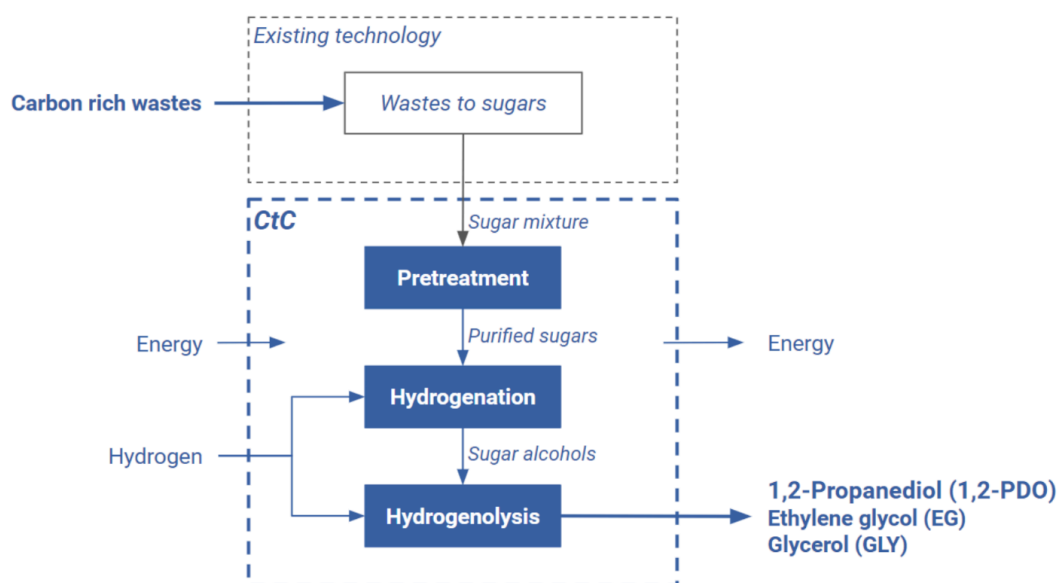


## Teil 1 - Kurzbericht

Im dem vorliegenden Verbundprojekt "Bioball - CtC - Kohlenhydrathaltige Abfälle zu Chemikalien" wurde die Herstellung von Glycolen mit Propylenglycol (1,2-PDO) als Hauptprodukt aus kohlenhydrathaltigen Abfällen untersucht werden (Schema 1).



**Schema 1: Vereinfachtes Fließschema des CtC-Prozesses.**

Zur Bestimmung der Hauptkomponenten (Zucker, Zuckeralkohole und mehrwertige Alkohole) und aller Nebenprodukte wurden zuverlässige Gaschromatographie- (GC) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Methoden (HPLC) entwickelt. Insgesamt konnten 25 verschiedene Komponenten erfolgreich quantitativ bestimmt werden. Die Methoden wurden erfolgreich eingesetzt, um die Zusammensetzung der kommerziellen Proben zu bestimmen (AP 3) sowie den Umsatz und Selektivitäten der Hydrierung und Hydrogenolyse Reaktionen (AP 4 und AP 5) zu quantifizieren.

Die kommerziellen kohlenhydrathaltigen Rohstoffe, die noch viele für den Katalysatoren schädliche Komponenten enthalten, wurden in verschiedenen Aufreinigungsprozessen, sowohl als Batch als auch im kontinuierlichen Betrieb, behandelt (AP 3). Bei einem Screening von verschiedenen Materialien (Aktivkohlen, Adsorptionsmittel, unterschiedliche Ionentauscher sowie verschiedenste Fällungsreagenzien) konnten die Verunreinigungen mit dem Fokus auf Katalysatorgifte, wie Schwefel, Chlor, Stickstoff und Phosphor, bereits stark reduziert werden. Die für eine anschließende katalytische Anwendung benötigten Zielwerte (<5 ppm) konnten jedoch nicht erreicht werden. Die Notwendigkeit einer vollständigen Entfernung wurde bestätigt, indem die teilweise gereinigten Zucker-Lösungen hydriert wurden und eine deutliche Deaktivierung des Katalysators im Vergleich zu entsprechend reinen Zucker-Lösungen beobachtet wurde. Im Projektzeitraum ist bekannt geworden, dass eine dritte Seite offenbar sehr nahe an der Zielstellung von AP 3 ist. Es wurde deswegen entschieden, die eigenen Arbeiten an diesem Arbeitspaket zu pausieren und die Zusammenarbeit mit der dritten Seite zu evaluieren.

