle Katalysatoren geeignet. Alternative Wärmeeinträge z. B. über Mikrowellen haben durch eine bessere Reaktionskontrolle das Potenzial, die Pyrolyseausbeuten zu erhöhen.[314, 321, 322] Längere Verweilzeiten der gebildeten Pyrolyseprodukte im Reaktor erhöhen die Bildung nicht-mehr kondensierbarer Gase und von Teeren. Eine zu kurze Verweilzeit sollte nicht gewählt werden, da zu Anfang gebildete Oligomere mit zufälliger Struktur die Qualität des Pyrolyseöls verschlechtern.[323] Vorzugsweise kommen daher kontinuierliche Reaktorsysteme zum Einsatz, da die Verweilzeit besser kontrolliert und damit die Selektivität verbessert wird [324]. Eine internationale Studie von 14 Laboratorien ergab, dass für die Umsetzung von Ligninen neue Reaktorsysteme entwickelt werden müssen, da die Anlagentechnik für die Biomassepyrolyse nicht funktioniert [325].

Selbstverständlich beeinflussen die chemische Zusammensetzung und die Anzahl und Stellung der funktionellen Gruppen des Lignins den Reaktionsverlauf während der Pyrolyse. Gerade Hydroxy- und Methoxygruppen sind bestimmend, da die gebildeten Radikale einfach zu Teer polymerisieren [326]. Methoxygruppen sind zusätzlich verantwortlich für den niedrigen Schmelzpunkt, welcher ebenfalls die Teerbildung begünstigt [327]. Bei schwefelhaltigen Lignintypen ist die Pyrolyseölausbeute generell geringer, da auch diese Gruppen, ähnlich wie Hydroxyfunktionalitäten, Teerbildung begünstigen [328]. Das Vorhandensein von Salzen, die beim Aufschluss und der Fraktionierung nicht vollständig entfernt werden, haben katalytische Effekte bei der Pyrolyse. Natrium und Kalium sind hier besonders zu nennen, da diese normalerweise die Bildung von Teeren, Wasser und Gasen fördern [329]. Dies kann gezielt genutzt werden um die Pyrolyseeffizienz durch Senkung der Pyrolysetemperatur zu verbessern und die Produktverteilung zu steuern. Saure Zeolithe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$  und einige Lewissäuren (z. B.  $\text{ZnCl}_2$ ), zum Teil mit weiteren Additiven, sind für die katalytische Pyrolyse bekannt.[315, 330–332]

Für die Herstellung von Kraftstoffen kann das Pyrolyseöl durch den zu hohen Sauerstoffgehalt, der hohen Viskosität, der niedrigen Volatilität und der Azidität nicht direkt verwendet werden. Daher muss eine Nachbehandlung mittels Hydrodeoxygenierung durchgeführt werden.[333] Über Hydropyrolyseverfahren kann dies aber auch direkt bei der thermischen Spaltung erfolgen. Die Anforderungen an den verwendeten Katalysator sind hierfür hoch: gute Hydrogenolyse / Cracking-Aktivität, niedrige

Aktivität für die Hydrierung des Aromaten, Selektivität hin zu einer Produktgruppe, um die Aufarbeitung zu vereinfachen, hohe Kokstoleranz und bei Verwendung von Kraft-Lignin oder Lignosulfonaten ebenfalls hohe Schwefeltoleranz. Bifunktionale Katalysatoren z. B. Metall auf einem sauren Träger können dies potenziell erfüllen.[200] So zeigen Untersuchungen von Ni-Mo-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an Kraft- und Organocell-Lignin Pyrolyseölausbeuten von bis zu 80 % bei sehr geringer Teerbildung [222, 334].

### 3.3.2 Auswahl der basenkatalysierten Hydrothermolyse

Zum Abbau der Ligninstruktur zur Erzeugung von Chemikalien eignen sich prinzipiell alle beschriebenen Verfahren, jedoch bestehen große Unterschiede in der Menge und der Beschaffenheit der erzeugten Produkte.

Tabelle 9 zeigt in einer Auswahlmatrix den Vergleich der verschiedenen Spaltprozesse, die für die direkte Erzeugung von Aromaten in Frage kommen. Daher sind wie bereits in der Einleitung von Kapitel 3.3.1 Reformierung, Hydrocracken und Vergasung nicht in die Betrachtung mit aufgenommen worden. Bei größeren prozesstechnischen Unterschieden sind die Verfahren separat bewertet. Aus der übergeordneten Zielstellung der maximalen Wertschöpfung aus der Ressource Laubholz, was selbstverständlich auch für die Ligninfraktion gilt, sollen die resultierenden Produkte in der Chemischen Industrie z. B. als Phenolersatz nutzbar sein. Dabei muss darauf geachtet werden, dass wenig Masse des Ausgangsmaterials bei der Konversion in wenig wertschöpfende Komponenten (CO<sub>2</sub>, leichte Kohlenwasserstoffe, Teere, Kohle, usw.) verloren geht (maximale Atomeffizienz) und somit die Funktionalitäten der sauerstofftragenden Gruppen (Hydroxy) erhalten bleiben, wenn nicht sogar erhöht werden (zu Carbonyl oder Carboxyl). Anhand dieser Überlegungen scheiden Verfahren in reduzierender Atmosphäre und in stark saurem Milieu (säurekatalysierte Spaltung) aus, da Hydrodeoxygenierung bis hin zur Hydrierung des Aromaten zu einem starken Funktionalitäts- und Masseverlust führt und die erzeugten Produkte (BTX und Naphthene) nur einen mittelmäßigen Marktwert besitzen. Auch muss durch diese Überlegung der Einsatz von Wasserstoffdonoren kritisch hinterfragt beziehungsweise eine sehr genaue Dosierung erfolgen, um die Verluste zu minimieren. Starke Säuren führen zu einer vermehrten Bildung von Teer und Kohle, die nur noch minderwertigen Anwendungen z. B. in der Landwirtschaft als Füllmaterial

oder als Festbrennstoff zugeführt werden können. Der Verlust an Funktionalität ist auch für radikalisch verlaufende Prozesse (Pyrolyse, Hydrothermolyse in überkritischem Wasser) das Ausschlusskriterium, ebenso wie für die Solvolyse, da hierbei durch Alkylierungs- und Veresterungsreaktionen freie Positionen am Aromaten (die beispielsweise beim Einsatz in Phenol-Formaldehyd(PF)-Harzen erforderlich sind) und Hydroxygruppen reduziert werden. Außerdem ist damit ein Verlust des eingesetzten Alkohols verbunden, was ökonomische Nachteile hat. Bei Arbeiten mit Wasserstoff oder organischen Lösungsmitteln sind zusätzliche Sicherheitsanforderungen (Explosionsschutz) ein Kostentreiber.

Vergleicht man die oxidativen Verfahren mit den hydrothermalen Prozessen (in nahkritischem Wasser oder unter Basenkatalyse), so ist der benötigte Chemikalieneinsatz bei der Oxidation durch Enzyme/Mediatoren, mittels TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) oder mit homogenen Katalysatoren im Verhältnis zum Produktoutput hoch. Zusätzlich ist für die oxidativen Verfahren hinderlich, dass für aromatische Aldehyde und Carbonsäuren der aktuelle Markt wesentlich kleiner ist als der für Phenolderivate. Auf Basis des Standes der Wissenschaft und Technik und den Erfahrungen am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie in der Hochdruckverfahrenstechnik wurde die basenkatalysierte Spaltung unter hydrothermalen Bedingungen als das am besten geeignete Verfahren zur Erzeugung von hochwertigen, funktionalisierten Aromaten ausgewählt. Gegenüber der reinen Hydrothermolyse kann die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit durch den Einsatz einer Base gesenkt und die Teerbildung vermindert werden. Die Selektivität des Verfahrens ist höher und das Produktspektrum kann durch die Wahl der Reaktionsparameter in gewissen Grenzen beeinflusst werden. Der benötigte Chemikalieneinsatz ist moderat und die Anlagenanforderungen sind ähnlich hoch wie bei anderen Prozessen.

Tabelle 9: Auswahlmatrix zum Vergleich der verschiedenen Lignin-Depolymerisierungsverfahren

Verfahren	Kurzbeschreibung	Haupteffekt(e)	Entwicklungsstand (TRL*)	Ausbeute niedermolekulare Aromaten	Funktionalität der Produkte	Selektivität zu gewünschten Produkten	Nebenproduktbildung	Katalysator- / Chemikalien-einsatz	Anforderungen an Anlagentechnik	Kosten	Sonstiges
<b>Enzymatisch oxidative Spaltung</b>	Umsetzung mittels Phenoloxidasen und heme-Peroxidasen aus Pilzen oder Bakterien. Zum Großteil mit Unterstützung durch Mediatoren T = 20 - 80 °C τ = Stunden	Oxidative Spaltung der intramolekularen aliphatischen Bindungen durch Radikalübertragung	TRL 3	Mittel	Sehr hoch, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren	Hoch	Mittel Ringspaltung oder Repolymerisation möglich	Hoch	Gering	Hoch	
<b>Chemokatalytische Oxidation</b>	Kontinuierliche oder batchweise Oxidation an heterogenen oder homogenen Katalysatoren T = < 200 °C τ = Minuten	Oxidative Spaltung an der Propylseitenkette Modifikation der Alkylseitenkette der Ligninoligomere	TRL 5 - 6 Vanillin: TRL 9	Mittel ~ 10 - 20 % Monomere	Sehr hoch, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren	Hoch	Mittel Ringspaltung zu Dicarbonsäuren möglich	Mittel - hoch	Mittel Druck	Mittel	Oligomere haben funktionelle Gruppen für Werkstoffanwendungen
<b>Solvolyse mit organischen Lösungsmitteln</b>	Alkoholyse mit polaren organischen Lösungsmitteln, z. B. C1-C4-Alkoholen, oft unter Verwendung alkalischer, saurer oder Metalkatalysatoren T = 200 - 350 °C τ = 15 - 60 min	Spaltung der Etherbindungen durch den nukleophilen Alkohol Im überkritischen Zustand auch radikalische Spaltung von C-C-Bindungen möglich	TRL 4	Hoch, ~70 - 80 % an flüssigen Produkten	Hoch Methoxyphenole, Catechole, Phenole, Bildung von Ethylestern oder alkylierten Phenolen	Mittel	Mittel Dicarbonsäuren und Ester, Kondensate, alkylierte Aromaten	Mittel	Hoch Explosionsschutz, Hochdruck	Mittel	Verlust von Alkohol durch Veresterung und Alkylierung
<b>Säurekatalysierte Spaltung</b>	Kontinuierliche oder batchweise Hydrolyse. Zur Verbesserung der Produktausbeute Einsatz von Wasserstoffdonoren möglich T = 250 - 350 °C τ = wenige Minuten bis Stunde	Hydrolytische Bindungsspaltungen an den α- und β-Etherbrücken sowie auch der Methoxygruppen	TRL 4	Mittel ~ 15 - 25 %  50 - 60 % bei Verwendung von H-Donoren	Hoch Methoxyphenole, Catechole, Phenole	Hoch	Hoch Bildung von Teeren und Kohle	Mittel	Hoch Korrosion, Hochdruck	Mittel	
<b>Basenkatalysierte Spaltung</b>	Kontinuierliche oder batchweise Hydrolyse. Zur Verbesserung der Produktausbeute Einsatz von Wasserstoffdonoren oder Additiven möglich T = 250 - 350 °C τ = wenige Minuten bis Stunde	Hydrolytische Bindungsspaltungen an den α- und β-Etherbrücken sowie auch der Methoxygruppen	TRL 5	Mittel ~ 15 - 25 %	Hoch Methoxyphenole, Catechole, Phenole, Hydroxyfunktionalitäten an Oligomeren	Hoch Über Prozessbedingungen variabel	Gering aber möglich	Mittel	Hoch Korrosion, Hochdruck	Mittel	Oligomere haben funktionelle Gruppen für Werkstoffanwendungen
<b>Hydrotreating</b>	Kontinuierliche oder batchweise hydrierende Spaltung an Ni, Co-Mo-, Ni-Mo, Edelmetall oder Al, Fe, Mg und Zn basierten Katalysatoren T = 250 - 450 °C τ = wenige Minuten bis Stunden	Hydrogenolyse der Etherbindungen. Bei harscheren Bedingungen und je nach Katalysator Hydrierung der Aromaten oder Hydrocracking möglich	TRL 4 - 5 Raffinerie: TRL 9	Hoch ~ 40 - 70 %	Gering Phenole, alkylierte Benzene, Naphthene	Gering	Gering	Hoch	Hoch Hochdruck, Explosionsschutz	Mittel-hoch	
<b>Hydrothermolyse</b>	Kontinuierliche oder batchweise Hydrolyse in nah- oder überkritischem Wasser, auch unter Einsatz von Additiven T = 250 - 450 °C τ = wenige Minuten	Hydrolytische Spaltung der Etherbindungen Im überkritischen Bereich auch radikalische C-C-Bindungsspaltung	TRL 5	Mittel - hoch ~ 20 - 70 %	Mittel	Mittel	Mittel Gase und Teere sowie alkylierte Aromaten	Niedrig	Hoch Korrosion Hochdruck	Mittel	
<b>Pyrolyse</b>	Kontinuierliche oder batchweise thermische Spaltung. Zur Verbesserung der Produktausbeute Einsatz von Katalysatoren oder reduzierenden Bedingungen möglich T = 400 - 600 °C τ = Sekunden bis wenige Minuten	Radikalische Bindungsspaltung  Parallel Hydrierung bei entsprechenden Bedingungen	TRL 4 - 6 Biomasse: TRL 7 - 9	Hoch ~ 40 - 60 % Pyrolyseöl	Gering Phenole, alkylierte Benzene, Naphthene	Gering	Mittel - hoch Teere, Koks und Gas	Niedrig	Mittel Hochtemperatur, Reaktorsystem	Mittel	

\* TRL - Technology readiness level (Technologiereifegrad; 1: Idee bis 9: industriell umgesetzt)

Bereits Anfang der 1940-er Jahre arbeiteten *Lautsch* und *Freudenberg* an der Gewinnung von Phenolen aus alkalischer Schwarzlauge [335]. Seitdem beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Weiterentwicklung dieses selektiven Spaltverfahrens für Lignin, welches durch Hydrolyse der Etherbindungen den Zugang zu Phenolderivaten ermöglicht.

Systematische Untersuchungen in einem gerührten Batchreaktor mit Alcell-Laubholz-Lignin im Temperaturbereich von 200 - 320 °C und Verweilzeiten zwischen 15 - 90 min (nach Erreichen der Reaktionstemperatur; Aufheizdauer ~ 30 - 45 min, Abkühlzeit ~ 5 min durch Wasserkühlung) zeigen, dass sich mittels NaOH zwischen 7 - 30 % des Lignins zu dichlormethanolöslichen Produkten umsetzen lassen. Mit steigender NaOH-Konzentration (0 - 4 %) nimmt die Konversion zu. Bei harschen Bedingungen bildet sich ein fester Rückstand der bis zu 40 % der Ligninmasse ausmacht.[336] Ebenfalls mit Alcell-Lignin und verschiedenen Modellsubstanzen führten *Miller et al.* grundlegende Arbeiten zu den Einflüssen der Reaktionsbedingungen auf den Ablauf der basenkatalysierten Spaltung in Batch-Mikroreaktoren zwischen 290 und 330 °C durch. Die höchsten Umsätze wurden mit starken Basen (NaOH, KOH) bei einem NaOH-Überschuss von 1,5 - 2 (berechnet auf molarer Basis) und bei 330 °C erreicht (92 % Konversion, 8 % unlöslicher Rückstand). Eine weitere Erhöhung der Basenkonzentration verbesserte die Umsatzrate, aber nicht den Umsatz an sich. Mit hohen NaOH-Konzentrationen verlief die Hydrolyse innerhalb der ersten 25 min.[242] *Johnson et al.* zeigten an Alcell-Lignin, dass die dominierenden Produkte aus der Etherhydrolyse Oligomere aus 2 bis 9 Monolignolen sind. Ein Teil davon wird weiter zu Mono- bis Trimeren gespalten.[251] Bis zu 11 % Ausbeute an Monomeren, hauptsächlich Guajacol, Catechol und Vanillin, erhielten *Lavoie et al.* aus Steam Explosion-Lignin bei 300 - 330 °C [337]. Eine ähnliche Studie wie *Miller et al.* führte *Toledano et al.* in einem gerührten Autoklaven mit Lignin aus Olivenholz durch. Als Basen wurden KOH, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, LiOH und KOH getestet. Bestätigt werden konnte eine geringe Tendenz zur Bildung von Kohle, wenn eine ausreichend hohe Basenkonzentration vorliegt. Die Ausbeute an Ölfraction lag zwischen 5 - 20 % nach Extraktion der angesäuerten wässrigen Phase. Catechol konnte als Hauptprodukt identifiziert werden.[250] Weiterführende Untersuchungen der Arbeitsgruppe bestätigten eine Ausbeute an Ölfraction von 18,5 % bei 300 °C und einer Verweilzeit von 80 min mit 4 % NaOH [338]. Bei der Hydrolyse von Maisstroh in 2 - 4 % NaOH bei 270 - 300 °C konnten *Katahira et al.* Ausbeuten bis 78 % an löslichen Produkten (Öl- und Teerfraktion) erreichen [339]. In

gleicher Größenordnung liegen die Ausbeuten, welche *Schmiedl et al.* bei der alkalischen Spaltung von Kraft-Lignin berichten, die je nach Prozessbedingungen 15 - 20 % für die Öl- und 30 - 75 % für die Teerfraktion betragen [249]. Höhere Reaktionstemperaturen über 350 °C reduzieren zwar das Molekulargewicht weiter, führen aber zu einer starken Reduktion der Ausbeute an Spaltprodukten (Ausbeute Öl + Teer ~ 28 % bei 350 °C anstelle ~ 85 % bei 250 °C). Auch ist eine Reaktionszeit > 90 min für die Umsetzung nicht erforderlich.[340] *Nenkova et al.* identifizierten aus Toluol-Extrakten nach der basenkatalysierten Spaltung oxidierte Produkte, wie 2-Methoxyphenol, 4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxyphenol und 1-(4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl)-ethanon [341].

Feste basische Katalysatoren als recycelbare Alternative, die auch die Kosten der Aufarbeitung durch notwendiges Ansäuern vor einer Extraktion der niedermolekularen Phenole reduzieren würde, sind Gegenstand aktueller Untersuchungen. Versuche mit MgO als fester Base in wässrigem Tetrahydrofuran wurden von *Long et al.* berichtet [342]. Geschichtete Doppelhydroxide wurden von *Beckham et al.* als mögliche Katalysatoren für die basenkatalysierte Spaltung als Patent angemeldet [343]. Aufgrund des niedrigen Reifegrades der Entwicklungen werden diese Möglichkeiten in dieser Arbeit nicht in die Auswahl mit einbezogen.

Zur Vermeidung von Kondensationsreaktionen der niedermolekularen Bruchstücke und damit zur Erhöhung der Ölausbeute schlagen *Roberts et al.* die Verwendung von Borsäure, die mit freien phenolischen Gruppen stabile Ester bildet, vor. Bei der basenkatalysierten Spaltung konnte die höchste Ölausbeute von 52 % und damit eine Verdopplung gegenüber Versuchen ohne Borsäure bei einem Verhältnis NaOH : Borsäure von 0,75 und Borsäure : Lignin von 2 bei 300 °C erzielt werden.[344] Für das Abfangen reaktiver Spezies kann auch Phenol beigegeben werden. Neben der Vermeidung von Repolymerisation fördert dies die Bildung phenolischer Komponenten (Cresol, Catechol).[258] Auch Formiat als Wasserstoffdonor ist als Additiv für die basenkatalysierte Spaltung geeignet [345]. Der Zusatz von Alkoholen (1-Propanol, 2-Propanol oder 1-Butanol) zur Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-katalysierten Spaltung reduziert die Viskosität und erhöht die Ausbeute der Spaltprodukte (50 - 70 % gegenüber 45 - 50 % ohne Alkohol) [346]. Aus den Arbeiten von *Miller et al.* zur basenkatalysierten Spaltung von Lignin in Alkoholen ist bekannt, dass diese sich zu Säuren zersetzen oder zu

Alkylierungen neigen. Damit einhergehend ist ein Verlust an Alkohol und eine Neutralisation der Base [347].

Da Batchreaktoren in der Regel eine sehr langsame Aufheiz- und Abkühlrate besitzen und die Bildung von Kondensationsprodukten bei längerer Verweilzeit zunimmt, ist ein kontinuierlich betriebenes Reaktorsystem für die basenkatalysierte Spaltung durch die präzise Kontrolle der Reaktionsparameter vorteilhaft. Bestandteil zweier Patentanmeldungen von *Shabtai et al.* ist die kontinuierliche mit NaOH-katalysierte Ligninspaltung zwischen 300 und 350 °C und Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit (LHSV) zwischen 0,5 und 8 h<sup>-1</sup> als Vorbehandlung für eine anschließende Hydrierung zu Alkylbenzenen. Im optimalen Temperaturbereich bei ca. 320 °C können ~ 75 % Spaltprodukte erhalten werden. Bei der Variation der NaOH-Konzentration zwischen 2 - 10 % konnte kein Unterschied festgestellt werden, da immer genug Base vorlag. [348, 349] Orientierend an den Arbeiten von *Miller et al.* übertrugen *Vigneault et al.* die basenkatalysierte Spaltung in einen kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor. Nach ca. einem Zehntel der Reaktorlänge (nach 30 - 90 s) konnte die gewünschte Reaktionstemperatur (290 - 330 °C) erreicht werden. 5 - 15 % Steam Explosion-Espenlignin in 1 - 10 % NaOH bei einem Verhältnis von NaOH : Lignin (bei angenommenen M<sub>w</sub> = 180 g mol<sup>-1</sup>) von 1 - 3 und Verweilzeiten von 5 - 15 min wurden untersucht. Die Massenbilanz wurde vollständig geschlossen und betrug beispielsweise bei 315 °C, τ = 5 min und NaOH : Lignin = 1,5: CO<sub>2</sub> = 6,2 %, kleine organische Moleküle = 11,4 %, monomerreiche Fraktion (Öl, Diethyletherextrakt) = 15,3 %, oligomerreiche Fraktion (Diethyletherextrakt der Teerfraktion) = 51,6 % und Rückstand (Teerfraktion, Fällungsprodukt nach Ansäuern der Reaktionslösung) = 15,1 %.[350] In einem ähnlichen Versuchsaufbau führten *Beauchet et al.* die Spaltung von Kraft-Lignin bei 270 - 315 °C, 130 bar und Verweilzeiten von 15 - 40 min mit 10 % Lignin in 5 % NaOH durch. Die Verteilung der Produkte auf die Fraktionen betrug: kleine wasserlösliche, organische Moleküle = 2,1 - 6,6 %, monomerreiche Fraktion (Öl) = 7,7 - 19,1 %, oligomerreiche Fraktion und Teer = 54,0 - 72,1 %.[248] *Roberts et al.* erreichten in Versuchen zur kontinuierlichen Spaltung von Organosolv-Lignin zwischen 240 - 340 °C, Verweilzeiten zwischen 2 - 15 min bei 300 °C und 250 bar eine Ölausbeute von 22 % (extrahiert mit Ethylacetat). Syringol, Hydroxyacetophenon und Catechol waren die Hauptmonomere.[344]

Als generelles Fazit zur basenkatalysierten Spaltung unter hydrothermalen Bedingungen lässt sich schlussfolgern, dass

- Organosolv-Lignine über die stattfindende Etherhydrolyse sehr gut in Phenole zu überführen sind,
- eine Reaktionstemperatur von 300 - 350 °C bei kurzen Verweilzeiten (< 30 min) gute Prozessbedingungen darstellen,
- ohne zusätzliche Additive hohe Ausbeuten an Phenolderivaten (Monomere und Oligomere) unter Einsatz einer starken Base zu erwarten sind,
- dabei keine oder nur minimale Teerbildung stattfindet und
- großes Augenmerk bei der Verfahrensentwicklung auf die Aufarbeitung der Produkte gelegt werden muss, da es keine etablierte Methodik gibt.

Die Prozessentwicklung soll in einem kontinuierlichen Reaktorsystem stattfinden. Rohrreaktoren sind durch ihre einheitlichere Verweilzeitverteilung gegenüber kontinuierlichen Rührkesselreaktoren vorteilhaft. Um keine Einbußen in der Funktionalität der Produkte zu erzeugen, möglichst hohe Atomeffizienz zu gewährleisten und das Verfahren für eine Skalierung sowie eine großtechnische Umsetzung einfach zu halten, soll auf den Einsatz von Additiven möglichst verzichtet werden. So lassen sich Chemikalienkosten und auch Anforderungen an die Sicherheitstechnik wie z. B. bei der Verwendung brennbarer Stoffe wie Wasserstoff oder Alkohole verringern. Natriumhydroxid wird auf Basis der Ergebnisse von *Miller et. al* und *Thring* sowie aufgrund des Kostenvorteils gegenüber KOH als Base ausgewählt [242, 336]. Da beide Lignintypen (Buche und Pappel), die in dieser Arbeit untersucht werden sollen, aufgrund des verschiedenen strukturellen Aufbaus ein unterschiedliches Reaktionsverhalten voraussichtlich lassen, müssen die Optimierungen für beide Lignine separat erfolgen. Bei der Entwicklung der Aufarbeitung muss ebenfalls auf eine möglichst ökonomische Vorgehensweise geachtet werden. Die detaillierte Beschreibung des experimentellen Vorgehens inklusive der verwendeten Anlagentechnik und der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5.

### **3.4 Anwendungen und Märkte für Lignine und ligninbasierter Aromaten**

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, zielen die meisten Aufschlussverfahren auf eine qualitativ hochwertige Faserfraktion für Zellstoffanwendungen oder auf fermentierbare



Kohlenhydrate ab. Getrieben wird dieser Trend durch das bestehende große Wachstumspotenzial im Fermentationssektor, was die nachfolgende Aufstellung der Hauptprodukte aus Fermentationsprozessen zeigt (Tabelle 10).

Tabelle 10: Marktgrößen und Wachstumsprognosen von Produkten aus Fermentationsprozessen [351]

Produkt	Marktgröße [Mio. t.]	Marktgröße [Mrd. US\$]	Zuckerbedarf [Mio. t]	Marktwachstum bis 2020 [% pro Jahr]
Ethanol	99,8	110.000	195,1	4,4
Aminosäuren	7,1	11.000	7,8	5,6
organische Säuren	2,9	3.500	2,8	8,8
Biopolymere	0,2	600	0,2	13,5
Vitamine	0,2	700	0,2	2,6
technische Enzyme	0,1	300	0,1	8,0

Für beim Aufschluss und der Fraktionierung anfallendes oder residuales Lignin gibt es nur einen begrenzten Umfang an bestehenden Märkten (hauptsächlich durch Lignosulfonate erschlossen). Die hochwertige stoffliche Nutzung muss, wie bereits beschrieben, Zielsetzung einer jeden LC-Bioraffinerie sein. Neben der Maximierung der Wertschöpfung aus dem Ausgangsmaterial trägt die Verwertung des Lignins signifikant zum Produkterlös bei, beziehungsweise kann eine Wirtschaftlichkeit nur durch die Verwertung aller drei Hauptproduktströme einer holzbasierten Bioraffinerie dargestellt werden [39]. Das Potenzial, die Lignine für die Herstellung von Chemikalien oder Kraftstoffen einzusetzen, ist sehr hoch, was Abbildung 38 grafisch unterlegt [352, 353].

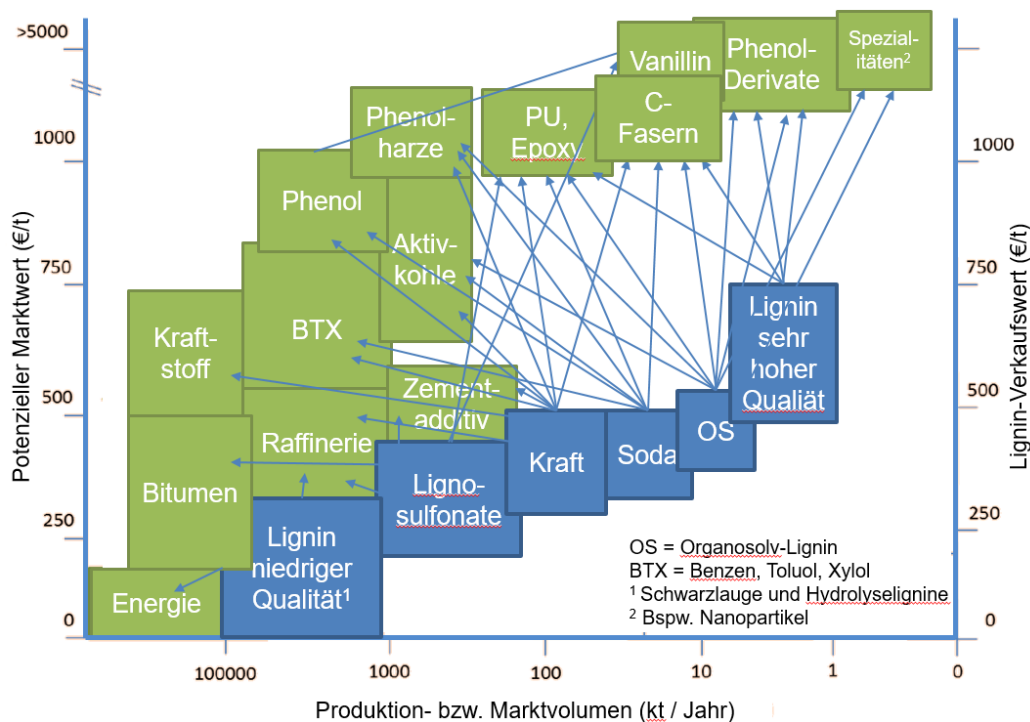


Abbildung 38: Potenzielle Märkte für unterschiedliche Lignintypen, modifiziert und ergänzt aus [354]

Gerade schwefelfreie Lignine z. B. aus Organosolv-Verfahren haben Eigenschaften, die eine Vielzahl von hochwertigen Anwendungen, wie Fein- und Spezialchemikalien, verschiedene Polymere oder Kohlenstofffasern, ermöglichen [355–357]. Darüber hinaus ist die Depolymerisation von Lignin zu aromatischen Bausteinen eine vielversprechende Route für „grüne“ Chemikalien [358].

Bestehende und sich aktuell in der Entwicklung befindliche Anwendungen für Lignine und darauf basierende Aromaten werden in den nachfolgenden Abschnitten näher dargestellt.

### **3.4.1 Produkte und Anwendungen für polymere Lignine**

Bei der Herstellung von Zellstoffen fallen jährlich ca. 50 - 70 Mio. t Lignine über die unterschiedlichen Verfahren an. Davon werden derzeit nur etwa 2 % isoliert und vermarktet, der Rest zur „CO<sub>2</sub>-neutralen“ Energiebereitstellung aufgrund des großen Heizwertes von 26,7 MJ kg<sup>-1</sup> verwertet.[105, 359–362] In Biomasse-Festbrennstoffen wie Holz-Pellets oder -Briketts wird Lignin als biogener Binder eingesetzt, der gleichzeitig die Brennstoffeigenschaften verbessert [363].

Auch wenn der Großteil der weltweiten Zellstofferzeugung auf dem Kraft-Verfahren beruht, sind Lignosulfonate aufgrund ihrer Eigenschaften (z. B. Wasserlöslichkeit, dispergierende, tensidartige oder bindende Wirkung) heutzutage mit ca. 1,8 Mio. t pro Jahr die gängigsten am Markt verfügbaren Lignine, gefolgt von Kraft-Ligninen mit ca. 265.000 Jahrestonnen [145, 359, 364]. Aufgrund der theoretisch höheren Verfügbarkeit und um den Absatz des Nebenproduktes Lignin zu steigern, werden Kraft-Lignine sulfoniert [365, 366]. Sulfomethylierung durch Reaktion mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder NaHSO<sub>3</sub> und einem Aldehyd, wie z. B. Formaldehyd, ist eine Möglichkeit, Sulfonsäuregruppen in Kraft-Lignin einzubringen. Gegenüber Ligninen aus dem Sulfit-Prozess werden die Sulfonsäuregruppen aber am Aromaten eingeführt, nicht an der Seitenkette. Alternative Methoden sind die Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder die Hydroxypropyl-Sulfonierung. Weitere Modifikationen können über Nitrierung (Veränderung der Oberflächenladung), alkalische Hydrolyse (Molekulargewichtsreduktion), Hydroxymethylierung (Erhöhung reaktiver OH-Gruppen), Veresterung mit Methylolphenol (Erhöhung der thermischen Stabilität), Oxidation (Erhöhung reaktiver Gruppen) oder durch Phenolierung (Erhöhung der Löslichkeit in Phenol bei

PF-Harzen), auch in Kombination mit Fällungsprozessen wie z. B. zur Reduktion des Schwefel-Gehaltes, erfolgen.[360]

Die mit Abstand größte Anwendung für Lignosulfonate (weltweit ca. 50 %) ist die Verwendung als Fließverbesserer und Dispergieradditiv in Betonmischungen [56]. Durch die resultierende Einsparung von Wasser kann eine höhere Betonfestigkeit erreicht werden [105]. Diese Grenzflächenaktivität wird ebenfalls bei der Herstellung von Gipskartonplatten, was zu einer Einsparung von Trocknungsenergie führt, oder bei der Herstellung von Bitumenemulsionen eingesetzt [367, 368]. In Ölbohranwendungen wirken Salze der Lignosulfonate oder Lignosulfonat-Acrylat-Polymere als Fließverbesserer der Wasser-Öl-Emulsion, als Schlammverdünner und zur Viskositätskontrolle [369, 370]. Den zweitgrößten Absatz finden Lignosulfonate bei der Herstellung von Futtermittelpellets. Als Ammonium- oder Calcium-Salze wirken sie als Bindemittel, erhöhen die Haltbarkeit, verbessern den Abriebwiderstand der Pellets und haben auch eine Schmierwirkung.[56] Als Futterzusatz konnte bei Masttieren ein positiver Effekt auf die Magen-Darm-Flora nachgewiesen werden, da der Mangel an Grasbestandteilen, hervorgerufen durch die überwiegende Fütterung von Soja, durch die Gabe von Lignin kompensiert wird [371]. Diesen probiotischen Effekt, speziell für schwefelfreie Lignine, beschreibt *Roberfroid* und *Baurhoo et al.* [372, 373]. Eine weitere großvolumige Anwendung ist der direkte Einsatz von Sulfitlaugen bei der Boden-Stabilisierung und der Bindung von Staub auf unbefestigten Straßen. Dabei wird nicht nur die Oberfläche verschlossen, sondern mit der Zeit auch versiegelt und der Einsatz anorganischer Chloride durch ein umweltfreundlicheres Produkt substituiert.[56, 374] Neben den genannten Anwendungen bestehen weitere Nutzungsmöglichkeiten, z. B. zur Granulierung, Komplexierung oder Verkapselung von Pestiziden, als Dispergiermittel in Farben, Lacken und Tinten auf Wasserbasis, zur Komplexierung von Metallen in der Abwasseraufbereitung oder auch als Porenbildner in Bleiakkumulatoren zur Verbesserung der Lebensdauer, Kaltstartleistung und deren Kapazität [370, 375]. Die meisten der genannten Anwendungen können auch mit sulfonierten Kraft-Ligninen bedient werden. Unmodifizierte Kraft-Lignine werden als Asphalt-Emulgatoren, Antioxidationsmittel, Adsorptionsmittel oder als UV-Schutz verwendet [105].

Für beide schwefelhaltigen Lignintypen und zu schwefelfreien Ligninen aus alternativen Aufschlussmethoden (z. B. Soda oder Organosolv) gibt es zahlreiche

Untersuchungen zu deren Einsatz in Polymersystemen. Lignine selbst können unter bestimmten Bedingungen thermoplastisch verarbeitet werden [376, 377]. Die Wärmeverformbarkeit und Verträglichkeit mit anderen Polymeren stellt die größte Schwierigkeit bei der Formulierung von thermoplastischen Compounds dar. Über die Auswahl geeigneter Additive oder über Derivatisierungen der Lignine können diese Hindernisse zum Teil überwunden werden [378].

Als großes Potenzial wird der Einsatz von Ligninen in Phenol-Formaldehyd-Harzen (PF-Harze) zur Reduktion des Anteils toxischer, fossiler Komponenten und zur Kostensenkung angesehen. Partiiell ligninbasierte PF-Harze können im Holzwerkstoffbereich nach Einstellung der Härtersysteme zu guten Materialqualitäten führen [379–382]. Gegenüber dem Einsatz von reinem Phenol können die mechanischen Eigenschaften sogar verbessert werden [383]. Zur Erzielung guter Charakteristika in duroplastischen Systemen ist eine ausreichende Funktionalität des Lignins und eine gute Kompatibilität mit Vernetzern erforderlich [384]. So macht die mangelnde Reaktivität von unmodifizierten Lignosulfonaten ihren Einsatz in Klebstoffsystemen schwierig, da beispielsweise Härtingszeiten sowie Viskositäten zunehmen [385, 386]. Über Modifikationen wie Phenolierung, Demethylierung, Hydroxymethylierung oder Umsetzung mit Glyoxal lässt sich die Reaktivität beeinflussen [110].

Aus Organosolv-Lignin basierten PF-Pulver-Harzen lassen sich auch unmodifiziert bereits hochwertige Materialien, die Reibbeanspruchungen ausgesetzt sind, herstellen [387]. Für OSB(Oriented Strand Board)-Holzwerkstoffplatten, in denen Isocyanat-Bindemittel eingesetzt werden, konnte mit Anteilen von Organosolv-Lignin die Isocyanat-Menge bei gleichen oder besseren mechanischen Eigenschaften reduziert und das Ablöseverhalten aus der Presse verbessert werden [378].

Durch ihre Hydroxyfunktionalität können Lignine in Polyurethan(schäumen) oder Epoxydharzen eingesetzt werden. In Einkomponenten-Polyurethanen für die Verklebung von Buchenholz konnten die mechanischen Kennwerte mit dem Einsatz von Lignin verbessert werden [388]. Mittels Modifikation mit Alkyl-oxiden können flüssige Polyole aus Lignin synthetisiert werden. Das Vermischen mit kommerziellem Polyol zur Einstellung der gewünschten Viskositäten führt zu Hartschäumen mit vielversprechenden Eigenschaften im Hinblick auf erhöhte Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen.[389] Die Verwendung von Ligninen in Epoxydharzen ist in vielen Formulierungen untersucht worden [378]. Beispielsweise konnte eine Leiterplatte aus

originärem Organosolv-Lignin hergestellt werden, die alle erforderlichen Kennwerte erfüllt [390]. Der Forschungsverbund e-Lignin „Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendungen in der Elektronik“ unter Koordination des Fraunhofer-Instituts für Zuverlässigkeit und Mikrointegration untersuchte die Anwendungsmöglichkeiten von Lignin entlang der gesamten Fertigungskette elektronischer Produkte. Sowohl für die Herstellung von Werkzeugen (Siebdruckrahmen auf Basis spritzgegossener Rahmenprofile), für Hilfsmaterialien im Fertigungsprozess (Bohr- und Fräsunterleger für den Leiterplattenfertigungsprozess) bis hin zu Basismaterialien für Leiterplatten (Epoxidharze und Extrudate) und deren anwendungstechnische Charakterisierung in einer seriennahen Produktion konnte die Einsetzbarkeit von Ligninen beziehungsweise Ligninfraktionen erfolgreich demonstriert werden.[391]

Aus verschiedenen Lignintypen lässt sich über einen zweistufigen Prozess Aktivkohle herstellen. Nach Pyrolyse bei 600 - 900 °C entsteht eine unporöse Kohle, die durch physikalische (mit Dampf oder CO<sub>2</sub> bei 600 - 1.200 °C) oder chemische Behandlung (Imprägnierung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, NaOH und anschließende Temperierung in Stickstoffatmosphäre bei 450 - 900 °C) aktiviert wird. So ist es möglich Aktivkohlen mit Oberflächen von 2.000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und Porenvolumen von 1 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> zu erhalten.[392] Als kostengünstigere Alternative zu Graphit und petrochemisch erzeugten Aktivkohlen stellen sie ein nachhaltiges, modifizierbares Material für verschiedene Anwendungen wie Adsorbens, Katalysatorträger, Kondensator- oder Anodenmaterial dar [393].

Eine sehr interessante Perspektive ergibt sich aus der Nutzung von Ligninen zur Darstellung von Prekusoren für Kohlenstofffasern [394, 395]. Deren weltweiter Bedarf wird im Jahr 2020 auf ca. 140.000 t mit einem Marktvolumen von über 4,5 Mrd. US\$ geschätzt [320]. Sowohl aus Organosolv- als auch aus Kraft-Ligninen konnten bereits Fasern gesponnen werden, die sich zu Kohlenstofffasern weiterverarbeiten lassen [396]. Über Mischung mit Polyethylenoxid können Fasern mit einem Durchmesser von 30 - 60 µm mit Zugfestigkeiten von 350 - 450 MPa, e-Modulen von 30 - 60 GPa und einer Bruchdehnung von 1 % hergestellt werden [394]. Hohlfasern können über Lignin-Polyethylen-Blends produziert werden, indem das Polyolefin zunächst selektiv thermisch abgebaut wird [397]. Die mechanischen Kennwerte von ligninbasierten Kohlenstofffasern liegen jedoch weit unter den heute gängigen Polyacrylnitril-basierten Fasern (beispielsweise Zugfestigkeit 1,07 GPa gegenüber > 3,5 GPa, e-Modul von 82,7 GPa gegenüber > 200 GPa) [398, 399].

Lignin-basierte Hydrogele, geeignet als Adsorbermaterialien für Wasser oder Schadstoffe, als Speichermedium zur langsamen Freisetzung der Inhaltsstoffe, als Biosensoren, Kondensator- oder Elektrodenmaterial, befinden sich als neue Funktionsmaterialien in der Entwicklung. Drei unterschiedliche Strategien können dazu eingesetzt werden: Lignin als Biokomponente, Lignin als bereits quervernetztes Molekül und Lignin als Quervernetzer.[400–402]

Zukünftig werden Anwendungen, die die antimikrobiellen und antioxidativen Wirkungen sowie die chelatbildenden Eigenschaften als Grundlage haben, zunehmen [370]. So konnte mit Soda-Ligninen eine Formulierung zur Reduktion der mikrobiellen Belastung in Prozesswässern (z. B. bei der Papierproduktion) entwickelt werden, welche die Bildung von Schleimstoffen und Ablagerungen reduziert. Mit diesem Produkt können giftigere, umweltbelastendere Erzeugnisse ersetzt werden.[403] Aufgrund ihrer radikalfangenden Eigenschaften sind Lignine gute Antioxidationsmittel. Verschiedene Arbeitsgruppen belegten anhand unterschiedlicher Lignintypen und Referenzsubstanzen, die Lignin-Struktureinheiten besitzen, die Wirksamkeit und hohe Antioxidations-Kapazitäten ähnlich Epichatechin. Als nicht-reizende und sehr sichere Chemikalien ergeben sich Einsatzmöglichkeiten in Kosmetik- oder Pharmaprodukten. [404–406] Für NaOH-Ligninextrakte aus Fichtenkernholz berichtete *Sakagami et al.* eine antivirale Wirkung gegen Herpes simplex und Influenza-Viren, antimikrobielle Wirkung gegen *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* und *Candida albicans* und anti-parasitäre Wirkung gegen *Hymenolepis nana* [407]. Die antimikrobielle Aktivität hängt stark von der Isolationsmethode und dem botanischen Ursprung des Lignins ab [408].

Lignin-Nanopartikel adressieren aufgrund der genannten Eigenschaften z. B. als biokompatibles und bioabbaubares Adsorbermaterial ebenfalls Anwendungsfelder in den Bereichen Kosmetik und Pharma oder in neuen Werkstoffsystemen, können aber auch als Trägermaterialien für Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden [409–411]. Eine sehr gute Übersicht über die in der Entwicklung befindlichen Anwendungen für Lignine in mikro- bis nanoskaligen Partikeln gibt das Review von *Beisl et al.* [412].

Als knapper Exkurs soll an dieser Stelle die Möglichkeit der Modifikation von Ligninen mittels enzymatischer Konversionen beschrieben werden, da diese Prozessführung umweltfreundlichere Verfahrensweisen und Produkte ermöglicht. Ausgehend vom oxidativen Abbau durch lignolytische Pilze sind einige Enzyme und ihre Wirkweisen

aufgeklärt. Diese wurden für die Herstellung von Copolymeren auf Ligninbasis, bei der Herstellung von Bindemitteln für Holzwerkstoffe, zur Synthese von Chelatbildnern, und zur Herstellung von Beschichtungen und Anstrichfarben eingesetzt.[413] *Liu et al.* erzeugten mittels Meerrettichperoxidase ein Co-Polymer aus Strohlignin mit Cresol oder *Hüttermann et al.* Co-Polymere aus Organosolv- und Kraft-Ligninen mit Vanillin durch eine Laccase als Ersatz für klassische PF-Harze, neue Materialien oder Bindemittel für Holzwerkstoffe [414–416]. *Gonçalves* und *Benar* zeigten die Erhöhung von Hydroxy- und Carbonylgruppen durch eine Polyphenoloxidase an Acetosolv-Zuckerrohr-Lignin, welches zur Reduktion von Schwermetallen aus Abwässern eingesetzt wurde [417]. Beschichtungen und Anstrichfarben können durch enzymatische Vernetzung mit Catecholoxidasen, Laccasen oder Peroxidasen von Ligninderivaten (Lignosulfonate, Kraft- oder Organosolv-Ligninen) mit oder ohne Farbstoff / Pigmenten hergestellt werden [418, 419].

Organosolv-Lignin, wie in dieser Arbeit aus Pappel- und Buchenholz isoliert, bietet aufgrund seiner ausgezeichneten Qualität (niedrige Asche- und Kohlenhydratgehalte, hohe Funktionalität, relativ geringes Molekulargewicht, keine Einbindung weiterer Heteroatome in die Molekülstruktur während des Aufschlusses) hervorragende Nutzungsmöglichkeiten für die beschriebenen hochwertigen Anwendungen. Über eine Depolymerisation werden die Verwertungsperspektiven noch weiter erhöht.

### **3.4.2 Produkte und Anwendungen für ligninbasierte Aromaten**

Neben dem direkten Einsatz können Lignine durch die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Prozesse in kleinere aromatische Bruchstücke oder monomere Aromaten gespalten werden. Industriell umgesetzt und noch in Verwendung ist bis dato nur die Oxidation von Lignosulfonaten zu Vanillin. Andere Verfahren, wie die Herstellung von Phenolderivaten über alkalische Hydrolyse, Benzoesäure, Toluylsäure, Methoxybenzoesäure, Essig- und Ameisensäure, über starke Oxidation oder die Lignin-Hydrogenolyse zu Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen konnten sich nicht gegen petrochemische Verfahren behaupten [353]. Dies gilt ebenso für die Synthese von Dimethylsulfid und Dimethylsulfoxid, die bis 2010 ausgehend von Kraft-Lignin von Gaylord Chemicals praktiziert wurde. Durch Erhitzen mit Schwefel auf über 200 °C werden zwei Methylgruppen übertragen und Schwefel zu Dimethylsulfid

alkyliert. Durch Oxidation mit  $\text{N}_2\text{O}_4$  entsteht Dimethylsulfoxid.[420, 421] Durch die drastisch geänderten Rahmenbedingungen und stetige Entwicklungen im Maschinen- und Anlagenbau, der chemischen Reaktionstechnik und der Katalyse sind ligninbasierte Aromaten heutzutage erneut von großem Interesse.

Die Herstellung von Vanillin aus Sulfitablaugen, welche seit 1962 von Borregaard betrieben wird, liefert ca. 60 % des weltweiten Bedarfs an synthetischem Vanillin [369, 422]. Ligninsulfonsäuren werden dazu in alkalischem Milieu unter Verwendung eines Kupfer-Katalysators oxidiert. Dabei entsteht Vanillin, das durch Extraktion, Destillation und Kristallisation abgetrennt und gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt ca. 3 kg Vanillin aus 1.000 kg Holz und die Produktionskapazität beträgt ca. 1.500 t Vanillin pro Jahr.[423, 424] Als komplett in den Sulfitaufschluss integriertes Verfahren ist die Emission von  $\text{CO}_2$  um 90 % geringer als beim petrochemischen Verfahren zur Erzeugung von Vanillin aus Guajacol [110]. Ebenfalls über Ausbeuten um 3 % Vanillin und zusätzlich 3 % Methylvanilat berichteten *Voitl* und *von Rohr* aus Kraft-Lignin durch Oxidation mit Sauerstoff an  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_4$  in 80 vol% Methanol / Wasser [425]. Die höchsten Ausbeuten mit rund 10 % Vanillin erreichten *Mathias* und *Fargues et al.* unter ähnlichen Bedingungen ( $T = 130 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 3 - 4 \text{ bar}$ ,  $\tau = 30 - 60 \text{ min}$ ) ausgehend von Fichten-Kraft-Lignin [426, 427]. Ein kontinuierliches Verfahren mit einer strukturierten Blasensäule beschreiben *Borges da Silva et al.* mit ca. 33 - 40 % der Effizienz von vergleichenden Batch-Oxidationen [428]. Alle Untersuchungen zur alternativen Vanillinherstellung aus Kraft-Ligninen befinden sich derzeit noch im Stadium der Laborentwicklung.

Der mengenmäßig interessanteste Einsatzbereich für Lignin-Spaltprodukte wäre im Kraftstoffsektor, z. B. als Beimischung zu Otto- und Diesel-Kraftstoff oder Kerosin. Dazu ist es zwingend erforderlich, dass die ligninbasierten Moleküle eine ähnliche Elementarzusammensetzung und eine vollständige Mischbarkeit in den Raffinerie-schnitten aufweisen. Lignine besitzen ein H:C-Verhältnis von 1,1 - 1,3 und ein O:C-Verhältnis von 0,32 - 0,46. Um typische Verhältnisse für erdölbasierte Kraftstoffe von H:C = 1,6 - 2,1 beziehungsweise O:C = 0 - 0,03 zu erreichen, ist eine Reduktion des Sauerstoffgehaltes essenziell. Die Entfernung trägt auch maßgeblich zur Verbesserung der Mischbarkeit, der Erhöhung des Heizwertes, einer niedrigeren Viskosität und einer verbesserten Stabilität bei.[243] Auf weitere Anforderungen an die Beschaffenheit von Kraftstoffen, wie maximale Konzentration an Benzen beziehungs-



weise Aromaten oder der Gehalt an Schwefel, soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Jedoch sei vermerkt, dass ligninbasierte Produkte potenzielle Oktanzahl-Verbesserer darstellen und Methyl-tert-Butylether (MTBE) substituieren könnten [429].

Biokraftstoffe oder -additive aus Lignin können über Solvolyse oder Pyrolyse mit in-situ oder nachgelagerter Sauerstoffentfernung durch Hydrodeoxygenierung oder alternativ über Vergasung und anschließende Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden [430]. *Johnson et al.* beschreiben beispielsweise ein zweistufiges Vorgehen, bei dem zuerst über basenkatalysierte Depolymerisation von Alcell-Lignin Spaltprodukte mit Ausbeuten von 60 - 80 % erhalten, die folgend zu Naphthenen hydriert werden. Mischungen von Otto-Kraftstoff mit 10 - 50 % dieser Produkte ergaben Oktanzahlen von 82 - 97.[429]

*Kleinert und Barth* verflüssigten Lignin über Solvolyse unter Einsatz von Ameisensäure oder Formiat bei Temperaturen über 350 °C. Der durch Zersetzung freiwerdende Wasserstoff führt zu einer direkten Hydrodeoxygenierung und Produkten mit sehr niedrigen Sauerstoffgehalten, die sich direkt als Beimischung zu Motorkraftstoffen eignen [431, 432]. *Ghoreishi et al.* griffen diesen Ansatz erneut auf und untersuchten die Ligninverflüssigung in Wasser und Ethanol bei Temperaturen von 320 - 380 °C und Verweilzeiten von 0,75 - 3 h. Die Produktausbeuten betrugen zwischen 36 - 52 %, bezogen auf das eingesetzte Eukalyptuslignin. Die H:C-Verhältnisse lagen im Bereich von 1,0 - 1,4 und die O:C-Verhältnisse von 0,1 - 0,3, was die Deoxygenierung bestätigt. Oberhalb 350 °C stieg in beiden Lösungsmitteln die Kohlebildung stark an.[433] Alkylierte Phenolderivate durch Umsetzung von Lignin in Alkoholen können als Beimischung in Diesel-Kraftstoff Anwendung finden [434].

Als Beispiel für die pyrolytische Depolymerisation von Lignin mit anschließender Hydrodeoxygenierung dienen die Ergebnisse des LignoValue-Projektes. In einem Wirbelbettreaktor wurden bei 400 - 500 °C Pyrolyseölausbeuten von maximal 55 % aus Weizenstroh-Organosolv-Lignin erreicht. Mit Soda-Lignin konnte die höchste Monomerausbeute mit 11,2 % realisiert werden, was aufzeigt, dass der größte Teil des Produktes aus Oligomerfragmenten (14 - 21 %) bestand. Durch Hydrodeoxygenierung bei Temperaturen von 350 - 400 °C mit verschiedenen Katalysatoren (Ru/C, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub>, Pd/C, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZrO<sub>2</sub>) bei einem Wasserstoffdruck von 100 bar wurden

Ausbeuten von 70 % erreicht. Das H:C-Verhältnis des Produkt-Öls betrug 1,3 und das O:C-Verhältnis 0,08.[435]

Gleichermaßen durch Spaltung und Deoxygenierung lassen sich BTX-Aromaten (Benzen, Toluol, Xylol) herstellen. Als Plattformchemikalien mit einem weltweiten Bedarf von über 100 Mio. t pro Jahr und einem durchschnittlichen Marktpreis von 1.200 US\$ t<sup>-1</sup> sind diese hochattraktive Produkte aus Lignin [436, 437]. Verwendung findet Benzen unter anderem als Ausgangsmaterial für Ethylbenzen, Cumen und Cyclohexan, welche nachfolgend zu Caprolactam, Phenol oder Styrol weiterverarbeitet werden. Toluol wird hauptsächlich als Lösungsmittel und Kraftstoffkomponente, Xylole für die Synthese von Phthalsäureanhydrid für Weichmacher, Isophthalsäure und Terephthalsäure als Polyesterbausteine verwendet.[56] Um eine selektive Spaltung beziehungsweise Folgereaktionen darstellen zu können, sind katalytische Prozesse unerlässlich. Daher sind in der Literatur überwiegend pyrolytische Ansätze mit Zeolithkatalysatoren zu finden. Die Ausbeuten an BTX an HZSM-5 bei einer Reaktionstemperatur von 550 °C, einem N<sub>2</sub>-Strom von 300 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> und einem Katalysator zu Lignin Verhältnis von 2 betragen bis 25,3 mol% [438]. An 2,9 % Zr/MCM-48 bei einer Reaktionstemperatur von 600 °C konnte *Elfady et al.* unter optimierten Prozessbedingungen bis zu 49 % an BTX erhalten [439]. Ein alternativer Ansatz ist die direkte katalytische Pyrolyse von Schwarzlauge, die ebenfalls bei Temperaturen von 500 - 600 °C an H-ZSM-5 Ausbeuten bis zu 7 % BTX ermöglichen [440].

Ausgehend von den Monolignolen liegt es nahe, wieder Phenolderivate aus der Depolymerisation von Lignin zu erzeugen. So lassen p-Coumarylalkohol phenolische Bausteine, Coniferylalkohol Guajacolderivate und Synapylalkohol Syringolderivate erwarten. Allesamt sind diese Bausteine hochwertige Chemikalien, die fossilbasierte Phenole substituieren oder als Fein- und Spezialchemikalien neue Märkte adressieren können. Die weltweite Phenoljahresproduktion beträgt aktuell ca. 8 Mio. t mit einem Preis von ca. 1.500 US\$ t<sup>-1</sup>. Der Phenolmarkt wächst mit geschätzt 3,9 % pro Jahr.[436] Die größte Schwierigkeit besteht auch hier in der Bandbreite der Depolymerisationsprodukte. Über Solvolyse unter reduktiven Bedingungen lassen sich, genau wie mittels hydrothermalen oder pyrolytischen Verfahren, hohe Konversionsraten erzielen (zwischen 60 - 90 %). Über selektive Trennoperationen können daraus monomere Phenole abgetrennt werden. Die chromatographische

Aufarbeitung über Kieselgel mit Cyclohexan : Toluol 10 : 2 und zur Elution Acetat : Cyclohexan 1 : 1 lieferte bei den Arbeiten von *Kleinert* und *Barth* alkylierte Monophenole mit Ausbeuten zwischen 25 - 35 % bezogen auf das eingesetzte Lignin [223]. In einer Zusammenstellung von *Wang et al.* sind Ergebnisse von katalytischen Pyrolysen und Hydrogenolysen unterschiedlicher Lignine und die resultierenden Hauptprodukte aufgeführt. 4-Propylguajacol konnte beispielsweise aus Organosolv-Graslignin mit einer Ausbeute von 7,8 % in Ethanol mit Ameisensäure an Pt/C-Katalysator, Guajacol und Pyrocatechol mit Ausbeuten von 4,7 % und 4,9 % aus Fichten-Kraft-Lignin an einem Pd-Nafion-Katalysator ebenfalls mit Ameisensäure als Wasserstoffdonor, hergestellt werden.[241] Diese und die zuvor gegebenen Beispiele demonstrieren die niedrige Gesamteffizienz bei der Gewinnung von Molekülgruppen oder einzelner Moleküle, was aus ökonomischen Gründen eine industrielle Umsetzung bislang verhindert hat.

Analog mit der Substitution von Phenol durch Lignine in PF-Harzen können phenolische Ligninspaltprodukte als Mischungen auch in Epoxydharzen oder Polyurethanen eingearbeitet werden. Der Forschungsverbund Lignoplast entwickelte beispielsweise Polyesterpolyole für die Beschichtung von Langzeitdünger, Polyurethanschäume und Gießmassen sowie Bindemittel für Holzwerkstoffe aus Fraktionen der basenkatalysierten Spaltung [441]. Dieser Ansatz ist augenscheinlich vielversprechender als singuläre Moleküle einzelnen Anwendungen zuführen zu wollen, da direkt größere Mengen an ligninbasierten Komponenten ohne aufwändige Aufbereitung in Produkte überführt werden.

Dennoch gibt es auch Einzelsubstanzen aus der Spaltung von Lignin, für die eine industrielle Umsetzung attraktiv scheint. Im Buchbeitrag von *Lancefield et al.* sind die Substanzen und Verbindungsklassen aufgeführt, die ihrerseits wieder über weitere Reaktionsschritte zu sehr hochwertigen Endprodukten überführt werden können [442]. Abbildung 39 zeigt diese Komponenten (ausgewählte, im Folgenden dargestellte Beispiele sind rot umrandet).

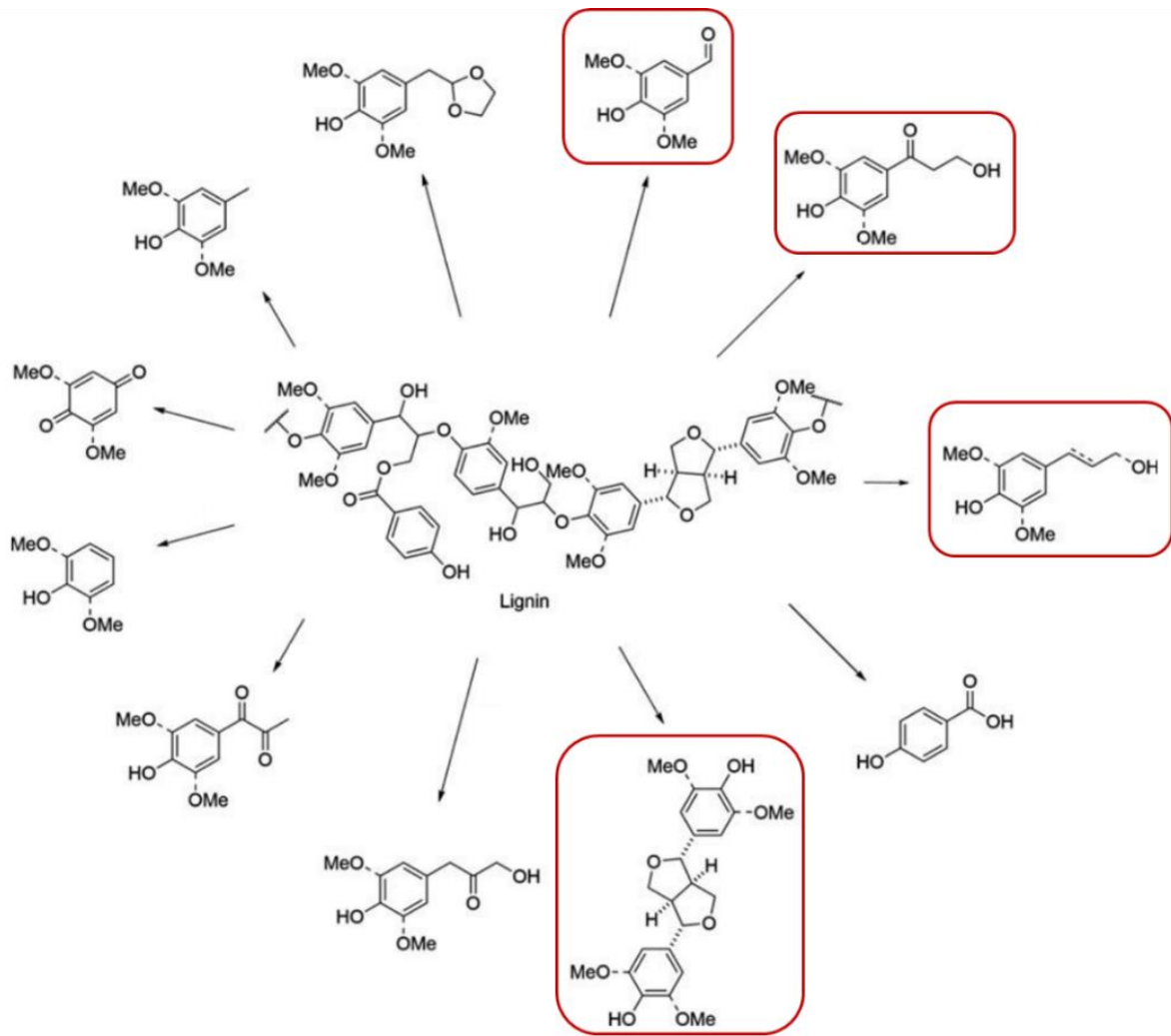


Abbildung 39: Ligninstämmige Verbindungen, die als einzelne Moleküle oder einfache Mischungen über Lignindepolymerisation gewonnen werden können, nach [442]

Beispielhaft ist über Rh/1,3-bis(Diphenylphosphino)propan(dppp)-katalysierte Umsetzung in Kombination mit wassertoleranten Metalltriflaten als Lewis-Säuren 2-Methoxy-4-(prop-1-enyl)phenol, besser bekannt als Isoeugenol, zugänglich. Isoeugenol wird als Duft- und Aromastoff eingesetzt und bietet durch die Doppelbindung viele weitere Transformationsmöglichkeiten z. B. zu Vanillin.[443, 444]

Coniferyl- und p-Courmarylalkohol sind Bausteine zur Erzeugung von Pinoresinol-derivaten. Genau wie andere Lignane (dimere Phenylpropanoide) werden sie aufgrund ihrer antiviralen, antimikrobiellen und antioxidativen Eigenschaften in verschiedenen Formulierungen eingesetzt. Über enzymatische Reaktionen sind diese einfach zu synthetisieren.[445]

Vanillin und Syringaldehyd können selektiv an der Aldehydfunktion umgesetzt werden. Über reduktive Aminierung mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird Vanillylamin eine Vorstufe von Nonivamid, das in Salben, als Lebensmittelzusatzstoff oder in Abwehrsprays

eingesetzt wird, synthetisiert.[446–449] Durch Aktivierung der Phenolgruppe sind beide Moleküle über Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkopplungsreaktionen zugänglich. Dies ermöglicht die Darstellung einer großen Anzahl an Spezialchemikalien für Pharmaanwendungen wie Cannabinoid-Rezeptor 2 Agonisten, die für die Regulierung von Entzündungs- und Immunsystemfunktionen zuständig sind.[450]

Letztes Beispiel ist die Nutzung von p-Coumarsäure, welche über Dehydratisierung von 3-Hydroxyarylpropanon synthetisiert, und entweder direkt in Polymersystemen oder in Pharmaanwendungen eingesetzt wird. Über Chemo- oder Biokatalyse kann sie alternativ zu 4-Vinylphenol decarboxyliert werden. 4-Vinylphenol ist ein wichtiger Duft- und Aromastoff zur Erzeugung von Rauch-, Vanille- oder pikanten Noten.[442, 448]

Diese Aufstellung zeigt nur ansatzweise die Breite der möglichen Nutzung von ligninbasierten Aromaten. Anwendungen als Fein- und Spezialchemikalien sowie in pharmazeutischen Produkten rechtfertigen den hohen Aufwand der selektiven Trennung und Reinigung nach einer, aufgrund der beschriebenen Beschaffenheit von Ligninen, eher unspezifischen Depolymerisation. Die in dieser Arbeit über hydrothermale Spaltung hergestellten phenolischen Komponenten sind eine gute Ausgangsbasis für Folgearbeiten, sowohl zur Nutzung der Fraktionen als auch der Einzelsubstanzen nach einer entsprechenden Aufarbeitung.

## 4. Aufschluss und Fraktionierung

Zur Entwicklung und Optimierung des Aufschlusses und der Fraktionierung von Buchen- und Pappelholz zur Gewinnung eines hochwertigen Lignins wird im Folgenden auf die verwendeten Rohstoffe und Chemikalien, die eingesetzte Anlagentechnik, die Versuchsdurchführung und die Methoden zur Analyse der Stoffströme eingegangen. Nach Darstellung der Ergebnisse werden diese diskutiert, bevor in einem Zwischenfazit die Resultate für beide Holzarten miteinander verglichen und ein Anlagenkonzept für die industrielle Umsetzung vorgeschlagen wird.

### 4.1 Materialien und Methoden

#### 4.1.1 Rohstoffe und Chemikalien

Die verwendeten Rohstoffe wurden im Rahmen des Verbundprojektes „Lignocellulose Bioraffinerie“ (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 22014206) durch das von Thünen-Institut für Holzforschung (vTi, Hamburg) bereitgestellt. Entrindete Buchenholz-hackschnitzel stammten vom Sägewerk der Fa. Pollmeier (Malchow), Pappelholz-hackschnitzel aus einer Kurzumtriebsplantage (Methau). Nach offener Trocknung bei Raumtemperatur unter täglicher Umschichtung erfolgte eine Zerkleinerung mittels Schneidmühle (SM 2000, Retsch), eine anschließende Klassierung durch Siebung (Maschenweite = 2 mm) und folgend die Analyse der Zusammensetzung (siehe Kapitel 4.1.3). In Abbildung 40 sind beispielhaft mikroskopische Aufnahmen des Buchenholz-Ausgangsmaterials zu sehen. Eine genaue Charakterisierung der Partikel findet sich in einer separaten Veröffentlichung [122].

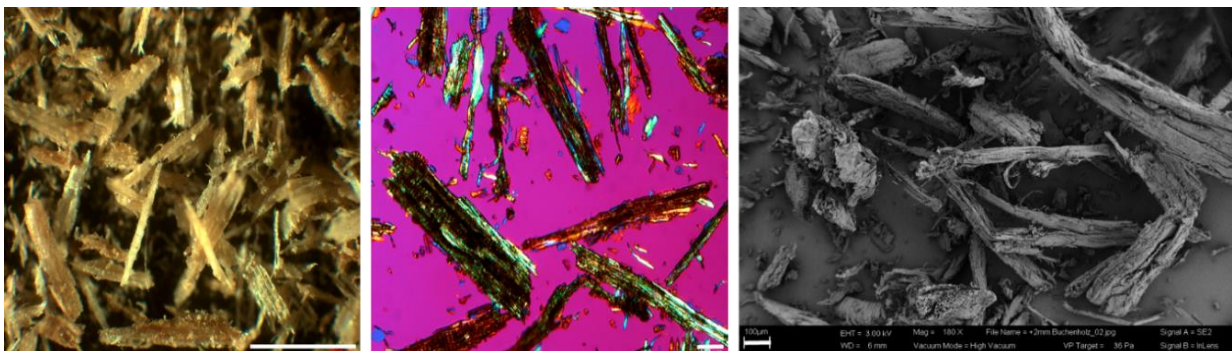


Abbildung 40: Mikroskopische Aufnahmen des verwendeten Buchenholzes, zerkleinert und klassiert < 2 mm; links: Auflicht, Maßstab 1.000 µm; Mitte: polarisiertes Licht, Maßstab 100 µm; rechts: REM, Maßstab 100 µm

Die für die Entwicklung des Aufschluss- und Fraktionierungsprozesses und der analytischen Methoden verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 11 gelistet.

Tabelle 11: Übersicht der verwendeten Chemikalien für die Aufschlussversuche und zur Optimierung der Ligninfällung (vor der Markierung) sowie zur analytischen Charakterisierung (nach der Markierung)

Reagenz	Formel	Reinheit	Hersteller
Ethanol, vergällt mit Methylethylketon	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	≥ 99,8 %	Carl Roth
Wasser, vollentsalzt	H <sub>2</sub> O	< 2 μS cm <sup>-1</sup>	Fraunhofer ICT
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96 %	Carl Roth
Natriumhydroxid	NaOH	≥ 98 %	Carl Roth
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	≥ 99,9 %	Merck
Polystyrol-Standard (470 - 8.400 g mol <sup>-1</sup> )	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>	GPC-Standard	PSS
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	≥ 98 %	Merck
Natriumcarbonat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	≥ 99,5 %	VWR
D-Cellobiose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	≥ 98 %	Merck
D-Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich
D-Xylose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	≥ 98 %	Merck
D-Galactose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
L-Arabinose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
D-Mannose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	≥ 95,0 %	Merck
Ameisensäure	HCO <sub>2</sub> H	98 - 100 %	Merck
Essigsäure	H <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	≤ 100 %	Merck
Lävulinsäure	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	≥ 98,5 %	Sigma-Aldrich
5-Hydroxymethylfurfural	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
D,L Methionin	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	≥99 %	IVA Analysetechnik

#### 4.1.2 Anlagentechnik

Die Untersuchungen zur Entwicklung, Optimierung und Skalierung der Aufschlussverfahren erfolgten in vier verschiedenen Reaktorsystemen, drei Rührautoklaven (mit ~ 100 mL (Autoklave Engineers), ~ 600 mL (Berghof Products & Instruments) und ~ 13,2 L (Mothes Hochdrucktechnik, Parr Instrument) Volumen des Reaktorbehälters) und einer eigens für diese Arbeit aufgebauten „Doppelkocher-Anlage“, auf die im nächsten Abschnitt detaillierter eingegangen wird. Alle Reaktoren verfügen über eine PID-Temperaturregelung für die elektrische Mantelheizung, einen magnetgekoppelten Schrägblattrührer, sind aus 316L (1.4404) oder 316Ti (1.4571) Edelstahl gefertigt und haben zulässige Betriebstemperaturen und -drücke von mindestens 300 °C und 200 bar. Die drei Batchreaktoren können aktiv über eine Innenkühlschlange (13 L-Reaktor) oder mittels Tauchbad gekühlt werden, was die Abkühlzeiten bei den kleinen

Reaktoren auf < 15 min und bei dem 13 L-Reaktor auf < 60 min reduziert. Die eingesetzten Reaktoren zeigt Abbildung 41.

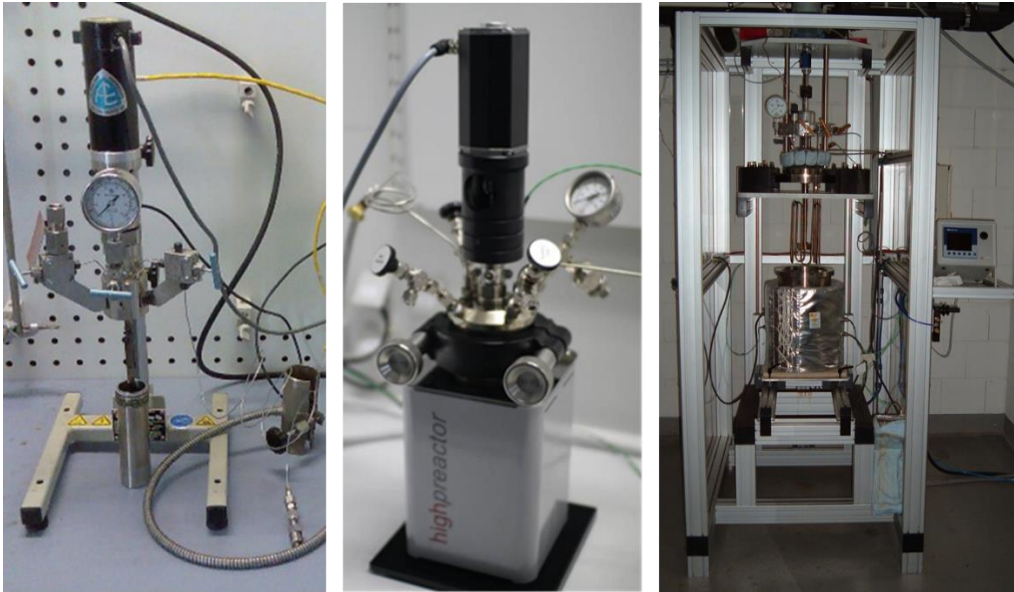


Abbildung 41: Für die Aufschlussentwicklung, Optimierung und Skalierung eingesetzte Rührreaktoren (links: 100 mL, Mitte: 600 mL, rechts: 13,2 L Totalvolumen)

Parallel zur weiteren Optimierung des Aufschluss- und Fraktionierungsverfahrens und der Herstellung größerer Mengen an Ligninen für Untersuchungen zu deren Spaltung in Phenolderivate (Kapitel 5) waren die Planung und der Aufbau einer Versuchsanlage Bestandteil der Arbeit. Diese Anlage soll Experimente zur kontinuierlichen Fahrweise im Gegenstromprinzip und zur Intensivierung der Ligninextraktion durch Kombination von Steam Explosion- und Organosolv-Aufschluss ermöglichen. Hierbei galt es konzeptionell besonders die Problematik der stark zur Brückenbildung neigenden Holzfasern zu lösen und eine Apparatechnik zu wählen, die eine Skalierbarkeit in industrielle Größenordnungen erlaubt.

Diese „Doppelkocher-Anlage“ besteht aus einer Rührkesselkaskade mit zwei 15 L-Reaktoren R1 und R2 aus 316L (1.4404) mit einem Druck- / Temperaturrating von 80 bar bei 300 °C (Parr Instrument). Ein vereinfachtes Verfahrensfliesschema und ein Foto der Anlage zeigen die Abbildungen 42 und 43. Die Einförderung der Holzfasersuspension erfolgt aus einem permanent gewogenen (W1) Vorratsbehälter B1 über eine Steuerkolbenpumpe P1 (DR15/18, Prominent), die nach intensiver Prüfung alternativer Systeme, wie Hochdruckschleusen, ausgewählt wurde. Ein Scheibenschieber FC1 zwischen den Reaktoren erlaubt eine schlagartige Überführung des Reaktorinhalts in R2 oder einen sequenziellen Transport. Ein zweiter Scheibenschieber FC2 am Auslass von R2 ermöglicht den getakteten Austrag der



Suspension nach vorheriger Abkühlung über den Rohrwärmetauscher K3. Die Flüssigphase kann über die beiden Membrankolbenpumpen (LDB1, Lewa) aus B2 oder B3 entweder individuell über die elektrischen Vorerhitzer E1 oder E2 in die Reaktoren oder über ein Tauchrohr mit Sintermetallfilter von R2 in R1 gefördert werden. Über die Tauchrohre kann die Flüssigphase aus beiden Reaktoren auch separat über die Kühler K1 und K2 mittels der Nachdruckregler PC1 oder PC2 entnommen werden.

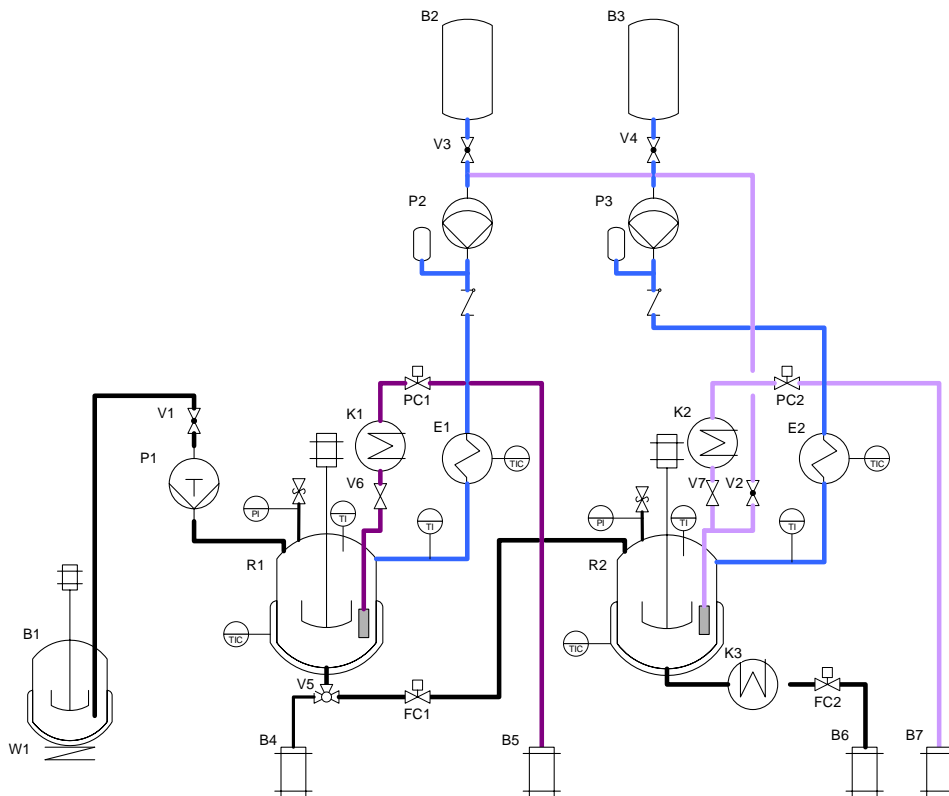


Abbildung 42: Vereinfachtes Verfahrensfliessschema der "Doppelkocher-Anlage"



Abbildung 43: Foto der „Doppelkocher-Anlage“

### 4.1.3 Analytische Charakterisierung

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Hölzer und der erhaltenen Fraktionen erfolgte nach der Methodik NREL/TP-510-4218 des National Renewable Energy Laboratory [451]. Durch zweistufige Hydrolyse mit 72 % und 4 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden die Polysaccharide zu Monomeren abgebaut, welche nach Einstellung des pH-Wertes auf 7 - 9 mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Filtrierung über einen 0,45 µm Spritzenvorsatzfilter mittels HPLC-RID bestimmt werden. Dazu kamen folgende Geräte und Analysenbedingungen zum Einsatz:

Gerät: HPLC 1050 Series (Agilent), Detektor: RID, 1100 Series (Agilent), 55 °C  
Säule: Aminex HPX 87P, 300 mm x 7,8 mm mit Vorsäule 125-0128 (BIO-RAD), 85 °C  
Fluß: 0,6 mL min<sup>-1</sup>, Eluent: 100 % Wasser, Injektion: 5 µL

Mit dieser Methode wurden D-Cellobiose, D-Glucose, D-Xylose, D-Galactose, L-Arabinose und D-Mannose bestimmt und daraus Rückschlüsse auf den Gehalt an Cellulose und die Zusammensetzung der Hemicellulose gezogen.

Für die Messung der beim Aufschluss oder bei der analytischen Hydrolyse entstehenden Zucker-Abbauprodukte und der durch Hydrolyse der Acetatgruppen der Cellulose entstehende Essigsäure wurden folgende Geräte und Analysenbedingungen genutzt:

Gerät: HPLC 1100 (Agilent); Detektor: RID 1200 Series (Agilent), 55 °C  
Säule: Aminex HPX87H, 300 mm x 7,8 mm mit Vorsäule: 125-0129 (BIO-RAD), 65 °C  
Fluß: 0,6 mL min<sup>-1</sup>; Eluent: 0,005 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Injektion: 5 µL

Mit dieser Methode erfolgte die Ermittlung der Konzentrationen an Ameisen-, Essig- und Lävulinsäure. Mit einer weiteren Analysenmethode unter leicht geänderten Parametern (Temperatur Säule: 50 °C und Temperatur RID: 40 °C) sind zusätzlich die Konzentrationen an Furfural und 5-HMF bestimmt worden.

Bei den HPLC-Analysen diente ein interner Standard der Kontrolle. Alle Proben wurden als Duplikate gemessen. Der maximale Fehler als prozentuale Abweichung der Messwerte vom Mittelwert (Standardabweichung) betrug bei der Zuckerbestimmung 3,6 % für Glucose und 5,8 % für Xylose. Bei der Bestimmung der Abbauprodukte lagen die Standardabweichungen aufgrund der komplexen Matrix je nach Substanz zwischen 3,3 % und 9,9 %.

Der säureunlösliche Anteil des Lignins wird nach Trocknung gravimetrisch, der säurelösliche Anteil mittels UV-Spektrometrie (Specord 200 Plus, Analytik Jena) bei 277 nm bestimmt (gemessenes und nach Literatur für Laubholzlignin typisches Extinktionsmaximum [97, 452]). Als Extinktionskoeffizient ist  $25 \text{ L (g cm)}^{-1}$  aus der NREL-Prozedur für Laubhölzer / Pappel ausgewählt worden [453]. Alle Proben wurden als Duplikate bestimmt. Der maximale Fehler, ausgewiesen als Standardabweichung, betrug bei der Bestimmung des säureunlöslichen Lignins 3,7 %, beim säurelöslichen Anteil 7,4 %.

Die Feuchtegehaltsbestimmung der Rohstoffe erfolgte in Anlehnung an NREL/TP-510-42621 mit einem Halogen-Feuchtebestimmer (MB 35, OHAUS) bei  $T = 105 \text{ °C}$  als Mittelwert aus drei Messungen [453].

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der Lignine erfolgte durch Gel-Permeationschromatographie in Anlehnung an *Baumberger et al.* [454]. Die Probe wird mit einer Konzentration von ca.  $4 \text{ g L}^{-1}$  in Tetrahydrofuran gelöst und nach einer Wartezeit von 24 h direkt vor der Analyse über einen Einmalfilter mit  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  filtriert. Folgende Geräte und Analysenbedingungen wurden verwendet:

Gerät: GPC-SEC 1100 (Agilent); Detektor: RID, 1100 Series (Agilent),  $35 \text{ °C}$  und Viskositätsdetektor ETA 2040 (PSS)

Säule: SDV Micro 50 A  $3 \text{ }\mu\text{m}$  mit Vorsäule SDV Micro 50 A  $5 \text{ }\mu\text{m}$  (PSS),  $50 \text{ °C}$

Fluß:  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ , Eluent: Tetrahydrofuran, Injektion:  $12 \text{ }\mu\text{L}$

Als Standard wurde Polystyrol im Molmassenbereich von  $470 - 8.400 \text{ g mol}^{-1}$  (PSS) verwendet. Von allen Proben erfolgte eine Doppelbestimmung.

Ergänzt wurde die Charakterisierung ausgewählter Ligninproben um eine Elementaranalyse (Flash EA 1112, Thermo Electron Corporation) mit D,L-Methionin als Standard [455].

Ferner wurde ATR-Infrarotspektroskopie (Durascope, Thermo Fisher Scientific) zur Identifikation der funktionellen Gruppen eingesetzt. Zur Zuordnung der Banden wurden die in Tabelle 12 angegebenen Beziehungen und weitere detaillierte Angaben in der Veröffentlichung von *Sammons et al.* genutzt [456].

Tabelle 12: Zuordnung der Banden im IR-Spektrum für Lignine

Frequenzbereich in cm <sup>-1</sup>			Bindungstyp
Organosolv-Lignin [457]	Hydrolyse-Lignin [458]	Fichtenlignin und Modellverb. [459]	
3423	3420	3400	OH-Streckschwingung
	3070		Aromatische CH-Streckschwingung
2937	2938	2920	Aliphatische CH-Streckschwingung
	2842	2850	Methoxygruppe
1712	1712	1712	Carbonyl-Streckschwingung
	1668		Aromatische Carbonyl-Streckschwingung
1603	1598, 1513, 1425	1606, 1512, 1423	Schwingung des aromatischen Grundgerüsts
1457	1463, 1368	1462, 1365	CH-Deformationsschwingung
	1330		Syringyl CO-Streckschwingung
1269	1270	1270	Guajacyl CO-Streckschwingung
1212		1220	C-O-Streckschwingung (phenolische Hydroxygruppe)
		1190	Methoxygruppe
		1153	1:2:4 Substitutionsmuster
		1087	CO-Deformationsschwingungen aliphatischer Ether
1032	1060, 1037	1043	CH- und CO-Deformationsschwingungen
		1031	CO-Deformationsschwingung der Methoxygruppe
867	915, 836	858	Aryl CH-Schwingung
	669		OH-Biegung aus der Ebene

Die Messung der Lignin-Konzentrationen in den Aufschlusslösungen der Versuche Raf36 und Raf38 erfolgte durch NIR/Vis-Spektroskopie (MCS 621 und 611, ZEISS), die mittels Organosolv-Buchenlignin als Referenz kalibriert wurde. Für die Ligninbestimmung im höheren Konzentrationsbereich muss der VIS- und NIR-Bereich betrachtet werden. Für geringe Konzentrationen reicht der VIS-Bereich von 350 - 700 nm aus.

Zur optischen Bewertung wurden von selektierten Lignin- und Faser-Fractionen rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen angefertigt (Supra 55 VP, Zeiss).

Eine Zusammenfassung der Charakterisierung der verwendeten Hölzer ist in Tabelle 13 dargestellt und mit den Analyseergebnissen des von Thünen-Institut für Holzforschung verglichen.

Tabelle 13: Zusammensetzung der verwendeten Hölzer (inklusive Vergleich der Analysenergebnisse vTi Hamburg [460] und Fraunhofer ICT (Werte bezogen auf atro Holz))

Parameter	Buchenholz (entrindet) vTi [%]	Buchenholz (entrindet) ICT [%]	Pappelholz vTi [%]	Pappelholz ICT [%]
Lignin (als Hydrolyserückstand)	22,5	22,8	24,3	24,5
Lignin (säurelöslich)	k.A.	3,0	k.A.	3,9
Gesamt-Zucker	65,7	63,7	62,6	64,9
davon Glucose	43	44,6	43,9	47,8
davon Xylose	19	17,1	13,3	13,7
davon Mannose	2	n. B.	2,9	3,4
davon Arabinose	0,3	n. B.	0,5	n. B.
davon Rhamnose	0,4	n. B.	0,4	n. B.
Extraktstoffe	3	n. B.	3,7	n. B.
Asche	0,5	0,4	1,7	1,54
Acetat (Essigsäure, NREL/TP-510-4218)	k. A.	5,9	k. A.	4,1

k. A. - keine Angabe

n. B. - nicht bestimmt

In Summe sind über die Analysen die Inhaltsstoffe zu ca. 93 % für Buchen- und fast vollständig für Pappelholz beschreibbar. Lediglich der Extraktstoffanteil, der bei Pappelholz typischerweise 1 - 4 % beträgt, konnte durch die vorhandenen Methoden am Fraunhofer ICT nicht separat quantifiziert werden [115].

