Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Kontinuierliche selektive oxidative Depolymerisierung von Lignin zu wertvollen Monoaromaten mittels Polyoxometallat-basierten Katalysatoren und just-in-time Produktentnahme (POMLig)

Zuwendungsempfänger:

Prof. Dr.-Ing. Jakob Albert

Universität Hamburg

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Bundesstraße 45

20146 Hamburg

Förderkennzeichen:

2219NR439

Laufzeit:

01.04.2021 bis 31.03.2024

Tag der Veröffentlichung:

19.12.2024

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorenschaft.

Inhaltsverzeichnis

I. Kurzbericht 1

1. Aufgabenstellung 1
2. Planung und Ablauf des Vorhabens 1
3. Resümee der wesentlichen Ergebnisse 1
   a) Arbeitspakete und Meilensteine 1
   b) Zusammenfassung 3

II. Ausführliche Darstellung der Ergebnisse 5

1. Erzielte Ergebnisse 5

Arbeitspaket 1: Charakterisierung der Lignine 5
Arbeitspaket 2: Entwicklung des Katalysatorsystems 7
Arbeitspaket 3: Optimierung des Lösungsmittelsystems und Produktanalytik 10
Arbeitspaket 4: Isolierung der Monoaroamten 13
Arbeitspaket 5: Optimierung der Prozessparameter 19
Arbeitspaket 6: Modifikation einer kontinuierlichen Laboranlage 25
Arbeitspaket 7: Betrieb der kontinuierlichen Anlage 28
Arbeitspaket 8: Life-Cycle-Assessment 39
Anhang 44

2. Verwertung 52
   a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen 52
   b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende 52
   c) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende 52
   d) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit 52
3. Erkenntnisse von Dritten 52
4. Veröffentlichungen 53

I. Kurzbericht

1. Aufgabenstellung

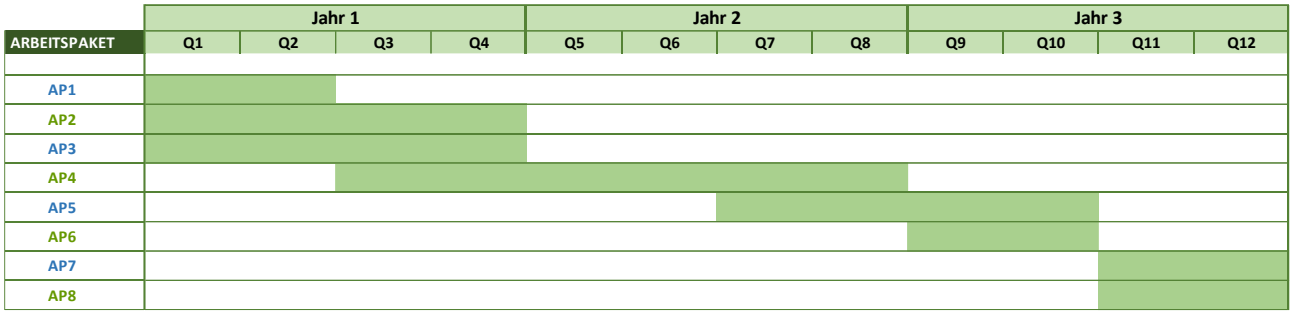
Derzeit ist die Produktion von niedermolekularen Aromaten hauptsächlich von der Erdölversorgung abhängig, wie z. B. Vanillin, welches aus Guajacol (ausgehend von petrochemisch hergestelltem Benzol) gewonnen wird. Lignin ist eines der häufigsten nachwachsenden, biobasierten Polymere auf der Erde. Da es viele aromatische Gruppen besitzt, hat es das Potenzial, die fossilen Rohstoffe in der Feinchemikalien-Industrie zu ersetzen. Allerdings gibt es bislang noch kein industrielles Verfahren für die selektive Gewinnung von wertvollen monoaromatischen Produkten aus Lignin.

Mit diesem Vorhaben soll die effiziente kontinuierliche Produktion von Monoaromaten (z. B. Vanillin, Methylvanillat, Syringaldehyd, Methylsyringat) aus zahlreichen industriellen, ligninhaltigen Nebenproduktströmen demonstriert werden.

Die Projektergebnisse sollen die Grundlage für die zukünftige Integration der Technologien in der Zellstoff- und Papierindustrie liefern. Der Abbau der ligninhaltigen Nebenproduktströme zu wertvollen Materialien entspricht dem aktuellen Interesse der Papier- und Zellstoffindustrie, sowie für Betriebe die biogene Fasern verarbeiten. Somit können verschiedene Plattformchemikalien für diverse Branchen (z. B. Nahrungsmittelindustrie, Pharmaindustrie) erzeugt werden, welche das Potential besitzen, neue Märkte zu erschließen.