Für die Hydrierung von Glucose und Xylose zu den entsprechenden Zuckeralkoholen wurden fünf verschiedene kommerzielle Katalysatoren (sowohl Nickel als auch auf Ruthenium basierend) mit

reinen Zuckerlösungen als Modellsysteme in verschiedenen Konzentrationen getestet (AP4). Während des Katalysator-Screenings wurde festgestellt, dass der Druck eine wichtige Rolle für die Reaktionskinetik spielt. Wenn der Druck auf 80 bar erhöht wurde, verkürzte sich die Reaktionszeit bis zum Erreichen der vollständigen Zuckerumwandlung und einer Selektivität von über 95 % erheblich. Dadurch wurden die Projektziele dieses Arbeitspakets erreicht.

Zusätzlich wurde die Stabilität eines ausgewählten Katalysators über einen längeren Zeitraum überprüft. Eine Deaktivierung des Katalysators wurde über die Laufzeit (300 h) beobachtet und die GC- und HPLC-Analysen zeigten eine Verringerung des Zuckerumsatzes während die Zuckerselektivität nicht beeinträchtigt wurde. Die anschließende Analyse des Katalysators ergab eine Verschmutzungsschicht auf der Katalysatoroberfläche, die höchstwahrscheinlich der Grund für die Deaktivierung war.

Im nächsten Schritt wurde die Hydrogenolyse von reiner Zuckeralcohol zu Glycolen untersucht (AP 5). Als erstes wurde ein kinetisches Modell für diese komplexe Reaktion durch Modellierungsansätze mit JMP und Python erfolgreich entwickelt. Mit diesem Vorhersagemodell konnte eine bessere und belastbare Vorhersage in Bezug auf die Produkte im typischen Betriebsbereich der Daten gemacht werden, was bei der Auswahl der besten Parameter-Kombinationen für die maximale Produktion von Propylenglykol helfen kann.

Nach einem vorläufigen Screening von über 40 Katalysatoren durch die assoziierten Verbundpartner wurde ein ausgewählter Katalysator sowohl im Batch als auch im kontinuierlichen Prozess bei Air Liquide Forschung und Entwicklung untersucht. Die Reaktion führte zu einem komplexen Reaktionsgemisch, bei dem über 15 organische Verbindungen im Reaktionsgemisch beobachtet wurden. Die meisten der organischen Verbindungen konnten erfolgreich identifiziert werden, jedoch konnte die Massenbilanz nicht vollständig geschlossen werden. Die für das Projekt gesetzten Zielwerte an Ausbeuten von Glycolen konnten dabei aber nicht erreicht werden.

Aufgrund des Katalysatorsystems für diese Reaktion, bei dem der Einsatz von Natronlauge notwendig war, wurde eine Literaturstudie über mögliche Korrosionsmechanismen durch Natronlauge durchgeführt. Diese diente zur besseren Einschätzung, ob und unter welchen Bedingungen eine Korrosion der Anlage möglich wäre. Zusätzlich wurde eine analytische Methode zur Detektion von Eisen in der Produktlösung entwickelt und damit wurde der Eisengehalt während der Versuche regelmäßig gemessen. Über die Laufzeit der Versuche konnte aber kein Eisen im Produkt gefunden werden (unter der Nachweisgrenze <2 ppm).

Autoren:

Hannah Fergen, Marine Bouge, Giuseppe Cusati,  
Air Liquide Forschung & Entwicklung GmbH; Gwinnerstraße 27-33, 60388 Frankfurt

---

## Teil 2 - Eingehende Darstellung der durchgeführten Arbeiten

Die durchgeführten Arbeiten der Air Liquide Forschung und Entwicklung (AL F&E) innerhalb des Projektes gemäß der ursprünglichen Gesamtvorhabensbeschreibung (GVB) waren Aufgaben oder Teilaufgaben in den folgenden Arbeitspaketen (AP):