Der Feuchtegehalt  $u$  der zerkleinerten und klassierten Rohstoffe betrug für Buche 13,0 % und für Pappel 11,8 %.

Um eine Vergleichbarkeit sicherzustellen, werden als Referenzen für die Berechnungen in dieser Arbeit nur Werte des Fraunhofer ICT verwendet.

#### 4.1.4 Versuche zum Aufschluss und zur Fraktionierung von Buchenholz

##### Entwicklung und Optimierung des Organosolv-Aufschlusses von Buchenholz

Zur Entwicklung und Optimierung des Aufschlusses von Buchenholz (Versuchsserie B-Opt#) wurden 75 g (65,25 g atro) der zerkleinerten und klassierten Buchenholzspäne im beschriebenen 600 mL Rührreaktor in 300 g eines Ethanol/Wasser-Gemisches mit entsprechender Zusammensetzung ( $w_{\text{Ethanol}}$ ) bei 500 Umdrehungen  $\text{min}^{-1}$  suspendiert. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur (T) beginnt die Verweilzeit ( $\tau$ ), nach

deren Ablauf der Reaktor aus der Heizung genommen und mittels Tauchbad auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Der Reaktorinhalt wurde über ein Filtertuch in einer mechanischen Presse filtriert und abgepresst (A-Lsg.). Ein Teil der A-Lsg. (~ 50 g; A-Lsg.R) wurde zur Bestimmung der Gesamtmasse an extrahierten Komponenten in einen Rundkolben überführt und am Rotationsverdampfer (Laborota 4000-efficient, Heidolph) bis zur Trockne eingengt (B-Opt AR#). Die Faserfraktion wurde wiederholt mit einem Aliquot frischem wässrigen Ethanol (50 %, Gesamtmasse Lösung 300 g) gewaschen (W-Lsg.), in einem Wärmeschrank (FD 113, Binder) bei 30 °C getrocknet (B-Opt D#) und das Waschwasser verworfen. Der restliche Teil der A-Lsg. wurde mit der vierfachen Masse an kaltem VE-Wasser versetzt und so das enthaltene Lignin gefällt. Nach einer Standzeit von 15 min wurde das Lignin über einen Faltenfilter (Porengröße: 4 - 7 µm, Whatman) von der Hemicellulose-Lösung (H-Lsg.) abgetrennt und auf diesem mehrfach mit kaltem VE-Wasser gewaschen. Auch dieses Waschwasser (WL-Lsg.) wurde verworfen. Das Lignin wurde in einem Wärmeschrank (FD 113, Binder) bei 30 °C getrocknet (B-Opt B#). Die H-Lsg. enthält neben den Hemicellulosen alle weiteren wasserlöslichen Bestandteile, wie Glucose aus dem Celluloseabbau, Phenolbruchstücke aus Lignin oder organische Säuren und Zuckerfolgeprodukte (B-Opt C#). Die Bestimmung der Masse an gelösten Stoffen erfolgte durch Überführung eines Teils der H-Lsg. (~ 200 g; H-Lsg.R) in einen Rundkolben und Trocknung am Rotationsverdampfer (B-Opt CR#). Zur Veranschaulichung zeigt das Blockfließbild das gesamte Vorgehen inklusive der Strom- und Probenbezeichnungen nochmals grafisch (Abbildung 44).

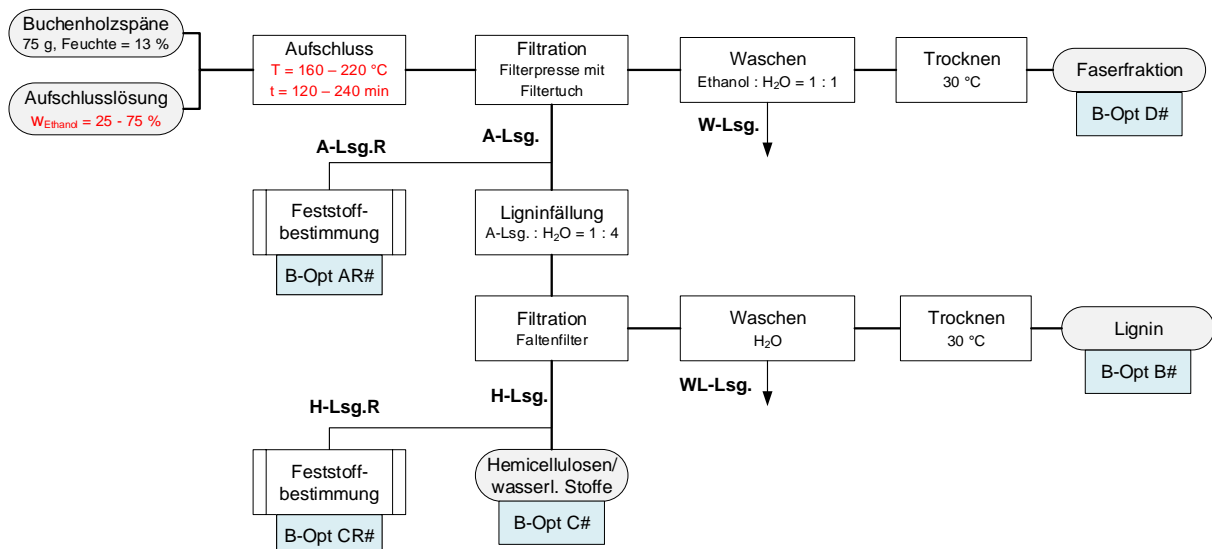


Abbildung 44: Vorgehen bei der Entwicklung und Optimierung des Aufschlusses von Buchenholz

Die Aufschluss- und Extraktionseffizienz kann als Gewichtsanteil  $Y_{\text{Extrakt}}$  (Anteil von löslichen Komponenten in der A-Lsg. bezogen auf die eingesetzte Masse Holz) über folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$Y_{\text{Extrakt}} = \frac{m_{B\text{-Opt AR\#}} \cdot \left( \frac{m_{A\text{-Lsg.}}}{m_{A\text{-Lsg. R}}} \right)}{m_{\text{Holz}} \cdot (1-u)} \quad (3)$$

alternativ über:

$$Y_{\text{Extrakt}} = \frac{m_{\text{Holz}} \cdot (1-u) - m_{B\text{-Opt D\#}}}{m_{\text{Holz}} \cdot (1-u)} \quad (4)$$

Die Ausbeute des Extraktionsrückstandes (Faserfraktion) wird als  $Y_{\text{Faserfraktion}}$  beschrieben:

$$Y_{\text{Faserfraktion}} = \frac{m_{B\text{-Opt D\#}}}{m_{\text{Holz}} \cdot (1-u)} \quad (5)$$

Die Berechnung der Ausbeuten an Cellulose erfolgt über die Glucosekonzentration, respektive der Masse an Cellulose in der Fraktion B-OptD# durch die NREL-Methode TP-510-4218, über die auch die Reinheit der Faserfraktion (Gewichtsanteil Cellulose in der Fraktion) bestimmt werden kann [451]:

$$Y_{\text{Cellulose}} = \frac{m_{\text{Cellulose}}}{(m_{\text{Holz}} \cdot (1-u)) \cdot w_{\text{Cellulose in Holz}}} \quad (6)$$

$$w_{\text{Cellulose in Faserfraktion}} = \frac{m_{\text{Cellulose}}}{m_{B\text{-Opt D\#}}} \quad (7)$$

Bezogen auf die Rohstoffcharakterisierung (siehe Kapitel 4.1.3) wird die Ausbeute an Lignin  $Y_{\text{Lignin}}$  über folgende Formel ermittelt:

$$Y_{\text{Lignin}} = \frac{m_{B\text{-Opt B\#}} \cdot F_{A\text{-Lsg.}}}{(m_{\text{Holz}} \cdot (1-u)) \cdot w_{\text{Lignin in Holz}}} \quad (8)$$

Der Korrekturfaktor  $F_{A\text{-Lsg.}}$  ist notwendig, da ein Teil der A-Lsg. für die Feststoffbestimmung (B-Opt AR#) entfernt wurde. Er errechnet sich durch:

$$F_{A\text{-Lsg.}} = \frac{m_{A\text{-Lsg.}}}{(m_{A\text{-Lsg.}} - m_{A\text{-Lsg. R}})} \quad (9)$$

Der Anteil aller wasserlöslicher Komponenten in der H-Lsg. bezogen auf die Masse Holz ergibt sich über die Feststoffbestimmung (B-OptCR#), da keine direkte Gesamtauswaage möglich ist:

$$Y_{\text{wasserlösliche Komponenten}} = \frac{m_{B\text{-Opt CR\#}} \cdot \left( \frac{m_{H\text{-Lsg.}}}{m_{H\text{-Lsg. R}}} \right) \cdot F_{A\text{-Lsg.}}}{m_{\text{Holz}} \cdot (1-u)} \quad (10)$$

Die Ermittlung der Ausbeute an Hemicellulose in B-OptC# erfolgt über Messung der Zuckerkonzentrationen, respektive der Masse in der Fraktion mittels NREL-Methode TP-510-4218 [451]. Dabei kann eine Unterscheidung zwischen vorliegenden Monomeren und Oligomeren getroffen werden (Messung vor und nach analytischer Hydrolyse). Für die Berechnung der Ausbeute an Hemicellulose in der Fraktion wird der Gesamtxylosegehalt herangezogen. Bei der Berechnung ist ein weiterer Korrekturfaktor  $F_{H-Lsg.}$  notwendig, da ein Teil der H-Lsg. für die Feststoffbestimmung (B-Opt CR#) abgenommen wurde:

$$Y_{Hemicellulose} = \frac{m_{Hemicellulose} \cdot F_{H-Lsg.}}{(m_{Holz} \cdot (1-u)) \cdot w_{Hemicellulose \text{ in Holz}}} \quad (11)$$

$$F_{H-Lsg.} = F_{A-Lsg.} \cdot \frac{m_{H-Lsg.}}{(m_{H-Lsg.} - m_{H-Lsg.R})} \quad (12)$$

Aus der Konzentration an Xylose in der H-Lsg. kann über die Ermittlung deren Masse der Anteil der Hemicellulose in der Fraktion der wasserlöslichen Komponenten errechnet werden, um eine Einschätzung über die Zusammensetzung der Fraktion zu erhalten:

$$w_{Hemicellulose \text{ in wasserlöslichen Komponenten}} = \frac{m_{Hemicellulose}}{m_{B-OptCR\#}} \quad (13)$$

Über die Massenbilanz wird der Verlust an Lignin und (Poly)sacchariden über Folgereaktionen oder über die Waschlösungen (W-Lsg. und WL-Lsg.) bestimmt:

$$m_{Gesamt} = m_{B-OptD\#} + m_{B-OptB\#} \cdot F_{A-Lsg.} + m_{B-OptC\#} \cdot F_{H-Lsg.} + m_{W-Lsg.} + m_{WL-Lsg.} \quad (14)$$

Wobei sich die Masse an wasserlöslichen Stoffen aus der Feststoffbestimmung ableitet, da keine direkte gravimetrische Bestimmung möglich ist:

$$m_{B-OptC\#} = m_{B-OptCR\#} \cdot \left( \frac{m_{H-Lsg.}}{m_{H-Lsg.R}} \right) \quad (15)$$

Es ist zu erwarten, dass die Feststoffbestimmungen (B-Opt AR# und B-Opt CR#) mit einem großen Fehler behaftet sind, da flüchtige Komponenten, die sich während des Aufschlusses bilden (beispielsweise Essigsäure, Methanol oder Furfural), beim Eindampfen mit abgezogen werden. Daher geben diese Werte nur Anhaltspunkte und müssen angemessen interpretiert werden.

Anhand eines statistischen Versuchsplans erfolgt die systematische Optimierung der Aufschlussbedingungen und die Erstellung von empirischen Prozessmodellen. Der Versuchsplan und die Parameterbereiche der Einflussgrößen Temperatur, Verweilzeit



und Ethanolkonzentration der Aufschlusslösung wurden anhand der in Kapitel 3.2.2 dargestellten Überlegungen und orientierender Versuche im 100 mL Reaktor (nur Ergebnisse zur Löslichkeit von Organosolv-Lignin gezeigt; Methode siehe letzter Absatz dieses Abschnitts) ausgewählt. Ein Box-Behnken-Design ist für die Aufgabenstellung geeignet, da extreme Parameterkombinationen vermieden werden und sich der Versuchsaufwand gegenüber einem vollfaktoriellen Versuchsplan deutlich reduzieren lässt. Box-Behnken-Pläne sind unvollständige faktorielle Designs bei denen die Parameter in allen Kombinationen auf zwei Stufen variiert und die übrigen Faktoren auf einer mittleren Einstellung belassen werden.[461] Ein Vergleich mit anderen Response Surface (Wirkungsfläche)-Plänen bestätigt deren Effizienz, da bei hoher Genauigkeit die Anzahl der notwendigen Experimente  $N$  niedriger ist.  $N$  wird wie folgt berechnet:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (16)$$

Wobei  $k$  die Anzahl der Faktoren und  $C_0$  die Anzahl von Versuchen im Mittelpunkt des Designs sind.[462] Zudem liegen die erwarteten Optima eher im mittleren Bereich der Faktoren beziehungsweise des Raumes mit  $T = 160 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 120 - 240 \text{ min}$  und  $w_{\text{Ethanol}} = 25 - 75 \%$ , welcher anhand einer Dreifachbestimmung eine gute Genauigkeit und Extrapolation zulässt. Die im Vergleich zur Literatur höhere Maximaltemperatur des Designs wurde gewählt, da dies eine hohe Ligninsolubilisierung erwarten lässt. Zur Auswertung wurde die Software Statgraphics centurion, Version XVII (StatPoint Inc.) eingesetzt. Bei der Bildung der Regressionsmodelle wurden Effekte und Wechselwirkungen bis 2. Ordnung berücksichtigt, die über einem Konfidenzintervall von 95 % liegen. Eine grafische Darstellung des Versuchsraumes und die Parameterzusammenstellung befinden sich im Anhang (Abbildung 125 und Tabelle 30).

Nach Ermittlung der optimalen Aufschlussparameter für eine hohe Ligninausbeute folgte eine Untersuchung zur Verwendung der Waschlösung der Faserfraktion (W-Lsg.) als Aufschlusslösung (A-Lsg.) für eine nachfolgende Kochung. Ziel war die weitere Erhöhung der Ligninausbeute beziehungsweise die Vermeidung von Verlusten von Komponenten über die Waschlösung. Die Durchführung der Versuche war analog des beschriebenen Vorgehens, die A-Lsg. bestand jedoch zum größten Teil aus der W-Lsg. des vorangegangenen Aufschlusses. Eventuell fehlende Masse oder eine Anpassung der Konzentration erfolgte durch Ethanol oder VE-Wasser. Diese Versuchsserie ist mit B-Opt16 - B-Opt18 bezeichnet.

Zur Ermittlung des Untersuchungsbereiches für die Zusammensetzung des Aufschlussmediums wurde 7 g Buchenlignin (aus Vorversuchen stammend) in 70 g Aufschlussmedium für 30 min bei 190 °C im 100 mL Reaktor in Ethanol/Wasser unterschiedlicher Verhältnisse behandelt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur ist der Rückstand über einen Faltenfilter (Porengröße: 4 - 7 µm, Whatman) abgetrennt und nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 30 °C in einem Wärmeschrank (FD 113, Binder) der Rückstand gewogen worden. Über folgende Formel wurde die Löslichkeit L von Lignin pro kg Aufschlussmedium bestimmt:

$$L [g kg^{-1}] = \frac{m_{Lignin} - m_{Rückstand}}{m_{Aufschlussmedium} * 1000} \quad (17)$$

Bei  $w_{Ethanol} = 80 \%$  wurde der Versuch mit 10 g Lignin wiederholt, da kein Rückstand vorlag (höhere Löslichkeit als  $100 g kg^{-1}$ ).

### Skalierung und weitere Optimierung

Zur Skalierung des Batch-Aufschlusses wurden nach gleichem Vorgehen Aufschlussversuche im 13 L-Reaktor durchgeführt (Versuchsserie Raf#). Zielstellung war die Validierung der Prozessmodelle und die Herstellung größerer Chargen an Organosolv-Lignin für Folgeuntersuchungen sowie die Bemusterung von Projektpartnern. Die Ansatzgröße wurde meist um den Faktor 24 skaliert. Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der Nettovolumen der Reaktoren und ist ebenfalls vom Gesamtvolumen des Reaktorinhalts abhängig (teilweise unterschiedliche Flottenverhältnisse). Gegenüber den Versuchen im kleineren Reaktor betrug die Rührerdrehzahl 400 Umdrehungen  $min^{-1}$ . Nach Ende der Verweilzeit wurde der Ansatz durch eine im Reaktor liegende Kühlschlange mit Kühlwasser (Vorlauftemperatur  $\sim 4 \text{ }^{\circ}C$ ) abgekühlt. Bei ausgewählten Versuchen wurden Proben über ein Tauchrohr mit aufgeschweißtem Sintermetallfilter für Analysen entnommen. Tentativ erfolgten auch einzelne Aufschlüsse bei abweichenden Betriebsbedingungen, z. B. bei Temperaturen von 230 °C und sogar 240 °C, nahe am kritischen Punkt von reinem Ethanol (240,85 °C / 6,137 MPa) [463]. Bei Versuch Raf35 wurde bereits aufgeschlossenes Fasermaterial (aus Raf28 und 29) für eine zweite Extraktion mit frischem Lösungsmittel unter Organosolv-Bedingungen eingesetzt, um zu prüfen, ob Restlignin in der Faserfraktion mittels Ethanol/Wasser entfernt werden kann.

Die Versuche im größeren Maßstab dienten weiterer Untersuchungen zur Verwendung der Waschlösung der Faserfraktion (W-Lsg.) als Aufschlusslösung (A-Lsg.) für eine

nachfolgende Kochung beziehungsweise ob aus dieser noch Lignin gewonnen werden kann. Die Durchführung der Versuche erfolgte analog, die A-Lsg. bestand jedoch zum größten Teil aus der W-Lsg. des vorangegangenen Aufschlusses. Eventuell fehlende Masse oder eine Anpassung der Konzentration erfolgte durch Ethanol oder VE-Wasser. Zusätzlich wurde eruiert, ob die Waschlösung des Lignins (WL-Lsg.) als Antisolvent für die Ligninfällung eingesetzt werden kann, um eine noch bessere Kreislauf-schließung und Integration der Stoffströme zu erreichen.

Die Versuchsparameter für die für diese Arbeit relevanten Aufschlüsse im 13 L-Reaktor sind im Anhang zu finden (Tabelle 38)

### **Prozessintensivierung durch Kombination von Zerkleinerung und Extraktion (kombinierter Prozess) sowie Extraktion im Gegenstrom**

Abschließend erfolgte die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf die „Doppelkocher-Anlage“, um eine weitere Prozessintensivierung durch Kombination aus Zerkleinerung und Extraktion sowie durch Extraktion im Gegenstrom zu erreichen und weiteres Mustermaterial zu produzieren. Das Vorgehen folgte der beschriebenen Methodik, jedoch wurde eine Rührerdrehzahl von 300 Umdrehungen  $\text{min}^{-1}$  gewählt sowie die Holzspäne in einem externen Behälter im Aufschlussmedium suspendiert und von diesem in den Aufschlussreaktor gepumpt. Bei den diskontinuierlich durchgeführten Experimenten wurde nach entsprechender Aufheizphase die Verweilzeit gehalten und dann der Reaktorinhalt in R2 über FC1 übertragen. In diesem kühlte das Material über einen Zeitraum von 60 min auf ca. 150 °C ab, bevor es über K3 und FC2 getaktet mit ca. 45 - 60 °C in ein geeignetes Behältnis abgelassen wurde.

Der kontinuierlich durchgeführte Versuch in Gegenstromfahrweise (Raf95) zur Reduktion der Aufschlussmittelmenge im Vergleich zur sequenziellen Extraktion mit jeweils frischem Aufschlussmedium (Raf35) erfolgte durch Anfahren der Anlage auf Betriebsbedingungen, wie oben beschrieben. Mit Erreichen der Aufschlussstemperatur wurde mit der kontinuierlichen Förderung von Holz suspension durch P1 und einer Menge Ethanol mit  $w_{\text{Ethanol}} = 50 \%$  über P3 begonnen, die äquivalent der Summe an aufgeschlossener Fasersuspension (über FC2) und über PC1 aus R1 entnommenen Menge A-Lsg. ist. Über das Tauchrohr in R2 wurde über P2 die flüssige Phase in R1 gefördert und der Druckunterschied überwunden. Die Regulierung des Betriebsdruckes von R1 auf 25 bar erfolgte durch PC1. Das Öffnungsintervall von FC2, welches

durch die Förderrate von P1 bestimmt wurde, regelte den Druck von R2 auf ca. 20 bar. Im Anhang sind die entsprechenden Versuchsbedingungen gelistet (Tabelle 39).

### **Optimierung der Ligninfällung**

Ein weiterer Bestandteil der Optimierung des Gesamtverfahrens betraf die Ligninfällung. Von der Standardmethodik (Fällung mit der vierfachen Menge VE-Wasser) abweichend, erfolgten mit A-Lsg. aus Versuch Raf96 ( $T = 220\text{ °C}$ ,  $\tau = 3\text{ h}$ , Flottenverhältnis 4 : 1,  $w_{\text{Ethanol}} = 50\%$ ; pH-Wert = 4,33) folgende Untersuchungen zum Fällungsverhalten:

- Einfluss der Menge an Wasser und der Reihenfolge der Mischung sowie der Geschwindigkeit der Durchmischung
- Einfluss der Temperatur auf die Fällung
- Einfluss des pH-Werts der Aufschlusslösung (Einstellung mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaOH}$ )
- Einfluss der Lagerzeit der Aufschlusslösung

Des Weiteren wurde die Fällung von Lignin durch Entfernen des Ethanols über Destillation geprüft, um eine kontinuierlich betreibbare und wirtschaftlichere Fällungsmethodik zu entwickeln.

#### **4.1.5 Versuche zum Aufschluss und zur Fraktionierung von Pappelholz**

##### **Entwicklung und Optimierung des Organosolv-Aufschlusses von Pappelholz**

Die Entwicklung und Optimierung des Aufschlusses von Pappelholz erfolgte über das gleiche Box-Behnken-Versuchsdesign, wie es auch für die Untersuchungen zum Aufschluss von Buchenholz eingesetzt wurde (Versuchsserie P-Opt#, Abbildung 125, Tabelle 30, Anhang). Jedoch wurde nur 50 g Pappelholz (44,1 g atro) in 300 g eines Ethanol/Wasser-Gemisches mit entsprechender Zusammensetzung ( $w_{\text{Ethanol}}$ ) suspendiert. Dieses Flottenverhältnis von 6 : 1 (Aufschlusslösung : Holz) erwies sich in Vorversuchen als notwendig (Versuchsserie P-OptX#), zu dessen Ermittlung die Flottenverhältnisse von 4 : 1 bis 6 : 1 variiert wurden. Die Prozessbedingungen dafür waren  $T = 190\text{ °C}$ ,  $\tau = 180\text{ min}$  mit  $w_{\text{Ethanol}} = 50\%$ . Die Einwaagen an Holz betrugen 70, 60 und 50 g.

Erweiternd wurde in der Versuchsserie P-Opt# untersucht, wieviel Lignin sich aus der Waschlösung gewinnen lässt und welche Charakteristik dieses Lignin besitzt. Dazu

wurde die W-Lsg. (siehe auch Abbildung 44) durch Verdünnungsfällung mit der vierfachen Menge kaltem Wasser versetzt und das Lignin mit der äquivalenten Methode wie beim Lignin aus A-Lsg. aufgearbeitet.

### **Skalierung und weitere Optimierung**

Mit den optimierten Prozessparametern erfolgte eine Übertragung in den 13 L-Reaktor zur Herstellung einer ausreichenden Masse an Pappellignin und zur Überprüfung der Prozessmodelle. Die Durchführung erfolgte analog der Beschreibung für Buchenholz im 13 L-Reaktor (Versuchsserie Raf#) mit Flottenverhältnissen von 1 : 6 und 1 : 5 (Holz : Aufschlussmittel) und  $w_{\text{Ethanol}} = 67\%$  bei  $\tau = 200$  min (Versuchsserie Pap#). Im Anhang sind die Bedingungen aufgeführt (Tabelle 46).

## **4.2 Ergebnisse und Diskussion**

Erstes übergeordnetes Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Ethanol/Wasser-Aufschluss- und Fraktionierungsverfahrens zur effizienten Gewinnung von Lignin bei gleichzeitig größtmöglicher Erhalt der Polysaccharid-Fractionen aus Buchen- und Pappelholz. Begonnen mit Basisuntersuchungen zur Ermittlung der Löslichkeit von Lignin in wässrig-ethanolischen Lösungen sind durch Nutzung eines Box-Behnken-Versuchsdesigns jeweils Prozessmodelle für die unterschiedlichen Zielgrößen für den Aufschluss beider Holzarten aufgestellt worden. Nach Skalierung auf einen ca. 24-fach größeren Maßstab zur Validierung der Modelle erfolgte eine weitere Verbesserung durch Rückführung und Integration von Prozessströmen. Am Beispiel von Buchenholz wurde zusätzlich die Möglichkeit der Prozessintensivierung durch Kombination von Zerkleinerung und Extraktion oder die weitere Einsparung von Aufschlussmedium durch Extraktion im Gegenstrom eruiert.

### **4.2.1 Aufschluss und Fraktionierung von Buchenholz**

#### **Löslichkeit von Buchenlignin in wässrigem Ethanol**

Die Löslichkeit von Buchenlignin in Ethanol/Wasser-Mischungen zur Ermittlung der optimalen Ethanolkonzentration im Aufschlussmedium und zur Bestimmung des

notwendigen Verhältnisses Aufschlussmittel zu Holz (Flottenverhältnis) unter repräsentativen Organosolv-Bedingungen zeigt Abbildung 45.

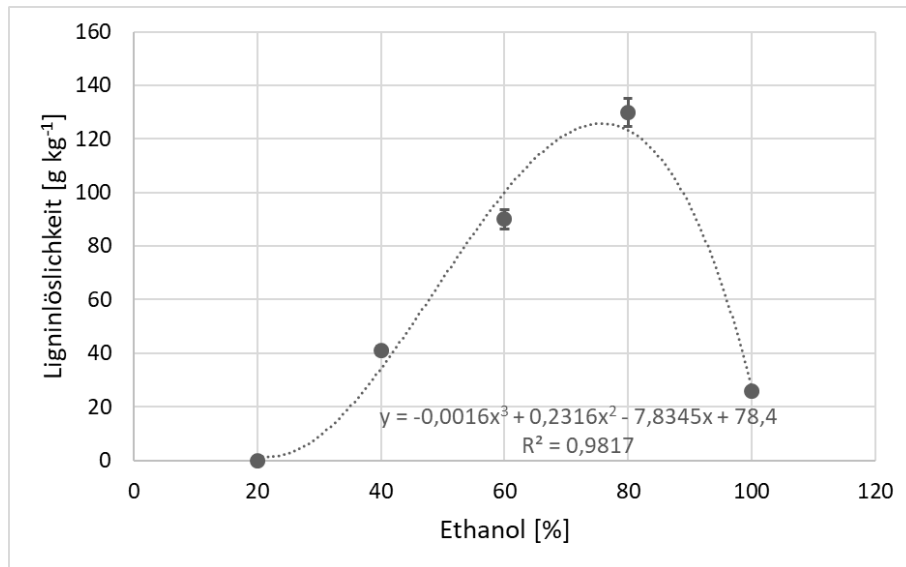


Abbildung 45: Löslichkeit von Buchenlignin in Ethanol/Wasser-Mischungen nach Organosolv-Behandlung

Zwischen  $w_{\text{Ethanol}} = 20\%$  bis  $w_{\text{Ethanol}} = 80\%$  nimmt die Löslichkeit in wässrigem Ethanol stetig zu und fällt dann stark ab. Der konstante Anstieg wird gleichermaßen von  $N_i$  und  $H_u$  für Alcell-Organosolv-Lignin beschrieben, jedoch ist der Abfall der Löslichkeit ab  $w_{\text{Ethanol}} \sim 70\%$  ( $\sim 65\%$ ) nicht so stark ausgeprägt, wie in dieser Arbeit. Die empfohlene Ethanolkonzentration für die Aufschluss- und Waschschrte ist mit 55 - 70 vol% (49 - 65 %) angegeben.[464] Damit liegt sie im Bereich der eigenen Versuchsergebnisse. Die Abweichung der zu lösenden Ligninmenge kann mit dem unterschiedlichen experimentellen Vorgehen erklärt werden.  $N_i$  und  $H_u$  beschreiben die Löslichkeit bei Raumtemperatur über den Löslichkeitsfaktor, der als das Verhältnis der ermittelten Ligninkonzentration zur angenommenen Ligninkonzentration definiert ist. Bei 71,3 vol% (66,2 %) Ethanol wird ein maximaler Löslichkeitsfaktor von 0,934 ausgewiesen.[464] Berechnet man den Löslichkeitsfaktor mit der Regressionsgleichung aus Abbildung 45, so liegt das Ergebnis mit 0,830 niedriger, bei einer optimalen Ethanolkonzentration von 74,6 %. Zu beachten ist, dass die Einstellung des Gleichgewichtes bei  $N_i$  und  $H_u$  über 3 Stunden mittels Ultraschallbeanspruchung erfolgt und die Konzentrationen der Ligninlösungen ungefähr um Faktoren zwischen 500 - 3.000 geringer sind (maximal 40 mg L<sup>-1</sup>) als in dieser Arbeit. Die Angaben von  $N_i$  und  $H_u$  bilden daher nicht den tatsächlichen Fall bei einem Organosolv-Aufschluss ab, sondern geben Anhaltspunkte anhand der Löslichkeitsparameter nach *Hildebrand* und *Scott* [465].

Es sei darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse der durchgeführten Löslichkeitsbestimmung nicht einfach auf andere Aufschlussbedingungen übertragen werden können. Das eingesetzte Buchen-Organosolv-Lignin ist im Gegensatz zu nativem Lignin bereits abgebaut und besitzt andere physikalische und chemische Eigenschaften (unter anderem niedrigeres Molekulargewicht, funktionelle Gruppen). Die Daten liefern eine Grundlage zur generell notwendigen Konzentration an Ethanol zur Extraktion von Laubholz-Ligninen bei leicht sauren Organosolv-Aufschlüssen.

*Cronlund et al.* beschreibt in einer Patentanmeldung, dass Lignin bei Ethanolkonzentrationen unter 30 vol%, speziell im Bereich von 21 - 12 vol% präzipitiert werden kann [466]. Im Umkehrschluss ist die Ligninlöslichkeit unter  $w_{\text{Ethanol}} = 25 \%$  sehr gering, was die eigenen Messungen bestätigen.

Je weniger Ethanol in der Aufschlusslösung enthalten ist, desto ökonomischer kann eine Ligninfällung aufgrund der notwendigen Lösungsmittelrückgewinnung und der zu handhabenden Volumina gestaltet werden, unabhängig davon, ob die Fällung durch Verdünnung oder durch Erniedrigung der Alkoholkonzentration über Destillation erfolgt. Aus den gleichen Gründen sollte auch keine übermäßig hohe Konzentration an Ethanol in der Aufschlusslösung angestrebt werden. Daher ist der Parameterraum für die Versuchsplanung zur Optimierung auf einen Bereich von  $w_{\text{Ethanol}} = 25 - 75 \%$  festgelegt worden.

Bei  $w_{\text{Ethanol}} = 50 \%$  beträgt die Ligninlöslichkeit im Mittel 65,7 g pro kg Lösungsmittel. Somit könnte theoretisch in 1 kg Aufschlussmittel das gesamte Lignin von 301 g Buchenholz (Ligningehalt von 21,8 %) gelöst werden. Das minimale Flottenverhältnis läge damit bei 3,3. Da in einer einstufigen Extraktion kein vollständiger Übergang von Lignin in das Aufschlussmedium erwartet wird und die Messung der Ligninlöslichkeit mit einem Referenzlignin erfolgte, welches bereits einmal einen Organosolv-Aufschluss durchlaufen hat, kann schlussgefolgert werden, dass Aufschlussmedium im Überschuss vorliegt. Ein zusätzlicher Überschuss ergibt sich zwangsweise daraus, dass zur Erreichung einer homogenen Durchmischung des gesamten Reaktorinhalts mit einem Flottenverhältnis von 4 gearbeitet werden muss. Ab dieser Menge an Aufschlussmedium ist auch bei niedriger Ethanolkonzentration das Flüssigkeitsvolumen groß genug, um alle Holzpartikel zu suspendieren. Sollte es bei niedrigen Ethanolkonzentrationen beim Abkühlen nach dem Aufschluss zur Ausfällung von

Lignin kommen, so kann das Präzipitat größtenteils im Waschschrift von der Faserfraktion entfernt und Lignin aus der Waschlösung gewonnen werden.

## Entwicklung und Optimierung des Organosolv-Aufschlusses von Buchenholz

### Aufschluss- und Extraktionseffizienz sowie Anteil der Faserfraktion und deren Zusammensetzung

Um Aussagen über den Einfluss der Aufschlussparameter auf die Menge an extrahierten Komponenten aus dem eingesetzten Buchenholz zu erhalten, gleichbedeutend mit der Aufschlusseffizienz, kann die Ausbeute an extrahierbarer Komponenten  $Y_{\text{Extrakt}}$  herangezogen werden. Diese kann entweder über die Bestimmung des Feststoffgehaltes in der Aufschlusslösung (A-Lsg.) oder über die Differenz der Massen an eingesetztem Rohstoff und der Faserfraktion B-OptD# ermittelt werden. Die Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 31 zu finden. Beide Methoden zeigen einen eindeutigen Trend auf, auch wenn sich die absoluten Werte zum Teil stark unterscheiden (siehe Abbildung 46, die dazugehörigen Gleichungen 27 und 28 befinden sich im Anhang).

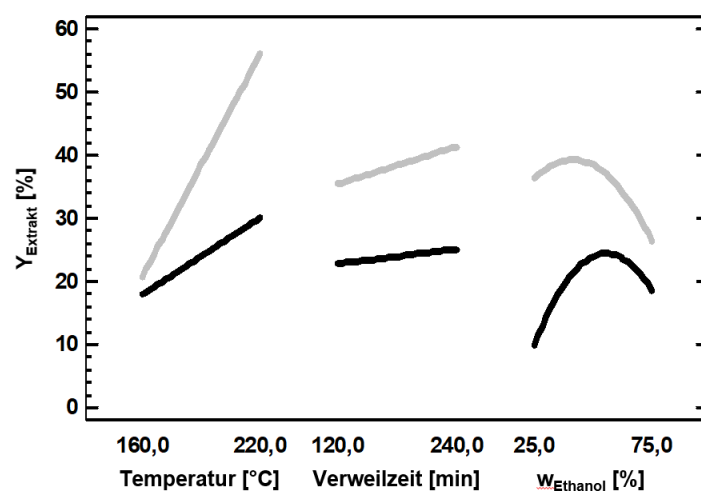


Abbildung 46: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{\text{Extrakt}}$  bestimmt über B-OptAR (schwarz) und B-OptD (grau)

Den stärksten Einfluss auf die Solubilisierung besitzt die Aufschlussstemperatur. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge an extrahierten Komponenten stark zu. Auch die Ethanolkonzentration in der Aufschlusslösung besitzt einen beträchtlichen Einfluss auf die Extraktionseffizienz. Die Auswertungen zeigen Maxima zwischen ca. 53 % und ca. 67 % Ethanolgehalt. Die Verweilzeit hat nur einen geringen Einfluss auf die



Aufschluss- und Extraktionseffizienz. Wahrscheinlich ist die Gesamtdauer des Aufschlusses mit den vergleichsweise kleinen Holzpartikeln in Summe bereits so groß, dass sich ein Gleichgewicht einstellen kann und keine Diffusionslimitierung vorliegt.

Die zum Teil großen Abweichungen der Ergebnisse (30 - 80 % absolut) zwischen der Bestimmung des Feststoffanteils in der A-Lsg. und der Massendifferenz über die Faserfraktion, beziehungsweise der nicht geschlossenen Massenbilanz ( $m_{B-OptAR\#} + m_{B-OptD\#} \neq m_{Holz} * (1 - u)$ ) lässt sich wie folgt erklären: i) Es besteht ein Masseverlust bei der sequenziellen Waschung (über W-Lsg.) bei dem leicht zugängliche, gut lösliche Komponenten entfernt werden. Dies macht sich gerade bei gut aufgeschlossenem Material stark bemerkbar, da eine große Menge an A-Lsg. und der darin enthaltenen Substanzen beim Pressen aufgrund der Saugfähigkeit des Faserstoffes nicht gewonnen, sondern in den Zwischenräumen verbleiben und dann ausgewaschen werden. ii) Bei niedrigen Ethanolkonzentrationen kann es beim Abkühlen zu Repräzipitation von zuvor gelöstem Lignin kommen. Dies kann teilweise beim Waschvorgang entfernt werden. iii) Bei harschen Aufschlussbedingungen bilden sich in steigendem Ausmaß flüchtige Abbauprodukte (beispielsweise Essigsäure und Furfural aus den Sacchariden, Methanol und Ameisensäure aus Lignin), die bei der Feststoffbestimmung über Vakuumverdampfung entfernt werden [467]. Bei niedrigen Ethanolkonzentrationen wird eine Hydrolyse der Polysaccharide begünstigt. iv) Ebenfalls kann es ab 180 °C vermehrt zum Auftreten von Kondensationsreaktionen der bei steigender Temperatur und längerer Verweilzeit in größerem Ausmaß gebildeten Zuckerabbauprodukte Furfural und 5-HMF sowie ligninbasierter Phenole, bis hin zu Teeren und Kohlen über hydrothermale Carbonisierung, kommen [468]. Bei höheren Ethanolkonzentrationen werden Abbaureaktionen und anschließende Kondensationen durch Veretherung und Acetylierung der Carbonylgruppen der Polysaccharide unterdrückt, wie *Hu et al.* und *Köchermann et al.* beobachteten [469, 470]. Im Umkehrschluss unterbleibt dieser Schutzmechanismus bei niedrigem  $w_{Ethanol}$ . Die gebildeten Kondensate scheiden sich auf der Faserfraktion als unlösliche Bestandteile ab. Da sich die beschriebenen Einflüsse gegenseitig mit steigender Aufschlussintensität verstärken, jedoch nicht komplett quantifizierbar sind, dient der beschriebene Trend als Orientierungshilfe. Eine genaue Auswertung und Optimierung muss über die in dieser Arbeit im Vordergrund stehende Ligninfraktion und die Analyse der (Poly)saccharide erfolgen.

Die Ausbeute und Zusammensetzung der beim Aufschluss als Feststoff zurückbleibenden Faserfraktion B-OptD ist in Abbildung 47 und in Tabelle 32 im Anhang zusammengestellt.

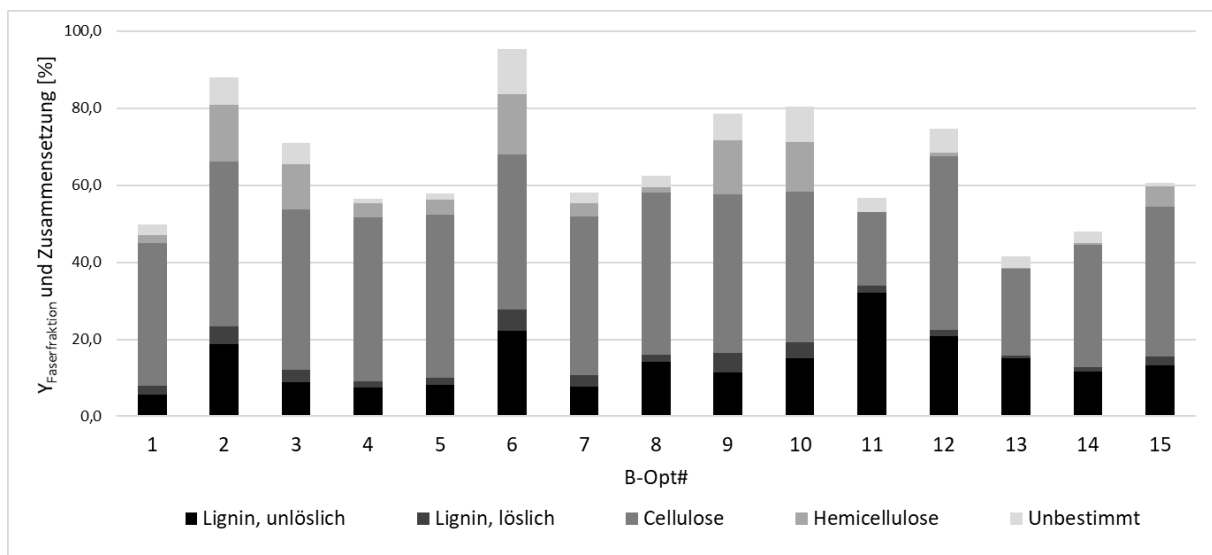


Abbildung 47: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion (B-OptD)

Aufgrund der Messwerttoleranzen (siehe Methodenbeschreibung) und nicht bestimmter Anteile (z. B. Kondensationsprodukte) kann die Fraktion nicht vollständig beschrieben werden. Besonders fällt die Differenz bei den Versuchen auf, die bei niedriger Temperatur aufgeschlossen wurden. Bei sehr geringen Aufschlussgraden findet sich der Großteil der im Rohstoff vorhandenen Komponenten in der Faserfraktion wieder. Während des analytischen Aufschlusses bilden sich Abbau- und Kondensationsprodukte aus den Zuckern und dem Lignin bei der Behandlung mit Schwefelsäure, was sich bei unbehandeltem oder nur gering aufgeschlossenem Material aufgrund der höheren Konzentrationen der Komponenten stärker bemerkbar macht (Analyseergebnisse siehe Rohstoffzusammensetzung in Kapitel 4.1.3. und Tabelle 33 im Anhang).

Wie zu erwarten, nimmt die Auswaage an Faserfraktion (und damit die Ausbeute  $Y_{\text{Faser}}$ ) mit harscher werdenden Aufschlussbedingungen durch die Solubilisierung von Lignin und Hemicellulosen sowie teilweisem Abbau der Cellulose bis auf unter 50 % stetig ab. Den größten Einfluss hat dabei die Aufschlussstemperatur, gefolgt von der Ethanolkonzentration und der Verweilzeit, wie aus den Ergebnissen der Analyse der Haupteffekte die in Abbildung 48 einzeln dargestellt sind und des daraus abgeleiteten 3D-Kontourplots des empirischen Regressionsmodells (Abbildung 49) gut zu entnehmen ist. Die dem Vorhersagemodell zugrundeliegende Formel für die Ausbeute an Faserfraktion  $Y_{\text{Faser}}$  ist im Anhang (Gleichung 29) abgedruckt.

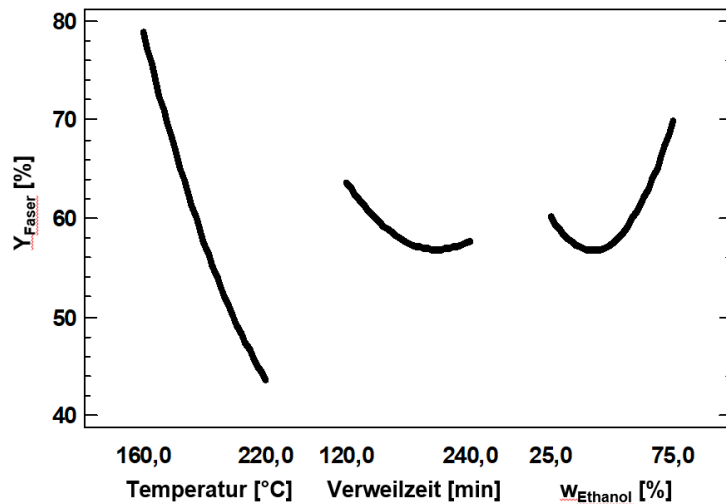


Abbildung 48: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{\text{Faser}}$

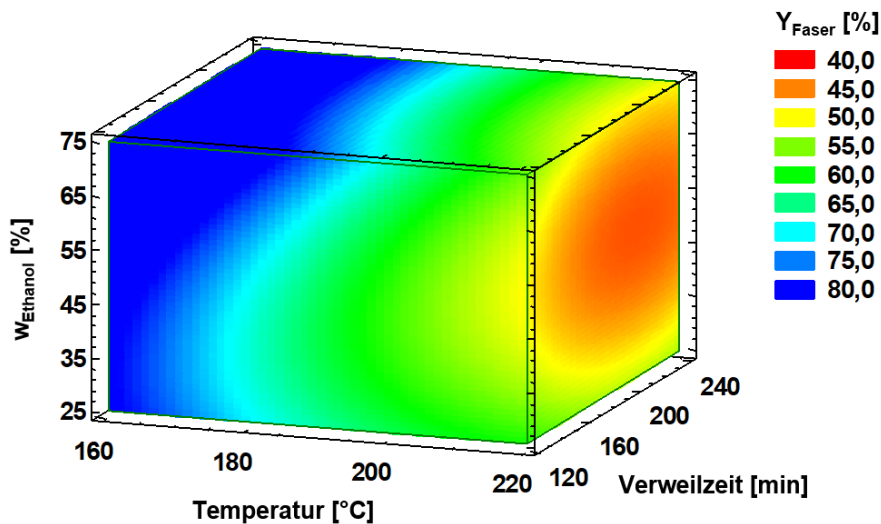


Abbildung 49: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Faser}}$  ( $R_{\text{kor}}^2 = 95,6 \%$ )

Hemicellulose wird beim Organosolv-Aufschluss sehr gut aus dem Stoffverbund herausgelöst. Gerade bei niedrigen Ethanolgehalten ist dies bereits bei moderaten Aufschlussstemperaturen der Fall. Wie Untersuchungen von *Lehnen et al.* bei Ameisen- und essigsäuren Aufschlüssen zeigten, findet bei Temperaturen ab 160 °C die Bildung von Furfural statt, die bei höheren Wassergehalten stärker ausgeprägt ist [471]. Da beim Aufschluss von Buchenholz aufgrund der Hydrolyse der Acetatgruppen an den Celluloseketten Essigsäure gebildet wird, ist mit diesen Folgereaktionen zu rechnen.

Bei hohen Temperaturen ist aus den Analysendaten (Tabelle 32, Anhang) ein deutlicher Abbau der Cellulose zu erkennen. Neben einem niedrigeren Gewichtsanteil in der Faserfraktion  $w_{\text{Cellulose}}$  ist auch eine geringere Celluloseausbeute  $Y_{\text{Cellulose}}$  zu verzeichnen. Vergleicht man diese mit ähnlichen Arbeiten, wie von *Goyal et al.* zum Alcell-Verfahren, so sind die Ergebnisse zu diesen kongruent [185]. Bei Temperaturen

unter 200 °C lassen sich über 90 % der im Holz vorhandenen Cellulose in der Faserfraktion gewinnen, hier ausgedrückt als  $Y_{\text{Cellulose}}$ . Oberhalb von 200 °C findet vermehrt eine Hydrolyse der Cellulose und Folgereaktionen der Glucoside statt, was durch Arbeiten von *Mohan et al.* zur Optimierung der Cellulosehydrolyse in nahkritischem Wasser bestätigt wird [472]. Die analytische Charakterisierung der Abbauprodukte (Tabelle 33, Anhang) verstärken die Aussagen ebenfalls. Interessanterweise sind die Konzentrationen der Carbonsäuren bei sehr hohen Aufschlusstemperaturen niedriger als bei milderer Bedingungen. Dies kann aus der teilweisen Entfernung über die Aufarbeitung der Proben resultieren, wahrscheinlicher tritt jedoch eine thermische Zersetzung auf.

Als Auswirkung der harschen Bedingungen steigt der Gehalt an säureunlöslichem Lignin in der Faserfraktion. Bei der Bewertung ist zu beachten, dass die Quantifizierung des Ligningehaltes für dessen säureunlöslichen Anteil rein gravimetrisch erfolgt. Dies bedeutet, dass alle in der schwefelsauren Matrix unlöslichen Bestandteile in diesem Summenparameter erfasst werden. Wie bereits beschrieben, kommt es bei hohen Temperaturen zu Folgereaktionen der aus Zucker und Lignin gebildeten Intermediate, welche durch eine niedrige Ethanolkonzentration und lange Verweilzeit begünstigt wird. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei der extremen Parameterkombination von B-Opt11 der Wert von 56,5 % für säureunlösliches Lignin darauf zurückzuführen ist. Neben den bereits erwähnten Zuckerfolgeprodukten kann sich unter sauren Bedingungen ein Benzylcarbokation durch Hydrolyse der Etherbindung im Lignin bilden (Reaktionsmechanismus siehe Abbildung 18), welches mit elektronenreichen Kohlenstoffen aromatischer Ringe anderer Ligninbruchstücke C-C-Verbrückungen eingeht. Diese Bindung kann gegenüber einer ebenfalls möglichen Kondensation über die Protonierung eines benzyl-gebundenen Sauerstoffatoms, welche in weniger stark saurem Milieu stattfinden kann, nicht mehr hydrolysiert werden.[135] Dass der pH-Wert den größten Einfluss auf die Ligninkondensation hat, bestätigten Untersuchungen von *Shimada et al.* mit verschiedenen Carbonsäuren an Milled Wood-Lignin. Bei Verwendung von Ameisensäure fand eine stärkere Kondensation als bei der Behandlung mit Essigsäure und dabei wiederum mehr als bei Propionsäure statt.[473] Vorangegangene Untersuchungen an Modellverbindungen mit Guajacyl- und Syringyl-Strukturen zeigten diese Tendenz ebenso, wie die höhere Reaktivität von Carbonium-Kationen von Guajacylen gegenüber Syringylen. Elektronenreiche Kohlenstoffe des Aromaten von Syringylen sind jedoch reaktiver als

die von Guajacylen.[474] Während des Aufschlusses fallen kondensierte Bruchstücke, die nicht mehr im Aufschlussmedium solvatisiert werden können, aus und werden ebenso mitbestimmt wie Lignin, welches aufgrund eines unvollständigen Aufschlusses / Extraktion in der Faserfraktion verbleibt. Ebenso ist es vorstellbar, dass im Aufschlussmittel gelöste Ligninbruchstücke mit „Restlignin“ auf der Faser kondensieren. Diese Reaktionen führen zu einem Verlust an Organosolv-Lignin, welches dann nicht mehr über Präzipitation aus der Aufschlusslösung gewonnen werden kann. Auf die Verteilung des Lignins beziehungsweise der Ligninbruchstücke wird im nächsten Abschnitt weiter eingegangen.

### Ausbeute und Charakterisierung der Ligninfraktion

Basierend auf den Versuchsdaten für die Ligninausbeute (Tabelle 34, Anhang) ergab die Pareto-Analyse, dass alle drei Aufschlussparameter über einem Konfidenzintervall von 95 % liegen und damit signifikant sind. Für die weitere Analyse und Modellbildung sind alle nicht-signifikanten Faktoren der Wechselwirkungen 2. Ordnung unberücksichtigt. Den Einfluss der Aufschlussbedingungen auf die Ligninausbeute beschreibt Abbildung 50, in der die Haupteffekte dargestellt sind, sowie der 3D-Kontourplot der geschätzten Wirkungsfläche in Abbildung 51. Die entsprechende Berechnungsgrundlage zur Vorhersage von  $Y_{\text{Lignin}}$  ist im Anhang (Gleichung 30) zu finden.

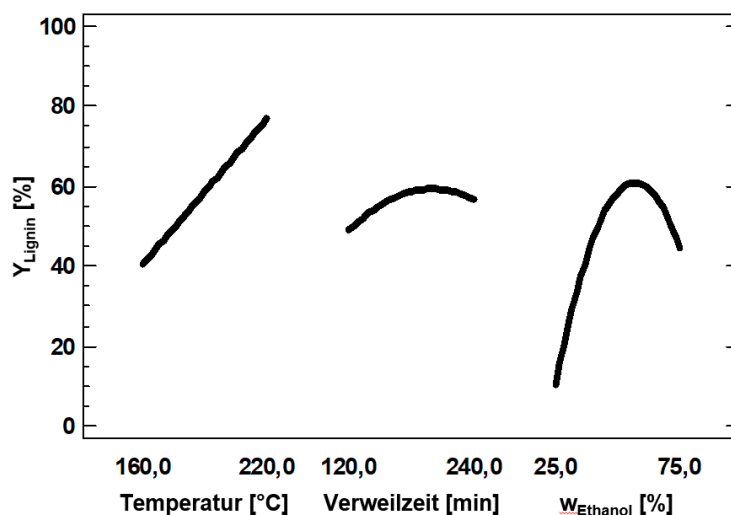


Abbildung 50: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{\text{Lignin}}$

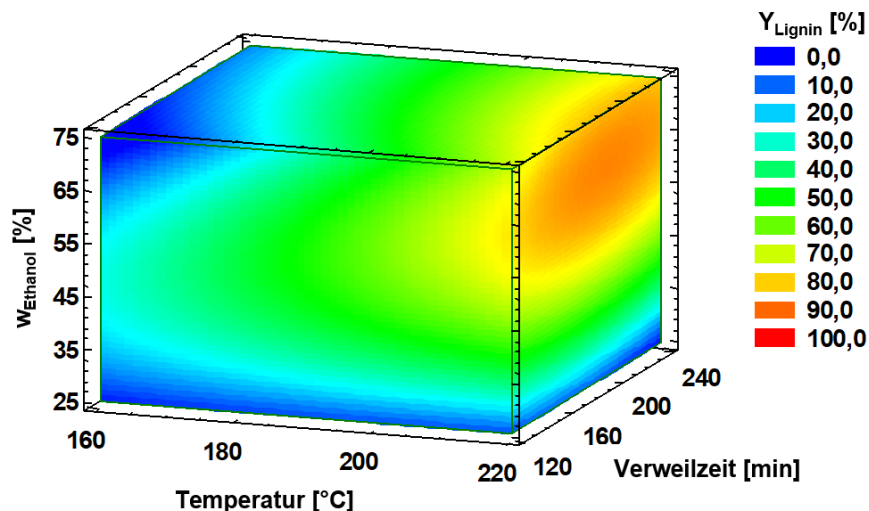


Abbildung 51: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Lignin}}$  ( $R_{\text{kor}}^2 = 96,1 \%$ )

Eine Maximierung der Ligninausbeute als Zielfunktion ergab als optimale Parameterkombination:  $T = 220 \text{ °C}$ ,  $\tau = 200 \text{ min}$  und  $w_{\text{Ethanol}} = 64,3 \%$ . Unter diesen Bedingungen sind theoretisch bis zu 87,7 % Ligninausbeute möglich. Zur Validierung des Modells und zur weiteren Optimierung des Verfahrens wurde daher ein zusätzlicher Aufschluss durchgeführt (B-Opt16;  $T = 220 \text{ °C}$ ,  $\tau = 200 \text{ min}$  und  $w_{\text{Ethanol}} = 65 \%$ ), der die hohe Ligninausbeute mit  $Y_{\text{Lignin}} = 87,9 \%$  bestätigte. Vergleichbare Arbeiten zum Aufschluss von Laubhölzern mit einem mehrstufigen Ethanol/Wasser-Aufschluss (APR, Alcohol Pulping and Recovery) und auch beim Alcell-Verfahren zeigten ebenfalls Ligninausbeuten um 85 %, jedoch unter Einsatz von größeren Mengen Ethanol. Dafür lagen die Aufschlusstemperaturen nur bei ca. 200 °C.[164, 184] Auf die Versuchsserie B-Opt16 - B-Opt18 wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels ausführlicher eingegangen, da diese zusätzlich der Untersuchung zur Einsparung von Aufschlussmittel und zur Abbildung einer sequenziellen Verfahrensweise dienen.

Die Bilanzierung der Ligninverteilung über die beiden Fraktionen B-OptD (Restlignin in Faserfraktion) und B-OptB (Organosolv-Lignin) im Vergleich zum Ligningehalt im eingesetzten Buchenholz zeigt Tabelle 35 im Anhang. Die Verteilung des Lignins ausgehend von einem Ligningehalt von 22,8 % im Buchenholz (Rohstoffanalytik siehe Tabelle 13) lässt sich bei der überwiegenden Anzahl von Versuchen sehr gut beschreiben. Nur bei Aufschlüssen  $T \geq 190 \text{ °C}$  mit niedrigem Ethanolgehalt oder bei hoher Aufschlusstemperatur und gleichzeitig langer Verweilzeit sind deutliche Differenzen festzustellen. Bei  $T = 220 \text{ °C}$  wird zu viel Lignin in der Faserfraktion bestimmt. Dies ist auf die bereits beschriebenen Kondensationsreaktionen der Zuckerfolgeprodukte und Ligninbruchstücke zurückzuführen, die die gravimetrische

Bestimmung des säureunlöslichen Ligningehaltes verfälschen. Bei niedrigem  $w_{\text{Ethanol}}$  ist die Wiederfindung von Lignin in Summe zu gering. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit bei niedrigem Ethanolgehalt verbleibt das Lignin in der Faserfraktion oder fällt beim Abkühlen wieder aus. In beiden Fällen kann es im Anschluss mit W-Lsg. aus der Faserfraktion entfernt werden. Bei  $T \geq 190 \text{ °C}$  wird das Holz ausreichend aufgeschlossen und das Lignin ist gut zugänglich.

Zur Beschreibung des Einflusses der Aufschlussparameter auf die gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$  der gefällten Lignine liegen nur die Parameter Temperatur und Ethanolkonzentration in einem Vertrauensbereich von 95 %. Daher sind in Abbildung 52 nur diese Einflüsse ausgewiesen und im entsprechenden Regressionsmodell verwendet (Messwerte siehe Tabelle 34 im Anhang).

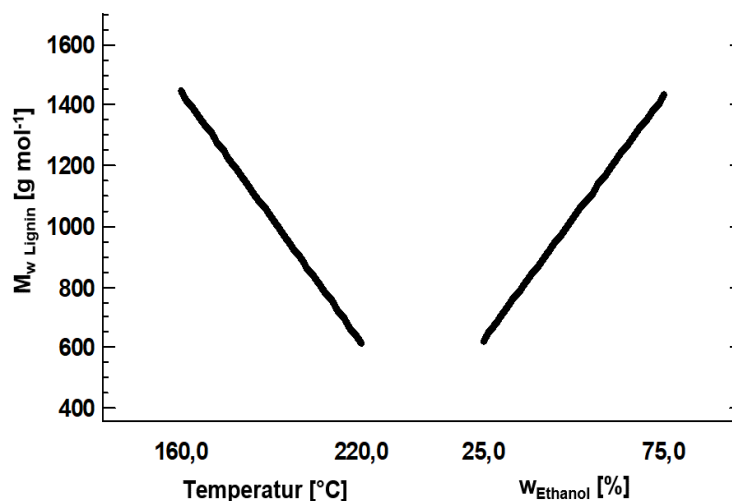


Abbildung 52: Einfluss der signifikanten Parameter Temperatur und  $w_{\text{Ethanol}}$  auf  $M_w$  Lignin

Der durch die Reduzierung der Einflussgrößen auf die beiden signifikanten Parameter ergebene lineare Zusammenhang ist durch Gleichung 31 im Anhang beschrieben. Mit einem  $R_{\text{korr}}^2$  von 81,4 % gibt diese eine grobe Orientierung des zu erwartenden Molekulargewichtes  $M_w$ . Auffallend ist die sehr enge Polydispersität  $D$  (Quotient aus der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  und der zahlenmittleren Molmasse  $M_n$ ) der Lignine. Mit Werten von  $D \leq 2,6$  zeigt sich gegenüber anderen Lignintypen, dass das Molekulargewicht beim Aufschluss durch Hydrolyseprozesse erniedrigt wird und dadurch eine Homogenisierung stattfindet. Je härter die Aufschlussbedingungen desto stärker wird das Molekulargewicht reduziert und  $M_w$  und  $M_n$  gleichen sich an. Additiv werden über die Fällung und anschließende Filtration kleinere, noch wasserlösliche Bruchstücke, abgetrennt, was zu einer weiteren Verschmälerung der Molekulargewichtsverteilung der Ligninfraktion führt. Die signifikante Molekular-

gewichtsreduktion ab 190 °C lässt auf eine Spaltung von größeren Ligninbruchstücken schließen. Dies ist für die weitere Verarbeitung interessant, da durch den Verlust von wenigen intramolekularen Etherbrücken eine durch die Hydroxygruppen besser lösliche, höher funktionalisierte Fraktion gebildet wird.

Essenziell bei der Bewertung und dem Vergleich der Ergebnisse mit anderen Arbeitsgruppen ist die Tatsache, dass die Absolutwerte der molekularen Masse stark von der verwendeten Methodik abhängen. Aufgrund der von *Baumberger et al.* adaptierten Analysenmethode kann zum Abgleich der Ergebnisse in dieser Studie die Auswertung der Messung eines Alcell-Laubholz-Lignins mit  $M_w = 1.582 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_n = 642 \text{ g mol}^{-1}$  und  $D = 2,5$  herangezogen werden, die eine gute Passfähigkeit der Messergebnisse bescheinigt [454]. Bei abweichenden Analysenmethoden können in den meisten Fällen nur Tendenzen gegenübergestellt werden. Untersuchungen von *Bauer et al.* zu Organosolv-Aufschlüssen an Miscanthus bei Temperaturen  $< 90 \text{ °C}$  ergaben bei einer steigenden Ethanolkonzentration (65 - 95 %) eine leichte Reduktion der Molmasse [475]. Dies ist ein entgegengesetzter Trend zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Die von *Bauer et al.* verwendeten Ethanolkonzentrationen liegen überwiegend außerhalb des Parameterraumes dieser Arbeit. Darüber hinaus scheint der Einfluss der Ethanolkonzentration erst bei höheren Temperaturen größere Auswirkungen auf die Molmasse zu haben. Arbeiten von *El Hage et al.* bestätigen diese Vermutung, die ebenfalls die Einflüsse der Aufschlussbedingungen an Miscanthus untersuchten und mit steigender Prozessintensität eine Molekulargewichtsreduktion berichten [187]. Denselben Trend weisen *Hochegger et al.* beim  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -katalysierten Ethanol/Wasser-Aufschluss von Lärche bei Temperaturen zwischen ca. 170 und 190 °C nach. Eine Ligninprobe eines unkatalysierten Aufschlusses bei der höchsten Aufschlussstemperatur wies eine noch geringere molekulare Masse auf, jedoch war die Ausbeute auch wesentlich niedriger als bei den katalysierten Aufschlüssen. Dies lässt eine selektive Extraktion einer niedermolekularen Ligninfraktion vermuten.[476] *Schwiderski et al.* zeigten bei Lewissäure-katalysierten Organosolv-Aufschlüssen an Buchenholz, dass die erhaltenen Lignine eine niedrigere Molmasse aufwiesen ( $M_w = 1.754 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_n = 955 \text{ g mol}^{-1}$ ) als bei einem Brønstedtsäure-katalysierten Versuch ( $M_w = 2.368 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_n = 993 \text{ g mol}^{-1}$ ) [477]. Bei Ameisen-/Essigsäure-Aufschlüssen von Buchenholz nimmt die Lignin-Molmasse mit längerer Verweilzeit ab ( $\tau = 90 - 270 \text{ min}$ ), mit steigender Temperatur jedoch zu ( $T = 87 - 107 \text{ °C}$ ).[478] Die Resultate der verschiedenen Arbeitsgruppen



belegen, dass die Auswirkungen der Prozessparameter auf die Molmasse der Lignine stark vom Biomassetyp und von der Art des Aufschlusses abhängig sind. Die vorliegende umfassende Betrachtung für unkatalysierte Ethanol/Wasser-Aufschlüsse von Buchenholz ist daher für die Beschreibung des Gesamtsystems unerlässlich, da keine Literaturangaben in diesem Umfang vorliegen.

Die Analysen zur elementaren Zusammensetzung der gefällten Organosolv-Lignine (Messwerte siehe Tabelle 34 im Anhang) ergeben, dass mit zunehmender Aufschlussintensität der Sauerstoffgehalt der Lignine ab- und der Kohlenstoffgehalt zunimmt. Die ermittelten Trends besitzen, auch nur bei Beachtung der Effekte 1. Ordnung, geringe Korrelationen mit den Messwerten. Zur Überprüfung der Analyseergebnisse kann die von *Nimz* veröffentlichte mittlere Zusammensetzung der C<sub>9</sub>-Einheit des Konstitutionsschemas für Buchenholz  $C_9H_{7,16}O_{2,44}(OCH_3)_{1,36}$  als Referenz zugrunde gelegt werden [479]. Aus dieser ergibt sich eine elementare Zusammensetzung von C = 63,3 %, O = 31,0 %, H = 5,7 %. Von anderen Arbeitsgruppen unter vergleichbaren Bedingungen isolierte Organosolv-Buchenholz-Lignine weisen ebenfalls ähnliche Zusammensetzungen von C = 62,52 %, O = 30,6 %, H = 6,82 % (T = 180 °C, τ = 240 min) und C = 61,7 %, O = 31,5 %, H = 6,3 % (T = 175 °C, τ = 60 min) auf [480, 481]. Die ermittelten Messwerte passen gut zu typischen Ligninfragmenten. Die niedrige Übereinstimmung der beobachteten Einflüsse der Aufschlussbedingungen erklärt sich durch die Abweichungen bei Versuchen mit niedrigen Ethanolkonzentrationen. Da die vorgeschlagenen Polymerisationsprodukte der Zucker-Folgeprodukte einen höheren Sauerstoffgehalt aufweisen als Ligninkondensate, verfälschen diese Werte eine Regressionsmodellbildung so stark, dass auf eine weitere Auswertung verzichtet wird. Mit einem weiter eingegrenzten Parameterraum wäre diese durchaus möglich. Als Fazit kann jedoch festgehalten werden, dass selbst bei hohen Aufschlusstemperaturen von 220 °C zwar ein Verlust an sauerstofftragenden funktionellen Gruppen vorliegt und Kondensationen eintreten, übermäßig starke C-O-Bindungsbrüche speziell von β-Aryl-Ether oder Reaktionen mit Ethanol (Ethanololyse) ausbleiben. Diese Erkenntnis ist für eine Nutzung des Lignins für die Spaltung zu Aromaten (Kapitel 5) essenziell.

Um einen tieferen Einblick in die vorliegenden Ligninstrukturen zu erhalten, wurden IR-spektroskopische Messungen an ausgesuchten Proben, die bei hohen Aufschlüssen

temperaturen hergestellt wurden, durchgeführt. Abbildung 53 zeigt das IR-Spektrum von B-OptB13, dem Lignin aus dem Aufschluss mit den schärfsten Bedingungen.

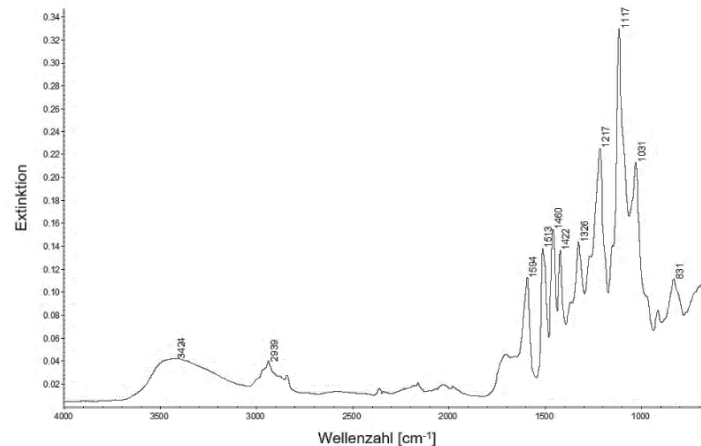


Abbildung 53: IR-Spektrum von Lignin B-OptB13

Das Spektrum weist eine breite Streckschwingung von OH-Gruppen bei  $3424\text{ cm}^{-1}$  auf. Peaks zwischen  $2940$  und  $2840\text{ cm}^{-1}$  sind CH-Schwingungen von Methyl- und Methoxygruppen. Die drei Absorptionsbanden bei  $1595$ ,  $1513$  und  $1422\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für aromatische Systeme. Die phenolischen OH-Gruppen vom Syringyl-Typ sind durch eine Bande bei  $1326\text{ cm}^{-1}$ , für Guajacyl-Derivate über eine kleine Schulter bei  $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$  und allgemein durch eine Absorption bei  $1217\text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren. Eine Schulter bei  $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  ist CH-Deformationsschwingungen in Guajacylen, der ausgeprägte Peak bei  $1117\text{ cm}^{-1}$  Syringyl-Einheiten zuzuordnen. Aliphatische primäre Hydroxygruppen weisen eine Deformationsschwingung bei  $1031\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Bande bei  $831\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus Aryl-CH-Schwingungen im Aromaten. Die IR-spektroskopische Messung und deren Vergleich mit Literaturdaten bestätigt eine Laubholz-Organosolv-typische Verteilung der funktionellen Einheiten [456, 482].

Alle Untersuchungsergebnisse und auch die hellbeige Farbe der Ligninproben (siehe Abschnitt: Optimierung der Ligninfällung) lassen schlussfolgern, dass selbst Aufschlusstemperaturen von  $220\text{ °C}$  für die Herstellung von qualitativ hochwertigem Organosolv-Lignin angewandt werden können, ohne dass dessen Struktur extrem abgebaut wird.

### **Ausbeute und Charakterisierung der Hemicellulosefraktion**

Als dritte Fraktion wird aus dem Organosolv-Aufschluss nach Fällung und Abtrennung des Lignins die sogenannte Hemicellulosefraktion B-OptC# erhalten. Neben den (Oligo)sacchariden der teilhydrolysierten Hemicellulose und anteilig der Cellulose

befinden sich alle weiteren wasserlöslichen Komponenten in dieser Mischfraktion. Dies sind neben den organischen Säuren und weiteren Zuckerabbauprodukten, die während des Aufschlusses gebildet werden, kleine phenolische Verbindungen, die aus Lignin stammen. Bestimmt man die Gesamtausbeute an wasserlöslichen Komponenten, welche über den Feststoffanteil B-OptCR# im Verhältnis zum eingesetzten Holz ermittelt und nach Gleichung 10 berechnet wurde, ist mit steigender Verweilzeit und bei niedrigen Ethanolkonzentrationen eine Zunahme festzustellen. Betrachtet man zusätzlich die Ausbeute an Hemicellulose-stämmigen Zuckern ( $Y_{\text{Hemicellulose}}$ ), so zeigt sich ein leicht anderer Trend, der aus der Überlagerung von verschiedenen Reaktionen resultiert. Zur Veranschaulichung der Messwerte, die in Tabelle 36 im Anhang aufgeführt sind, zeigen Abbildungen 54 und 55 den Einfluss der Aufschlussbedingungen als Haupteffekte-Diagramm und als 3D-Konturplot. Die dem Modell zugehörige Regressionsgleichung ist in Gleichung 32 im Anhang zu finden.

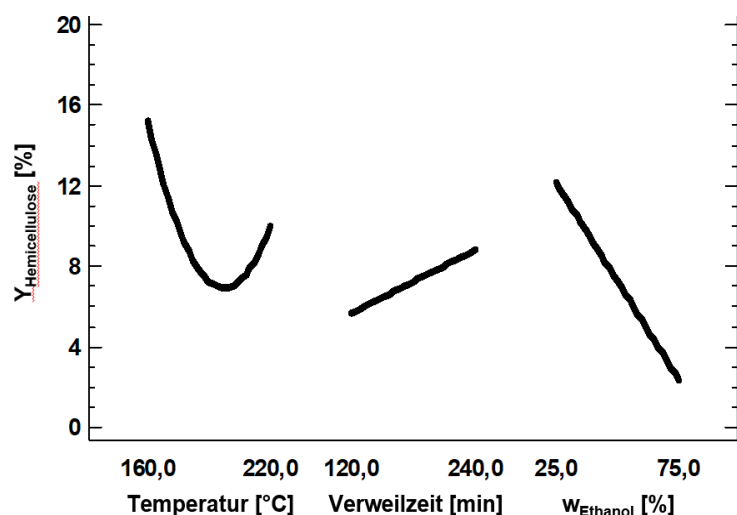


Abbildung 54: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{\text{Hemicellulose}}$

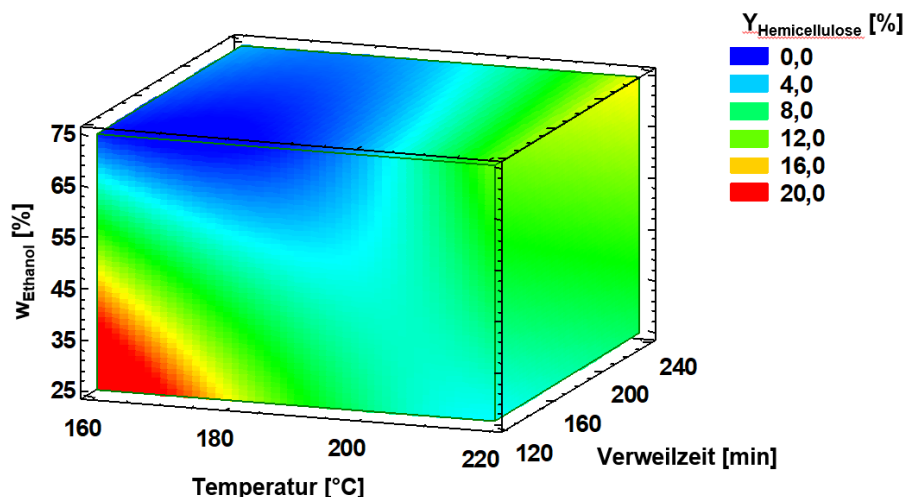


Abbildung 55: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Hemicellulose}}$  ( $R^2_{\text{korrr}} = 81,4 \%$ )

Während des Aufschlusses wird die Hemicellulose hydrolytisch gespalten und geht in Lösung. Dass der Abbau nicht vollständig zu den Monosacchariden erfolgt, bei Buchenholz überwiegend zu Xylose, ist aus den Differenzmessungen der Proben vor und nach der analytischen NREL-Hydrolyse in Tabelle 37 (Anhang) ersichtlich. Bei den Proben, die schon einen sehr hohen Monosaccharidgehalt aufwiesen, ist nach der sauren Behandlung zum Teil ein niedrigerer Zuckergehalt gemessen worden. Dies resultiert aus der Zersetzung der Monosaccharide während der Bestimmung. Bei milden Aufschlussbedingungen liegen die Zucker überwiegend, bei manchen Proben sogar vollständig, als Oligomere vor. Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben und gut in den Abbildungen 54 und 55 zu erkennen, wird die Spaltung durch eine steigende Aufschlusstemperatur, längere Verweilzeit und sich dabei bildende Carbonsäuren, die wiederum Hydroxonium-Ionen freisetzen, verstärkt. Eine niedrige Ethanolkonzentration und damit höhere Protonenkonzentration beschleunigt die Hydrolyse zusätzlich. Ebenso unterbleibt der bereits beschriebene protektive Effekt auf Folgereaktionen. Parallel finden mit der Bildung von Xylose Folgereaktionen zu Furfural und dessen weiterer Abbau sowie von in der Fraktion ebenfalls befindlicher Glucose zu 5-HMF und weiteren Reaktionsprodukten statt. Diese zum Teil konkurrierenden Effekte und Reaktionsabfolgen erklären den aus dem Modell hervorgehenden leichten Anstieg der Hemicelluloseausbeute bei hohen Aufschlusstemperaturen, wenn gleichzeitig hohe Ethanolkonzentrationen vorliegen. Zahlreiche Arbeitsgruppen haben kinetische Modelle für die beiden Reaktionspfade der Oligosaccharidhydrolyse und deren Weiterreaktionen zu Folgeprodukten in wässrigen Systemen aufgestellt [483–486]. Zur gezielten Gewinnung von Xylooligosacchariden oder Xylose berichtet *Garrote* und *Parajó* Ausbeuten an Xylan bis 80 % aus Holz. Der Oligosaccharidanteil lag dabei bei 62 % [487]. Eine Hydrolyse der Cellulose findet signifikant erst ab 230 °C statt [488]. *Romani et al.* quantifizieren einen Celluloseabbau bei 240 °C von 5,3 %, bei 250 °C von bereits 19,6 % [488, 489]. Die Analyseergebnisse der B-OptC#-Fraktion bestätigen eine sehr niedrige Glucosebildung. Bezogen auf einen Cellulosegehalt von 44,6 % im Buchenholz (Rohstoffcharakterisierung siehe Tabelle 13) und aus den HPLC-Messergebnissen (siehe Tabelle 37 im Anhang) berechnet, beträgt der maximale Anteil an abgebauter Cellulose ca. 1 %. Das Folgeprodukt 5-HMF ist nur in geringen Konzentrationen in den Proben nachweisbar. Demgegenüber sind Ameisensäure, Essigsäure und Furfural in allen Proben deutlich zu detektieren. Dabei ist Essigsäure aufgrund der Abspaltung der

Acetylgruppen der Buchenholzcellulose der dominanteste Vertreter mit bis zu 2,7 % bezogen auf die eingesetzte Masse Holz (B-Opt8). Die Gehalte der Komponenten sinken wieder bei Aufschlusstemperaturen von 220 °C. Dies ist auf die weitere Zersetzung oder Kondensation zurückzuführen. Die Konzentration an säurelöslichem Lignin folgt ebenfalls diesem Trend und ist in den Proben, die bei 190 °C aufgeschlossen wurden, mit ca. 0,6 % bezogen auf den Ligningehalt im Buchenholz bei den Proben B-Opt8 und B-Opt15 am höchsten.

Für eine Optimierung der Zuckerausbeute in der Hemicellulosefraktion besteht daher die Notwendigkeit, einen Kompromiss zwischen der Xylooligosaccharid-Solubilisierung, dessen Hydrolyse und der Unterbindung von Folgereaktionen zu finden. Verschiedene Arbeitsgruppen und auch die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass niedrigere Aufschlusstemperaturen und kürzere beziehungsweise kontrollierte Verweilzeiten, z. B. durch kontinuierliche Reaktionsführung, für eine Verbesserung der Ausbeute von Pentosen förderlich sind, da weniger Nebenprodukte gebildet werden [490–493]. Da diese Bedingungen jedoch konträr zur Maximierung der Ligninausbeute sind, muss der Verlust an Zuckern durch die höhere Produktausbeute an Lignin und einer hochwertigeren Faserfraktion kompensiert werden. Neben der möglichen Aufarbeitung der Pentosen und der Nebenprodukte, welche aufgrund der Vielzahl an Komponenten in der Hemicellulosefraktion ökonomisch schwierig darstellbar ist, wäre die Versorgung der Aufschlussanlage mit Prozessenergie durch Nutzung von Biogas aus der Vergärung der Fraktion eine weitere Möglichkeit [494].

### **Untersuchungen zur Verwendung der Waschlösung der Faserfraktion (W-Lsg.) als A-Lsg. für einen nachfolgenden Aufschluss**

Die integrierte Nutzung der Waschlösung der Faserfraktion (W-Lsg.) bietet sich hervorragend für die Nutzung als Aufschlussmedium für einen nachfolgenden Aufschluss an. Damit wird die Einsparung einer kompletten Flotte an Ethanol/Wasser-Mischung möglich. Dazu ist lediglich die Ethanolkonzentration im Waschschrift der optimalen Zusammensetzung als Aufschlussmedium anzupassen. Um die Einflüsse eines semi-kontinuierlichen Betriebes zu erörtern, wurden drei Aufschlussversuche (B-Opt16 - B-Opt18) unter der für die Ligninausbeute optimierten Parameterkombination durchgeführt ( $T = 220 \text{ °C}$ ,  $\tau = 200 \text{ min}$  und  $w_{\text{Ethanol}} = 65 \text{ %}$ ) bei denen die W-Lsg. aus B-Opt16 als A-Lsg. für B-Opt17 und dessen W-Lsg. als A-Lsg. für B-Opt18

verwendet wurde. Tabelle 14 fasst die Ergebnisse dieser Versuche für die Ligninausbeute und dessen Kennwerte zusammen.

Tabelle 14: Ausbeute von Lignin aus den Versuchen B-Opt16 - 18 und dessen Kennwerte

Versuch B-Opt	Y <sub>Lignin</sub> [%]	M <sub>n</sub> g mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> g mol <sup>-1</sup>	M <sub>z</sub> g mol <sup>-1</sup>	D (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
16	87,9	417	689	1.177	1,7	66,2	6,0	0	0	27,5	99,7
17	108,2	427	712	1.282	1,7	66,6	6,0	0	0	27,2	99,9
18	104,3	427	731	1.386	1,7	66,3	6,0	0	0	27,1	99,3

In Tabelle 15 ist die Ausbeute an Faserfraktion, deren Zusammensetzung und die Ausbeute an Cellulose gelistet. Eine ausführliche Charakterisierung der Hemicellulosefraktion wurde nicht mehr durchgeführt, da sich im weiteren Verlauf der Arbeit auf die Optimierung der Ligninausbeute bei möglichst hoher Cellulosequalität fokussiert wird.

Tabelle 15: Ausbeute an Faserfraktion, deren Zusammensetzung und Ausbeute an Cellulose der Versuche B-Opt16 - 18

Versuch B-Opt	Y <sub>Faser</sub>	W <sub>Lignin, unlöslich</sub> [%]	W <sub>Lignin, löslich</sub> [%]	W <sub>Lignin</sub> [%]	W <sub>Cellulose</sub> [%]	W <sub>Hemicellulose</sub> [%]	∑Komponenten [%]	Y <sub>Cellulose</sub> [%]
16	43,3	13,5	2,3	15,8	77,5	1,3	94,5	75,2
17	42,8	10,1	2,5	12,6	83,7	1,1	97,4	80,2
18	41,1	11,9	2,5	14,4	79,8	0,9	95,1	73,5

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass Lignin aus einem vorangegangenen Aufschluss, welches sich in der W-Lsg. befand, mit ausgefällt werden kann. Daraus resultieren Ligninausbeuten, die über der theoretisch möglichen liegen. Die Lignine besitzen eine gleichbleibende Zusammensetzung. Eine leichte Erniedrigung des Restligningehaltes und der Ausbeute an Faserfraktion sowie die Steigerung des Celluloseanteils in der selbigen lassen einen nochmals leicht verbesserten Aufschluss annehmen. Dies beruht wahrscheinlich auf mit der W-Lsg. mitgeführten Carbonsäuren, die den pH-Wert gleich zu Beginn des Aufschlusses erniedrigen. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die ermittelten Regressionsmodelle den Ethanol/Wasser-Aufschluss von Buchenholz gut beschreiben ( $Y_{\text{Faser, berechnet}} = 44,8 \%$ ,  $Y_{\text{Lignin, berechnet}} = 87,7 \%$ ), dass eine Einsparung von Aufschlussmedium durch die Verwendung der Waschlösung des vorangegangenen Aufschlusses möglich ist und sich hohe Ligninausbeuten bei vertretbarem Verlust an Cellulose realisieren lassen. Ob sich Schwierigkeiten bei der semi-kontinuierlichen Fahrweise durch mitgeschleppte Komponenten z. B. bei der Fällung von Lignin ergeben und nach wie vielen hintereinander folgenden Aufschlüssen sich

ein Gleichgewicht eingestellt hat, soll bei den Versuchen im größeren Maßstab herausgefunden werden.

### **Skalierung und weitere Optimierung**

Durch die Übertragung des Aufschlusses auf einen ca. 24-fach größeren Maßstab wurden die Prozessmodelle auf ihre Skalierfähigkeit überprüft, weitere Untersuchungen zum Einfluss der semi-kontinuierlichen Fahrweise durchgeführt und größere Mengen an Lignin für die basenkatalysierte Spaltung (Kapitel 5) hergestellt. Nach Experimenten mit höherem Aufschlussmittel : Holz-Verhältnis zur Testung der Durchmischung mit dem installierten Rührersystem, einer Variation der Aufschlusstemperatur zwischen 190 und 240 °C und der Ethanolkonzentration zwischen 40 % und 65 % sowie einer Überprüfung des Einflusses der längeren Auf- und Abkühlzeiten (Gesamtaufschlussdauer) konnten durchweg gute Ergebnisse bei  $T = 220^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 180 \text{ min}$ ,  $w_{\text{Ethanol}} = 50 \%$  und dem bereits im Labormaßstab realisierten Flottenverhältnis Aufschlusslösung : Holz von 4 : 1 erzielt werden. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 38 im Anhang aufgeführt. Bei der Bewertung der Aufschlüsse dienten die Fällbarkeit des Lignins, dessen Ausbeute und die der Faserfraktion als Zielgrößen der Optimierung.

Die Ethanolkonzentration wurde trotz des bedeutenden Einflusses auf den Aufschluss reduziert, da die benötigte Menge Wasser zur Ligninfällung so um das Vierfache verringert werden kann. Der sich aus dem Modell abgeleitete Unterschied zwischen  $w_{\text{Ethanol}} = 65$  und  $50 \%$  bestätigt sich bei den Versuchen RAf10, 11 und 20 mit  $Y_{\text{Lignin}} \sim 64 \%$ , im Vergleich mit den Versuchen RAfOpt1, 4 und 5, bei denen exakt die im Labormaßstab optimierten Versuchsbedingungen nachgestellt wurden ( $Y_{\text{Lignin}} \sim 71 \%$ ). Die Ligninfällung wird dafür bedeutend erleichtert. Auf diesen Sachverhalt wird im nächsten Abschnitt zur Optimierung der Fällung umfassender eingegangen. Die hohe Gesamtausbeute an Lignin aus den Laborversuchen konnte im größeren Maßstab mit keinem der Versuche erreicht werden. Die Ursache kann in den sich als prozesstechnisch schwierig herausgestellten Schritten der Entwässerung der Faserfraktion und die Waschschrte von Faser- und Ligninfraktion liegen. Mit der zur Verfügung stehenden Apparatechnik und den vielen manuellen Prozessstufen, vor allem beim Abpressen der Faserfraktion, ist über die gesamte Verfahrenskette ein Verlust von bis zu 14 % an Produkten, hauptsächlich an Lignin, zu verzeichnen (ermittelt an Versuchen RAf64, 65, 113 - 115 über gravimetrische Bilanzierung). Durch

eine unzureichende Trennschärfe kann der bereits beschriebene Effekt der Repräzipitation von Lignin in diesem Maßstab einen größeren Einfluss einnehmen, was von Verges ebenfalls bei höheren Aufschlusstemperaturen beobachtet wurde [495]. Wieviel Lignin sich noch aus der Faserfraktion über eine erneute Extraktion gewinnen lässt, zeigt Versuch Raf35, bei dem bereits einmal aufgeschlossener Faserstoff aus den Versuchen Raf28 und 29 unter identischen Bedingungen ein zweites Mal behandelt wurde. Eine Ligninausbeute von erneut 15,3 % und damit eine Gesamtligninausbeute von ca. 83 % zeigen, dass eine intensivere Wäsche der Faserfraktion enorme Prozessverbesserungen mit sich bringt.