Damit soll das Projekt zur angestrebten Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen beitragen. Außerdem soll die energetische Verwertung der ligninhaltigen Industrieabfälle durch die oxidative Depolymerisierung ersetzt werden.

2. Planung und Ablauf des Vorhabens



3. Resümee der wesentlichen Ergebnisse

a) Arbeitspakete und Meilensteine

Arbeitspakete (AP) (lt. Planung im Antrag)	**Bearbeitungszeitraum** (lt. Balkenplan im Antrag)	**Zielerreichung**
AP 1 Charakterisierung der Lignine	04/2021 bis 09/2021	Es konnten 21 Lignine aus kommerziellen und experimentellen Quellen aus unterschiedlichen Prozess- und Biomasse-Typen erworben werden. Diese wurden gemäß der Vorhabensbeschreibung auf ihre Elementarzusammensetzung, Molekulargewichtsverteilung und kompositionelle Zusammensetzung analysiert. Bei einer katalytischen Vorauswahl wurde sich für die weiteren Arbeitspakete für jeweils ein Organosolv-, Lignosulfonat- und Kraft-Lignin entschieden.
AP 2 Entwicklung von Katalysatorsystemen	04/2021 bis 03/2022	Es wurden insgesamt 27 Katalysator-Systeme (inkl. Referenz-Systeme) getestet. Besonders die Cobalt- und Nickel-substituierten Molybdatophosphorsäuren zeigten eine signifikant erhöhte Ausbeute an den gewünschten Monoaromaten im Vergleich zum Referenz-Katalysator – so wurde die Ausbeute von 3 wt.-% auf 7 wt.-% erhöht.

Arbeitspakete (AP) **(lt. Planung im Antrag)**	**Bearbeitungszeitraum** **(lt. Balkenplan im Antrag)**	**Zielerreichung**
AP 3 Optimierung von Lösungsmittelsystem und Produktanalytik	03/2021 bis 03/2022	Die Produktanalytik wurde etabliert und letztlich konnten die vier gewünschten Monoaromaten, sowie die vier Abbauprodukte Dimethylsuccinat, Dimethyloxalat, Methylacetat und Methylformiat und die vollständig oxidierten Produkte CO_2 und CO quantifiziert werden. Bei der Auswahl des Lösungsmittelsystems wurde sich aufgrund der Ergebnisse für ein Organosolv-Hartholz-Lignin für die weiteren Arbeitspakete und für ein binäres System aus Methanol und Wasser entschieden. Bei der weiteren Optimierung des Lösungsmittelsystems zeigte sich ein Optimum der Aromatenausbeute bei 80 vol.-% Methanol und 20 vol.-% Wasser mit einer Ausbeute von 11 wt.-%.
AP 4 Isolierung der Monoaromaten	10/2021 bis 03/2023	Für die Isolierung der Monoaromaten aus dem Reaktionsgemisch wurde sowohl eine flüssig-flüssig-Extraktion als auch eine Membrantrennung betrachtet. Für die Extraktion wurden basierend auf Literatur die Extraktionsmittel Ethylacetat, Toluol, n-Hexan, n-Octylamin und 1-Heptanol vorerst mit künstlichen Produkt- und Katalysatorlösungen getestet. Ethylacetat und Toluol zeigten die höchste Extraktionsausbeute mit ca. 50 bzw. 55 mol-%. Die Extraktion mit realem Reaktionsgemisch war allerdings nur für Ethylacetat möglich und zeigte eine Extraktionsausbeute von ca 45 mol-%. Außerdem zeigte sich, dass der Katalysator mit 99 wt.-% in der wässrigen Phase verblieb und somit von den Monoaromaten getrennt werden konnte. Für die Membrantrennung wurden Membranen unterschiedlichen Materials und Porengröße von mehreren Herstellern getestet. Die Membran „NADIR“ von MANN+HUMMEL zeigte einen hervorragenden Katalysator-Rückhalt mit >99 wt.-% und eine Produktpermeabilität von 85 wt.-%. Im Vergleich zeigte die Membrantrennung die bessere „Trennausbeute“ der Monoaromaten und mit dem Zusatz, dass noch nicht umgesetztes Lignin ebenfalls zurückgehalten wird und so in einem kontinuierlichen Prozess weiter abgebaut werden kann (dies geschieht bei der Extraktion nicht), wurde sich für die Membrantrennung entschieden.
AP 5 Optimierung der Prozessparameter	10/2022 bis 09/2023	Die Reaktionszeit und der initiale Sauerstoffpartialdruck wurden in Vorversuchen festgelegt. 14 bar Sauerstoffinitialdruck zeigten dabei ein ausgewogenes Verhältnis von gewünschtem Ligninumsatz und unerwünschter Volloxidation zu CO_2 und CO. Hinsichtlich der Reaktionszeit wurde sich für 16 h entschieden. Nach dieser Reaktionszeit stagnierte der Umsatz des Lignins und der Anteil der Abbau- und volloxidierten Produkte stieg schneller als der der Monoaromaten. Im nächsten Schritt wurden die Parameter und deren Wechselwirkung Temperatur, Katalysator-Beladung und Rührerleistung in einer Design-of-Experiment-Studie betrachtet. Es zeigte sich, dass eine geringe Rührleistung, eine hohe Temperatur und eine geringe Katalysator-Beladung die Ausbeute signifikant verbessern. Es wurde eine Temperatur von 160 °C, eine Rührerleistung von 50 rpm und eine Katalysatorbeladung von 50 g/L festgelegt. Die Monoaromaten-ausbeute konnte so von 5,5 wt-% auf 11 wt.-% verdoppelt werden.
AP 6 Modifikation einer kontinuierlichen Laboranlage	04/2023 bis 09/2023	Die Modifikation einer bestehenden Batch-Anlage für den kontinuierlichen Betrieb wurde erfolgreich durchgeführt.