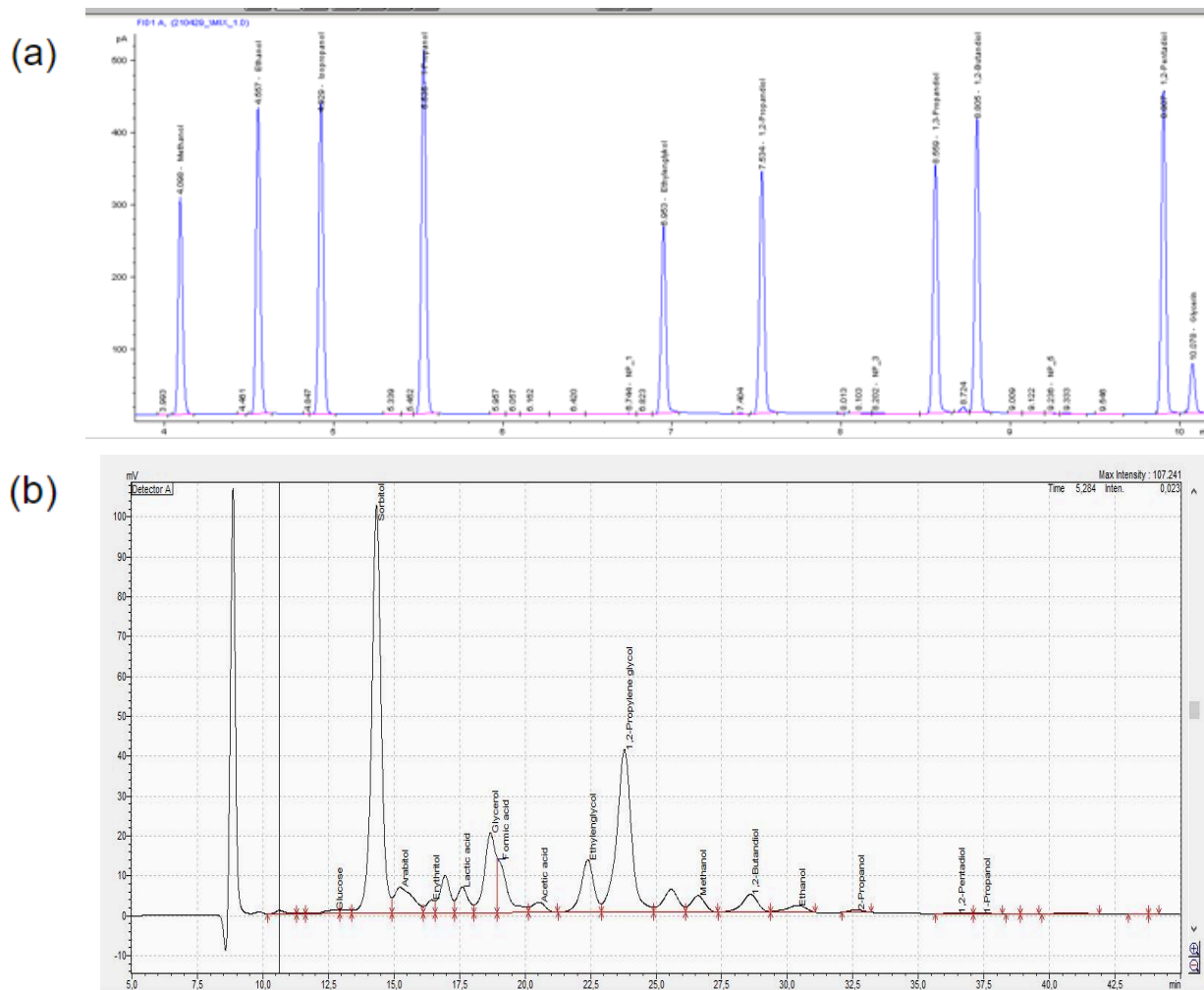
- AP 2: Erarbeitung einer Analysemethode
- AP 3: Aufreinigung von kohlenhydratreichen Reststoffströmen
- AP 4: Umsetzung von Zuckerströmen zu Zuckeralkoholen
- AP 5: Umsetzung von Zuckeralkoholen zu Glycolen
- AP 9: Systemanalyse und Wertschöpfungsketten

### AP 2: Erarbeitung einer Analysemethode

Um die besten Katalysatoren und die optimalen Prozessbedingungen für diese beiden Reaktionen auswählen zu können, mussten genaue Analysemethoden entwickelt werden, um die große Anzahl der hergestellten Verbindungen sowie die erreichten Umsatzraten zu charakterisieren. Bis zu 25 Substanzen wurden als wichtig identifiziert und sollten bestimmt werden, um die Massenbilanz so weit wie möglich zu schließen.

Die interessierenden Substanzen waren: Zucker (z.B. Glucose, Fructose, Xylose, Mannose); Zuckeralkohole (z.B. Sorbit, Xylit, Mannit); organische Säuren (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure); ein- und mehrwertige Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, Glycerin).

Für die ein- und mehrwertigen Alkohole wurde eine gaschromatographische (GC) Methode zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Wasser angepasst. Ein Volumen von 0,5 µl der Probe wurde mit einem Splitverhältnis von 25:1 in eine Standard-RTX-1-Säule injiziert, eine unpolare Säule mit quervernetztem Dimethylpolysiloxan. Ein Temperaturprogramm für die erwarteten Komponenten wurde optimiert, was zu einer Messung der Alkohole mit guter Genauigkeit und Präzision führte (Beispiel in Abbildung 1a).