Eine kürzere Verweilzeit als bei dem im kleinen Maßstab ermittelten optimalen Betriebspunkt wurde gewählt, da die Aufheizzeit des 13 L-Reaktors gegenüber dem Laborreaktor ca. zweidrittel mehr Zeit in Anspruch nimmt. Dafür ist die Abkühlung des Mediums mittels Innenkühlschlange effizienter als über eine Tauchbadkühlung. Während der langsameren Aufheizperiode setzt ab ca. 160 °C die Hemicellulose-solubilisierung ein, jedoch fällt die Nachlaufzeit des Aufschlusses kürzer aus. Die Einbeziehung der Aufheiz- und Abkühlzeiten ist aus dem Zellstoffbereich bekannt. Hierzu bestehen verschiedene Modelle, die die Intensität des Aufschlusses unter Berücksichtigung von Temperatur und Verweilzeit beschreiben. Der für Kraft-Aufschlüsse entwickelte H-Faktor, der auf einem Arrhenius-Zusammenhang beruht und relative Reaktionsraten einer Reaktion erster Ordnung für den Aufschluss auf eine Referenztemperatur von 100 °C bezieht, ist in Gleichung 18 gezeigt [496, 497].

$$H = \int_{t_0}^t e^{\frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{373K} - \frac{1}{T(t)} \right)} dt \quad (18)$$

$E_A$ : Aktivierungsenergie [J mol<sup>-1</sup>],  $R$ : allg. Gaskonstante [J (mol K)<sup>-1</sup>],  $T$ : Temperatur [K],  $t$ : Zeit [h]

Der H-Faktor wird auch für andere Aufschlussverfahren unter Anpassung der Aktivierungsenergie angewandt [495, 498]. Ebenfalls aus einem Arrhenius-Ansatz abgeleitet, ist der Schweregrad (Severity Factor)  $R_0$ , der die Einflüsse von Temperatur und Verweilzeit in Gleichung 19 beschreibt [499].

$$R_0 = t \cdot e^{\left( \frac{T - T_R}{\omega} \right)} \quad (19)$$

$t$ : Zeit [min],  $T$ : Temperatur [°C],  $T_R$ : Referenztemperatur [°C],  $\omega$ : experimentell bestimmte reduzierte Aktivierungsenergie, für eine Reaktion erster Ordnung ~14,75 [500]

Dieser kann um den Einfluss des pH-Wertes für saure Aufschlussverfahren als sogenannter erweiterter Severity Factor  $R'$  ergänzt werden, was bei dieser Arbeit jedoch keine Anwendung fand (Gleichung 20) [501].



$$R' = R_0 \cdot c_{H^+} \quad (20)$$

$c_{H^+}$ : Konzentration an  $H^+$ -Ionen [mol L<sup>-1</sup>]

Wichtig jedoch ist die Einbeziehung der Auf- und Abkühlzeiten beim Vergleich der beiden Reaktorsysteme. Dazu wurde der von *Lavoie et al.* vorgeschlagene Ansatz für ein nicht-isothermen Aufschlussprozess angewendet, der auch von *Romaní et al.* bei einem autokatalytischen Aufschluss eingesetzt wurde (in Gleichung 21 als  $\log R_0$  beschrieben) [502, 503].

$$\log R_0 = \log [R_{0_{\text{Heizen}}} + R_{0_{\text{Kühlen}}}] = \log \left[ \int_0^{t_{\text{Max}}} \frac{T - T_R}{\omega} \cdot dt + \int_{t_{\text{Max}}}^{t_F} \frac{T' - T_R}{\omega} \cdot dt \right] \quad (21)$$

$t_{\text{Max}}$ : Zeit zum Erreichen der Aufschlussstemperatur [min],  $t_F$ : Zeit für die Gesamte Aufheiz- und Abkühlphase [min],  $T$  und  $T'$ : Temperaturprofil für Aufheiz- und Abkühlphase [°C],  $T_R$ : Referenztemperatur,  $\omega$ : experimentell bestimmte reduzierte Aktivierungsenergie

Bei gleichem Schweregrad ergibt sich damit ein Korrekturfaktor von 0,88. Die eigentliche Verweilzeit muss daher um ca. 20 min auf 3 Stunden reduziert werden. Auf eine Anwendung von H-Faktor oder  $R_0$  zum kompletten Vergleich der Aufschlüsse wurde absichtlich verzichtet, da diese Methoden die getrennte Bestimmung der Einflüsse der einzelnen Aufschlussparameter auf die Ausbeuten und Charakteristika der Fraktionen aufgrund der Vereinigung in einem Parameter unmöglich machen.

Aufgrund der angepassten Verweilzeit und den zum kleineren Maßstab abweichenden Ergebnissen zu den Ausbeuten von Lignin- und Faserfraktion, die vom Aufschluss an sich oder aus den Aufarbeitungsschritten resultieren, machen eine Anpassung der empirischen Modelle auf das 13 L-System, inklusive der nachgelagerten Aufarbeitungsschritte notwendig. Dafür wurden in den Parameterraum passende Versuche (Raf10 - 24 und RafOpt1 - 5) in die Modelle eingepflegt. Da diese keine Orthogonalität zu dem ursprünglichen Versuchsplan aufweisen, wird die Korrelation der Modelle von  $Y_{\text{Faser}}$  und  $Y_{\text{Lignin}}$  schlechter ( $R_{\text{Korr}}^2 = 64,9$  und  $85,6$  %). Die Effekte der Aufschlussbedingungen auf die beiden ausgewerteten Größen  $Y_{\text{Faser}}$  und  $Y_{\text{Lignin}}$  zeigt Abbildung 56. Die zugehörigen Regressionsmodelle sind im Anhang zu finden (Gleichungen 33 und 34).

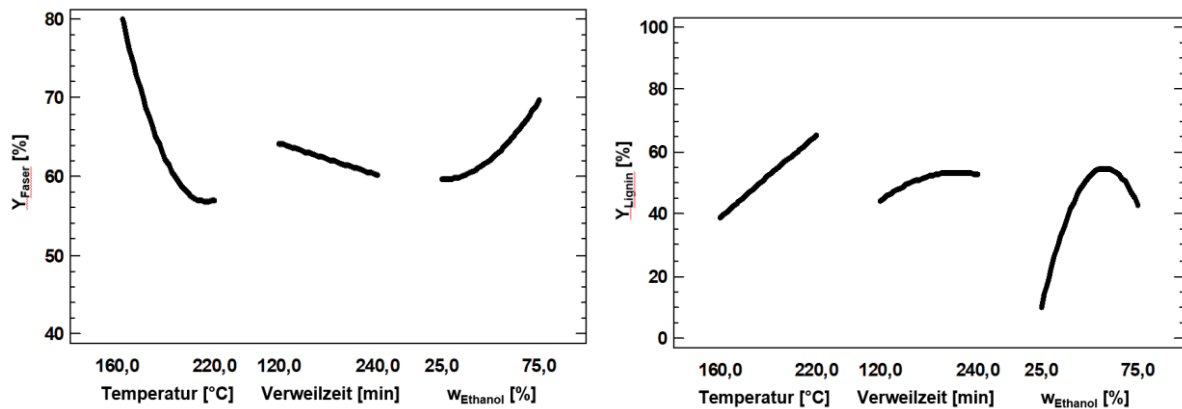


Abbildung 56: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{Faser}$  und  $Y_{Lignin}$  im 13L-Maßstab

Die beobachteten Trends sind analog den Einflüssen der Parameter auf die Zielgrößen wie im kleinen Maßstab. Jedoch ist zu bedenken, dass die dem Aufschluss folgenden Trennschritte einen großen Einfluss auf die dem Regressionsmodell zugrundeliegenden Daten haben. Die empirischen Modelle beschreiben die komplette Aufschlussprozedur. Daher ist ein direkter Vergleich mit dem Laborprozess nicht möglich und im 13 L-Maßstab hätte eine komplette Wiederholung der statistischen Versuchsplanung erfolgen müssen, um den Effekt der abweichenden Aufarbeitungsaggregate zu quantifizieren. Bei einer weiteren Skalierung ist es aufgrund dieser Erfahrung abzusehen, dass weitere Anpassungen durch die Gesamtprozessgegebenheiten erforderlich sind.

Der größere Maßstab besitzt den Vorteil, dass Proben aus dem System entnommen werden können, ohne einen großen Einfluss aufgrund der Minimierung des Flottenverhältnisses zu verursachen. So konnte eine NIR/Vis-Messmethode zur Erfassung der Ligninkonzentration in der Aufschlusslösung entwickelt werden. Diese ermöglicht eine online-Prozessverfolgung und vereinfacht eine Anpassung des Aufschlusses auf andere Reaktorsysteme oder wechselnde Substrate. Die NIR/Vis-Messung, die anhand von gravimetrisch bestimmten Daten kalibriert wurde und eine sehr gute Übereinstimmung aufweist ( $R^2 = 97\%$ ), unterstützt das Prozessmodell zur erwarteten Ligninausbeute vortrefflich. Abbildung 57 zeigt beispielhaft die zeitabhängige Veränderung der extrahierten Spezies in der Aufschlusslösung von Versuch Raf36.

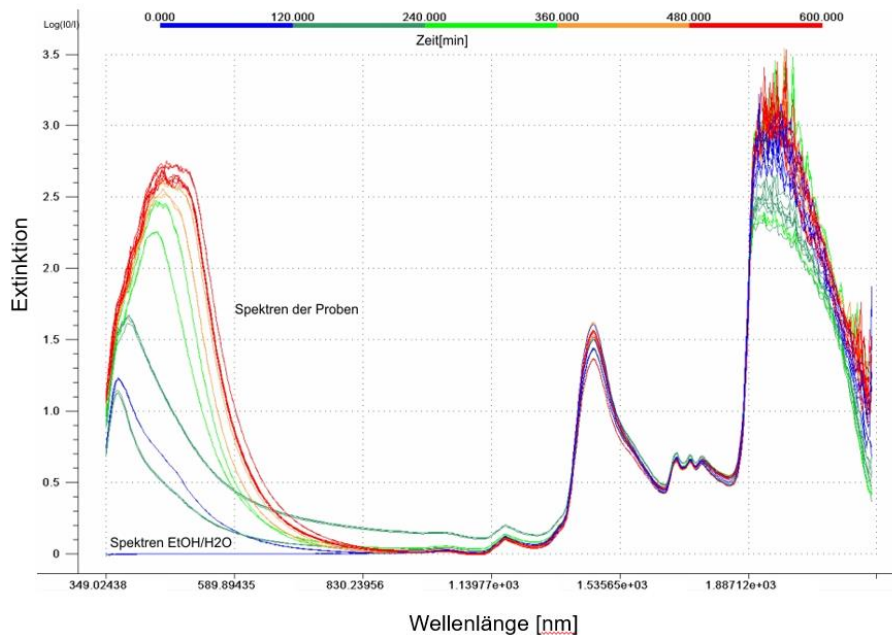


Abbildung 57: Zeitabhängige Veränderung der Extraktstoffkonzentrationen in der A-Lsg. über NIR/Vis-Messung (Proben aus Versuch Raf36)

Sowohl die gravimetrischen Bestimmungen der Feststoffgehalte und der extrahierten Mengen an Lignin, als auch die NIR/Vis-Messungen zeigen, dass im 13 L-Reaktorsystem eine maximale Konzentration an Extraktstoffen zwischen 360 und 420 min Gesamtdauer, respektive nach 120 bis 180 min Aufschlussdauer bei  $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht ist. Danach verändert sich der Feststoffgehalt nicht mehr, die fällbare Ligninmenge nimmt jedoch leicht ab. Dies deutet auf eine Spaltung der Etherbindungen im Lignin und Verkleinerung des Molekulargewichtes oder eine Kondensation der Ligninbruchstücke und Präzipitation der unlöslichen Produkte während des Aufschlusses hin. Daraus abgeleitet, ist es ratsam, die eigentliche Aufschlusszeit gut zu kontrollieren. Dies lässt sich im bestehenden Reaktorsystem nur bedingt realisieren. Bei der Auslegung eines industriellen Verfahrens ist hierauf aber großes Augenmerk zu legen. Um dies zu erreichen, sollte, wie bei der modernen Zellstoffherstellung üblich, die Aufschlusslösung vorgeheizt und auf ebenfalls vorgewärmte, bedämpfte Holzhackschnitzel gegeben (Superbatch-Verfahren) oder in einem kontinuierlich betriebenen Kocher aufgeschlossen werden [52].

Ebenfalls bietet das Lösungsmittelmanagement ein großes Einsparpotenzial. Wie bei den Versuchen B-Opt16 - 18 gezeigt, kann die Waschlösung (W-Lsg.) bei der folgenden Kochung als Aufschlusslösung (A-Lsg.) Verwendung finden. Als weiteres Optimierungspotenzial ist die Nutzung der Waschlösung der Ligninfraktion (WL-Lsg.) für die Verdünnungsfällung der nächsten Lignincharge identifiziert worden. Diese

Abfolge wurde in verschiedenen Versuchsserien mit bis zu 13 aufeinanderfolgenden Aufschlüssen kontrolliert und die Auswirkungen auf die Ausbeute an Lignin und Faserfraktion sowie der Hemicelluloselösung ausgewertet. Beispielhaft sind in Abbildung 58 die Ausbeuten an Lignin sowie die Anteile der Fraktionen bezogen auf die Menge an eingesetztem Holz der Versuchsserie Raf24 - 32 gezeigt.

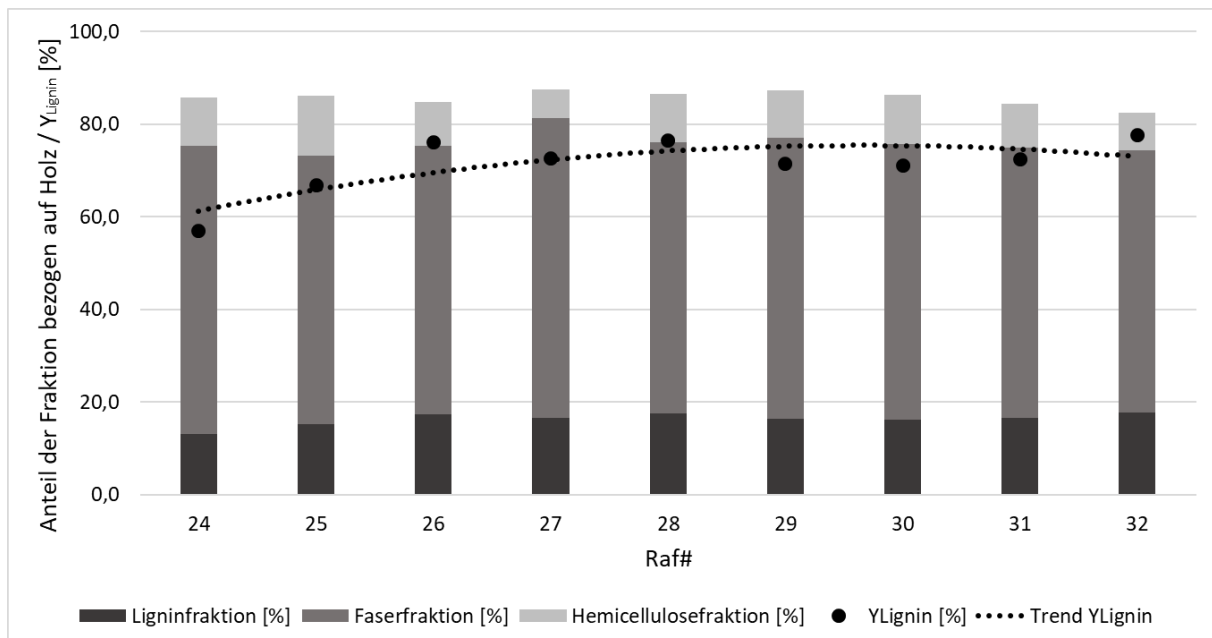


Abbildung 58: Ausbeute an Lignin sowie Anteile der Fraktionen bezogen auf die Menge an eingesetztem Holz bei hintereinander folgenden Aufschlüssen (13 L-Reaktor)

Die Verluste beziehungsweise die Schwierigkeit die Massenbilanz zu schließen, zeigt sich auch bei dieser Auswertung. Insgesamt kann 82 - 87 % des eingesetzten Holzes in Summe in Faserfraktion, Lignin und als wasserlösliche Komponenten beschrieben werden. Die Ausbeute an Lignin nimmt, wie bei den Versuchen B-Opt16 - 18, bei den ersten drei Aufschlüssen zu und stabilisiert sich dann bei ca.  $Y_{\text{Lignin}} \sim 74\%$ . Schlussfolgernd kann eine Integration der Aufschlüsse und eine semi-kontinuierliche Fahrweise realisiert, die im kleinen Maßstab erreichten Ausbeuten jedoch nicht erzielt werden. Weitere Vorschläge zur Prozessverbesserung werden zusammenfassend am Ende des Kapitels gegeben.

Die funktionellen Einheiten im Lignin entsprechen denen der Labormuster, unabhängig davon, ob frisches Aufschlussmedium oder die W-Lsg. für den Aufschluss eingesetzt wird, was der Vergleich der IR-Spektren in Abbildung 59 zeigt. Die IR-Absorptionsintensitäten bei  $1326\text{ cm}^{-1}$  und bei  $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$  zeigen ebenfalls die gleiche Verteilung von Syringyl- und Guajacyl-Derivaten.

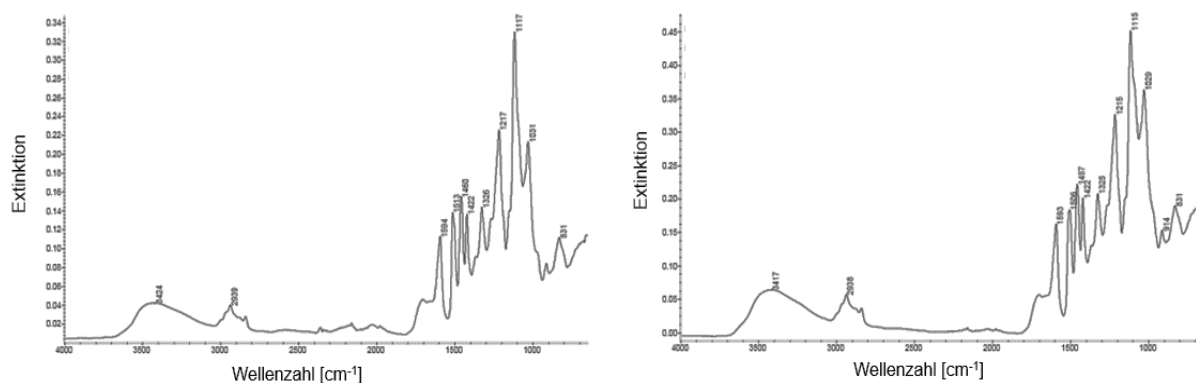


Abbildung 59: IR-Spektren der Lignine aus Raf29 (links, hintereinander folgende Aufschlüsse) und Raf48 (rechts, frische A-Lsg.)

Weitere Analysendaten in Tabelle 16 lassen durch das höhere Molekulargewicht und den höheren Sauerstoffgehalt darauf schließen, dass das Lignin in seiner Beschaffenheit weniger angegriffen wurde als bei Aufschlüssen unter ähnlichen Bedingungen im Labormaßstab.

Tabelle 16: Molekulargewichte und Elementaranalyse der Lignine aus Raf29 (hintereinander folgende Aufschlüsse) und Raf48 (frische A-Lsg.)

Versuch Raf	M <sub>n</sub> g mol <sup>-1</sup>	M <sub>w</sub> g mol <sup>-1</sup>	M <sub>z</sub> g mol <sup>-1</sup>	D (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
29	799,6	1.575	3.048	1,97	61,4	5,8	0	0	30,8	98,0
48	987,4	1.924	3.363	1,95	61,7	5,8	0	0	31,0	98,5

Dies ist stimmig mit der niedrigeren Aufschlusseffizienz und gut für eine weitere Nutzung als Rohstoff für die Spaltung zu Phenolen, da erwartungsmäßig mehr Ether-Bindungen vorliegen. Daher wurden die Versuchsserien zur Ligningewinnung unter diesen Aufschlussparametern durchgeführt. Weitere Daten zur Charakterisierung des Lignins befinden sich in Kapitel 5.

### Prozessintensivierung durch Kombination von Zerfaserung und Extraktion oder Extraktion im Gegenstrom

Nach Überprüfung des Aufheizverhaltens der Holz suspension im 15 L-Reaktor der „Doppelkocheranlage“ und über den Schweregrad für einen nicht-isothermen Aufschlussprozess mittels Gleichung 21 angepasste Verweilzeit im Aufschlussreaktor R1, wurden zwei Versuchsserien (Raf68 - 84 und Raf85 - 89) nach dem im 13 L-Reaktor optimierten Ablauf als kombinierter Prozess aus Zerfaserung und Extraktion durchgeführt. Die Aufschlussparameter waren: T = 200 °C, τ = 150 min, w<sub>Ethanol</sub> = 50 % und ein Flottenverhältnis Aufschlusslösung : Holz von 4 : 1. Bei der Bestimmung der Verweilzeit wurde die Abkühlung der Suspension durch Flash-Verdampfung,

welche bei der schlagartigen Überführung der Suspension, die gerade am Anfang aufgrund des nicht vorhandenen Gegendrucks im zweiten Reaktor R2 stattfindet, mit betrachtet. Entscheidend für die Gesamtaufschlusszeit ist die getaktete Ausschleusung über den Kühler K3 durch den Scheibenschieber FC2. Die Kühlkapazität von K3 bestimmte die Taktrate, um eine Produkttemperatur  $< 50\text{ °C}$  vor Endspannung auf Atmosphärendruck sicherzustellen. Dadurch ergibt sich eine relativ breite Verweilzeitverteilung in R2 in dem die Fasersuspension bis zu 90 min bei Temperaturen zwischen  $150\text{ °C}$  und  $120\text{ °C}$  verweilt. Insgesamt ist daher von einer längeren mittleren Gesamtverweilzeit auszugehen. Da durch die Entspannung und die damit verbundene Zerkleinerung des Materials eine bessere Extrahierbarkeit von Lignin und Hemicellulosen zu erwarten ist, wurde die Aufschlusstemperatur auf  $200\text{ °C}$  festgesetzt. Dafür sprach zusätzlich, dass eventuell Lignin und andere Bestandteile bei der Entspannung und der damit verbundenen teilweisen Verdampfung des Ethanol ausfallen und kondensieren, so dass sie nicht mehr in Lösung gebracht werden können. Diese Vermutung bestätigte sich bei der mikroskopischen Betrachtung der Faserfraktion. In REM-Aufnahmen sind vereinzelt Abscheidungen festzustellen (siehe Abbildung 60, rechts). Sehr gut ist der Effekt des „Zerreißen“ des Faserverbundes zu erkennen (Vergleich Abbildung 60 links und Mitte).

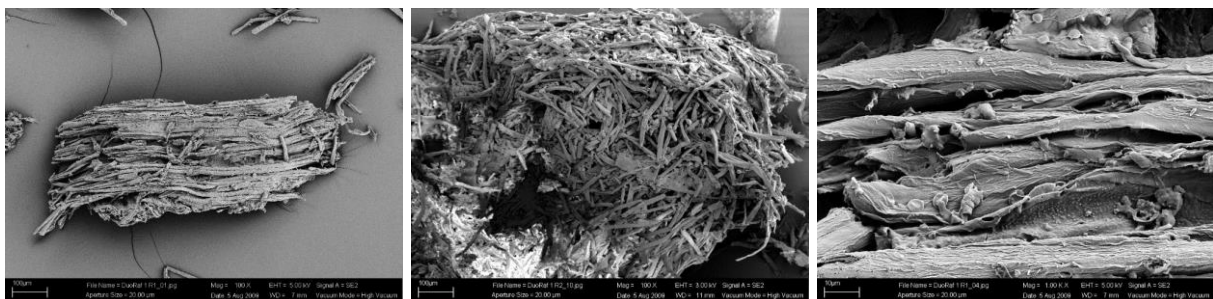


Abbildung 60: REM-Aufnahmen eines Buchenholzpartikels (links), der erhaltenen Faserfraktion nach kombiniertem Aufschluss (Mitte) und Abscheidungen auf der Faserfraktion (rechts)

Abbildung 61 zeigt die beiden Verläufe von  $Y_{\text{Lignin}}$  und  $Y_{\text{Faser}}$  sowie die Anteile der Fraktionen bezogen auf die Masse an eingesetztem Holz der beiden Versuchsreihen in der „Doppelkocheranlage“.

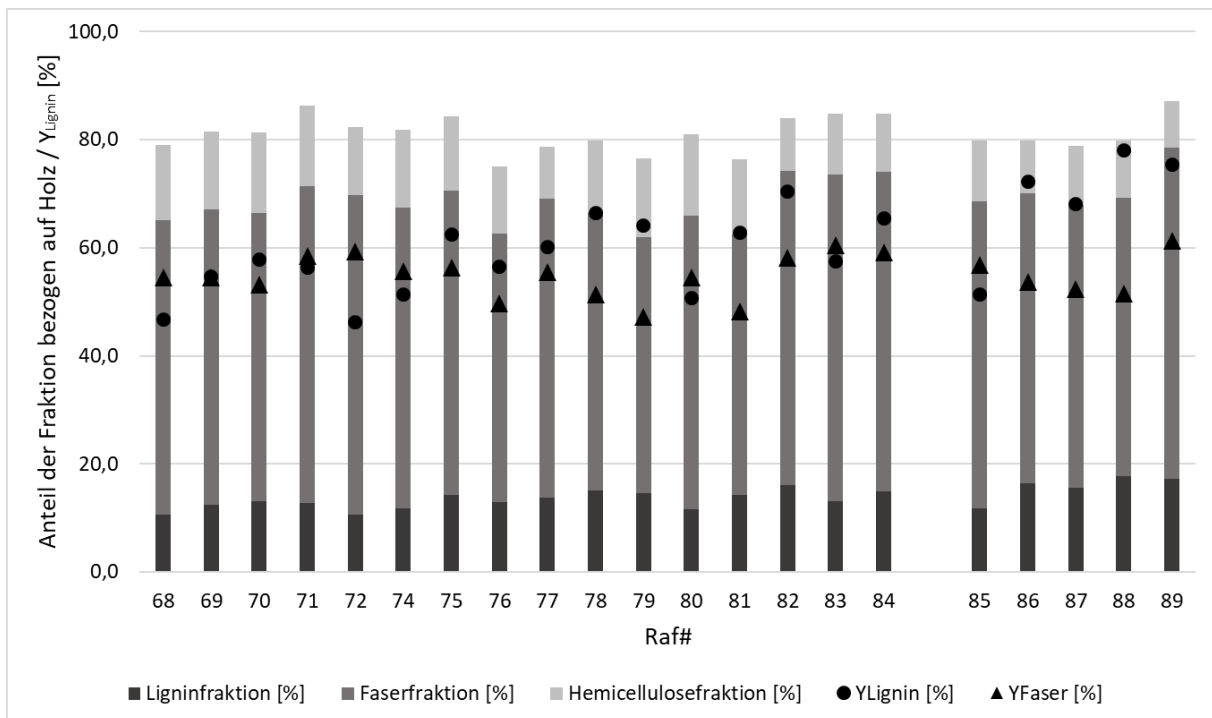


Abbildung 61: Ausbeute an Lignin und Faserfraktion sowie Anteile der Fraktionen bezogen auf die Menge an eingesetztem Holz bei hintereinander folgenden Aufschlüssen (kombinierter Prozess)

Wie zu erwarten, steigt die Ligninausbeute bei den ersten aufeinander folgenden Aufschlüssen durch die Verwendung der W-Lsg. als A-Lsg. aufgrund des darin bereits vorhandenen Lignins leicht an, um dann ein konstantes Niveau zu erreichen. Insgesamt ist die Ligninausbeute in der ersten Versuchsserie gegenüber der zweiten etwas geringer. Sie liegt in einem ähnlichen Bereich, wie die Kochungen im 13 L-Reaktor. Die mindere Ausbeute kann auch aus der niedrigeren Aufschlusstemperatur resultieren, die jedoch durch die längere Gesamtaufschlussdauer und die Zerfaserung durch schlagartige Entspannung kompensiert wird. Da bei ein paar Versuchen gefälltes Lignin aufgrund von Verkleben der Filter oder zu kleiner Partikel nicht filtriert werden konnte (siehe dazu auch „Optimierung der Ligninfällung“), sind bei einigen Aufschlüssen die Ligninausbeuten wesentlich geringer. Dies verfälscht leicht den Trend. Die Ausbeute an Faserfraktion ist etwas niedriger als bei den Aufschlüssen im 13 L-Reaktor, was durch Verluste der erzeugten sehr feinen Fasern bei der Aufarbeitung erklärt werden kann.

Die Analyse der Lignine zeigt einen stärkeren Abbau gegenüber Ligninen aus den Batch-Versuchen, was durch ein niedrigeres mittleres Molekulargewicht, einem höheren Kohlenstoffgehalt (siehe Tabelle 17) und einer leichten Reduktion der primären OH-Gruppen im IR-Spektrum (siehe Abbildung 62, Absorptionspeak bei  $1030\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu Lignin aus Raf29 oder auch B-Opt13 erkennbar ist. Das

Verhältnis der dekonvolvierten Peaks bei  $1326\text{ cm}^{-1}$  und bei  $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$ , welches die Verteilung von Syringyl- und Guajacyl-Derivaten zeigt, ist gleich den Ligninen aus dem Labor und dem 13 L-Maßstab und typisch für Laubhölzer [456].

Tabelle 17: Molekulargewichte und Elementaranalyse des Lignins aus Raf87

Versuch Raf	$M_n$ g mol <sup>-1</sup>	$M_w$ g mol <sup>-1</sup>	$M_z$ g mol <sup>-1</sup>	D ( $M_w/M_n$ )	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
87	379,6	453,1	547,1	1,2	62,5	6,0	0	0	28,7	97,2

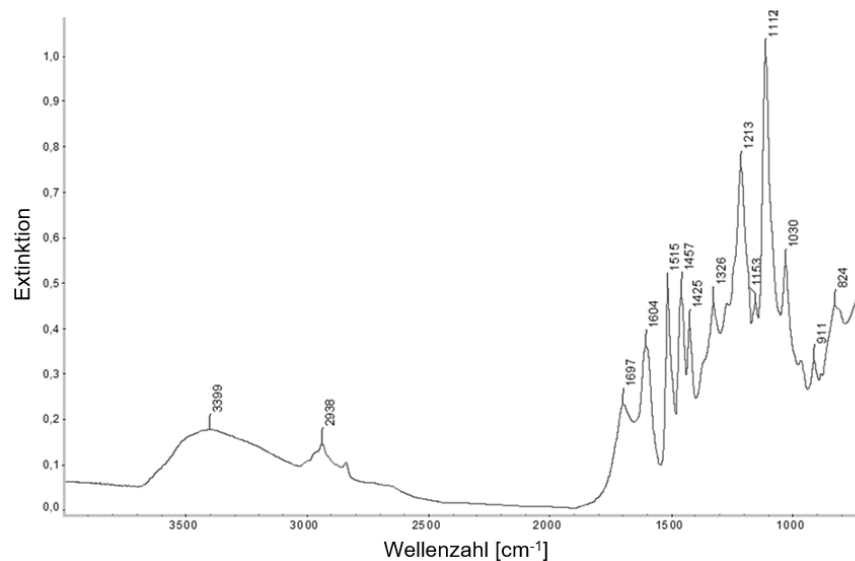


Abbildung 62: IR-Spektrum von Lignin aus Raf87

Ein kombinierter Prozess, bestehend aus Organosolv-Aufschluss und schlagartiger Entspannung, ist nur wenig literaturbekannt. In dem realisierten Maßstab sind keine verwandten Arbeiten gefunden worden. Lediglich *Matsakas et al.* verglichen Faserstoffe aus Birkenholz auf ihre enzymatische Hydrolysierbarkeit, die mittels konventionellem Organosolv-Aufschluss oder durch einen kombinierten Prozess hergestellt wurden. Bei Nutzung des „Steam Explosion-Effekt“ wurde eine bis zu 300 % höhere Verzuckerungsrate mit den verwendeten Enzymen erreicht. Die Delignifizierung hat sich nur geringfügig verbessert. Abscheidungen von Lignin sind auf den Fasern nicht festgestellt worden.[504, 505]

Auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass eine Kombination aus Ethanol/Wasser-Aufschluss mit einer schlagartigen Entspannung des Materials und einer darauffolgenden Haltezeit zur Extraktion weiterer Komponenten in Bezug auf die Ligninausbeute keine Vorteile bringt. Sollte jedoch die Faserfraktion durch eine enzymatische Hydrolyse zu fermentierbaren Zuckern weiterverarbeitet werden, so ist von einer Verbesserung dieses Prozessschrittes auszugehen.



Als finale Optimierungsmöglichkeit wurde in der „Doppelkocheranlage“ der kontinuierliche Aufschluss im kombinierten Verfahren unter Nutzung des Gegenstromextraktionsprinzips getestet (Versuch Raf95). Gegenüber der vorherigen Methode, bei der Aufschlussmittel und Rohstoff im Gleichstrom geführt werden, sollte so die Extraktionseffizienz durch die hohe Konzentrationsdifferenz, die für einen schnellen Stofftransport sorgt, verbessert werden. Gleichzeitig sollte geprüft werden, ob eine Verringerung des Lösungsmiteleinsatzes erreichbar ist. Zum Vergleich dienten die Ergebnisse aus Aufschlussversuch Raf35, bei dem bereits einmal aufgeschlossenes Material aus Raf28 und 29 erneut einer Organosolv-Behandlung unter Einsatz von frischem Aufschlussmedium unterzogen wurde.

Ein stabiler Betrieb war aufgrund der komplexen Regelung, die zum Großteil händisch erfolgen musste, nicht möglich. Dennoch konnten Proben der Aufschlusslösung über das Druckregelventil PC1 aus Reaktor R1 nach der avisierten mittleren Verweilzeit von 180 min (Vergleichbarkeit mit Versuchsserie Raf#) entnommen werden. Der zu diesem Zeitpunkt über Scheibenschieber FC2 aus Reaktor R2 ausgeschleuste Faserstoff diente ebenfalls der Analyse. Über eine Fällung des Lignins durch die Zugabe der vierfachen Menge Wasser wurde die Ligninkonzentration in der A-Lsg. bestimmt. Stellt man die so ermittelte der errechneten Konzentration der Lösung aus Versuch Raf29 gegenüber, so liegt diese leicht höher, was den Effekt der Gegenstromextraktion bestätigt. Die Ligninausbeute bezogen auf den aliquoten Teil Aufschlusslösung ist daher auch leicht höher ( $Y_{\text{Lignin,Raf95}} = 74\%$  gegenüber  $Y_{\text{Lignin,Raf29}} = 71\%$ ). Die Addition der Ligninausbeuten von Raf29 und Raf35 ergibt mit 83 % zwar eine noch bessere Gesamtligninausbeute, jedoch unter Verwendung der doppelten Menge an Aufschlussmittel. Eine bessere Wäsche der Faserfraktion würde diese Differenz wahrscheinlich kompensieren und ist gewinnbringender als zwei hintereinander folgende Aufschlüsse des Fasermaterials mit insgesamt einer Verweilzeit von 6 h und einer Aufschlussmittelflotte von 8 : 1.

Eine Bestimmung der Ausbeute an Faserfraktion ist durch die getaktete Ausschleusung nur über den Mittelwert einer längeren Versuchszeit möglich. Da diese nicht gegeben war, ist eine Auswertung nicht zu erstellen. Die Zusammensetzung der Faserfraktion, bestimmt mittels NREL-Analysenmethode, ergab 68 % Glucose (Cellulose), 5 % Xylose (Hemicellulose) und 12 % Lignin. Der niedrige Xylosewert und der passable Restligninanteil zeigt eine gute Aufschluss- und Extraktionswirkung.

Nach eigener Einschätzung rechtfertigen der apparatetechnische Aufwand und die prozesstechnischen Schwierigkeiten (konstante Förderung der Holz suspension, Druckschwankungen durch getaktetes Überführen durch Trägheit der Scheibenschieber oder Verblockungen der Filter in den Reaktoren) diese Fahrweise nicht. Sollte eine kontinuierliche Fahrweise gewünscht sein, so sind Aufschlussreaktoren, wie sie die Zellstoffindustrie nutzt, ohne zusätzliche Zerfaserung durch Druckentspannung während des Aufschlusses zu bevorzugen. Ob eine dem Aufschluss vor- oder nachgelagerte Druckwechselbeanspruchung sinnvoll ist, muss abhängig von der Anwendung der Faserfraktion entschieden werden.

### Optimierung der Ligninfällung

Durch diverse Beobachtungen bei der Verdünnungsfällung von Lignin mit der vierfachen Menge Wasser, die bei einigen Versuchen eine unterschiedliche Konsistenz an Fällungsprodukt erzeugte (einerseits feinste Partikel, die den Filter ungehindert passieren, andererseits den Filter verklebendes Gel), ist die Untersuchung der Fällung zwingender Bestandteil der Gesamtprozessoptimierung. Ausgehend von der Aufschlusslösung des Versuchs Raf96 erfolgten unterschiedliche Experimente mit dem Ziel ein stabiles Fällungsverfahren mit hoher Ligninausschleusung zu etablieren.

Zunächst wurde eruiert, wieviel Wasser der Aufschlusslösung zugegeben werden muss und in welcher Reihenfolge ein besser filtrierbares Präzipitat erzeugt wird. Dazu wurden jeweils 100 g A-Lsg. mit unterschiedlichen Mengen Wasser versetzt (1 : 1 bis 1 : 4). Die Fotos in Abbildung 63 zeigen die Proben kurz nach der Wasserzugabe und nach einer Haltezeit von 15 min.

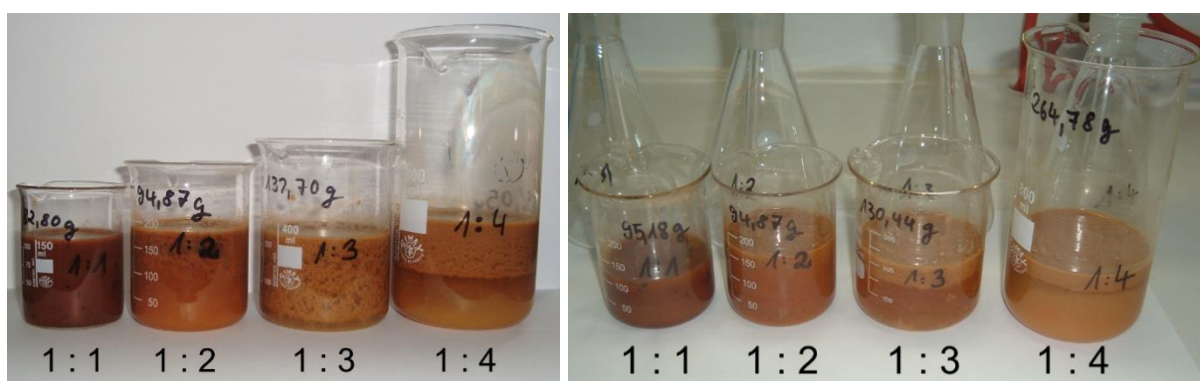


Abbildung 63: Fällung von Lignin durch Zugabe unterschiedlicher Mengen an Wasser, vor (links) und nach (rechts) einer Haltezeit von 15 min

Ab einem Verhältnis von 1 : 2 wird ein filtrierbares Produkt erhalten, jedoch ist die Fällung unvollständig. Wird der Hemicelluloselösung nach Abtrennung des Lignins erneut Wasser zugegeben, so fällt nochmals Lignin aus. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass für eine vollständige Fällung des wasserunlöslichen Lignins mindestens die dreifache Menge Wasser notwendig ist. Dabei ist es irrelevant, ob A-Lsg. oder Wasser vorgelegt wird. Auch ob VE-Wasser oder Leitungswasser eingesetzt wird, hat bei Raumtemperatur keinen Einfluss. Auf alle Fälle sind eine sehr schnelle Durchmischung und eine Agglomerationszeit von mindestens 15 min notwendig um ein gut filtrierbares Produkt zu erhalten. Eine Konzentration z. B. durch Flash-Verdampfung und gleichzeitig partielle Ethanolentfernung direkt nach dem Aufschluss könnte den Wasserbedarf bei der Fällung reduzieren [506]. Dies kann ebenfalls durch Nanofiltration erreicht werden [507]. Alterungseffekte durch lange Lagerzeiten der A-Lsg. (Zeitraum bis zu 7 Tage) vor der Fällung wurden nicht festgestellt.

Erfolgt die Fällung mit kaltem (4 °C) Leitungswasser anstelle von VE-Wasser, so erhöht sich die Präzipitatmenge um 14 %. Dies konnte mit kaltem VE-Wasser nicht festgestellt werden, jedoch sind beide Proben schneller filtrierbar, was auf größere Agglomerate hindeutet. Eventuell fallen Oligosaccharide bei der Nutzung von Leitungswasser mit aus. Dies muss in Folgeuntersuchungen intensiver geprüft werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 70 °C bei der Fällung hat negativen Einfluss auf die Fäll- und Filtrierbarkeit (siehe Abbildung 64). Eine Temperatur von < 40 °C ist daher bei der Fällung zwingend einzuhalten.

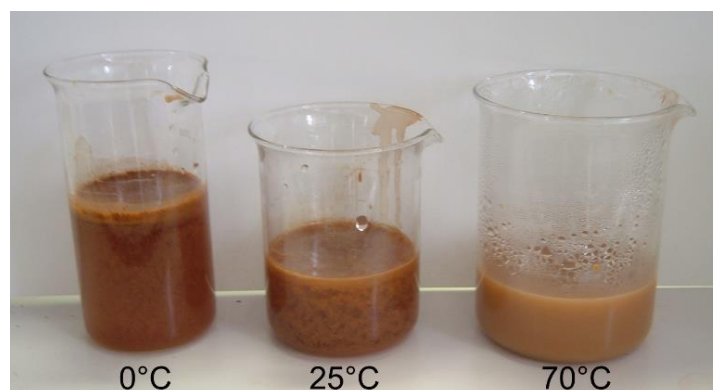


Abbildung 64: Fällung von Lignin durch Wasserzugabe bei unterschiedlichen Temperaturen

Das Fällungsverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen ist sehr stark von der Ethanolkonzentration abhängig und hängt mit der Glasübergangstemperatur des Lignins in der Lösung zusammen. Dies kann jedoch zur Koaleszenz der amorphen „Lignintröpfchen“ und damit zu größeren und besser abtrennbaren Partikeln genutzt

werden.[508] Die REM-Aufnahme von gefällttem Lignin in Abbildung 65 zeigt eindrucksvoll die nanoskaligen Primärpartikel (Lignintröpfchen).

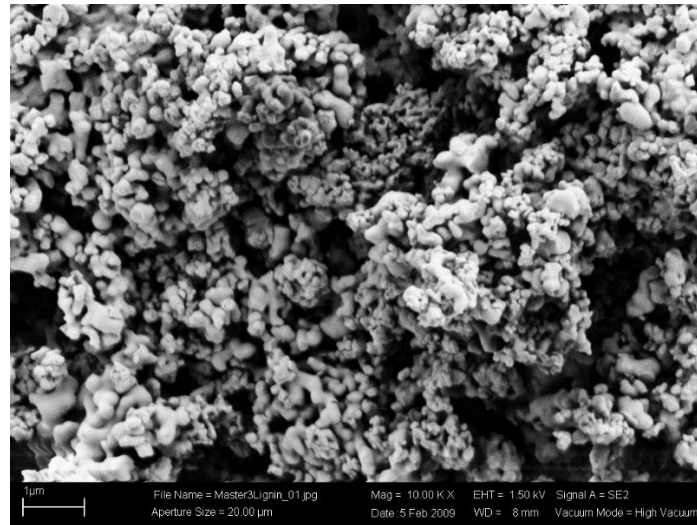


Abbildung 65: REM-Aufnahme von gefällttem Buchenholz-Lignin

Fällungsversuche bei unterschiedlichen pH-Werten (Einstellung durch 0,5 molare  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder 1 molare  $\text{NaOH}$ , Ausgangswert  $\text{pH} = 4,33$ ) zeigen, dass ein saures Milieu um  $\text{pH} = 3 - 5$  die Fällung begünstigt. Es bilden sich sehr dicke Flocken, welche stark agglomerieren. Ebenso ist die Ligninmenge in diesem Bereich am höchsten. Eine weitere Reduktion des pH-Wertes, wie von *Weinwurm et al.* vorgeschlagen, ist nicht notwendig [507]. Außerdem deuten höhere Molekulargewichte von Fällungsprodukten, die bei  $\text{pH} = 2$  hergestellt wurden, auf chemische Veränderung beziehungsweise Kondensation hin (Vergleich siehe Tabelle 18). Diese Veränderung ist bei keiner anderen Fällungsvariante festgestellt worden. Die IR-Spektren zeigen keine Auffälligkeiten. Sogar bei  $\text{pH} = 8$  ist noch eine Fällung möglich. Das Lignin weist jedoch eine dunkle Farbe auf und klebt stark an der Gefäßwandung.

Tabelle 18: Molekulargewichte der bei unterschiedlichen pH-Werten gefällten Lignine

pH-Wert bei der Fällung	$M_n$ $\text{g mol}^{-1}$	$M_w$ $\text{g mol}^{-1}$	$M_z$ $\text{g mol}^{-1}$	D ( $M_w/M_n$ )
2	3.776	4.444	5.491	1,2
3,5	1.517	2.325	3.267	1,5
4,3 (Original A-Lsg.)	1.364	2.232	3.718	1,5
8	1.705	2.494	3.709	1,5

Die gewonnenen Erkenntnisse durch die Batch-Fällungsversuche dienen der Übertragung auf eine kontinuierliche Fahrweise. Zur Reduktion der Puffervolumina und Behältergrößen, die bei einer industriellen Größenordnung enorm wären, ist die Verdünnungsfällung in einem Versuchsaufbau, bestehend aus Y-Mischer, der mit zwei

Pumpen (A-Lsg. und Wasser) inklusive Durchflussreglern beschickt wird, bei einem Verhältnis von A-Lsg. zu Wasser von 1 : 4 durchgeführt worden. Die 15-minütige Agglomerationszeit wurde durch einen einfachen Behälter ohne Rührung realisiert. Dabei konnten hervorragend filtrierbare Ligninflocken erhalten werden.

Ein effizienterer Weg die Ethanolkonzentration unter einen Wert von ca. 15 % zur Präzipitation des Lignins zu bringen, ist die Verdampfungsfällung, da die Rückgewinnung des Lösungsmittels direkt integriert ist. Dabei wird ein Teil des Ethanol/Wasser-Gemisches abdestilliert und so im Gegensatz zur Verdünnungsfällung die hydraulische Belastung (kleinere Apparate), der Energieeinsatz zur Ethanolrückgewinnung (höhere Konzentration) sowie die Abwasserfracht und -belastung verringert. Um dies zu erreichen, erfolgte die kontinuierliche Einleitung der A-Lsg. in einen mit Wasser gefüllten Verdampferkolben eines Rotationsverdampfers. Bei einer Fäll- beziehungsweise Destillationstemperatur von 30 °C und einem Vakuum von 80 mbar wurde ein Teil des Ethanols über die Brüden unter der sich einstellenden Verteilung Ethanol/Wasser abgezogen. Bei der Durchführung wurde darauf geachtet, dass die Menge Wasser im Verdampferkolben annähernd konstant ist, was durch abschnittsweises Einleiten von VE-Wasser realisiert wurde. Die Kontrolle der abgezogenen Menge Ethanol beziehungsweise Wasser erfolgte durch Dichtemessung des Destillats. Abbildung 66 zeigt den Versuchsaufbau im Betrieb sowie das erhaltene Sumpfprodukt.



Abbildung 66: Versuchsaufbau zur kontinuierlichen Verdampfungsfällung (links) und erhaltenes Sumpfprodukt (rechts)

Mit einem Molekulargewicht von  $M_n = 1.024 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 1.926 \text{ g mol}^{-1}$  und  $M_z = 3.325 \text{ g mol}^{-1}$  sowie einer Polydispersität von  $D = 1,9$  ist das Lignin vergleichbar mit Ligninproben aus der Verdünnungsfällung (siehe Tabelle 18).

Der Versuch demonstrierte erfolgreich, dass eine Fällung auf diese Art möglich ist. Dabei ist wahrscheinlich, dass erst eine Fällung in der Wasservorlage eintritt und dann langsam das Ethanol durch Destillation entfernt wird. Im kontinuierlichen Prozess ist daher auf eine ausreichende Wasservorlage zu achten und über eine entsprechend ausgelegte Verstärkerkolonne die Ethanolkonzentration im Destillat so zu regulieren, dass ein stationärer Zustand im Sumpf der Kolonne vorliegt. Weiterführende Arbeiten zur kontinuierlichen Ligninabtrennung und gleichzeitigen Lösungsmittelrückgewinnung wurden von *Schulze et al.* im Rahmen der Pilotierung des Organosolv-Prozesses durchgeführt [509, 510].

#### **4.2.2 Aufschluss und Fraktionierung von Pappelholz**

##### **Entwicklung und Optimierung des Organosolv-Aufschlusses von Pappelholz**

Die Untersuchung der Einflüsse der Parameter Aufschlusstemperatur, Verweilzeit und Ethanolkonzentration basiert auf dem gleichen Versuchsplan wie für Buchenholz (Versuchsserie P-Opt, Tabelle 30, Anhang). Da davon ausgegangen wird, dass sich die Löslichkeit der Lignine beider Hölzer nur marginal unterscheiden, wurden dazu keine separaten Versuche für Pappellignin durchgeführt. Aufgrund der niedrigeren Dichte von Pappelholz  $\rho = \sim 0,45 \text{ g cm}^{-3}$  gegenüber Buchenholz  $\rho = \sim 0,70 \text{ g cm}^{-3}$  musste das Flottenverhältnis für die Untersuchungen im 600 mL-Reaktor auf 6 : 1 (Aufschlusslösung : Holz) erhöht werden, da ansonsten keine ausreichende Durchmischung, gerade bei niedrigen Ethanolkonzentrationen, gewährleistet ist [511].

##### **Aufschluss- und Extraktionseffizienz sowie Anteil der Faserfraktion und deren Zusammensetzung**

Die Effizienz des Aufschlusses, ausgedrückt als Ausbeute an extrahierter Komponenten  $Y_{\text{Extrakt}}$ , bestimmt über die Masse an Feststoff in der Aufschlusslösung (A-Lsg.) und alternativ über die Rückwaage an Faserfraktion P-OptD#, ist in Abbildung 67 gezeigt. Die aus den Werten (Tabelle 40, Anhang) ermittelten Regressionsgleichungen, die dem Diagramm zugrunde liegen, befinden sich ebenso im Anhang (Gleichungen 35 und 36).

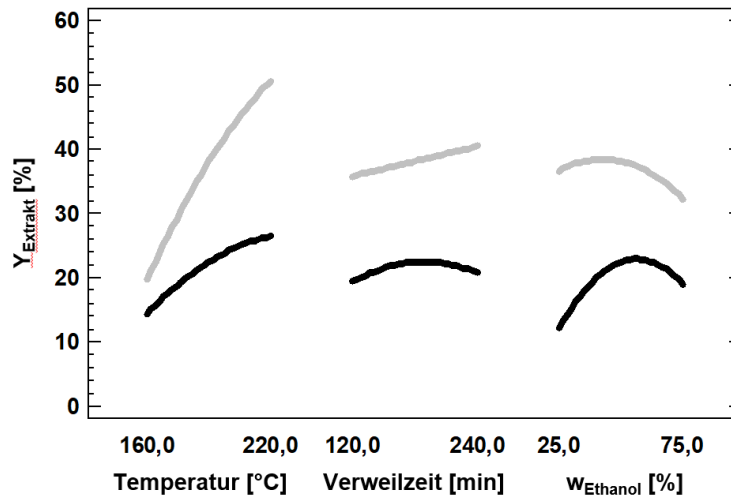


Abbildung 67: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{\text{Extrakt}}$  bestimmt über P-OptAR (schwarz) und P-OptD (grau)

Vergleichbar mit den Ergebnissen beim Aufschluss von Buchenholz zeigen beide Möglichkeiten die gleichen Tendenzen der Einflüsse der Aufschlussparameter, bei großen Abweichungen der absoluten Werte. Eine Erklärung dafür ist im Kapitel 4.2.1 zu finden. Den mit Abstand größten Effekt hat die Aufschlusstemperatur auf die Lösung und der teilweisen Depolymerisation der Holzkomponenten. Ein Optimum der Ethanolkonzentration befindet sich zwischen 56 und 65 %. Die Aufschlussdauer besitzt nur einen geringen Einfluss auf die Aufschluss- und Extraktionseffizienz. Ludwig untersuchte ebenfalls den Aufschluss von Pappelholz und erreichte mit einem unkatalysierten Ethanol/Wasser-Aufschluss eine gute Delignifizierung (75 %) und Xylansolubilisierung (~ 37 %). Einen noch intensiveren Aufschluss erreichte er durch Einsatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katalysator (Delignifizierung ~ 80 % und Xylansolubilisierung ~ 62 %), so dass diese Variante weiter optimiert wurde. Den Haupteinfluss auf die Aufschluss- und Extraktionseffizienz wies die Temperatur und die Konzentration von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf. Die Verweilzeit hatte, wie auch in dieser Arbeit, fast keinen Einfluss. Als optimale Aufschlussbedingungen für Pappelholz wurde in dem untersuchten Parameterbereich ( $T = 160 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 20 - 60 \text{ min}$  und  $w_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,05 - 0,2 \text{ } \%$ ) die Kombination von 0,19 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 182 °C und 48 min mit  $w_{\text{Ethanol}} = 50 \text{ } \%$  identifiziert.[40] Pan et al. erreichten nur geringere Delignifizierungs- und Xylansolubilisierungsgrade [182]. Ein erweiterter Vergleich, gerade mit diesen beiden Arbeiten, wird in den kommenden Abschnitten aufgezeigt.

Die Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion P-OptD ist in Abbildung 68 dargestellt. In Tabelle 41 im Anhang sind die zugehörigen Werte zu finden.

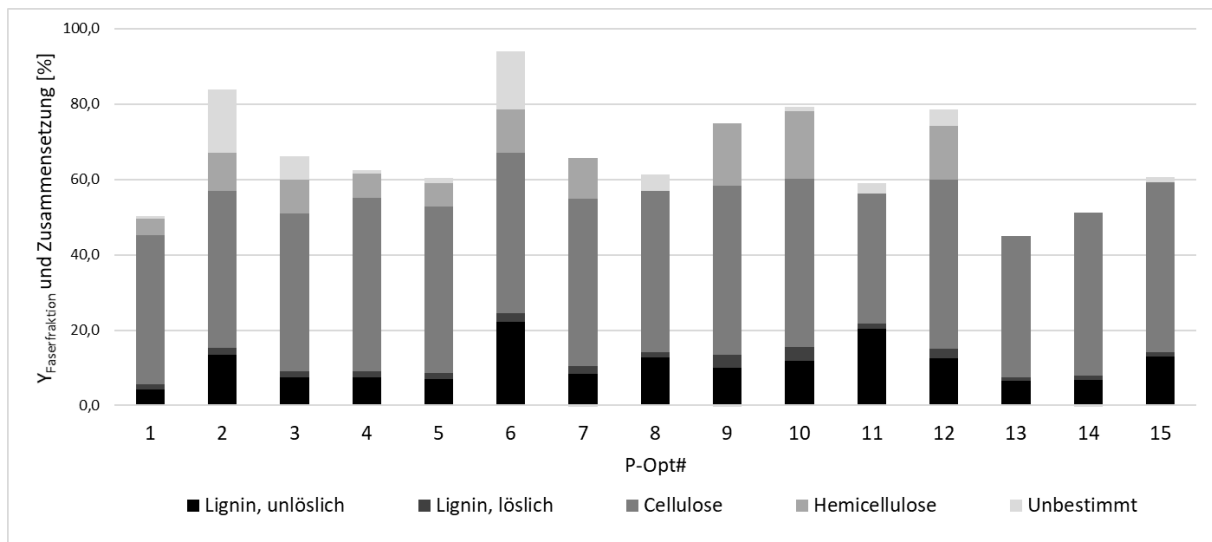


Abbildung 68: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion (P-OptD#)

Wie bereits bei der Entwicklung des Organosolv-Aufschlusses für Buchenholz beobachtet, kann die Fraktion nicht vollständig beschrieben werden. Gerade bei moderaten Aufschlussbedingungen sind die Bestimmungsfehler durch Restlignin in der Faserfraktion und hohe Zuckerkonzentrationen bei der sauren Hydrolyse während der Analyse größer. In Tabelle 42 (Anhang) sind die während der Analysenprozedur entstehenden organischen Säuren und Abbauprodukte der Zucker angegeben, die zwar im unteren Prozentbereich liegen, die Massenbilanz dennoch beeinflussen.

Auf die Ausbeute an Faserfraktion  $Y_{\text{Faser}}$  als reziproker Wert für die beim Aufschluss solubilisierten Komponenten hat natürlicherweise die Aufschlusstemperatur ebenfalls die größte Auswirkung. In Abbildung 69, welche die Einflüsse der Aufschlussparameter getrennt zeigt, und im 3D-Kontourplot der ermittelten Wirkungsfläche für alle drei Einflussgrößen (Abbildung 70) ist dies gut zu erkennen. Die der Berechnung zugrundeliegende Regressionsgleichung ist im Anhang zu finden (Gleichung 37).

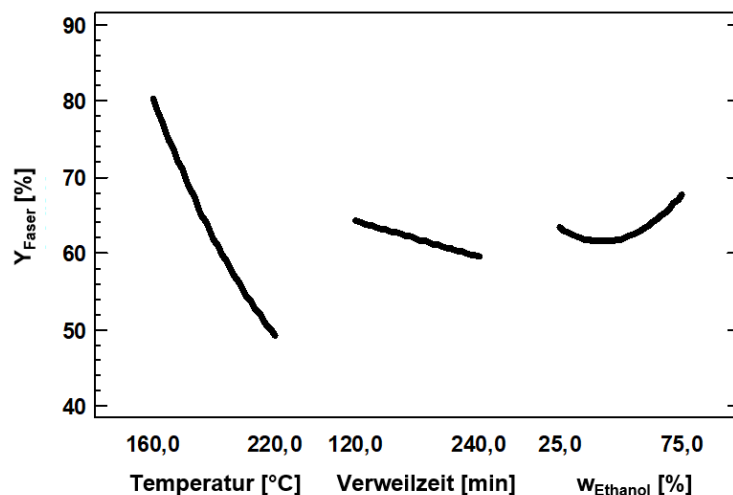


Abbildung 69: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{\text{Faser}}$



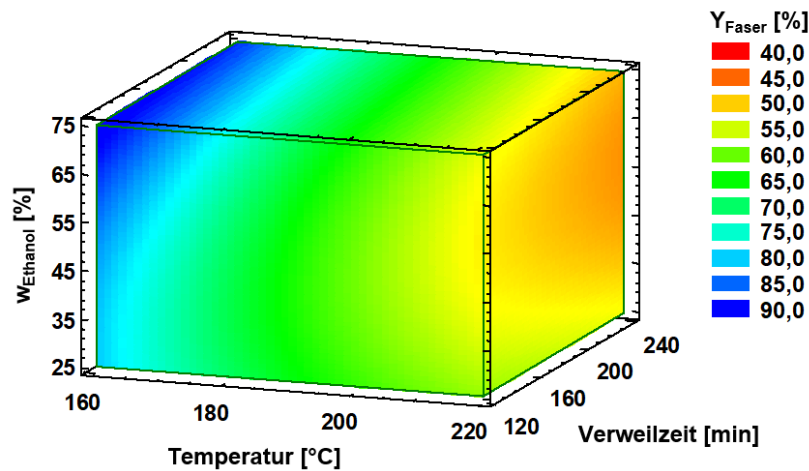


Abbildung 70: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Faser}}$  ( $R_{\text{kor}}^2 = 93,9\%$ )

Beim Aufschluss findet eine gute Solubilisierung der Hemicellulosen ab 190 °C statt, so dass bei harschen Aufschlussbedingungen (> 200 °C) eine nahezu vollständige Entfernung aus der Faserfraktion vorliegt. Aus den Erfahrungen und Literaturdaten wird jedoch erwartet, dass bei diesen Bedingungen Folgereaktionen stattfinden und sich Produkte daraus in der Hemicellulosefraktion P-OptC# identifizieren lassen. Darauf wird im entsprechenden Abschnitt näher eingegangen.

In nahezu allen Versuchen beträgt die Ausbeute an Cellulose > 80 % (außer bei den Versuchen P-Opt11 und 13, die bei sehr niedriger Ethanolkonzentration oder bei den extremsten Aufschlussbedingungen durchgeführt wurden). Bei Aufschlusstemperaturen < 200 °C liegt  $Y_{\text{Cellulose}}$  in fast allen Versuchen sogar bei > 90 %. Unter ähnlichen Bedingungen ist die Zusammensetzung der Faserfraktion vergleichbar mit den Ergebnissen von *Pan et al.*. Die ermittelten Trends sind ebenfalls ähnlich, jedoch ist darauf zu achten, dass von *Pan et al.* Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt wurde, die einen großen Einfluss auf das Aufschlussverhalten hat.[182] Auch bei *Ludwig* betrug die Ausbeute an Cellulose unter optimierten Aufschlussbedingungen ~ 94 % in der Faserfraktion [40]. *Chum et al.*, die *Populus trichocarpa* mittels säurekatalysiertem Methanol/Wasser-Aufschluss fraktionierten, weisen ebenfalls eine Wiederfindung der Hexosen in der Faserfraktion von 80 - 90 % aus [512]. Unterschiedlich gegenüber den drei genannten Publikationen ist jedoch das Flottenverhältnis, unter denen die Versuche in dieser Arbeit durchgeführt worden sind. Dieses ist mit 6 : 1 (Aufschlusslösung : Holz) niedriger und damit ökonomischer als bei *Pan et al.* mit 7 : 1, *Chum et al.* mit 10 : 1 und *Ludwig* mit 12 : 1 [40, 182, 512].

Erwartungsgemäß nimmt der Gehalt an Lignin in der Faserfraktion mit steigender Intensität des Aufschlusses ab. Außer bei P-Opt11 folgt der säureunlösliche

Ligninanteil  $w_{\text{Lignin, unlöslich}}$  diesem eindeutigen Trend. Folgereaktionen der Zucker und Kondensation von diesen Intermediaten und Ligninbruchstücken führen zu sogenanntem „Pseudo-Lignin“, welches als unlöslicher Anteil gravimetrisch mitbestimmt wird. Eine ausführliche Erklärung zu diesem Ablauf ist im Kapitel 4.2.1 sowie im Artikel von *Shinde et al.* zu finden [513]. Bezogen auf die Ligninmenge im eingesetzten Pappelholz befindet sich noch 17 - 50 % (P-Opt11 nicht berücksichtigt) des Lignins in der Faserfraktion, was Delignifizierungsgraden bis 83 % entspricht. Ähnliche Werte für die Delignifizierung erreichten ebenfalls *Pan et al.* und *Chum et al.*, jedoch unter Einsatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zur Intensivierung des Aufschlusses [183, 499]. Eine auf Basis der Versuchsdaten durchgeführte Regressionsanalyse der dafür signifikanten Parameter Aufschlusstemperatur und Ethanolkonzentration, mit dem Ziel der Minimierung des Restligningehaltes in der Faserfraktion, ergab, dass bei maximaler Temperatur und Ethanolkonzentration ( $T = 220\text{ °C}$  und  $w_{\text{Ethanol}} = 75\%$ ) bei  $\tau = 180\text{ min}$  eine Delignifizierung von 85 % erreicht werden kann (Gleichung 38, Anhang). Das Ergebnis von P-Opt1 liegt mit einer Delignifizierung von 83 % nahe am Optimum. Essenziell ist, dass das aus dem Pappelholz herausgelöste Lignin auch als Produkt gewonnen werden kann, was im kommenden Abschnitt betrachtet wird.

### Ausbeute und Charakterisierung der Ligninfraktion

In Abbildung 71 ist der Einfluss der einzelnen Aufschlussparameter auf die Ligninausbeute gezeigt (Werte siehe Tabelle 43, Anhang). Der sich ebenfalls aus der Regressionsanalyse erstellte 3D-Kontourplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Lignin}}$  ist in Abbildung 72 dargestellt. Die dazugehörige Regressionsgleichung befindetet sich im Anhang (Gleichung 39).

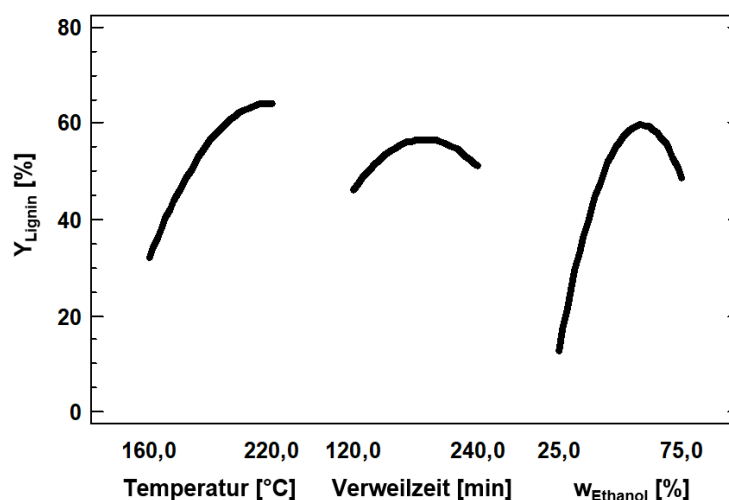


Abbildung 71: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{\text{Lignin}}$

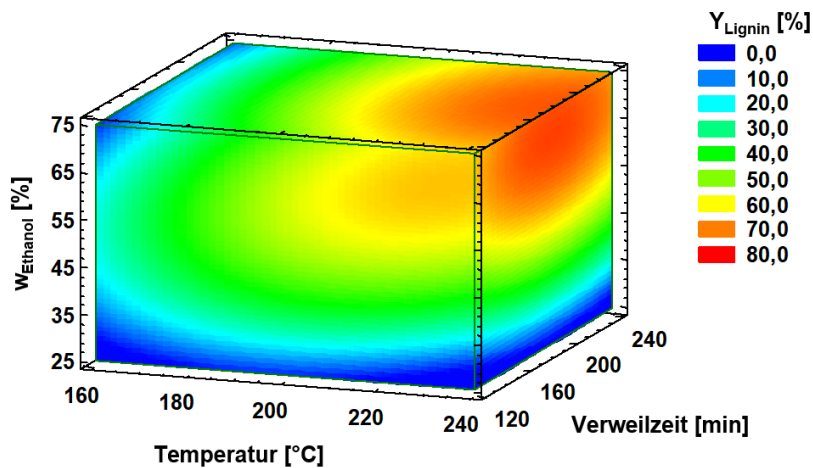


Abbildung 72: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Lignin}}$  ( $R_{\text{kor}}^2 = 91,5 \%$ )

Sowohl Temperatur als auch die Ethanolkonzentration haben einen großen, die Verweilzeit einen moderaten Einfluss auf die Ligninausbeute. Eine Maximierung von  $Y_{\text{Lignin}}$  als Zielvorgabe der Optimierung resultierte in folgender Parameterkombination:  $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 190 \text{ min}$ ,  $W_{\text{Ethanol}} = 64,7 \%$ . Theoretisch ist so eine Ligninausbeute von 73,3 % möglich. Die Differenz der über Fällung gewonnenen Ligninmenge und der über den Delignifizierungsgrad errechneten Ligninausbeute lässt schlussfolgern, dass das Lignin entweder nicht komplett aus der A-Lsg. gefällt werden kann oder über die Waschlösung entfernt wird. Eine Verdünnungsfällung der W-Lsg. mit der vierfachen Menge Wasser bestätigte letztere Vermutung. Daher wurden die Waschlösungen aller Versuche einer Präzipitation unterzogen und die Ligninausbeute bestimmt. Zwischen 6 und 24 % des im Ausgangsmaterial enthaltenen Lignins befinden sich in der W-Lsg., je nach Intensität des Aufschlusses. Schlussfolgernd ist eine Aufarbeitung beziehungsweise Nutzung essenziell für einen wirtschaftlichen Betrieb. Diese Untersuchung gibt ebenfalls Aussagen darüber, wieviel Lignin aus einem vorangegangenen Aufschluss übertragen wird, wenn die W-Lsg. in semi-kontinuierlichen Aufschlüssen als A-Lsg. der Folgekochung eingesetzt wird. Die Ergebnisse der Verteilung des Lignins in den drei Fraktionen ist als Ligninbilanz für alle Versuche in Tabelle 44 (Anhang) dargestellt. Betrachtet man die Summe der über die Fällung ausschleusbaren Ligninmenge und setzt diese ins Verhältnis zum Ligningehalt des Pappelholzes, so sind Ligninausbeuten um 90 % zu erreichen. Ähnliche Ausbeuten von maximal 90 % erreichten auch *Pan et al.* mit einem schwefelsäurekatalysierten Aufschluss durch Fällung der vereinigten Aufschluss- und Waschlösungen, so dass diese Werte als realistisch einzustufen sind [183]. Die tendenziell zu hohen Ausbeuten bei P-Opt7, 11, 13 und 14 lassen sich auf die Bildung von „Pseudo-Lignin“ zurückführen. Die um den Ligningehalt der W-Lsg.

erweiterte Regressionsgleichung für die Gesamtligninausbeute  $Y_{\text{Lignin,P-OptB+P-OptW-Lsg}}$  ist im Anhang (Gleichung 40) und der sich daraus ergebene 3D-Kontourplot der geschätzten Wirkungsfläche in Abbildung 73 gezeigt. Da sich die Tendenzen der einzelnen Aufschlussparameter nicht wesentlich von denen in Abbildung 71 dargestellten Einflüssen unterscheiden und nur die absoluten Werte höher sind, wird auf eine separate Darstellung verzichtet.

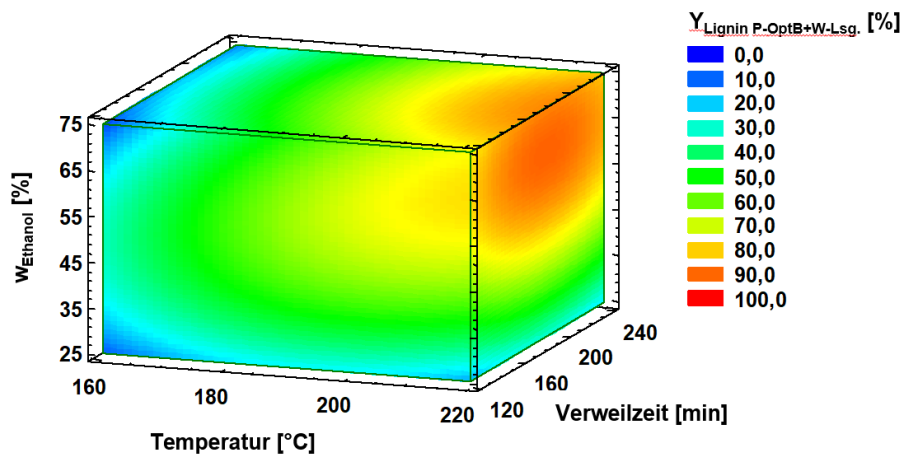


Abbildung 73: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Lignin,P-OptB+P-OptW-Lsg}}$  ( $R_{\text{kor}}^2 = 85,9 \%$ )

Aus der Charakterisierung des Pappellignins abgeleitet, die in Tabelle 43 (siehe Anhang) zusammengefasst ist, zeigt Abbildung 74 die Abhängigkeit der signifikanten Aufschlussparameter Temperatur und Ethanolkonzentration auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  (Regressionsgleichung 41, Anhang).

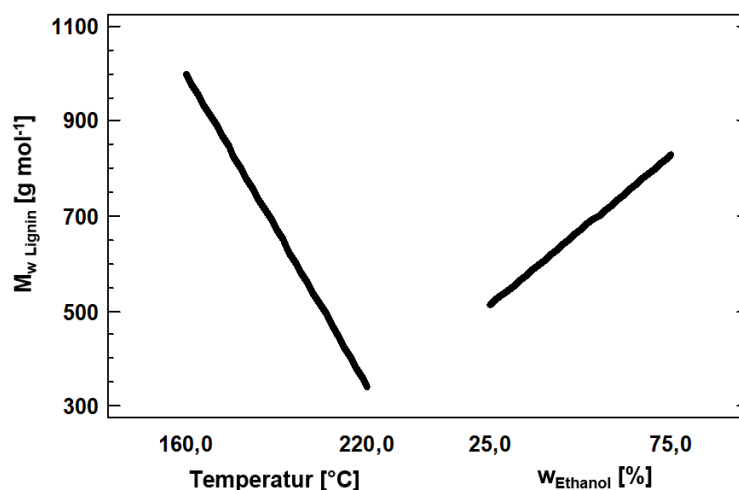


Abbildung 74: Einfluss der signifikanten Parameter Temperatur und  $w_{\text{Ethanol}}$  auf  $M_w, \text{Lignin}$

Durch die schlechte Löslichkeit der Lignine aus den Versuchen P-Opt11 und 14 in Tetrahydrofuran konnte  $M_w$  dieser Proben nicht bestimmt werden, infolgedessen das korrigierte Bestimmtheitsmaß der Regressionsgleichung nur 52,8 % beträgt. Die mit steigender Aufschlussstemperatur und sinkender Ethanolkonzentration ermittelte

Abnahme des Molekulargewichtes ist analog den Beobachtungen von *Pan et al.* und *Chum et al.* [183, 499]. Auffällig ist das niedrigere Molekulargewicht im Vergleich zu Buchenligninen und die durchgängig niedrige Polydispersität der Pappellignine von  $D = 1,0 - 1,8$ , was auf eine sehr homogene Verteilung der Ligninbruchstücke und einen bereits erfolgten Abbau der Etherbindungen schließen lässt.

Der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt zeigt bei steigenden Aufschlussstemperaturen und Ethanolkonzentrationen eine Zu- beziehungsweise Abnahme (Ergebnisse siehe Tabelle 43, Anhang). Diese Auswirkung lässt sich aus den publizierten Daten von *Chum et al.* ebenfalls interpretieren [499]. Mit elementaren Zusammensetzungen von  $C = 60 - 65 \%$ ,  $H = 6 - 8 \%$  und  $O = 28 - 33 \%$  (ohne Berücksichtigung von P-Opt7, da zum Teil große Abweichungen) liegen die Messwerte in den von *Chum et al.* und *Hua et al.* veröffentlichten Bandbreiten [499, 514].

Zur Strukturaufklärung sind von allen Ligninfraktionen IR-Spektren aufgenommen worden. Beispielhaft zeigt Abbildung 75 die IR-Spektren der Probe P-OptB13 und dem aus der zugehörigen Waschlösung der Faserfraktion präzipitiertem Lignin.

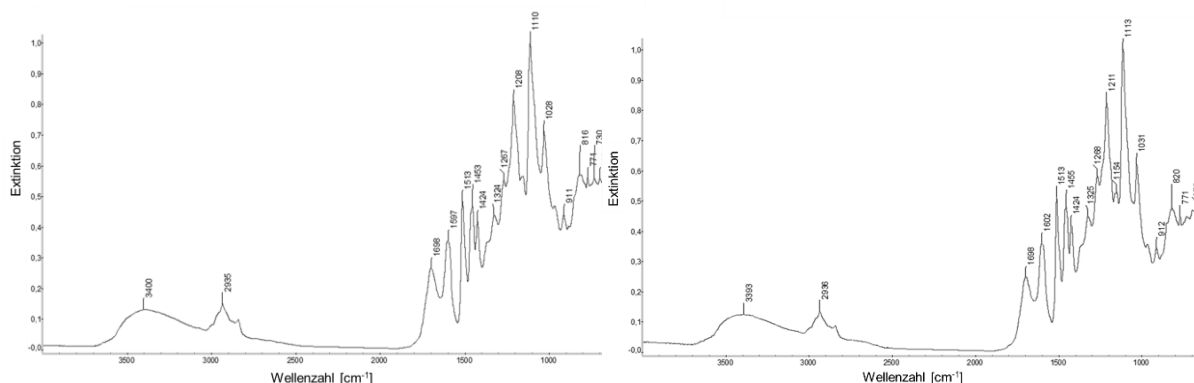


Abbildung 75: IR-Spektren der Lignine P-OptB13 (links) und des Lignins aus der W-Lsg. der Faserfraktion des gleichen Aufschlusses (rechts)

Es ist festzustellen, dass beide Lignine aus dem gleichen Aufschluss chemisch nahezu identisch sind. Dies trifft für alle Proben der Versuchsserie zu. Die IR-Spektren zeigen die für Lignine charakteristischen Peaks. Gut zu erkennen sind die für Laubholz-Lignin typischen Syringyl- ( $\sim 1325 \text{ cm}^{-1}$ ) und Guajacyl-Einheiten ( $\sim 1268 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie die ausgeprägte Absorption der Methoxygruppe bei  $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$  [515]. Eine Ermittlung der Verhältnisse der dekonvulierten Peaks bei  $1325 \text{ cm}^{-1}$  und  $1265 \text{ cm}^{-1}$  gibt Auskunft über die Verteilung der S/G-Struktureinheiten. An ausgewählten Proben durchgeführte Auswertungen bestätigen das für Pappelholz typische Verhältnis von mehr Syringyl- gegenüber Guajacyl-Einheiten [456]. Ein Vergleich von Lignin eines milden

Aufschlusses (z. B. von P-Opt2) mit einem, das unter höheren Temperaturen und Verweilzeiten extrahiert wurde (P-Opt13), zeigt ein leicht unterschiedliches Verhältnis der S/G-Einheiten, jedoch keine großen Unterschiede im generellen strukturellen Aufbau. Für eine weitere Verarbeitung sollten daher noch ausreichende Funktionalitäten, speziell Etherbindungen vorliegen. Auch eine Vereinigung der beiden Fällungsprodukte aus der A-Lsg. und der W-Lsg. wäre ohne Qualitätsverluste möglich, wenn keine semi-kontinuierliche Fahrweise gewählt wird. Auf diese wird im Abschnitt zur Skalierung weiter eingegangen.

### Ausbeute und Charakterisierung der Hemicellulosefraktion

Bezogen auf die eingesetzte Masse an Pappelholz werden 5 - 11 % der darin enthaltenen Komponenten als Hydrolyse oder Abbauprodukte, ausgedrückt über  $Y_{\text{wasserlösliche Komponenten}}$  (Gleichung 10, Kapitel 4.1.4), herausgelöst und sind in der wässrigen Hemicellulosefraktion zu finden. Mit steigender Aufschlusstemperatur und sinkendem Ethanolgehalt in der Aufschlusslösung steigt deren Gehalt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem abfallenden Anteil der Hemicellulose-Zucker in der Faserfraktion, die bis zur vollständigen Entfernung reichen (Tabelle 41, Anhang). Auffallend niedrig ist der eigentliche Gewichtsanteil der über die NREL-Methodik bestimmten hemicellulosestämmigen Zucker. Dieser liegt zwischen  $w_{\text{Hemicellulose}} = 0 - 29 \%$ , mit dem höchsten Wert bei den mildesten Bedingungen (P-Opt12,  $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 180 \text{ min}$  und  $w_{\text{Ethanol}} = 25 \%$ ). Die Ausbeute an Hemicellulose  $Y_{\text{Hemicellulose}}$  ist dementsprechend gering und die Regressionsanalyse nur bedingt aussagekräftig ( $R_{\text{korrr}}^2 = 62,2 \%$ ). Der Vollständigkeit halber sind die Einflüsse der Aufschlussparameter als Haupteffekte-Diagramm und als 3D-Kontourplot in Abbildung 76 und 77 dargestellt (zugehörige Regressionsgleichung 42 im Anhang).

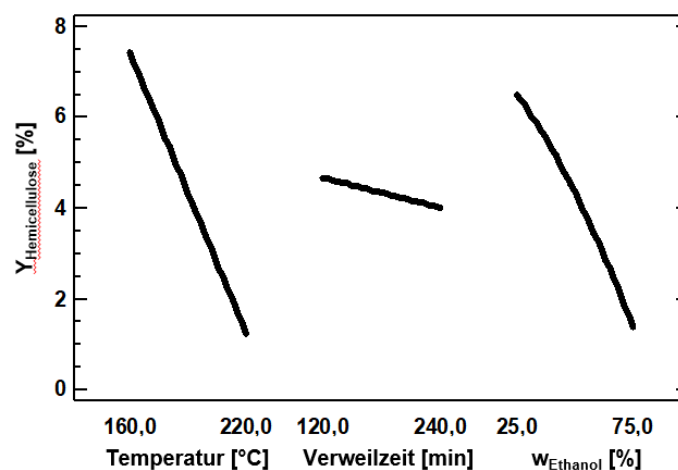


Abbildung 76: Einfluss der Aufschlussbedingungen auf  $Y_{\text{Hemicellulose}}$

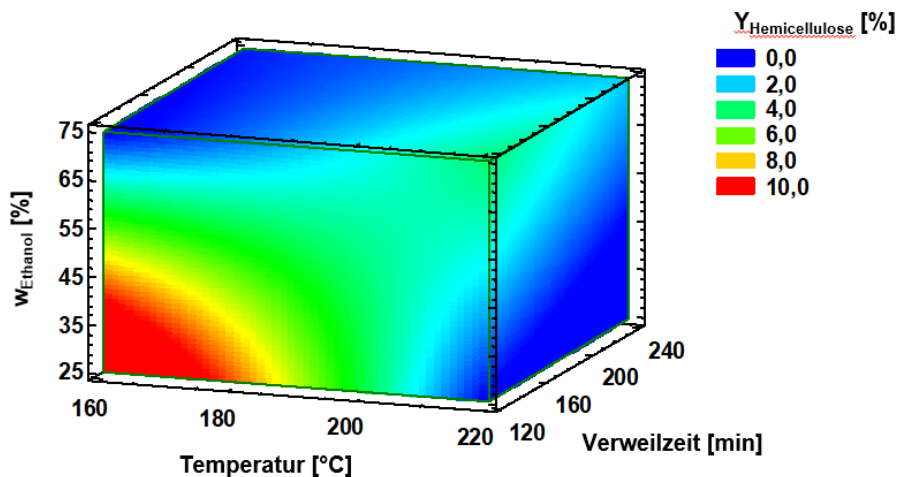


Abbildung 77: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Hemicellulose}}$  ( $R_{\text{kor}}^2 = 62,2 \%$ )

Wie bereits für die Gesamtheit der wasserlöslichen Komponenten beschrieben, nimmt die Ausbeute an Hemicellulosezuckern mit steigender Temperatur und sinkender Ethanolkonzentration stark ab. Die Verweilzeit hat fast keinen Einfluss. Die Auswertung der HPLC-Chromatogramme zeigt, dass nur ein geringer Teil der Zucker die Reaktionsbedingungen überdauert, ohne Folgereaktionen einzugehen. Da über die NREL-Methodik, die ebenfalls einen zweistufigen sauren Aufschluss beinhaltet, keine verlässlichen Aussagen über die Konzentrationen der Abbauprodukte getroffen werden können, kann nur vermutet werden, dass die gemessenen Carbonsäurekonzentrationen zum Großteil aus dem eigentlichen Aufschluss stammen. Ameisensäure bis zu  $305 \text{ mg L}^{-1}$ , Essigsäure bis zu  $661 \text{ mg L}^{-1}$  und Lävulinsäure bis zu  $225 \text{ mg L}^{-1}$  beschleunigen wiederum die Abbaureaktionen der Zucker, was zu weiteren Verlusten führt. Durch den hohen Ethanolgehalt der Proben kann bei der Versuchsserie P-Opt# nicht beurteilt werden, ob die Hemicellulose-Zucker in monomerer oder oligomerer Form vorliegen, da Ethanol gleichzeitig mit den Zuckern eluiert und somit eine Auswertung der Proben P-OptC# nicht möglich war. Die Anteile an Glucose aus dem Abbau der Cellulose und von säurelöslichen Ligninfragmenten sind mit  $< 1 \%$ , beziehungsweise  $1 - 3 \%$  niedrig.

Insgesamt scheinen die Bedingungen bei den durchgeführten Aufschlüssen für die Gewinnung von Hemicellulosen aus Pappelholz für zu harsch. Selbst bei Aufschlusstemperaturen von  $160 \text{ °C}$ , Verweilzeiten von  $2 - 3 \text{ h}$  und niedrigen Ethanolkonzentrationen von  $25 \%$  sind die Ausbeuten weit unter denen anderer Arbeiten. Ludwig erreichte Xylanausbeuten  $> 80 \%$  mittels säurekatalysiertem Organosolv-Aufschluss, jedoch bei einer Verweilzeit von nur  $48 \text{ min}$  [40]. Aus den Messwerten von Pan et al. lässt sich ableiten, dass sich  $58 \%$  der im Holz erhaltenen Xylose in der wässrigen

Phase befindet. Die Aufschlussbedingungen waren  $T = 180\text{ °C}$ ,  $\tau = 60\text{ min}$ ,  $w_{\text{Ethanol}} = 50\text{ %}$  und  $1,67\text{ % H}_2\text{SO}_4$  bezogen auf eingesetztes Holz.[182] Durch Extraktion von Pappel mittels Liquid Hot Water-Verfahren erreichten *Kim et al.* bei  $200\text{ °C}$  und einer Verweilzeit von 10 min Hemicelluloseausbeuten von 62 %, unter geringer Bildung von Zuckerfolgeprodukten [516]. *Lee et al.* nutzten ebenfalls diese Vorgehensweise, um bei  $200\text{ °C}$  und 15 min Verweilzeit eine Xylansolubilisierung von bis zu 90 % zu erreichen [517]. Weitere Arbeitsgruppen, z. B. *Huang et al.* oder *Wen et al.* nutzen essigsäure Aufschlussmethoden um oligomere Xylane aus Pappel zu gewinnen. Die Aufschlussbedingungen sind dabei ebenfalls milder als in dieser Arbeit. *Huang et al.* erhielten z. B. bei  $T = 170\text{ °C}$ ,  $w_{\text{Essigsäure}} = 6,55\text{ vol\%}$  und  $\tau = 27\text{ min}$  eine Gesamtxyloseausbeute von 71 %.[518, 519]

Wie schon bei der Untersuchung zum Aufschluss von Buchenholz beschrieben, verursacht die Zielstellung einer Maximierung der Xylanausbeute bei gleichzeitig maximaler Ligninausbeute einen unvereinbaren Zielkonflikt, da die Aufschlussbedingungen vollkommen gegensätzlich sind. Eine mögliche Lösung könnte ein zweistufiger Aufschluss mit steigender Intensität sein, der in der ersten Phase eine Xylangewinnung und in der zweiten Phase unter drastischeren Bedingungen eine Lignin- und Faserstoffgewinnung ermöglicht. Weitere Verbesserungsmöglichkeiten werden in der Zusammenfassung gegeben.