Arbeitspakete (AP) **(lt. Planung im Antrag)**	**Bearbeitungszeitraum** **(lt. Balkenplan im Antrag)**	**Zielerreichung**
		Förderpumpen, Behälter, Gas-Flüssig-Abscheider und Membranmodul wurden hinzugefügt und in einer Wasserfahrt getestet.
AP 7 Betrieb der kontinuierlichen Anlage	10/2023 bis 03/2024	Die Verweilzeit der Anlage wurde mittels Verdrängungsmarkierung einer Kaliumchlorid-Lösung und Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Es zeigte sich eine reale Verweilzeit von ca. 12 h. Jeweils ein Kraft-, Lignosulfonat- und Organosolv-Lignin wurden für die kontinuierliche Umsetzung getestet. In allen drei Fällen kam es zur Präzipitation von Feststoff in den Leitungen oder am Pumpenansaugfilter, wodurch die Versuche abgebrochen werden mussten. Es zeigte sich allerdings, dass sich der Katalysator-Rückhalt geringfügig verringert jedoch bei >90 wt.-% bleibt und dass Lignin-Oligomere ebenfalls zurückgehalten werden.
AP 8 Life-Cycle-Analysis	10/2023 bis 03/2024	Es wurde eine LCA und TEA durchgeführt. Das Global Warming Potential konnte mit dem entwickelten Prozess im Vergleich zur fossilen Herstellungsmethode auf 27,5 kg CO2eq/kg Monoaromaten reduziert werden. Im Vergleich zum kommerziellen Prozess von Booregaard (0,7 kg CO2eq/kg Monoaromaten im Verbundsystem der Bioraffinerie) zeigt der hier entwickelte allerdings ein erhöhtes Global Warming Potential. Für den Prozess in einem Scale-Up wurde ein CAPEX von ca. 870.000 € und ein OPEX von ca. 3.650.000 €/a ermittelt.

Meilensteine (M) **(lt. Planung im Antrag)**	**Fälligkeit** **(lt. Balkenplan im Antrag)**	**Zielerreichung**
M 1 Geeigneter POM-Katalysator & Lösungsmittelsystem	03/2022	Ein geeignetes System von Katalysator und Lösungsmittel wurde gefunden. Die erwünschte Selektivität an Monoaromaten von 80 % und Ausbeute an Monoaromaten von 15 % konnte mit 13 % bzw. 11 % nicht erreicht werden.
M 2 In-situ Abtrennung von Monoaromaten	03/2023	Eine geeignete in-situ Isolierung der Monoaromaten wurde mit der Membrantrennung gefunden. Die erwünschte Selektivität an Monoaromaten von 80 % und Ausbeute an Monoaromaten von 15 % konnte mit 31 % bzw. 11 % nicht erreicht werden.
M 3 Kontinuierliches Verfahren	03/2024	Eine geeignete Anlage für die kontinuierliche Umsetzung von Lignin zu Monoaromaten wurde konstruiert. Der kontinuierliche Betrieb von 100 h TOS war aufgrund von Präzipitation nicht möglich. Die erwünschte Selektivität an Monoaromaten von 80 % und Ausbeute an Monoaromaten von 15 % konnte mit 31 % bzw. 11 % nicht erreicht werden.