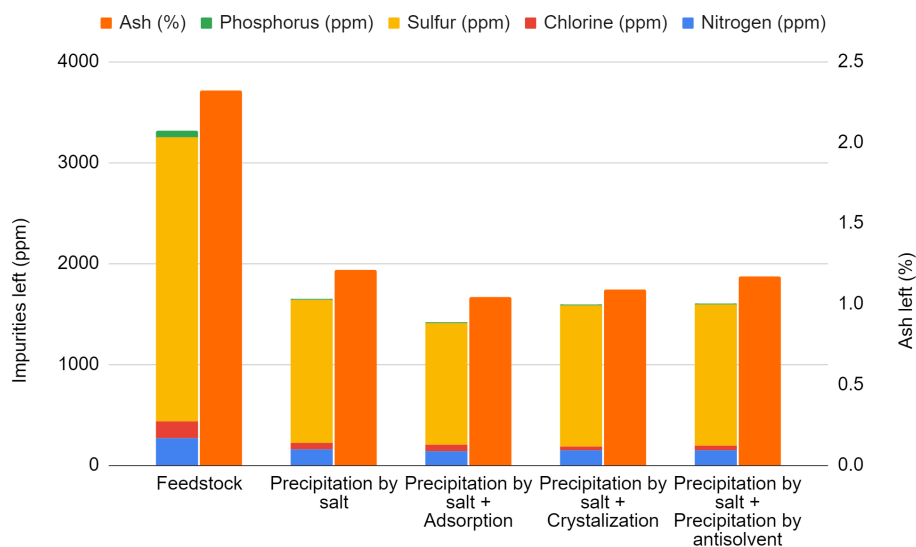
**Abbildung 1.** Chromatogramme (a) aus der GC einer Standardmischung der betreffenden Alkohole in Wasser und (b) aus der HPLC einer tatsächlichen Probe.

Mit dieser GC-Methode war es jedoch nicht möglich, den Zucker oder die Zuckeralkohole zu bestimmen, da diese Verbindungen nicht flüchtig sind und ohne Derivatisierung nicht in die Gasphase überführt werden können. Außerdem können die organischen Säuren nicht mit GC mit Flammenionisationsdetektor (FID) gemessen werden, da diese Verbindungen bei den erwarteten niedrigen Konzentrationen kein Signal auf dem FID zeigen.

Daher wurde eine Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit einem Brechungsindexdetektor (RI) entwickelt. Es wurden verschiedene Säulen von unterschiedlichen Herstellern getestet. Als Säule mit den besten Trenneigenschaften für die meisten Verbindungen erwies sich die Eurokat H-Säule der Knauer GmbH - eine Säule, die Analyten auf der Grundlage ihrer Ladung und Größe trennt, was durch ein vom Hersteller durchgeführtes Säulenscreening festgestellt wurde. Die Eurokat H Säule ist eine Kationenaustauschersäule und wurde mit einer 0,01 mol/L Schwefelsäurelösung als Eluent verwendet. Abbildung 1b zeigt ein Beispiel für ein typisches Chromatogramm.

### AP 3: Aufreinigung von kohlenhydratreichen Reststoffströmen.

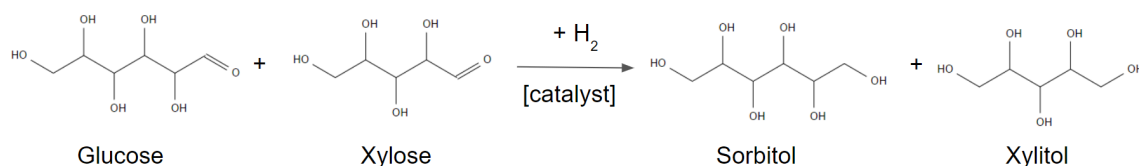
Bei allen kommerziell-verfügbaren Zuckerlösungen der sogenannten “zweiten Generation” aus kohlenhydrathaltigen Abfallströmen von verschiedenen Anbietern ergab die Analyse einen hohen Gehalt an Verunreinigungen (100 bis 10000 ppm an Chlor, Schwefel, Stickstoff und Phosphor), die eine schnelle Deaktivierung des Katalysators verursachen und daher entfernt werden müssen. Die für die Vorbehandlung der Zuckerlösungen getesteten Reinigungsmethoden waren: (i) Ausfällung durch Salze (Bariumhydroxid und Calciumhydroxid); (ii) Adsorption an Aktivkohle, Aluminiumoxid, sauren und basischen Ionenaustauscherharzen; (iii) Kristallisation in Ethanol; (iv) Ausfällung durch Antisolvent-Ethanol; (v) Flüssig-Flüssig-Extraktion mit polaren und apolaren Lösungsmitteln. Darüber hinaus wurden im Labormaßstab kombinatorische Sequenzen untersucht, um die Verunreinigungen auf das erforderliche Maß (<5 ppm) zu reduzieren. Keine davon hat jedoch zu einer vollständigen Entfernung geführt, wie aus Abbildung 2 hervorgeht, in der die verbleibenden Verunreinigungen nach der Ausfällung durch Salz und deren Kombination mit anderen Reinigungsmethoden dargestellt sind. 50 Prozent der Verunreinigungen konnten nur durch Fällung entfernt werden. Dennoch zeigten die kombinatorischen Methoden nur geringe Verbesserungen. Das beste Ergebnis wurde mit einer Kombination aus Salzfällung und Adsorptionssäule erzielt.