### **Skalierung und weitere Optimierung**

Da in dieser Arbeit die Gewinnung und Verwertung der Ligninfraktion im Fokus steht, wurden unter den im Labormaßstab optimierten Bedingungen weitere Aufschlüsse im 13 L-Reaktor durchgeführt (Versuchsserien Pap#). Diese dienen gleichermaßen der Herstellung einer größeren Ligninmenge für die Spaltung zu Aromaten (Kapitel 5) als auch zur Validierung des Prozessmodells. Basierend auf den Erfahrungswerten aus der Skalierung des Aufschlusses von Buchenholz, wurde auf eine pauschale Reduktion der Ethanolkonzentration verzichtet, da durch Verringerung des Flottenverhältnisses ein größerer wirtschaftlicher Effekt erzielt wird und daher diese Optimierung priorisiert wurde. Die Einsparung von Aufschlusslösung wurde in den Versuchen Pap9 - 12 umgesetzt (Reduzierung Flottenverhältnis von 6 : 1 auf 5 : 1).

Abweichend von der Skalierung des Buchenholzaufschlusses musste die Verweilzeit leicht verlängert werden. Auf- und Abkühlexperimente mit einer Suspension gleicher



Zusammensetzung der Laborversuche und Berechnungen des Schweregrades  $R_0$  eines nicht-isothermen Aufschlusses nach Gleichung 21 ergaben, dass eine Verweilzeit von 200 min, anstelle der sich nach Gleichung 40 für  $Y_{\text{Lignin,P-OptB+P-OptW-Lsg.}}$  als optimal ermittelten 190 min, angesetzt wurde. Die Versuche wurden direkt semi-kontinuierlich durchgeführt, dies bedeutet die Waschlösung des Aufschlusses wird als Aufschlusslösung der folgenden Kochung eingesetzt. Damit sollte eine Ligninausbeute erreicht werden können, die im Labormaßstab der Summe der Fällungen der A-Lsg. und der W-Lsg. entspricht.

Trotz Beibehaltung der Ethanolkonzentration und leichter Verlängerung der Verweilzeit zeigten die Aufschlüsse im 13 L-Reaktor niedrigere Aufschluss- und Extraktionseffizienzen, ermittelt mit Gleichung 4, gegenüber den Laborversuchen. Mit  $Y_{\text{Extrakt}} = 15 - 26 \%$  und respektive  $Y_{\text{Faser}} = 85 - 74 \%$  sind die Resultate nur etwa halb so hoch, wie erwartet. Auch die Ligninausbeuten bewegen sich mit  $Y_{\text{Lignin}} = 35 - 53 \%$  unter den gewählten Aufschlussbedingungen auf verhältnismäßig niedrigem Niveau. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 47 im Anhang aufgeführt. Die Charakterisierung der erhaltenen Lignine zeigt keine Auffälligkeiten. Die gemessenen Werte liegen jedoch in einem Bereich, dem eigentlich mildere Aufschlussbedingungen zugrunde liegen (Tabelle 19). Die Qualität des Lignins ist jedoch für eine Weiterverarbeitung hervorragend, was das IR-Spektrum in Abbildung 78 unterlegt.

Tabelle 19: Molekulargewichte und Elementaranalyse des Lignins aus Pap5 - 8

Versuch Pap	$M_n$ g mol <sup>-1</sup>	$M_w$ g mol <sup>-1</sup>	$M_z$ g mol <sup>-1</sup>	D ( $M_w/M_n$ )	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
5 - 8	895	1.077	1.300	1,2	61,6	6,4	0	0	29,1	97,1

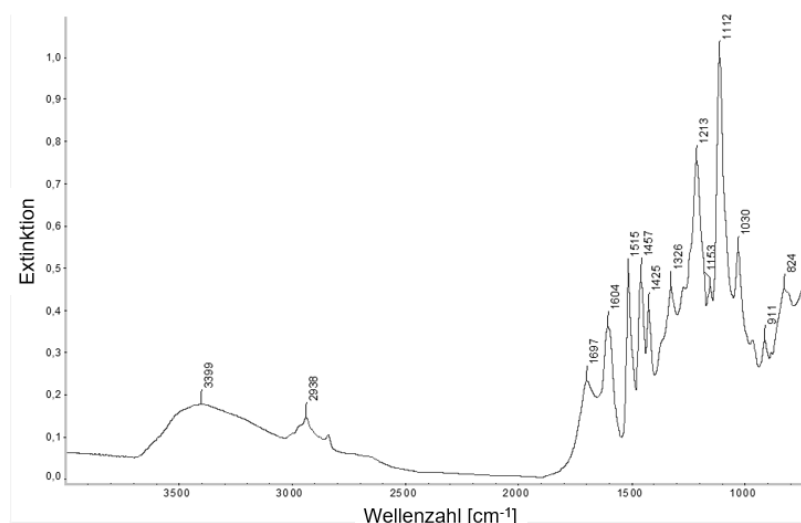


Abbildung 78: IR-Spektrum von Lignin aus Pap5 - 8

Der erwartete Trend der Steigerung der Ligninausbeute bei hintereinander folgenden Aufschlüssen ist bei den Versuchen eindeutig. Das der letzte Versuch einer Reihe eine nochmals höhere Ligninausbeute aufweist, resultiert aus der zusätzlichen Ligninmenge, welche aus der Präzipitation der W-Lsg. stammt. In der Waschlösung der Faserfraktion befinden sich bezogen auf die Ligninmenge im Holz ca. 8 % des Lignins, auch hier ein geringerer Wert als nach den Laboruntersuchungen erwartet. In einer Versuchsserie ist die Anreicherung annähernd konstant, was die Versuche Pap8 und 12 sowie Pap13 und 14 zeigen. Die Reduktion des Flottenverhältnisses von 6 : 1 auf 5 : 1 hat keinen Einfluss auf den Aufschluss, so dass bei entsprechender Auslegung des Aufschlussapparats eine Einsparung erzielt werden kann.

Insgesamt zeigen die Resultate, dass ein semi-kontinuierlicher Aufschluss von Pappelholz unter erniedrigtem Flottenverhältnis von 5 : 1 möglich ist. Die aus den Labordaten erwartete gute Aufschlusseffizienz und Ausbeuten an Lignin konnten jedoch nicht erreicht werden, so dass in weiterführenden Arbeiten die Aufschlussparameter fortlaufend optimiert werden müssen. Da die Aufschlusstemperatur annähernd ausgereizt ist und die verwendete Ethanolkonzentration ebenfalls gut geeignet scheint, wären nur die Verlängerung der Aufschlusszeit oder die Verwendung von Katalysatoren mögliche Optionen. Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz des Schweregrades  $R_0$  eines nicht-isothermen Aufschlusses von *Lavoie et al.* zur Anpassung der Verweilzeit müsste hinsichtlich der Referenztemperatur, ab wann der Aufschlussprozess einsetzt und der für die Berechnung verwendeten Aktivierungsenergie  $\omega$ , ebenfalls verifiziert werden. Die aus der Skalierung erhaltenen Daten und die daraus ermittelten Regressionsmodelle sind eine gute Basis für weitere verfahrenstechnische Optimierungen. Das Modell für  $Y_{\text{Lignin,P-OptB+P-OptW-Lsg.}}$  (Gleichung 40) sollte jedoch nur im Labormaßstab Anwendung finden und bei einer Skalierung und semi-kontinuierlicher Fahrweise Gleichung 39 zur Berechnung der Gesamtligninausbeute herangezogen werden.

### **4.3 Vergleich der Ethanol/Wasser-Aufschlüsse von Buchen- und Pappelholz**

Generell verhalten sich die beiden Holzarten Buche und Pappel beim autokatalytischen Aufschluss mit Ethanol/Wasser-Mischungen ähnlich. Auf alle untersuchten Zielgrößen hat die Aufschlusstemperatur den größten Einfluss, gefolgt von der

Ethanolkonzentration im Aufschlussmedium. Die Verweilzeit hat keinen, keinen signifikanten oder nur einen geringen Effekt. Tabelle 20 fasst die Erkenntnisse aus den Laborversuchen, die zur Modellierung des Aufschlusses mittels datengestützter Regressionsanalyse dienten, zusammen.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Parametereinflüsse auf die verschiedenen Zielgrößen

Zielgröße (Optimierung)	Buchenholz			Pappelholz		
	T	$\tau$	W <sub>Ethanol</sub>	T	$\tau$	W <sub>Ethanol</sub>
Y <sub>Extrakt</sub> (max)	↑	—	53 - 67 %	↑	—	56 - 65 %
Y <sub>Faser</sub> (min, bei gleichzeitiger max w <sub>Cellulose</sub> )	↑	↑	↓	↑	↑	—
Y <sub>Lignin</sub> (max)	↑	200 min	~ 64 %	↑	190 min	~ 65 %
M <sub>w,Lignin</sub> (min)	↑	—	↓	↑	—	↓
Y <sub>Hemicellulose</sub> (max)	↓	↑	↓	↓	—	↓

↑: Maximieren, ↓: Minimieren, — : kein Einfluss oder nicht signifikant  
Größe des Symbols oder der Schrift entspricht der Einflussintensität

Dass die Aufschlussdauer den geringsten Einfluss auf die für diese Arbeit relevanten Kennwerte, d.h. Ausbeute Lignin sowie Ausbeute und Reinheit der Faserfraktion (über den Gewichtsanteil Cellulose bestimmt) hat, konnte bei der Skalierung nicht planmäßig genutzt werden. Trotz Korrektur der Verweilzeit über den Schweregrad  $R_0$  eines nicht-isothermen Aufschlusses, welcher die Aufheiz- und Abkühlzeiten berücksichtigt, konnten für beide Holzarten im 13 L-Maßstab nur geringere Ausbeuten an Lignin und ein höherer Gehalt an Faserfraktion (resultierend aus einem höheren Restligningehalt) gegenüber den Laborversuchen erhalten werden. Die im Vergleich zum Stand der Technik hervorragenden Werte für Y<sub>Lignin</sub> von bis zu 88 % aus Buchenholz und bis zu 90 % aus Pappelholz (bei Bilanzierung von Lignin aus der Waschlösung), die sehr gut mit den empirischen Prozessmodellen harmonieren, konnten in den größeren Reaktoren nicht mehr erreicht werden. Die Ligninausbeuten betragen bis 74 % aus Buchenholz und nur 53 % aus Pappelholz unter Nutzung der erarbeiteten semi-kontinuierlichen Fahrweise, bei der die Waschlösung der Faserfraktion als Aufschlusslösung für den Folgeaufschluss eingesetzt wird. Die generell niedrigeren Werte können zum einen durch eine leicht abgewandelte Aufarbeitung, bei der andere Apparate als im Labormaßstab eingesetzt wurden, erklärt werden. Die Charakterisierung der Lignine mittels GPC, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie lassen jedoch den Schluss zu, dass bei den skalierten Aufschlüssen abweichende Bedingungen geherrscht haben müssen, als aus den Laborergebnissen angenommen. Ursächlich

hierfür kann nur die Verweilzeit unter Aufschlussbedingungen sein, die über den Schweregrad  $R_0$  errechnet wurde. Hierzu sind mehrere Einflussgrößen zum Teil aus der Literatur übernommen oder über Referenzversuche bestimmt worden. Diese scheinen nur unzureichend die realen Bedingungen wiederzugeben. Eine weitere Möglichkeit sind Folgereaktionen, die während der langsameren Aufheizzeit des größeren Reaktors stattfinden können. Insgesamt ist bei der Übertragung der Prozessmodelle auf einen größeren Maßstab der Einfluss der Auf- und Abkühlzeiten, inklusive der dabei stattfindenden Reaktionen, mit zu betrachten. Die ebenfalls in dieser Arbeit entwickelte NIR/Vis-Messmethode kann hierzu angewandt werden. Mit dieser Analysetechnik ist der Ligningehalt in der Aufschlusslösung online quantifizierbar, so dass daraus Rückschlüsse auf den Extraktionsfortschritt gezogen und die zu erwartende Ausbeute abgeleitet werden können.

Durch eine Kombination von schlagartiger Druckentspannung (Steam Explosion-Effekt) und Organosolv-Extraktion als integrierter Prozessablauf lässt sich die Ligninausbeute geringfügig steigern. Ebenso zeigt eine Gegenstromextraktion eine leichte Verbesserung. Beide Prozessvarianten sind an Buchenholz getestet worden und mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Pappelholz übertragbar.

Durch die Prozessmodelle lassen sich die Ethanol/Wasser-Aufschlüsse der beiden Holzarten über einen weiteren Parameterraum vollumfänglich beschreiben und ermöglichen Vorhersagen sowie Bewertungen für Aufschlusstemperaturen über 200 °C, eine Grenze der meisten Literaturdaten zu Organosolv-Prozessen. Aus den verfahrenstechnischen Erkenntnissen, Resultaten der Versuche sowie aus Vorschlägen aus der Literatur lässt sich für eine großtechnische Umsetzung die Empfehlung ableiten, entweder einen Festbettreaktor oder einen kontinuierlichen Kocher unter Führung des Aufschlussmediums im Gegenstrom einzusetzen [164, 165]. Mit beiden Reaktortypen ist eine sehr gute Kontrolle der Aufschlussdauer möglich, da das Aufschlussmedium bereits vortemperiert auf das Hackschnitzelbett gegeben wird und die Kontaktzeit über den Volumenstrom oder die Zyklenzahl über das Festbett exakt bestimmt werden kann. Die Auswahl der Anlagenkonfiguration ist hauptsächlich abhängig von der Durchsatzmenge und von der gewünschten Modularität und Flexibilität im Hinblick auf Kapazitätserweiterung, der Varianz in Art des Rohstoffes und dessen Qualität sowie dem Anspruch Produkte mit verschiedenen Spezifikationen herstellen zu wollen. Unterstützend kann die NIR/Vis-Messmethode zur Konzentrationsverfolgung

eingesetzt werden. Optional ist die Kombination mit einer Vorextraktion unter milderen Bedingungen, hauptsächlich zur Gewinnung der Hemicellulosefraktion, oder einer Zerkleinerung über einen explosionsartigen Druckwechsel. Die Varianten sind in Abbildung 79 skizziert, die beiden Reaktortypen mit roter, die fakultative Vorbehandlungsstufe mit grüner Umrandung. Zur Vereinfachung sind nur die Hauptaggregate gezeigt.

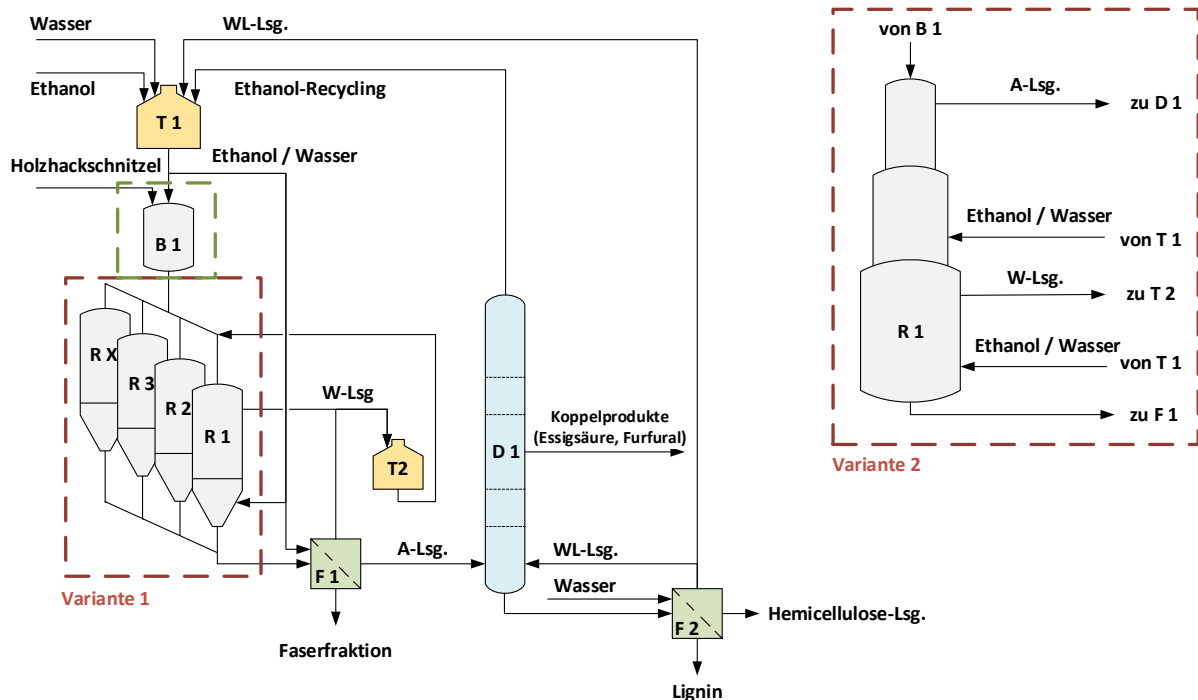


Abbildung 79: Verfahrensvorschläge für den autokatalytischen Ethanol/Wasser-Aufschluss von Laubhölzern (Variante 1: Festbettreaktor, Variante 2: kontinuierlicher Kocher)

Die Abweichungen der Ligninausbeuten der beiden Holzarten, die sich gerade nach der Übertragung in den größeren Maßstab stärker bemerkbar machen, lassen sich mit den analytischen Daten begründen. Bereits aus der Charakterisierung der Lignine aus den Laborversuchen ist ersichtlich, dass das Pappellignin gegenüber dem von Buchenholz ein wesentlich geringeres Molekulargewicht aufweist. Gleichzeitig ist die Polydispersität geringer, was auf eine sehr homogene Fraktion schließen lässt. Dies erklärt auch die bessere Löslichkeit der Ligninfragmente in der wässrigen Waschlösung und eine unvollständige Fällung durch eine höhere Restlöslichkeit, was zu Verlusten während der Aufarbeitung führt. Es kann davon ausgegangen werden, dass unter den optimierten Prozessbedingungen für den Aufschluss bei  $T = 220\text{ °C}$  alle  $\alpha$ -Aryl-Ether gespalten werden [520]. Die stärkere Depolymerisation von Pappel gegenüber Buchenholz-Lignin lässt vermuten, dass bei Pappel zusätzlich ein höherer Anteil von  $\beta$ -Aryl-Ether hydrolysiert wird. Für Pappellignin ist dies von Wang *et al.* bei

Steam Explosion-Aufschlüssen, die bei 209 °C durchgeführt wurden, beschrieben. Über 2D-heteronuklear korrelierte NMR-Spektren konnte die Arbeitsgruppe eine Reduktion von 43,2  $\beta$ -Aryl Ether pro 100 Aromaten auf 29,9 Bindungen pro 100 Aromaten feststellen.[521] Aufgrund noch höherer Temperatur bei längerer Verweilzeit in dieser Arbeit ist daher ein struktureller Abbau sehr wahrscheinlich. Ein Nachweis über diese NMR-Methodik würde die Vermutung bestätigen. Diese Analysetechnik stand jedoch nicht zur Verfügung.

Einen Vergleich der unter optimierten und skalierten Bedingungen erhaltenen Lignine mit publizierten Daten zu Alcell-Lignin aus einem gemischten Laubholzsortiment aus 15 % Pappel (*Populus tremuloides*), 50 % Ahorn (*Acer rubrum*) und 35 % Birke (*Betula papyrifera*) zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21: Vergleich der unter optimierten Bedingungen hergestellten Lignine mit Alcell-Lignin [165, 522]

Parameter	Buchenlignin	Pappellignin	Alcell-Lignin
Molekulargewicht			
M <sub>n</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	987	895	1.340 / < 900
M <sub>w</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	1.924	1.077	1.985 / < 2.000
M <sub>z</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	3.363	1.300	k. A.
Polydispersität D	2,0	1,2	1,48 / 2,2
Elementaranalyse			
C [%]	61,7	61,6	66 - 67
H [%]	5,8	6,4	6 - 6,5
O [%]	31,0	29,1	k. A.
Aschegehalt [%]	< 1 %	< 1 %	< 1 %

k.A. - keine Angabe

Die Qualität der in dieser Arbeit hergestellten Buchenlignine entspricht etwa den in der Vergangenheit bereits kommerziell erhältlichen Alcell-Mustern. Zusätzlich können mit den über die Regressionsmodelle ausgewählten Aufschlussparametern Ligninfraktionen unterschiedlicher Charakteristika erzeugt und auf die Folgeanwendungen zugeschnitten werden. Die aus den IR-Spektren und der Molmassenverteilung abgeleiteten Konstitutionsunterschiede der beiden Lignintypen lassen bei der Herstellung von Aromaten über Hydrothermolyse Unterschiede im Reaktionsverhalten und den erzielten Produkten erwarten.

## 5. Hydrothermolyse von Lignin

Der zweite Teil dieser Arbeit widmet sich der Konversion der erhaltenen Buchen- und Pappellignine zu Phenolderivaten durch hydrothermale Spaltung im basischen Milieu. Das Vorgehen folgt der Arbeitsweise des vorangegangenen Kapitels, in dem die eingesetzten Chemikalien, die verwendete Anlagentechnik und Analysenmethoden sowie die Versuchsdurchführung beschrieben werden. Anschließend erfolgt die Bestimmung der Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Ligninspaltung und die Diskussion der Ergebnisse inklusive eines Vergleiches des Verhaltens beider Lignine und Empfehlungen zur großtechnischen Umsetzung.

### 5.1 Materialien und Methoden

#### 5.1.1 Rohstoffe und Chemikalien

Als Rohstoffe für die Entwicklung des Depolymerisationsverfahrens via Hydrothermolyse unter basischen Bedingungen wurden Chargen von Organosolv-Buchen- und Pappellignin aus verschiedenen Versuchsserien, durchgeführt im 13 L-Maßstab, eingesetzt. Das Buchenlignin stammt aus den Versuchen Raf24 - 32, 41 - 44, 59 - 61 und 92 - 94. Pappellignin wurde über die Versuche Pap5 - 12 hergestellt (siehe Kapitel 4). Die Analyse der beiden Ausgangsmaterialien, die jeweils aus einer homogenen Mischung der genannten Proben bestand, ist in Kapitel 5.1.3 zu finden. Die für die Versuche zur Hydrothermolyse und der Aufarbeitung der Produkte sowie der analytischen Methoden benötigten Chemikalien sind in Tabelle 22 gelistet.

Tabelle 22: Übersicht der verwendeten Chemikalien für die Versuche zur basenkatalysierten Hydrothermolyse und zur Optimierung der Aufarbeitung (vor Markierung) sowie zur analytischen Charakterisierung (nach Markierung)

Reagenz	Formel	Reinheit	Hersteller
Natriumhydroxid	NaOH	≥ 98 %	Carl Roth
Wasser, vollentsalzt	H <sub>2</sub> O	< 2 µS cm <sup>-1</sup>	Fraunhofer ICT
Salzsäure, techn.	HCl	≥ 30 %	Carl Roth
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	≥ 99,5 %	Carl Roth
Ethylacetat	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	≥ 99,5 %	Carl Roth
Isobutylmethylketon	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	≥ 99 %	Carl Roth
Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	≥ 99,5 %	Carl Roth
Natriumsulfat, wasserfrei	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99 %	VWR
Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	4.5	Linde Gas

Reagenz	Formel	Reinheit	Hersteller
Anisol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Guajacol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Syringol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Gallussäure	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	≥ 97 %	Sigma-Aldrich
Brenzcatechin (Catechol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
Vanillin	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	≥ 97 %	Sigma-Aldrich
Vanillinsäure	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	97 %	Sigma-Aldrich
Benzylphenylether	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O	98 %	Sigma-Aldrich
Diphenylmethan	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	98 %	Sigma-Aldrich
1,2-Diphenylethan (Bibenzyl)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	99 %	Sigma-Aldrich
Diphenylether	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	≥ 98 %	Sigma-Aldrich
Ethanol, vergällt mit Methylethylketon	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	≥ 99,8 %	Carl Roth
Tetrahydrofuran	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	≥ 99,9 %	Merck
Polystyrol-Standard (470-8.400 g/mol)	(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>	GPC-Standards	PSS
Helium	He	5.0	Linde Gas
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	99,8 %	Merck
Fluoranthen	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Analysenstandard	Merck
ICT-interne Ligninstandards in Anlehnung an [523]			Fraunhofer ICT
2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ClO <sub>2</sub> P	95 %	Sigma-Aldrich
endo-n-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	97 %	Sigma-Aldrich
Chloroform-d	CDCl <sub>3</sub>	> 99 %	Sigma-Aldrich
Pyridin	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	99,8 %	Sigma-Aldrich
D,L Methionin	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	≥99 %	IVA Analysetechnik

### 5.1.2 Anlagentechnik

Die Durchführung der Versuche erfolgte in einer für diese Arbeit modifizierten Hochdruckanlage (Eigenbau Fraunhofer ICT). Die Hauptspezifikationen der Anlage waren: T = 200 - 350 °C, p<sub>max.</sub> = 250 bar, τ = 30 - 1200 s. Am Anfang der Planung galt es einen korrosionsbeständigen Werkstoff, ein Verbindungssystem, welches sich unempfindlich gegenüber erwarteter Spannungsrisskorrosion verhält, und ein Pumpensystem, das hohe Drücke bei gleichzeitig hoher Dosiergenauigkeit erlaubt, auszuwählen [524]. Die Versuchsanlage wurde soweit möglich aus 316L (1.4404) mit Swagelok®-Bauteilen errichtet, da dieses Material eine annehmbare Haltbarkeit und die Schneidringverschraubung eine dauerhafte Dichtigkeit, auch bei zahlreichen Temperaturzyklen, aufweisen sollte [525]. Ein vereinfachtes Fließbild und ein Foto der verwendeten Versuchsanlage zeigen Abbildung 80 und Abbildung 81.



In dem gerührten Behälter B1 wird die gewünschte Ligninkonzentration in vorgelegter wässriger NaOH eingestellt. Mittels einer Doppel-Spritzenpumpe P1 (260D, Teledyne Isco) wird diese Lösung in den durch P2 (260D, Teledyne Isco oder LDC, Lewa) auf Druck und durch den Erhitzer E1 über Reaktionstemperatur gebrachten Wasserstrom unterhalb des Reaktors R1 dosiert. Zur exakten Einstellung der Verweilzeit und zur Minimierung der Materialbeanspruchung im Erhitzer wurde ein Dosiersystem konstruiert, bei dem über Reaktionstemperatur erhitztes Wasser mit basischer Ligninlösung kurz vor Eintritt in den Reaktor vermischt wird. Gleichzeitig kann so ein Verblocken des Erhitzers durch unspezifisch stattfindende Spaltungs- und Rekombinationsreaktionen gänzlich vermieden werden. Die Verweilzeit kann durch Reaktorrohre unterschiedlicher Länge und Querschnitte variiert werden. Nach Austritt der Reaktionslösung am Kopf von R1 wird diese mittels Kühlwasser (Vorlauftemperatur  $\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) im Wärmetauscher K1 abgekühlt, bevor sie über den Nachdruckregler PC1 auf Atmosphärendruck entspannt wird. Eventuell gelöstes  $\text{CO}_2$  kann in Behälter B4 ausgasen. Über das Ventil V7 wird das Reaktionsprodukt entnommen. Das Überdruckventil V3 und das Notentspannungsventil V4 erlauben eine Abführung von Medium in den Sammelbehälter B3, sollte es zu Verblockung oder Störung des Nachdruckreglers PC1 kommen.

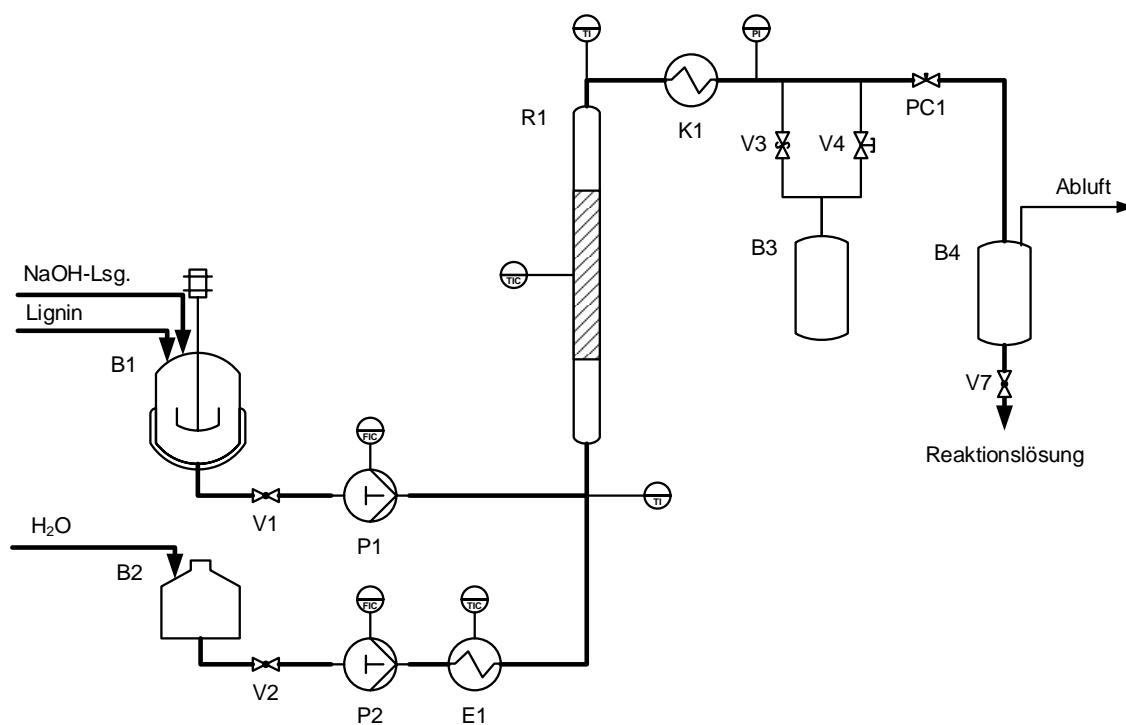


Abbildung 80: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanlage zur Hydrothermolyse von Lignin



Abbildung 81: Foto der Versuchsanlage zur Hydrothermolysen von Lignin

Zur Bestimmung der Löslichkeiten verschiedener phenolischer Referenzsubstanzen in Kohlenstoffdioxid wurde eine Hochdrucksichtzelle (Eigenbau Fraunhofer ICT) mit entsprechender Peripherie verwendet. Die Sichtzelle aus Edelstahl 1.4571 besitzt eine zylindrische Innenbohrung von  $\varnothing$  25 mm mit einer Länge von 330 mm. Über einen mittels Wasserdruck beweglichen Kolben, erzeugt über eine Spritzenpumpe P1 (260D, Teledyne Isco), lässt sich das Innenvolumen und der Druck vor dem Saphir-Sichtfenster variieren. Zwei Bohrungen ermöglichen die Druck- und Temperaturmessung. Eine Temperierung wird über ein Heizband (HBS, Horst), die Durchmischung des Probenraumes über einen Magnetrührer (MR 2000, Heidolph) erreicht. Der Aufbau und ein Foto der Sichtzelle sind in Abbildung 82 dargestellt.

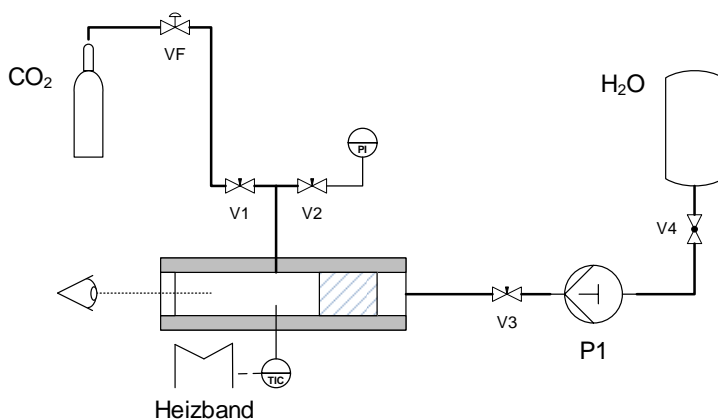


Abbildung 82: Schematischer Aufbau der Hochdrucksichtzelle inklusive Peripherie und Foto des Versuchsaufbaus

Die Extraktionsversuche zur weiteren Fraktionierung der Öl-Fraktion aus der hydrothermalen Spaltung mittels CO<sub>2</sub> erfolgten in einem Versuchsaufbau bestehend aus einem Extraktor Ex1 mit Heizband (HBS, Horst), in dem die Probe auf Glaswolle aufgebracht, und einem Separator S1, in dem das Extrakt in vorgelegtem Ethanol nach Entspannung aufgefangen wurde. Der restliche Teil des Extraktors ist mit SiC als Inertmaterial zur Verkleinerung des Volumens gefüllt. Über eine HPLC-Pumpe P1 (422, Kontron) mit Vorkühler K1 wird ein kontinuierlicher CO<sub>2</sub>-Strom aus einer Tauchrohrflasche in die Anlage gefördert. Dieser wird durch Führung der Hochdruckkapillare zwischen Extraktor und Heizband vor Eintritt in den Extraktor vorgewärmt. Der Betriebsdruck der gesamten Anlage wird mittels Nachdruckregler PC1 gehalten. Nach definierter Extraktionsdauer wird die gesamte Probe aus dem Separator S1 über V3 entnommen. Ein vereinfachtes Fließbild und ein Foto des Versuchsaufbaus zeigen Abbildung 83 und Abbildung 84.

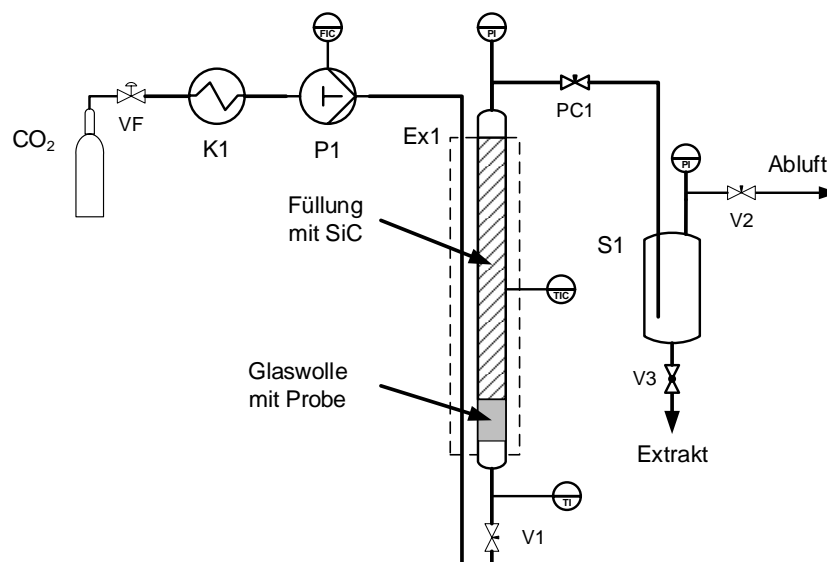


Abbildung 83: Vereinfachtes Fließbild des Versuchsaufbaus zur Hochdruckextraktion



Abbildung 84: Foto des Versuchsaufbaus zur Hochdruckextraktion

### 5.1.3 Analytische Charakterisierung

Zur analytischen Verfolgung der Spaltungsreaktionen und der dadurch stattfindenden Veränderungen an den eingesetzten Ligninen wurden verschiedene Analysemethoden verwendet.

Die Identifikation und Konzentrationsbestimmung der bei der Etherhydrolyse entstehenden Produkte wurde mittels GC/MS-FID nach der Methode von *Guillen* und *Ibargoitia* durchgeführt [523]. Folgende Geräte und Analysenbedingungen kamen zum Einsatz:

Gerät: GC 6890N (Agilent), Detektor: MSD 5975 (Agilent), mobile Phase: Helium 5.0  
Säule: HP-5ms, 30 m x 0,25 mm, Filmdicke: 0.25  $\mu\text{m}$  (Agilent),  
Kalibriert wurde der FID mit zahlreichen Standards und Daten aus der genannten Veröffentlichung. Als interner Standard diente Fluoranthen.

Die Bestimmung der Molmassenverteilung der höhermolekularen Produkte erfolgte mit der bereits in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Methode nach *Baumberger et al.* [454]. Ebenso Verwendung fanden die gleichen Methoden zur Elementaranalyse und zur Infrarotspektroskopie.

Die Analyse der Feuchte erfolgte bei 105 °C im Trockenschrank (FD 113, Binder) und die des Aschegehaltes bei 575 °C im Muffelofen (L5/11, Nabertherm) in Anlehnung an NREL/TP-510-42621 und 42622 [453, 526].

Um bei ausgewählten Versuchen eine Kohlenstoffbilanz nach der Reaktion zu erstellen, sind vom Reaktoreffluenten der totale Kohlenstoffgehalt TC und der totale organische Kohlenstoffgehalt TOC nach Ansäuerung der Reaktionslösung auf einen pH-Wert  $\sim 3$  und Abtrennung des Fällungsproduktes mittels high TOC II + TN Elementaranalysator (Elementar) bestimmt worden.

Ergänzt wird diese Analyse um die Bestimmung der bei den Hydrolysereaktionen entstehenden Produkte Ameisensäure, Essigsäure und Methanol. Dazu wurde die bereits für die Verfolgung des Aufschlusses etablierte HPLC-Methode leicht modifiziert:

Gerät: HPLC 1100 (Agilent); Detektor: RID 1200 Series (Agilent), 40 °C  
Säule: Aminex HPX87H, 300 mm x 7,8 mm mit Vorsäule: 125-0129 (BIO-RAD), 50 °C  
Fluß: 0,6 mL  $\text{min}^{-1}$ ; Eluent: 0,005 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Lauf: 50 min; Injektion: 5  $\mu\text{L}$

Erweitert wurde die Charakterisierung der Edukte und Reaktionsprodukte um die quantitative Bestimmung der Sauerstofffunktionalitäten durch  $^{31}\text{P}$ -Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen und Bioverfahrenstechnik nach *Pu et al.* [527]. Durch Derivatisierung der OH-Gruppen mit 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan in  $\text{CDCl}_3$  / Pyridin und der sich daraus ergebenden veränderten chemischen Umgebung am Phosphor können aliphatische-OH, Carboxy-OH, Syringyl-OH, Guajacyl-OH, Catechol-OH, und p-Hydroxyphenyl-OH unterschieden werden. Als Standard dient endo-n-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid, welches derivatisiert ein Signal bei 151,439 ppm zeigt. Bei 174,587 ppm muss ein Signal von überschüssigem Derivatisierungsmittel im Spektrum auftauchen. Damit ist sichergestellt, dass alle Hydroxygruppen umgesetzt und erfasst sind. Über die Integralbildung der Peaks (siehe Tabelle 23) normiert auf den Standard lassen sich die Konzentrationen der OH-Gruppen errechnen.

Tabelle 23: Bereiche der chemischen Verschiebung unterschiedlicher OH-Gruppen im  $^{31}\text{P}$ -NMR

OH-Funktionalität	Bereich der chemischen Verschiebung [ppm]
aliphatisch	150,0 - 145,4
carboxyl	136,0 - 133,6
kondensierte und Syringol	143,8 - 141,0
Guajacol	140,2 - 138,8
Catechol	138,8 - 138
p-Hydroxyphenyl	137,9 - 137

Ebenfalls wurden ausgewählte Proben mittels ATR-Infrarotspektroskopie (Durascope, Thermo Fisher Scientific), wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, analysiert und ausgewertet.

In Tabelle 24 sind die Analysenergebnisse der Ausgangslignine beider Holzarten zusammengefasst, Abbildung 85 zeigt deren IR-Spektren.

Tabelle 24: Analysenergebnisse der verwendeten Buchen- und Pappellignine

Parameter	Buchenlignin	Pappellignin
Molekulargewicht		
$M_n$ [g mol $^{-1}$ ]	799	894
$M_w$ [g mol $^{-1}$ ]	1.575	1.077
$M_z$ [g mol $^{-1}$ ]	3.035	1.300
Polydispersität D	2,0	1,2

Parameter	Buchenlignin	Pappellignin
Elementaranalyse		
C [%]	63,2	61,6
H [%]	5,6	6,4
N [%]	< BG	< BG
S [%]	< BG	< BG
O [%]	31,2	29,1
Hydroxygruppen		
aliphatisch [mmol g <sup>-1</sup> ]	3,15	2,71
carboxyl [mmol g <sup>-1</sup> ]	0,34	0,42
kondensierte und Syringol [mmol g <sup>-1</sup> ]	1,70	0,96
Guajacol [mmol g <sup>-1</sup> ]	0,70	0,68
Catechol [mmol g <sup>-1</sup> ]	0,25	0,27
p-Hydroxyphenyl [mmol g <sup>-1</sup> ]	0,08	0,24
Feuchte [%]	4,06	4,71
Asche [%]	< BG	0,18

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

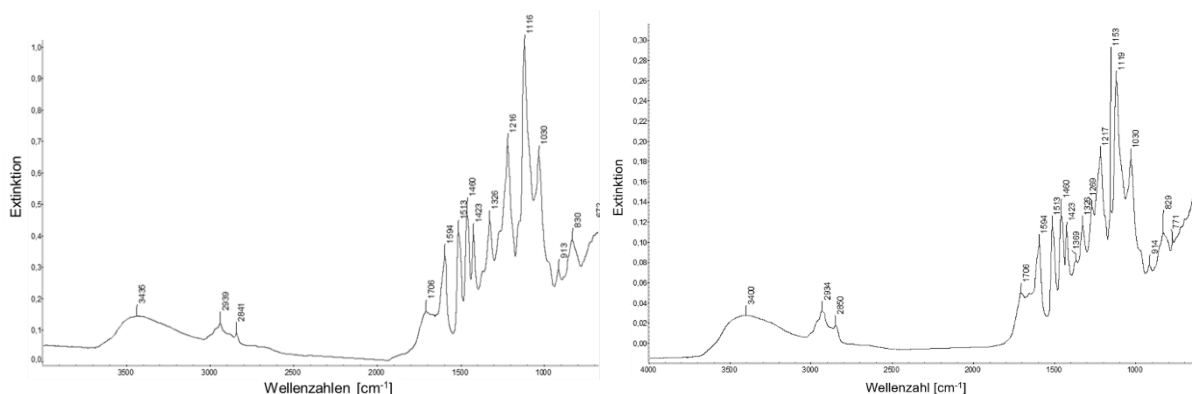


Abbildung 85: IR-Spektren der für die Spaltversuche verwendeten Buchen- (links) und Pappel- (rechts) Organosolv-Lignine

Das Pappellignin hat mit einer Gesamtkonzentration an phenolischen OH-Gruppen von 2,15 mmol g<sup>-1</sup> einen leicht niedrigeren Gehalt als das Buchenlignin mit 2,73 mmol g<sup>-1</sup>. Insgesamt stellen die Lignine repräsentative Ausgangsmaterialien für die Hydrothermolyserversuche dar.

#### 5.1.4 Versuche zur Hydrothermolysen von Buchenholz-Ligninen

Wichtige Grundlage für die hydrothermale Spaltung von Lignin ist dessen Löslichkeit in der verwendeten Base NaOH. Dabei wird das Lignin als Phenolat gelöst und

gleichzeitig die Spaltung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Arylethern begünstigt. Zur Ermittlung der Löslichkeitsgrenze von Lignin bei Raumtemperatur wurde jeweils 1 g Buchenlignin in 9 g einer wässrigen Lösung aus 0,4 g, 0,3 g, 0,2 g, 0,1 g oder 0,04 g NaOH unter Rühren mit einem Magnetrührer (MR 3001 K, Heidolph) solubilisiert. Nach einer Wartezeit von 30 min ist die Lösung über einen Faltenfilter (Porengröße: 4 - 7  $\mu\text{m}$ , Whatman) filtriert und ein eventueller Rückstand optisch erfasst worden.

Die Versuche zur Entwicklung und Optimierung der basenkatalysierten Spaltung von Buchenholz-Lignin (Versuchsserie L#) erfolgten in der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Hochdruckanlage. Die Ligninlösung mit  $w_{\text{Lignin}} = 10\%$  (Ausnahme L104 mit  $w_{\text{Lignin}} = 15\%$ ) und  $w_{\text{NaOH}} = 1 - 4\%$  wurde am Vortag jeder Versuchskampagne angesetzt und über Nacht unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer (MR 3001 K, Heidolph) konditioniert. Zum Anfahren der Anlage wurde vollentsalztes Wasser aus der Vorlage B2 über die Kolbenmembranpumpe P2 in den Reaktor R1 sowie den Kühler K1 gefördert und der Systemdruck durch PC 1 auf 250 bar eingestellt. Mit diesem Wert ist sichergestellt, dass sich das Reaktionsmedium auch bei der höchsten Reaktions-temperatur immer im flüssigen Zustand befindet. Erst danach wird mit dem Erhitzer E1 der Wasserstrom auf die angestrebte Temperatur gebracht. Die sich aus der einzustellenden Verweilzeit  $\tau$  (in s) ergebenden Massenströme (in  $\text{kg h}^{-1}$ ) wurden über Formel 22 berechnet (dabei wird angenommen, dass aufgrund der niedrigen Konzentration von gelösten Substanzen im Gesamtmassenstrom die Dichte der Lösung der von Wasser entspricht).

$$\dot{m}_G = (\dot{m}_W + \dot{m}_L) = \frac{V_R \cdot \rho_R \cdot 3,6 \cdot 10^5}{\tau} \quad (22)$$

$\dot{m}_G$ : Gesamtmassenstrom;  $\dot{m}_W$ : Massenstrom Wasser;  $\dot{m}_L$ : Massenstrom Ligninlösung;  $V_R$ : Volumen Reaktor;  $\rho_R$ : Dichte unter Reaktionsbedingungen nach [276]

Durch die von den Anlagenkomponenten vorgegebenen Bedingungen wie maximaler Volumenstrom der Pumpen P1 und P2 oder der Maximaltemperatur des Erhitzers E1, erfolgte die Auswahl des Reaktorrohres (Länge: 1,5 m,  $\varnothing$ : 6,35 mm, Wandstärke: 1,65 mm; Länge: 1,5 m,  $\varnothing$ : 12 mm, Wandstärke: 1,5 mm; Länge: 6,0 m,  $\varnothing$ : 12 mm, Wandstärke: 1,5 mm). Ebenfalls ist durch diese Gegebenheiten bei fast allen Versuchen ein Verhältnis von überhitztem Wasserstrom zu Ligninlösung von 3 : 1 festgelegt worden (Ausnahmen L103 - 104 mit einer Flotte von 2 : 1). Daraus resultiert ein Massenanteil Lignin von 2,5 % und von einem Viertel von  $w_{\text{Base}}$  im Gesamtstrom (Ausnahmen L103 - 104). Über diesen Zusammenhang können die Volumenströme

$\dot{V}_{W \text{ oder } L}$  (in mL min<sup>-1</sup>) der einzelnen Dosierpumpen P1 und P2 über die Dichten bei Raumtemperatur über Formel 23 berechnet werden.

$$\dot{V}_{W \text{ oder } L} = \frac{\dot{m}_{W \text{ oder } L} \cdot 1000}{\rho_{W \text{ oder } L} \cdot 60} \quad (23)$$

$\rho_{W \text{ oder } L}$ : Dichte bei Raumtemperatur,  $\rho_W = 1,0093 \text{ g mL}^{-1}$ ,  $\rho_L = 1,039 \text{ g mL}^{-1}$

Die zur Erreichung der Reaktionstemperatur  $T_R$  nötige Temperatur des Wasserstromes  $T_W$  wurde über Formel 24 ermittelt (dabei wird näherungsweise für die Ligninlösung die gleiche Wärmekapazität wie für Wasser angesetzt).

$$T_W = \frac{T_R \cdot (\dot{m}_W + \dot{m}_L) - \dot{m}_L \cdot T_L}{\dot{m}_W} \quad (24)$$

$\dot{m}_W$ : Massenstrom Wasser;  $\dot{m}_L$ : Massenstrom Ligninlösung;  $T_L$ : Temperatur der Ligninlösung

Eine Feinjustierung der Reaktionstemperatur wurde über Anpassung der Erhitzer-temperatur E1 vorgenommen. Nach Erreichen eines stabilen Betriebszustandes wurde die doppelte Verweilzeit abgewartet, um eine repräsentative Probennahme sicherzustellen.

Zur Aufklärung einzelner Reaktionsschritte erfolgten zusätzliche Experimente zur Hydrothermolyse von Guajacol und Syringol (L50 - 53 und 59). Als Ausgangslösung wurden 2,5 % Guajacol, 2,5 % Syringol und 1,0 % NaOH eingesetzt. Die Durchführung war analog dem zuvor beschriebenen Protokoll.

### **Aufarbeitung der Reaktionslösung**

Die Aufarbeitung der Spaltprodukte, die durchgängig als Doppelbestimmung durchgeführt wurde, erfolgte durch Ansäuern auf einen pH-Wert um 2 mit HCl unter Rühren. Die dabei ausfallende höhermolekulare Fraktion („Teer“) wurde über einen Faltenfilter (Porengröße: 4 - 7  $\mu\text{m}$ , Whatman) getrennt, mit VE-Wasser intensiv gewaschen bis dass das Filtrat nahezu farblos war und im Anschluss in einem Trockenschrank bei 30 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die niedermolekularen Ligninbruchstücke („Öl“) im wässrigen Filtrat inklusive des Waschwassers wurden über eine dreistufige Flüssig/Flüssig-Extraktion im Scheidetrichter gewonnen. Als Lösungsmittel wurde anfangs Ethylacetat, später Isobutylmethylketon, verwendet, dass sich bei einer Untersuchung zur Optimierung der Extraktion gegenüber Dichlormethan, Ethylacetat und Toluol am effizientesten herausgestellt hat. Die Menge des organischen Lösungsmittels entsprach in Summe ca. der Hälfte der zu extrahierenden wässrigen Phase. Nach Entfernung des Restwassers aus den vereinigten Extrakten durch Zugabe von



wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Filtration (Faltenfilter, Porengröße: 4 - 7 µm, Whatman) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Laborota 4000-efficient, Heidolph) unter Vakuum zurückgewonnen und die Öl-Fraktion erhalten. In Abbildung 86 ist die Aufarbeitung der Reaktionslösung nochmals schematisch gezeigt.

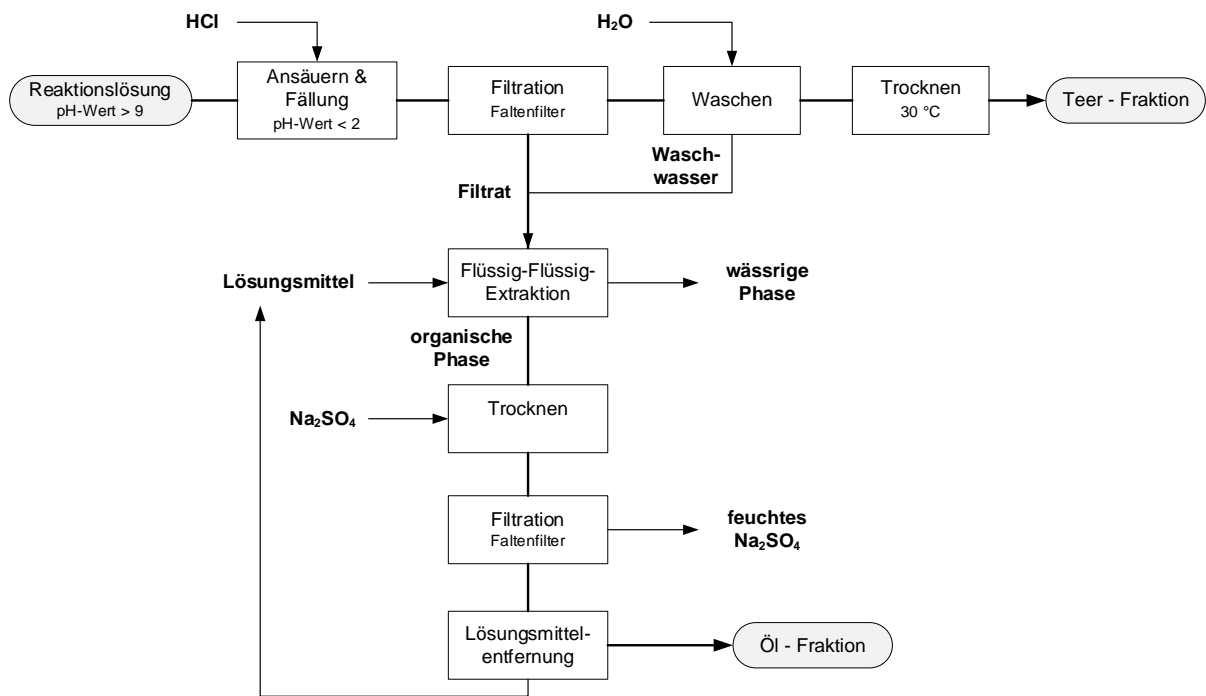


Abbildung 86: Schema der Aufarbeitung der Reaktionslösung

Die Berechnung der erhaltenen Ausbeuten an Öl- und Teerfraktion ergibt sich über die folgende Beziehung:

$$Y_{\text{Öl oder Teer}} = \frac{m_{\text{Öl oder Teer}}}{t_{\text{Probe}} \cdot \dot{m}_L \cdot w_{\text{Lignin}}} \quad (25)$$

$t_{\text{Probe}}$ : Probenahmedauer;  $w_{\text{Lignin}}$ : Massenanteil Lignin in der vorgelegten Ligninlösung

Gleichermaßen, nur über die per HPLC gemessenen Konzentrationen, ist die Ausbeute an Ameisensäure sowie Methanol für die Erstellung der Massenbilanz ermittelt worden.

Die Versuchsplanung und -auswertung erfolgte nach Erlangung ausreichender Kenntnis der Einflüsse der einzelnen Parameter auf das Reaktionsverhalten über ein zweidimensionales faktorielles Versuchsdesign mit der Software Statgraphics centurion, Version XVII (StatPoint Inc.). Zuvor wurden die Auswirkungen von Temperatur, Verweilzeit oder Basenkonzentration sowie die Art der Base separat variiert und ausgewertet. Eine Aufstellung der für diese Arbeit relevanten Versuche befindet sich in Tabelle 48 im Anhang. In Versuch L22 wurde geprüft, ob aus einer

vorangegangenen Spaltung erhaltene Teerfraktion noch Etherbindungen enthält, die in einem Kaskadenansatz wieder hydrolysiert werden können. Dazu wurde anstelle von Lignin die Teerfraktion aus L20 verwendet.

### **Untersuchungen zur Aufarbeitung der Ölfraktion durch Extraktion mit CO<sub>2</sub>**

Neben dem erwähnten Vergleich verschiedener organischer Lösungsmittel zur Extraktion der phenolischen Produkte aus der angesäuerten wässrigen Phase, wurden in dieser Arbeit orientierende Versuche zur Anwendung von überkritischem CO<sub>2</sub> zur Fraktionierung durchgeführt. Als prozesstechnische und umweltfreundlichere Alternative können so Extraktion und Lösungsmittelrückgewinnung in einem integrierten Prozess gekoppelt werden. Zur Prüfung der prinzipiellen Umsetzbarkeit wurden dazu von 12 verschiedenen Referenzsubstanzen (gelistet in Tabelle 22) die Trübungspunkte (cloud point, cp) in der in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Sichtzelle ermittelt. Der cp ermöglicht eine Aussage, ab welchen Betriebsbedingungen (Druck und Temperatur) sich die Substanz in Kohlenstoffdioxid löst beziehungsweise wieder ausfällt. Dazu wird die jeweilige Referenzsubstanz zunächst bei 20 °C mit CO<sub>2</sub> beaufschlagt und durch Druckänderung möglichst in eine homogene Phase überführt. Durch Druckerniedrigung kann die Phasentrennung reversibel herbeigeführt werden. Das gleiche Vorgehen wird im überkritischen Zustand bei 50 °C wiederholt ( $T_{c, CO_2} = 304,18 \text{ K}$ ,  $p_{c, CO_2} = 73,80 \text{ bar}$ ) [528].

Zur Übertragung in eine Aufarbeitungsmethodik für die Spaltprodukttrennung wurden zwei Extraktionen in dem in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Hochdruckextraktor mit CO<sub>2</sub> als Extraktionsmittel durchgeführt. Dazu sind jeweils 0,25 g der Lignin-Spaltprodukte (Ölfraktion) auf Glaswolle aufgebracht und diese im unteren Teil des Extraktors Ex1 platziert worden. Dieser Aufbau war notwendig, da nicht genügend Ausgangsmaterial vorlag, um effizientere kontinuierliche Gegenstromextraktionen durchführen zu können. Nach Füllung des freien Bereiches im Extraktor mit SiC und dem Einbau in den Versuchsstand wurde bei einem Druck von 300 bar, geregelt durch PC1, einer Temperatur von 50 °C und einer Verweilzeit von 30 min mit einem CO<sub>2</sub>-Durchfluss von 1,67 mL min<sup>-1</sup>, eingestellt an P1, extrahiert. Die Extrakte sind im Separator S1 in vorgelegtem Ethanol aufgefangen worden. Zur Bestimmung des Rückstandes ist nach dem Versuch der komplette Aufbau mit Ethanol gespült und dieses in einem separaten Kolben gesammelt worden. Aus beiden Proben wurde mittels Rotationsverdampfer

(Laborota 4000-efficient, Heidolph) unter Vakuum das Lösungsmittel entfernt und die Kolben zurückgewogen.

### **5.1.5 Versuche zur Hydrothermolyse von Pappelholz-Ligninen**

Die Entwicklung der basenkatalysierten Hydrothermolyse von Pappellignin (Versuchsreihe LP#) erfolgte ebenfalls in der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Hochdruckanlage. Der Optimierung lag ein dreidimensionales Box-Behnken-Versuchsdesign (LP1 - 15) zugrunde, welches auf den Erfahrungen aus den Experimenten zur Buchenlignin-Hydrothermolyse aufbaute ( $T = 300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 300 - 900 \text{ s}$  und  $w_{\text{NaOH}} = 1 - 3 \%$ ). Eine grafische Darstellung des Versuchsplans und eine Tabelle der Reaktionsparameter befindet sich im Anhang (Abbildung 126, Tabelle 61). An diese Versuchsreihe schloss sich eine zweite Kampagne an, bei der durch einen Zwei-Faktor-Versuchsplan die Einflüsse von kürzerer Verweilzeit (150 - 600 s) bei unterschiedlichen Temperaturen (300 - 350  $^\circ\text{C}$ ) und einer Basenkonzentration von  $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$  untersucht wurden. Im Anhang ist eine Grafik des Versuchsplans (Abbildung 127) und der Bedingungen (ebenfalls in Tabelle 61) abgedruckt. Wie bereits bei der Optimierung des Aufschlusses der beiden Holzarten und der Hydrothermolyse von Buchenlignin erfolgte die Auswertung mit der Software Statgraphics centurion, Version XVII (StatPoint Inc.), bei der Wechselwirkungen bis 2. Ordnung über einem Konfidenzintervall von 95 % berücksichtigt wurden. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung war gleich der zuvor beschriebenen Methodik.

## **5.2 Ergebnisse und Diskussion**

Zweites übergeordnetes Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Optimierung der hydrothermalen Spaltung von Organosolv-Ligninen unter basischen Bedingungen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen beider Laubholzlignine und der Reaktionsparameter Temperatur, Verweilzeit und der Konzentration der ausgewählten Base NaOH auf das Produktspektrum der zugrundeliegenden Etherhydrolyse in nahkritischem Wasser werden im Folgenden ausführlich dargelegt. Ebenfalls kamen der Adaption und Verbesserung der Produktaufarbeitung ein großer Stellenwert zu. Neben der Ermittlung des geeignetsten organischen Lösungsmittels

für die Extraktion niedermolekularer phenolischer Verbindungen aus einer wässrigen Phase, wurde die Komponententrennung mittels überkritischem CO<sub>2</sub> geprüft.

## 5.2.1 Hydrothermolyse von Buchenholz-Lignin

### Ermittlung der Löslichkeitsgrenze von Buchenholz-Lignin in wässriger NaOH

Die Ergebnisse der Lösungsversuche von Buchenlignin in wässriger NaOH unterschiedlicher Konzentration ergab, dass bei Raumtemperatur mindestens  $w_{\text{NaOH}} = 1 \%$  notwendig ist, um eine 10 %-ige Ligninlösung herzustellen. Studien von *Evstigneev* belegen, dass die Löslichkeit von Lignin von der Ionisierung der phenolischen Hydroxygruppen (des  $pK_s$ -Wertes der sauren Gruppen) direkt proportional abhängig ist [529]. Unterschiede in den Säure-Base-Eigenschaften führen zu einem differenzierten Solvatisierungsverhalten der Molekülbereiche [530]. Die Löslichkeit von Lignin nimmt mit steigender Temperatur kaum zu (Temperaturkoeffizient ermittelt für Kraft-Fichtenlignin = 0,004) [529]. Somit kann die Relation NaOH zu Lignin durch Vorwärmung der Ausgangslösung in der Vorlage B1 nur gering zugunsten niedrigerer Basenkonzentrationen verschoben werden. Zu beachten ist, dass bei den Spaltungsreaktionen zusätzlich Base durch Deprotonierung der entstehenden Hydroxygruppen gebunden und durch Decarboxylierung gebildete Kohlensäure oder entstehende niedermolekulare Carbonsäuren neutralisiert wird. Um eine Präzipitation der Ligninbruchstücke zu vermeiden, wurden die ersten Versuche bei einer Basenkonzentration von  $w_{\text{NaOH}} = 1,5 \%$  in der Ausgangslösung durchgeführt. Die Notwendigkeit eines Basenüberschusses bestätigte sich bei der Betrachtung des pH-Wertes der Reaktionslösungen von L13 - L17 (Ergebnisse sind in Tabelle 25 nach Temperatur und Verweilzeit sortiert).

Tabelle 25: pH-Werte der Reaktionslösungen von L13 - L17

Versuch L	Temperatur [°C]	Verweilzeit [s]	pH-Wert Edukt	pH-Wert Reaktionslösung
15	250	600	12,5	10,5
16	300	300	12,5	9,7
13	300	600	12,5	9,6
17	300	900	12,5	9,6
14	350	600	12,5	7,4

Mit steigender Reaktionstemperatur fällt der pH-Wert von 12,5 auf bis zu 7,4 ab. Gerade bei hohen Temperaturen und Spaltproduktausbeuten ist ein  $w_{\text{NaOH}}$  zu  $w_{\text{Lignin}}$ -Verhältnis von 1,5 : 10 als grenzwertig anzusehen. Unterlegt wird dies ebenfalls durch die Identifikation kleiner schwarzer Partikel im Druckregler PC1 nach Versuch L14. Um eine reibungslose Versuchsdurchführung zu gewährleisten, wird daher ein probates Verhältnis von 2 : 10 empfohlen und für die Versuche ab L19 angewandt (Ausnahme L96 zur Ermittlung des Einflusses der Basenkonzentration).

### **Einfluss der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit auf die Produktausbeuten und -verteilung**

Ausgehend von Literaturangaben und eigenen Vorarbeiten sind zur Aufklärung des Einflusses von Reaktionstemperatur und Verweilzeit auf die Hydrolyse der Etherbindungen im Lignin zunächst orientierende Spaltversuche im Temperaturbereich von  $T = 250 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  und Verweilzeiten von  $\tau = 300 - 900 \text{ s}$  mit  $w_{\text{NaOH}} = 1,5 \%$  durchgeführt worden (L13 - 17). Als Zielgrößen wurden die Ausbeuten  $Y_{\text{Öl}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$  sowie das Spektrum der erhaltenen monomeren Produkte in der Öl-Fraktion ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 87 und 88 (Messwerte der Zusammensetzungsanalyse in Tabelle 49 im Anhang) zusammengestellt.

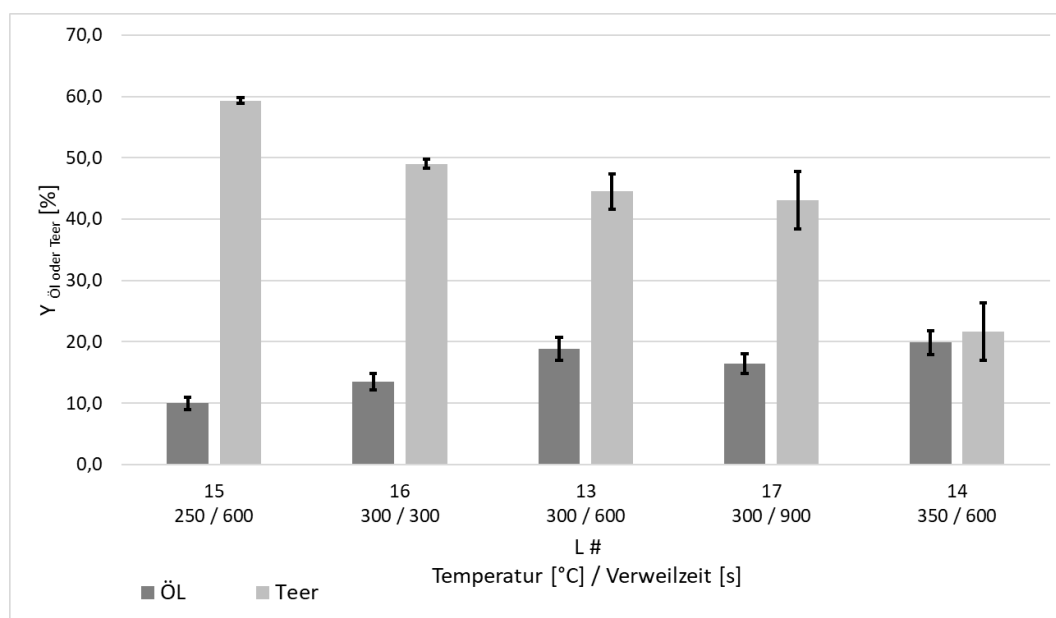


Abbildung 87: Ausbeuten von Öl- und Teer-Fractionen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit, Versuche L13 - 17

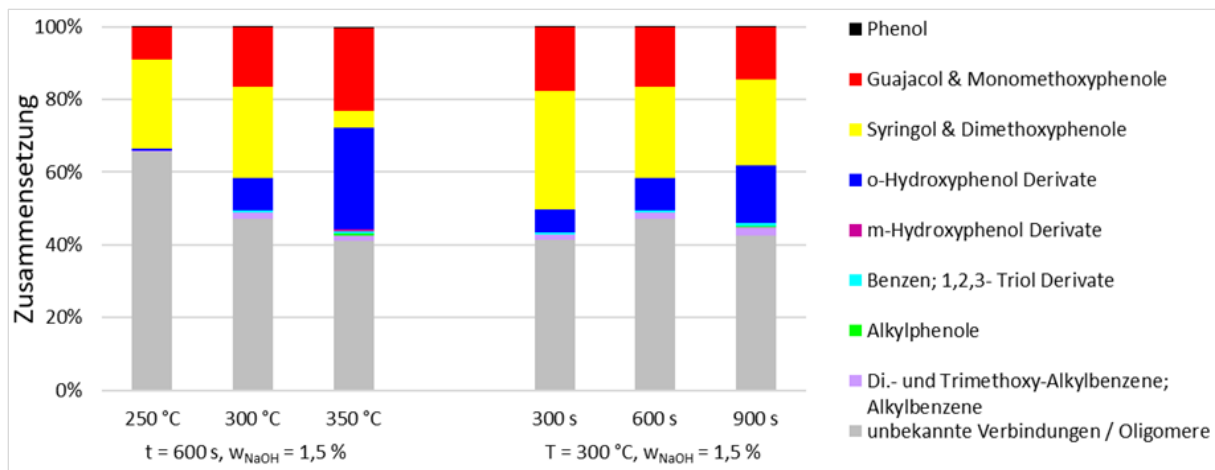


Abbildung 88: Zusammensetzungen der Ölfractionen in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei  $\tau = 600$  s und der Verweilzeit bei  $T = 300$  °C, beides mit  $w_{\text{NaOH}} = 1,5$  %, Versuche L 13 - 17

In Abbildung 87 ist sehr gut der starke Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Ausbeuten von Öl- und Teerfraktion zu erkennen. Mit steigender Temperatur nimmt  $Y_{\text{Öl}}$  zu und  $Y_{\text{Teer}}$  ab. Zwischen 300 und 350 °C nimmt  $Y_{\text{Öl}}$  nur noch geringfügig zu, was die Bildung von niedermolekularen Reaktionsprodukten, wie Methanol, Ameisensäure und  $\text{CO}_2$  annehmen lässt. Im späteren Verlauf der Diskussion wird dies mittels TOC-, TC- und HPLC-Messungen näher betrachtet. Die Bildung dieser Produkte erklärt ebenfalls den Abfall des pH-Wertes (siehe Abschnitt zuvor). Bei der Interpretation der Ausbeute an Teer ist zu bedenken, dass es während der Versuchsdurchführung L14 zur Präzipitation von Ligninbruchstücken gekommen ist. Diese sammelten sich vor dem Druckregler, konnten nicht gravimetrisch erfasst und in die Bilanz mit aufgenommen werden. Daher wurden alle weiteren Versuche mit  $w_{\text{NaOH}} = 2,0$  % in der Ausgangslösung durchgeführt, um sicher im alkalischen Bereich zu bleiben. Betrachtet man die Zusammensetzung der monomeren Verbindungen in der Öl-Fraktion (siehe Abbildung 88), so ist festzustellen, dass der Anteil an nicht gaschromatographisch analysierbaren Verbindungen, hauptsächlich di- und trimerere Ligninbruchstücke, abnimmt. Die Selektivität zu Monomeren nimmt demnach bei gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute zu und erreicht ein Maximum von ca. 60 %. Gleichzeitig kommt es zu Folgereaktionen der Syringol- und Guajacolderivate. Durch die Abspaltung der Methoxygruppe werden Catechole und sogar Pyrogallole gebildet. Diese Beobachtung soll im weiteren Verlauf durch Versuche mit Modellsubstanzen,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Analytik und durch Messung von Methanol in der Reaktionslösung verifiziert werden.

Die Verweilzeit hat einen schwächeren Einfluss auf die Ausbeuten. Zwischen  $\tau = 300$  und 600 s nimmt bei einer konstanten Reaktionstemperatur von  $T = 300$  °C die

Ölausbeute um ca. ein Drittel zu, um dann auf einem konstanten Niveau zu verharren (siehe Abbildung 87). Bei der Zusammensetzung der Öl-Fraktion, dargestellt in Abbildung 88, ist bei Verlängerung der Verweilzeit ebenfalls eine Erhöhung des Anteils an Di- und Trihydroxyphenolen festzustellen. Der Effekt ist aber nicht so stark ausgeprägt wie bei Erhöhung der Reaktionstemperatur. Eine Verringerung des Anteils an oligomeren Verbindungen zugunsten höherer Monomergehalte ist nicht zu verzeichnen.

Aus den Ergebnissen abgeleitet, ergab sich die Fragestellung, ob eine kürzere Verweilzeit bei hoher Reaktionstemperatur den Abbau an Oligomeren und die Abspaltung von niedermolekularen Verbindungen kompensieren kann. Durch die Konzentrationserhöhung an Base wurde daher das Screening in einer zweiten Versuchskampagne mit  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$  wiederholt und um Versuche mit  $\tau = 60$  und  $30$  s bei  $T = 350$  °C erweitert. Ein Vergleich der erhaltenen Ölausbeuten bei Einsatz verschiedener Base : Ligninverhältnisse im Temperaturbereich von  $T = 250 - 350$  °C bei konstanter Verweilzeit von  $\tau = 600$  s zeigt Abbildung 89. Die Ergebnisse zu  $Y_{\text{Öl}}$  des erweiterten Verweilzeitscreenings bei  $T = 350$  °C und  $w_{\text{NaOH}} = 2,0\%$  ist in Abbildung 90 präsentiert.

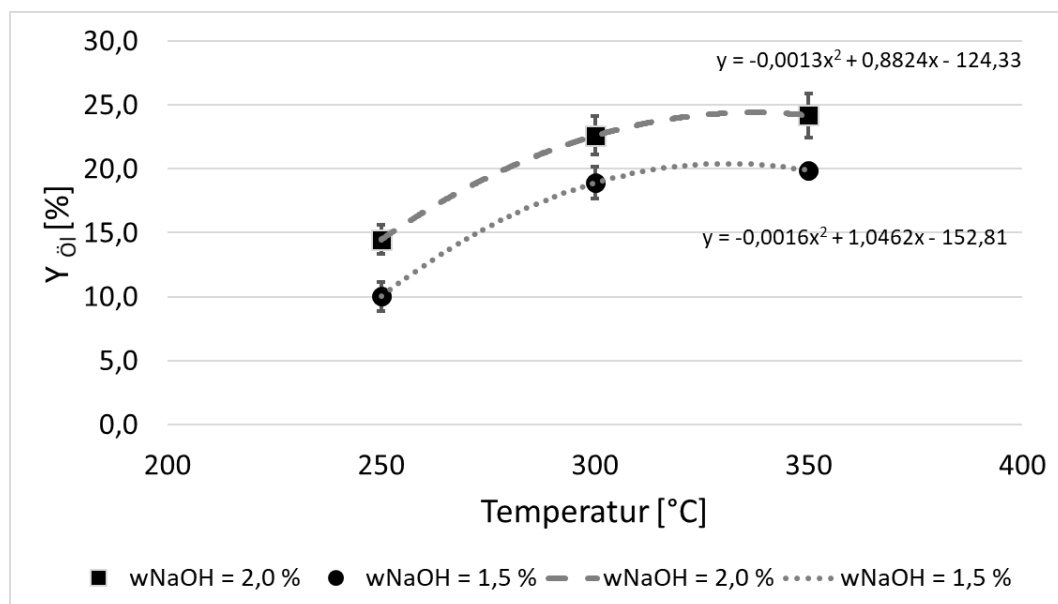


Abbildung 89: Vergleich der Ölausbeuten bei  $w_{\text{NaOH}} = 1,5$  und  $2,0\%$  und  $T = 250 - 350$  °C ( $\tau = 600$  s), Versuche L13 - 15, 19 - 21

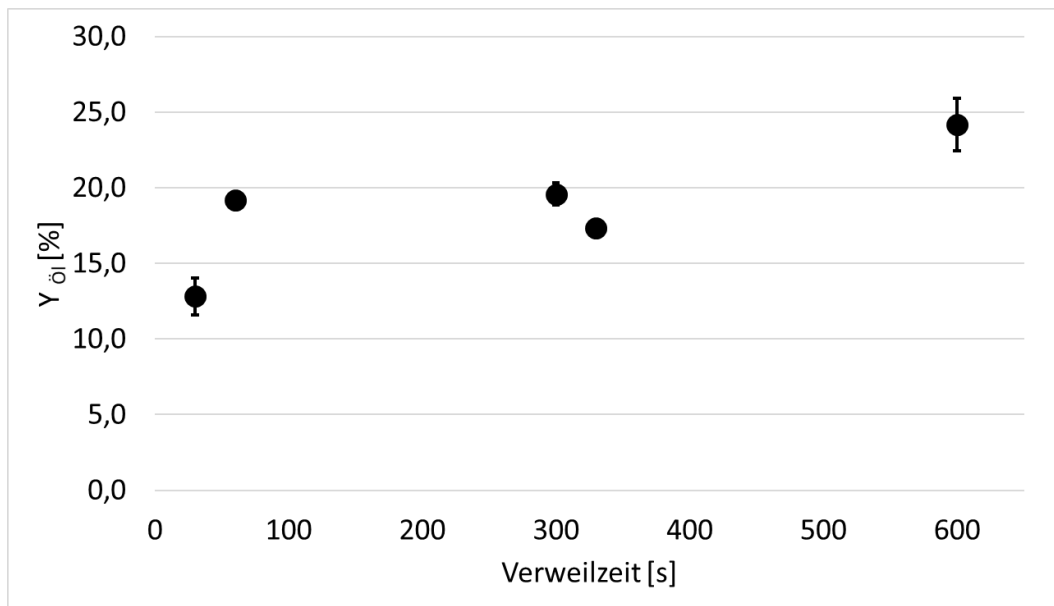


Abbildung 90: Ausbeuten der Ölfractionen bei  $\tau = 30 - 600$  s ( $T = 350$  °C,  $w_{\text{NaOH}} = 2,0$  %), Versuche L21, 25, 27 33 und 39

Eine Erhöhung des Gewichtsanteils NaOH führt über den kompletten Temperaturbereich zu einer gleichmäßigen Steigerung der Ölausbeute um ca. 4 %, was durch die parallelen Trendlinien in Abbildung 89 belegt wird. Ob eine weitere Steigerung mit zunehmender Basenkonzentration erreicht werden kann, wird im nächsten Abschnitt detaillierter betrachtet. Interessanterweise wurde im Versuch L25 bereits bei  $\tau = 60$  s eine Ölausbeute von  $Y_{\text{Öl}} = 19,2$  % erzielt und erst bei Verkürzung auf  $\tau = 30$  s (L33) ist ein drastischer Abfall der Ausbeute zu verzeichnen (siehe Abbildung 90). Aufgrund dieses zweistufigen Verlaufes (starker Einfluss der bei niedrigen Verweilzeiten und mäßiger Einfluss ab  $\tau = 60$  s) wurde auf die Darstellung einer Trendkurve verzichtet. Demnach sind bereits gute Hydrolyseausbeuten bei kurzen Verweilzeiten möglich, wenn die Reaktionstemperatur entsprechend hoch angesetzt wird. Die damit einhergehende Notwendigkeit, den kompletten Reaktionsteil der Anlage auf eine höhere Druckstufe auslegen zu müssen, ist jedoch bei der Gesamtbewertung zu berücksichtigen.

Dass die basenkatalysierte hydrothermale Etherspaltung unter den Reaktionsbedingungen nahezu vollständig abläuft, wurde mit Versuch L22 bewiesen, bei dem anstelle von Organosolv-Buchenlignin die aufgearbeitete Teerfraktion aus Versuch L20 als Ausgangsmaterial eingesetzt wurde. Niedrige Ausbeuten an Öl von  $Y_{\text{Öl}} = 2,7$  % zeigen, dass eine sequenzielle Reaktionsführung z. B. durch eine Reaktor-kaskade wirtschaftlich nicht sinnvoll erscheint.



## Ermittlung des effizientesten Extraktionsmittels für die Aufarbeitung

Das organische Lösungsmittel, welches bei der Aufarbeitung der Spaltprodukte eingesetzt wird, besitzt einen großen Einfluss auf die Ausbeute und Zusammensetzung der Ölfraction. Aus dem Stand der Technik abgeleitet sind Diethylether (DEE) und Ethylacetat (EA) am geläufigsten [239, 242, 250, 307, 337, 350, 531, 532]. Diese beiden Lösungsmittel extrahieren die monomeren Spaltprodukte fast vollständig aus der wässrigen Phase, was eine Untersuchung von *Vigneult et al.* zeigte, wohingegen Toluol, Dichlormethan und 4-Methylfuran einzelne Verbindungen nur bedingt aufnehmen [533]. Da DEE durch Autooxidation Peroxide bildet und sich daraus eine spätere großtechnische Umsetzung aufgrund erhöhter Sicherheitsanforderungen als schwierig darstellt, wird dieses Lösungsmittel nicht weiter in Betracht gezogen [534]. EA besitzt den Nachteil, dass es unter sauren Bedingungen hydrolysiert, was eine destillative Rückgewinnung erschwert [535]. Wegen der guten Extraktionsleistung wird es jedoch für einen näheren Vergleich herangezogen. Aus Arbeiten zur Extraktion von Phenolen aus wässrigen Kondensaten der Kohlevergasung und -verflüssigung von *Greminger et al.* ist bekannt, dass Isobutylmethylketon (MIBK) gute Verteilungskoeffizienten für Phenole, Di- und Trihydroxybenzene besitzt [536]. Für einen direkten Vergleich der Extraktionsmittel wurden daher EA, MIBK, Toluol und Dichlormethan ausgewählt. Letztere um die Möglichkeit einer selektiven Anreicherung einzelner Verbindungsklassen zu prüfen. In Abbildung 91 ist ein Vergleich der Zusammensetzungen der Extrakte und der aus der Aufarbeitung von 750 g einer aus den ersten Versuchen vereinigten Reaktionslösung erhaltenen Ölmengen (MIBK normiert auf 100 %) gezeigt (Messwerte siehe Tabelle 50 im Anhang).

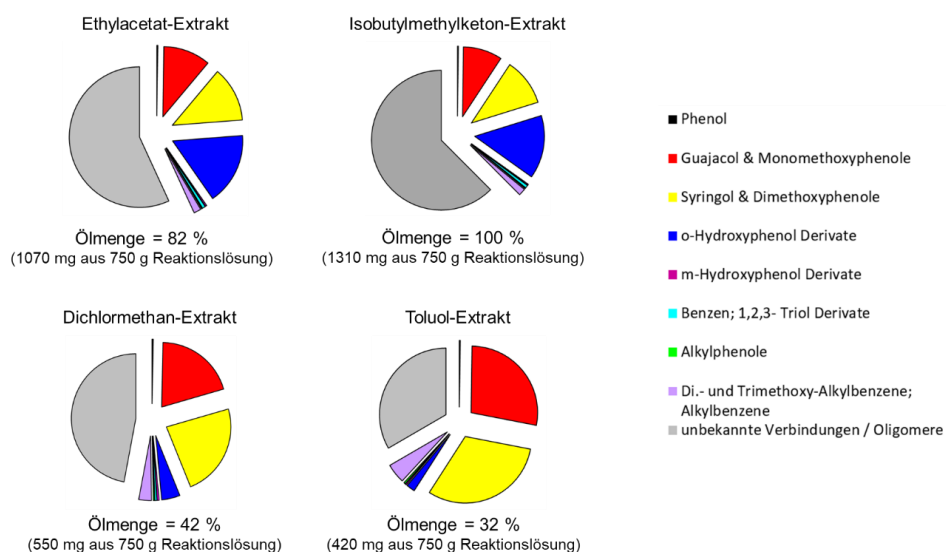


Abbildung 91: Zusammensetzung und normierte Ölmenge der Lösungsmittel-Extrakte

Wie erwartet extrahieren EA und MIBK fast das komplette Monomerspektrum. Die Mengendifferenz zwischen den beiden Lösungsmitteln resultiert aus der durch MIBK in größerem Maße extrahierten Oligomere. Dichlormethan und Toluol nehmen diese nur begrenzt auf, ebenso wie o-Hydroxyphenolderivate, die durch diese Lösungsmittel nur in sehr geringem Maße extrahiert werden.

An der Reaktionslösung aus Versuch L23 wurde der Einfluss des pH-Wertes der wässrigen Phase auf die Extrahierbarkeit der Hydrothermolyseprodukte überprüft. Die Ölausbeuten einer sequenziellen Extraktion mit EA betragen bei pH-Werten von 5,3 und 1, der mit HCl eingestellt wurde,  $Y_{\text{Öl}} = 16,3, 4,3$  und  $0,8$  %. Demnach ist ein pH-Wert  $< 3$  zur Protonierung der Phenolderivate erforderlich, wie in der Aufarbeitungsmethode festgelegt. Zur Neutralisation wurde HCl gewählt, da entstehendes NaCl sehr gut aus dem Präzipitat durch mehrmaliges Waschen entfernt werden kann. Bei der Planung einer großtechnischen Umsetzung sind jedoch aufgrund der starken Korrosivität andere Säuren in Betracht zu ziehen.

Zur Prüfung der Prozessstabilität und dem Vergleich der beiden Extraktionsmittel Ethylacetat und Isobutylmethylketon wurde die Hydrothermolyse bei den Versuchen L38 und L39 bei  $T = 300$  sowie  $350$  °C und  $\tau = 300$  s über ca. 5 Stunden betrieben. Die Aufarbeitung von jeweils einem Aliquot der Lösung ergab die in Tabelle 32 erhaltenen Ausbeuten von Öl und Teer.

Tabelle 26: Ausbeuten von Öl- und Teerfraktion bei  $T = 300$  und  $350$  °C (mit Ethylacetat und Isobutylmethylketon aufgearbeitet)

Versuch L	Temperatur [°C]	$Y_{\text{Öl EA}}$ [%]	$Y_{\text{Öl MIBK}}$ [%]	$Y_{\text{Teer EA}}$ [%]	$Y_{\text{Teer MIBK}}$ [%]
38	300	16,4	18,0	67,4	69,4
39	350	19,6	21,1	53,3	58,8

Über die gesamte Versuchsdauer war ein stabiler Anlagenbetrieb zu verzeichnen. Die Ausbeuten liegen im erwarteten Rahmen, jedoch ist mit MIBK eine leicht höhere Extraktausbeute möglich und es verbleiben weniger Phenole in der wässrigen Phase. Ebenso ist die Löslichkeit von MIBK in Wasser mit ca.  $19 \text{ g L}^{-1}$  um das Vierfache geringer als bei EA mit ca.  $80 \text{ g L}^{-1}$ , was eine ökonomischere Kreislaufführung des Lösungsmittels ermöglicht [537, 538]. Ein Vergleich der IR-Spektren der Ölfractionen in Abbildung 92 zeigt, wie aus dem Lösungsmittelscreening erwartet (siehe Abbildung 91), keine Unterschiede, so dass davon ausgegangen werden kann, dass ein ähnliches Produktspektrum vorliegt.

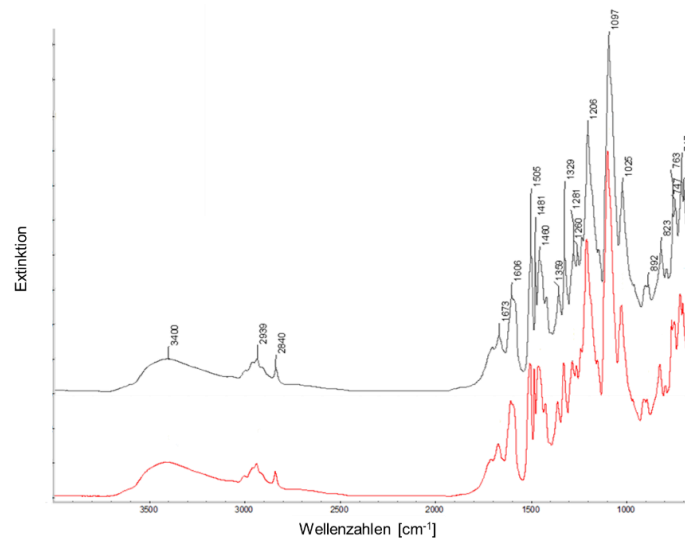


Abbildung 92: Vergleich der IR-Spektren der Ölfractionen von Versuch L38 mit EA extrahiert (oben) und mit MIBK extrahiert (unten)

Dies unterstreicht die Analyse der Ölproben der beiden Versuche mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR auf die verschiedenen OH-Gruppen (siehe Tabelle 51 im Anhang). Zwischen beiden Extraktionsmitteln ist kein klarer Trend zu erkennen, jedoch sieht man sehr deutlich den Anstieg der phenolischen Gesamt-OH bei Erhöhung der Reaktionstemperatur durch Bildung von Catecholen, hauptsächlich aus Syringolen. Gegenüber dem eingesetzten Lignin mit einer Konzentration an phenolischen Hydroxygruppen von  $2,73 \text{ mmol g}^{-1}$  steigt diese auf bis zu  $8,30 \text{ mmol g}^{-1}$  (L39-Öl MIBK extrahiert). Diese Folgereaktion ist parallel in der Teerfraktion zu beobachten. Die Gesamtkonzentration an phenolischen OH-Gruppen verdoppelt sich annähernd auf  $4,68$  (L39-Teer MIBK extrahiert). Dass die Ausbeute der Teerfraktionen bei den Aufarbeitungen mit MIBK ebenfalls höher ist als mit EA ist eher zufällig, da die Extraktion nach der Fällung und Abtrennung der Teerfraktion stattfindet. Nach dieser Gegenüberstellung der beiden Lösungsmittel wurde für die Aufarbeitung ausschließlich MIBK verwendet.