**Abbildung 2.** Auswirkungen verschiedener Reinigungssequenzen auf die Verunreinigungsmenge von Zuckerlösungen der zweiten Generation.

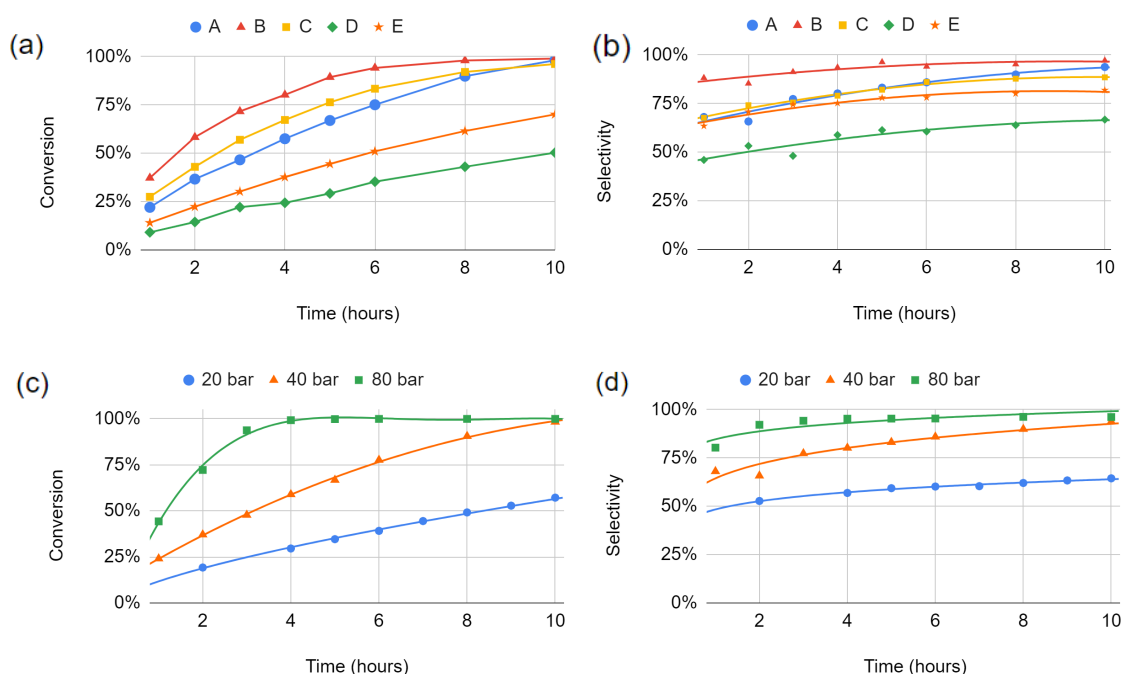
### AP 4: Umsetzung von Zucker zu Zuckeralkohol

Die Hydrierung von Glucose und Xylose zu den entsprechenden Zuckeralkoholen (Schema 1) ist der erste Reaktionsschritt im untersuchten Carbohydrate-waste-to-chemical-Prozess (CtC). Die Optimierung der Zuckerhydrierung wurde mit reinen Zuckern in Lebensmittelqualität als Modellverbindungen durchgeführt: Zunächst in einem Autoklavsystem, dann in einem kontinuierlichen Festbettsystem zur weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen. Anschließend wurde die Hydrierung mit Zuckern der zweiten Generation durchgeführt.



**Schema 1.** Erster Reaktionsschritt: Hydrierung von Zuckern zu Zuckeralkoholen.

Das Katalysatorscreening mit kommerziellen Katalysatoren für die Hydrierung von verschiedenen Anbietern ermöglichte die Bestimmung eines geeigneten Katalysators. Es wurden fünf Katalysatoren auf Ruthenium- oder Nickelbasis getestet (Abbildung 3). Katalysator B zeigte die beste Leistung (Abbildung 3a und 3b) und wurde daher für weitere Untersuchungen ausgewählt. Während des Katalysatorscreenings wurde festgestellt, dass der Druck eine wichtige Rolle für die Reaktionskinetik spielt. Wird der Druck auf 80 bar erhöht, verkürzt sich die Reaktionszeit bis zum Erreichen eines vollständigen Zuckerumsatzes und einer Selektivität von mehr als 95% erheblich (Abbildung 3c und 3d).