### Weitere Optimierung der Prozessbedingungen

Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse war es möglich, ein faktorielles Versuchsdesign im opportunen Parameterfeld von  $T = 300 - 350 \text{ °C}$  und  $\tau = 150 - 600 \text{ s}$  mit  $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$  aufzusetzen, welches im Verlauf der Arbeit noch mit weiteren Versuchen ergänzt wurde. Die Auswertung aller Versuche dieses Versuchsplans auf  $Y_{\text{Öl}}$ ,  $Y_{\text{Teer}}$  und des Molekulargewichtes  $M_w$  der Teerfraktion sowie die drei dazugehörigen Kontourplots der empirischen Modelle sind in den Abbildungen 93 - 97 aufgeführt. Die Messwerte und Regressionsmodelle sind im Anhang in Tabelle 52 und den Gleichungen 43 - 45 abgedruckt.

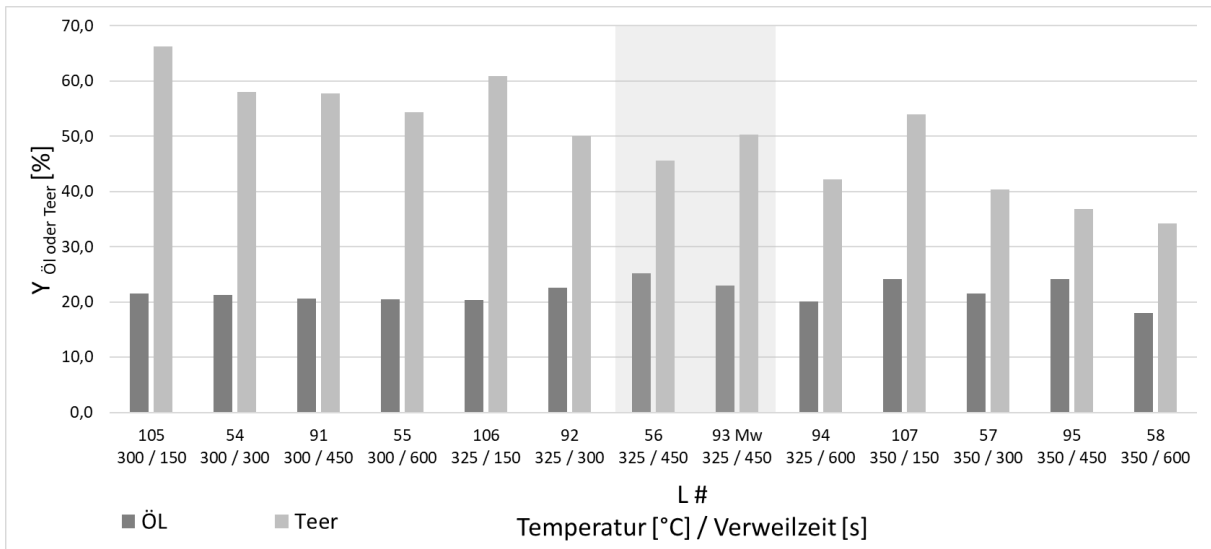


Abbildung 93: Ausbeuten  $Y_{\text{Öl}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$  der Versuche im Parameterfeld von  $T = 300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\tau = 150 - 600 \text{ s}$  mit  $w_{\text{NaOH}} = 2 \text{ } \%$  (Replikate grau hinterlegt)

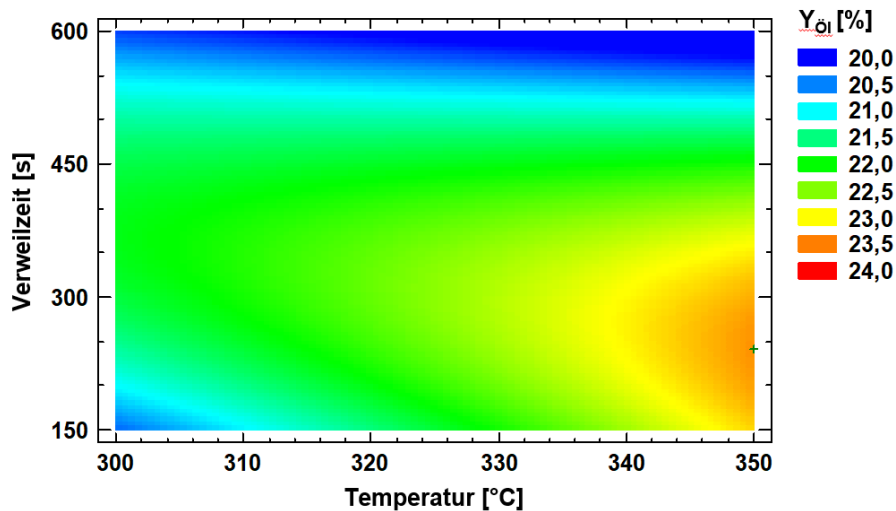


Abbildung 94: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Öl}}$  aus den Versuchen im Parameterfeld  $T = 300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\tau = 150 - 600 \text{ s}$  mit  $w_{\text{NaOH}} = 2 \text{ } \%$  ( $R_{\text{korr}}^2 = 25,1 \text{ } \%$ )

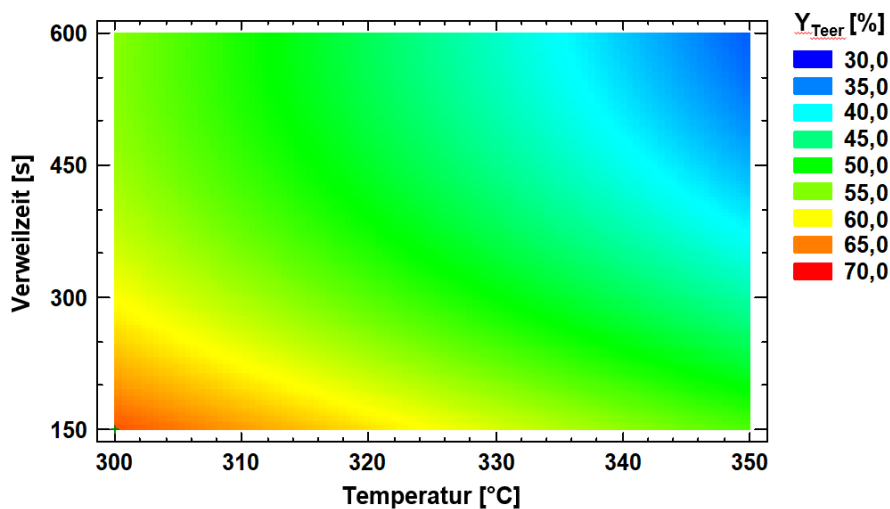


Abbildung 95: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Teer}}$  aus den Versuchen im Parameterfeld  $T = 300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\tau = 150 - 600 \text{ s}$  mit  $w_{\text{NaOH}} = 2 \text{ } \%$  ( $R_{\text{korr}}^2 = 94,1 \text{ } \%$ )

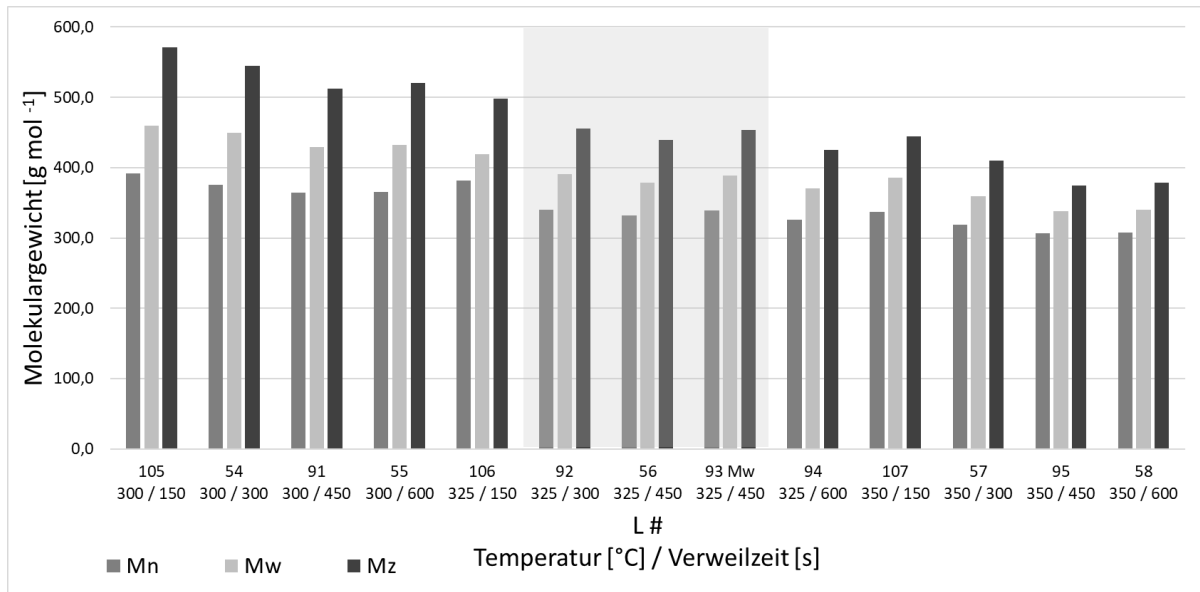


Abbildung 96: Molekulargewichte der Teere aus den Versuchen im Parameterfeld  $T = 300 - 350 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $\tau = 150 - 600 \text{ s}$  mit  $w_{\text{NaOH}} = 2 \text{ } \%$  (Replikate grau hinterlegt)

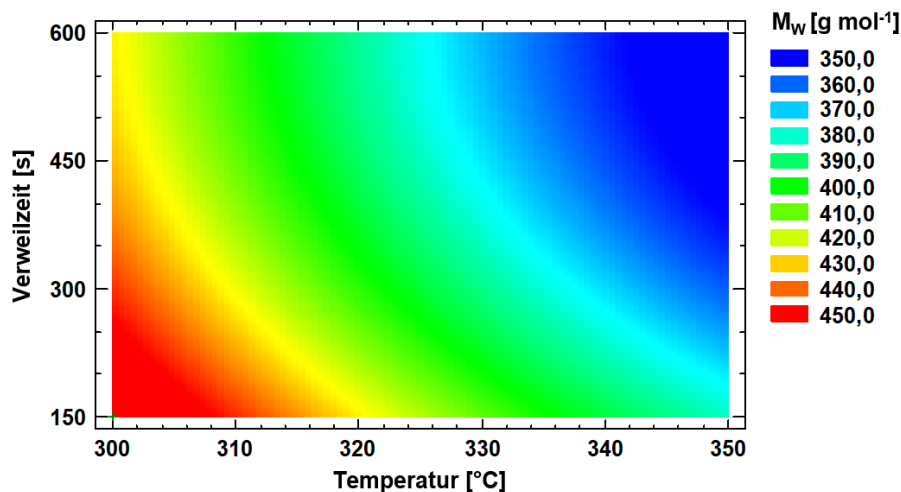


Abbildung 97: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $M_w$  der Teere aus den Versuchen im Parameterfeld  $T = 300 - 350 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $\tau = 150 - 600 \text{ s}$  mit  $w_{\text{NaOH}} = 2 \text{ } \%$  ( $R_{\text{korr}}^2 = 97,5 \text{ } \%$ )

Die auf dem ausführlichen Versuchsplan aufbauende Auswertung mittels Regressionsanalyse bestätigt die identifizierten Trends. So ist die in Abbildung 93 dargestellte Ausbeute  $Y_{\text{ÖI}}$  im untersuchten Temperaturbereich  $T = 300 - 350 \text{ } ^\circ\text{C}$  bei  $\tau \approx 200 - 500 \text{ s}$  mit  $22 \pm 2 \text{ } \%$  nahezu konstant. Die leichten Differenzen der Ausbeuten, die höchstwahrscheinlich aus geringfügig abweichenden Bedingungen bei der Aufarbeitung resultieren, führten zu einem niedrigen korrigierten Bestimmtheitsmaß der Regressionsanalyse von  $R_{\text{korr}}^2 = 25,1 \text{ } \%$ . Gerade die Wiederholungen im Mittelpunkt des Versuchsdesigns L56 und L93 machen deutlich, dass die Schwankungsbreite zwischen den Versuchsserien ca.  $\pm 5 \text{ } \%$  jeweils bezogen auf  $Y_{\text{ÖI}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$  beträgt (grau hinterlegt in Abbildung 93). Der Trend zu höheren Ausbeuten bei steigender Reaktionstemperatur und ein Optimum bei Verweilzeiten zwischen  $\tau \approx 150 - 300 \text{ s}$  lässt

sich aus dem Kontourplot (Abbildung 94) dennoch gut erkennen. Im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten an verschiedenen Lignintypen ist die erreichte Ölausbeute durchweg als hoch einzustufen (siehe auch Kapitel 3.3.2) [248, 249, 338, 350]. Nur *Roberts et al.* und *Silva et al.* berichten ähnlich hohe Ausbeuten [344, 428]. Der unter Berücksichtigung der Salzfracht gravimetrisch ermittelte Extraktionsrückstand nach Eindampfung der wässrigen Phase beträgt bei allen Versuchen maximal 4 % des eingesetzten Lignins. Diese gut wasserlöslichen Produkte sind demnach über eine MIBK-Extraktion aufgrund ihres Verteilungskoeffizienten oder einer geringen Löslichkeit im organischen Medium nicht zugänglich.

Die Ausbeute  $Y_{\text{Teer}}$  nimmt mit steigender Temperatur oder längerer Verweilzeit stetig ab und halbiert sich annähernd von 66 % (L105) auf 34 % (L58) (siehe Abbildung 93). Der aus den Daten berechnete Kontourplot in Abbildung 95 zeigt die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf  $Y_{\text{Teer}}$  mit einer sehr guten Passfähigkeit der Regressionsgleichung ( $R_{\text{kor}}^2 = 94,1 \%$ ). Diese Tendenz ist gleichermaßen von *Beauchet et al.* für die Spaltung von Kraft-Lignin bei 270 - 315 °C bei Verweilzeiten von 15 - 40 min mit 10 % Lignin in 5 % NaOH beobachtet worden [248]. Daraus lässt sich ableiten, dass die Hydrolyse der Etherbindungen bereits bei 300 °C signifikant stattfindet. Einmal gebildete niedermolekulare Ligninspaltprodukte, die sich später in der Ölfraction wiederfinden, gehen nur noch leichte strukturelle Veränderungen sowie nur sehr eingeschränkt Kondensationsreaktionen ein. Die höhermolekularen Hydrolyseprodukte werden weiter zu nicht-phenolischen Strukturen abgebaut. Kondensationen zu in Alkali unlöslichen Molekülen finden unter diesen Bruchstücken nur begrenzt statt. Unterlegt wird diese Schlussfolgerung durch die Einflüsse der Reaktionsparameter auf das Molekulargewicht  $M_w$  der Teerfraktion, welches durch die Hydrothermolyse bereits bei den mildesten Bedingungen von 1.575 g mol<sup>-1</sup> (Ausgangslignin) auf 460 g mol<sup>-1</sup> (L105) reduziert wird und mit steigender Temperatur oder längerer Verweilzeit weiter auf 340 g mol<sup>-1</sup> (L58) abnimmt (siehe Abbildung 96). Die Ergebnisse der Regressionsanalyse, dargestellt als Kontourplot in Abbildung 97, bestätigen den starken Einfluss der beiden Prozessparameter mit sehr guter Passfähigkeit des Modells zu den Messwerten ( $R_{\text{kor}}^2 = 97,5 \%$ ). Auch hier sei nochmals angemerkt, dass die Bestimmung der Molekülmassen mittels GPC keine absoluten Werte aufzeigt, sondern nur Vergleiche der Proben untereinander statthaft sind. Eine Reduktion auf ein Drittel des ursprünglichen Molekülgewichtes entspricht in etwa den Erwartungen, legt man die

Verteilung der Bindungen der C<sub>9</sub>-Monolignol-einheiten in Tabelle 4 der theoretischen Betrachtung zugrunde.

Ergänzend wurde von der Ölfraction die Zusammensetzung mittels GC/MS-FID analysiert, deren Ergebnisse in Abbildung 98 grafisch aufbereitet sind (Daten siehe Tabelle 53 im Anhang). Wie bereits bei den Versuchen L13 - L17 beobachtet, beträgt der Anteil an monomeren Ligninbruchstücken ca. 50 %, ähnlich wie von *Lavoie et al.* für Spaltprodukte aus Steam Explosion-Lignin berichtet [337]. Mit steigender Temperatur und bei längerer Verweilzeit findet eine Abspaltung der Methoxygruppen der Guajacol- und Syringol-Derivate statt, mit dem Resultat, dass mehr Hydroxyfunktionalitäten gebildet werden. Dabei ist der Temperatureinfluss größer als der der Verweilzeit. Dieser Verlauf ist sehr gut bei einem Vergleich der IR-Spektren der Ölfractionen der Versuche L54 und L57 in Abbildung 99 zu erkennen.

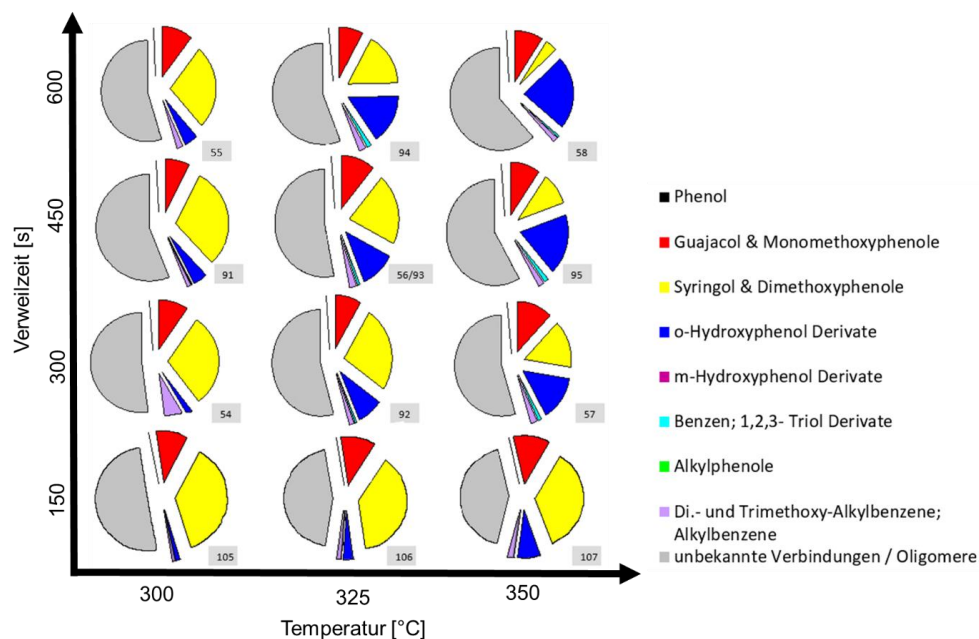


Abbildung 98: Zusammensetzungen der Ölfractionen aus den Versuchen im Parameterfeld T = 300 - 350 °C und  $\tau = 150 - 600$  s mit  $w_{\text{NaOH}} = 2$  %

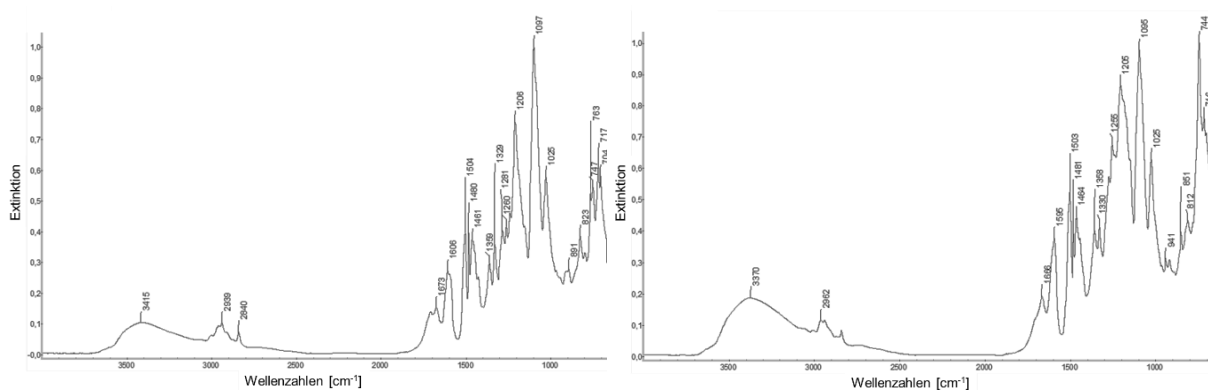


Abbildung 99: IR-Spektren der Ölfractionen der Versuche L54 (links) und L57 (rechts)

Die deutlich ausgeprägteren Absorptionsbanden bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  (OH-Streckschwingung) und bei  $1205\text{ cm}^{-1}$  (C-O-Streckschwingung der phenolischen Hydroxygruppe) in der Ölprobe von Versuch L57 zeigen den erhöhten Anteil an OH-Gruppen. Die größere Intensität des Peaks bei  $744\text{ cm}^{-1}$  lässt bei höheren Reaktionstemperaturen (Versuch L57,  $T = 350\text{ °C}$ , gegenüber Versuch L54 mit  $T = 300\text{ °C}$ ) zusätzlich eine höhere Konzentration an aromatischem Grundgerüst vermuten. Die gleichen Veränderungen sind in der Teerfraktion beider Versuche zu beobachten (siehe Abbildung 100).

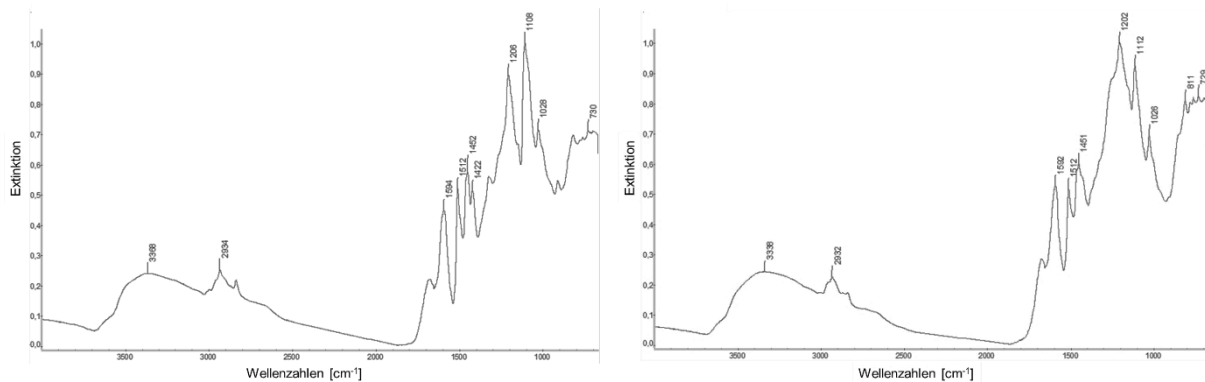


Abbildung 100: IR-Spektren der Teerfraktionen der Versuche L54 (links) und L57 (rechts)

Die Elementaranalysen der Öl- und Teerfraktionen der Versuche L91 - 95 bestätigen zusätzlich die Reduktion des Sauerstoffgehaltes durch Abspaltung von Oxigenaten, bei gleichzeitiger Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes (Ergebnisse siehe Tabelle 54 im Anhang). Diese finden sich überwiegend in der wässrigen Phase als Methanol oder Ameisensäure wieder (Messwerte siehe Tabelle 55 im Anhang). Gegenüber der Ameisensäurekonzentration, die trotz steigender Prozessintensität bis  $T = 325\text{ °C}$  relativ konstant bei ca.  $0,9\text{ g L}^{-1}$  bleibt und erst bei  $T = 350\text{ °C}$  auf  $0,6\text{ g L}^{-1}$  abfällt, steigt die Methanolkonzentration von  $0,4\text{ g L}^{-1}$  bei moderaten auf  $1,6\text{ g L}^{-1}$  bei harschen Reaktionsbedingungen durch die Spaltung der Methoxygruppen an. Die Differenz des Gesamtkohlenstoffgehaltes TC der Reaktionslösung, welcher bei  $\text{pH} = 10$  bestimmt wurde und der nach Ansäuerung auf  $\text{pH} = 3$  ermittelte organisch gebundene Kohlenstoff TOC zeigt die Bildung von  $\text{CO}_2$  an, da die als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gebundene Kohlensäure im sauren Milieu ausgetrieben wird (Messwerte siehe Tabelle 55). Ergänzend zu dieser Arbeit durchgeführte Versuche mit Lignin aus Stroh, welches einen deutlich höheren Hydroxybenzen-Anteil (HGS-Lignin) als Laubholz-Lignine (GS-Lignine) aufweist, zeigten, dass aus diesen Ligninen Phenol bei der Spaltung gebildet wird [539].

Um einen tieferen Einblick in die stattfindenden Reaktionen zu erhalten, mit denen die Hydroxyfunktionalität der erhaltenen Produkte gezielt kontrolliert werden kann, sind



Hydrothermolyse-Versuche mit von Guajacol und Syringol als Referenzsubstanzen durchgeführt worden (L50 - 53 und 59). Aus den Messwerten und den daraus berechneten Umsätzen (siehe Tabelle 57 im Anhang) ist festzustellen, dass bereits bei  $T = 300\text{ °C}$  und  $\tau = 300\text{ s}$  der Umsatz  $X_{\text{Guajacol}} = 58\%$  beträgt, der bei  $T = 350\text{ °C}$  und  $\tau = 600\text{ s}$  auf  $93\%$  ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Ausbeute an Catechol von  $3$  auf  $100\%$  zu. Der Umsatz  $X_{\text{Syringol}}$  ist bei den mildesten Bedingungen bereits  $73\%$  und bei  $T = 350\text{ °C}$  vollständig. Die Bildung von 3-Methoxycatechol aus Syringol findet jedoch nur zwischen  $300$  und  $325\text{ °C}$  mit  $Y_{\text{3-Methoxycatechol}}$  von maximal  $25\%$  statt. Oberhalb dieser Reaktionstemperatur zersetzt sich das Molekül weiter. Ebenfalls steigt die Konzentration der aus den Spaltungsreaktionen gebildeten niedermolekularen Produkte Ameisensäure und Methanol, bis dass sich diese bei  $350\text{ °C}$  zersetzen (Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$  und in Folge  $\text{CO}_2$  über Wasser-Gas-Shift) oder Folgereaktionen eingehen. Unterschiede im TC der Reaktionslösung und des TOC, der nach Ansäuern auf einen pH-Wert von  $3$  bestimmt wurde, bestätigen die Bildung von  $\text{CO}_2$ . Trihydroxybenzen (Pyrogallol) war nicht nachweisbar.

*Yong* und *Yukihiko* beschreiben die Bildung von Catechol unter Reaktionsbedingungen nahe des kritischen Punktes von Wasser und unter subkritischen Bedingungen, bei denen sowohl radikalische als auch ionische Reaktionen ablaufen [297]. Arbeiten von *Alam et al.* an Dimeren-Modellsubstanzen beschreiben deren Spaltung über Hydrolyse oder Eliminierung. Methoxy-Substituenten am Aromaten destabilisieren die  $\alpha$ -O-4- und  $\beta$ -O-4-Bindungen, was die für die Spaltung benötigte Reaktionstemperatur und Verweilzeit senkt. Über  $280\text{ °C}$  hydrolysieren die Methoxygruppen unter hydrothermalen Bedingungen zu Guajacol-Derivaten.[540] Neben der ionischen Hydrolyse der Methoxygruppen können Hydroxyfunktionalitäten über die Freisetzung von Methylradikalen entstehen, die wiederum zu alkylierten Aromaten führen können [541].

Da in den GC-Spektren der Versuche keine Methylcatechole identifiziert werden konnten und Arbeiten von *Schuler* den Beginn der Bildung von Methylcatechol aus Catechol und Guajacol erst bei  $T = 350\text{ °C}$  nach  $\tau = 15\text{ min}$  belegen, kann davon ausgegangen werden, dass in dem in dieser Arbeit gewählten Temperatur- und Verweilzeitbereich radikalische Alkylierungen eine untergeordnete Rolle spielen [542]. In überkritischem Wasser liegt die Ausbeute von *o*-Cresol aus Guajacol in Wasser  $< 5\%$  und erst ab ca.  $30\text{ min}$  Reaktionszeit bilden sich Kondensationsprodukte, was

die Stabilität der Verbindungen zeigt [543]. Radikalische Prozesse können jedoch durchaus stattfinden und zur Bildung von Hydroxygruppen beitragen. So kann das im Reaktionsprodukt identifizierte Methanol aus der hydrolytischen oder der radikalischen Spaltung von Methoxygruppen und ebenfalls aus der Disproportionierung des intermediär vorliegenden Formaldehyds aus Reaktionen an der Aryl-Seitenkette entstehen [544]. Über diesen Weg ist auch Ameisensäure zugänglich (siehe Tabelle 57). Aus diesen Ergebnissen und den bereits beschriebenen Mechanismen (siehe Abbildung 26 und Abbildung 27) lassen sich die in Abbildung 101 beispielhaft am Gujacol-Grundgerüst dargestellten ionischen Mechanismus (A) und verschiedene radikalische (B) Reaktionswege ableiten. Für Syringol sind die Reaktionen vergleichbar, jedoch findet eine Bildung von Pyrogallol nicht statt. *Miller et al.* beschrieben die Migration von Methoxygruppen zwischen Aromaten, die genau wie die Demethoxylierung kinetisch bevorzugter ist als die Hydrolyse. Bei längeren Verweilzeiten führt dies dazu, dass aus Syringol nur Catechol gebildet wird.[242] Die in dieser Arbeit an den Modellsubstanzen ermittelten Daten bestätigen diese Aussage. Bei der Spaltung von Lignin selbst sind Trihydroxybenzene in der Ölfraction in geringen Konzentrationen nachweisbar. Dies kann an einer Stabilisierung durch die Seitenkette oder an der schnellen Abkühlung und damit des „Einfrierens“ eines intermediären Zustandes liegen.

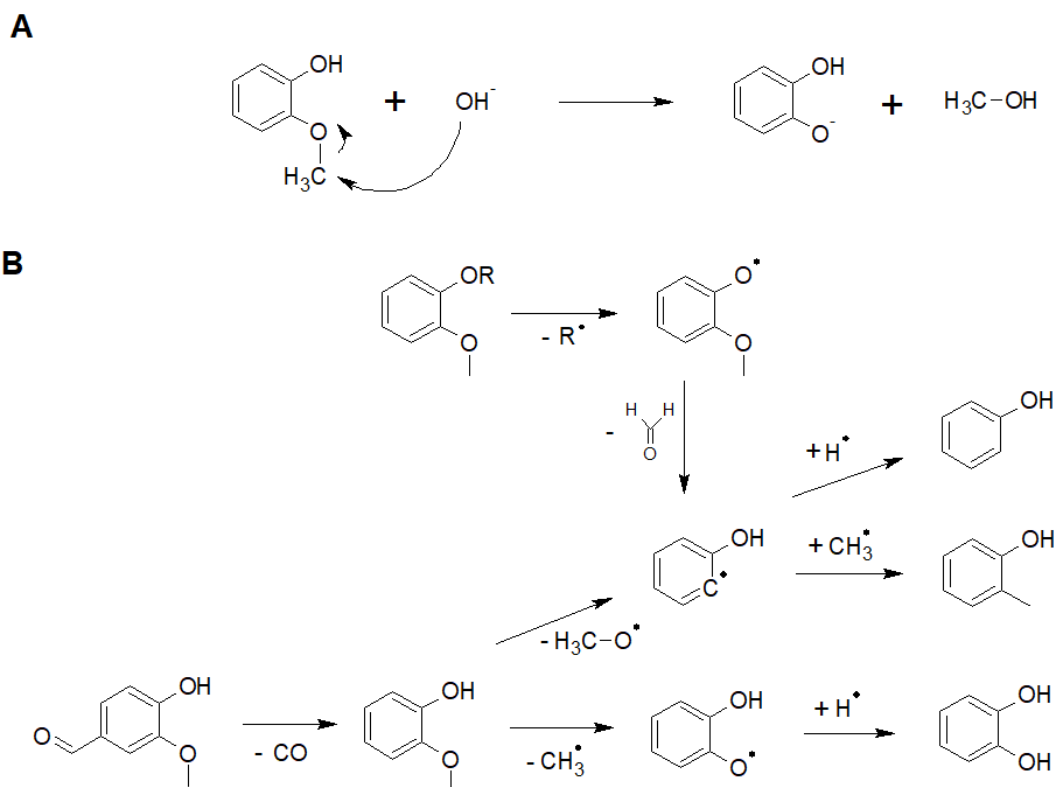


Abbildung 101: Ionischer (A) und radikalische (B) Reaktionsverläufe zur Bildung von Hydroxy-funktionalitäten und Alkylphenolen, nach [545–547]

Abweichend von der ursprünglichen Planung, die keine Verwendung von Additiven vorsah, wurden ergänzend Versuche zur Ligninspaltung unter Zusatz von Natriumformiat zur Unterbindung möglicher radikalischer Folgereaktionen durch reduzierende Bedingungen durchgeführt (L40 - 41 und L48 - 49). Durch Zersetzung unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen zu in-situ gebildetem Wasserstoff eignet sich dieses Additiv zur Absättigung freier Radikale [548]. Zum Vergleich dienen bei gleicher Anlagenkonfiguration die Versuche L46 - 47. In Abbildung 102 sind die Ausbeuten an Öl- und Teerfraktionen und in Abbildung 103 die Zusammensetzung der Ölfractionen dargestellt (Ergebnisse siehe Tabelle 58 und 54 im Anhang).

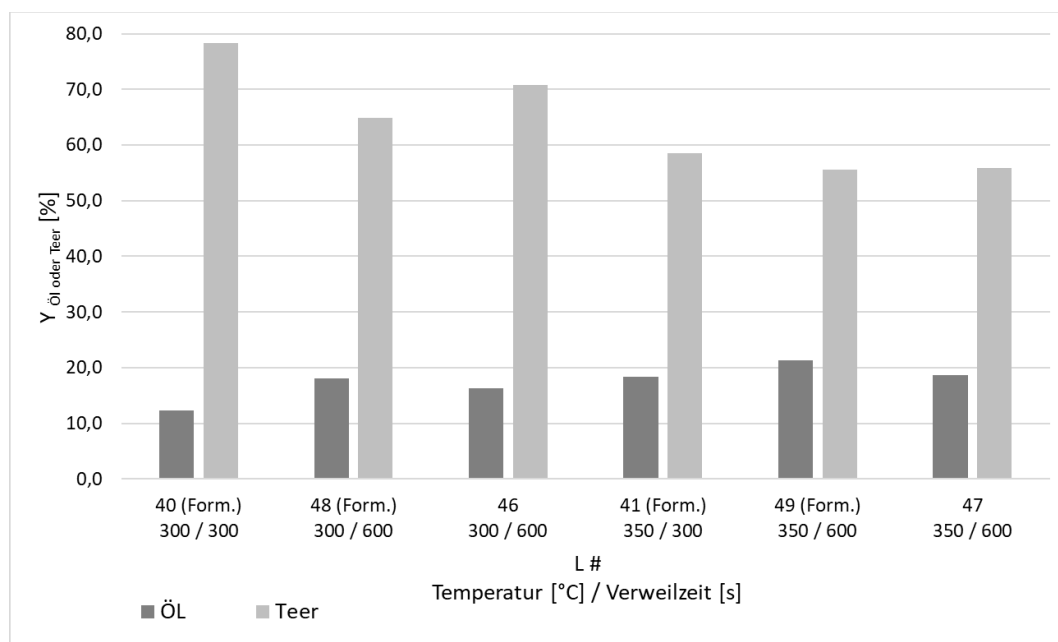


Abbildung 102: Ausbeuten  $Y_{\text{Öl}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$  bei  $T = 300$  und  $350$  °C und  $\tau = 300$  und  $600$  s mit  $w_{\text{NaOH}} = 2$  % unter Einsatz von Formiat (Versuche L40, 41, 48 und 49) und ohne (Versuche L46 - 47)

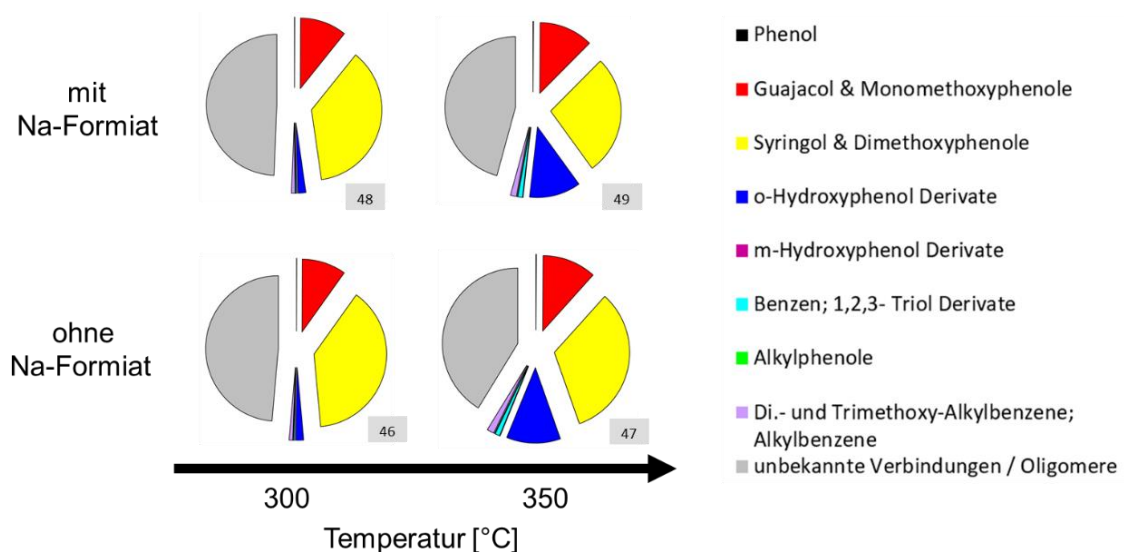


Abbildung 103: Zusammensetzungen der Ölfractionen aus den Versuchen unter Einsatz von Formiat (Versuche L48 - 49) und ohne (L46 - 47)

Der Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die Ausbeuten  $Y_{\text{Öl}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$  ist bei der Versuchsreihe mit Formiat als Additiv analog den bereits beschriebenen Tendenzen (siehe Abbildung 102 und Abbildung 93). Auch die in dieser Versuchsserie durchgeführten Referenzversuche L46 und 47 ohne Formiatzusatz zeigen den bekannten Trend der Ausbeutesteigerung bei Erhöhung der Reaktionstemperatur. Insgesamt weisen die Versuche mit Formiat eine leicht erhöhte Ölausbeute und bei  $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  eine niedrigere Teerausbeute auf, die sich bei  $T = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  angleicht. Eine leichte Erhöhung der Ölausbeute um ein paar Prozent berichten ebenfalls *Schuchardt et al.* und *Toledano* [345, 549]. Eine durch Formiatzusatz erwartete Steigerung des Anteils an Komponenten mit höherem Hydroxygruppenanteil konnte nicht verzeichnet werden, was aus den Tortendiagrammen in Abbildung 103 ersichtlich ist. Weder der Vergleich der Zusammensetzung der Ölfraction mittels GC-MS/FID noch die Analyse der Konzentrationen an unterschiedlichen Hydroxygruppen in der Öl- und Teerfraktion (beispielhafter Vergleich zwischen L38 und L40 siehe Tabelle 56 im Anhang) zeigten signifikante Unterschiede. Wahrscheinlich würde der Einsatz eines entsprechenden hydrieraktiven Katalysators zur Hydrogenolyse eine Veränderung des Produktspektrums bewirken. Eine starke Ausbeuteerhöhung wird jedoch, wie auch mit alternativen Zusätzen, nicht erwartet. Andere bei der Ligninspaltung eingesetzte Additive zur Absättigung reaktiver Spezies, wie Phenol, Cresol oder Borsäure müssen in Bezug auf die in der Literatur angegebenen Ausbeutesteigerungen kritisch betrachtet werden, da diese in die Produkte eingebaut werden, damit eine Gewichts- / Ausbeuteerhöhung vortäuschen, mit sich selbst Reaktionen eingehen können oder Folgeanwendungen einschränken (siehe auch Kapitel 3.3.2) [298, 428, 549, 550]. Daher wurde dieser Weg nicht weiterverfolgt und keine anderen Möglichkeiten der zusätzlichen Stabilisierung der Produkte untersucht.

### **Einfluss der Basenkonzentration**

Eine weitere zu optimierende Einflussgröße auf die Spaltung ist die Konzentration der als Lösungsmittel und Katalysator verwendeten Base. Aus Arbeiten von *Miller et al.* ist bekannt, dass sich mit starken Basen wie KOH, NaOH oder CsOH bessere Ausbeuten erreichen lassen als mit schwachen Basen (LiOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [242]. Ein Vergleich verschiedener Alkalihydroxide und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  durch *Toledano* bestätigt diese Aussage [549]. Da Natriumhydroxid zusätzlich das preisgünstigste Alkalihydroxyd ist, wurde es für diese Arbeit ausgewählt. Um die Präzipitation von Ligninbruchstücken

und Folgereaktionen zu verhindern (siehe auch Beschreibung zum Versuch L14 am Anfang des Kapitels), ist darauf zu achten, dass immer ein Basenüberschuss vorliegt. Die Erkenntnisse aus den ersten Versuchsreihen belegen, dass neben der Temperatur und der Verweilzeit die Basenkonzentration einen Einfluss auf die Ausbeuten der Öl- und Teer-Fraktion hat. Daher wurden weitere Versuche L93, 96 - 98 mit Konzentrationen von  $w_{\text{NaOH}} = 1 - 4 \%$  bei  $T = 325 \text{ °C}$  und  $\tau = 450 \text{ s}$  durchgeführt und die Auswirkungen auf Ausbeuten und chemischen Beschaffenheiten der beiden Fraktionen sowie die Bildung niedermolekularer Spaltprodukte untersucht. Abbildung 104 zeigt den Einfluss der NaOH-Konzentration auf  $Y_{\text{Öl}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$ , Abbildung 105 auf die Zusammensetzung der Ölfraction (Daten siehe Tabelle 60 im Anhang).

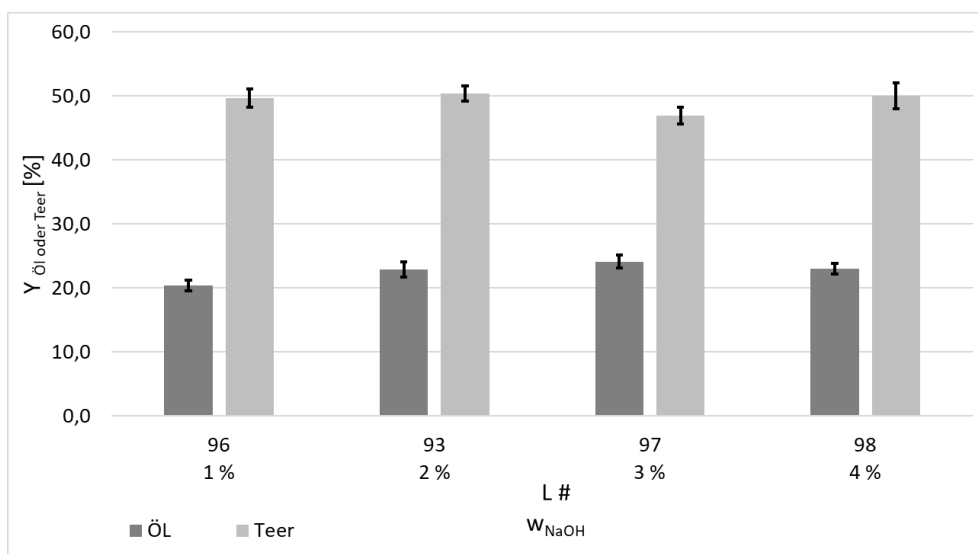


Abbildung 104: Ausbeuten  $Y_{\text{Öl}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$  bei  $T = 325 \text{ °C}$  und  $\tau = 450 \text{ s}$  in Abhängigkeit der NaOH-Konzentration ( $w_{\text{NaOH}}$ ) 1 - 4 % (Versuche L93, 96 - 98)

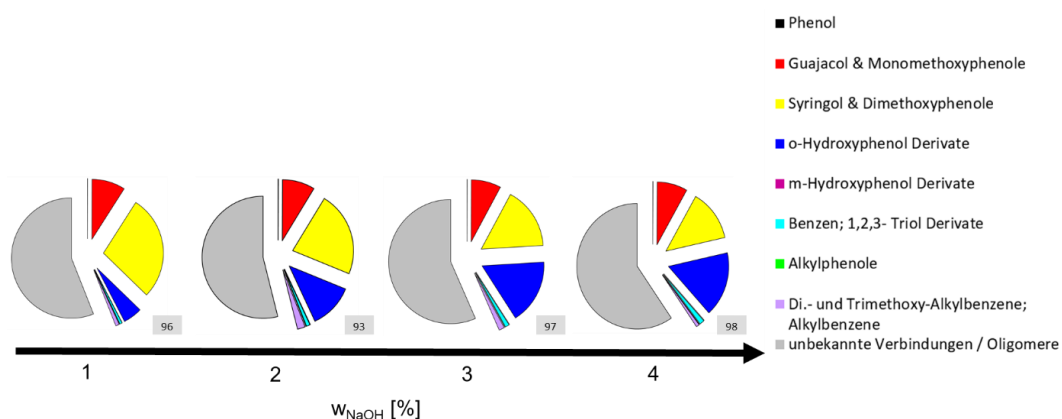


Abbildung 105: Zusammensetzung der Ölfraction in Abhängigkeit der NaOH-Konzentration bei  $T = 325 \text{ °C}$  und  $\tau = 450 \text{ s}$  (Versuche L93, 96 - 98)

Die Basenkonzentration hat bei diesen Reaktionsbedingungen nur einen geringen Einfluss auf die Ausbeuten der Öl- und Teerfraktion, was die Aufstellung in Abbildung 104 zeigt. Die Konzentration von  $w_{\text{NaOH}} = 1 \%$  ist bei dieser Parameterkombination als

grenzwertig zu betrachten, da der pH-Wert der Lösung am Reaktorausstritt bei 7,1 lag und es dadurch zu Ausfällungen und Kondensationsreaktionen kommen kann. Liegt eine ausreichende Menge an Base vor, so lassen sich durchweg hohe Ausbeuten von  $Y_{\text{Öl}} = 23 - 24 \%$  und  $Y_{\text{Teer}} = 47 - 50 \%$  erreichen. In den diskontinuierlich durchgeführten Umsetzungen zum Vergleich verschiedener Basen von *Toledano, Roberts* und *Miller et al.* waren die Ausbeuten entweder geringer oder auf ähnlichem Niveau bei deutlich höherer Konzentration an eingesetzter Base [242, 298, 549]. Einen wesentlichen Einfluss hat die Basenkonzentration jedoch auf das Produktspektrum (siehe Abbildung 105). Mit steigender Konzentration nimmt die Bildung von Catecholen und in begrenztem Maße Triol-Derivaten, gebildet hauptsächlich aus den Syringolen, zu. Ab  $w_{\text{NaOH}} = 3 \%$  stagniert deren Anteil. Dieser Trend ist neben den GC-MS/FID-Analysen gut durch das Anwachsen der Bande bei  $\sim 1204 \text{ cm}^{-1}$  in den IR-Spektren der Öl-Proben zu erkennen, deren Vergleich in aufsteigender Intensität der Reaktionsbedingungen in Abbildung 106 gezeigt ist. Gleichermäßen zunehmend ist die OH-Streckschwingung bei  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  (aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

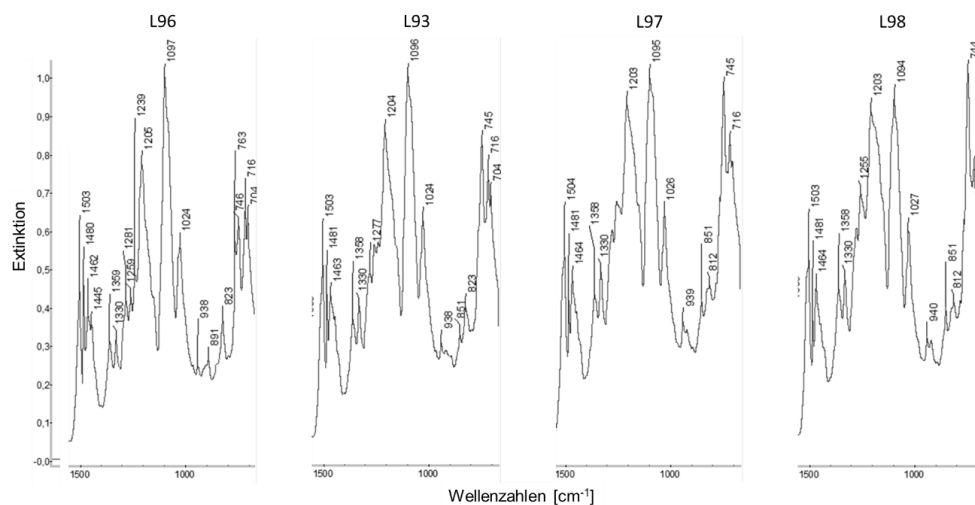


Abbildung 106: Vergleich der Ausschnitte der IR-Spektren der Ölfractionen der Versuche L93, 96 - 98 Die IR-Spektren der Teerfraktionen lassen ebenfalls einen Anstieg der Hydroxyfunktionalität ableiten. Nur kleine Veränderungen in der elementaren Zusammensetzung der Öl- und Teerfraktionen lassen keine eindeutige Tendenz erkennen. Generell zeigen die Unterschiede zwischen Öl- und Teerfraktion die bereits bekannte Verteilung von Kohlenstoff und Sauerstoff von ca. 60 % C und 30 % O im Öl und ca. 71 % C und 22 % O im Teer (siehe Tabelle 54 im Anhang).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit der Einflussgröße  $w_{\text{NaOH}}$  sich gleichermaßen, wie mit Temperaturerhöhung oder Verweilzeitverlängerung, der Anteil an

Hydroxy-funktionalisierten Spaltprodukten kontrollieren lässt. Da bei ausreichender Basenkonzentration zur Solubilisierung der Ligninfragmente unter den gewählten Reaktionsbedingungen kein Einfluss auf die Ausbeuten  $Y_{\text{Öl}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$  besteht, sollte bei einer Verfahrensauslegung darauf geachtet werden, einen Sicherheitszuschlag einzuplanen. Das Optimum der Basenkonzentration ist genau zu ermitteln, da ein höherer Chemikalieneinsatz für die Reaktion und zur Neutralisation während der Aufarbeitung die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verschlechtert.

### Massenbilanz der basenkatalysierten Hydrothermolyse

Zur Bewertung der Effizienz der Hydrothermolyse wurde von den über einen langen Versuchszeitraum durchgeführten Experimenten L38 und 39 sowie L93 die Verteilung des eingesetzten Lignins in die Produkte Öl, Teer, Ameisensäure, Methanol und gasförmiger Produkte (überwiegend  $\text{CO}_2$ ) bestimmt. Da keine direkte Messung der Gase am Reaktorausgang aufgrund der im basischen pH-Wert gelösten  $\text{CO}_2$ -Menge erfolgen kann, ist die Menge durch Differenzbildung aus TC und TOC nach Ansäuern und Subtraktion der über HPLC-Analyse bestimmten Komponenten Ameisensäure und Methanol berechnet worden. Durch Bestimmung des Feststoffgehaltes im Raffinat und Subtraktion des NaOH-Gehaltes kann der mit MIBK nicht extrahierbare Anteil bezogen auf die Masse an eingesetztem Lignin ermittelt werden. Eine TOC-Bestimmung wäre hierzu nicht geeignet, da MIBK selbst teilweise wasserlöslich ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass weitere Verluste nur noch in der Aufarbeitung entstehen können, da keine in der Reaktionslösung unlöslichen Substanzen (Kondensate) nachgewiesen worden sind. Tabelle 27 zeigt die Massenbilanz der beiden Versuche L38 und 39, die die Bandbreite der Reaktionstemperatur abdecken sowie von L93, der Mittelpunkt des Versuchsdesigns zur Modellierung und Optimierung des Verfahrens.

Tabelle 27: Massenbilanz der Versuche L38, 39 und 93

Fraktion	WFraktion [%]		
	L38	L39	L93*
Öl	18,0	21,1	22,9
Teer	69,4	58,8	50,3
Gas	3,9	8,0	6,8
Ameisensäure	2,1	2,3	2,4
Methanol	1,8	4,6	4,2
wasserlösliche Komponenten nach Extraktion	2,0	4,4	4,8
<b>Summe</b>	<b>97,2</b>	<b>99,2</b>	<b>91,4</b>

\* Mittelwert aus 3 separat aufgearbeiteten Proben

Die Verteilung des eingesetzten Lignins auf die einzelnen Fraktionen lässt sich für die Versuche L38 und 39 fast vollständig beschreiben. Die in den vorgelagerten Abschnitten bereits beschriebenen Trends bei Erhöhung der Reaktionstemperatur werden hier nochmals ersichtlich (leichte Steigerung der Ölausbeute, dafür überproportional gestiegene Bildung von CO<sub>2</sub> und kleinen organischen Produkten sowie Abnahme der Teerausbeute). Für L93 lässt sich die Bilanz nicht vollständig schließen. Im direkten Vergleich mit den anderen beiden Versuchen fällt die verhältnismäßig niedrige Ausbeute  $Y_{\text{Teer}}$  auf, die theoretisch aufgrund der Reaktionstemperatur von  $T = 325 \text{ °C}$  zwischen den Werten der Versuche L38 und 39 liegen müsste, auch wenn die Verweilzeit aufgrund ihres moderateren Einflusses mit  $\tau = 450 \text{ s}$  länger ist. Innerhalb der Versuchsserien zur Optimierung der Reaktionsparameter ist der Wert von  $Y_{\text{Teer}} \sim 50 \%$  jedoch schlüssig. Basierend auf dem mit einem für Multi-Parametersysteme korrigierten Bestimmtheitsmaß von  $R_{\text{korr}}^2 = 94,1 \%$  sehr gut passenden Regressionsmodell sind die Werte für die Teerausbeute der Versuche L38 und L39 etwas zu hoch. Ebenso im direkten Vergleich des Versuchs L38 mit L54 ist dies eindeutig festzustellen (L54  $Y_{\text{Teer}} \sim 58 \%$ ). Ursachen für die Differenzen zwischen den Versuchsserien sind vielzählig. So könnte das eingesetzte Lignin Inhomogenitäten aufweisen, da es aus mehreren Chargen als Mischfraktion eingesetzt wurde. Eine weitere Ursache können leicht unterschiedliche Bedingungen bei der Aufarbeitung und speziell bei der Waschung der Teerfraktion nach Fällung zur Entfernung von Salzen aus der Neutralisation sein. Wie bei der Erstellung des Regressionsmodells bereits festgestellt, liegt die Abweichung der Ausbeuten bei ca.  $\pm 5 \%$  bezogen auf den Wert. Bei der Bilanzierung muss dieser Sachverhalt für die Vergleichbarkeit in Betracht gezogen werden. Daher werden in Kapitel 5.3 für die Bewertung und den Vergleich der Produktverteilung nur Werte aus dem Regressionsmodell verwendet, in dessen Ermittlung die Ergebnisse von drei Versuchsserien (L54 - 58, L91 - 95 und 105 - 107) eingeflossen sind und damit dieser Fehler berücksichtigt ist. Generell liegen die Ausbeuten der Hauptprodukte (Öl und Teer) sowie der Koppelprodukte Ameisensäure, Methanol und CO<sub>2</sub> in den von anderen Arbeitsgruppen publizierten Bereichen. Besonders hervorzuheben ist hierzu die gute Übereinstimmung der Ergebnisse bei der Gegenüberstellung mit den Arbeiten von *Vigneault et al.*, die in einem ähnlichen Versuchsaufbau und Parameterbereich durchgeführt wurden ( $T = 290 - 315 \text{ °C}$ ,  $\tau = 300 \text{ s}$ , Verhältnis Lignin zu NaOH = 2 (Anmerkung: in dieser Arbeit beträgt das Verhältnis 5, resultierend in einem wesentlich geringeren Chemikalieneinsatz)) [350].



## **Einfluss der Ligninkonzentration und weitere Optimierung**

Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu verbessern, wurde angestrebt die Konzentration an Lignin im Gesamtmassenstrom zur besseren Ausnutzung des Reaktorvolumens zu erhöhen. Aus verschiedenen Studien zur hydrothermalen Umsetzung von Biomasse ist bekannt, dass die Konzentration der Organik in der wässrigen Umgebung einen großen Einfluss hat [551–554]. Zusätzlich verändern die Auf- und Abkühlzeiten das Reaktionsgeschehen und die damit verbundenen Ausbeuten und Beschaffenheiten der erhaltenen Produkte [555]. Zur experimentellen Ermittlung der Auswirkung steigender Ligninkonzentrationen auf die basenkatalysierte Hydrothermolyse ist in Versuch L103 die Ligninkonzentration durch Änderung des Flottenverhältnisses von Wasser zu Ligninlösung von 3 : 1 auf 2 : 1 ( $w_{\text{Lignin}} = 2,5$  auf  $3,3$  % im Gesamtmassenstrom) erhöht worden. Des Weiteren wurde in Versuch L104 der Massenanteil Lignin in der Feed-Lösung auf  $w_{\text{Lignin}} = 15$  % gesteigert, woraus eine Konzentration von  $w_{\text{Lignin}} = 5$  % im Gesamtmassenstrom resultiert. Die weiteren Versuchsbedingungen von  $T = 325$  °C,  $\tau = 450$  s und das Verhältnis von Lignin zu NaOH von 5 wurden zur Vergleichbarkeit beibehalten. Sehr gute Ausbeuten von  $Y_{\text{Öl}} = 20,5$  % (L103) und  $Y_{\text{Öl}} = 25,2$  % (L104) sowie von  $Y_{\text{Teer}} = 59,5$  % (L103) und  $Y_{\text{Teer}} = 59,1$  % (L104) legen eine weitere Steigerung der Ligninkonzentration im Gesamtmassenstrom nahe, da noch keine Verschlechterung der Ausbeuten durch Kondensationsreaktionen oder unzureichende Umsetzung zu erkennen ist. Aufgrund apparatetechnischer Limitationen war es nicht möglich, den Wasserstrom noch wesentlich höher zu erhitzen (Erhitzer E1 bereits bei 375 °C bei einer Auslegungsgrenze von 400 °C), um die Verdünnung der Feedlösung zu reduzieren, noch gelang es eine Lösung aus  $w_{\text{Lignin}} = 20$  % und  $w_{\text{NaOH}} = 4$  % aufgrund der gestiegenen Viskosität mit den verbauten Pumpen zu fördern. Eine weitere verfahrenstechnische Optimierung bedarf daher einer Änderung der in der Versuchsanlage verbauten Komponenten.

Statt eines umfangreichen Umbaus wurde ein neues Reaktorrohr angefertigt, welches die vom Bautyp des Reaktorofens vorgegebene Mindesteinbaulänge von 150 cm besaß. Mit diesem Strömungsrohrreaktor wurde erprobt, ob die bereits aus den Versuchen zur Regressionsmodellbildung abgeleitete Kompensation von Verweilzeit durch Temperaturerhöhung genutzt werden kann, um ähnliche Ausbeuten zu erreichen (Versuche L105 - 107). Durch die Verkürzung des Reaktors auf ein Viertel der zuvor eingesetzten Länge, bei gleichzeitiger Reduktion der Verweilzeit auf ein Drittel,

verändert sich das Strömungsverhalten. Bei dem in den Versuchen vorliegenden niedrigen Volumenstrom von  $0,00288 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  unter den bei  $T = 300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  herrschenden Dichten und dynamischen Viskositäten (aufgrund der niedrigen Konzentration von gelösten Stoffen hier näherungsweise die Daten von Wasser verwendet) betragen die Reynolds-Zahlen  $Re$ , berechnet mit Gleichung 26, zwischen 727 und 770.

$$Re = \frac{\bar{v} \cdot \rho \cdot d}{\eta} \quad (26)$$

$\bar{v}$ : mittlere Strömungsgeschwindigkeit [ $\text{m s}^{-1}$ ],  $\rho$ : Dichte [ $\text{kg m}^{-3}$ ],  $d$ : Rohrdurchmesser [ $\text{m}$ ],  $\eta$ : dynamische Viskosität [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ], Daten für Dichte und dynamische Viskosität aus [276, 556]

Mit einem Wert deutlich unter der kritischen Reynolds-Zahl für Rohrströmungen von  $\sim 2.300$  ist im Reaktor von einer laminaren Strömung auszugehen [557]. Die eingesetzte Mischgeometrie am Eintrittspunkt der Ligninlösung in den überhitzten Wasserstrom und die Fluideigenschaften unter Reaktionsbedingungen lassen eine komplette Durchmischung über den Reaktorquerschnitt erwarten. Bei einer Skalierung ist durch eine entsprechende Auslegung eine enge Verweilzeitverteilung sicherzustellen. Nur so lassen sich ungewollte Folgereaktionen der Lignin-Spaltprodukte, die zu Ablagerungen bis hin zum Verblocken des Reaktors führen können, vermeiden.

Mit den gleichen Flottenverhältnissen von Wasser zu Ligninlösung und mit  $w_{\text{NaOH}} = 2 \%$ , wie in den Versuchsserien L54 - L58 und L 91 - 95, waren die Versuche L105 - 107 geeignet, um in die Berechnung des Regressionsmodells einzufließen. Daher sind die Ergebnisse bereits dort genannt (siehe Abbildungen 93 - 97 und Tabelle 52 im Anhang). Mit  $Y_{\text{Öl}} = 20 - 24 \%$  sowie respektive  $Y_{\text{Teer}} = 66 - 54 \%$  und charakteristischen Produktspektren stellen diese Reaktionsbedingungen im Zusammenwirken mit der angepassten Anlagenkonfiguration das beste erreichte Ergebnis dar.

### **Untersuchungen zur Aufarbeitung der Ölfraction durch Extraktion mit $\text{CO}_2$**

Die durch Flüssig/Flüssig-Extraktion gewonnene Ölfraction enthält Ligninbruchstücke unterschiedlicher Größe und Funktionalitäten. Nur ca. die Hälfte sind monomere phenolische Verbindungen, der Rest oligomere Spaltprodukte, meist Di- und Trimere. Deren Löslichkeit in dem für die Extraktion verwendeten organischen Lösungsmittel bestimmt die maximal extrahierbare Molekülgröße. Durch die stattfindenden Reaktionen ist davon auszugehen, dass die oligomeren Verbindungen im Öl und ebenfalls die im Teer die durch IR-Spektroskopie und  $^{31}\text{P}$ -NMR nachgewiesenen phenolischen Gruppen tragen, deren Anteil bezogen auf das molekulare Grundgerüst jedoch niedriger ist (siehe dazu beispielsweise Tabelle 51 und 56). Dies korreliert mit den niedrigeren

Sauerstoffgehalten der Teerfraktion (siehe dazu beispielsweise Tabelle 54). Um eine weitere Fraktionierung der Produkte in der Ölfraction zu erreichen, bieten sich destillative, chromatographische, extraktive Verfahren oder Membranfiltration an. Aufgrund der Komplexität wird es nicht möglich sein, einzelne Substanzen ohne eine Kombination aufeinanderfolgender Aufarbeitungsschritte in ausreichender Reinheit zu gewinnen. In Anbetracht des hohen Aufwandes ist die Wirtschaftlichkeit fraglich. Daher beschränkt sich diese Arbeit auf die prinzipielle Machbarkeit der Abtrennung der Monomere aus der Ölfraction.

Zur destillativen Aufarbeitung von pyrolytisch erzeugtem Öl aus Lignocellulosen oder Lignin oder der Hydrogenolyse von Lignin sind zahlreiche Arbeiten verfügbar, die alle die Trennung in einzelne Siedefractionen beschreiben [558–561]. *Vigneault et al.* schlagen eine erste Separation von Monomeren aus einer basenkatalysierten Ligninspaltung über Vakuumdestillation vor. Die Versuche an Testmischungen von Referenzsubstanzen und einer Spaltproduktlösung aus Espenlignin zeigten, dass eine Fraktionierung in 3 - 4 Destillationsschnitte möglich ist, die Produktverluste jedoch hoch sind. Letzteres kann aus der geringen Materialmenge resultieren, die zur Verfügung stand. Eine Kondensation im Sumpf der Destillation oder eine Zersetzung können nicht ausgeschlossen werden. Die Arbeitsgruppe verfolgte außerdem die Trennung der Monomere über Flash-Chromatographie über Kieselgel mit Diethylether/n-Hexan/Methanol als mobile Phase. Die Ergebnisse kommen eher einer Adsorption der höhermolekularen Spezies als einer selektiven Trennung gleich.[533] Die chromatographische Trennung von Ligninen und phenolischen Modellsubstanzen auf Sephadex-Gelen ist ausführlich von *Connors et al.* beschrieben [562–564]. Dieses Material nutzten *Zhao et al.* ca. 40 Jahre später in Kombination mit Kieselgel für die Aufarbeitung von Monomeren aus einer oxidativen Ligninspaltung und erreichten eine Reinheit > 99,8 % [565]. Membranfiltration ist eine gute Möglichkeit Lignine und dessen Derivate direkt aus der Reaktionslösung abzutrennen und zu konzentrieren. Eine selektive Anreicherung einzelner Verbindungen ist nicht möglich. Untersuchungen an verschiedenen Ligninen, Oxidations- und Hydrolyseprodukten bestätigen die Anwendbarkeit von Ultrafiltration bis hin zur Nanofiltration in organischen Lösungsmitteln [566–573]. Die schier unendlichen Variationsmöglichkeiten der Membranen, deren Betriebsbedingungen und die Bandbreite an Ausgangssubstanzen zeigen, dass in dieser Trenntechnik ein hohes Potenzial steckt. Die Publikationen machen die Notwendigkeit der gezielten Anpassung der Membranmaterialien und der Prozesse deutlich, um hohe

Retentionswerte und Durchsätze bei gleichzeitig niedrigem Fouling sicherzustellen. Im Vergleich zu den vorgenannten Verfahren ist die Extraktion von ligninstämmigen Phenolen aus hydrothermalen Prozessen mittels Kohlenstoffdioxid wenig untersucht, was auch das Review von *Montesantos et al.* belegt [574]. CO<sub>2</sub> besitzt in komprimierter Phase und besonders in seinem überkritischen (sc) Zustand sehr gute Lösungseigenschaften für apolare und schwach polare Substanzen, bei niedriger Viskosität und eine über Druck und Temperatur in einem weiten Bereich einstellbare Dichte [575]. Überwiegend wird scCO<sub>2</sub> zur schonenden Gewinnung von Naturstoffextrakten eingesetzt [576, 577]. Nach einer hydrothermalen Verflüssigung von Pinienholz lassen sich mit scCO<sub>2</sub> bis zu 53 % der Komponenten extrahieren, jedoch besteht der Extrakt neben aromatischen Substanzen aus Fettsäuren und anderen niedermolekularen Komponenten [578]. Eine scCO<sub>2</sub>-Extraktion der wässrigen Phase nach der überkritischen Nassoxydation von Lignosulfonaten ergab bei Arbeiten von *Pérez et al.* eine Ölausbeute von 31 %. Im Vergleich dazu wurde mittels Toluol eine Ausbeute von 46 % erzielt, jedoch war der Monomergehalt im scCO<sub>2</sub>-Extrakt höher.[579]

Um die grundsätzliche Eignung dieser Technologie zur weiteren Trennung der Ölfraktion einer basenkatalysierten Hydrothermolyse zu prüfen, wurden Löslichkeiten ausgewählter Referenzsubstanzen bestimmt. Die Ergebnisse der in der Sichtzelle ermittelten Trübungspunkte und zusätzlich die Löslichkeiten in wässriger NaOH, Methanol und den in dieser Arbeit verwendeten organischen Extraktionsmitteln, zeigt Tabelle 28.

Tabelle 28: Löslichkeiten ausgewählter Phenolderivate in Kohlenstoffdioxid bei 20 und 50 °C, in organischen Lösungsmitteln sowie in wässriger NaOH

Verbindung	Löslichkeit in						
	CO <sub>2</sub> bei 20 °C	scCO <sub>2</sub> bei 50 °C	NaOH <sub>aq</sub>	MeOH	Ethyl- acetat	MIBK	Toluol
Anisol	nicht löslich	löslich CP: 98,7bar	nicht löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Guajacol	teilweise CP: 184,9bar	teilweise CP: 252,6 bar	gering löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Syringol	nicht löslich	teilweise CP: 116,6bar	gering löslich, gelblich	löslich	löslich	löslich	löslich
Gallussäure	teilweise CP: 149,1 bar	teilweise CP: 127,7bar	gering löslich, braun	löslich	nicht löslich	nicht löslich	nicht löslich
Catechol	teilweise CP: 193,6bar	teilweise CP: 105,6bar	nicht löslich, braun	löslich	löslich	löslich	nicht löslich
Pyrogallol	nicht löslich	teilweise CP: 154,2bar	löslich, braun	löslich	löslich	löslich	nicht löslich

Verbindung	CO <sub>2</sub> bei 20 °C	Löslichkeit in					
		scCO <sub>2</sub> bei 50 °C	NaOH <sub>aq</sub>	MeOH	Ethyl- acetat	MIBK	Toluol
Vanillin	löslich CP: 53,8bar	n. b.	löslich, gelblich	löslich	löslich	löslich	gering löslich
Vanillinsäure	nicht löslich	teilweise CP: 230,0bar	löslich, gelb	löslich, gelb	gering löslich	gering löslich	nicht löslich
Benzyl- phenylether	löslich CP: 54,6 bar	n. b.	nicht löslich	nicht löslich	löslich	löslich	löslich
Diphenyl- methan	löslich CP: 48,7bar	n. b.	nicht löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Bibenzyl	löslich CP: 49,5bar	n. b.	nicht löslich	löslich	löslich	löslich	löslich
Diphenyl- ether	löslich CP: 52,7bar	n. b.	nicht löslich	löslich	löslich	löslich	löslich

n. b.: nicht bestimmbar

Spätestens im überkritischen Zustand des CO<sub>2</sub> sind alle Stoffe zumindest teilweise löslich. Für Guajacol ist mit ca. 250 bar der höchste Druck zu dessen Solubilisierung erforderlich. Zusätzlich in der organischen Probe enthaltenes Methanol und Reste des zuvor bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion eingesetzten organischen Lösungsmittels, wenn diese in einem Zwischenschritt nicht durch Destillation entfernt wurden, können als Lösungsvermittler wirken. Die partielle Löslichkeit in flüssigem und überkritischem CO<sub>2</sub> zeigt sich in Form von zwei Trübungspunkten bei der Vermessung einer Ölprobe bei 18 °C / 47 bar und bei 64 °C / 176,9 bar. Dieses Verhalten lässt sich nutzen, um zwei Fraktionen durch angepasste Separationsbedingungen aus einem scCO<sub>2</sub>-Extrakt abzuscheiden; niedrig funktionalisierte Aromaten im unterkritischen, höher funktionalisierte im überkritischen Bereich.

Die Extraktionsversuche in dem in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Aufbau zeigen, dass sich mit scCO<sub>2</sub> eine Anreicherung von Monomeren im Extrakt erreichen lässt. Ein Vergleich der Zusammensetzung der Ölfraction, des Extraktes und des Rückstandes in Abbildung 107 belegen dies.

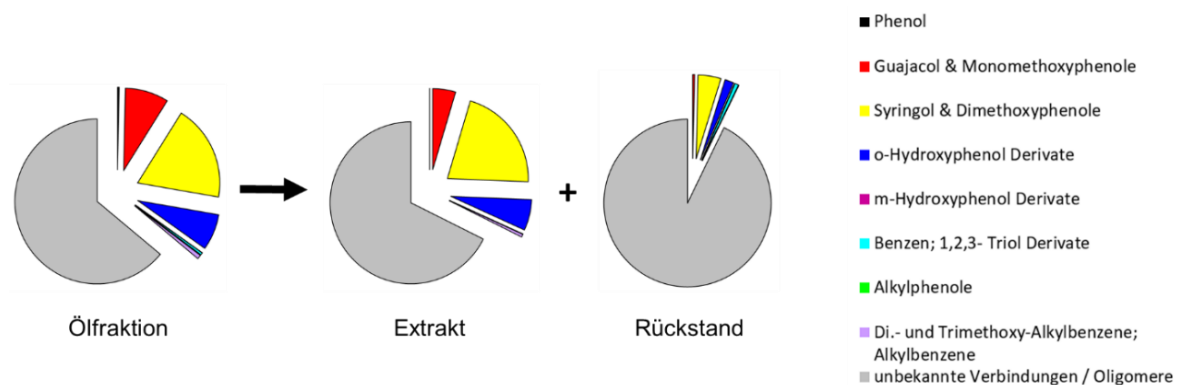


Abbildung 107: Zusammensetzung der Ölfraction vor einer Extraktion mit scCO<sub>2</sub>, des erhaltenen Extraktes und des Rückstandes

Der Rückstand besteht fast ausschließlich aus Oligomeren (~ 93 %). Monomere und ein Teil der Oligomere, vermutlich überwiegend Dimere, werden extrahiert. Die erwünschte Trennschärfe ist bei dieser einstufigen Vorgehensweise nicht erzielt worden. Eine Verbesserung kann mit ziemlicher Sicherheit durch Extraktion im Gegenstrom in einer Kolonne oder durch Kombination mit Chromatographie, wie von *Berger* und *Deye* für Phenole gezeigt, erreicht werden [580].

### 5.2.2 Hydrothermolyse von Pappelholz-Lignin

Die Untersuchungen zur Hydrothermolyse von Organosolv-Pappellignin bauen auf den gleichen Grundüberlegungen und den Erkenntnissen zur Spaltung von Buchenlignin auf. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktionstemperatur, die Verweilzeit und die Konzentration an NaOH hierbei ebenfalls die relevanten Reaktionsparameter sind. Daher wurde zur Bestimmung deren Einflüsse auf die Ausbeuten und Eigenschaften der Öle und Teere ein statistischer Versuchsplan nach Box-Behnken aufgestellt (Versuche LP1 - 15 mit  $T = 300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 300 - 900 \text{ s}$  und  $w_{\text{NaOH}} = 1 - 3 \%$ , siehe Anhang Abbildung 126 und Tabelle 61). Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte nach der in Kapitel 5.1.4 beschriebenen Vorgehensweise durch Extraktion mit MIBK, das sich in einem Vergleich verschiedener Lösungsmittel am effizientesten herausgestellt hat (siehe Kapitel 5.2.1) und ein ähnliches Produktspektrum erwartet wurde.

#### Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Öl- und Teerausbeute

Das wichtigste Optimierungskriterium für die Depolymerisation sind die Ausbeuten  $Y_{\text{Öl}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$ . Die Auswirkung der unterschiedlichen Reaktionsparameter auf  $Y_{\text{Öl}}$  ist in Abbildung 108 dargestellt. Das Zusammenwirken aller relevanten Einflussgrößen zeigt der 3D-Konturplot der Regressionsanalyse in Abbildung 109. Im Anhang sind die Ergebnisse in Tabelle 62 und die den Diagrammen zugrunde liegende Regressionsgleichung (Gleichung 46) zu finden.

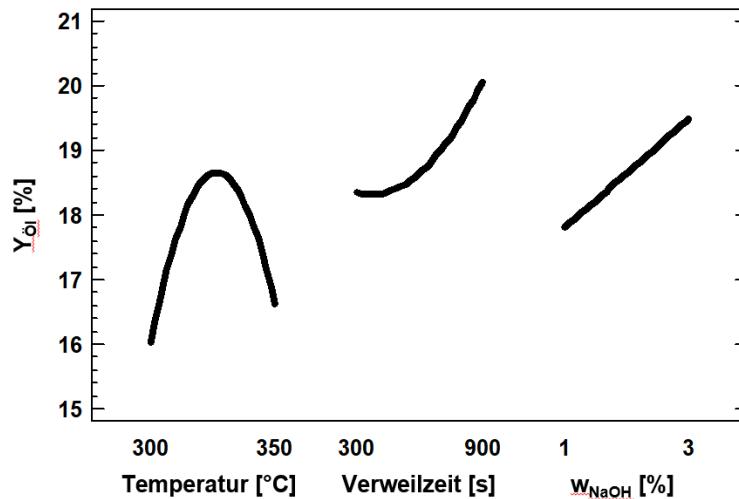


Abbildung 108: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf  $Y_{oi}$

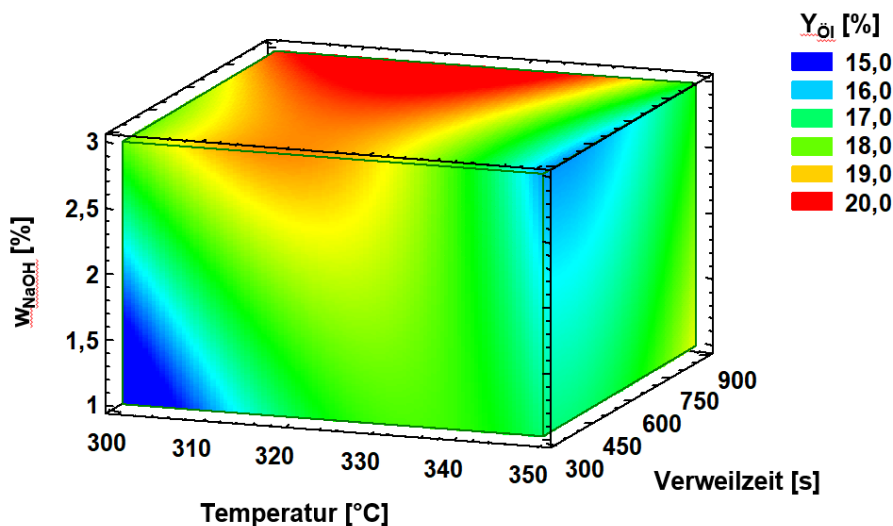


Abbildung 109: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{oi}$  ( $R_{korr}^2 = 69,8 \%$ )

Wie aus den Diagrammen gut zu erkennen ist, nimmt die Ölausbeute mit steigender Verweilzeit kontinuierlich zu. Mit zunehmendem Gewichtsanteil NaOH steigt  $Y_{oi}$  ebenfalls. Dahingegen besitzt der Temperatureinfluss ein Maximum bei ca. 320 °C. Vergleicht man beispielsweise  $Y_{oi}$  der Versuche LP1, 5/9/15 (Dreifachbestimmung) und LP8, ist dieses Verhalten direkt aus den ermittelten Werten abzulesen. Insgesamt liegt der Bereich der ermittelten Ölausbeuten zwischen 14,3 % (LP13) und 21,3 % (LP4) (siehe Tabelle 62) im Rahmen publizierter Daten zur Spaltung von Pappelligninen über verschiedene Verfahren [443, 581–583].

Für den Einfluss der Reaktionsparameter auf die Ausbeute an Teerfraktion ergeben sich andere Abhängigkeiten, welche in Abbildung 110 und Abbildung 111, ebenfalls als Haupteffekte-Diagramm und 3D-Kontourplot, grafisch dargestellt sind. Die zugehörigen Ergebnisse befinden sich gleichermaßen in Tabelle 62 im Anhang, genau wie die Regressionsgleichung (Gleichung 47).

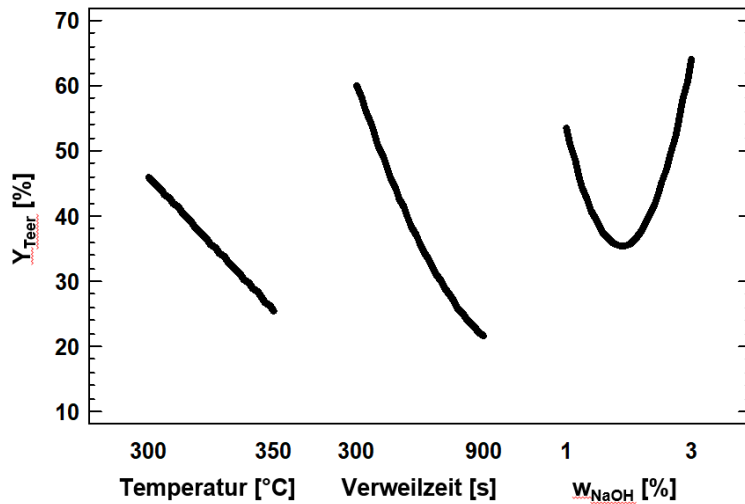


Abbildung 110: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf  $Y_{Teer}$

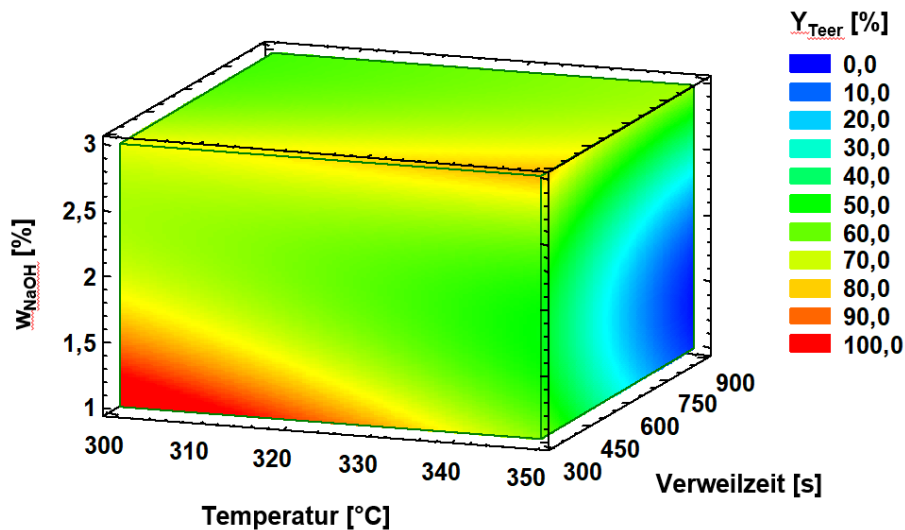


Abbildung 111: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{Teer}$  ( $R^2_{korr} = 78,1 \%$ )

Mit der Zunahme der Ausbeute an Öl nimmt mit steigender Verweilzeit die Ausbeute an Teer ab. Aus der grafischen Darstellung der Haupteffekte in Abbildung 110 ist sowohl für die Reaktionstemperatur als auch Verweilzeit ein bereits von Buchenlignin bekanntes und durch weitere Zersetzung und Abspaltung von niedermolekularen Produkten gut erklärbares Verhalten der Verminderung der Teerausbeute mit Erhöhung der Temperatur erkennbar. Mit steigendem Gehalt an NaOH sinkt  $Y_{Teer}$  zunächst, um ab  $w_{NaOH} \sim 2 \%$  wieder anzusteigen. Daher ergibt sich bei der dreidimensionalen Auftragung in Abbildung 111 ebenfalls ein Bereich bei  $w_{NaOH} \sim 3 \%$ , der über den kompletten Temperaturbereich bei einer Verweilzeit  $\tau \sim 300$  s höhere Teerausbeuten erwarten lässt. Der deutlich ausgeprägte Einfluss muss jedoch vorsichtig interpretiert werden, da die Regressionsanalyse durch die im Vergleich mit anderen Versuchen bei  $w_{NaOH} = 1 \%$  hohen Teerausbeuten der Versuche LP12 - 13 dominiert wird. Würde man diese nicht berücksichtigen, so wäre eine Zunahme der Teerausbeute mit steigendem



NaOH-Anteil zu verzeichnen, ausgehend von LP7 und LP10 mit  $Y_{\text{Teer}} \sim 23\%$ . Bei Versuchen mit  $w_{\text{NaOH}} \leq 2\%$  in der Ausgangslösung liegen die Teerausbeuten mit Ausnahmen von LP1 und LP8 unter 40%. Diese Reaktionslösungen weisen fast einen neutralen pH-Wert auf, was auf Zersetzung der Teerfraktion hinweist. Dabei entstandenes  $\text{CO}_2$  kann durch Differenzmessung von TC und TOC bei diesen Proben durch die eintretende Neutralisation nicht nachgewiesen werden. Nur die Reaktionslösungen der Versuche LP2, 4, 6 und 11, die mit  $w_{\text{NaOH}} = 3\%$  durchgeführt wurden sind noch in einem basischen pH-Bereich. Bei diesen Proben ist entstandenes  $\text{CO}_2$  eindeutig belegt. Die Konzentrationen an Ameisensäure und Methanol, ebenfalls Indikatoren für eine Zersetzung oder Abspaltung von Methoxygruppen, nehmen mit harscher werdenden Bedingungen zu. Alle diskutierten Messwerte zu pH-Wert, TC / TOC sowie den Konzentrationen  $c_{\text{Ameisensäure}}$  und  $c_{\text{Methanol}}$  sind in Tabelle 63 im Anhang gelistet.

### Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Fraktionen

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsverhaltens des Organosolv-Pappellignins wurde die Ölfraction mittels GC/MS-FID auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Abbildung 112 zeigt diese in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen. Die Messwerte befinden sich in Tabelle 64 im Anhang.

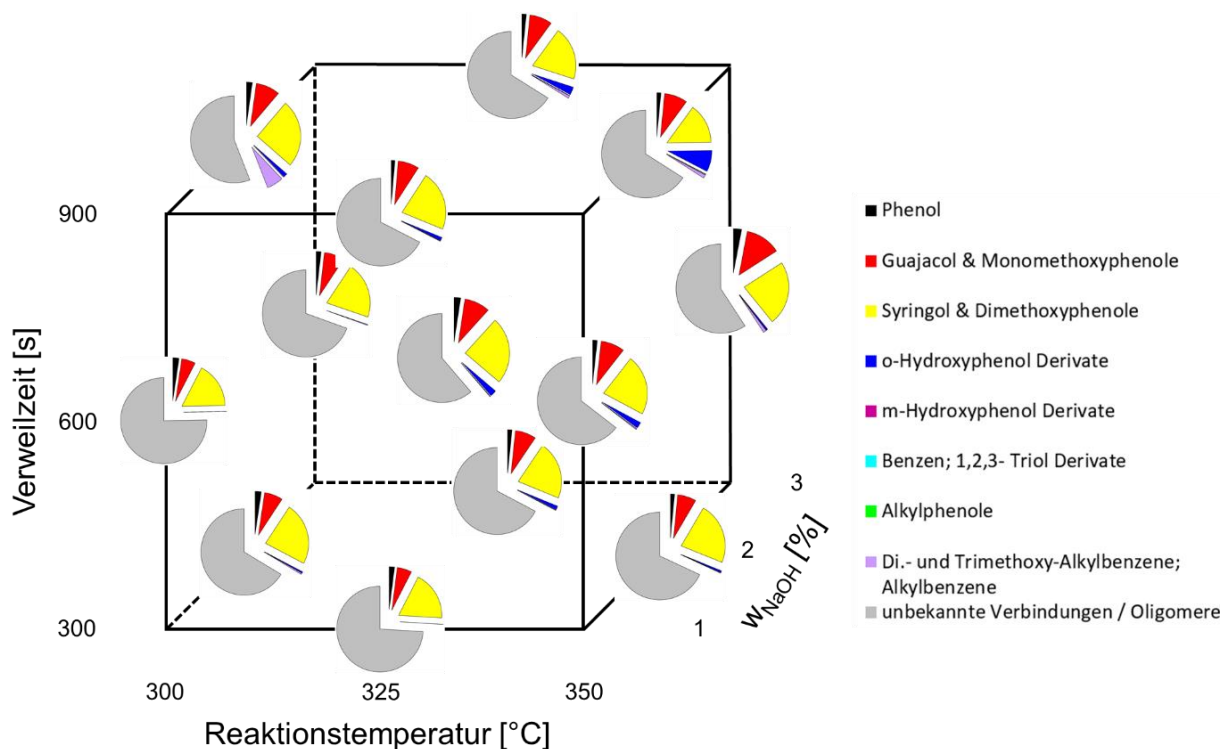


Abbildung 112: Zusammensetzung der Ölfraction in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen (Versuche LP1 - 15)

Die Gehalte der Komponenten in der Ölfraction ändern sich in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen nur moderat. Mit steigender Temperatur, Verweilzeit und Basenkonzentration findet die Konversion von Syringol-Bruchstücken zu o-Hydroxyphenolderivaten statt. Der Anteil an Guajacolen bleibt annähernd konstant. Mit zunehmender Prozessintensität nimmt der Oligomeranteil ab. Das Pappellignin weist mit  $0,24 \text{ mmol g}^{-1}$  an p-Hydroxybenzen-Einheiten die Grundstruktur zur Bildung von Phenol auf (siehe Tabelle 24). Mit Anteilen von ca. 2 - 3 % ist dies auch in der Ölfraction enthalten. Die IR-Spektren der Ölproben zeigen ebenfalls keine großen Änderungen der Funktionalitäten. Daher wird auf eine vergleichende Darstellung verzichtet und auf die Zusammenfassung (Kapitel 5.3) verwiesen, in der eine Gegenüberstellung der IR-Spektren der Ölfractionen von Buchen- und Pappellignin enthalten ist (siehe Abbildung 121). Die Elementaranalysen hingegen zeigen deutliche Unterschiede. Besonders die Ölfraction aus LP6 hat einen hohen Kohlenstoff- und niedrigen Sauerstoffgehalt. Verhältnismäßig geringe Sauerstoffgehalte mit  $\sim 25 \%$  besitzen auch die Öle aus LP2, 3, 5, 10, 11 und 13 (siehe Tabelle 65 im Anhang). Da keine Korrelation zu den Einflüssen der Reaktionsbedingungen, zwischen Sauerstoff-gehalt und  $Y_{\text{Öl}}$  hergestellt werden kann, besteht die Vermutung, dass es bei der Hydrothermolyse zu Folge-reaktionen kommt, die hauptsächlich bei den Oligomeren-Spaltprodukten auftreten.

Gestützt wird dieser Verdacht bei der Analyse der Teerfraction. Nimmt das Molekulargewicht mit längerer Verweilzeit und höherem Gehalt an NaOH in der Ausgangslösung stetig ab, so zeigt der Einfluss der Reaktionstemperatur, dass nach anfänglicher Abnahme durch Spaltungsreaktionen wieder eine Zunahme bei hohen Temperaturen eintritt (Messwerte siehe Tabelle 62 im Anhang). Der Haupteffekt-Plot der Regressionsanalyse in Abbildung 113 unterstreicht diese Beobachtung.

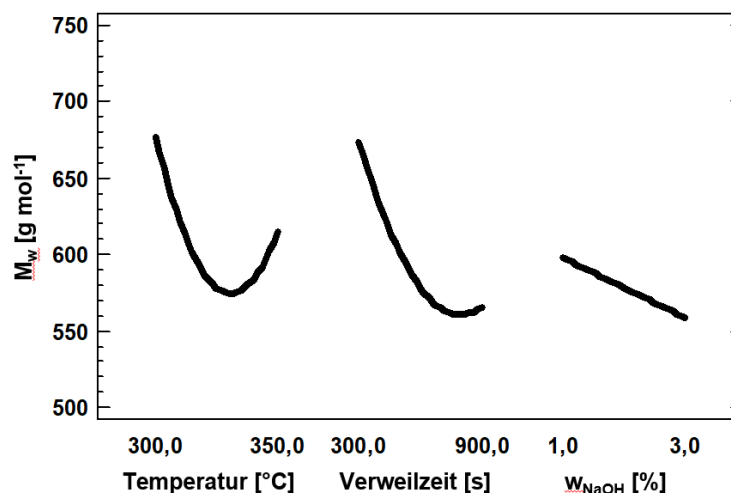


Abbildung 113: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf  $M_{w, \text{Teer}}$

Der starke Effekt der Temperatur überlagert die anderen beiden Einflussgrößen, so dass im 3D-Kontourplot in Abbildung 114 sehr gut die Bereiche zunehmender Molekülmassen erkennbar sind. Die zugrundeliegende Regressionsgleichung befindet sich im Anhang (Gleichung 48).

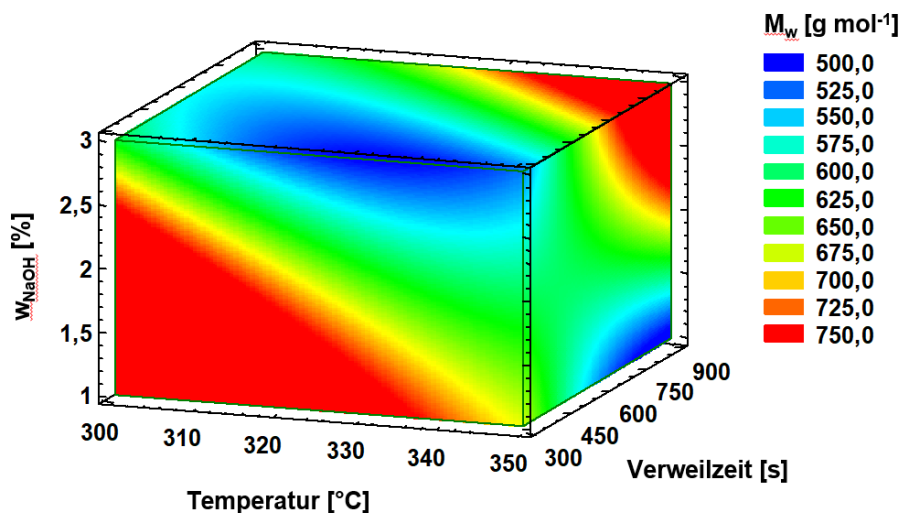


Abbildung 114: 3D-Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $M_{w, Teer}$  ( $R_{kor}^2 = 89,4\ %$ )

Die Molekulargewichte  $M_n$  und  $M_w$  sind zwar geringer als die Werte des Ausgangslignins, jedoch nimmt die Polydispersität zu. Die Molekulargewichtsverteilung wird breiter, die Fraktion inhomogener. Die Mechanismen, die zur Kondensation bei der hydrothermalen Umsetzung von Ligninen im basischen Milieu führen, sind in Abbildung 28 erklärt. Die Elementaranalyse weist zusätzlich auf Kondensationsreaktionen und die Abspaltung von Oxigenaten durch Zunahme des Kohlenstoffgehaltes bei gleichzeitiger Reduktion des Wasserstoff- und des Sauerstoffanteils hin. Gerade bei den Teeren aus den Versuchen mit verhältnismäßig niedriger Ausbeute LP3, 5, 7, 9, 10, 14 und 15 ist dies auffallend. Für eine Auswertung erschwerend ist zudem, dass die Massenbilanzen für die elementare Zusammensetzung bei einigen Proben nicht vollständig geschlossen werden können (LP1, 5, 9, 11, 14 und 15). Die Messwerte sind in Tabelle 65 im Anhang zusammengestellt. Die Dreifachbestimmung im Mittelpunkt des Versuchsdesigns ist hiervon gleichermaßen betroffen. Dadurch kann belegt werden, dass es sich nicht um Ausreißer handelt, sondern die gewählten Reaktionsbedingungen zu einem undefinierten Zustand im Reaktor führen, bei dem es zu Ausfällungen aufgrund des neutralen pH-Wertes kommen kann. Neben der Kondensation unter Abspaltung kleinerer Bruchstücke können radikalische Reaktionen, wie in Abbildung 101B gezeigt, ablaufen. Da die entstehenden Bruchstücke immer noch funktionelle Gruppen tragen, die eine Lösung in Base ermöglichen, kann es nach Abkühlung im Wärmetauscher K1 zu einer erneuten Solubilisierung kommen.

Anhand der in den IR-Spektren klar erkennbaren Adsorption der OH-Streckschwingung bei  $\sim 3370\text{ cm}^{-1}$  und der C-O-Streckschwingung der phenolischen Hydroxygruppe bei  $\sim 1210\text{ cm}^{-1}$  ist dies zu belegen. Dies erklärt, warum keine unlöslichen Bestandteile im Reaktorwasser gefunden wurden. Beispielhaft sind in Abbildung 115 die IR-Spektren der Teere aus Versuch LP9 (Zentrum des Versuchsplans) und LP3 (Versuch bei den strengsten Reaktionsbedingungen) gezeigt.

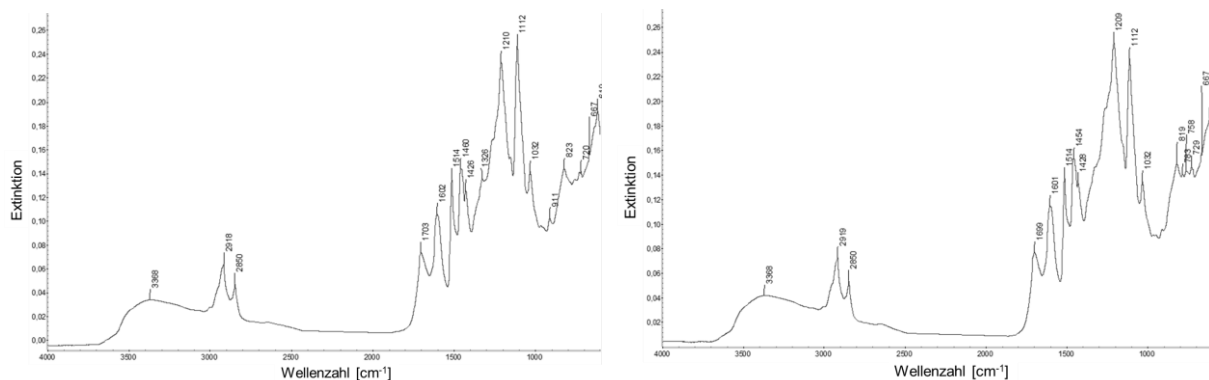


Abbildung 115: IR-Spektren der Teerfraktionen der Versuche LP9 (links) und LP3 (rechts)

Ebenfalls gut zu identifizieren ist die Methoxygruppe bei  $\sim 1110\text{ cm}^{-1}$ , die eine unvollständige Konversion der Syringole indiziert. Dies spricht dafür, dass stark konkurrierende Reaktionen ablaufen. Dazu gehören die Abspaltung kleinerer Bruchstücke aus dem Makromolekül, z. B. von Methoxygruppen zur Bildung von o-Hydroxyphenolen, thermische Zersetzungen von möglicherweise ausgefallenen oligomeren Intermediaten und Kondensationsreaktionen. Um den starken Ausbeuteverlust an Teeren zu unterbinden und gleichzeitig mehr Verständnis über das Reaktionsgeschehen zu erhalten, wurden weitere Umsetzungen bei angepassten Reaktionsparametern durchgeführt.

### Weitere Optimierung der Hydrothermolysen von Pappellignin

Schon bei kürzerer Verweilzeit sollte die Hydrolyse der Etherbindungen zur Bildung von Komponenten der Ölfraction weit fortgeschritten sein. Weiterhin muss das Zusammenwirken zwischen Reaktionstemperatur und Verweilzeit bei der Hydrothermolysen von Pappellignin aufgrund der Zersetzungsreaktionen, die zu Ausbeuteverlusten führen, genauestens austariert werden. Eine weitestgehende Unterbindung der Abspaltung saurer Produkte, wie Ameisensäure oder  $\text{CO}_2$ , die eine Neutralisation der Base bewirken, führt zusätzlich zu höheren Ausbeuten und einer verbesserten Prozessstabilität. Gleichzeitig wäre eine Einsparung von NaOH zu erreichen, da nicht im Überschuss gearbeitet werden muss. Abgeleitet aus diesen Überlegungen wurde

die Regressionsanalyse der Versuche LP1 - 15 genutzt, die Auswirkung der Reaktionsbedingungen bei  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$  abzuschätzen. Die dafür über Gleichung 46 (im Anhang) berechnete Wirkungsfläche für  $Y_{\text{ÖI}}$  ist in Abbildung 116 dargestellt, welche zur besseren Veranschaulichung zusätzlich die Ölausbeute als Kontourplot enthält.

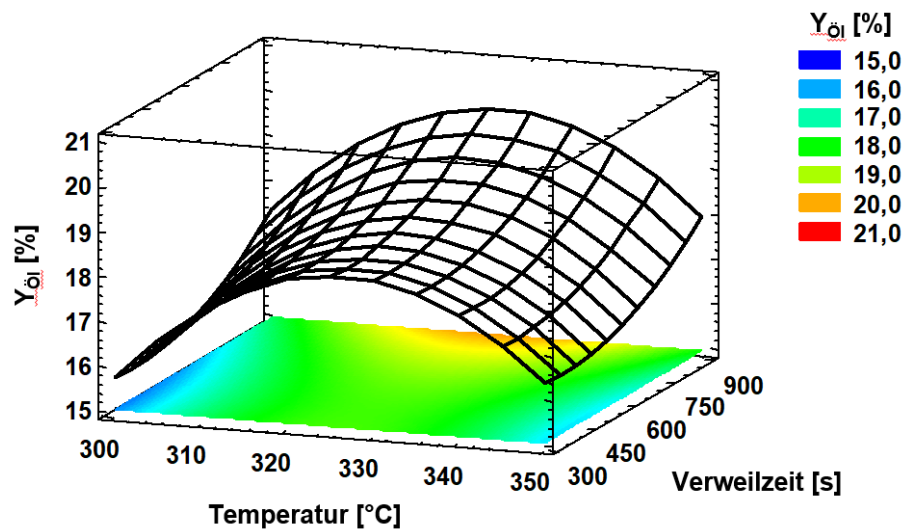


Abbildung 116: Plot der Wirkungsfläche für  $Y_{\text{ÖI}}$  bei  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ , ermittelt aus Versuchen LP 1 - 15 ( $R_{\text{korrr}}^2 = 69,8\%$ )

Bei Reaktionstemperaturen im Bereich  $T = 320 - 340\text{ °C}$  beträgt die erwartete Ölausbeute zwischen 19 und 20 %, nur zu den Rändern des Versuchsplans nimmt diese deutlich ab. Lange Verweilzeiten, die eine noch höhere Ölausbeute erwarten lassen, sind kontraproduktiv für die Ausbeute an Teer, was aus Abbildung 110 abgeleitet werden kann. Dies und die leichte Zunahme von  $Y_{\text{ÖI}}$  bei niedrigeren Verweilzeiten (siehe auch Abbildung 108) führten zur Auslegung eines Zwei-Faktor-Versuchsplans mit den Parametern  $T = 300 - 350\text{ °C}$ ,  $\tau = 150 - 600\text{ s}$  und  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ . Um eine höhere Genauigkeit für den Parameter Verweilzeit zu erhalten, wurde diese Einflussgröße auf vier Stufen variiert. Der Versuchsplan und die Prozessbedingungen der zusätzlich notwendigen Versuche sind in Abbildung 127 und in Tabelle 61 im Anhang aufgeführt.

Die Auswertung hinsichtlich der Ausbeuten  $Y_{\text{ÖI}}$  und  $Y_{\text{Teer}}$  sowie des Molekulargewichtes der Teerfraktion besitzen mit korrigierten Bestimmtheitsmaßen von  $R_{\text{korrr}}^2 = 76, 43$  und  $48\%$  für die genannten Zielgrößen große Unsicherheiten. Das Vertrauensintervall von 95 % erreichen bis auf eine Wechselwirkung 2. Ordnung bei  $Y_{\text{Teer}}$  nur die Haupteffekte, was zur Angabe linearer Zusammenhänge führt. Die folgenden Auswertungen geben daher grobe Anhaltspunkte für die Einflüsse von Reaktionstemperatur und Verweilzeit. Sie zeigen gleichzeitig, dass im gewählten Parameterbereich während der Hydrothermolyse Reaktionen ablaufen, die zu gegensätzlichen Effekten und damit

zu einer großen Streuung der Ergebnisse führen. Die qualifizierteste Aussage kann noch zur Ausbeute der Ölfraction getroffen werden. Diese ist als Konturplot der über Regressionsanalyse ermittelten Wirkungsfläche in Abbildung 117 gezeigt. Die dazugehörige Regressionsgleichung und die zugehörigen Versuchsergebnisse befinden sich als Gleichung 49 und in Tabelle 66 im Anhang.

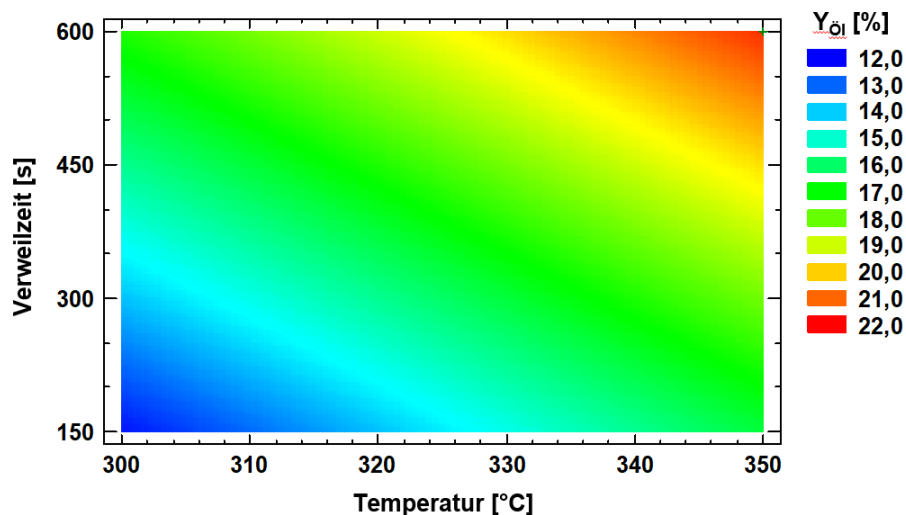


Abbildung 117: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{oi}$  aus den Versuchen im Parameterfeld von  $T = 300 - 350$  °C und  $\tau = 150 - 600$  s mit  $w_{NaOH} = 2$  % ( $R_{korr}^2 = 76,0$  %)

Hier ist mit steigender Intensität eine Erhöhung zu verzeichnen. Ein Optimum für die Reaktionstemperatur bei ca. 320 °C ist bei dieser Versuchsserie nicht mehr zu ermitteln (Vergleich siehe Abbildung 108). Zunehmende Reaktionstemperatur als auch Verweilzeit führen zu steigenden Ölausbeuten. Die Zusammensetzung der Ölfraktionen zeigen die bekannten Muster der Abnahme des Oligomeranteils und der Zunahme von o-Hydroxyphenolderivaten bei steigender Prozessintensität. Die Trends fügen sich sehr gut in die der ersten Versuchsserie bei gleichem NaOH-Gehalt ein. In Abbildung 118 sind alle Ergebnisse der GC-MS/FID-Analysen der Ölproben im Parameterfenster  $T = 300 - 350$  °C und  $\tau = 150 - 600$  s mit  $w_{NaOH} = 2$  % aus den beiden Versuchsserien zusammengestellt (Versuche LP1, 5, 8, 9, 15 - 24). Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 64 und Tabelle 67 im Anhang zu finden.

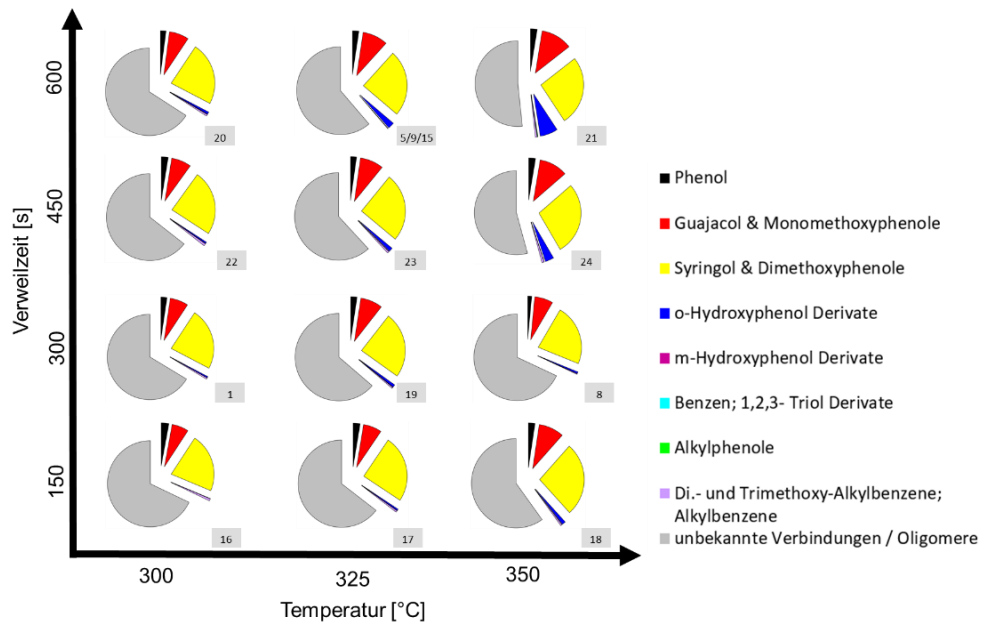


Abbildung 118: Zusammensetzung der Ölfraction in Abhängigkeit von T = 300 - 350 °C und  $\tau = 150 - 600$  s mit  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$  (Versuche LP1, 5, 8, 9, 15 - 24)

Die marginalen Änderungen in der Zusammensetzung zeigen sich ebenfalls in den Elementaranalysen der Ölfractionen (siehe Tabelle 68 im Anhang). Mit zunehmender Reaktionstemperatur und längerer Verweilzeit nimmt der Kohlenstoff- und der Sauerstoffgehalt der Öle ab, was die Abspaltung von Oxigenaten und / oder Kondensation anzeigt. In den IR-Spektren der Ölproben ist die Zunahme der Hydroxyfunktionalitäten durch einen Anstieg der Adsorption bei  $\sim 1205\text{ cm}^{-1}$  zusätzlich nachweisbar.

Die durch die Verkürzung der Verweilzeit angestrebte Erhöhung der Teerausbeute bei gleichzeitig ädequater Ölausbeute konnte erreicht werden, was die Auswertung als Konturplot für  $Y_{\text{Teer}}$  in Abbildung 119 zeigt (Ergebnisse in Tabelle 66 und Regressionsgleichung 50 im Anhang).

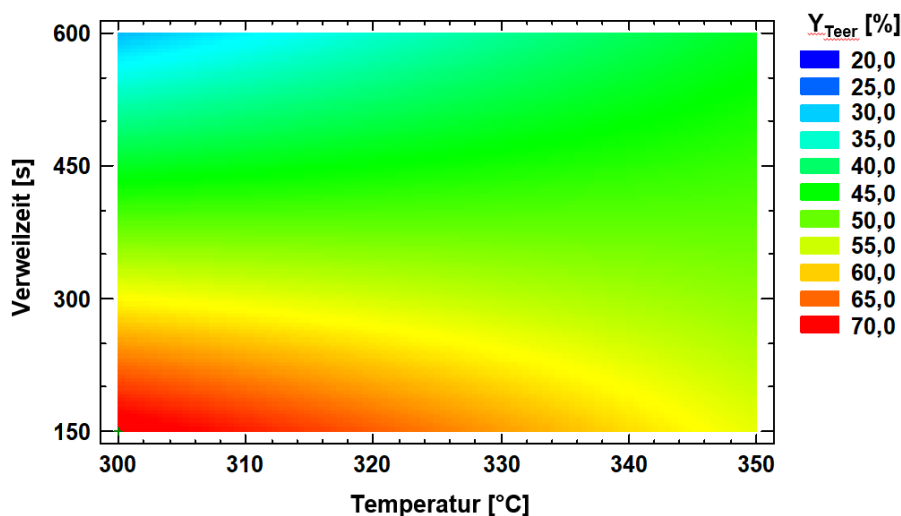


Abbildung 119: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $Y_{\text{Teer}}$  aus den Versuchen im Parameterfeld von T = 300 - 350 °C und  $\tau = 150 - 600$  s mit  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$  ( $R^2_{\text{korr}} = 43,3\%$ )

Bei kurzen Verweilzeiten von  $\tau = 150$  s wird die Teerfraktion weniger abgebaut. So werden bei den Versuchen LP16 - 18 Ausbeuten von ca. 57 - 70 % erreicht. Die Reaktionstemperatur hat auf die Teerausbeute einen geringeren Einfluss, der jedoch mit zunehmender Verweilzeit größer wird. Der Vergleich von LP22 - 24 bei einer konstanten Verweilzeit von  $\tau = 450$  s zeigt beispielsweise eine Reduktion der Ausbeute von  $Y_{\text{Teer}} = 45,7$  % (LP22) über 37,9 % (LP23) auf 23,4 % (LP24). Im Kontourplot sind diese Tendenzen aufgrund des weiten Ausbeutebereiches und der großen Streuung der Ergebnisse, die zu einem niedrigen Bestimmtheitsmaß von  $R_{\text{kor}}^2 = 43,3$  % führen, nur unzureichend auszumachen.

Auf die Reduktion des Molekulargewichtes haben beide Parameter gleichermaßen Einfluss. Dies ist in Abbildung 120 im Kontourplot der Wirkungsfläche, ermittelt über Regressionsgleichung 48 (im Anhang, ebenso wie die Messwerte in Tabelle 66), gut zu erkennen.

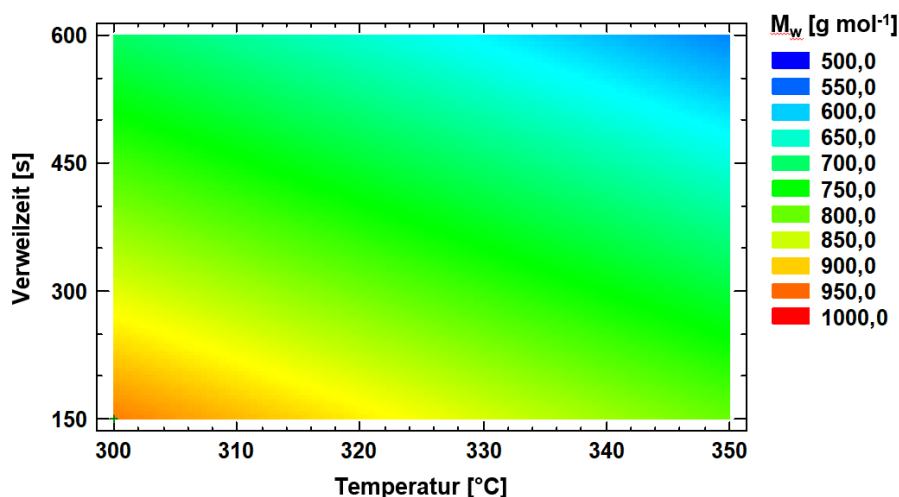


Abbildung 120: Konturplot der geschätzten Wirkungsfläche für  $M_w$  der Teereie aus den Versuchen im Parameterfeld von  $T = 300 - 350$  °C und  $\tau = 150 - 600$  s mit  $w_{\text{NaOH}} = 2$  % ( $R_{\text{kor}}^2 = 48,2$  %)

Mit zunehmender Reaktionstemperatur und längeren Verweilzeiten nimmt das Molekulargewicht der Teerfraktion stetig ab. Beträgt  $M_w$  bei  $T = 300$  °C und  $\tau = 150$  s noch ungefähr  $920 \text{ g mol}^{-1}$  ist nach der Hydrothermolyse unter harscheren Bedingungen das Lignin auf Werte unter 50 % des Ausgangsmaterials verkleinert worden. Damit einhergehend ist ein hoher Ausbeuteverlust. Allen Teeren gemein ist die Verbreiterung der Molmassenverteilung. Die Elementaranalysen ergeben ähnliche Werte wie in der ersten Versuchsserie. Ohne signifikante Schwankungen betragen die Kohlenstoffgehalte rund 60 %, der Sauerstoffanteil ist auf 20 - 24 % und der des Wasserstoffes auf 3 - 4 % reduziert worden (siehe Tabelle 68 im Anhang). Aufgrund der annähernd



neutralen pH-Werte der Reaktionslösungen und der nur geringfügig voneinander abweichenden TC und TOC-Werte muss ein Abbau der Ligninfraktion zu CO<sub>2</sub> oder zu Spaltprodukten erfolgt sein, die leicht flüchtig sind und während der Verarbeitung der Proben zum Teil ausgetrieben werden. Dazu zählen unter anderem Methanol, Ameisen- und Essigsäure [584]. *Hasmi et al.* berichten beispielsweise bei der hydrothermalen Umsetzung von Organosolv-Lignin bei kurzen Verweilzeiten von 10 min von bis zu 22 % an wasserlöslichen Komponenten und 6 % an gasförmigen Produkten [531]. Bei Versuchen zwischen 300 °C und nahe dem kritischen Punkt von Wasser entstanden bei *Bo et al.* bis zu  $9 \pm 3$  % an Gasen. Neben CO<sub>2</sub> wurden auch CO, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> identifiziert.[585] Die Base verhindert in der vorliegenden Arbeit die Bildung von nicht mehr löslichen, kohleartigen Kondensationsprodukten, die z. B. bei *Hasmi et al.* bis 14 % betragen. Der Anteil an unlöslichen Produkten nahm bei *Hasmi et al.* mit zunehmender Temperatur bis 310 °C zunächst ab, um dann bis 350 °C wieder anzusteigen.[531] Diese Beobachtungen beschrieben auch *Hu et al.* [586]. Es ist daher wahrscheinlich, dass Kondensationsreaktionen stattfinden, die Produkte zum Teil aber immer noch eine ausreichende Löslichkeit in der Base aufweisen. Partiiell unter Reaktionsbedingungen ausfallende Bruchstücke werden soweit abgebaut, bis dass wieder eine Löslichkeit im Reaktionsmedium gegeben ist. Nur so lassen sich zum Teil fehlende Kohlenstoffgehalte bis zu einem Viertel, die über Differenzbildung der TC / TOC-Werte von Edukt- und Reaktionslösung, beziehungsweise der erhaltenen Öl- und Teerauswaagen ermittelt wurden, erklären. Die thermische Zersetzung von Ligninen unter neutralen Bedingungen startet zwischen 200 - 275 °C, überwiegend an den Propyl-Seitenketten [587]. Radikalisch verlaufenden C-C-Bindungsspaltungen finden ab 275 °C statt [420]. Der in dieser Arbeit identifizierte beste Kompromiss ist daher eine Hydrothermolysse des Organosolv-Pappellignins bei Reaktionstemperaturen um 325 °C und Verweilzeiten von 300 s. Das Verhältnis Pappellignin : NaOH muss mindestens 5 : 1, tendenziell 4 : 1 betragen. Mit dieser Parameterkombination sind Ölausbeuten von ~ 20 % und damit kombinierte Teerausbeuten von 60 - 70 % zu realisieren.

### **5.3 Vergleich der hydrothermalen Umsetzung von Buchen- und Pappellignin**

Die basenkatalysierte hydrothermale Spaltung zur Synthese phenolischer Verbindungen konnte für beide Lignintypen erfolgreich umgesetzt werden. Wie erwartet,

wirkten sich die strukturellen Unterschiede auf deren Reaktionsverhalten, die Ausbeuten und Produktverteilungen aus. Über die Reaktionsparameter Temperatur, Verweilzeit und der Anteil, beziehungsweise die Relation von Base zu Lignin, lassen sich die Ausbeuten und Eigenschaften der Öl- und Teerfraktion gezielt beeinflussen. Tabelle 29 fasst den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Zielgrößen zusammen.

Tabelle 29: Zusammenfassung der Parametereinflüsse auf die verschiedenen Zielgrößen

Zielgröße (Optimierung)	Buchenlignin			Pappellignin		
	T	$\tau$	W <sub>NaOH</sub>	T	$\tau$	W <sub>NaOH</sub>
Y <sub>Öl</sub> (max)	↑	↓	≥ 2 %	~ 325 °C	↑	≥ 2,5 %
Y <sub>Teer</sub> (max)	↓	↓	–	–	↓	–
M <sub>w,Teer</sub> (min)	↑	↑	–	↓	↓	–
WOH-Funktionalität in Öl (max)	↑	↑	↑	↑	↑	↑

↑: Maximieren, ↓: Minimieren, – : kein Einfluss oder nicht signifikant  
Größe des Symbols oder der Schrift entspricht der Einflussintensität

Aus der Aufstellung wird die Schwierigkeit einer ganzheitlichen Optimierung ersichtlich. Da die Öl- und Teerausbeuten direkt miteinander gekoppelt sind, war für beide Lignintypen das optimale Reaktionsfenster für die Spaltung zu finden. Aufgrund der Varianzen in den chemischen Eigenschaften, die einerseits aus dem botanischen Ursprung, andererseits durch die Modifikation während des Ethanol/Wasser-Aufschlusses zu deren Gewinnung stammen, divergieren die Auswirkungen der Reaktionsbedingungen und die erreichten Produktausbeuten.

Hergestellt über einen intensiven Ethanol/Wasser-Aufschluss, erfolgte durch die hohe Aufschlusstemperatur bereits ein Abbau der Molekülstruktur durch Hydrolyse der Etherbindungen im Ligninmolekül. Besonders die  $\alpha$ -O-4-Bindungen sollten unter den beim Aufschluss vorherrschenden sauren Bedingungen nahezu vollständig hydrolysiert worden sein, da die dafür notwendige Aktivierungsenergie mit 80 - 118 kJ mol<sup>-1</sup> wesentlich niedriger ist als diejenige für die  $\beta$ -O-4-Etherhydrolyse (148 - 151 kJ mol<sup>-1</sup>) [192, 237]. Das niedrigere Molekulargewicht (siehe Tabelle 24) sowie publizierte Arbeiten von Wang *et al.* lassen vermuten, dass beim Pappellignin aufgrund seiner offeneren Struktur (siehe Abbildung 16) ein stärkerer Abbau beim Aufschluss erfolgt ist [521]. Problematisch ist dabei die mögliche Entstehung neuer C-C-Bindungen, ausgehend von einem Benzyl-Carbokation, deren Bildung gegenüber der Etherspaltung

energetisch begünstigt ist. Methoxygruppen schützen hingegen vor stattfindenden Kondensationsreaktionen und stabilisieren die entstehenden Produkte.[474, 588, 589] Ein niedrigerer Anteil an aliphatischen und phenolischen Hydroxygruppen, bestimmt über Derivatisierung und  $^{31}\text{P}$ -NMR, ist ein weiteres Indiz und erklärt die leicht geringere Ausbeute an niedermolekularen Bruchstücken aus dem Pappellignin (Ölfraktion) gegenüber dem aus Buchenholz. Über die Optimierung der Reaktionsbedingungen und der Verfahrensführung ließen sich aus Buchenlignin bei Temperaturen zwischen  $T = 325 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  und kurzen Verweilzeiten von  $\tau = 150 \text{ s}$  mit leichtem NaOH-Überschuss von  $w_{\text{NaOH}} = 2 \text{ } \%$  Ölausbeuten bis zu 24 % erreichen. Gleichzeitig betrug die Ausbeute der Teerfraktion zwischen 54 - 61 %. Die Gesamtausbeute an phenolischen Produkten lag damit bei rund 80 %, ohne die Bildung von in Base unlöslichen Kondensaten, die in der Literatur oft als Kohle bezeichnet werden. Bei Pappellignin liegen die Ölausbeuten bei  $T = 325 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$  und längerer Verweilzeit bei bis zu 21 %. Durch den starken Einfluss der Verweilzeit auf die Teerausbeute sinkt diese drastisch bei Verlängerung von  $\tau$  auf  $\geq 450 \text{ s}$ . Daher ist eine Gesamtausbeute von ebenfalls ca. 80 % bei  $T \sim 325 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 300 - 450 \text{ s}$  und  $w_{\text{NaOH}} \geq 2,5 \text{ } \%$  gegeben.

Das Produktspektrum innerhalb der Ölfraktion leitet sich aus den Grundbausteinen der Lignine ab. Diese Struktur-Produkt-Beziehung ist aus den Versuchsergebnissen sehr gut ersichtlich. Die über Derivatisierung und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Analyse identifizierten Gehalte an Guajacol(G)-, Syringol(S)- und Hydroxybenzen(H)-Bausteinen finden sich deutlich in den Ölfraktionen nach Spaltung wieder. So weisen die Öle aus Buchenlignin beispielsweise höhere Anteile von Syringolen, Öle aus Pappellignin neben einem sehr hohen Syringol-Gehalt einen signifikanten Anteil von Phenol auf. Hier sei angemerkt, dass der hohe Syringol-Gehalt des Buchenlignins nicht typisch ist und wahrscheinlich durch die Aufschlussbedingungen hervorgerufen wurde (teilweise Abbau von G-Strukturen und überwiegender Erhalt von S-Einheiten). Durch Änderung der Reaktionsbedingungen lässt sich das Produktspektrum zusätzlich beeinflussen. Aus der Etherhydrolyse entstehende Guajacol- und Syringolderivate reagieren bei höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten weiter zu o-Hydroxyphenolen. Zeitgleich sinkt der Anteil an Oligomeren in der Ölfraktion durch Abbaureaktionen. Diese Sekundärreaktionen sind bei Buchenlignin wesentlich intensiver ausgeprägt als beim verwendeten Pappellignin. Sollen die Methoxy-Funktionalitäten in den Produkten weitestgehend erhalten bleiben, so ist die Reaktionstemperatur zu minimieren und die Verweilzeit gegebenenfalls anzupassen, da diese einen kleineren Effekt auf die

Folgereaktionen besitzt. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 121 die IR-Spektren der Ölfractionen aus Buchen- (links) und Pappellignin (rechts) bei  $T = 325\text{ °C}$ ,  $\tau = 450\text{ s}$  und  $w_{\text{NaOH}} = 2\text{ %}$ .

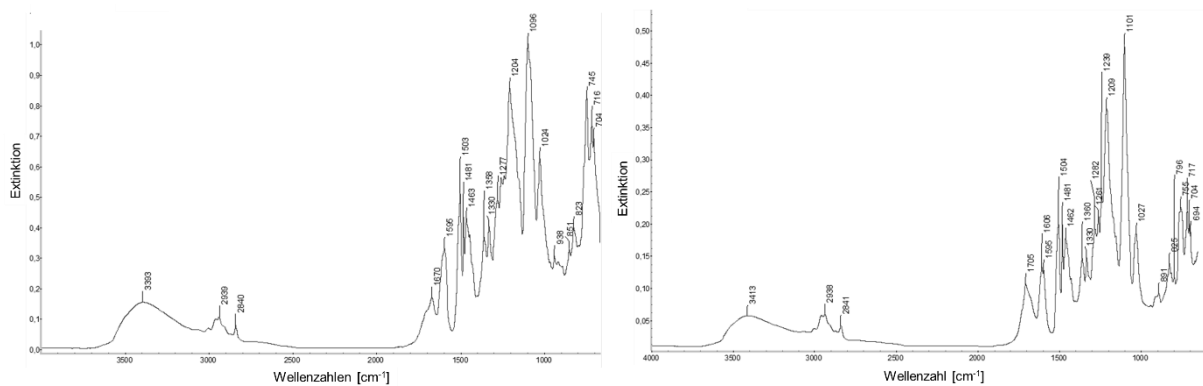


Abbildung 121: IR-Spektren der Ölfractionen aus Buchen- (links) und Pappellignin (rechts) bei  $T = 325\text{ °C}$ ,  $\tau = 450\text{ s}$  und  $w_{\text{NaOH}} = 2\text{ %}$ , Versuche L93 und LP23

Ausgeprägtere Adsorptionspeaks bei  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  und bei  $\sim 1206\text{ cm}^{-1}$  zeigen den höheren Hydroxygruppengehalt im Buchenlignin an.

Die Molekulargewichte der Teerfraktionen werden bei beiden Ligninen stark reduziert – Das  $M_w$  bei Buchenlignin auf weniger als ein Viertel, bei Pappellignin, aufgrund seines schon niedrigeren Molekulargewichtes, auf bis zu einem Drittel der Werte des Ausgangsmaterials. Wichtig bei der Auswahl der Reaktionsbedingungen für die Hydrothermolyse von Pappellignin ist die exakte Einstellung des NaOH-Gehaltes und die Beachtung der Verweilzeit. Die Experimente bei  $w_{\text{NaOH}} \leq 2\text{ %}$  zeigten, dass bei dieser Mindestkonzentration durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und organischen Säuren das Reaktionsmedium fast komplett neutralisiert wird. Dadurch unterbleibt der protektive Effekt der Base und die Teerfraktion unterliegt Abbaureaktionen, die von rein wässrigen Hydrothermolysen bekannt sind. Folgen der neutralen Bedingungen sind eine übermäßige Zersetzung unter Abspaltung saurer Verbindungen, die den pH-Wert noch weiter erniedrigen und die Bildung von Gas und Kohle [531, 585, 586]. *Forchheim et al.* ermittelten bei der Bildung eines kinetischen Modells, wie auch in dieser Arbeit festgestellt, dass die Oligomere die Hauptquellen für die Gas- und Kohlebildung sind [307]. Da bei Versuchen mit niedriger Basenkonzentration keine festen Produkte in der Reaktionslösung identifiziert wurden, die Teerausbeuten allerdings auf  $< 25\text{ %}$  und  $M_w$  teilweise bei härteren Bedingungen höher waren, wird die Hydroxyfunktionalität der Teere immer noch so hoch gewesen sein, dass eine vollständige Löslichkeit nach Abkühlung gegeben war. Dies konnte durch IR-Spektroskopie belegt werden (siehe

Abbildung 115). Diese Fahrweise sollte jedoch aufgrund der Verblockungsgefahr des Reaktors und der hohen Ausbeuteverluste an Teerfraktion vermieden werden.

Eine Skalierung der Hydrothermolyse muss die Forderung nach einer möglichst schnellen Temperierung erfüllen. Dies betrifft das Aufheizen der basischen Ligninlösung und das Abkühlen der Reaktionslösung. Ebenfalls ist eine genaue Kontrolle der Verweilzeit zu berücksichtigen. Daher wird für eine großtechnische Umsetzung annähernd die in dieser Arbeit entwickelte Anlagenkonfiguration vorgeschlagen. In Abbildung 122 ist dazu ein vereinfachtes Fließschema gezeigt.

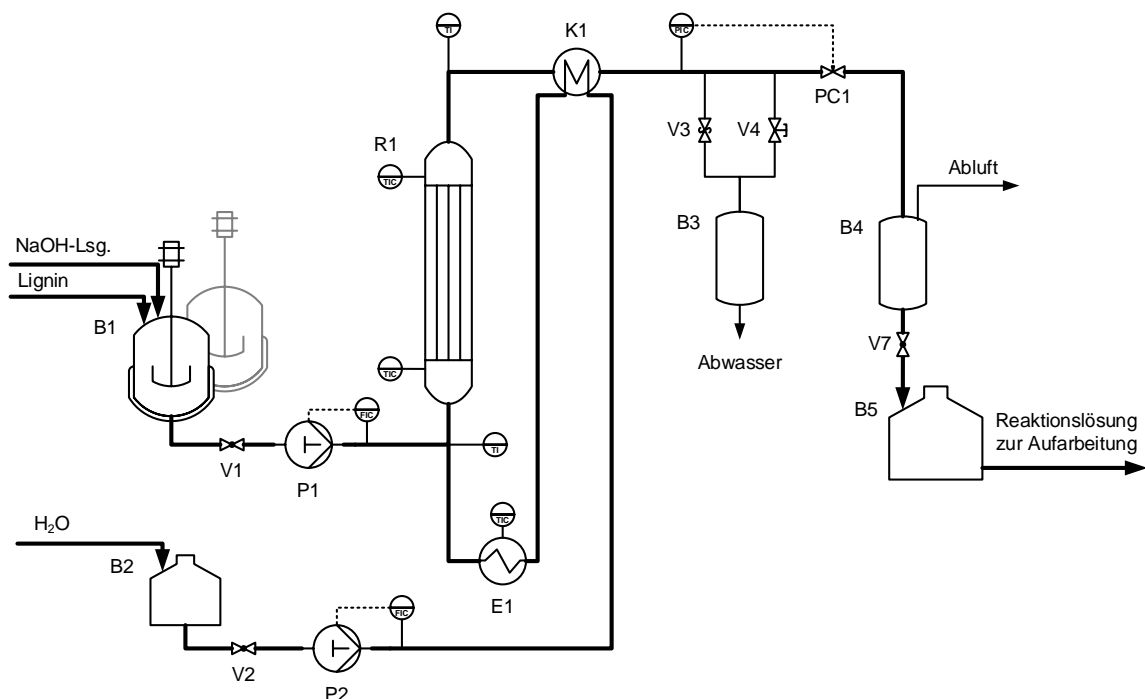


Abbildung 122: Verfahrensvorschlag für eine Skalierung der Hydrothermolyse (vereinfachtes Fließschema)

Zur verbesserten Wärmeintegration sollte in einer größeren Anlage der Wasserstrom über den Gegenstromwärmetauscher K1, der gleichzeitig die Reaktionslösung abkühlt, vorgeheizt werden, bevor der Erhitzer E1 die zum Erreichen der Reaktionstemperatur erforderliche Wärmemenge einträgt. Da immer in komprimierter wässriger Phase gearbeitet wird, sollten hohe Wirkungsgrade für K1 erreichbar sein und nur ein geringer Verlust ausgeglichen und die für die endothermen Spaltungsreaktionen benötigte Energie von  $54 - 80 \text{ kcal mol}^{-1}$  durch E1 und die Reaktorheizung aufgebracht werden müssen [590]. Als Reaktor R1 wird ein Rohr(bündel)-Wärmetauscher empfohlen, da über die Parallelisierung der einzelnen Hochdruckrohre eine einfache Skalierung, eine genaue Verweilzeiteinstellung und eine homogene Temperierung erfolgen können. Die Auslegung der Druckstufe des Heißteils der Anlage ist stark von der gewählten

Reaktionstemperatur abhängig. So beträgt der Dampfdruck bei 300 °C ~ 85 bar, bei 325 °C ~ 125 bar und bei 350 °C ~ 165 bar (Werte näherungsweise für Wasser) [278]. Je nach verwendetem Konstruktionsmaterial ist dazu ein entsprechender Festigkeitsfaktor vorzusehen. Obwohl dieser Bereich nur ein paar Baugruppen betrifft, machen die Investitionskosten für diese Hochdruckkomponenten einen Großteil der Equipmentkosten aus. Daher ist bereits in einer frühen Planungsphase der maximale Betriebsdruck bei Reaktionstemperatur festzulegen. Für die Abschätzung der Zielgrößen  $Y_{\text{Öl}}$ ,  $Y_{\text{Teer}}$  und  $M_{w,\text{Teer}}$  können die aus den Versuchsdaten generierten Regressionsmodelle (Gleichungen 43 - 48) mit der genannten Einschränkung eines NaOH-Gehaltes von mindestens 2 % für Buchenlignin und 2,5 % für Pappellignin, welche ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen, verwendet werden. Somit kann ein Optimum von Produktionskapazität, Investitions- und Betriebskosten identifiziert werden. Eine weitere Verbesserung der Prozessökonomie ist durch die Steigerung des Ligningehaltes im Gesamtmassenstrom zu erreichen. Wie mit Versuch L104 demonstriert, ist keine Beeinträchtigung bei  $w_{\text{Lignin}} = 5 \%$  festzustellen. Aufgrund der Verdünnung am Mischpunkt sind die Ligninkonzentration in der Feedlösung und das Flottenverhältnis Ligninlösung : Wasser die bestimmenden Einflussgrößen. Die restlichen Reaktionsbedingungen, inklusive dem Strömungsverhalten, sollten, wenn möglich, beibehalten werden. Ein schnelles Aufheizen der Lösung, was für definierte Produkte entscheidend ist, könnte nach Anpassung des Mischpunktes alternativ mit Dampf erfolgen. Die Gesamtenergiebilanz muss dann im Kontext der Energieintegration als Einzelanlage oder in einem Anlagenverbund geprüft werden, da Kondensations- und Verdampfungsenthalpien sowie die Überhitzung des Dampfes in E1 berücksichtigt werden müssen. Gleichermäßen wäre eine Abkühlung der Reaktionslösung über eine Entspannung (Flash) denkbar. Der sich daraus ergebende Vorteil einer Konzentrierung der Reaktionslösung und Abtrennung leichtflüchtiger Komponenten muss jedoch mit zusätzlichem Energiebedarf kompensiert werden.

Verfahrenstechnische Verbesserungen für die Aufarbeitung der Produkte aus der Hydrothermolysen umfassten sowohl die Flüssig/Flüssig-Extraktion mittels organischer Lösungsmittel als auch die Anwendung von CO<sub>2</sub> als „grünes“ Extraktionsmittel. Vergleichende Untersuchungen mit Lösungsmitteln, ausgewählt nach ihrem Polaritätsindex, möglicher Wechselwirkung mit den niedermolekularen Produkten und aus publizierten Daten anderer Arbeitsgruppen zur Aufarbeitung von Ligninspaltprodukten sowie Phenolen aus der Kohleverflüssigung, ergaben, dass Ethylacetat (EA) und

Isobutylmethylketon (MIBK) die monomeren Bruchstücke nahezu komplett extrahieren. Mit MIBK gehen zusätzlich fast alle Oligomere in die organische Phase über. EA, in der Literatur sehr oft als Extraktionsmittel für die Aufarbeitung von Ligninspaltprodukten eingesetzt, erreicht gegenüber MIBK nur ca. 80 % der Extraktionsleistung und besitzt eine relativ hohe Löslichkeit in Wasser mit ca. 80 g L<sup>-1</sup> [537]. MIBK wird durch die bessere Extraktionsleistung und der wesentlich geringeren Verluste in die wässrige Phase (nur ein Viertel im Vergleich mit EA) empfohlen. Nach Fällung der Teerfraktion und 3-stufiger Extraktion mit MIBK verbleiben maximal 4 % des eingesetzten Lignins in der wässrigen Phase. Ob dieser Anteil durch eine kontinuierliche Gegenstromextraktion in einer Kolonne oder einer mehrstufigen Mixer-Settler-Konfiguration weiter reduziert werden kann, muss Bestandteil weiterer Arbeiten zur Optimierung sein.

Zur Auftrennung der Ölfraction kann eine Extraktion mit CO<sub>2</sub> im flüssigen oder überkritischen (sc) Zustand eingesetzt werden. Durchgeführte grundlegende Untersuchungen zur Löslichkeit von Referenzmolekülen belegen, dass über die Einstellung der Dichte eine Fraktionierung von apolaren und höher funktionalisierten Stoffen erfolgen kann. Die prinzipielle Machbarkeit konnte durch die Extraktion einer Ölprobe mit scCO<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Über 80 % der Monomere gingen in den Extrakt über, so dass der Rückstand fast ausschließlich aus Oligomeren bestand. Sobald größere Mengen der Ölfraction vorliegen, sollte auch hier eine mehrstufige Extraktion zur weiteren Effizienzsteigerung erprobt werden. Da die Kosten für Hochdruckextraktionen sehr stark von den jeweiligen Anforderungen abhängen, sollte erst nach diesen Versuchen eine Abwägung zu alternativen Trennoperationen, wie weitere Extraktionen oder eine destillative Trennung, getroffen werden [591].

In das Gesamtverfahren kann CO<sub>2</sub> als Prozesschemikalie an weiteren Stellen eingesetzt werden. So besteht das Potenzial der Fällung der Teere größtenteils durch Ansäuerung mittels CO<sub>2</sub>. Unter Drücken bis 200 bar können bei 25 - 70 °C pH-Werte zwischen 2,95 und 2,8 erreicht werden [592]. Damit kann der Einsatz korrosiver HCl verringert oder gänzlich vermieden werden. Dies ist ebenfalls ausreichend für die Abtrennung der Ölfraction, was durchgeführte Untersuchungen zur sequenziellen Extraktion an der Reaktionslösung belegen. Eine vollumfängliche Kopplung von Hydrothermolyse, Fällung und Extraktion mittels CO<sub>2</sub> wäre theoretisch denkbar, die gut wasserlöslichen Oligomere, die sich durch organische Lösungsmittel wie MIBK

abtrennen lassen, wären jedoch mit reinem CO<sub>2</sub> nicht zugänglich, so dass ein Ausbeuteverlust von ca. 10 - 15 % bezogen auf die eingesetzte Ligninmenge resultiert.

Insgesamt konnten in dieser Arbeit über die basenkatalysierte hydrothermale Spaltung für beide Organosolv-Lignine Gesamtausbeuten von rund 80 % an phenolischen Produkten erreicht werden. Die Ergebnisse übertreffen gegenüber diskontinuierlichen Prozessen den Stand der Technik und zeigen deutliche Verbesserungen zu publizierten Daten bei der kontinuierlichen Verfahrensführung (höhere Ausbeuten und verminderter Baseneinsatz) und zur Aufarbeitung der Produkte. Über systematische Untersuchungen des Einflusses von Temperatur, Verweilzeit und dem Verhältnis von Lignin : NaOH konnten empirische Regressionsmodelle aufgestellt werden, die eine Abschätzung der Produktausbeuten und der Molmassen der Teerfraktion ermöglichen. Diese berücksichtigen die unterschiedlichen Beschaffenheiten der Lignine, hervorgerufen durch den botanischen Ursprung und die Aufschlussbedingungen. Darüber hinaus können mit den ermittelten Zusammenhängen die Folgereaktionen, die zur Erhöhung der Hydroxyfunktionalitäten führen, kontrolliert werden. Zusammen mit Verbesserungen in der Aufarbeitung der Ölfraktion und deren weitere Fraktionierung anhand der Funktionalitäten der enthaltenen Ligninbruchstücke mittels CO<sub>2</sub>-Extraktion können so gezielt phenolische Produkte für hochwertige Applikationen hergestellt werden.



## 6. Integration der Teilprozesse zu einem Gesamtverfahren

Für eine theoretische Betrachtung des Gesamtverfahrens zur Herstellung von Phenolen aus Buchen- und Pappelholz, bestehend aus einem Ethanol/Wasser-Aufschluss und einer basenkatalysierten Hydrothermolyse der Ligninfraktion, werden die entsprechenden Regressionsmodelle verwendet. Die real erreichten Ausbeuten müssen im Kontext dazu betrachtet werden. Die als Koppelprodukte anfallenden Faser- und Hemicellulosefraktionen werden durch die gegebene Zielstellung der Arbeit bei der Integration der Teilprozesse zu einem Gesamtverfahren nicht mehr näher betrachtet. Für die Simulation und Ableitung der erwarteten Ausbeuten und Beschaffenheiten dieser Fraktionen können die in Kapitel 4 entwickelten Modelle und die untersuchten Auswirkungen der Prozessparameter herangezogen werden.

Über das angepasste Vorhersagemodell für die Ausbeute von Buchenlignin (Gleichung 34 im Anhang) lässt sich unter für beide Holzarten annähernd gleichen Bedingungen ( $T = 220\text{ °C}$ ,  $\tau = 200\text{ min}$ ,  $w_{\text{Ethanol}} = 65\%$ ), die sich aus der durchgeführten Optimierung ergaben,  $Y_{\text{Lignin}} = 78\%$  für Buchenholz errechnen. Aus Gleichung 39 (siehe Anhang) resultiert für die Ausbeute an Pappellignin  $Y_{\text{Lignin}} = 73\%$ . Bezogen auf eine Tonne atro Holz lassen sich somit aufgrund des etwas höheren Ligningehaltes im Pappelholz in beiden Fällen rund 178 kg Organosolv-Lignin gewinnen. Bei der Anlagenauslegung ist jedoch zu beachten, dass das Flottenverhältnis bei Pappelholz aufgrund der niedrigeren Dichte höher ist (Holz : Aufschlusslösung 1 : 6 anstelle von 1 : 4 bei Buchenholz) und daher bei gleichem Durchsatz die Aufschlussreaktoren größer ausfallen. Zusätzlich bestimmen die Beschaffenheit des Aufgabegutes (Partikelgröße und Form) und die Art des Aufschlussreaktors (kontinuierlicher Kocher oder batch-betriebener Festbett-Reaktor, siehe auch Kapitel 4.3) das prozesstechnische Minimum des Flottenverhältnisses. Als Grundannahme für die Bilanzierung werden die in dieser Arbeit ermittelten und bereits genannten Verhältnisse verwendet.

Über die Hydrothermolyse der Ligninfraktion, welche in einer integrierten Anlage nach der Fällung direkt feucht weiterverarbeitet werden kann, lässt sich nach gleichzeitiger Maximierung beider Zielgrößen (Öl- und Teerausbeute) mit gleicher Gewichtung aus den empirischen Modellen (Gleichungen 43 und 44 im Anhang) ein Optimum bei  $T = 338\text{ °C}$  und  $\tau = 150\text{ s}$  für die Buchenligninspaltung ableiten. Der Gewichtsanteil  $w_{\text{NaOH}}$  ist für beide Zielgrößen nicht signifikant. Um Verblockungen im Reaktor durch Ausfällungen zu vermeiden, muss jedoch  $w_{\text{NaOH}} > 2\%$  vorliegen. Unter diesen

Reaktionsbedingungen betragen  $Y_{\text{Öl}} = 23 \%$  und  $Y_{\text{Teer}} = 56 \%$ . Für die Produkte aus Pappellignin ergeben sich  $Y_{\text{Öl}} = 19 \%$  und  $Y_{\text{Teer}} = 77 \%$  aus den Gleichungen 46 und 47 (im Anhang) bei  $T = 321 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 300 \text{ s}$  und  $w_{\text{NaOH}} = 3 \%$ . Sollten andere Gewichtungen auf die Verteilung der beiden Fraktionen gelegt werden oder zusätzlich eine Erhöhung der Hydroxyfunktionalität durch Folgereaktionen gewünscht sein, so ergeben sich selbstverständlich andere Optima. Zur Veranschaulichung der maximal erreichbaren Produktausbeuten zeigt Abbildung 123 die sich ergebene Bilanz für Lignin / Phenole grafisch. Zusätzlich sind die für die Aufarbeitung der Ligninspaltprodukte benötigten Prozesschemikalien NaOH und HCl sowie die notwendigen Lösungsmittelmengen zur Kompensation von Verlusten aufgeführt (Annahmen: Ethanolrückgewinnung  $> 99 \%$ , MIBK-Verlust entspricht der Löslichkeit in der wässrigen Phase, Wasser als Prozessmedium nicht betrachtet).

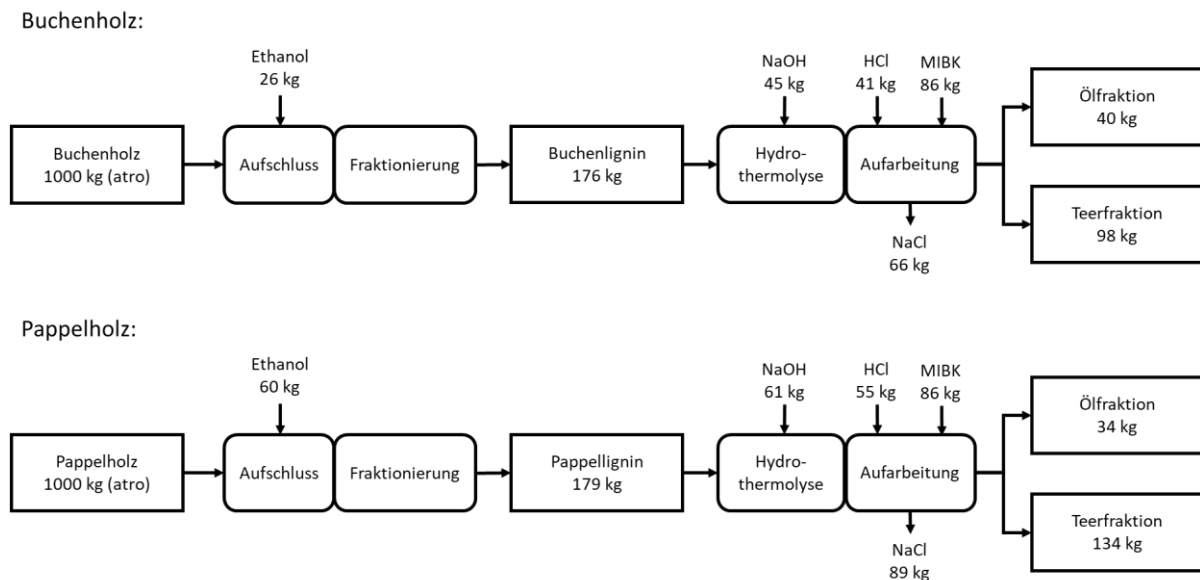


Abbildung 123: Vereinfachte Bilanz zur Erzeugung von Phenolen aus Buchen- (oben) und Pappelholz (unten)

Bereits aus dieser vereinfachten Bilanz werden die anzustrebenden weiteren Optimierungspotenziale ersichtlich. So muss die Rückgewinnung der organischen Lösungsmittel Ethanol und MIBK möglichst vollständig erfolgen. Ebenfalls sind der Einsatz von NaOH und die anschließend zur Neutralisation benötigte Säure auf ein Minimum zu reduzieren. Dies verbessert nicht nur die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, es führt zudem zu einer Reduktion der Salzfracht im Abwasser. Eine Alternative zu Mineralsäuren würde in diesem Prozessschritt die Nutzung von  $\text{CO}_2$  darstellen, um, ähnlich des Lignoboost-Verfahrens, eine Fällung der Teerfraction herbeizuführen. Aufgrund der starken Verdünnung bei der Hydrothermolysse ist eine

Erhöhung der Ligninkonzentration im Gesamtmassenstrom anzustreben und eine Kreislaufführung der Prozesswässer vorzusehen. Da aus den Labordaten hierzu keine belastbaren Aussagen möglich sind, müssen diese Fragestellungen bei einer Pilotierung der Teilprozesse beantwortet werden. Das in allen Teilbereichen aufgebaute Prozessverständnis und die erreichten Verbesserungen führen zu dem Verfahrensvorschlag in Abbildung 124. Empfehlungen zur Auslegung der Teilprozesse werden in den entsprechenden Abschnitten der Kapitel 4 und 5 gegeben.

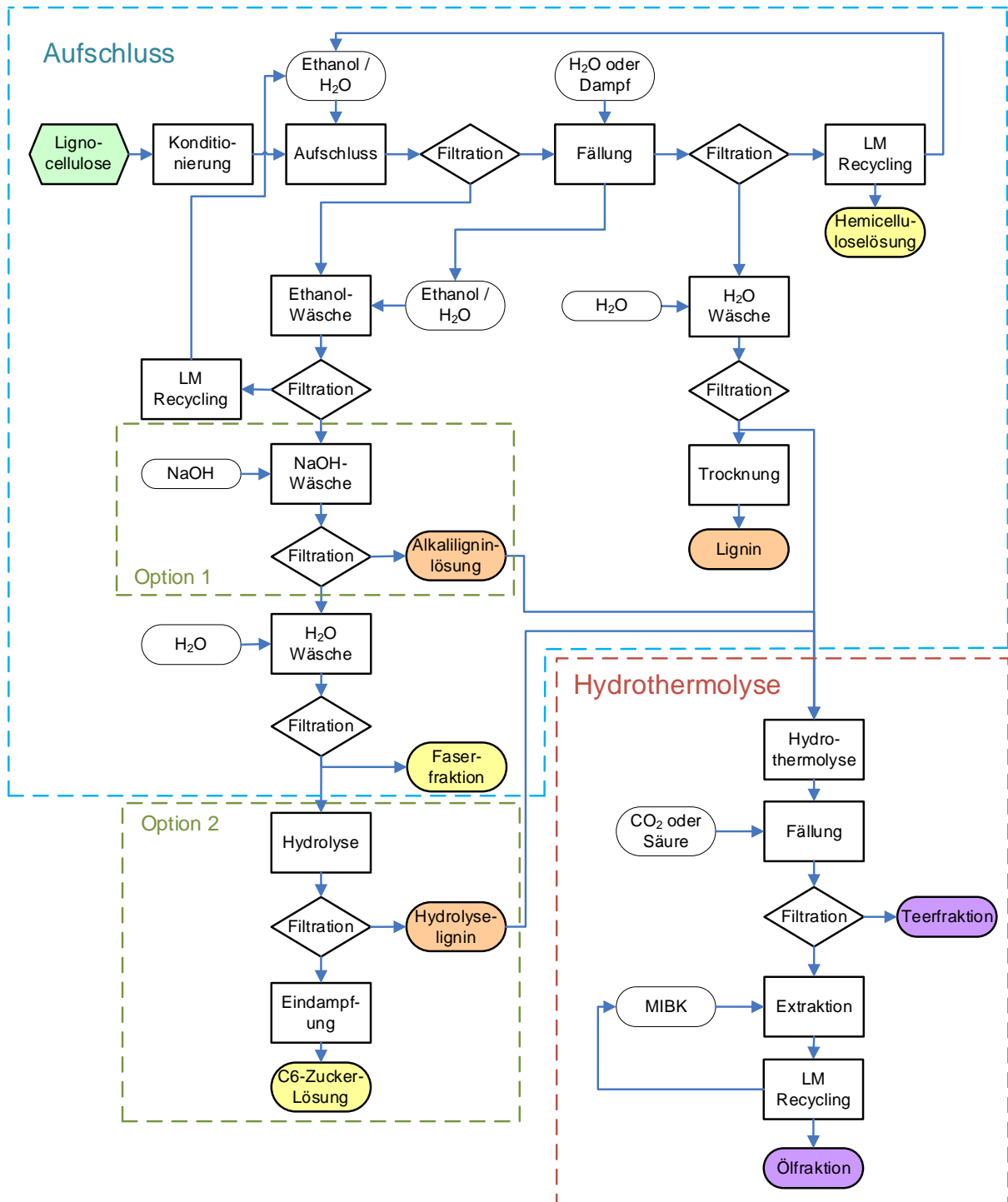


Abbildung 124: Verfahren zur Herstellung von Phenolen, Faserstoff und Zuckern aus Laubhölzern

Über den autokatalytischen Ethanol/Wasser-Aufschluss sind Hemicellulose-Zucker, die Cellulose-Faserfraktion und nach Implementierung einer zusätzlichen alkalischen Wäsche der Faserfraktion (Option 1, Abbildung 124) zwei Ligninströme zugänglich. Nach einer optionalen Hydrolyse (Option 2, Abbildung 124) kann sich an der Faser befindenes Lignin zusätzlich als Hydrolyserückstand gewonnen werden. Damit wäre eine vollumfängliche Gewinnung des in den Hölzern enthaltenen Lignins in drei verschiedenen Qualitäten möglich. Aufgrund der in dieser Arbeit erreichten hohen Extraktionseffizienzen ist der Restligningehalt in der Faserfraktion im Verhältnis zur extrahierten Ligninmenge niedrig und gekoppelt mit den Verbesserungen in der Fällung die Ökonomie zusätzlicher Prozessschritte zu dessen Gewinnung zu prüfen. Die angeschlossene Hydrothermolyse wäre in der Lage alle drei Ligninströme zu Phenolderivaten umzusetzen. Ebenfalls eignet sich der Anlagenteil aufgrund der Robustheit des Verfahrens Lignine aus anderen Quellen nach Anpassung der Reaktionsbedingungen zu verarbeiten, was zusätzliches Marktpotenzial bietet. Eine weiterführende Aufarbeitung der Öl- oder Teerfraktion, wie durch die in dieser Arbeit entwickelte Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub>, wäre eine Möglichkeit das Anwendungspotenzial der Spaltprodukte zu vergrößern. Ob die Separation der Monomere, die in etwa 10 % des eingesetzten Lignins ausmachen, wirtschaftlich sinnvoll ist, müsste durch eine detaillierte Marktbetrachtung analysiert werden.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit dient der Konzeptionierung eines Bioraffinerie-Verfahrens zur Gewinnung von Phenolen aus den heimischen Laubhölzern Buche und Pappel. Dazu wurden geeignete Prozesse für die Vorbehandlung und Fraktionierung der beiden Holzarten und zur selektiven Depolymerisation des Lignins ausgewählt, einzeln optimiert und zu einem Gesamtverfahren zusammengeführt. Für beide Prozessschritte wurden Versuchsanlagen errichtet oder umgebaut und analytische Methoden zur Charakterisierung aller erhaltenen Fraktionen etabliert, die die Erstellung skalierfähiger Modelle und die Ermittlung der Einflüsse der Prozessbedingungen auf die Produkte ermöglichen.

Nach ausführlichen Literaturstudien wurde der autokatalytische Aufschluss mittels Ethanol/Wasser, ein Organosolv-Verfahren, als Basis für das Lignocellulose-Bioraffinerie-Konzept ausgewählt. Dieses ermöglicht eine selektive Gewinnung aller drei chemischen Hauptkomponenten von Holz (Lignin, Cellulose, Hemicellulose). Damit unterscheidet sich der Ansatz grundsätzlich von etablierten Prozessen der Zellstoffindustrie, da bei diesen größtenteils nur die Cellulose in Form von Zellstoff stofflich verwertet wird. Entscheidender Vorteil und ausschlaggebend für diese Arbeit war, dass bei einem Aufschluss mittels Ethanol/Wasser eine hochwertige Ligninfraktion ohne Einbau von weiteren Heteroatomen, wie beispielsweise beim Kraft- oder Sulfiterfahren, gewonnen werden kann. Zusätzlich sind die beiden Oligosaccharide für eine stoffliche Nutzung zugänglich. Da alle thermochemischen Prozesse Veränderungen an den biogenen Polymeren verursachen, war das erste Ziel der Arbeit das Aufschlussverfahren im Hinblick auf eine maximale Ligninausbeute zu optimieren und sicherzustellen, dass dessen Qualität eine weiterführende Nutzung als Phenolquelle zulässt, jedoch ohne übermäßige Verluste der Zucker zu provozieren.

Mittels statistischer Versuchsplanung, aufbauend auf orientierenden Experimenten zur Identifikation eines geeigneten Prozessparameterraumes, wurde der Aufschluss systematisch analysiert. Nach anfänglicher Festlegung des Flottenverhältnisses Holz : Aufschlusslösung auf ein prozessbedingtes Minimum von 1 : 4 bei Buchenholz und 1 : 6 bei Pappelholz erfolgte die Ermittlung der Einflüsse der Aufschlusstemperatur, der Aufschlussdauer (Verweilzeit unter Aufschlussbedingungen) und dem

Gewichtsanteil Ethanol in der Aufschluslösung. Für beide Holzarten wurden so die Auswirkungen auf die Zielgrößen Aufschlusseffizienz, Ausbeute an Faser- und Hemicellulosefraktion sowie Ausbeute und Molekulargewicht der Ligninfraktion untersucht und aus den umfangreichen Versuchs- und Analysendaten empirische Modelle gebildet. Diese wurden nach Skalierung des Aufschlusses auf einen 24-fach größeren Maßstab mit den daraus erhaltenen Ergebnissen angereichert, so dass stabile, übertragbare Modelle zur individuellen Verbesserung aller Zielgrößen je nach Aufgabenstellung zur Verfügung stehen – nicht nur für die Ligninfraktion. Aufgrund des gewählten Temperaturbereiches bis 220 °C erweitern die Modelle, die Versuchs- und die Analyseergebnisse den Stand des Wissens zu Organosolv-Verfahren, da publizierte Daten überwiegend nur bis 200 °C vorliegen. Zu beachten ist, dass die im Labormaßstab erreichten und im Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen (Ausbeuten von 60 - 85 % für verschiedene Holzarten) sehr hohen Ligninausbeuten von 88 % aus Buchen- und bis zu 90 % aus Pappelholz im größeren Maßstab nicht mehr erzielt werden konnten (74 % bei Buche und 53 % bei Pappel). Als Ursache werden starke Einflüsse der längeren Auf- und Abkühlzeiten und geänderte Aufschlussbedingungen, hervorgerufen durch für das Reaktorsystem unpassende Skalierungsfaktoren, vermutet. Die Ergebnisse sind dennoch, gerade im Kontext des sehr niedrigen Flottenverhältnisses und der Durchführung der Experimente in einem Rührkesselreaktor, der nicht für Aufschlussprozesse ausgelegt ist, als sehr positiv zu interpretieren.

Als Möglichkeit die Ligninextraktion während des Aufschlusses zu verfolgen, wurde eine NIR/Vis-Methode entwickelt, die sich als Inline-Messverfahren einsetzen lässt. Weitere verfahrenstechnische Fortschritte wurden durch eine semi-kontinuierliche Prozessführung, die eine Einsparung von Aufschluslösung ergibt, und bei der Ligninfällung erreicht. Untersuchungen zum Fällungsverhalten bei unterschiedlichen Temperaturen, pH-Werten und Verdünnungsraten sowie der Reihenfolge der Mischung mit dem Antisolvent Wasser führten zur Entwicklung eines kontinuierlichen Fällungsprozesses mit gleichzeitiger Lösungsmittelrückgewinnung. Diese Kombination ermöglicht die Einsparung von Apparaten und Pufferbehältern, reduziert die benötigte Equipmentgröße, spart Prozessenergie und liefert gleichbleibende Ligninqualitäten.

Eine im Rahmen der Arbeit aufgebaute Anlage zur Intensivierung des Aufschlusses durch Gegenstromfahrweise und / oder schlagartige Druckentspannung (Steam-Explosion), zu der in der Literatur keine Daten für die untersuchten Holzarten vorliegen, konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden. Die nur marginale Erhöhung der Ligninausbeute gegenüber den bereits sehr guten Ergebnissen aus den diskontinuierlich durchgeführten Aufschlüssen und aufgetretene regelungstechnische Komplikationen lassen den Schluss zu, dass sich der Aufwand für eine reine Ligninerzeugung nicht rechtfertigt. Da jedoch eine bessere enzymatische Zugänglichkeit bei der Verwendung der Faserfraktion als Fermentationsrohstoff erwartet wird, müsste diese Verfahrensführung unter dem spezifischen Kontext neu bewertet werden.

Die höchsten Ligninausbeuten wurden bei beiden verwendeten Holzarten (Buche und Pappel), die sich beim Aufschluss ähnlich verhielten, bei Temperaturen von 220 °C, Verweilzeiten von ca. 200 min und bei einem Ethanolgehalt von ~ 65 % in der Aufschlusslösung erhalten. Gleichzeitig konnte unter diesen Bedingungen eine hochwertige Faserfraktion mit guten Ausbeuten hergestellt werden. Die hohen Aufschlusstemperaturen führten jedoch zu einem weitestgehenden Verlust der Hemicellulosen über Folgereaktionen. War die elementare Zusammensetzung der Lignine nahezu identisch, wies Pappellignin ein deutlich kleineres Molekulargewicht auf. <sup>31</sup>P-NMR- und IR-Analysen zur Bestimmung der funktionellen Gruppen zeigen Unterschiede in Art und Gehalt der Monolignole, die sich auf das erwartete Produktspektrum einer weiteren Spaltung des Makromoleküls auswirken.

Mit der Zielstellung ligninbasierte Phenole als hochwertige Grundbausteine für Folgeanwendungen zu synthetisieren, wurde ein hydrothermales Verfahren ausgewählt. Dieses bietet gegenüber reduktiven, oxidativen und pyrolytischen Prozessen den Vorteil einer selektiven Hydrolyse der Etherbindungen im Lignin ohne beträchtlichen Chemikalieneinsatz und bei Reaktionstemperaturen < 400 °C. Zur Unterstützung der Spaltung und zum gleichzeitigen Schutz der entstehenden Produkte vor weiterer Zersetzung oder Kondensation, wurde die Umsetzung im basischen Milieu durchgeführt.

Nach Festlegung eines geeigneten Parameterraumes erfolgte die Optimierung der Hydrothermolyse ebenfalls unter Nutzung statistischer Methoden. Die Versuchsergebnisse und die daraus erstellten Regressionsmodelle zeigen, dass aus beiden

Ligninen eine Ölfraction, bestehend aus monomeren und oligomeren Hydroxyaromaten, sowie eine Teerfraction aus Ligninbruchstücken mit ca. einem Viertel des Molekulargewichtes des Ausgangslignins erzeugt werden können. Auf die Ausbeute der Ölfraction haben die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit nur einen geringen Einfluss. Im Vergleich mit publizierten Ergebnissen wurden sehr gute Ölausbeuten von maximal 24 % aus Buchenlignin und 21 % aus Pappellignin erreicht. Ab einer Temperatur von 320 °C und annähernd proportional mit längerer Verweilzeit nimmt die Bildung von o-Hydroxyphenolderivaten aus Guajacolen und Syringolen durch Hydrolyse der Methoxygruppe zu. Ausführliche Versuchsreihen, auch an Referenzsubstanzen, ausgewertet mittels GC-MS/FID und <sup>31</sup>P-NMR, geben detaillierte Einblicke auf die stattfindenden Reaktionen. Somit ist neben der Verteilung der Monolignole im Lignin, die die Produkte maßgeblich bestimmt, eine gezielte Steuerung der Produktzusammensetzung möglich. Die gleichen Folgereaktionen finden ebenso in der Teerfraction statt. Ausbeuten an Teeren in der Größenordnung von 50 - 85 % lassen sich im gleichen Parameterbereich erzielen. Essenziell ist eine ausreichende Basenkonzentration während der Umsetzung. Niedermolekulare Spaltprodukte wie organische Säuren und CO<sub>2</sub> führen zu einer Neutralisation der Reaktionslösung und in Folge zu einer starken Zersetzung der Teerfraction. Eine geringfügig niedrigere Gesamtausbeute an Phenolen (summarisch aus Öl- und Teerfraction) bei Pappellignin bestätigt die Vermutung, dass durch die gewählten intensiven Aufschlussbedingungen bei hoher Temperatur bereits ein stärkerer Abbau der Etherbindungen stattgefunden hat. Die Konstitutionsunterschiede machen eine leicht verlängerte Verweilzeit und eine etwas höhere NaOH-Konzentration notwendig, um ähnliche Ergebnisse zu erreichen. Empfehlenswert und durch eine stabile Prozessfahrweise gekennzeichnet sind Temperaturen um 325 °C, Verweilzeiten im Bereich von 150 - 450 s und Lignin : NaOH-Verhältnisse von 4 : 1 bis 5 : 1. Gerade der im Vergleich zu anderen Arbeitsgruppen niedrige NaOH-Einsatz und die kontinuierliche Prozessfahrweise stellen große Verbesserungen gegenüber dem Stand der Technik dar.

Angeschlossen an die Optimierung zur Umsetzung wurde die Aufarbeitung der Reaktionslösung durch Flüssig/Flüssig-Extraktion angepasst. Durch Gegenüberstellung einer gezielten Auswahl organischer Lösungsmittel konnte für Isobutylmethylketon (MIBK) die höchste Extraktionseffizienz ermittelt werden. Im Vergleich zu Ethylacetat, welches in vielen Publikationen als Extraktionsmittel genannt wird, kann mit MIBK ein höherer Oligomerenanteil aus der wässrigen Phase nach Abtrennung der



Teerfraktion gewonnen werden. Dies resultiert in einer höheren Gesamtausbeute an Phenolen. Zusätzlich weist MIBK eine vierfach niedrigere Löslichkeit in Wasser auf. Beides minimiert Verluste und führt zu einer geringeren Abwasserbelastung. Als Maßnahme zur weiteren Fraktionierung der phenolischen Produkte aus der Ölfraktion wurde die Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> geprüft. Nach Bestimmung der Löslichkeiten von Referenzmolekülen konnte an einer Ölprobe demonstriert werden, dass eine Trennung zwischen Monomeren und Oligomeren sowie über die Einstellung unterschiedlicher Dichten bei der Separation eine Trennung anhand der Funktionalitäten möglich ist. Diese aussichtsreichen Ergebnisse sollten nach Vorliegen einer größeren Menge an Spaltprodukten verifiziert und eine Weiterentwicklung, beispielsweise durch Gegenstromextraktion in einer Kolonne, angestrebt werden.

### **Ausblick**

Durch die erzielten erfolgversprechenden Resultate dieser Arbeit ist eine weiterführende Verfahrensentwicklung zu befürworten. Eine Skalierung der beiden Teilprozesse zur Überprüfung der Modelle und besonders zur weiteren Verbesserung der Aufarbeitungsprozeduren (Ligninfällung und Aufarbeitung der Spaltprodukte) ist dafür erforderlich, da hier noch hohes Potenzial zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit besteht. Die für das Bioraffinerie-Konzept ausgewählten Prozessschritte, die Empfehlungen zu Art, Ausführung und Betriebsweise der Reaktoren und die optimierten Prozessparameter bilden eine gute Grundlage für die Pilotierung. Ergänzt um Ergebnisse anderer Dissertationen, beispielsweise zur Aufschlusskinetik von Organosolv-Aufschlüssen, zum Phasenverhalten des Lignins während der Fällung oder zum Reaktionsnetzwerk der hydrothermalen Ligninspaltung, kann die detaillierte verfahrenstechnische Auslegung der Apparate und Prozessstufen erfolgen [495, 509, 542]. Durch die Erhebung entsprechender ingenieurtechnischer Daten im Pilotmaßstab sind erst verlässliche Aussagen zu Stoff- und Wärmebilanzen möglich. Darauf aufbauend sollten in der Konzeptphase einer Anlagenplanung die gegebenen Empfehlungen geprüft und iterativ die Prozessintegration weiter optimiert werden.

Gleichermaßen können mit Mustern der einzelnen Fraktionen Märkte erschlossen und eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Gesamtverfahrens aufgestellt werden. Die durch den Ethanol/Wasser-Aufschluss hergestellten (Oligo)saccharide können mit hoher Wahrscheinlichkeit für Zellstoffanwendungen oder als Kohlenstoffquelle für Fermentationen genutzt werden. Für das qualitativ sehr hochwertige Lignin und der

daraus gewonnenen ligninbasierten Aromaten sind geeignete Marktsegmente zu prüfen. Die in dieser Arbeit durchgeführte Recherche zu Anwendungen für Lignine und daraus hergestellte Aromaten sowie der untersuchte Zusammenhang zwischen Prozessbedingungen und Ausbeuteverteilung beziehungsweise der Möglichkeit die Produkteigenschaften durch gezielte Wahl der Aufschluss- und Reaktionsbedingungen einzustellen, helfen profitable Verwertungsmöglichkeiten zu identifizieren. Eine weitere Aufarbeitung der Ölfraction, beispielsweise mittels CO<sub>2</sub>-Extraktion, bietet zusätzliches Potenzial im Bereich der Fein- und Spezialchemikalien sowie in pharmazeutischen Produkten. Entscheidend ist die Nutzung der oligomeren Ligninderivate, da sie den größeren Anteil ausmachen. Hierfür wären unter anderem Polymeranwendungen geeignet, wie es etwa bereits erfolgreich im Verbundvorhaben „Lignoplast“ demonstriert wurde [441]. Eine der Hydrothermolyse nachgelagerte weitere Spaltung der C-C-Bindungen über oxidative oder pyrolytische Verfahren wären Optionen das Produktspektrum zu erweitern.