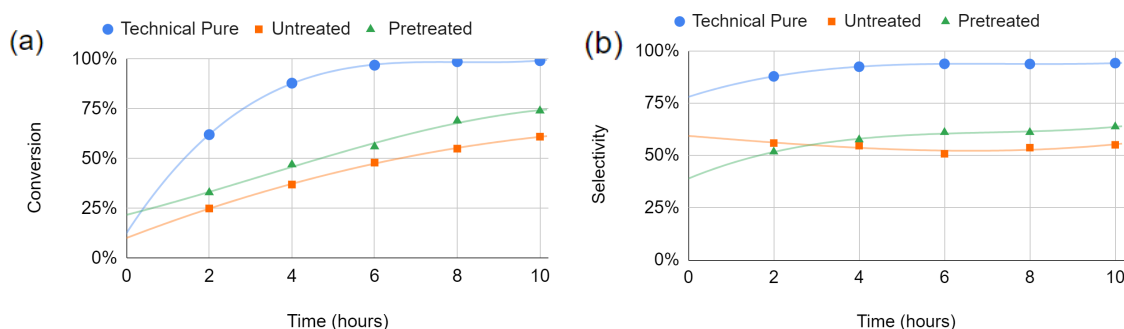


**Abbildung 3.** Katalysator-Screening für die Hydrierung von Zuckern im Hinblick auf (a) Glucose-Umsatz und (b) Sorbitol-Selektivität in einem 1-L-Edelstahl-Autoklaven. Auswirkung des Drucks auf (c) den Glukoseumsatz und (d) die Sorbitolselektivität.

Nachdem der geeignete Katalysator ausgewählt worden war, wurde die Zuckerhydrierung in einem kontinuierlichen Festbettssystem weiter untersucht. Zunächst wurden in Kurzzeitexperimenten (~72 Stunden) verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten durch Variation der stündlichen Flüssigkeits-Raumgeschwindigkeit (LHSV) und der stündlichen Gas-Raumgeschwindigkeit (GHSV) getestet. Die Ergebnisse zeigten, dass die LHSV einen großen Einfluss auf die Glucose-Umsetzung hat und die GHSV nur einen geringen. Die optimierten Prozessbedingungen führten zu einer Sorbitol-Ausbeute von ~98%.

In den Experimenten mit mittlerer Laufzeit (~300 Stunden) nahm der Zucker-Umsatz jedoch ab, während die Zucker-Selektivität nicht beeinträchtigt wurde. Die anschließende Analyse des Katalysators zeigte eine Verschmutzungsschicht auf der Katalysatoroberfläche, die höchstwahrscheinlich der Grund für die Deaktivierung war.

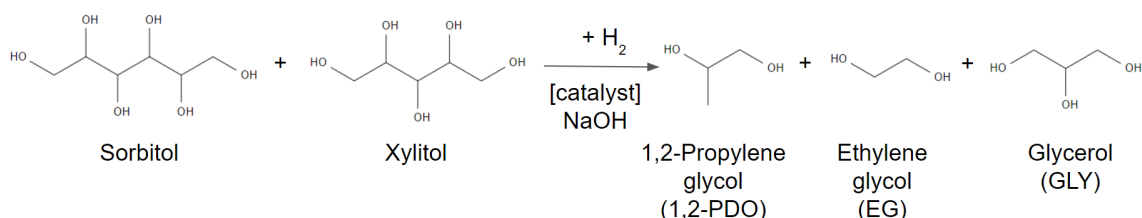
Die optimierten Reaktionsbedingungen wurden auch mit unbehandelten und mit intern vorbehandelten Zucker der zweiten Generation untersucht (Abbildung 4). Beide führten zu einem deutlichen Rückgang des Umsatzes im Vergleich zur Verwendung von Zucker in Lebensmittelqualität, was zeigt, dass die Entfernung von Verunreinigungen mit den untersuchten Reinigungsmethoden für eine gute katalytische Leistung nicht ausreicht und die Vorbehandlung daher weiter verbessert werden sollte.



**Abbildung 4.** Vergleich zwischen Zuckern in Lebensmittelqualität, die die gleiche Zusammensetzung wie die getesteten Zucker der 2. Generation haben, und Zuckern der 2. Generation (unbehandelt und vorbehandelt) hinsichtlich (a) Glukoseumsatz und (b) Sorbitolselektivität. Die Tests wurden in einem 0,6-Liter-Festbettreaktor durchgeführt.

## AP 5: Umsetzung von Zuckeralkoholen zu Glycolen

Der zweite Reaktionsschritt des CtC-Prozesses ist die Hydrogenolyse zu Glykolen (Schema 2). Es wurde ein kinetisches Modell für die Hydrogenolyse von Zuckeralkoholen zu Glycolen erstellt. Die Modellierungsansätze mit JMP und Python führten zur Entwicklung von Modellen mit neuronalen Netzen in JMP und verschiedenen Regressionsmodellen in Python, die mit einem Datensatz von 142 Datenpunkten aus den Versuchsergebnissen der assoziierten Verbundpartner trainiert und validiert wurden. Mit diesem Vorhersagemodell konnte eine bessere und belastbare Vorhersage in Bezug auf die Produkte im typischen Betriebsbereich der Daten gemacht werden, was bei der Auswahl der besten Parameter-Kombinationen für die maximale Produktion von Propylenglycol helfen kann.



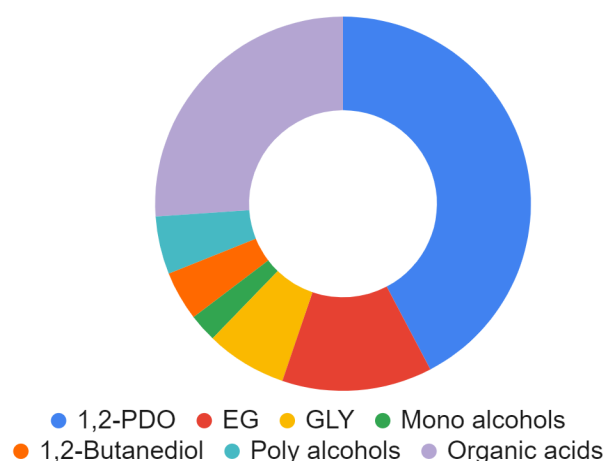
**Schema 3.** Zweiter Reaktionsschritt. Hydrogenolyse von Zuckeralkoholen zu Glycolen.

Nach einem vorläufigen Screening der Katalysatoren für die Reaktion durch die assoziierten Verbundpartner wurde ein ausgewählter Katalysator sowohl im Batch als auch im kontinuierlichen Prozess bei Air Liquide Forschung und Entwicklung untersucht. Der Festbettreaktor wurde auf die Bedingungen für den zweiten Schritt des Verfahren, die Hydrierung von Zuckeralkoholen zu Glycolen angepasst, um den ausgewählten BASF Katalysator zu testen. Hierbei wurde, während der Einschätzung der potentiellen Risiken, eine mögliche Korrosion der Anlage durch die Anwesenheit von Natronlauge im Reaktionsmedium bei hohen Temperaturen als sehr wahrscheinlich eingestuft. Eine Literaturstudie über mögliche Korrosionsverfahren durch Natronlauge wurde durchgeführt, um besser einschätzen zu können, ob und unter welchen Bedingungen eine Korrosion der Anlage möglich ist. Gemäß der Literatur sind bei Temperaturen größer als 180 °C schon geringe Konzentrationen von Natronlauge in der Zuckerlösung ausreichend, um eine starke Korrosion bei dem Werkstoff der vorhandenen Versuchsanlagen zu verursachen. Erste Untersuchungen wurden im Autoklaven unter den von BASF optimierten Bedingungen durchgeführt, um das Korrosionspotential unter den tatsächlichen Bedingungen abschätzen zu können. Eine analytische Methode, um Eisen im Produkt zu analysieren, wurde entwickelt (s. AP 2) und der Eisengehalt wurde während der Versuche regelmäßig gemessen. Über die Laufzeit der Batchversuche konnte kein Eisen (< 2 ppm) im Produkt gefunden werden.

-----VERTRAULICHE INFORMATION (Anfang)-----

-----VERTRAULICHE INFORMATION (Ende)-----

Die Hydrogenolyse führte zu einem komplexen Reaktionsgemisch (Abbildung 6) aus über 15 organischen Verbindungen. Mit den entwickelten analytischen HPLC/GC-Methoden konnten die meisten der organischen Verbindungen erfolgreich identifiziert werden, wobei aber die Massenbilanz nicht vollständig geschlossen werden konnte.



**Abbildung 6.** Beispielhafte Verteilung (wt.%) der erhaltenen organischen Verbindungen bei der Hydrogenolyse.

## AP 9: Systemanalyse und Wertschöpfungsketten

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Provadis wurden potentielle biogene Reststoffströme erfolgreich identifiziert. Die in Deutschland verfügbare theoretische Biomasse stammt aus land- und forstwirtschaftlichen, kommunalen, industriellen und sonstigen Reststoffen, ein großer Teil der

theoretischen Biomasse wird jedoch für die Produktion von Nahrungsmitteln oder für die stoffliche/energetische Nutzung verwendet. Im Hinblick auf kohlenhydrathaltige Reststoffe für die Produktion von Zuckern der zweiten Generation sind insbesondere die Reststoffe aus der Landwirtschaft (Reisstroh, Maisstroh, Weizenstroh und Bagasse) und der Forstwirtschaft (Holz und Miscanthus als Energiepflanzen) von Interesse.

## Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweise

In der folgenden Tabelle sind die zentralen Zahlen der Nachkalkulation der Vorkalkulation gegenübergestellt.

**Tabelle: Nachkalkulation der gesamten Selbstkosten**

<b>Position</b>	<b>Gesamtvorkalkulation (€)</b>	<b>Gesamtnachkalkulation (€)</b>
0813 Materialkosten	97.735,-	<b>135.696,07</b>
0837 Personalkosten	810.174,-	<b>758.191,95</b>
0838 Reisekosten	1.000,-	<b>104,40</b>
0850 sonstige Kosten	74.640,-	<b>40.520,12</b>
0881 gesamte Selbstkosten	983.549,-	<b>934.512,54</b>

## Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Arbeiten zur Analysemethode (AP 2) stellten die Grundlage für die durchgeführten experimentellen Arbeiten sowohl bei den assoziierten Verbundpartnern als auch bei Air Liquide Forschung und Entwicklung und waren daher sehr wichtig. Die Arbeiten zur Aufreinigung von kohlenhydrathaltigen Reststoffströmen (AP3), die Umsetzung von Zucker zu Zuckeralkoholen (AP 4) und die Umsetzung von Zuckeralkoholen zu Glycolen untersuchten die verschiedenen, aufeinanderfolgende Schritte des CtC-Prozesse. Aufgrund der stark basischen Bedingungen des optimierten Katalysatorsystems für die Umsetzung von Zuckeralkoholen zu Glykogen (AP 5) wurde ein erhöhtes Korrosionsrisiko für die Anlage identifiziert, das hoch relevant und für zusätzliche geleistete Stunden und Versuche verantwortlich war.

Insgesamt betrachten wir die geleisteten Arbeiten und deren Aufwand für das Ergebnis als angemessen.

## Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses - auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft - im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Eine Verwertung der Ergebnisse in einem kommerziellen Sinne ist aufgrund des Nicht-Ereichens der Projektziele zum jetzigen Zeitpunkt nicht vorgesehen.

## Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im Projektzeitraum ist bekannt geworden, dass eine dritte Seite offenbar sehr nahe an der Zielstellung von AP 3 ist. Es wurde deswegen entschieden, die eigenen Arbeiten an diesem Arbeitspaket zu pausieren und die Zusammenarbeit mit der dritten Seite zu evaluieren.

Für die anderen Themenschwerpunkte und APs der Air Liquide Forschung und Entwicklung sind uns während der Durchführung keine gravierenden Fortschritte anderer Stellen bekannt geworden.

## Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Auf dem Jahrestreffen BioBall wurden regelmäßig die Ergebnisse des CtC-Projektes als Vortrag und/oder Poster vom Projektkonsortium vorgestellt. Im Folgenden sind die Publikationen im Rahmen der Jahrestreffen mit Beitrag von Air Liquide Forschung und Entwicklung aufgeführt.

- Christian Pfeifer, Kevin Vogel, Matthias Kasper, Giuseppe Cusati, *2nd Generation Sugar Processes*. Poster presented at Jahrestreffen Bioball, **2021**, Frankfurt am Main.
- Christian Pfeifer, Kevin Vogel, Marine Bouge, Giuseppe Cusati, *Challenges with the valorization of 2nd gen. Sugars*. Poster presented at Jahrestreffen Bioball, **2022**, Frankfurt am Main.
- Marine Bouge, Hannah Fergen, Kevin Vogel, Giuseppe Cusati, *Challenges of 2nd generation sugar hydrogenation*. Poster presented at Jahrestreffen Bioball, **2023**, Frankfurt am Main.
- Marine Bouge, Hannah Fergen, Kevin Vogel, Giuseppe Cusati, Thomas Bücken, *Caustic hydrogenolysis of sugar alcohols: Impact on the material design*. Poster presented at Jahrestreffen Bioball, **2023**, Frankfurt am Main.

Im November 2023 wurde ein wissenschaftlicher Artikel mit dem Titel "Carbohydrate Wastes to Chemicals (CtC): From Second Generation Sugars to Glycols" in der Zeitschrift *Chemie Ingenieur Technik* für das Themenheft "BioBall" unter der Beteiligung der Air Liquide Forschung und Entwicklung eingereicht. Zur Zeit befindet sich der Artikel im Review-Prozess.

Autoren:

Hannah Fergen, Marine Bouge, Thomas Bücken, Giuseppe Cusati,  
Air Liquide Forschung & Entwicklung GmbH; Gwinnerstraße 27-33, 60388 Frankfurt