## 8. Verwendete Literatur

1. Bundesministerium für Bildung und Forschung (2010) Nationale Forschungsstrategie BioÖkonomie 2030 - Unser Weg zu einer biobasierten Wirtschaft, Berlin
2. Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (2014) Nationale Politikstrategie Bioökonomie - Nachwachsende Ressourcen und biotechnologische Verfahren als Basis für Ernährung, Industrie und Energie
3. Bundesministerium für Bildung und Forschung (2020) Nationale Bioökonomiestrategie, Berlin
4. BMELV, BMBF, BMU, BMWi (2012) Roadmap Bioraffinerien im Rahmen der Aktionspläne der Bundesregierung zur stofflichen und energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe
5. Bioökonomierat (2017) <http://biooekonomierat.de/biooekonomie/>, Zugriff 12.04.2017
6. The White House (2012) National Bioeconomy Blueprint
7. European Commission (2012) Innovating for Sustainable Growth: A Bioeconomy for Europe: A bioeconomy for Europe. Publ. Off. of the Europ. Union, Luxembourg
8. European Commission Directorate-General for Research and Innovation Unit F (2018) A sustainable Bioeconomy for Europe: strengthening the connection between economy, society and the environment
9. Bioökonomierat (2018) Bioeconomy Policy (Part III), Update Report of National Strategies around the World
10. Bioökonomierat (2020) [https://biooekonomierat.de/fileadmin/images/BOER\\_Bioeconomy\\_Around\\_World\\_Map.pdf](https://biooekonomierat.de/fileadmin/images/BOER_Bioeconomy_Around_World_Map.pdf). Accessed 10 Apr 2020
11. Staffas L, Gustavsson M, McCormick K (2013) Strategies and Policies for the Bioeconomy and Bio-Based Economy: An Analysis of Official National Approaches. Sustainability 5:2751–2769. <https://doi.org/10.3390/su5062751>
12. Bioökonomierat (2015) Bioeconomy Policy (Part I) Synopsis and Analysis of Strategies in the G7
13. Bioökonomierat (2015) and Bioeconomy Policy (Part II) Synopsis of National Strategies around the World
14. Stein MR (2010) When technology fails: A manual for self-reliance, sustainability, and surviving the long emergency. Chelsea Green; Green [distributor], White River Junction, Vt., Totnes
15. Hotinski R (2009) Carbon mitigation initiative 2009: Eight Year Report, February 2009
16. Riebeek H (2011) The carbon cycle. <https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>. Accessed 20 Feb 2021
17. Richardson K, Steffen WL (2009) Climate change: Global risks, challenges and decisions : Synthesis Report. Cambridge Univ. Press, Cambridge
18. Lubenau C, Härtl F, Wilnhammer M et al. (2015) Abschlussbericht (Langfassung): Projekt G33 (StMELF) bzw. 22009411 (FNR) Konkurrenz um Holz: Ökologische, soziale und ökonomische Effekte der stofflichen und energetischen Verwertung von Holz. Technische Universität München, Hochschule Weihenstephan-Triesdorf, Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft
19. European Commission (2015) The Paris Protocol – A blueprint for tackling global climate change beyond 2020
20. Zinke H, El-Chichakli B, Dieckhoff P et al. (2016) Bioökonomie für die Industrienation. Ausgangslage für biobasierte Innovationen in Deutschland verbessern, Berlin

21. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2020) Erneuerbare Energien in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2019
22. Verband der Chemischen Industrie e. V. (2019) Auf einen Blick - Chemische Industrie 2019, Flyer
23. Verband der Chemischen Industrie e. V. (2019) Daten und Fakten Rohstoffbasis der Chemieindustrie
24. Verband der Chemischen Industrie e. V. (2017) Rohstoffbasis der chemischen Industrie
25. Verband der Chemischen Industrie e. V., Prognos AG (2016) Die deutsche chemische Industrie 2030
26. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2012) Die ältesten Holzbauwerke der Welt sind datiert, Pressemitteilung vom 20.12.2012
27. Sixta H (2008) Handbook of pulp. Wiley-VCH, Weinheim, Chichester
28. Food and Agriculture Organization of the United Nations (2019) Pulp and Paper Capacities Survey 2018-2023. Food @ Agriculture ORG, [S.I.]
29. Statista Germany pulp manufacture revenue forecast.  
<https://www.statista.com/forecasts/391816/germany-pulp-manufacture-revenue-forecast-nace-c1711>. Accessed 11 Apr 2017
30. CEPI (2016) Key Statistics 2015 European pulp and paper industry
31. Umweltbundesamt (2013) Ökologische Innovationspolitik – Mehr Ressourceneffizienz und Klimaschutz durch nachhaltige stoffliche Nutzungen von Biomasse
32. Friedrich S, Härtl F, Wilnhammer M et al. (2016) Konkurrenz um Holz
33. Spitzencluster Bioeconomy (2016) Marktpotenzial biobasierter Chemikalien aus Holz
34. Clariant (2017) Zellulose-Ethanol aus Agrarreststoffen - Think Ahead, Think SUNLIQUID, Pressemitteilung vom 18.04.2017
35. DuPont (2017) Solutions to increase yield and productivity for producers throughout the biofuels value chain
36. Betarenewables (2017) <http://www.betarenewables.com/en/crescentino/here-comes-the-green-revolution>, Pressemitteilung vom 18.04.2017
37. Plachenov, T.G., Sukhanovskii, S.I., Chudakov MI, Akhmina EI (1958) Activation of granulated hydrolysis lignin in a fluidized layer. Trudy Inst. Lesokhoz. Problem. 16:89–99
38. Vostrikov GN, Timentsev IB (1987) Decrease of nitrogen oxide emissions in combustion of a mazut-water emulsion. Energetika i Elektrifikatsiya:20–21
39. Laure S, Leschinsky M, Froehling M et al. (2014) Assessment of an Organosolv Lignocellulose Biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. Cellulose Chemistry and Technology 48:793–798
40. Ludwig D (2014) Entwicklung von Verfahren und Prozessmodellen zur Fraktionierung von Lignocellulose. Universität Stuttgart
41. Duwe A (2017) Lignocellulose-Bioraffinerie: Verarbeitungskonzepte hoher Feststoffkonzentrationen auf Basis der nachwachsenden Rohstoffe Holz und Grassilage, 1st ed. Cuvillier Verlag, Göttingen
42. Poth SSP (2013) Enzymatische Hydrolyse und Fermentation von Lignocellulose: Optimierung und Prozessintegration zur Umsetzung von vorbehandelten, hölzernen Cellulose-Faserstoffen für die Produktion von Ethanol. Zugl.: Kaiserslautern, Techn. Univ., Diss., 2013. Logos, Berlin

43. Isikgor FH, Becer CR (2015) Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym Chem* 6:4497–4559. <https://doi.org/10.1039/C5PY00263J>
44. Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (2016) *Der Wald in Deutschland - Ausgewählte Ergebnisse der dritten Bundeswaldinventur*, Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL), 2.th edn.
45. Destatis (2018) *Fachserie 3 Reihe 3.3.1, Land- und Forstwirtschaft, Fischerei Forstwirtschaftliche Bodennutzung*
46. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (2016) *Basisdaten biobasierte Produkte*, April 2016, Nr. 755
47. Brosowski A, Adler P, Erdmann G et al. (2015) *Biomassepotenziale von Rest- und Abfallstoffen: Status Quo in Deutschland*. Schriftenreihe nachwachsende Rohstoffe, vol 36. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow-Prüzen
48. Röhle Heinz (2013) Standortleistungsschätzung und Biomasseermittlung in Kurzumtriebsplantagen. *Allg. Forst- u. J.-Ztg.* 184:237–246
49. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (2016) *Tabelle der Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe*
50. Chen H (2014) *Biotechnology of Lignocellulose*. Springer Netherlands, Dordrecht
51. Rosenthal M, Bäucker E. (2012) Der Zellwandbau von Nadelholztracheiden. *Holz-Zentralblatt* 138:10–11
52. Gruber E (2012) *Grundlagen der Zellstoffherstellung: Vorlesungsskriptum zum Lehrgang "Papiertechnik" an der Dualen Hochschule Karlsruhe*
53. Niemz P (2006) *Holzphysik: (Skript zur Vorlesung)*. ETH Zurich
54. Bajpai P (ed) (2016) *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer Singapore, Singapore
55. Grammel R (1989) *Forstbenutzung: Technologie und Verwertung des Holzes*. Parey-Verlag
56. Evers B, Ullmann F (eds) (2011) *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 7. comp. rev. ed. Wiley-VCH, Weinheim
57. Di Blasi C, Branca C, Galgano A (2010) Biomass Screening for the Production of Furfural via Thermal Decomposition. *Ind Eng Chem Res* 49:2658–2671. <https://doi.org/10.1021/ie901731u>
58. Taherzadeh MJ, Eklund R, Gustafsson L et al. (1997) Characterization and Fermentation of Dilute-Acid Hydrolyzates from Wood. *Ind Eng Chem Res* 36:4659–4665. <https://doi.org/10.1021/ie9700831>
59. Sun Y, Cheng J (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83:1–11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)
60. Kang Q, Appels L, Tan T et al. (2014) Bioethanol from lignocellulosic biomass: current findings determine research priorities. *ScientificWorldJournal* 2014:298153. <https://doi.org/10.1155/2014/298153>
61. Liu G, Wright MM, Zhao Q et al. (2015) Catalytic fast pyrolysis of duckweed: Effects of pyrolysis parameters and optimization of aromatic production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 112:29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.026>
62. Wang S, Ru B, Dai G et al. (2015) Pyrolysis mechanism study of minimally damaged hemicellulose polymers isolated from agricultural waste straw samples. *Bioresource Technology* 190:211–218. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.098>

63. Zhang J, Choi YS, Yoo CG et al. (2015) Cellulose–Hemicellulose and Cellulose–Lignin Interactions during Fast Pyrolysis. *ACS Sustainable Chem Eng* 3:293–301. <https://doi.org/10.1021/sc500664h>
64. Qu T, Guo W, Shen L et al. (2011) Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Ind Eng Chem Res* 50:10424–10433. <https://doi.org/10.1021/ie1025453>
65. Brosse N, Dufour A, Meng X et al. (2012) Miscanthus : a fast-growing crop for biofuels and chemicals production. *Biofuels, Bioprod Bioref* 6:580–598. <https://doi.org/10.1002/bbb.1353>
66. Wildschut J, Smit AT, Reith JH et al. (2013) Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose. *Bioresource Technology* 135:58–66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.050>
67. Florbela Carvalheiro, Talita Silva-Fernandes, Luís C. Duarte et al. (2009) Wheat Straw Autohydrolysis: Process Optimization and Products Characterization. *Appl Biochem Biotechnol* 153:84–93. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8448-0>
68. Rossberg C Impact of type and pretreatment of lignocellulosics on lignin and pulp properties, Technische Universität Dresden
69. Dorez G, Ferry L, Sonnier R et al. (2014) Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107:323–331. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.03.017>
70. Singh nee' Nigam P, Gupta N, Anthwal A (2009) Pre-treatment of Agro-Industrial Residues. In: Nigam PS, Pandey A (eds) *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues*, 1. Aufl. Springer Netherlands, s.l., pp 13–33
71. Wagenführ A, Scholz F (2012) *Taschenbuch der Holztechnik*, 2., aktualisierte Aufl. Fachbuchverl. Leipzig, München
72. Nishimura H, Okano T, Sarko A (1991) Mercerization of cellulose. 5. Crystal and molecular structure of Na-cellulose I. *Macromolecules* 24:759–770. <https://doi.org/10.1021/ma00003a020>
73. Wertz J-L, Bédué O (2013) *Lignocellulosic biorefineries*, 1. ed. EPFL Press; CRC Press, Lausanne, Boca Raton, Fla.
74. Samuelson O (1981) Some undesirable carbohydrate reactions during alkaline cooking and bleaching. *The Elkman Days*:78
75. Lindberg B (1956) Alkaline Hydrolysis of Glycosidic Linkages. *Sven. Papperstidn.*:531–534
76. Humphreys PN, Laws A P, Dawson J (2010) A Review of Cellulose Degradation and the Fate of Degradation Products Under Repository Conditions, Cumbria
77. Lachenal D (2003) Reasons for yield loss in Kraft cooking. Possible strategies for yield increase. <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr//EFPG-days/2003/page05.htm>. Accessed 22 Apr 2020
78. Pandey A (2009) *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues*, 1. Aufl. Springer Netherlands, s.l.
79. Coughlan MP (1991) Mechanisms of cellulose degradation by fungi and bacteria. *Animal Feed Science and Technology* 32:77–100. [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(91\)90012-H](https://doi.org/10.1016/0377-8401(91)90012-H)
80. Esterbauer H, Hayn M, Jungschaffer G et al. (1983) Enzymatic Conversion of Lignocellulosic Materials to Sugars. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 3:261–287. <https://doi.org/10.1080/02773818308085164>
81. The University of Georgia - Complex Carbohydrate Research Center (2007) Plant Cell Walls, Hemicelluloses. <http://www.ccrcc.uga.edu/~mao/xyloglc/Xtext.htm>. Accessed 22 Apr 2020

82. Zhou X, Broadbelt LJ, Vinu R (2016) Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass. In: *Thermochemical Process Engineering*, vol 49. Elsevier, pp 95–198
83. Dumitriu S (2004) *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*. CRC Press, Hoboken
84. Heinze TT (2005) *Polysaccharides I: Structure, Characterisation and Use*. *Advances in Polymer Science*, vol 186. Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg
85. Peng Y, Wu S (2010) The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88:134–139. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.03.006>
86. Overend RP, Milne TA, Mudge LK (eds) (1985) *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Springer Netherlands, Dordrecht
87. Desharnais L, Du F, Brosse N (2011) Optimization of Galactoglucomannans and Acidic Arabinans Recovery in Softwood. *Ind Eng Chem Res* 50:14217–14220. <https://doi.org/10.1021/ie202273d>
88. Donaldson LA, Knox JP (2012) Localization of cell wall polysaccharides in normal and compression wood of radiata pine: relationships with lignification and microfibril orientation. *Plant Physiol* 158:642–653. <https://doi.org/10.1104/pp.111.184036>
89. Kusema BT, TönnoV T, Mäki-Arvela P et al. (2013) Acid hydrolysis of O-acetyl-galactoglucomannan. *Catal. Sci. Technol.* 3:116–122. <https://doi.org/10.1039/C2CY20314F>
90. Willför S, Sundberg A, Hemming J et al. (2005) Polysaccharides in some industrially important softwood species. *Wood Sci Technol* 39:245–257. <https://doi.org/10.1007/s00226-004-0280-2>
91. Del-Bem L-E (2018) Xyloglucan evolution and the terrestrialization of green plants. *New Phytol* 219:1150–1153. <https://doi.org/10.1111/nph.15191>
92. Carpita NC (1996) Structure and biogenesis of the cell wall of grasses. *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* 47:445–476. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.47.1.445>
93. Ingram T, Rogalinski T, Bockemühl V et al. (2009) Semi-continuous liquid hot water pretreatment of rye straw. *The Journal of Supercritical Fluids* 48:238–246. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.023>
94. Reynolds W, Kirsch C, Smirnova I (2015) Thermal-Enzymatic Hydrolysis of Wheat Straw in a Single High Pressure Fixed Bed. *Chemie Ingenieur Technik* 87:1305–1312. <https://doi.org/10.1002/cite.201400192>
95. Ibbett R, Gaddipati S, Davies S et al. (2011) The mechanisms of hydrothermal deconstruction of lignocellulose: new insights from thermal-analytical and complementary studies. *Bioresource Technology* 102:9272–9278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.044>
96. Danon B, van der Aa L, Jong W de (2013) Furfural degradation in a dilute acidic and saline solution in the presence of glucose. *Carbohydr Res* 375:145–152. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2013.04.030>
97. Games K (1985) *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. VonD. Fengel undG. Wegener. de Gruyter, Berlin 1984. X111, 613 S. *Angew Chem* 97:361. <https://doi.org/10.1002/ange.19850970446>
98. Sproull R, Bienkowski P, Tsao G (1985) Production of furfural from corn stover hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 15:561–577
99. F. Carrasco (2007) Production of Furfural by Dilute-Acid Hydrolysis of Wood: Methods For Calculating Furfural Yield. *Wood and Fiber Science* 25:91–102

100. Kuster BFM (1990) 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch/Stärke* 42:314–321. <https://doi.org/10.1002/star.19900420808>
101. Fernandez-Garcia N, Carvajal M, Olmos E (2004) Graft union formation in tomato plants: peroxidase and catalase involvement. *Ann Bot* 93:53–60. <https://doi.org/10.1093/aob/mch014>
102. Morreel K, Dima O, Kim H et al. (2010) Mass spectrometry-based sequencing of lignin oligomers. *Plant Physiol* 153:1464–1478. <https://doi.org/10.1104/pp.110.156489>
103. Freudenberg K, Neish AC (1968) Constitution and Biosynthesis of Lignin
104. Donaldson LA (2001) Lignification and lignin topochemistry — an ultrastructural view. *Phytochemistry* 57:859–873. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(01\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(01)00049-8)
105. Gandini A, Belgacem MN (2008) Monomers, polymers and composites from renewable resources. Elsevier, Oxford, Boston
106. Liu C-J, Miao Y-C, Zhang K-W (2011) Sequestration and transport of lignin monomeric precursors. *Molecules* 16:710–727. <https://doi.org/10.3390/molecules16010710>
107. Vanholme R, Demedts B, Morreel K et al. (2010) Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiol* 153:895–905. <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>
108. Rodrigues Pinto PC, Borges da Silva EA, Rodrigues AE (2011) Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes. *Ind Eng Chem Res* 50:741–748. <https://doi.org/10.1021/ie102132a>
109. Schuerch C (1952) The Solvent Properties of Liquids and Their Relation to the Solubility, Swelling, Isolation and Fractionation of Lignin. *J Am Chem Soc* 74:5061–5067. <https://doi.org/10.1021/ja01140a020>
110. Calvo-Flores FG, Dobado Jiménez JA, Garcia JI et al. (2015) Lignin and lignans as renewable raw materials: Chemistry, technology and applications. Wiley series in renewable resources. Wiley, Chichester, West Sussex
111. Aust C (2012) Abschätzung der nationalen und regionalen Biomassepotentiale von Kurzumtriebsplantagen auf landwirtschaftlichen Flächen in Deutschland. Dissertation, Universität Freiburg
112. Choi J-W, Faix O, Meier D (2001) Characterization of Residual Lignins from Chemical Pulps of Spruce (*Picea abies* L.) and Beech (*Fagus sylvatica* L.) by Analytical Pyrolysis–Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Holzforschung* 55:185–192. <https://doi.org/10.1515/HF.2001.031>
113. Fasching M, Schröder P, Wollboldt RP et al. (2008) A new and facile method for isolation of lignin from wood based on complete wood dissolution. *Holzforschung* 62:15–23. <https://doi.org/10.1515/HF.2008.003>
114. Chen Y, Zhang L, Yu J et al. (2019) High-purity lignin isolated from poplar wood meal through dissolving treatment with deep eutectic solvents. *R Soc Open Sci* 6:181757. <https://doi.org/10.1098/rsos.181757>
115. Sannigrahi P, Ragauskas AJ, Tuskan GA (2010) Poplar as a feedstock for biofuels: A review of compositional characteristics. *Biofuels, Bioprod Bioref* 4:209–226. <https://doi.org/10.1002/bbb.206>
116. Bose SK, Francis RC, Govender M et al. (2009) Lignin content versus syringyl to guaiacyl ratio amongst poplars. *Bioresource Technology* 100:1628–1633. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.08.046>
117. Nimz H (1974) Beech Lignin - Proposal of a Constitutional Scheme. *Angew Chem Int Ed Engl* 13:313–321. <https://doi.org/10.1002/anie.197403131>



118. Baker EG, Elliott DC (1988) Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils. In: Bridgwater AV, Kuester JL (eds) *Research in Thermochemical Biomass Conversion*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 883–895
119. Chang HM, Sarkanen KV (1973) Species variation in lignin: effect of species on the rate of Kraft delignification. *Tappi Journal* 56:132–136
120. Huntley SK, Ellis D, Gilbert M et al. (2003) Significant increases in pulping efficiency in C4H-F5H-transformed poplars: improved chemical savings and reduced environmental toxins. *J Agric Food Chem* 51:6178–6183. <https://doi.org/10.1021/jf034320o>
121. Stewart JJ, Akiyama T, Chapple C et al. (2009) The effects on lignin structure of overexpression of ferulate 5-hydroxylase in hybrid poplar. *Plant Physiol* 150:621–635. <https://doi.org/10.1104/pp.109.137059>
122. Teipel U, Winter H, Unkelbach G et al. (2009) Aufbereitung von nachwachsenden Rohstoffen durch Zerkleinerung. *Chemie Ingenieur Technik* 81:759–766. <https://doi.org/10.1002/cite.200900004>
123. Mosier N, Wyman C, Dale B et al. (2005) Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96:673–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>
124. Foody P (1980) Optimization of Steam Explosion Pretreatment, Final Report to DOE, Contract AC02-79ET23050, Ontario, Canada
125. Joe Weil, Ayda Sarikaya, Shiang-Lan Rau et al. (1997) Pretreatment of yellow poplar sawdust by pressure cooking in water. *Appl Biochem Biotechnol* 68:21–40. <https://doi.org/10.1007/BF02785978>
126. McMillan JD (1994) Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Himmel, M. E., Baker, J. O., Overend, R. P. (Eds), *Enzymatic conversion of biomass for fuels production*. American Chemical Society, Washington, DC, 292-324.
127. Kim KH, Hong J (2001) Supercritical CO<sub>2</sub> pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis. *Bioresource Technology* 77:139–144. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00147-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00147-4)
128. Renmatix (2020) Advantages of the Plantrose process. <https://renmatix.com/process/how-we-do-it/plantrose-process/advantage>. Accessed 19 Sep 2020
129. Johansson A, Aaltonen O, Ylinen P (1987) Organosolv pulping — methods and pulp properties. *Biomass* 13:45–65. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(87\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0144-4565(87)90071-0)
130. Asiz, S, Sarkanen, K (1989) Organosolv pulping. A review. *Tappi Journal* 72:169–175
131. Rodríguez A, Espinosa E, Domínguez-Robles J et al. (2018) Different Solvents for Organosolv Pulping. In: Kazi SN (ed) *Pulp and Paper Processing*. InTech
132. Muurinen E (2000) Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping. *Acta Universitatis Ouluensis. Series C, Technica*, vol 146. Oulun Yliopisto, Oulu
133. Young RA (ed) (1998) *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*. Wiley, New York
134. Rodríguez A, Serrano L, Moral A et al. (2008) Use of high-boiling point organic solvents for pulping oil palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology* 99:1743–1749. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.050>
135. McDonough TJ (1992) *The chemistry of organosolv delignification*. Atlanta, Georgia : the Institute; Georgia Institute of Technology

136. Wasserscheid P, Keim W (2000) Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angew Chem* 39:3772–3789. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21<3772:AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772:AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5)
137. Daniel C (ed) (2011) *Handbook of battery materials, 2., completely rev. and enlarged ed.* Wiley-VCH, Weinheim
138. Strunk D (2018) Gewinnung phenolischer Komponenten aus dem Birkenstamm als Rohstoffquelle für die Synthese eines neuen substituierten Phenylmethacrylats und dessen Polymerisation
139. Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD et al. (2002) Dissolution of cellulose correction of cellulose with ionic liquids. *J Am Chem Soc* 124:4974–4975. <https://doi.org/10.1021/ja025790m>
140. Mäki-Arvela P, Anugwom I, Virtanen P et al. (2010) Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review. *Industrial Crops and Products* 32:175–201. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.04.005>
141. Honghi Tran, Esa K Vakkilainen (2016) The Kraft chemical recovery process. <https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf>. Accessed 28 Mar 2021
142. Per Tomani (2010) The lignoboost process. *Cellulose Chemistry and Technology* 44:53–58
143. Valmet Cooperation (2018) LignoBoost, Broschüre HPGB\_B\_2300\_052-02 06/2018
144. Kouisni L, Gagné A, Maki K et al. (2016) LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization. *ACS Sustainable Chem Eng* 4:5152–5159. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00907>
145. Dessbesell L, Paleologou M, Leitch M et al. (2020) Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 123:109768. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109768>
146. Jönsson LJ, Martín C (2016) Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology* 199:103–112. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>
147. Harmsen PFH (2010) Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. Report / Wageningen UR, Food & Biobased Research, vol 1184. Wageningen UR, Food & Biobased Research, Wageningen
148. Mittal A, Black SK, Vinzant TB et al. (2017) Production of Furfural from Process-Relevant Biomass-Derived Pentoses in a Biphasic Reaction System. *ACS Sustainable Chem Eng* 5:5694–5701. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00215>
149. Forstner J, Unkelbach G, Pindel E et al. (2012) Heterogen katalysierte Herstellung von Furfural aus Xylose. *Chemie Ingenieur Technik* 84:503–508. <https://doi.org/10.1002/cite.201100178>
150. Simona Larsson, Anders Reimann, Nils-Olof Nilvebrant et al. (1999) Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolyzates of spruce. *Appl Biochem Biotechnol* 77:91–103. <https://doi.org/10.1385/ABAB:77:1-3:91>
151. Valerie D. Mitchell, Caroline M. Taylor, Stefan Bauer (2014) Comprehensive Analysis of Monomeric Phenolics in Dilute Acid Plant Hydrolysates. *Bioenerg Res* 7:654–669. <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9392-6>
152. Martín C, Klinke HB, Marcet M et al. (2007) Study of the phenolic compounds formed during pretreatment of sugarcane bagasse by wet oxidation and steam explosion. *Holzforschung* 61:483–487. <https://doi.org/10.1515/HF.2007.106>
153. Klason P (1910) Determination of lignin in sulfite wood pulp. *Papierfabrikant.*:1285–1286

154. Howard GC (1934) Utilization of Sulfite,Liquor. *Ind Eng Chem* 26:614–617. <https://doi.org/10.1021/ie50294a007>
155. Hippale SV (2015) M. Tech. thesis, National Institute of Technology Rourkela
156. Araffljo JDP Ph.D. thesis, University of Porto
157. Fang Z, Smith JRL (eds) (2016) Production of biofuels and chemicals from lignin. *Biofuels and Biorefineries*, vol 6. Springer Singapore, Singapore, s.l.
158. Alexey Grigorievich Vishtal, Andrzej Kraslawski (2011) Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources* 6:3547–3568
159. Jönsson A-S, Wallberg O (2009) Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration. *Desalination* 237:254–267. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.061>
160. Qureshi N, Hodge D, Vertès AA (eds) (2014) *Biorefineries: Integrated biochemical processes for liquid biofuels*. Elsevier, Amsterdam
161. Stockburger P (1993) An overview of near-commercial and commercial solvent-based pulping processes. *Tappi Journal* 76:61993
162. Kleinert T, Tayenthal K (1931) Separation of cellulose and incrusting substances. *Zeitschrift für Angewandte Chemie*:788–791
163. Rydholm SA (1965) *Pulping processes*. Interscience Publishers, New York
164. Pye EK, Lora JH (1991) The Alcell™ process: a proven alternative to kraft pulping. *Tappi Journal*:113
165. Pan X, Arato C, Gilkes N et al. (2005) Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnol Bioeng* 90:473–481. <https://doi.org/10.1002/bit.20453>
166. Arato C, Pye EK, Gjennestad G (2005) The Lignol Approach to Biorefining of Woody Biomass to Produce Ethanol and Chemicals. In: Davison BH, Evans BR, Finkelstein M et al. (eds) *Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*. Humana Press Inc, Totowa, NJ, pp 871–882
167. Tippkötter N, Unkelbach G, Michels J. (2011) The German lignocellulose biorefinery project, 1st European Congress of Applied Biotechnology ECAB, September 25 - 29, 2011, ICC Berlin, Germany
168. Unkelbach G, Leschinsky M, Michels J et al. (2013) Aufschluss und Fraktionierung lignocellulosehaltiger Rohstoffe im Pilotmaßstab am Fraunhofer CBP in Leuna, 52. Tutzing-Symposium, 9. – 12. Juni 2013, Tutzing
169. Río JCd, Gutiérrez A, Rencoret J et al. (eds) (2014) EWLP 2014: 13th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp : proceedings : 24-27 June 2014, Seville, Spain. Institute of Natural Resources and Agrobiology of Seville (IRNAS-CSIC), Seville
170. Rodriguez F, Gilarranz MA, Oliet M et al. (1998) Pulping of lignocellulosics by organosolv processes. *Rcent Res. Devel. In Chemical Engg.*
171. Huijgen WJJ, Smit AT, Reith JH et al. (2011) Catalytic organosolv fractionation of willow wood and wheat straw as pretreatment for enzymatic cellulose hydrolysis. *J Chem Technol Biotechnol* 86:1428–1438. <https://doi.org/10.1002/jctb.2654>
172. Adler E, Brunow G, Lundquist K (1987) Investigation of the Acid-Catalysed Alkylation of Lignins by Means of NMR Spectroscopic Methods. *Holzforschung* 41:199–207. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1987.41.4.199>
173. Brunow G, Lundquist K (1991) On the Acid-catalysed Alkylation of Lignins. *Holzforschung* 45:37–40. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.1.37>

174. Oliet M. Estudio sobre la deslignificación de *Eucalyptus globulus* con etanol/agua como medio de cocción, Universidad Complutense de Madrid
175. Sarkanen KV (1990) Chemistry of solvent pulping. *Tappi Journal* 73:215–219
176. El Hage R (2010) Prétraitement du miscanthus x giganteus : vers une valorisation optimale de la biomasse lignocellulosique, Université Henri Poincaré - Nancy
177. Yawalata D, Paszner L (2004) Anionic effect in high concentration alcohol organosolv pulping. *Holzforschung* 58:1–6. <https://doi.org/10.1515/HF.2004.001>
178. Paszner L, Cho HJ (1989) Organosolv pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification. *Tappi Journal* 72:135–142
179. Ingram T, Wörmeyer K, Lima JCI et al. (2011) Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part I: conversion of rye straw to valuable products. *Bioresource Technology* 102:5221–5228. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.005>
180. Wörmeyer K, Ingram T, Saake B et al. (2011) Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin. *Bioresource Technology* 102:4157–4164. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.063>
181. Toledano A, Serrano L, Labidi J (2011) Enhancement of Lignin Production from Olive Tree Pruning Integrated in a Green Biorefinery. *Ind Eng Chem Res* 50:6573–6579. <https://doi.org/10.1021/ie102142f>
182. Pan X, Gilkes N, Kadla J et al. (2006) Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: optimization of process yields. *Biotechnol Bioeng* 94:851–861. <https://doi.org/10.1002/bit.20905>
183. Pan X, Kadla JF, Ehara K et al. (2006) Organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity. *J Agric Food Chem* 54:5806–5813. <https://doi.org/10.1021/jf0605392>
184. Lora JH, Aziz S (1985) Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining. *Tappi Journal* 68:94–97
185. Goyal GC, Lora JH, Pye EK (1992) Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods: effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin. *Tappi Journal* 75:110–116
186. Zijlstra DS, Santi A de, Oldenburger B et al. (2019) Extraction of Lignin with High  $\beta$ -O-4 Content by Mild Ethanol Extraction and Its Effect on the Depolymerization Yield. *J Vis Exp*. <https://doi.org/10.3791/58575>
187. El Hage R, Brosse N, Sannigrahi P et al. (2010) Effects of process severity on the chemical structure of *Miscanthus* ethanol organosolv lignin. *Polymer Degradation and Stability* 95:997–1003. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.012>
188. Huang S, Mahmood N, Tymchyshyn M et al. (2014) Reductive de-polymerization of kraft lignin for chemicals and fuels using formic acid as an in-situ hydrogen source. *Bioresource Technology* 171:95–102. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.045>
189. Duval A, Lawoko M (2014) A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers* 85:78–96. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>
190. Rößiger B, Röver R, Unkelbach G et al. (2017) Production of Bio-Phenols for Industrial Application: Scale-Up of the Base-Catalyzed Depolymerization of Lignin. *GSC* 07:193–202. <https://doi.org/10.4236/gsc.2017.73015>

191. Jääskeläinen A-S, Liitiä T, Mikkelsen A et al. (2017) Aqueous organic solvent fractionation as means to improve lignin homogeneity and purity. *Industrial Crops and Products* 103:51–58. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.039>
192. Li C, Zhao X, Wang A et al. (2015) Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chem Rev* 115:11559–11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
193. Jensen A, Nielsen JB, Jensen AD et al. (2018) Chapter 4. Thermal and Solvolytic Depolymerization Approaches for Lignin Depolymerization and Upgrading. In: Beckham GT (ed) *Lignin valorization: Emerging approaches*. Royal Society of Chemistry, London, pp 74–107
194. Zakzeski J, Bruijninx PCA, Jongerius AL et al. (2010) The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev* 110:3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
195. Picart P, Liu H, Grande PM et al. (2017) Multi-step biocatalytic depolymerization of lignin. *Appl Microbiol Biotechnol* 101:6277–6287. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8360-z>
196. Liakakou ET, Vreugdenhil BJ, Cerone N et al. (2019) Gasification of lignin-rich residues for the production of biofuels via syngas fermentation: Comparison of gasification technologies. *Fuel* 251:580–592. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.081>
197. Hämäläinen V, Grönroos T, Suonpää A et al. (2018) Enzymatic Processes to Unlock the Lignin Value. *Front Bioeng Biotechnol* 6:20. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00020>
198. Christoph A. Gasser, Gregor Hommes, Andreas Schäffer et al. (2012) Multi-catalysis reactions: new prospects and challenges of biotechnology to valorize lignin. *Appl Microbiol Biotechnol* 95:1115–1134. <https://doi.org/10.1007/s00253-012-4178-x>
199. Huber GW, Iborra S, Corma A (2006) Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem Rev* 106:4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
200. Azadi P, Inderwildi OR, Farnood R et al. (2013) Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21:506–523. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>
201. Koido K, Watanabe Y, Nunoura T et al. (2014) Synthesis Gas Production via Non-catalytic and Catalytic Gasification of Lignin with High-moisture Content. *J Jpn Inst Energy* 93:667–674. <https://doi.org/10.3775/jie.93.667>
202. Guan Q, Mao T, Zhang Q et al. (2014) Catalytic gasification of lignin with Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> in sub/supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 95:413–421. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.10.015>
203. Resende FLP, Fraley SA, Berger MJ et al. (2008) Noncatalytic Gasification of Lignin in Supercritical Water. *Energy Fuels* 22:1328–1334. <https://doi.org/10.1021/ef700574k>
204. Hammel KE, Cullen D (2008) Role of fungal peroxidases in biological ligninolysis. *Curr Opin Plant Biol* 11:349–355. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.02.003>
205. Rais D, Zibek S (2019) Biotechnological and Biochemical Utilization of Lignin. *Adv Biochem Eng Biotechnol* 166:469–518. [https://doi.org/10.1007/10\\_2017\\_6](https://doi.org/10.1007/10_2017_6)
206. Crestini C, Crucianelli M, Orlandi M et al. (2010) Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. *Catalysis Today* 156:8–22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.057>
207. Ludwig D, Amann M, Hirth T et al. (2013) Development and optimization of single and combined detoxification processes to improve the fermentability of lignocellulose hydrolyzates. *Bioresource Technology* 133:455–461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.053>

208. Chan JC, Paice M, Zhang X (2020) Enzymatic Oxidation of Lignin: Challenges and Barriers Toward Practical Applications. *ChemCatChem* 12:401–425. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901480>
209. Ma R, Guo M, Zhang X (2018) Chapter 6. Oxidative Valorization of Lignin. In: Beckham GT (ed) *Lignin valorization: Emerging approaches*. Royal Society of Chemistry, London, pp 128–158
210. Tarabanko VE, Petukhov DV, Selyutin GE (2004) New Mechanism for the Catalytic Oxidation of Lignin to Vanillin. *Kinetics and Catalysis* 45:569–577. <https://doi.org/10.1023/B:KICA.0000038087.95130.a5>
211. Russell GA (1957) Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Aromatic Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals 1. *J Am Chem Soc* 79:3871–3877. <https://doi.org/10.1021/ja01571a068>
212. Rahimi A, Azarpira A, Kim H et al. (2013) Chemoselective metal-free aerobic alcohol oxidation in lignin. *J Am Chem Soc* 135:6415–6418. <https://doi.org/10.1021/ja401793n>
213. Ma R, Guo M, Zhang X (2014) Selective conversion of biorefinery lignin into dicarboxylic acids. *ChemSusChem* 7:412–415. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300964>
214. Figueirêdo MB, Heeres HJ, Deuss PJ (2020) Ozone mediated depolymerization and solvolysis of technical lignins under ambient conditions in ethanol. *Sustainable Energy Fuels* 4:265–276. <https://doi.org/10.1039/C9SE00740G>
215. Kim J-Y, Oh S, Hwang H et al. (2013) Effects of various reaction parameters on solvolytic depolymerization of lignin in sub- and supercritical ethanol. *Chemosphere* 93:1755–1764. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.003>
216. Zhao W, Xu W-J, Lu X-J et al. (2010) Preparation and Property Measurement of Liquid Fuel from Supercritical Ethanolysis of Wheat Stalk. *Energy Fuels* 24:136–144. <https://doi.org/10.1021/ef900521k>
217. Cheng S, D'cruz I, Wang M et al. (2010) Highly Efficient Liquefaction of Woody Biomass in Hot-Compressed Alcohol–Water Co-solvents †. *Energy Fuels* 24:4659–4667. <https://doi.org/10.1021/ef901218w>
218. Ye Y, Fan J, Chang J (2012) Effect of reaction conditions on hydrothermal degradation of cornstalk lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94:190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.005>
219. Bachmann Nielsen J (2017) Valorization of lignin from biorefineries for fuels and chemicals, Technical University of Denmark
220. Shabtai J, Zmierzczak W, Chornet E (1997) Proceedings of the Third Biomass Conference of the Americas:1037
221. Miller JE, Evans L, Littlewolf A et al. (1999) Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel* 78:1363–1366. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00072-1)
222. Yoshikawa T, Yagi T, Shinohara S et al. (2013) Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. *Fuel Processing Technology* 108:69–75. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.003>
223. Kleinert M, Barth T (2008) Phenols from Lignin. *Chem Eng Technol* 31:736–745. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800073>
224. Jin Y, Ruan X, Cheng X et al. (2011) Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. *Bioresource Technology* 102:3581–3583. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.050>
225. Hewson WB, Hibbert H (1943) Studies on Lignin and Related Compounds. LXV. Re-ethanolysis of Isolated Lignins 1. *J Am Chem Soc* 65:1173–1176. <https://doi.org/10.1021/ja01246a044>

226. Deepa AK, Dhepe PL (2014) Solid acid catalyzed depolymerization of lignin into value added aromatic monomers. *RSC Adv* 4:12625. <https://doi.org/10.1039/c3ra47818a>
227. Kuznetsov BN, Sharypov VI, Kuznetsova SA et al. (2009) The study of different methods of bio-liquids production from wood biomass and from biomass/polyolefine mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy* 34:7051–7056. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.024>
228. Barta K, Matson TD, Fettig ML et al. (2010) Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol. *Green Chem* 12:1640. <https://doi.org/10.1039/C0GC00181C>
229. Schuchardt U, Marangoni Borges OA (1989) Direct liquefaction of hydrolytic eucalyptus lignin in the presence of sulphided iron catalysts. *Catalysis Today* 5:523–531. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)80016-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)80016-1)
230. Goldmann WM, Anthonykutti JM, Ahola J et al. (2019) Effect of Process Variables on the Solvolysis Depolymerization of Pine Kraft Lignin. *Waste Biomass Valor* 110:3552. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00701-1>
231. Breh W (ed) (2013) Chancen der Energiewende: Wissenschaftliche Beiträge des KIT zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, 19.06.2012, Print on demand. KIT scientific reports, vol 7640. Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; KIT Scientific Publishing, Hannover, Karlsruhe
232. Gosselink RJA, Teunissen W, van Dam JEG et al. (2012) Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals. *Bioresource Technology* 106:173–177. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.121>
233. Xu W, Miller SJ, Agrawal PK et al. (2012) Depolymerization and hydrodeoxygenation of switchgrass lignin with formic acid. *ChemSusChem* 5:667–675. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100695>
234. Liguori L, Barth T (2011) Palladium-Nafion SAC-13 catalysed depolymerisation of lignin to phenols in formic acid and water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92:477–484. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.09.004>
235. Fei-Ling Pua, Chin-Hua Chia, Sarani Zakaria et al. (2010) Nano Transition Metal Sulfide Catalyst for Solvolysis Liquefaction of Soda Lignin. *Sains Malaysiana* 40:221–226
236. Meshgini M, Sarkanen KV (1989) Synthesis and Kinetics of Acid-Catalyzed Hydrolysis of some  $\alpha$ -Aryl Ether Lignin Model Compounds. *Holzforschung* 43:239–243. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1989.43.4.239>
237. Wongsiriwan U, Noda Y, Song C et al. (2010) Lignocellulosic Biomass Conversion by Sequential Combination of Organic Acid and Base Treatments. *Energy Fuels* 24:3232–3238. <https://doi.org/10.1021/ef901553r>
238. Hepditch MM, Thring RW (2000) Degradation of solvolysis lignin using Lewis acid catalysts. *Can J Chem Eng* 78:226–231. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450780129>
239. Deepa AK, Dhepe PL (2015) Lignin Depolymerization into Aromatic Monomers over Solid Acid Catalysts. *ACS Catal* 5:365–379. <https://doi.org/10.1021/cs501371q>
240. Rahimi A, Ulbrich A, Coon JJ et al. (2014) Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. *Nature* 515:249–252. <https://doi.org/10.1038/nature13867>
241. Wang H, Tucker M, Ji Y (2013) Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review. *Journal of Applied Chemistry* 2013:1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/838645>
242. Miller JE, Evans LR, Mudd JE et al. (2002) Batch Microreactor Studies of Lignin Depolymerization by Bases. 2. Aqueous Solvents, SAND2002-1318, SAND REPORT

243. Olarte MV (2011) Base-catalyzed depolymerization of lignin and hydrodeoxygenation of lignin model compounds for alternative fuel production, Georgia Tech
244. Lapierre C, Rolando C (1988) Thioacidolyses of Pre-Methylated Lignin Samples from Pine Compression and Poplar Woods. *Holzforschung* 42:1–4. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1988.42.1.1>
245. Akim LG, Fedulina TG, Shevchenko SM (1997) <sup>13</sup>C NMR of Lignins in Aqueous Alkali. II. Ionization Effects on the Spectra of Technical Lignins. *Holzforschung* 51:419–427. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1997.51.5.419>
246. Chakar FS, Ragauskas AJ (2004) Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products* 20:131–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>
247. Seiichi Yasuda, Eri Hamaguchi, Yasuyuki Matsushita et al. (1998) Ready chemical conversion of acid hydrolysis lignin into water-soluble lignosulfonate II: Hydroxymethylation and subsequent sulfonation of phenolized lignin model compounds. *J Wood Sci* 44:116–124. <https://doi.org/10.1007/BF00526256>
248. Beauchet R, Monteil-Rivera F, Lavoie JM (2012) Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels). *Bioresource Technology* 121:328–334. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.061>
249. Schmiedl D, Endisch S, Pindel E et al. (2012) Base Catalyzed Degradation of Lignin for the Generation of oxy-Aromatic Compounds – Possibilities and Challenges. *Erdoel Erdgas Kohle/EKEP* 10:357–363
250. Toledano A, Serrano L, Labidi J (2012) Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts. *J Chem Technol Biotechnol* 87:1593–1599. <https://doi.org/10.1002/jctb.3799>
251. Johnson DK, Chornet E., Zmierczak W. (2002) Conversion of lignin into a hydrocarbon. *Fuel Chem. Div. Rep.*:380–381
252. Dorrestijn E, Kranenburg M, Poinot D et al. (1999) Lignin Depolymerization in Hydrogen-Donor Solvents. *Holzforschung* 53:611–616. <https://doi.org/10.1515/HF.1999.101>
253. Oasmaa A, Alen R, Meier D (1993) Catalytic hydrotreatment of some technical lignins. *Bioresource Technology* 45:189–194
254. Meier D, Ante R, Faix O (1992) Catalytic hydrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products. *Bioresource Technology* 40:171–177. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(92\)90205-C](https://doi.org/10.1016/0960-8524(92)90205-C)
255. Barta K, Warner GR, Beach ES et al. (2014) Depolymerization of organosolv lignin to aromatic compounds over Cu-doped porous metal oxides. *Green Chem* 16:191–196. <https://doi.org/10.1039/C3GC41184B>
256. Warner G, Hansen TS, Riisager A et al. (2014) Depolymerization of organosolv lignin using doped porous metal oxides in supercritical methanol. *Bioresource Technology* 161:78–83. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.092>
257. Sergeev AG, Hartwig JF (2011) Selective, nickel-catalyzed hydrogenolysis of aryl ethers. *Science* 332:439–443. <https://doi.org/10.1126/science.1200437>
258. Toledano A, Serrano L, Pineda A et al. (2014) Microwave-assisted depolymerisation of organosolv lignin via mild hydrogen-free hydrogenolysis: Catalyst screening. *Applied Catalysis B: Environmental* 145:43–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.015>
259. Torr KM, van de Pas DJ, Cazeils E et al. (2011) Mild hydrogenolysis of in-situ and isolated *Pinus radiata* lignins. *Bioresource Technology* 102:7608–7611. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.040>



260. Ye Y, Zhang Y, Fan J et al. (2012) Selective production of 4-ethylphenolics from lignin via mild hydrogenolysis. *Bioresource Technology* 118:648–651. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.127>
261. Bouxin FP, McVeigh A, Tran F et al. (2015) Catalytic depolymerisation of isolated lignins to fine chemicals using a Pt/alumina catalyst: part 1—impact of the lignin structure. *Green Chem* 17:1235–1242. <https://doi.org/10.1039/C4GC01678E>
262. Liu W-J, Zhang X-S, Qv Y-C et al. (2012) Bio-oil upgrading at ambient pressure and temperature using zero valent metals. *Green Chem* 14:2226. <https://doi.org/10.1039/c2gc35426h>
263. Petrocelli FP, Klein MT (1985) Chemical modeling analysis of the yields of single-ring phenolics from lignin liquefaction. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 24:635–641. <https://doi.org/10.1021/i300020a026>
264. Hurff SJ, Klein MT (1983) Reaction pathway analysis of thermal and catalytic lignin fragmentation by use of model compounds. *Ind Eng Chem Fund* 22:426–430. <https://doi.org/10.1021/i100012a012>
265. Hu TQ, Lee C-L, James BR et al. (1997) Stereoselective hydrogenation of lignin degradation model compounds. *Can J Chem* 75:1234–1239. <https://doi.org/10.1139/v97-149>
266. Nagy M, David K, Britovsek GJP et al. (2009) Catalytic hydrogenolysis of ethanol organosolv lignin. *Holzforschung* 63. <https://doi.org/10.1515/HF.2009.097>
267. Wild P de, van der Laan R, Kloekhorst A et al. (2009) Lignin valorisation for chemicals and (transportation) fuels via (catalytic) pyrolysis and hydrodeoxygenation. *Environ Prog Sustainable Energy* 28:461–469. <https://doi.org/10.1002/ep.10391>
268. Shabtai JS, Zmierczak WW, Chornet E (1999) Process for conversion of lignin to reformulated hydrocarbon gasoline(U.S. Patent 5,959,167)
269. Shabtai J, Guhoe Q, Balusami Nag K et al. (1988) Catalytic functionalities of supported sulfides V C N bond hydrogenolysis selectivity as a function of promoter type. *Journal of Catalysis* 113:206–219. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90249-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90249-7)
270. Zhao C, Camaioni DM, Lercher JA (2012) Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes. *Journal of Catalysis* 288:92–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.01.005>
271. Runnebaum RC, Nimmanwudipong T, Block DE et al. (2012) Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catal. Sci. Technol.* 2:113–118. <https://doi.org/10.1039/C1CY00169H>
272. Weingärtner H, Franck EU (2005) Überkritisches Wasser als Lösungsmittel. *Angew Chem* 117:2730–2752. <https://doi.org/10.1002/ange.200462468>
273. Kruse A (2001) Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser. *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe*:59–70. <https://doi.org/10.5445/IR/120049869>
274. Eckert CA, Chandler K (1998) Tuning fluid solvents for chemical reactions. *The Journal of Supercritical Fluids* 13:187–195. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00051-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00051-5)
275. Kruse A, Dinjus E (2007) Hot compressed water as reaction medium and reactant. *The Journal of Supercritical Fluids* 39:362–380. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.016>
276. Wagner W, Pruß A (2002) The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31:387–535. <https://doi.org/10.1063/1.1461829>
277. Bicker M (2005) Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe überkritischer Fluide, TU Darmstadt

278. Haar L, Gallagher JS, Kell GS (1984) NBS/NRC steam tables: Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units. Taylor & Francis, Bristol, Pa.
279. Burnham CW, Holloway JR, Davis NF (1969) Thermodynamic Properties of Water to 1,000° C and 10,000 Bars. In: Burnham CW, Holloway JR, Davis NF (eds) Thermodynamic properties of water to 1,000°C and 10,000 bars, vol 132. Geological Soc. of America, Boulder, Colo., pp 1–96
280. H. Köster, E. U. Franck (1969) Das spezifische Volumen des Wassers bei hohen Drucken bis 600 °C und 10 kbar. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 73:716–722. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19690730717>
281. Häberlein M (2010) Phasendiagramm von Wasser, FH Frankfurt a. M., Fachbereich 2: Informatik und Ingenieurwissenschaften
282. Henk W (2004) Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen und zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischem Wasser, TU Darmstadt
283. Nellis WJ, Hamilton DC, Holmes NC et al. (1988) The nature of the interior of uranus based on studies of planetary ices at high dynamic pressure. *Science* 240:779–781. <https://doi.org/10.1126/science.240.4853.779>
284. Uematsu M, Franck EU (1980) Static Dielectric Constant of Water and Steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 9:1291–1306. <https://doi.org/10.1063/1.555632>
285. Lamb WJ, Hoffman GA, Jonas J (1981) Self-diffusion in compressed supercritical water. *The Journal of Chemical Physics* 74:6875–6880. <https://doi.org/10.1063/1.441097>
286. Dudziak KH, Franck EU (1966) Messungen der Viskosität des Wassers bis 560 °C und 3500 bar. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 70:1120–1128. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19660700939>
287. Marshall WL, Franck EU (1981) Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10,000 bars New International Formulation and its background. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 10:295–304. <https://doi.org/10.1063/1.555643>
288. Jähnke S, Hirth T, Vogel H (2001) Hydrolysis of Monobromobenzene in Supercritical Water. *Chem Eng Technol* 24:803–807. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200108\)24:8<803:AID-CEAT803>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200108)24:8<803:AID-CEAT803>3.0.CO;2-T)
289. Kritzer P, Boukis N, Dinjus E (1999) Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes. *The Journal of Supercritical Fluids* 15:205–227. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00009-1](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00009-1)
290. Toor SS, Rosendahl L, Rudolf A (2011) Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* 36:2328–2342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>
291. Kang S, Li X, Fan J et al. (2013) Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27:546–558. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.013>
292. Azadi P, Farnood R (2011) Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes. *International Journal of Hydrogen Energy* 36:9529–9541. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.081>
293. Furusawa T, Sato T, Sugito H et al. (2007) Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy* 32:699–704. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.001>
294. Yoshida T, Matsumura Y (2001) Gasification of Cellulose, Xylan, and Lignin Mixtures in Supercritical Water. *Ind Eng Chem Res* 40:5469–5474. <https://doi.org/10.1021/ie0101590>

295. Osada M, Sato O, Arai K et al. (2006) Stability of Supported Ruthenium Catalysts for Lignin Gasification in Supercritical Water. *Energy Fuels* 20:2337–2343. <https://doi.org/10.1021/ef060356h>
296. Zakzeski J, Weckhuysen BM (2011) Lignin solubilization and aqueous phase reforming for the production of aromatic chemicals and hydrogen. *ChemSusChem* 4:369–378. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000299>
297. Yong TL-K, Yukihiro M (2013) Kinetic Analysis of Guaiacol Conversion in Sub- and Supercritical Water. *Ind Eng Chem Res* 52:9048–9059. <https://doi.org/10.1021/ie4009748>
298. Roberts VA (2008) Homogeneous and heterogeneous catalyzed hydrolysis of lignin, TU München
299. Ehara K, Saka S (2004) Recent Progress in Transformation of Lignocellulosics to Fuels and Chemicals by Supercritical Water Technology. In: Saha BC, Hayashi K (eds) *Lignocellulose Biodegradation*, vol 889. American Chemical Society, Washington, DC, pp 69–83
300. Wild PJ de, den Uil H, Reith JH et al. (2009) Bioenergy II: Biomass Valorisation by a Hybrid Thermochemical Fractionation Approach. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 7. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1929>
301. Funazukuri T, Cho JS, Wakao N (1990) Effect of adding Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCl and/or CO during liquefaction of lignin sulphonate with water. *Fuel* 69:1328–1329. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90298-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90298-5)
302. Zurbel A, Kaiser D, Hippmann S et al. (2019) Thermochemische Depolymerisation von Lignin zur Gewinnung von Aromaten. *Chemie Ingenieur Technik* 91:484–493. <https://doi.org/10.1002/cite.201800136>
303. Song C, Hu H, Zhu S et al. (2004) Nonisothermal Catalytic Liquefaction of Corn Stalk in Subcritical and Supercritical Water. *Energy Fuels* 18:90–96. <https://doi.org/10.1021/ef0300141>
304. Zhang B, Huang H-J, Ramaswamy S (2008) Reaction kinetics of the hydrothermal treatment of lignin. *Appl Biochem Biotechnol* 147:119–131. <https://doi.org/10.1007/s12010-007-8070-6>
305. Barbier J, Charon N, Dupassieux N et al. (2012) Hydrothermal conversion of lignin compounds. A detailed study of fragmentation and condensation reaction pathways. *Biomass and Bioenergy* 46:479–491. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.07.011>
306. Bobleter O (1994) Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in Polymer Science* 19:797–841. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)90033-7](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90033-7)
307. Forchheim D, Hornung U, Kruse A et al. (2014) Kinetic Modelling of Hydrothermal Lignin Depolymerisation. *Waste Biomass Valor* 5:985–994. <https://doi.org/10.1007/s12649-014-9307-6>
308. Aida TM, Sato T, Sekiguchi G et al. (2002) Extraction of Taiheiyō coal with supercritical water–phenol mixtures. *Fuel* 81:1453–1461. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00067-4)
309. Joffres B, Laurenti D, Charon N et al. (2013) Thermochemical Conversion of Lignin for Fuels and Chemicals: A Review. *Oil Gas Sci Technol – Rev IFP Energies nouvelles* 68:753–763. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013132>
310. Nguyen TDH, Maschietti M, Belkheiri T et al. (2014) Catalytic depolymerisation and conversion of Kraft lignin into liquid products using near-critical water. *The Journal of Supercritical Fluids* 86:67–75. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.022>
311. Okuda K, Umetsu M, Takami S et al. (2004) Disassembly of lignin and chemical recovery—rapid depolymerization of lignin without char formation in water–phenol mixtures. *Fuel Processing Technology* 85:803–813. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.027>

312. Matsumura Y, Sasaki M, Okuda K et al. (2006) Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery. *Combustion Science and Technology* 178:509–536. <https://doi.org/10.1080/00102200500290815>
313. Kaminsky W, Schweers † W, Schwesinger H (1980) Properties and Decomposition of Lignins Isolated by Means of an Alcoholic-Water-Mixture. Part 3: Decomposition by Pyrolysis in a Fluid-Bed. *Holzforschung* 34:73–75. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1980.34.3.73>
314. Fan L, Zhang Y, Liu S et al. (2017) Bio-oil from fast pyrolysis of lignin: Effects of process and upgrading parameters. *Bioresource Technology* 241:1118–1126. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.129>
315. Collard F-X, Blin J (2014) A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38:594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
316. Dorrestijn E, Laarhoven LJJ, Arends IWCE et al. (2000) The occurrence and reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 54:153–192. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00082-0)
317. Ferdous D, Dalai AK, Bej SK et al. (2002) Pyrolysis of Lignins: Experimental and Kinetics Studies. *Energy Fuels* 16:1405–1412. <https://doi.org/10.1021/ef0200323>
318. Kaltschmitt M, Hartmann H, Hofbauer H (2009) *Energie aus Biomasse*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
319. Carrier M, Windt M, Ziegler B et al. (2017) Quantitative Insights into the Fast Pyrolysis of Extracted Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin. *ChemSusChem* 10:3212–3224. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700984>
320. Wang H, Pu Y, Ragauskas A et al. (2019) From lignin to valuable products-strategies, challenges, and prospects. *Bioresource Technology* 271:449–461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>
321. Kuznetsov BN, Shchipko ML (1995) The conversion of wood lignin to char materials in a fluidized bed of Al-Cu-Cr oxide catalysts. *Bioresource Technology* 52:13–19. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)00140-V](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)00140-V)
322. Anca-Couce A (2016) Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science* 53:41–79. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.002>
323. Trinh TN, Jensen PA, Sárossy Z et al. (2013) Fast Pyrolysis of Lignin Using a Pyrolysis Centrifuge Reactor. *Energy Fuels* 27:3802–3810. <https://doi.org/10.1021/ef400527k>
324. Thring RW, Katikaneni SPR, Bakhshi NN (2000) The production of gasoline range hydrocarbons from Alcell® lignin using HZSM-5 catalyst. *Fuel Processing Technology* 62:17–30. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00061-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00061-2)
325. Nowakowski DJ, Bridgwater AV, Elliott DC et al. (2010) Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88:53–72. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.009>
326. Hosoya T, Kawamoto H, Saka S (2009) Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 84:79–83. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.024>
327. Mukkamala S, Wheeler MC, van Heiningen ARP et al. (2012) Formate-Assisted Fast Pyrolysis of Lignin. *Energy Fuels* 26:1380–1384. <https://doi.org/10.1021/ef201756a>

328. Wild PJ de, Huijgen WJJ, Kloekhorst A et al. (2017) Biobased alkylphenols from lignins via a two-step pyrolysis - Hydrodeoxygenation approach. *Bioresource Technology* 229:160–168. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.014>
329. Talmadge MS, Baldwin RM, Bidy MJ et al. (2014) A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. *Green Chem* 16:407–453. <https://doi.org/10.1039/C3GC41951G>
330. Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C (2001) Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. *Bioresource Technology* 79:277–299. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00180-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00180-2)
331. Ma Z, Ghosh A, Asthana N et al. (2017) Optimization of the Reaction Conditions for Catalytic Fast Pyrolysis of Pretreated Lignin over Zeolite for the Production of Phenol. *ChemCatChem* 9:901. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700361>
332. Santana JA, Carvalho WS, Ataíde CH (2018) Catalytic effect of ZSM-5 zeolite and HY-340 niobic acid on the pyrolysis of industrial kraft lignins. *Industrial Crops and Products* 111:126–132. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.023>
333. Saidi M, Samimi F, Karimipourfard D et al. (2014) Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy Environ. Sci.* 7:103–129. <https://doi.org/10.1039/C3EE43081B>
334. Okuda K, Man X, Umetsu M et al. (2004) Efficient conversion of lignin into single chemical species by solvothermal reaction in water–p-cresol solvent. *J Phys.: Condens Matter* 16:S1325. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/14/045>
335. Freudenberg K, Lautsch W (1939) Verfahren zur Gewinnung von Phenolen, deren Abkoemmlingen und hydrierten Phenolen durch Druckhydrierung von Lignin oder ligninhaltigen Stoffen(DE 000000741686 A)
336. Thring RW (1994) Alkaline degradation of ALCELL® lignin. *Biomass and Bioenergy* 7:125–130. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00051-T](https://doi.org/10.1016/0961-9534(94)00051-T)
337. Lavoie J-M, Baré W, Bilodeau M (2011) Depolymerization of steam-treated lignin for the production of green chemicals. *Bioresource Technology* 102:4917–4920. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.010>
338. Erdocia X, Prado R, Corcuera MÁ et al. (2014) Effect of different organosolv treatments on the structure and properties of olive tree pruning lignin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20:1103–1108. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.048>
339. Katahira R, Mittal A, McKinney K et al. (2016) Base-Catalyzed Depolymerization of Biorefinery Lignins. *ACS Sustainable Chem Eng* 4:1474–1486. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01451>
340. Mahmood N, Yuan Z, Schmidt J et al. (2013) Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: effect of process parameters. *Bioresource Technology* 139:13–20. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.199>
341. Radoykova T, Nenkova S, Stanulov K (2010) Production of phenol compounds by alkaline treatment of poplar wood bark. *Chem Nat Compd* 46:807–808. <https://doi.org/10.1007/s10600-010-9751-x>
342. Long J, Zhang Q, Wang T et al. (2014) An efficient and economical process for lignin depolymerization in biomass-derived solvent tetrahydrofuran. *Bioresource Technology* 154:10–17. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.020>
343. Beckham GT, Bidy MJ, Chmely SC et al. (2013) Hydroxide Catalyst for lignin depolymerization(US020140107381A1)

344. Roberts VM, Stein V, Reiner T et al. (2011) Towards quantitative catalytic lignin depolymerization. *Chemistry* 17:5939–5948. <https://doi.org/10.1002/chem.201002438>
345. Schuchardt U, Rodrigues JAR, Cotrim A et al. (1993) Liquefaction of hydrolytic eucalyptus lignin with formate in water, using batch and continuous-flow reactors. *Bioresource Technology* 44:123–129. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90185-E](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90185-E)
346. Ogi T, Yokoyama S (1993) Liquid fuel production from woody biomass by direct liquefaction. *Sekiyu Gakkaishi* 36:73–84
347. Miller JE, Evans LR, Littlewolf AE et al. (2002) Batch Microreactor Studies of Lignin Depolymerization by Bases. 1. Alcohol Solvents, SAND2002-1317, SAND REPORT
348. Chornet E, Johnson D, Shabtai JS et al. (2001) Process for converting lignins into a high octane additive(US020030100807A1)
349. Chornet E, Johnson D, Shabtai JS et al. (2002) Process for converting lignins into a high octane blending component(US020030115792A1)
350. Vigneault A, Johnson DK, Chornet E (2006) Advance in the Thermal Depolymerisation of Lignin via Base-Catalysis. National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States)
351. Vaessen W The greening of the chemical value chain. *CHEManager International* 1/2017:22–23
352. Perlack RD (2005) Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply
353. Holladay JE, White JF, Bozell JJ et al. Top Value Added Chemicals from Biomass - Volume II, Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin. Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States), National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States)
354. van Dam JEG, Gosselink Richard J.A. (2012) Lignin as renewable resource for industry. 4th Biopolymer colloquium Fraunhofer IAP, Potsdam-Golm
355. Lora JH, Glasser WG (2002) Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment* 10:39–48. <https://doi.org/10.1023/A:1021070006895>
356. Feldman D (1990) Lignin: Properties and materials, W. G. Glasser and S. Sarkanen, Eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1989, 545 pp. *J Polym Sci B Polym Lett Ed* 28:184–185. <https://doi.org/10.1002/pol.1990.140280511>
357. Lora JH, Wu CF, Pye EK et al. (2004) Characteristics and Potential Applications of Lignin Produced by an Organosolv Pulping Process. In: Saha BC, Hayashi K (eds) *Lignocellulose Biodegradation*, vol 397. American Chemical Society, Washington, DC, pp 312–323
358. Wagemann K (2014) Herstellung von Grundchemikalien auf Basis nachwachsender Rohstoffe als Alternative zur Petrochemie? *Chemie Ingenieur Technik* 86:2115–2134. <https://doi.org/10.1002/cite.201400108>
359. Gosselink RJA, Jong E de, Guran B et al. (2004) Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products* 20:121–129. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.015>
360. Aro T, Fatehi P (2017) Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. *ChemSusChem* 10:1861–1877. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700082>
361. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (2009) Stoffliche Nutzung von Lignin: 10. März 2009, Berlin. *Gülzower Fachgespräche*, Bd. 31. Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), Hannover, Gülzow

362. Jenkins BM, Baxter LL, Miles TR (1998) Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54:17–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
363. Stevens J, Gardner DJ (2010) Enhancing the Fuel Value of Wood Pellets with the Addition of Lignin. *Wood and Fiber Science* 42:439–443
364. Stern T, Schwarzbauer P (2008) Wood-based lignosulfonate versus synthetic polycarboxylate in concrete admixture systems: The perspective of a traditional pulping by-product competing with an oil-based substitute in a business-to-business market in central Europe. *Forest products journal*:81–86
365. Konduri MKR, Fatehi P (2015) Production of Water-Soluble Hardwood Kraft Lignin via Sulfomethylation Using Formaldehyde and Sodium Sulfite. *ACS Sustainable Chem Eng* 3:1172–1182. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00098>
366. Ouyang X, Ke L, Qiu X et al. (2009) Sulfonation of Alkali Lignin and Its Potential Use in Dispersant for Cement. *Journal of Dispersion Science and Technology* 30:1–6. <https://doi.org/10.1080/01932690802473560>
367. Yang D, Qiu X, Zhou M et al. (2007) Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry. *Energy Conversion and Management* 48:2433–2438. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.04.007>
368. Matsushita Y, Imai M, Iwatsuki A et al. (2008) The relationship between surface tension and the industrial performance of water-soluble polymers prepared from acid hydrolysis lignin, a saccharification by-product from woody materials. *Bioresource Technology* 99:3024–3028. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.015>
369. Booregaard Lignotech USA (2020) Booregaard Lignotech USA. [www.ltus.com](http://www.ltus.com). Accessed 01 Apr 2020
370. Glasser WG, Northey RA, Schultz TP (1999) Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives, vol 742. American Chemical Society, Washington, DC
371. Winowiski TS (1987) Ruminant Feed Method Of Making And Method Of Using(US 5023091A)
372. Roberfroid M (2007) Prebiotics: the concept revisited. *J Nutr* 137:830S-7S. <https://doi.org/10.1093/jn/137.3.830S>
373. Baurhoo B, Ruiz-Feria CA, Zhao X (2008) Purified lignin: Nutritional and health impacts on farm animals—A review. *Animal Feed Science and Technology* 144:175–184. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2007.10.016>
374. Pacific Dust Control (2020) Lignin Sulfonate. <https://www.pacificdustcontrol.com/lignin-sulfonate/>. Accessed 05 Apr 2020
375. Hinnerk Semke (2001) Charakterisierung, Funktionalisierung und Verarbeitung von Ligninen aus Dikotyledonen, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.
376. Ewe T (2002) Baumstark: Flüssiges Holz. <https://www.wissenschaft.de/allgemein/baumstark-fluessiges-holz/>
377. Hu TQ (ed) (2002) Chemical modification, properties, and usage of lignin. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York
378. Glasser WG (ed) (1992) Lignin: Properties and materials, 2. print. ACS Symposium Series, vol 397. American Chemical Society, Washington, DC
379. Pecina H, Kühne G, Bernaczyk Z et al. (1991) Lignin-Phenol-Bindemittel für die Holzwerkstoffherstellung. *Holz als Roh-und Werkstoff* 49:391–397. <https://doi.org/10.1007/BF02608924>

380. Vázquez G, Rodríguez-Bona C, Freire S et al. (1999) Acetosolv pine lignin as copolymer in resins for manufacture of exterior grade plywoods. *Bioresource Technology* 70:209–214. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00020-6)
381. Çetin NS, Özmen N (2002) Use of organosolv lignin in phenol–formaldehyde resins for particleboard production. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 22:477–480. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(02\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(02)00058-1)
382. Tejado A, Peña C, Labidi J et al. (2007) Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* 98:1655–1663. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>
383. Ash J, Wu CF, Creamer AW et al. (1993) Lignin in wood composites(WO001993021260A3)
384. Glasser WG (2004) Cross-linking Options for Lignins. In: Saha BC, Hayashi K (eds) *Lignocellulose Biodegradation*, vol 385. American Chemical Society, Washington, DC, pp 43–54
385. Roffael E, Dix B (1991) Lignin and ligninsulfonate in non-conventional bonding—an overview. *Holz als Roh-und Werkstoff* 49:199–205. <https://doi.org/10.1007/BF02613271>
386. Peng W, Riedl B (1994) The chemorheology of phenol-formaldehyde thermoset resin and mixtures of the resin with lignin fillers. *Polymer* 35:1280–1286. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90024-8)
387. Nehez NJ (1995) Lignin-based friction material(CA000002242554A1)
388. Lima García J, Pans G, Phanopoulos C (2018) Use of lignin in polyurethane-based structural wood adhesives. *The Journal of Adhesion* 94:814–828. <https://doi.org/10.1080/00218464.2017.1385458>
389. Glasser WG (2019) About Making Lignin Great Again-Some Lessons From the Past. *Front Chem* 7:565. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00565>
390. Kosbar LL, Gelorme JD, Japp RM et al. (2000) Introducing Biobased Materials into the Electronics Industry. *Journal of Industrial Ecology* 4:93–105. <https://doi.org/10.1162/108819800300106401>
391. Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (2015) Endbericht zum Verbundvorhaben: Lignin als nachwachsender Rohstoff für Anwendungen in der Elektronik: BMEL / FNR FKZ: 22013708
392. Suhas, Carrott PJM, Ribeiro Carrott MML (2007) Lignin--from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource Technology* 98:2301–2312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>
393. Chatterjee S, Clingenpeel A, McKenna A et al. (2014) Synthesis and characterization of lignin-based carbon materials with tunable microstructure. *RSC Adv* 4:4743–4753. <https://doi.org/10.1039/C3RA46928J>
394. Kadla JF, Kubo S, Venditti RA et al. (2002) Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon* 40:2913–2920. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00248-8)
395. LigniMatch (2010) Future use of lignin in value added products: A roadmap for possible Nordic/Baltic innovation, project during 2007-2009. [https://www.gmv.gu.se/digitalAssets/1448/1448662\\_roadmap.pdf](https://www.gmv.gu.se/digitalAssets/1448/1448662_roadmap.pdf). Accessed 26 Mar 2020
396. Souto F, Calado V., Pereira Jr (2018) Lignin-based carbon fiber: a current overview. *Mater Res Express* 5:72001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaba00>
397. Kubo S, Kadla JF (2005) Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. *Journal of Polymers and the Environment* 13:97–105. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-2941-0>



398. Baker DA, Rials TG (2013) Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *J Appl Polym Sci* 130:713–728. <https://doi.org/10.1002/app.39273>
399. Naito K, Tanaka Y, Yang J-M et al. (2009) Flexural Properties of PAN- and Pitch-Based Carbon Fibers. *Journal of the American Ceramic Society* 92:186–192. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02868.x>
400. Rico-García D, Ruiz-Rubio L, Pérez-Alvarez L et al. (2020) Lignin-Based Hydrogels: Synthesis and Applications. *Polymers (Basel)* 12. <https://doi.org/10.3390/polym12010081>
401. Meng Y, Lu J, Cheng Y et al. (2019) Lignin-based hydrogels: A review of preparation, properties, and application. *Int J Biol Macromol* 135:1006–1019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.198>
402. Thakur S, Govender PP, Mamo MA et al. (2017) Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives. *Vacuum* 146:342–355. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.08.011>
403. Oberkofler J (2001) Sulphur-free lignin and derivatives thereof for reducing the formation of slime and deposits in industrial plants(WO002001068530A2)
404. Dizhbite T, Telysheva G, Jurkijane V et al. (2004) Characterization of the radical scavenging activity of lignins--natural antioxidants. *Bioresource Technology* 95:309–317. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.024>
405. Ugartondo V, Mitjans M, Vinardell MP (2008) Comparative antioxidant and cytotoxic effects of lignins from different sources. *Bioresource Technology* 99:6683–6687. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.038>
406. Vinardell MP, Ugartondo V, Mitjans M (2008) Potential applications of antioxidant lignins from different sources. *Industrial Crops and Products* 27:220–223. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.011>
407. Sakagami H, Kawazoe Y, Komatsu N et al. (1991) Antitumor, antiviral and immunopotentiating activities of pine cone extracts: potential medicinal efficacy of natural and synthetic lignin-related materials (review). *Anticancer Res* 11:881–888
408. Cazacu G, Capraru M, Popa VI (2013) Advances Concerning Lignin Utilization in New Materials. In: Thomas S, Visakh PM, Mathew AP (eds) *Advances in Natural Polymers: Composites and Nanocomposites*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 255–312
409. Frangville C, Rutkevičius M, Richter AP et al. (2012) Fabrication of environmentally biodegradable lignin nanoparticles. *Chemphyschem* 13:4235–4243. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200537>
410. Coccia F, Tonucci L, d'Alessandro N et al. (2013) Palladium nanoparticles, stabilized by lignin, as catalyst for cross-coupling reactions in water. *Inorganica Chimica Acta* 399:12–18. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.12.035>
411. Wurm FR, Weiss CK (2014) Nanoparticles from renewable polymers. *Front Chem* 2:49. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00049>
412. Beisl S, Friedl A, Miltner A (2017) Lignin from Micro- to Nanosize: Applications. *Int J Mol Sci* 18. <https://doi.org/10.3390/ijms18112367>
413. Sena-Martins G, Almeida-Vara E, Duarte JC (2008) Eco-friendly new products from enzymatically modified industrial lignins. *Industrial Crops and Products* 27:189–195. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.016>
414. Liu J, Weiping Y, Lo T (1999) Copolymerization of lignin with cresol catalyzed by peroxidase in reversed micellar systems. *Electron J Biotechnol* 2. <https://doi.org/10.2225/vol2-issue2-fulltext-4>

415. Milstein O, Hüttermann A, Fründ R et al. (1994) Enzymatic co-polymerization of lignin with low-molecular mass compounds. *Appl Microbiol Biotechnol* 40:760–767. <https://doi.org/10.1007/BF00173342>
416. Hüttermann A, Mai C, Kharazipour A (2001) Modification of lignin for the production of new compounded materials. *Appl Microbiol Biotechnol* 55:387–394. <https://doi.org/10.1007/s002530000590>
417. Gonçalves AR, Benar P (2001) Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. *Bioresource Technology* 79:103–111. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00056-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00056-6)
418. Bolle R, Aehle W (1998) Lignin-based coating(US000006217942B1)
419. Bolle R, Aehle W (1998) Lignin-based paint(US000006072015A)
420. Sarkanen KV, Ludwig CH (eds) (1971) *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*. Wiley-Interscience, New York
421. Gaylord Chemical Corporation (2020) Wikipedia: Gaylord Chemical Corporation. [https://en.wikipedia.org/wiki/Gaylord\\_Chemical\\_Corporation](https://en.wikipedia.org/wiki/Gaylord_Chemical_Corporation). Accessed 10 Apr 2020
422. Hocking MB (1997) Vanillin: Synthetic Flavoring from Spent Sulfite Liquor. *J Chem Educ* 74:1055. <https://doi.org/10.1021/ed074p1055>
423. Töppel O (1961) Die technische Herstellung von Vanillin aus Sulfitablauge. Teil I. *Verfahrenstechnik. Das Papier* 15
424. Fahlbusch K-G, Hammerschmidt F-J, Panten J et al. (2000) Flavors and Fragrances. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol 53. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, p 36
425. Voitl T, Rohr PRv (2010) Demonstration of a Process for the Conversion of Kraft Lignin into Vanillin and Methyl Vanillate by Acidic Oxidation in Aqueous Methanol. *Ind Eng Chem Res* 49:520–525. <https://doi.org/10.1021/ie901293p>
426. Mathias AL (1993) *Produção de vanilina a partir da lenhina: estudo cinético e do processo*, Porto, Portugal
427. Fargues C, Mathias Á, Rodrigues A (1996) Kinetics of Vanillin Production from Kraft Lignin Oxidation. *Ind Eng Chem Res* 35:28–36. <https://doi.org/10.1021/ie950267k>
428. Silva EBd, Zabkova M, Araújo JD et al. (2009) An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design* 87:1276–1292. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.05.008>
429. David K. Johnson, Esteban Chornet, Wlodzimierz W. Zmierzak et al. (2002) Conversion of lignin into a hydrocarbon product for blending with gasoline. *Fuel Chemistry Division Preprints* 47:380–381
430. Amezcua-Allieri MA, Aburto J (2018) Conversion of Lignin to Heat and Power, Chemicals or Fuels into the Transition Energy Strategy. In: Poletto M (ed) *Lignin - Trends and Applications*. InTech
431. Kleinert M, Barth T (2008) Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. *Energy Fuels* 22:1371–1379. <https://doi.org/10.1021/ef700631w>
432. Kleinert M, Gasson JR, Eide I et al. (2011) Developing solvolytic conversion of lignin-to-liquid (Ltl) fuel components: optimization of quality and process factors. *Cellulose Chemistry and Technology*:3–12

433. Ghoreishi S, Barth T, Derribsa H (2019) Formic acid assisted liquefaction of lignin in water and ethanol, investigated for a 0.025 and a 5 L batch reactor: Comparison of yields and compositions of the products. *Biomass and Bioenergy* 124:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.03.004>
434. Jiang X-X, Jiang J-C, Zhong Z-P et al. (2012) Characterisation of the mixture product of ether-soluble fraction of bio-oil (ES) and bio-diesel. *Can J Chem Eng* 90:472–482. <https://doi.org/10.1002/cjce.20551>
435. R.J.A. Gosselink, J.E.G. van Dam, P. de Wild et al. (2011) Valorisation of lignin – Achievements of the LignoValue project. *Proceedings 3rd Nordic Wood Biorefinery Conference, 22 - 24 March, 2011, Stockholm, Sweden:165–170*
436. Bidy MJ, Scarlata C, Kinchin C (2016) *Chemicals from Biomass: A Market Assessment of Bioproducts with Near-Term Potential*. National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States)
437. Niziolek AM, Onel O, Guzman YA et al. (2016) Biomass-Based Production of Benzene, Toluene, and Xylenes via Methanol: Process Synthesis and Deterministic Global Optimization. *Energy Fuels* 30:4970–4998. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00619>
438. Fan M-h, Deng S-m, Wang T-j et al. (2014) Production of BTX through Catalytic Depolymerization of Lignin. *Chinese Journal of Chemical Physics* 27:221–226. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/27/02/221-226>
439. Elfadly AM, Zeid IF, Yehia FZ et al. (2016) Highly selective BTX from catalytic fast pyrolysis of lignin over supported mesoporous silica. *Int J Biol Macromol* 91:278–293. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.05.053>
440. Heeres A, Schenk N, Muizebelt I et al. (2018) Synthesis of Bio-aromatics from Black Liquors Using Catalytic Pyrolysis. *ACS Sustainable Chem Eng* 6:3472–3480. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03728>
441. Fraunhofer CBP (2017) *Schlussbericht zum Vorhaben Verbundvorhaben „Funktionalisierte Ligninspaltprodukte als Synthesebausteine für die Herstellung von Klebstoffen, Lacken, Polyurethanen und Epoxyden“ – Lignoplast: FNR 22014212*
442. Lancefield CS, Weckhuysen BM, Buijninx PCA (2018) Chapter 7. Catalytic Conversion of Lignin-derived Aromatic Compounds into Chemicals. In: Beckham GT (ed) *Lignin valorization: Emerging approaches*. Royal Society of Chemistry, London, pp 159–198
443. Jastrzebski R, Constant S, Lancefield CS et al. (2016) Tandem Catalytic Depolymerization of Lignin by Water-Tolerant Lewis Acids and Rhodium Complexes. *ChemSusChem* 9:2074–2079. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600683>
444. Michalski J (2015) Organoleptic Characteristics of Flavor Materials. *Perfumer & Flavorist*:54
445. Wan Y, Lu R, Akiyama K et al. (2007) Enzymatic synthesis of bioactive compounds by Rhus laccase from Chinese Rhus vernicifera. *SCI CHINA SER B* 50:179–182. <https://doi.org/10.1007/s11426-007-0022-z>
446. Chatterjee M, Ishizaka T, Kawanami H (2016) Reductive amination of furfural to furfurylamine using aqueous ammonia solution and molecular hydrogen: an environmentally friendly approach. *Green Chem* 18:487–496. <https://doi.org/10.1039/C5GC01352F>
447. Gaubitz M, Schiffer T, Holm C et al. (2016) Efficacy and safety of nicoboxil/nonivamide ointment for the treatment of acute pain in the low back - A randomized, controlled trial. *Eur J Pain* 20:263–273. <https://doi.org/10.1002/ejp.719>
448. Rowe DJ (2004) *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*. Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK

449. Reilly CA, Crouch DJ, Yost GS et al. (2001) Determination of capsaicin, dihydrocapsaicin, and nonivamide in self-defense weapons by liquid chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 912:259–267. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)00574-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00574-X)
450. Presley CS, Mustafa SM, Abidi AH et al. (2015) Synthesis and biological evaluation of (3',5'-dichloro-2,6-dihydroxy-biphenyl-4-yl)-aryl/alkyl-methanone selective CB2 inverse agonist. *Bioorg Med Chem* 23:5390–5401. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2015.07.057>
451. Sluiter A, Hames B, Ruiz R et al. (2011) Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass NREL/TP-510-42618
452. Hon DN-S, Shiraishi N (eds) (2001) *Wood and cellulosic chemistry*, 2. ed., rev. and expanded. Dekker, New York, NY
453. Sluiter A, Hames B, Hyman D et al. (2008) Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples NREL/TP-510-42621
454. Baumberger S, Abaecherli A, Fasching M et al. (2007) Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method. *Holzforschung* 61:459–468. <https://doi.org/10.1515/HF.2007.074>
455. Nebhani L, Schmiedl D, Barner L et al. (2010) Quantification of Grafting Densities Achieved via Modular “Grafting-to” Approaches onto Divinylbenzene Microspheres. *Adv Funct Mater* 20:2010–2020. <https://doi.org/10.1002/adfm.200902330>
456. Sammons RJ, Harper DP, Labbé N et al. (2013) Characterization of Organosolv Lignins using Thermal and FT-IR Spectroscopic Analysis. *BioResources* 8. <https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2752-2767>
457. Lisperguer J, Perez P, Urizar S (2009) Structure and thermal properties of lignins: Characterisation by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *J Chil Chem Soc* 54. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072009000400030>
458. Cho J, Chu S, Dauenhauer PJ et al. (2012) Kinetics and reaction chemistry for slow pyrolysis of enzymatic hydrolysis lignin and organosolv extracted lignin derived from maplewood. *Green Chem* 14:428–439. <https://doi.org/10.1039/C1GC16222E>
459. Hergert HL (1960) Infrared Spectra of Lignin and Related Compounds. II. Conifer Lignin and Model Compounds 1,2. *J Org Chem* 25:405–413. <https://doi.org/10.1021/jo01073a026>
460. Dechema (2008) Zwischenbericht Pilotprojekt "Lignocellulose-Bioraffinerie"
461. Siebertz K, van Bebber D, Hochkirchen T (2017) *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*, 2nd ed. VDI-Buch Ser. Vieweg, Berlin, Heidelberg
462. Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS et al. (2007) Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Anal Chim Acta* 597:179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>
463. Lide D, Bruno TJ, Rumble JR (2019) *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 100th edition
464. Ni Y, Hu Q (1995) Alcell® lignin solubility in ethanol–water mixtures. *J Appl Polym Sci* 57:1441–1446. <https://doi.org/10.1002/app.1995.070571203>
465. Hildebrand JH, Scott RL (1951) *The solubility of nonelectrolytes*, 3rd. Reinhold; Chapman & Hall
466. Cronlund M, Katzen R, Lora JH et al. (1986) Recovery of lignin (US000004764596A)
467. Jakob Köchermann, Jana Mühlenberg, Marco Klemm (2018) Kinetics of Hydrothermal Furfural Production from Organosolv Hemicellulose and D-Xylose. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57:14417–14427. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03402>

468. Wang T, Zhai Y, Zhu Y et al. (2018) A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90:223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
469. Hu X, Lievens C, Larcher A et al. (2011) Reaction pathways of glucose during esterification: effects of reaction parameters on the formation of humin type polymers. *Bioresource Technology* 102:10104–10113. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.040>
470. Köchermann J, Schreiber J, Klemm M (2019) Conversion of d -Xylose and Hemicellulose in Water/Ethanol Mixtures. *ACS Sustainable Chem Eng.* <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01697>
471. Lehnen R, Saake B, Nimz HH (2001) Furfural and Hydroxymethylfurfural as By-Products of FORMACELL Pulping. *Holzforschung* 55:199–204. <https://doi.org/10.1515/HF.2001.033>
472. Mohan M, Timung R, Deshavath NN et al. (2015) Optimization and hydrolysis of cellulose under subcritical water treatment for the production of total reducing sugars. *RSC Adv* 5:103265–103275. <https://doi.org/10.1039/C5RA20319H>
473. Shimada K, Hosoya S, Tomimura Y (1991). *Proceedings, 1991 International Symposium on Wood and Pulping Chemistry (Melbourne):183–188*
474. Shimada K, Hosoya S, Ikeda T (1997) Condensation Reactions of Softwood and Hardwood Lignin Model Compounds Under Organic Acid Cooking Conditions. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 17:57–72. <https://doi.org/10.1080/02773819708003118>
475. Bauer S, Sorek H, Mitchell VD et al. (2012) Characterization of *Miscanthus giganteus* lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition. *J Agric Food Chem* 60:8203–8212. <https://doi.org/10.1021/jf302409d>
476. Hochegger M, Cottyn-Boitte B, Cézard L et al. (2019) Influence of Ethanol Organosolv Pulping Conditions on Physicochemical Lignin Properties of European Larch. *International Journal of Chemical Engineering* 2019:1–10. <https://doi.org/10.1155/2019/1734507>
477. Schwiderski M, Kruse A, Grandl R et al. (2014) Comparison of the influence of a Lewis acid  $AlCl_3$  and a Brønsted acid HCl on the organosolv pulping of beech wood. *Green Chem* 16:1569. <https://doi.org/10.1039/c3gc42050g>
478. Simon M, Brostaux Y, Vanderghem C et al. (2014) Optimization of a formic/acetic acid delignification treatment on beech wood and its influence on the structural characteristics of the extracted lignins. *J Chem Technol Biotechnol* 89:128–136. <https://doi.org/10.1002/jctb.4123>
479. Nimz H (1974) Das Lignin der Buche - Entwurf eines Konstitutionsschemas. *Angew Chem* 86:336–344. <https://doi.org/10.1002/ange.19740860903>
480. Hansen B (2015) Qualitative und quantitative Analyse von Ligninen verschiedener Quellen bzw. Aufschlussverfahren für einen Einsatz als biobasierten Chemierohstoff und polymeres Material
481. Kalogiannis KG, Matsakas L, Lappas AA et al. (2019) Aromatics from Beechwood Organosolv Lignin through Thermal and Catalytic Pyrolysis. *Energies* 12:1606. <https://doi.org/10.3390/en12091606>
482. Lancefield CS, Constant S, Peinder P de et al. (2019) Linkage Abundance and Molecular Weight Characteristics of Technical Lignins by Attenuated Total Reflection-FTIR Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis. *ChemSusChem* 12:1139–1146. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802809>
483. Garrote G, Domínguez H, Parajó JC (2001) Kinetic modelling of corncob autohydrolysis. *Process Biochemistry* 36:571–578. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00253-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00253-3)

484. Nabarlatz D, Farriol X, Montané D (2004) Kinetic Modeling of the Autohydrolysis of Lignocellulosic Biomass for the Production of Hemicellulose-Derived Oligosaccharides. *Ind Eng Chem Res* 43:4124–4131. <https://doi.org/10.1021/ie034238i>
485. Zhuang X, Yuan Z, Ma L et al. (2009) Kinetic study of hydrolysis of xylan and agricultural wastes with hot liquid water. *Biotechnol Adv* 27:578–582. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.019>
486. Rogalinski T, Ingram T, Brunner G (2008) Hydrolysis of lignocellulosic biomass in water under elevated temperatures and pressures. *The Journal of Supercritical Fluids* 47:54–63. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.05.003>
487. Garrote G, Parajó JC (2002) Non-isothermal autohydrolysis of Eucalyptus wood. *Wood Sci Technol* 36:111–123. <https://doi.org/10.1007/s00226-001-0132-2>
488. Sakaki T, Shibata M, Sumi T et al. (2002) Saccharification of Cellulose Using a Hot-Compressed Water-Flow Reactor. *Ind Eng Chem Res* 41:661–665. <https://doi.org/10.1021/ie010614s>
489. Romani A, Garrote G, Alonso JL et al. (2010) Bioethanol production from hydrothermally pretreated Eucalyptus globulus wood. *Bioresource Technology* 101:8706–8712. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.093>
490. Duff SJB, Murray WD (1996) Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology* 55:1–33. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00122-0](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00122-0)
491. Makishima S, Mizuno M, Sato N et al. (2009) Development of continuous flow type hydrothermal reactor for hemicellulose fraction recovery from corncob. *Bioresource Technology* 100:2842–2848. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.023>
492. Nathan S, Mosier, Richard Hendrickson, Mark Brewer et al. (2005) Industrial scale-up of pH-controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production. *Appl Biochem Biotechnol* 125:77–97. <https://doi.org/10.1385/ABAB:125:2:077>
493. Popper L, Antranikian G, Bockemühl V et al. (2009) Integriertes Verfahren zur Gewinnung von Bioethanol aus nachwachsenden Rohstoffen: Verwertung von Roggenganzpflanzen durch innovativen thermisch-enzymatischen Aufschluss bei gleichzeitiger Biokonversion zu Ethanol und vollständiger Nutzung des Ligninanteils. *AZ* 13157-32
494. Nitzsche R, Budzinski M, Gröngroft A (2016) Techno-economic assessment of a wood-based biorefinery concept for the production of polymer-grade ethylene, organosolv lignin and fuel. *Bioresource Technology* 200:928–939. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.11.008>
495. Verges M (2019) Verfahrenstechnische Untersuchung des Ethanol-Wasser-Organosolvaufschlusses von Lignocellulose in einer integrierten Pilotanlage, Universität Stuttgart
496. Gullichsen J, Paulapuro H (eds) (1999) Papermaking science and technology: A series of 19 books covering the latest technology and future trends. Fapet Oy, Helsinki
497. Vroom KE (1957) The "H" Factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. *Pulp and Paper Magazine of Canada*:228–231
498. Griehl A, Lange T, Weber H et al. (2005) Xylo-Oligosaccharide (XOS) Formation through Hydrothermolysis of Xylan Derived from Viscose Process. *Macromol Symp* 232:107–120. <https://doi.org/10.1002/masy.200551413>
499. H. L. Chum, S. K. Black, D. K. Johnson et al. (1999) Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars: isolation and quantitative structural studies of lignins. *Clean Products and Processes* 1:187–198. <https://doi.org/10.1007/s100980050027>
500. Pedersen M, Meyer AS (2010) Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to biomatrix opening. *N Biotechnol* 27:739–750. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2010.05.003>

501. Abatzoglou N, Chornet E, Belkacemi K et al. (1992) Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation. *Chemical Engineering Science* 47:1109–1122. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)80235-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80235-5)
502. Lavoie J-M, Capek-Menard E, Gauvin H et al. (2010) Production of pulp from *Salix viminalis* energy crops using the FIRSST process. *Bioresource Technology* 101:4940–4946. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.021>
503. Romaní A, Garrote G, López F et al. (2011) Eucalyptus globulus wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology* 102:5896–5904. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.070>
504. Matsakas L, Nitsos C, Raghavendran V et al. (2018) A novel hybrid organosolv: steam explosion method for the efficient fractionation and pretreatment of birch biomass. *Biotechnol Biofuels* 11:160. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1163-3>
505. Nitsos C, Matsakas L, Triantafyllidis K et al. (2018) Investigation of different pretreatment methods of Mediterranean-type ecosystem agricultural residues: characterisation of pretreatment products, high-solids enzymatic hydrolysis and bioethanol production. *Biofuels* 9:545–558. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1378988>
506. Thring RW, Chornet E, Overend RP (1990) Recovery of a solvolytic lignin: Effects of spent liquor/acid volume ratio, acid concentration and temperature. *Biomass* 23:289–305. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(90\)90038-L](https://doi.org/10.1016/0144-4565(90)90038-L)
507. Weinwurm F., Drljo A., Silva T.L.S. et al. (2014) Principles of ethanol organosolv lignin precipitation: process simulation and energy demand. *Chemical Engineering Transactions*:583–588. <https://doi.org/10.3303/CET1439098>
508. Schulze P, Seidel-Morgenstern A, Lorenz H et al. (2016) Advanced process for precipitation of lignin from ethanol organosolv spent liquors. *Bioresource Technology* 199:128–134. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.040>
509. Schulze P, Leschinsky M, Seidel-Morgenstern A et al. (2019) Continuous Separation of Lignin from Organosolv Pulping Liquors: Combined Lignin Particle Formation and Solvent Recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58:3797–3810. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04736>
510. Leschinsky M, Unkelbach G, Schulze P et al. (2015) Verfahren zur Fällung von Lignin aus Organosolv-Kochlaugen(WO002016062676A1)
511. Grosser D (2006) Das Holz der Pappeln - Eigenschaften und Verwendung. *LWF Wissen*:56–61
512. Chum HL, Johnson DK, Black S et al. (1988) Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars: I. Enzyme hydrolysis of cellulosic residues. *Biotechnol Bioeng* 31:643–649. <https://doi.org/10.1002/bit.260310703>
513. Shinde SD, Meng X, Kumar R et al. (2018) Recent advances in understanding the pseudo-lignin formation in a lignocellulosic biorefinery. *Green Chem* 20:2192–2205. <https://doi.org/10.1039/C8GC00353J>
514. Hua W, Liu C, Wu S-b et al. (2015) Analysis of Structural Units and Their Influence on Thermal Degradation of Alkali Lignins. *BioResources* 11. <https://doi.org/10.15376/biores.11.1.1959-1970>
515. Tao J, Hosseinaei O, Delbeck L et al. (2016) Effects of organosolv fractionation time on thermal and chemical properties of lignins. *RSC Adv* 6:79228–79235. <https://doi.org/10.1039/c6ra16296g>
516. Kim Y, Mosier NS, Ladisch MR (2009) Enzymatic digestion of liquid hot water pretreated hybrid poplar. *Biotechnol Prog* 25:340–348. <https://doi.org/10.1002/btpr.137>

517. Lee HR, Lee HW, Lee Y-W et al. (2017) Improved pretreatment of yellow poplar biomass using hot compressed water and enzymatically-generated peracetic acid. *Biomass and Bioenergy* 105:190–196. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.07.004>
518. Wen P, Zhang T, Xu Y et al. (2020) Co-production of xylooligosaccharides and monosaccharides from poplar by a two-step acetic acid and sodium chlorite pretreatment. *Industrial Crops and Products* 152:112500. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112500>
519. Huang K, Luo J, Cao R et al. (2018) Enhanced Xylooligosaccharides Yields and Enzymatic Hydrolyzability of Cellulose using Acetic Acid Catalysis of Poplar Sawdust. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 38:371–384. <https://doi.org/10.1080/02773813.2018.1500608>
520. Sano Y, Kishimoto T (2003) Delignification Mechanism During High-Boiling Solvent Pulping. V. Reaction of Nonphenolic  $\beta$ -O-4 Model Compounds in the Presence and Absence of Glucose. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 23:279–292. <https://doi.org/10.1081/WCT-120026992>
521. Wang H, Liu Z, Hui L et al. (2020) Understanding the structural changes of lignin in poplar following steam explosion pretreatment. *Holzforschung* 74:275–285. <https://doi.org/10.1515/hf-2019-0087>
522. Lora JH, Creamer A.D., Goyal G. (1991) *Chemicals generated during alcohol pulping: characteristics and application*, Melbourne
523. Guilln MD, Ibargoitia ML (1999) GC/MS analysis of lignin monomers, dimers and trimers in liquid smoke flavourings. *J Sci Food Agric* 79:1889–1903. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(199910\)79:13<1889:AID-JSFA451>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(199910)79:13<1889:AID-JSFA451>3.0.CO;2-3)
524. Ananda Rao M, Sekhar Babu R, Pavan Kumar MV (2018) Stress corrosion cracking failure of a SS 316L high pressure heater tube. *Engineering Failure Analysis* 90:14–22. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.03.013>
525. The Nickel Institute (2019) Alloy selection for service in caustic soda
526. Sluiter A, Hames B, Ruiz R et al. (2005) Determination of Ash in Biomass Laboratory NREL/TP-510-42622
527. Pu Y, Cao S, Ragauskas AJ (2011) Application of quantitative  $^{31}\text{P}$  NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization. *Energy Environ. Sci.* 4:3154. <https://doi.org/10.1039/c1ee01201k>
528. Suehiro Y, Nakajima M, Yamada K et al. (1996) Critical parameters of  $\{x\text{CO}_2 + (1-x)\text{CHF}_3\}$  for  $x = (1.0000, 0.7496, 0.5013, \text{ and } 0.2522)$ . *The Journal of Chemical Thermodynamics* 28:1153–1164. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0101>
529. Evstigneyev EI, Shevchenko SM (2019) Structure, chemical reactivity and solubility of lignin: a fresh look. *Wood Sci Technol* 53:7–47. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1059-1>
530. Evstigneev EI (2010) Specific features of lignin dissolution in aqueous and aqueous-organic media. *Russ J Appl Chem* 83:509–513. <https://doi.org/10.1134/S1070427210030250>
531. Hashmi SF, Meriö-Talvio H, Hakonen KJ et al. (2017) Hydrothermolysis of organosolv lignin for the production of bio-oil rich in monoaromatic phenolic compounds. *Fuel Processing Technology* 168:74–83. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.005>
532. Forchheim D, Hornung U, Kempe P et al. (2012) Influence of RANEY Nickel on the Formation of Intermediates in the Degradation of Lignin. *International Journal of Chemical Engineering* 2012:1–8. <https://doi.org/10.1155/2012/589749>
533. Vigneault A, Johnson DK, Chornet E (2007) Base-Catalyzed Depolymerization of Lignin: Separation of Monomers. *Can J Chem Eng* 85:906–916. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450850612>



534. Naito M, Radcliffe C, Wada Y et al. (2005) A comparative study on the autoxidation of dimethyl ether (DME) comparison with diethyl ether (DEE) and diisopropyl ether (DIPE). *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 18:469–473. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.07.001>
535. Pierce OR, Gorin G (1953) Acid-catalyzed Hydrolysis of Ethyl Acetate. *J Am Chem Soc* 75:1749–1750. <https://doi.org/10.1021/ja01103a521>
536. Greminger DC, Burns GP, Lynn S et al. (1982) Solvent extraction of phenols from water. *Ind Eng Chem Proc Des Dev* 21:51–54. <https://doi.org/10.1021/i200016a010>
537. Altshuller AP, Everson HE (1953) The Solubility of Ethyl Acetate in Water. *J Am Chem Soc* 75:1727. <https://doi.org/10.1021/ja01103a501>
538. A. A. Smirnova, L. S. Grigor'eva, N. N. Ostroukhov (2016) Extraction of water-soluble phenols from shale-chemical process water. *Solid Fuel Chem* 50:371–375. <https://doi.org/10.3103/S0361521916060100>
539. Unkelbach G, Schmiedl D, Schweppe R et al. (2010) Catalyzed hydrothermal degradation of lignins from biorefineries to aromatic compounds. In: 11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp 2010. Proceedings, pp 57–60
540. Alam D, Lui MY, Yuen A et al. (2018) Reaction Analysis of Diaryl Ether Decomposition under Hydrothermal Conditions. *Ind Eng Chem Res* 57:2014–2022. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04754>
541. Sad ME, Padró CL, Apesteguía CR (2008) Selective synthesis of p-cresol by methylation of phenol. *Applied Catalysis A: General* 342:40–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.038>
542. Schuler J (2020) Hydrothermal liquefaction of lignin, *Karlsruher Institut für Technologie*
543. Wahyudiono, Kanetake T, Sasaki M et al. (2007) Decomposition of a Lignin Model Compound under Hydrothermal Conditions. *Chem Eng Technol* 30:1113–1122. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700066>
544. Matubayasi N, Nakahara M (2005) Hydrothermal reactions of formaldehyde and formic acid: free-energy analysis of equilibrium. *The Journal of Chemical Physics* 122:74509. <https://doi.org/10.1063/1.1849165>
545. Holmelid B, Kleinert M, Barth T (2012) Reactivity and reaction pathways in thermochemical treatment of selected lignin-like model compounds under hydrogen rich conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 98:37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.007>
546. Peng C, Zhang G, Han J et al. (2019) Hydrothermal conversion of lignin and black liquor for phenolics with the aids of alkali and hydrogen donor. *Carbon Resources Conversion* 2:141–150. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2019.06.004>
547. J. Gierer (1970) The Reactions of Lignin during Pulping. A Description and Comparison of Conventional Pulping Processes. *Svensk Papperstidning-Nordisk Cellulosa* 18:571–596
548. Yu J, Savage PE (1998) Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. *Ind Eng Chem Res* 37:2–10. <https://doi.org/10.1021/ie970182e>
549. Toledano Zabaleta A (2012) Lignin extraction, purification and depolymerization study, *Universidad del Pais Vasco*
550. Okuda K, Ohara S, Umetsu M et al. (2008) Disassembly of lignin and chemical recovery in supercritical water and p-cresol mixture. Studies on lignin model compounds. *Bioresource Technology* 99:1846–1852. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.062>
551. Karagöz S, Bhaskar T, Muto A et al. (2006) Hydrothermal upgrading of biomass: effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration and biomass/water ratio on products distribution. *Bioresource Technology* 97:90–98. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.051>

552. Oktaviananda C, Rahmawati RF, Prasetya A et al. (2017) Effect of temperature and biomass-water ratio to yield and product characteristics of hydrothermal treatment of biomass. In: Author(s), p 20029
553. Curtze JH (2017) Abbaukinetiken - und mechanismen von Lignin und Vanillin unter hydrothermalen Bedingungen, Technische Universität Darmstadt
554. Kruse A (2011) Behandlung von Biomasse mit überkritischem Wasser. *Chemie Ingenieur Technik* 83:1381–1389. <https://doi.org/10.1002/cite.201100040>
555. Akhtar J, Amin NAS (2011) A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15:1615–1624. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.054>
556. IAPWS (2008) Release on the IAPWS Formulation 2008 for the Viscosity of Ordinary Water Substance. IAPWS R12-08:1–9
557. Bohl, Elmendorf (2014) Technische Strömungslehre, 15th ed. Kamprath-Reihe. Vogel Business Media, s.l.
558. Elliott DC (1985) Analysis and Comparison of Products from Wood Liquefaction. In: Overend RP, Milne TA, Mudge LK (eds) *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp 1003–1018
559. Adjaye JD, Sharma RK, Bakhshi NN (1992) Characterization and stability analysis of wood-derived bio-oil. *Fuel Processing Technology* 31:241–256. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(92\)90023-J](https://doi.org/10.1016/0378-3820(92)90023-J)
560. Goheen DW, Orle JV, Wither RP (1976) Indirect pyrolysis of Kraft black liquors. In: Shafizadeh F (ed) *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*. Elsevier Science, Oxford, pp 227–244
561. Mante OD, Dayton DC, Soukri M (2016) Production and distillative recovery of valuable lignin-derived products from biocrude. *RSC Adv* 6:94247–94255. <https://doi.org/10.1039/c6ra21134h>
562. Connors WJ (1978) Gel Chromatography of Lignins, Lignin Model Compounds, and Polystyrenes Using Sephadex LH-60. *Holzforschung* 32:145–147. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1978.32.4.145>
563. Connors WJ, Lorentz LF, Kirk TK (1978) Chromatographic separation of lignin models by molecular weight using Sephadex LH-20. *Holzforschung* 32:106–108. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1978.32.3.106>
564. Connors WJ, Sarkanen S, McCarthy JL (1980) Gel Chromatography and Association Complexes of Lignin. *Holzforschung* 34:80–85. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1980.34.3.80>
565. Zhao Y, Ouyang X, Chen J et al. (2018) Separation of aromatic monomers from oxidatively depolymerized products of lignin by combining Sephadex and silica gel column chromatography. *Separation and Purification Technology* 191:250–256. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.039>
566. Aminzadeh S, Lauberts M, Dobele G et al. (2018) Membrane filtration of kraft lignin: Structural characteristics and antioxidant activity of the low-molecular-weight fraction. *Industrial Crops and Products* 112:200–209. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.042>
567. Werhan H, Farshori A, Rudolf von Rohr P (2012) Separation of lignin oxidation products by organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 423-424:404–412. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.08.037>
568. Polizzi V, Servaes K, Vandezande P et al. (2020) Molecular weight-based fractionation of lignin oils by membrane separation technology. *Holzforschung* 74:166–174. <https://doi.org/10.1515/hf-2018-0303>

569. Dubreuil MFS, Servaes K, Ormerod D et al. (2017) Selective membrane separation technology for biomass valorization towards bio-aromatics. *Separation and Purification Technology* 178:56–65. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.033>
570. Villain-Gambier M, Courbalay M, Klem A et al. (2020) Recovery of lignin and lignans enriched fractions from thermomechanical pulp mill process water through membrane separation technology: Pilot-plant study and techno-economic assessment. *Journal of Cleaner Production* 249:119345. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119345>
571. Sultan Z, Graça I, Li Y et al. (2019) Membrane Fractionation of Liquors from Lignin-First Biorefining. *ChemSusChem* 12:1203–1212. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802747>
572. Mota IF, Pinto PR, Ribeiro AM et al. (2018) Downstream processing of an oxidized industrial kraft liquor by membrane fractionation for vanillin and syringaldehyde recovery. *Separation and Purification Technology* 197:360–371. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.001>
573. Abdelaziz OY, Ravi K, Nöbel M et al. (2019) Membrane filtration of alkali-depolymerised kraft lignin for biological conversion. *Bioresource Technology Reports* 7:100250. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100250>
574. Montesantos N, Maschietti M (2020) Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lignocellulosic Bio-Oils: The Potential of Fuel Upgrading and Chemical Recovery. *Energies* 13:1600. <https://doi.org/10.3390/en13071600>
575. Brunner G (2005) Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering* 67:21–33. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>
576. Stahl E, Quirin K-W, Gerard D (1987) *Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l.
577. Melo MMR de, Silvestre AJD, Silva CM (2014) Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids* 92:115–176. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.007>
578. Montesantos N, Nielsen RP, Maschietti M (2020) Upgrading of Nondewatered Nondemetallized Lignocellulosic Biocrude from Hydrothermal Liquefaction Using Supercritical Carbon Dioxide. *Ind Eng Chem Res* 59:6141–6153. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06889>
579. Pérez E, Tuck CO, Poliakoff M (2018) Valorisation of lignin by depolymerisation and fractionation using supercritical fluids and conventional solvents. *The Journal of Supercritical Fluids* 133:690–695. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.033>
580. Berger TA, Deye JF (1991) Separation of Phenols by Packed Column Supercritical Fluid Chromatography. *Journal of Chromatographic Science* 29:54–59. <https://doi.org/10.1093/chromsci/29.2.54>
581. Pu L, Wang X, Shang K et al. (2019) Glass bead-catalyzed depolymerization of poplar wood lignin into low-molecular-weight products. *New J Chem* 43:9280–9288. <https://doi.org/10.1039/c8nj04388d>
582. Ian Klein, Basudeb Saha, Mahdi M. Abu-Omar (2015) Lignin depolymerization over Ni/C catalyst in methanol, a continuation: effect of substrate and catalyst loading. *Catalysis Science & Technology* 5:3242–3245. <https://doi.org/10.1039/C5CY00490J>
583. Cornejo A, García-Yoldi Í, Alegria-Dallo I et al. (2020) Systematic Diffusion-Ordered Spectroscopy for the Selective Determination of Molecular Weight in Real Lignins and Fractions Arising from Base-Catalyzed Depolymerization Reaction Mixtures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(23), 8638-8647. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C01375>
584. Zeng X, Yao G, Wang Y et al. (2014) Hydrothermal Conversion of Lignin and Its Model Compounds into Formic Acid and Acetic Acid. In: Jin F (ed) *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp 61–82

585. Bo Zhang, Hua-Jiang Huang, Shri Ramaswamy (2008) Reaction Kinetics of the Hydrothermal Treatment of Lignin. *Appl Biochem Biotechnol* 147:119–131. <https://doi.org/10.1007/s12010-007-8070-6>
586. Hu J, Shen D, Wu S et al. (2014) Effect of temperature on structure evolution in char from hydrothermal degradation of lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 118-124. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2014.01.008>
587. Brebu M, Vasile C (2010) Thermal degradation of Lignin - A Review. *Cellulose Chemistry and Technology* 44:353–363
588. Questell-Santiago YM, Galkin MV, Barta K et al. (2020) Stabilization strategies in biomass depolymerization using chemical functionalization. *Nat Rev Chem* 4:311–330. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0187-y>
589. Sturgeon MR, Kim S, Lawrence K et al. (2013) A Mechanistic Investigation of Acid-Catalyzed Cleavage of Aryl-Ether Linkages: Implications for Lignin Depolymerization in Acidic Environments. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(3), 472-485. <https://doi.org/10.1021/SC400384W>
590. Rinaldi R, Jastrzebski R, Clough MT et al. (2016) Wege zur Verwertung von Lignin: Fortschritte in der Biotechnik, der Bioraffination und der Katalyse. *Angewandte Chemie*, 128(29), 8296-8354. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201510351>
591. Brunner G (2009) Counter-current separations. *The Journal of Supercritical Fluids* 47:574–582. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.022>
592. Toews KL, Shroll RM, Wai CM et al. (1995) pH-defining equilibrium between water and supercritical CO<sub>2</sub>. Influence on SFE of organics and metal chelates. *Analytical chemistry* (Washington, DC) 67:4040-4043

## Anhang

### Entwicklung und Optimierung des Aufschlusses und der Fraktionierung von Buchen- (B-Opt#) und Pappelholz (P-Opt#)

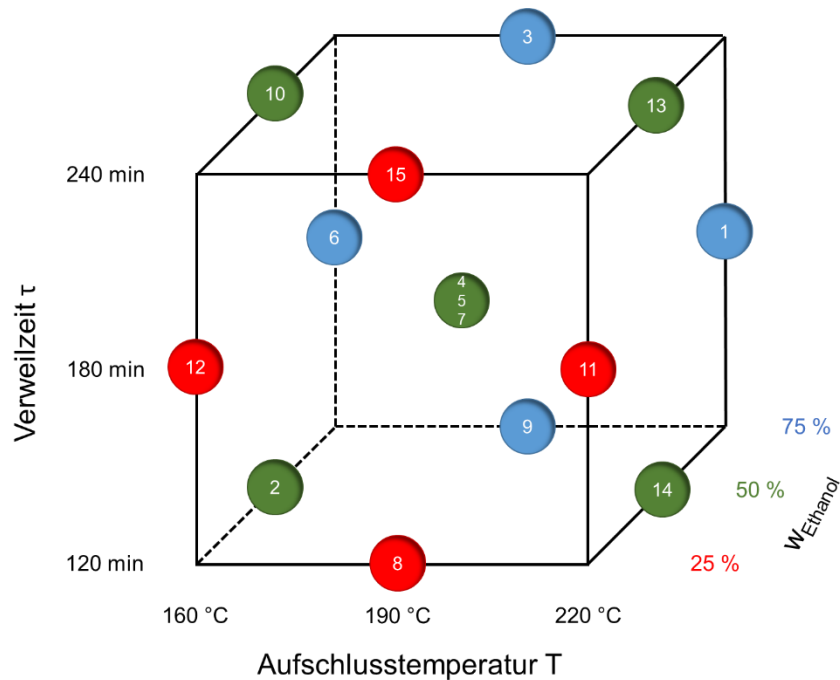


Abbildung 125: Versuchsplan zur Optimierung des Aufschlusses und der Fraktionierung von Buchen- (B-Opt1 - 15) und Pappelholz (P-Opt1 - 15)

Tabelle 30: Versuchsparameter zur Optimierung des Aufschlusses und der Fraktionierung von Buchen- (B-Opt1 - 15) und Pappelholz (P-Opt1 - 15)

Versuch B-Opt oder P-Opt	T [°C]	τ [min]	W <sub>EtOH</sub> [%]
1	220	180	75
2	160	120	50
3	190	240	75
4	190	180	50
5	190	180	50
6	160	180	75
7	190	180	50
8	190	120	25
9	190	120	75
10	160	240	50
11	220	180	25
12	160	180	25
13	220	240	50
14	220	120	50
15	190	240	25

## Aufschluss und Fraktionierung von Buchenholz (P-Opt#)

Tabelle 31: Aufschluss und Extraktionseffizienz

Versuch B-Opt	Y <sub>Extrakt</sub> (über B-OptAR) [%]	Y <sub>Extrakt</sub> (über B-OptD) [%]	Abweichung absolut [%]	Massenbilanz m <sub>B-OptAR</sub> + m <sub>B-OptD</sub> [%]
1	32,6	50,2	35,0	82
2	12,3	11,9	3,7	100
3	19,9	28,9	31,3	91
4	26,0	43,5	40,1	83
5	24,9	42,2	41,1	83
6	5,5	5,9	7,1	100
7	25,0	41,8	40,3	83
8	11,2	37,5	70,2	74
9	15,5	21,5	27,7	94
10	18,2	19,7	7,3	99
11	5,3	43,3	87,7	62
12	14,2	25,3	44,0	89
13	31,0	58,5	47,1	72
14	29,6	52,0	43,2	78
15	8,7	39,4	77,9	69

Tabelle 32: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion sowie Ausbeute an Cellulose

Versuch B-Opt	Y <sub>Faser</sub> [%]	W <sub>Lignin, unlöslich</sub> [%]	W <sub>Lignin, löslich</sub> [%]	W <sub>Lignin</sub> [%]	W <sub>Cellulose</sub> [%]	W <sub>Hemicellulose</sub> [%]	Σ Komponenten [%]	Y <sub>Cellulose</sub> [%]
1	49,9	11,3	4,4	15,7	74,3	4,5	94,5	83,1
2	88,1	21,3	5,1	22,1	48,8	16,7	91,8	96,4
3	71,1	12,5	4,5	17,0	58,7	16,4	92,1	93,5
4	56,5	13,1	3,1	16,2	75,1	6,7	98,0	95,2
5	57,8	14,1	3,3	17,4	73,2	6,7	97,4	94,9
6	94,1	22,1	5,9	23,6	42,9	16,6	87,5	90,4
7	58,2	13,4	4,8	18,2	71,2	5,8	95,2	92,8
8	62,5	22,7	2,7	25,4	67,5	2,2	95,2	94,6
9	78,5	14,5	6,4	20,9	52,6	17,7	91,2	92,7
10	80,4	18,6	5,3	24,0	48,7	16,0	88,7	87,7
11	56,7	56,5	3,3	59,8	33,6	0,0	93,5	42,7
12	74,7	27,9	2,3	30,2	62,7	1,1	93,9	104,9*
13	41,5	36,4	1,8	38,2	54,2	0,7	93,1	50,4
14	48,0	24,2	2,3	26,5	66,1	1,0	93,6	71,1
15	60,6	21,9	3,7	25,7	64,1	8,7	98,5	87,1

\* aufgrund von Messwerttoleranzen höherer Wert als theoretisch möglich

Tabelle 33: Gewichtsanteile der bei der analytischen Bestimmung gebildeten Abbauprodukte in der Faserfraktion B-OptD# und als Vergleichswerte vom eingesetzten Buchenholz

Versuch B-Opt	W <sub>Ameisensäure</sub> [%]	W <sub>Essigsäure</sub> [%]	W <sub>Lävulinsäure</sub> [%]	W <sub>5-HMF</sub> [%]	W <sub>Furfural</sub> [%]	∑ Abbauprodukte [%]
1		2,2	-	0,6	0,5	2,8
2	6,2	0,8	-	0,4	1,0	8,2
3	2,5	0,6	-	0,4	0,9	4,3
4	1,5	1,0	-	0,6	0,4	3,2
5	1,8	1,2	-	0,6	0,5	3,9
6	7,0	1,4	-	0,4	1,6	10,2
7	1,6	3,1	-	0,6	0,7	5,4
8	0,5	1,4	-	0,5	0,2	2,3
9	4,0	1,3	-	0,4	1,4	6,8
10	-	4,1	-	0,4	1,1	4,8
11	-	-	1,3	0,3	-	1,5
12	-	-	0,8	0,5	-	1,2
13	-	-	0,9	0,4	-	1,3
14	-	-	0,9	0,5	-	1,4
15	-	3,3	0,6	0,4	0,7	4,3
Buchenholz	-	5,9	-	0,2	0,6	6,7

Tabelle 34: Ausbeute an Lignin und dessen Molekulargewichte sowie Elementaranalyse

Versuch B-Opt	Y <sub>Lignin</sub> [%]	M <sub>n</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>w</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>z</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	D (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
1	77,1	484	972	2.529	2,0	65,0	6,2	< BG	< BG	29,2	100,4
2	22,7	667	1.480	3.660	2,2	58,3	6,2	< BG	< BG	35,4	99,9
3	47,7	638	1.643	4.665	2,6	62,0	6,1	< BG	< BG	31,6	99,7
4	62,8	491	941	2.177	1,9	63,6	6,0	< BG	< BG	31,1	100,7
5	60,1	493	911	2.001	1,9	62,8	5,9	< BG	< BG	30,7	99,4
6	8,5	724	1.462	3.351	2,0	61,3	6,3	< BG	< BG	32,6	100,2
7	57,2	496	931	2.114	1,9	64,0	5,9	< BG	< BG	30,6	100,5
8	7,1	358	477	614	1,3	59,3	6,0	< BG	< BG	35,2	100,6
9	33,3	684	1.723	4.628	2,5	61,3	6,2	< BG	< BG	32,6	100,0
10	39,4	688	1.668	4.484	2,4	58,1	6,2	< BG	< BG	35,0	99,4
11	7,1	309	418	579	1,4	49,8	6,2	< BG	< BG	44,3	100,3
12	13,3	595	1.239	3.374	2,1	55,6	6,0	< BG	< BG	38,0	99,5
13	74,7	363	538	785	1,5	59,9	6,0	< BG	< BG	27,6	93,6
14	70,5	385	588	879	1,5	62,9	6,1	< BG	< BG	28,3	97,3
15	3,2	331	434	550	1,3	58,1	6,0	< BG	< BG	31,0	95,1

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 35: Verteilung von Lignin über die Fraktionen B-OptD und B-OptB sowie Vergleich zum Ligningehalt im eingesetzten Buchenholz

Versuch B-Opt	mLignin in B-OptD [g]	mLignin (B-OptB) [g]	$\Sigma$ Lignin [g]	$\Delta$ mLignin Rohstoff [g]
1	3,67	11,47	15,14	0,27
2	12,25	3,37	15,62	0,75
3	5,82	7,10	12,92	-1,96
4	4,83	9,34	14,17	-0,71
5	5,32	8,94	14,26	-0,61
6	13,58	1,26	14,84	-0,04
7	5,09	8,51	13,60	-1,28
8	9,26	1,05	10,31	-4,57
9	7,41	4,95	12,36	-2,52
10	9,78	5,86	15,64	0,76
11	20,89	1,06	21,95	7,08
12	13,59	1,98	15,57	0,69
13	9,84	11,11	20,95	6,07
14	7,58	10,49	18,07	3,19
15	8,67	0,47	9,14	-5,74

Tabelle 36: Ausbeute an wasserlöslichen Komponenten und Gewichtsanteil an Hemicellulose sowie Ausbeute an Hemicellulose

Versuch B-Opt	Y <sub>wasserl. K.</sub> [%]	W <sub>Hemicellulose</sub> [%]	Y <sub>Hemicellulose</sub> [%]
1	9,8	20,8	9,6
2	6,5	43,1	12,2
3	6,8	15,5	4,7
4	8,8	10,5	4,3
5	8,8	21,1	8,5
6	2,9	4,6	0,6
7	9,6	23,5	10,4
8	10,3	13,3	6,3
9	6,5	10,1	2,9
10	8,4	46,1	17,2
11	5,4	36,0	6,1
12	11,4	64,1	30,9
13	10,4	23,0	11,3
14	9,4	29,5	13,0
15	7,1	42,9	13,6



Tabelle 37: Bestimmung der Zuckerzusammensetzung der Hemicellulosefraktion

Versuch B-Opt	Direkte Messung der Probe					Nach NREL- Hydrolyse		Anteil Oligosaccharide	
	CGlucose [mg L <sup>-1</sup> ]	CXylose [mg L <sup>-1</sup> ]	CGalactose [mg L <sup>-1</sup> ]	CArabinose [mg L <sup>-1</sup> ]	CMannose [mg L <sup>-1</sup> ]	CGlucose [mg L <sup>-1</sup> ]	CXylose [mg L <sup>-1</sup> ]	WGlucoligos. [%]	WXYlooligos. [%]
1	-	-	73,7	-	-	160,7	1.170,9	100	100
2	-	23,1	17,1	-	-	231,5	2.544,0	100	98
3	-	-		-	-	61,2	727,0	100	100
4	-	143,4	71,0	-	-	77,8	612,8	100	62
5	40,4	166,6	301,5	-	-	205,3	1.278,2	67	77
6	-	-	185,1	-	-	47,5	106,8	100	100
7	-	195,8	74,1	-	-	196,6	1.528,8	100	77
8	24,1	246,6	428,8	-	-	296,1	810,6	85	53
9	-	-	464,0	-	-	116,5	459,1	100	100
10	36,1	725,4	-	8,8	65,2	133,8	3.661,4	57	67
11	108,3	2.356,3	90,3	653,9	136,9	261,9	116,1	41	n.B.
12	43,6	711,5	15,4	18,6	129,4	246,7	6.108,1	70	79
13	326,2	1.388,8	58,7	251,7	289,3	157,2	146,7	n. B.	n. B.
14	333,3	1.620,4	38,6	188,6	496,1	141,9	83,8	n. B.	n. B.
15	189,5	1.799,1	32,7	300,8	1139,3	260,5	94,5	16	n. B.

n. B. - nicht bestimmbar, da Abbau während der Messung

### Vorhersagemodelle für den Ethanol/Wasser-Aufschluss von Buchenholz:

$$Y_{\text{Extrakt über B-OptAR\#}} = 48,5118 - 0,397667 \cdot T + 0,0191042 \cdot \tau - 0,546593 \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,01197 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,0155746 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (27)$$

$$R^2 = 95,6 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 93,2 \%$$

$$Y_{\text{Extrakt über B-OptD\#}} = -17,4171 + 0,15175 \cdot T + 0,0492083 \cdot \tau - 0,734452 \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,00873667 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,0112131 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (28)$$

$$R^2 = 95,2 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 92,5 \%$$

$$Y_{\text{Faser}} = 297,793 - 1,77194 \cdot T - 0,365208 \cdot \tau + 0,652833 \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,00426389 \cdot T^2 - 0,0087333 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,000878472 \cdot \tau^2 + 0,01202 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (29)$$

$$R^2 = 97,8 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 95,6 \%$$

$$Y_{\text{Lignin}} = -41,922 - 0,640167 \cdot T + 0,643965 \cdot \tau + 0,91581 \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,0249367 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,00160673 \cdot \tau^2 - 0,0497428 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (30)$$

$$R^2 = 97,8 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 96,1 \%$$

$$M_{w \text{ Lignin}} = 2858,41 - 13,885 \cdot T + 16,1615 \cdot w_{\text{Ethanol}} \quad (31)$$

$$R^2 = 84,1 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 81,4 \%$$

$$Y_{\text{Hemicellulose}} = 351,329 - 2,9176 \cdot T + 0,0258333 \cdot \tau - 2,33617 \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,00596627 \cdot T^2 + 0,0112667 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} \quad (32)$$

$$R^2 = 88,0 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 81,36 \%$$

## Skalierung und weitere Optimierung des Aufschlusses von Buchenholz (Raf#)

Tabelle 38: Versuchsparameter für Aufschlüsse von Buchenholz im 13 L-Reaktor

Versuch Raf	T [°C]	$\tau$ [min]	$m_{\text{Holz}}$ [g]	$w_{\text{EtOH}}$ [%]	Holz : A-Lsg.	Bemerkung
1	220	60	1.100	60	1 : 8	
3	240	60	1.400	60	1 : 6	
4	240	60	1.400	50	1 : 6	
5	240	120	1.400	50	1 : 6	
6	220	120	1.400	60	1 : 6	
7	220	120	1.300	60	1 : 6	
10	220	180	1.800	50	1 : 4	
11	220	180	1.800	50	1 : 4	
13	200	150	1.800	60	1 : 4	
14	220	180	1.800	50	1 : 4	
15	225	180	1.800	40	1 : 4	
16	230	180	1.800	40	1 : 4	
17	230	180	1.800	40	1 : 4	
18	230	180	1.800	60	1 : 4	
19	215	180	1.800	60	1 : 4	
20	220	180	1.800	60	1 : 4	
22	190	240	1.800	50	1 : 4	
23	200	240	1.800	50	1 : 4	
Opt1	220	200	1.800	65	1 : 4	
Opt2	220	200	1.800	65 W-Lsg. aus RafOpt1	1 : 4	
Opt3	220	200	1.800	65 W-Lsg. aus RafOpt2	1 : 4	
Opt4	220	200	1.800	65	1 : 4	
Opt5	220	200	1.800	65	1 : 4	
24	220	180	1.800	50	1 : 4	Serie1 - M1
25	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf24	1 : 4	M2
26	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf25	1 : 4	M3
27	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf26	1 : 4	M4
28	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf27	1 : 4	M5
29	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf28	1 : 4	M6
30	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf29	1 : 4	M7
31	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf30	1 : 4	M8
32	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf31	1 : 4	M9

Versuch Raf	T [°C]	τ [min]	m <sub>Holz</sub> [g]	W <sub>EtOH</sub> [%]	Holz : A-Lsg.	Bemerkung
34	220	180	1.800	50	1 : 4	
35	220	180	Faser*	50	1 : 4	
36	220	300	1.800	50	1 : 4	NIR/Vis - Proben
37	220	300	1.800	50	1 : 4	
38	220	300	1.800	50	1 : 4	NIR/Vis - Proben
39	220	95	1.800	50	1 : 4	
41	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf32	1 : 4	M10
42	1800	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf41	1 : 4	M11
43	1800	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf42	1 : 4	M12
44	1800	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf43	1 : 4	M13
48	220	180	1.800	50	1 : 4	Serie 2 - M14
49	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf48	1 : 4	M15
50	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf49	1 : 4	M16
51	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf50	1 : 4	M17
52	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf51	1 : 4	M18
53	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf52	1 : 4	M19
54	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf53	1 : 4	M20
55	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf54	1 : 4	M21
56	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf55	1 : 4	M22
57	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf56	1 : 4	M23
58	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf57	1 : 4	M24
59	220	180	1.800	50	1 : 4	Serie 3
60	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf59	1 : 4	
61	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf60	1 : 4	
64	220	180	2.200	50	1 : 4	
65	220	180	2.200	50	1 : 4	
92	220	180	1.800	50	1 : 4	Serie 4
93	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf92	1 : 4	
94	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf93	1 : 4	
96	220	180	1.800	50	1 : 4	für Fällungsunters.
107	220	180	1.800	50	1 : 4	Serie 5 - M30
108	220	180	1.800	50 W-Lsg. aus Raf107	1 : 4	M31
109	200	240	1.800	50	1 : 4	Serie 6
110	200	240	1.800	50 W-Lsg. aus Raf109	1 : 4	
111	160	240	1.800	50	1 : 4	Serie 7
112	160	240	1.800	50 W-Lsg. aus Raf111	1 : 4	
113	220	180	1.800	50	1 : 4	
114	220	180	1.800	50	1 : 4	
115	220	180	1.800	50	1 : 4	

<sup>1</sup> Faserfraktion aus Raf28 und Raf29

An den 13L-Maßstab angepasste Vorhersagemodelle für den Ethanol/Wasser-Aufschluss von Buchenholz:

$$Y_{Faser} = 377,636 - 3,32128 \cdot T + 0,0366474 \cdot \tau + 1,44039 \cdot w_{Ethanol} + 0,00871379 \cdot T^2 - 0,00846589 \cdot T \cdot w_{Ethanol} - 0,000181512 \cdot \tau^2 + 0,00367635 \cdot w_{Ethanol}^2 \quad (33)$$

$$R^2 = 75,2 \% \quad R_{korr}^2 = 64,9 \%$$

$$Y_{Lignin} = 9,48653 - 0,729372 \cdot T + 0,429925 \cdot \tau + 0,332152 \cdot w_{Ethanol} + 0,0234851 \cdot T \cdot w_{Ethanol} - 0,00100307 \cdot \tau^2 - 0,041336 \cdot w_{Ethanol}^2 \quad (34)$$

$$R^2 = 89,2 \% \quad R_{korr}^2 = 85,6 \%$$

Tabelle 39: Versuchsparameter für Aufschlüsse von Buchenholz in der "Doppelkocher-Anlage"

Versuch Raf	T [°C]	$\tau$ [min]	m <sub>Holz</sub> [g]	W <sub>EtOH</sub> [%]	Holz : A-Lsg.	Bemerkung
68	200	150	2.200	50	1 : 4	Serie 8
69	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf68	1 : 4	
70	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf69	1 : 4	
71	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf70	1 : 4	
72	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf71	1 : 4	
74	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf73	1 : 4	
75	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf74	1 : 4	
76	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf75	1 : 4	
77	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf76	1 : 4	
78	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf77	1 : 4	
79	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf78	1 : 4	
80	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf79	1 : 4	
81	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf80	1 : 4	
82	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf81	1 : 4	
83	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf82	1 : 4	
84	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf83	1 : 4	
85	200	150	2.200	50	1 : 4	Serie 9
86	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf85	1 : 4	
87	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf86	1 : 4	
88	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf87	1 : 4	
89	200	150	2.200	50 W-Lsg. aus Raf88	1 : 4	
95	200	180 <sup>1</sup>	2.200	50	1 : 4	Gegenstromextraktion

<sup>1</sup> mittlere Verweilzeit

## Aufschluss und Fraktionierung von Pappelholz(P-Opt#)

Tabelle 40: Aufschluss und Extraktionseffizienz

Versuch P-Opt	Y <sub>Extrakt</sub> (über P-OptAR) [%]	Y <sub>Extrakt</sub> (über P-OptD) [%]	Abweichung absolut [%]	Massenbilanz m <sub>P-OptAR</sub> + m <sub>P-OptD</sub> [%]
1	26,9	49,8	45,9	77
2	9,7	16,2	39,9	94
3	17,7	33,8	47,6	84
4	21,8	37,6	42,0	84
5	21,9	39,6	44,6	82
6	7,1	13,4	47,0	94
7	23,6	36,6	35,6	87
8	10,7	38,8	72,5	72
9	15,6	26,4	41,1	89
10	11,9	20,7	42,7	91
11	9,8	41,1	76,2	69
12	10,3	21,4	52,1	89
13	26,7	55,3	51,8	71
14	23,9	49,1	51,3	75
15	9,0	39,3	77,1	70

Tabelle 41: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserfraktion sowie Ausbeute an Cellulose

Versuch P-Opt	Y <sub>Faser</sub> [%]	W <sub>Lignin, unlöslich</sub> [%]	W <sub>Lignin, löslich</sub> [%]	W <sub>Lignin</sub> [%]	W <sub>Cellulose</sub> [%]	W <sub>Hemicellulose</sub> [%]	∑Komponenten [%]	Y <sub>Cellulose</sub> [%]
1	50,2	8,5	2,7	11,2	78,7	8,9	98,8	82,7
2	83,8	16,1	2,2	18,3	49,6	12,3	80,2	86,9
3	66,2	11,3	2,5	13,8	63,2	13,4	90,4	87,5
4	62,4	12,0	2,5	14,5	73,7	10,4	98,7	96,2
5	60,4	11,6	2,8	14,4	73,0	10,1	97,6	92,3
6	86,7	16,9	2,8	19,7	49,2	13,2	82,2	89,2
7	63,4	13,4	3,1	16,5	69,9	17,2	103,7*	92,6
8	61,2	20,7	2,5	23,1	69,7	0,0	92,8	89,3
9	73,6	13,6	4,8	18,3	60,9	22,5	101,7*	93,8
10	79,3	15,1	4,5	19,6	56,2	22,8	98,6	93,2
11	58,9	34,4	2,6	37,0	58,4	0,0	95,4	72,0
12	78,6	16,0	3,1	19,1	57,3	18,0	94,4	94,2
13	44,7	14,6	2,3	16,8	83,6	0,0	100,4*	78,2
14	50,9	13,2	2,4	15,6	85,1	0,0	100,7*	90,6
15	60,7	21,2	2,2	23,4	74,1	0,0	97,5	94,1

\* aufgrund von Messwerttoleranzen höherer Wert als theoretisch möglich

Tabelle 42: Gewichtsanteile der bei der analytischen Bestimmung gebildeten Abbauprodukte in der Faserfraktion P-OptD# und als Vergleichswerte vom eingesetzten Pappelholz

Versuch P-Opt	W Ameisensäure [%]	W Essigsäure [%]	W Lävulinsäure [%]	W 5-HMF und Furfural [%]	$\Sigma$ Abbauprodukte [%]
1	0,2	0	0,4	1,0	1,6
2	0,3	3,4	0,3	1,3	5,3
3	0,3	0,9	0,4	1,4	3,0
4	0,3	0,8	0,7	1,2	3,1
5	0,3	0,9	0,6	1,1	2,8
6	0,5	3,2	0,3	1,4	5,4
7	0,2	0,8	0,5	1,0	2,5
8	0,2	0,4	0,5	0,7	1,8
9	0,3	1,6	0,4	1,4	3,7
10	0,3	3,0	0,4	1,4	5,1
11	0,2	0	0,6	0,5	1,2
12	0,4	2,4	0,6	1,1	4,4
13	0,4	0	1,0	0,7	2,1
14	0,3	0,1	0,8	0,8	2,0
15	0,2	0,4	0,7	0,7	2,0
Pappelholz	0,5	4,1	0,6	1,3	6,5

Tabelle 43: Ausbeute an Lignin und dessen Molekulargewichte sowie Elementaranalyse

Versuch P-Opt	Y <sub>Lignin</sub>	M <sub>n</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>w</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>z</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	D (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
1	65,5	612	726	863	1,2	65,3	6,0	< BG	< BG	28,0	99,4
2	17,7	650	789	964	1,2	60,9	6,0	< BG	< BG	31,9	98,8
3	43,5	718	939	1.240	1,3	63,0	6,1	< BG	< BG	30,2	99,3
4	49,4	590	714	870	1,2	63,1	5,8	< BG	< BG	30,7	99,6
5	50,8	617	748	870	1,2	62,9	5,9	< BG	< BG	30,6	99,4
6	15,3	712	891	1.130	1,3	62,3	6,4	< BG	< BG	30,2	98,9
7	69,4	408	422	436	1,0	67,8	8,0	< BG	< BG	24,2	100,0
8	4,7	409	418	431	1,0	62,6	5,9	< BG	< BG	31,2	99,7
9	38,2	687	891	1.169	1,3	64,4	6,6	< BG	< BG	28,5	99,5
10	24,2	675	828	1.020	1,2	61,3	6,1	< BG	< BG	32,1	99,4
11	4,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	65,1	5,8	< BG	< BG	28,9	99,8
12	3,9	891	1.562	2.977	1,8	59,8	5,9	< BG	< BG	33,2	98,9
13	63,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	64,9	6,0	< BG	< BG	27,3	98,2
14	56,1	521	586	668	1,1	66,1	6,1	< BG	< BG	28,3	100,4
15	5,1	411	422	434	1,0	62,8	5,8	< BG	< BG	30,2	98,8

n.b.: nicht bestimmt, da nur sehr kleiner Anteil von Lignin gelöst werden konnte

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 44: Verteilung von Lignin über die Fraktionen P-OptD und P-OptB, in der Waschlösung P-OptW-Lsg. sowie Vergleich zum Ligningehalt im eingesetzten Pappelholz

Versuch P-Opt	mLignin in B-OptD [g]	mLignin (B-OptB) [g]	mLignin in P-OptW-Lsg. [g]	$\Sigma$ Lignin [g]	$\Delta$ mLignin Rohstoff [g]
1	1,89	7,09	1,81	10,79	-0,03
2	5,94	1,91	0,74	8,60	-2,22
3	3,30	4,70	1,47	9,47	-1,34
4	3,32	5,34	1,74	10,39	-0,42
5	3,09	5,49	1,65	10,23	-0,58
6	6,48	1,66	0,80	8,94	-1,88
7	3,75	7,51	2,35	13,61	2,80
8	5,59	0,51	2,37	8,48	-2,35
9	4,41	4,13	1,33	9,87	-0,94
10	5,28	2,62	1,00	8,90	-1,92
11	8,95	0,48	1,98	11,41	0,60
12	5,56	0,43	2,17	8,16	-2,68
13	2,88	6,85	1,69	11,42	0,59
14	2,97	6,07	1,96	10,99	0,17
15	5,69	0,55	2,67	8,91	-1,91

Tabelle 45: Ausbeute an wasserlöslichen Komponenten, Zuckerzusammensetzung der Hemicellulosefraktion nach NREL-Hydrolyse und Gewichtsanteil sowie Ausbeute an Hemicellulose

Versuch P-Opt	Y <sub>wasserl. K.</sub> [%]	C <sub>Glucose</sub> [mg L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Xylose</sub> [mg L <sup>-1</sup> ]	W <sub>Hemicellulose</sub> [%]	Y <sub>Hemicellulose</sub> [%]
1	10,3	-	121,5	2,9	1,7
2	6,4	-	336,8	10,5	3,9
3	8,2	-	64,4	1,8	0,8
4	10,1	-	431,6	9,3	5,5
5	9,0	-	507,3	12,4	6,6
6	4,7	-	119,9	5,0	1,4
7	10,4	-	426,6	9,1	5,5
8	10,8	-	447,5	8,9	5,6
9	6,8	-	130,6	4,1	1,6
10	7,2	-	508,2	14,1	5,9
11	10,3	-	-	0,0	0,0
12	10,6	133,9	1.589,4	29,2	18,1
13	10,8	92,2	80,5	1,9	1,2
14	9,5	91,1	127,3	3,1	1,7
15	8,7	142,6	175,3	4,4	2,3

## Vorhersagemodelle für den Ethanol/Wasser-Aufschluss von Pappelholz:

$$Y_{\text{Extrakt über } P\text{-OptAR\#}} = -90,9311 + 0,726296 \cdot T + 0,244896 \cdot \tau - 0,0493833 \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,00227315 \cdot T^2 + 0,00677667 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,000649537 \cdot \tau^2 - 0,0110053 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (35)$$

$$R^2 = 97,2 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 94,4 \%$$

$$Y_{\text{Extrakt über } P\text{-OptD\#}} = -139,882 + 1,45634 \cdot T + 0,0386875 \cdot \tau - 0,563171 \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,0032156 \cdot T^2 + 0,00560667 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,00588246 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (36)$$

$$R^2 = 96,5 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 93,3 \%$$

$$Y_{\text{Faser}} = 240,787 - 1,46554 \cdot T - 0,03875 \cdot \tau + 0,564346 \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,00323718 \cdot T^2 - 0,0056 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,00586154 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (37)$$

$$R^2 = 96,5 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 93,9 \%$$

$$w_{\text{Lignin, unlöslich in } P\text{-OptD}} = 263,573 - 2,643 \cdot T + 2,15006 \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,0095347 \cdot T^2 - 0,0246548 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,0208633 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (38)$$

$$R^2 = 91,3 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 86,5 \%$$

$$Y_{\text{Lignin}} = -440,625 + 3,24272 \cdot T + 0,823021 \cdot \tau + 1,7061 \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,0093088 \cdot T^2 + 0,0165667 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,00217442 \cdot \tau^2 - 0,0413207 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (39)$$

$$R^2 = 95,8 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 91,6 \%$$

$$Y_{\text{Lignin, P-OptB+P-OptW-Lsg.}} = -560,395 + 4,79368 \cdot T + 0,967222 \cdot \tau + 0,538675 \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,0136037 \cdot T^2 + 0,0202829 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,00255238 \cdot \tau^2 - 0,0384539 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (40)$$

$$R^2 = 93,0 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 85,9 \%$$

$$M_{w \text{ Lignin}} = 7579,23 - 38,0326 \cdot T - 96,3402 \cdot w_{\text{Ethanol}} + 0,540418 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} \quad (41)$$

$$R^2 = 64,6 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 52,8 \%$$

$$Y_{\text{Hemicellulose}} = 74,8101 - 0,347083 \cdot T + 0,0605556 \cdot \tau - 1,20526 \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,000347222 \cdot T \cdot \tau + 0,0061333 \cdot T \cdot w_{\text{Ethanol}} - 0,000625714 \cdot w_{\text{Ethanol}}^2 \quad (42)$$

$$R^2 = 78,4 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 62,2 \%$$



## Skalierung und Optimierung des Aufschlusses von Pappelholz (Pap#)

Tabelle 46: Versuchsparameter für Aufschlüsse von Pappelholz im 13 L-Reaktor

Versuch Pap	T [°C]	$\tau$ [min]	m <sub>Holz</sub> [g]	W <sub>EtOH</sub> [%]	Holz : A-Lsg.	Bemerkung
5	220	200	1.300	65	1 : 6	Serie 1
6	220	200	1.300	65 W-Lsg. aus Pap5	1 : 6	
7	220	200	1.300	65 W-Lsg. aus Pap6	1 : 6	
8	220	200	1.300	65 W-Lsg. aus Pap7	1 : 6	
9	220	200	1.600	65	1 : 5	Serie 2
10	220	200	1.600	65 W-Lsg. aus Pap9	1 : 5	
11	220	200	1.600	65 W-Lsg. aus Pap10	1 : 5	
12	220	200	1.600	65 W-Lsg. aus Pap11	1 : 5	
13	220	200	1.600	65	1 : 5	
14	220	200	1.600	65	1 : 5	

Tabelle 47: Aufschluss- und Extraktionseffizienz, Ausbeute Faserfraktion und Ausbeute Lignin

Versuch Pap	Y <sub>Extrakt</sub> (über B-OptD) [%]	Y <sub>Faser</sub> [%]	Y <sub>Lignin A-Lsg.</sub> [%]	Y <sub>Lignin W-Lsg.</sub> [%]	Y <sub>Lignin Gesamt</sub> [%]
5	14,9	85,1	35,0	-	35,0
6	23,1	76,9	40,9	-	40,9
7	26,4	73,6	44,0	-	44,0
8	24,7	75,3	45,0	8,0	53,0
9	22,9	77,1	39,4	-	39,4
10	22,9	77,1	49,3	-	49,3
11	21,5	78,5	45,9	-	45,9
12	20,2	79,8	44,1	8,4	52,5
13	18,9	81,1	36,4	6,3	42,7
14	18,9	81,1	35,3	6,8	42,1

## Entwicklung und Optimierung der Hydrothermolysen von Buchenlignin (L#)

Tabelle 48: Versuchsparameter zur Hydrothermolysen von Buchenlignin

Versuch L	T [°C]	τ [s]	W <sub>NaOH</sub> [%]	Extraktionsmittel	Bemerkung
13	300	600	1,5	EA	
14	350	600	1,5	EA	
15	250	600	1,5	EA	
16	300	300	1,5	EA	
17	300	900	1,5	EA	
19	250	600	2,0	EA	
20	300	600	2,0	EA	
21	350	600	2,0	EA	
22	300	600	2,0	EA	Teer aus L20 anstelle Lignin
25	350	60	2,0	EA	
27	350	330	2,0	EA	
33	350	30	2,0	EA	
38	300	300	2,0	EA und MIBK	Probenahme über 288 min
39	350	300	2,0	EA und MIBK	Probenahme über 340 min
40	300	300	2,0	MIBK	zusätzlich 2,0 % HCOONa
41	350	300	2,0	MIBK	zusätzlich 2,0 % HCOONa
46	300	600	2,0	MIBK	
47	350	600	2,0	MIBK	
48	300	600	2,0	MIBK	zusätzlich 2,0 % HCOONa
49	350	600	2,0	MIBK	zusätzlich 2,0 % HCOONa
50	300	300	1,0	MIBK	2,5 % Syringol; 2,5 % Guajacol
51	300	600	1,0	MIBK	2,5 % Syringol; 2,5 % Guajacol
52	350	300	1,0	MIBK	2,5 % Syringol; 2,5 % Guajacol
53	350	600	1,0	MIBK	2,5 % Syringol; 2,5 % Guajacol
54	300	300	2,0	MIBK	
55	300	600	2,0	MIBK	
56	325	450	2,0	MIBK	
57	350	300	2,0	MIBK	
58	350	600	2,0	MIBK	
59	325	450	1,0	MIBK	2,5 % Syringol; 2,5 % Guajacol
91	300	450	2,0	MIBK	
92	325	300	2,0	MIBK	
93	325	450	2,0	MIBK	Dreifach als stat. Absicherung
94	325	600	2,0	MIBK	
95	350	450	2,0	MIBK	
96	325	450	1,0	MIBK	
97	325	450	3,0	MIBK	
98	325	450	4,0	MIBK	
103	325	450	2,0	MIBK	Flotte 1 : 2
104	325	450	3,0	MIBK	W <sub>Lignin</sub> = 15 % / Flotte 1 : 2
105	300	150	2,0	MIBK	
106	325	150	2,0	MIBK	
107	350	150	2,0	MIBK	

EA: Ethylacetat; MIBK: Methylisobutylketon (Isobutylmethylketon)

Tabelle 49: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche L13 - L17

Verbindung / Verbindungsklasse	WVerbindung(en) in Bezug zur Ölmasse [%]					
	Versuch L					
	15	13	14	16	13	17
Phenol	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1	0,2
Guajacol & Monomethoxyphenole	8,8	16,4	22,9	17,4	16,4	14,4
Syringol & Dimethoxyphenole	24,6	25	4,4	32,7	25	23,6
o-Hydroxyphenole	0,6	9,1	27,9	6,2	9,1	15,8
m-Hydroxyphenole	0	0	0,6	0	0	0,1
Benzen-1,2,3-Triole	0	0,5	0,8	0,6	0,5	0,9
Alkylphenole	0	0	0,4	0,1	0	0,2
Di.- und Trimethoxy-Alkylbenzene; Alkylbenzene	0,4	1,8	1,5	1,4	1,8	2,2
unbekannte Verbindungen / Oligomere	65,5	47,1	41,1	41,4	47,1	42,6

Tabelle 50: Zusammensetzung der Lösungsmittel-Extrakte

Verbindung / Verbindungsklasse	WVerbindung(en) in Bezug zur Ölmasse [%]			
	Extraktionsmittel			
	EA	MIBK	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Toluol
Phenol	0,2	0,2	0,3	0,2
Guajacol & Monomethoxyphenole	10,9	9,1	20,2	27,8
Syringol & Dimethoxyphenole	12,7	10,9	23,4	31,1
o-Hydroxyphenole	16,5	14,7	4,6	2,1
m-Hydroxyphenole	0,3	0,2	0,4	0,3
Benzen-1,2,3-Triole	0,7	0,6	0,5	0,0
Alkylphenole	0,2	0,2	0,3	0,4
Di.- und Trimethoxy-Alkylbenzene; Alkylbenzene	1,7	1,6	3,2	4,8
unbekannte Verbindungen / Oligomere	56,9	62,5	47,1	33,4

Tabelle 51: Konzentrationen der OH-Gruppen der Öl- und Teerfraktionen der Versuche L38 - 39

Probe L	gesamt alph. [mmol g <sup>-1</sup> ]	gesamt Carboxyl [mmol g <sup>-1</sup> ]	gesamt Phenol [mmol g <sup>-1</sup> ]	cond & Syringol [mmol g <sup>-1</sup> ]	Guajacol [mmol g <sup>-1</sup> ]	Catechol [mmol g <sup>-1</sup> ]	p-Hydroxyphenyl [mmol g <sup>-1</sup> ]
38-Öl <sub>MIBK</sub>	0,55	0,72	5,60	3,88	1,14	0,49	0,09
38-Öl <sub>EA</sub>	0,49	0,78	5,86	4,02	1,08	0,64	0,13
39-Öl <sub>MIBK</sub>	0,44	0,60	8,30	3,28	1,83	3,05	0,15
39-Öl <sub>EA</sub>	0,46	0,57	8,07	3,15	1,73	2,98	0,22
38-Teer <sub>MIBK</sub>	0,47	0,36	4,11	2,55	0,85	0,47	0,23
39-Teer <sub>MIBK</sub>	0,33	0,50	4,68	2,13	1,18	0,98	0,39

Tabelle 52: Ausbeute an Öl und Teer sowie Molekulargewichte der Teere zur statistischen Auswertung (T = 300 - 350 °C und  $\tau$  = 150 - 600 s,  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ ); Versuche L54 - 58, L91 - 95 und 105 - 107

Versuch L	Y <sub>Öl</sub> [%]	Y <sub>Teer</sub> [%]	M <sub>n</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>w</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>z</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	D (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
54	21,3	58,0	376	449	545	1,19
55	20,5	54,4	365	432	520	1,18
56	25,2	45,6	332	379	439	1,14
57	21,6	40,4	319	359	410	1,13
58	18,0	34,2	308	340	379	1,10
91	20,7	57,8	364	429	512	1,18
92	22,6	50,0	340	391	456	1,15
93*	22,9	50,3	339	389	454	1,15
94	20,1	42,2	326	370	425	1,13
95	24,2	36,8	307	338	374	1,10
105	21,6	66,3	392	460	571	1,17
106	20,3	60,9	382	419	498	1,10
107	24,1	53,9	337	386	444	1,15

\* Mittelwert aus 3 separat aufgearbeiteten Proben

Tabelle 53: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche L54 - L58, L 91 - 95, L105 - 107

Verbindung / Verbindungsklasse	WVerbindung(en) in Bezug zur Ölmasse [%]												
	Versuch												
	L54	L55	L56	L57	L58	L91	L92	L93*	L94	L95	L105	L106	L107
Phenol	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Guajacol & Monomethoxyphenole	10,8	11,9	12,1	14,2	11,1	7,6	8,6	8,9	7,7	9,5	13,3	13,7	13,7
Syringol & Dimethoxyphenole	35,1	29,8	23,4	17,9	4,7	30,3	26,1	22,0	17,1	10,0	31,4	31	28,7
o-Hydroxyphenole	2,3	5,1	12,7	16,8	27,8	4,5	8,6	11,6	15,7	18,8	3,6	5,6	9,4
m-Hydroxyphenole	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0	0
Benzen-1,2,3-Triole	0,0	0,0	0,7	1,1	0,9	0,3	0,6	0,9	1,3	1,3	0,2	0,6	0,8
Alkylphenole	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0	0	0
Di.- und Trimethoxy-Alkylbenzene; Alkylbenzene	7,2	2,4	2,7	2,6	1,9	1,1	1,8	2,1	2,3	2,0	1,1	1,4	2,7
unbekannte Verbindungen / Oligomere	44,6	50,7	48,5	47,5	53,5	56,2	54,3	54,4	55,8	58,2	50,3	47,6	44,6

\* Mittelwert aus 3 separat aufgearbeiteten Proben

Tabelle 54: Elementaranalyse der Öl- und Teerfraktionen der Versuche L91 - 98

Versuch L	Ölfraction						Teerfraction					
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
91	60,3	6,2	< BG	< BG	30,0	96,5	68,6	5,6	0,2	< BG	24,0	98,4
92	60,4	6,2	< BG	< BG	29,9	96,5	70,2	5,4	0,1	< BG	22,1	97,8
93*	60,8	6,1	< BG	< BG	29,8	96,7	71,2	5,5	0,1	< BG	21,9	98,7
94	61,4	6,0	< BG	< BG	29,2	96,6	72,5	5,3	0,1	< BG	20,6	98,4
95	61,4	6,0	< BG	< BG	28,1	95,5	73,6	5,3	0,1	< BG	19,5	98,6
96	60,7	6,1	< BG	< BG	30,0	96,8	70,3	5,5	0,1	< BG	22,7	98,5
97	60,1	5,9	< BG	< BG	29,0	95,0	71,2	5,3	0,1	< BG	21,8	98,5
98	58,8	5,7	< BG	< BG	29,2	93,7	70,0	5,2	0,2	< BG	22,9	98,3

\* Mittelwert aus 3 separat aufgearbeiteten Proben

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 55: pH-Werte, TC- und TOC-Messungen der Reaktionslösungen aus den Versuchen L91 - 95 und der dazugehörigen Eduktlösung

Versuch L	pH	TC ph=10 [g L <sup>-1</sup> ]	TOC ph=3 [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Amei.</sub> [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Methanol</sub> [g L <sup>-1</sup> ]
Edukt*	12,7	55,3		0,22	0,11
91	9,8	7,5	6,2	0,82	0,80
92	9,4	8,6	7,3	0,86	1,14
93	8,7	8,1	6,9	1,1	2,23
94	9,0	8,0	6,6	0,8	2,54
95	8,6	10,1	7,5	0,64	3,2

Tabelle 56: Konzentrationen der OH-Gruppen der Öl- und Teerfraktionen der Versuche L38 und 40

Probe L	gesamt alph. [mmol g <sup>-1</sup> ]	gesamt Carboxyl [mmol g <sup>-1</sup> ]	gesamt Phenol [mmol g <sup>-1</sup> ]	cond & Syringol [mmol g <sup>-1</sup> ]	Guajacol [mmol g <sup>-1</sup> ]	Catechol [mmol g <sup>-1</sup> ]	p-Hydroxy- phenyl [mmol g <sup>-1</sup> ]
38-Öl <sub>MIBK</sub>	0,55	0,72	5,60	3,88	1,14	0,49	0,09
40-Öl <sub>MIBK</sub>	0,48	0,90	5,89	4,15	1,06	0,57	0,10
38-Teer <sub>MIBK</sub>	0,47	0,36	4,11	2,55	0,85	0,47	0,23
40-Teer <sub>MIBK</sub>	0,49	0,70	4,21	2,81	0,85	0,38	0,17

Tabelle 57: Umsatz und Ausbeuten an Catechol und 3-Methoxycatechol sowie pH-Werte, TC-, TOC-Messungen und Konzentrationen an Ameisensäure und Methanol der Proben aus der Hydrothermolysen von Guajacol und Syringol (Edukt und L50 - 53 und L59)

Versuch L	C <sub>Guajacol</sub> [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Syringol</sub> [g L <sup>-1</sup> ]	X <sub>Guajacol</sub> [%]	X <sub>Syringol</sub> [%]	Y <sub>Catechol</sub> [%]	Y <sub>Methoxyc.</sub> [%]	pH	TC ph=10 [g L <sup>-1</sup> ]	TOC ph=3 [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Amei.</sub> [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Methanol</sub> [g L <sup>-1</sup> ]
Edukt	3,17	3,30	0	0	0	0	12,7	31,6	22,3	0,00	0,24
50	1,34	0,94	58	72	3	0	11,7	7,6	7,7	0,13	1,33
51	1,17	0,69	63	79	18	10	11,5	7,76	7,7	0,16	2,41
52	0,27	0,04	92	99	71	0	9,4	6,2	5,9	0,61	3,34
53	0,24	0,00	93	100	100	0	9,3	6,7	6,3	0,00	1,14
59	0,99	0,50	69	85	45	27	10,7	8,1	7,7	0,74	2,20

Tabelle 58: Ausbeuten an Öl und Teer der Versuche L40 - 41 und L48 - 49

Versuch L	Y <sub>Öl</sub> [%]	Y <sub>Teer</sub> [%]
40	12,3	78,3
41	18,3	58,5
46	16,3	70,8
47	18,6	55,9
48	18,0	64,9
49	21,3	55,6

Tabelle 59: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche L46 - 49

Verbindung / Verbindungsklasse	WVerbindung(en) in Bezug zur Ölmasse [%]			
	Versuch			
	L46	L48	L47	L49
Phenol	0,0	0,1	0,1	0,1
Guajacol & Monomethoxyphenole	9,8	10,7	11,6	12,4
Syringol & Dimethoxyphenole	38,7	37,0	32,9	27,5
o-Hydroxyphenole	1,8	1,8	11,6	11,8
m-Hydroxyphenole	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzen-1,2,3-Triole	0,3	0,2	1,0	1,1
Alkylphenole	0,0	0,0	0,0	0,0
Di.- und Trimethoxy-Alkylbenzene; Alkylbenzene	0,8	0,9	1,5	1,4
unbekannte Verbindungen / Oligomere	48,6	49,4	41,2	45,7

Tabelle 60: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche L93, 96 - 98

Verbindung / Verbindungsklasse	WVerbindung(en) in Bezug zur Ölmasse [%]			
	Versuch			
	L96	L93	L97	L98
Phenol	0,0	0,1	0,1	0,1
Guajacol & Monomethoxyphenole	9,0	8,9	7,8	8,1
Syringol & Dimethoxyphenole	28,2	22,0	16,2	13,3
o-Hydroxyphenole	5,2	11,6	16,9	16,8
m-Hydroxyphenole	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzen; 1,2,3- Triole	0,6	0,9	1,1	1,3
Alkylphenole	0,0	0,0	0,0	0,0
Di.- und Trimethoxy-Alkylbenzene; Alkylbenzene	1,0	2,1	1,4	0,8
unbekannte Verbindungen / Oligomere	56,0	54,4	56,5	59,6

Vorhersagemodelle für die basenkatalysierte Hydrothermolysen von Buchenlignin:

$$Y_{\text{Öl}} = -6,33083 + 0,0797 \cdot T + 0,0717556 \cdot \tau - 0,000161333 \cdot T \cdot \tau - 0,0000316296 \cdot \tau^2 \quad (43)$$

$$R^2 = 52,4 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 25,1 \%$$

$$Y_{\text{Teer}} = 142,768 - 0,2208 \cdot T + 0,0307089 \cdot \tau - 0,000358533 \cdot T \cdot \tau + 0,0000687037 \cdot \tau^2 \quad (44)$$

$$R^2 = 96,3 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 94,1 \%$$

$$M_{w, \text{Teer}} = 2174 - 8,885 \cdot T - 0,236 \cdot \tau + 0,011 \cdot T^2 + 0,000192593 \cdot \tau^2 \quad (45)$$

$$R^2 = 98,4 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 97,5 \%$$

## Entwicklung und Optimierung der Hydrothermolysen von Pappellignin (LP#)

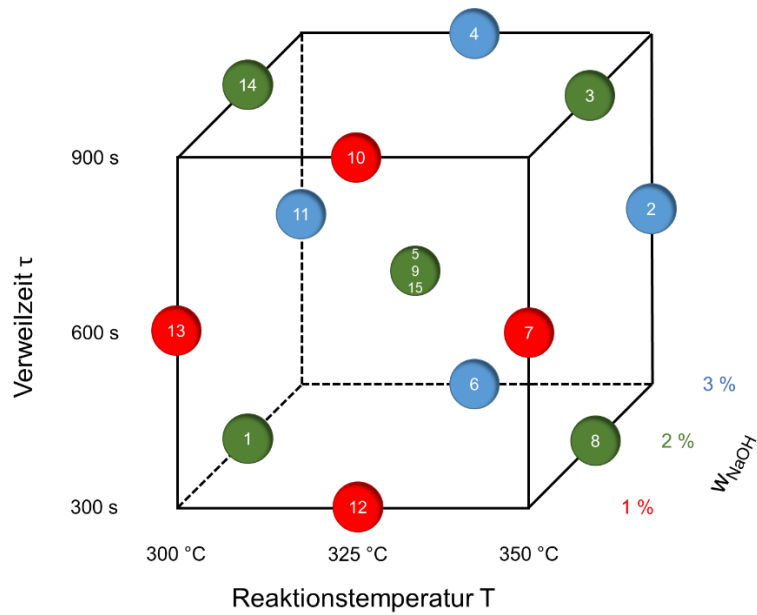


Abbildung 126: Versuchsplan zur Entwicklung und Optimierung der Hydrothermolysen von Pappellignin (LP1 - 15)

Tabelle 61: Versuchsparameter zur Hydrothermolysen von Pappellignin

Versuch LP	T [°C]	τ [s]	W <sub>NaOH</sub> [%]
1	300	300	2,0
2	350	600	3,0
3	350	900	2,0
4	325	900	3,0
5	325	600	2,0
6	325	300	3,0
7	350	600	1,0
8	350	300	2,0
9	325	600	2,0
10	325	900	1,0
11	300	600	3,0
12	325	300	1,0
13	300	600	1,0
14	300	900	2,0
15	325	600	2,0
16	300	150	2,0
17	325	150	2,0
18	350	150	2,0
19	325	300	2,0
20	300	600	2,0
21	350	600	2,0
22	300	450	2,0
23	325	450	2,0
24	350	450	2,0



Tabelle 62: Ausbeute an Öl und Teer sowie Molekulargewichte der Teere zur statistischen Auswertung (T = 300 - 350 °C und  $\tau$  = 300 - 900 s,  $w_{\text{NaOH}}$  = 1 - 3 %); Versuche LP1 - 15

Versuch LP	Y <sub>Öl</sub> [%]	Y <sub>Teer</sub> [%]	M <sub>n</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>w</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>z</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	D (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
1	16,2	59,8	330	859	2.856	2,7
2	15,5	58,7	274	663	2.179	2,4
3	17,9	19,9	266	746	2.708	2,8
4	21,3	61,3	250	676	2.558	2,7
5	18,7	27,8	235	554	1.867	2,4
6	20,6	78,7	261	491	865	1,9
7	18,5	23,0	204	500	1.961	2,5
8	15,6	63,7	279	632	2.218	2,3
9	18,8	33,4	248	643	2.359	2,6
10	18,5	24,6	208	425	1.230	2,0
11	17,0	68,1	239	583	1.494	2,4
12	16,4	84,4	374	847	2.493	2,3
13	14,3	92,5	317	798	2.552	2,5
14	17,8	27,0	225	550	2.078	2,4
15	18,4	39,2	252	577	2.105	2,3

Tabelle 63: pH-Werte, TC- und TOC-Messungen der Reaktionslösungen aus den Versuchen LP1 - 15 und den entsprechenden Eduktlösungen

Versuch LP	pH	TC <sub>ph=10</sub> [g L <sup>-1</sup> ]	TOC <sub>ph=3</sub> [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Amei.</sub> [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Methanol</sub> [g L <sup>-1</sup> ]
Edukt ( $w_{\text{NaOH}}$ = 1 %)	11,2	68,9		0,122	< BG
Edukt ( $w_{\text{NaOH}}$ = 2 %)	12,6	74,9		0,28	0,52
Edukt ( $w_{\text{NaOH}}$ = 3 %)	12,9	75,2		0,36	0,82
1	7,4	13,0	6,7	0,9	1,6
2	10,2	13,3	8,0	1,6	0,9
3	8,2	7,5	7,5	0,5	2,3
4	10,0	14,6	9,2	0,7	2,6
5	7,4	7,0	6,0	0,7	1,7
6	10,5	19,3	11,4	0,6	1,1
7	7,4	7,3	7,7	0,4	1,7
8	9,8	12,5	5,3	0,7	1,8
9	7,3	6,3	6,0	0,7	1,4
10	7,6	7,6	7,1	0,4	1,5
11	10,5	14,8	7,4	1,5	0,4
12	9,0	16,7	7,4	0,4	0,8
13	8,4	22,2	7,6	0,5	0,9
14	7,2	6,4	6,3	0,7	1,3
15	7,6	7,7	4,6	0,6	1,2

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 64: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche LP1 - 15

Verbindung / Verbindungs-klasse	WVerbindung(en) in Bezug zur Ölmasse [%]														
	Versuch														
	LP1	LP2	LP3	LP4	LP5	LP6	LP7	LP8	LP9	LP 10	LP11	LP12	LP13	LP14	LP15
Phenol	2,3	3,0	1,5	1,6	2,2	1,6	1,7	1,5	2,4	1,3	1,8	2,0	2,3	2,2	2,8
Guajacol & Monomethoxy-phenole	6,9	12,9	8,5	8,4	9,0	7,8	8,8	6,9	9,4	7,8	7,5	5,5	5,2	9,0	6,7
Syringol & Dimethoxyphenole	23,4	23,3	14,7	19,9	26,2	21,7	22,3	22,7	24,5	22,1	21,0	18,4	17,2	25,2	22,6
o-Hydroxyphenole	0,4	0,5	7,9	3,0	1,6	1,3	2,3	0,6	2,3	1,2	0,0	0,0	0,0	1,5	0,4
m-Hydroxyphenole	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzen-1,2,3-Triole	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Alkylphenole	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Di.- und Trimethoxy-Alkylbenzene; Alkylbenzene	0,5	1,1	1,2	1,0	0,7	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,0	0,0	6,2	0,6
unbekannte Verbindungen / Oligomere	66,4	59,2	65,9	66,1	60,3	67,3	64,5	68,0	61,3	67,5	69,5	74,1	75,3	55,9	66,8

Tabelle 65: Elementaranalyse der Öl- und Teerfraktionen der Versuche LP1 - 15

Versuch LP	Ölfraction						Teerfraction					
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
1	62,3	5,9	0,5	0,6	29,4	98,7	62,7	4,2	0,6	< BG	20,7	88,3
2	61,3	11,6	0,3	< BG	25,0	98,2	62,0	6,0	0,7	< BG	29,7	98,5
3	66,3	7,1	0,4	< BG	25,9	99,6	72,3	7,6	1,0	< BG	20,0	100,9
4	63,8	7,0	0,4	< BG	29,6	100,8	69,9	7,2	0,9	< BG	22,6	100,7
5	62,4	6,5	0,5	< BG	26,3	95,8	62,2	4,3	0,6	< BG	20,8	88,0
6	68,9	8,1	0,4	< BG	22,3	99,7	67,6	7,2	0,9	< BG	24,4	100,1
7	61,3	6,4	0,5	< BG	30,9	99,1	71,2	7,3	1,0	< BG	22,2	101,6
8	61,3	6,4	0,5	< BG	30,9	99,1	67,6	5,6	0,7	< BG	26,2	100,3
9	62,7	6,9	0,4	< BG	28,7	98,9	62,1	4,9	0,7	< BG	23,0	90,9
10	64,6	6,0	0,3	< BG	25,0	96,0	70,3	7,4	1,0	< BG	19,0	97,6
11	61,4	7,4	0,3	< BG	26,0	95,2	65,7	3,6	0,5	< BG	29,9	99,8
12	62,8	6,7	0,5	< BG	30,8	100,8	58,8	6,2	1,0	< BG	29,3	95,1
13	63,1	6,8	0,4	< BG	25,4	95,6	66,3	7,2	1,0	< BG	25,1	99,6
14	60,2	5,5	0,5	< BG	28,9	95,3	60,8	3,8	0,5	< BG	23,5	88,7
15	63,2	5,2	0,4	< BG	28,7	97,6	59,4	3,8	0,6	< BG	25,0	89,0

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

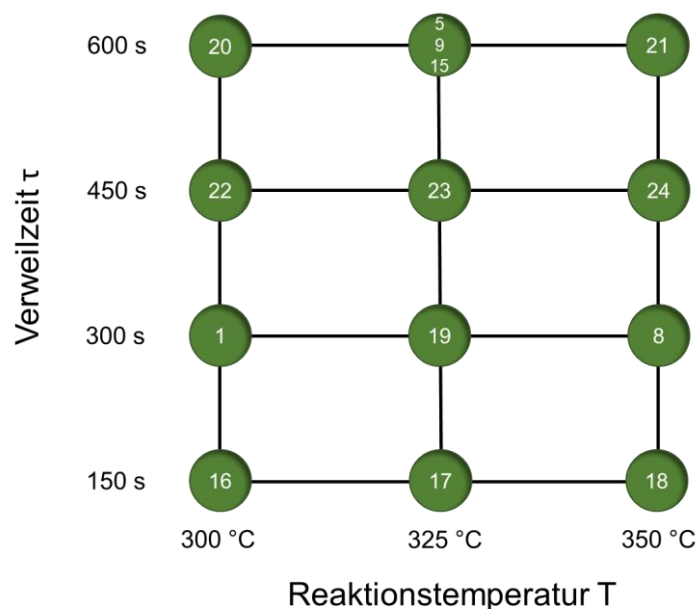


Abbildung 127: Versuchsplan zur weiteren Optimierung der Hydrothermolysse von Pappellignin bei  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$  (LP 1, 5, 8, 9, 15 - 24)

Tabelle 66: Ausbeute an Öl und Teer sowie Molekulargewichte der Teere zur statistischen Auswertung (T = 300 - 350 °C und  $\tau$  = 150 - 600 s,  $w_{\text{NaOH}} = 2\%$ ); Versuche LP1, 5, 8, 9, 15 - 24

Versuch LP	Y <sub>Öl</sub> [%]	Y <sub>Teer</sub> [%]	M <sub>n</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>w</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>z</sub> [g mol <sup>-1</sup> ]	D (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )
1	16,2	59,8	330	859	2.856	2,7
5/9/15*	18,6	33,5	245	591	2.110	2,4
8	15,6	63,7	279	632	2.218	2,3
16	10,9	69,9	377	922	2.682	2,4
17	13,4	66,0	336	845	2.578	2,5
18	18,4	57,1	312	833	2.769	2,7
19	15,8	51,8	329	865	2.848	2,6
20	17,3	30,1	232	578	2.193	2,5
21	21,8	31,9	257	714	2.579	2,8
22	15,0	45,7	305	855	2.938	2,8
23	18,4	37,9	287	810	2.909	2,8
24	20,3	23,4	180	479	2.144	2,7

\* Mittelwert aus den Versuchen LP5, 9 und 15

Tabelle 67: Zusammensetzung der Ölfractionen der Versuche LP16 - 24

Verbindung / Verbindungsclassse	W <sub>Verbindung(en)</sub> in Bezug zur Ölmasse [%]								
	Versuch								
	LP16	LP17	LP18	LP19	LP20	LP21	LP22	LP23	LP24
Phenol	2,9	2,6	2,4	2,4	2,1	2,6	2,5	2,2	2,6
Guajacol & Monomethoxyphenole	6,3	6,9	9,2	8,2	7,3	11,9	7,4	8,6	11,0
Syringol & Dimethoxyphenole	22,0	24,8	26,7	24,4	23,3	26,3	24,2	25,3	28,0
o-Hydroxyphenole	0,0	0,6	1,3	1,0	0,8	6,8	0,5	1,4	3,3
m-Hydroxyphenole	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Benzen-1,2,3-Triole	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Alkylphenole	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Di.- und Trimethoxy- Alkylbenzene; Alkylbenzene	0,8	0,6	0,5	0,5	0,6	0,7	0,9	0,7	0,8
unbekannte Verbindungen / Oligomere	67,9	64,5	59,9	63,7	65,9	51,7	64,4	61,8	54,2

Tabelle 68: Elementaranalyse der Öl- und Teerfraktionen der Versuche LP16 - 24

Versuch LP	Ölfraction						Teerfraction					
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]	Summe [%]
16	61,7	4,3	0,5	< BG	29,9	96,5	61,8	3,7	0,5	< BG	24,2	90,4
17	61,7	6,3	0,4	< BG	29,4	97,9	60,6	2,9	0,4	< BG	23,9	87,9
18	61,3	6,3	0,4	< BG	29,0	97,2	61,1	3,3	0,4	< BG	22,6	87,5
19	60,7	6,1	0,4	< BG	28,5	95,9	60,7	4,9	0,3	< BG	23,1	89,2
20	62,7	6,2	0,4	< BG	29,5	98,9	59,2	4,8	0,3	< BG	23,7	88,2
21	62,4	5,4	0,5	< BG	27,7	96,1	59,4	3,6	0,3	< BG	20,1	83,5
22	60,9	6,3	0,4	< BG	29,1	96,7	60,2	3,0	0,3	< BG	24,1	87,6
23	60,2	5,3	0,4	< BG	28,7	94,8	59,4	3,5	0,3	< BG	22,9	86,2
24	58,8	5,9	0,3	< BG	28,7	93,9	63,8	2,5	0,2	< BG	23,7	90,2

< BG: kleiner Bestimmungsgrenze

Tabelle 69: pH-Werte, TC- und TOC-Messungen der Reaktionslösungen aus den Versuchen LP16 - 24 und der entsprechenden Eduktlösung

Versuch LP	pH	TC ph=10 [g L <sup>-1</sup> ]	TOC ph=3 [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Amei.</sub> [g L <sup>-1</sup> ]	C <sub>Methanol</sub> [g L <sup>-1</sup> ]
Edukt (w <sub>NaOH</sub> = 2 %)	11,9	69,01	8,35	0,29	0,54
16	7,62	10,66	4,80	0,65	1,46
17	7,67	10,67	5,69	0,75	1,50
18	7,51	8,34	6,17	0,73	1,46
19	7,19	7,87	5,59	0,71	1,60
20	7,36	7,15	5,86	0,73	1,37
21	7,28	5,72	4,60	0,54	1,71
22	7,18	7,55	5,86	0,75	1,23
23	7,11	6,87	6,12	0,71	1,40
24	7,17	6,03	6,51	0,74	2,07

Vorhersagemodelle für die basenkatalysierte Hydrothermolysen von Pappellignin:

$$Y_{\text{Öl}} = -416,86 + 2,54635 \cdot T - 0,00455609 \cdot \tau + 19,4625 \cdot w_{\text{NaOH}} - 0,00372277 \cdot T^2 - 0,0573 \cdot T \cdot w_{\text{NaOH}} + 0,00000614744 \cdot \tau^2 \quad (46)$$

$$R^2 = 82,8 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 69,8 \%$$

$$Y_{\text{Teer}} = 743,17 - 1,6136 \cdot T - 0,202607 \cdot \tau - 303,807 \cdot w_{\text{NaOH}} + 0,6017 \cdot T \cdot w_{\text{NaOH}} + 0,0000566688 \cdot \tau^2 + 0,0352667 \cdot \tau \cdot w_{\text{NaOH}} + 23,0952 \cdot w_{\text{NaOH}}^2 \quad (47)$$

$$R^2 = 89,1 \% \quad R_{\text{korr}}^2 = 78,1 \%$$

$$M_{w,Teer} = 18509,5 - 87,425 \cdot T - 6,32365 \cdot \tau - 1551,63 \cdot w_{NaOH} + 0,107938 \cdot T^2 + 0,0141 \cdot T \cdot \tau + 3,78 \cdot T \cdot w_{NaOH} + 0,000457906 \cdot \tau^2 + 0,505833 \cdot \tau \cdot w_{NaOH}$$

$$R^2 = 95,5 \% \quad R_{korr}^2 = 89,4 \% \quad (48)$$

$$Y_{\text{Öl bei } w_{NaOH}=2\%} = -14,9471 + 0,08455 \cdot T + 0,0114044 \cdot \tau$$

$$R^2 = 80,3 \% \quad R_{korr}^2 = 76,0 \% \quad (49)$$

$$Y_{Teer \text{ bei } w_{NaOH}=2\%} = 239,267 - 0,5116 \cdot T - 0,496722 \cdot \tau + 0,0013384 \cdot T \cdot \tau$$

$$R^2 = 58,8 \% \quad R_{korr}^2 = 43,3 \% \quad (50)$$

$$M_{w,Teer \text{ bei } w_{NaOH}=2\%} = 1849,0 - 2,78 \cdot T - 0,525111 \cdot \tau$$

$$R^2 = 57,6 \% \quad R_{korr}^2 = 48,2 \% \quad (51)$$

## Lebenslauf

### Gerd Unkelbach

geboren am 21.09.1979 in Bonn

deutsche Staatsangehörigkeit

#### Berufstätigkeit

- Seit 01/12     Leiter des Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP in Leuna
- 09/10 – 12/11   Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP in Leuna
- 04/05 – 08/10   Technischer Angestellter in der Abteilung „Umweltengineering“ am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT in Pfinztal
- 10/04 – 03/05   Wissenschaftliche Hilfskraft in der Abteilung „Energetische Materialien“ am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie in Pfinztal
- 11/00 – 07/02   Studentische Hilfskraft an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg im Bereich EDV und Informatik
- 01/00 – 10/00   Grundwehrdienstleistender in der Abteilung G6 im Streitkräfteamt als IT-System- / Nutzerbetreuer in Bonn
- 07/99 – 12/99   Chemielaborant bei der Firma SGL Carbon Werk Ringsdorff in Bonn-Mehlem

#### Ausbildung

- 10/00 - 10/04   Chemiestudium an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg Standort Rheinbach, Abschluss Diplom-Chemiker (FH)
- 09/96 – 06/99   Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Firma SGL Carbon Werk Ringsdorff in Bonn-Mehlem, gleichzeitig Erwerb der Fachhochschulreife am Goldenberg Berufskolleg des Erftkreises in Wesseling
- 09/90 – 06/96   Carl-Schurz-Realschule Bonn, Abschluss Mittlere Reife mit Qualifikation
- 09/86 – 06/90   Kath. Grundschule Wachtberg-Pech