b) Zusammenfassung

Die Umsetzbarkeit von diversen Ligninen mittels oxidativer Depolymerisation wurde eingehend untersucht. Dabei kamen Lignine von unterschiedlichen Prozesstypen zum Einsatz (bspw. Kraft, Lignosulfonat, Organosolv, Hydrolyse und weitere experimentelle). Auch der Einfluss der Biomasse wurde hiermit aufgezeigt, indem verschiedene Hart- und Weichhölzer, sowie Gräser und Ähnliches getestet wurden. Vor Allem Organosolv-Lignine zeigten hervorragende Ausbeuten – Harthölzer nochmals bessere als Weichhölzer. Gräser zeigten durchschnittlich eine schlechte Umsetzbarkeit.

Es wurde ein innovatives Katalysator-Lösungsmittel-System (HPMo-Ni3 in MeOH/H_2O (8:2 v/v)) gefunden, welches die Ausbeute im Vergleich zum Referenzsystem beinahe verdreifacht.

Letztlich konnte eine Ausbeute der Monoaromaten von 11 wt.-% und der aliphatischen Methylester (Abbauprodukte) von 12 wt.-% erreicht werden.

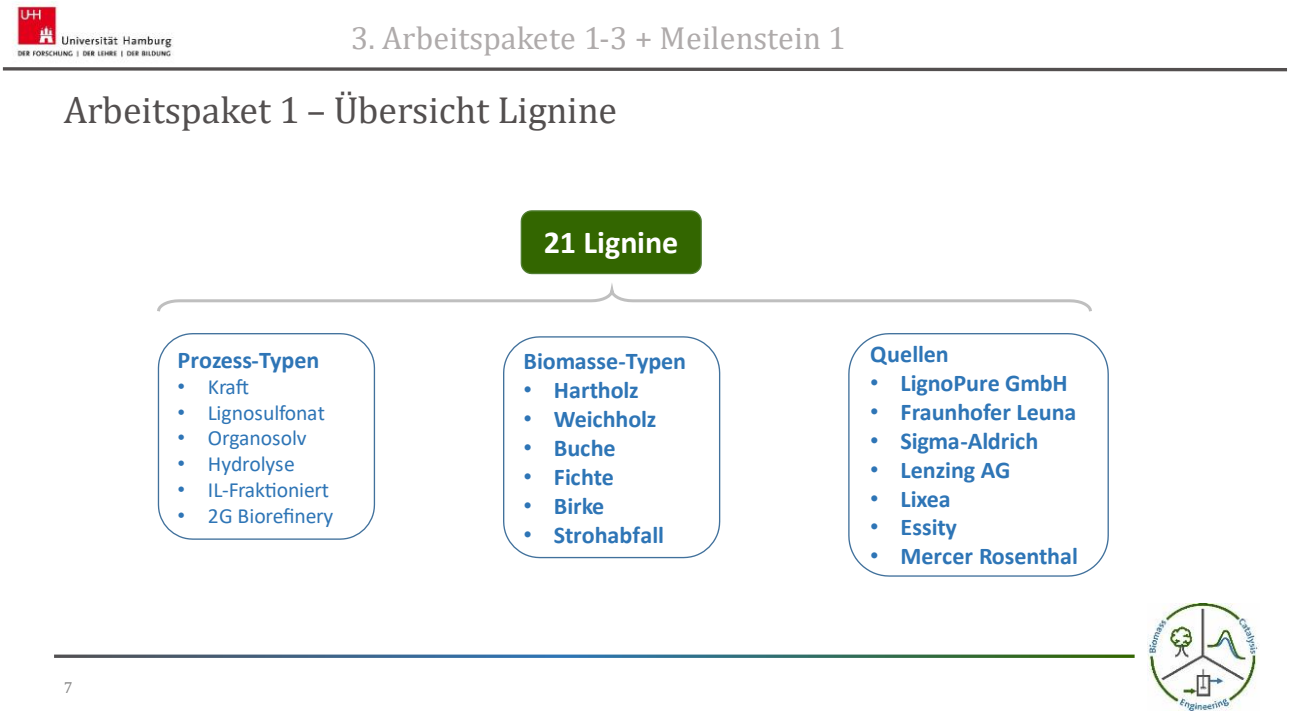
Der kontinuierliche Betrieb war aufgrund von Präzipitation in Leitungen oder an Pumpenansaugfiltern leider nur bedingt möglich.

Zum Abschluss wurde ein Life-Cycle-Assessment und eine Techno-Economic-Analysis durchgeführt, welches für etwaige Anschlussprojekte erste Anhaltspunkte für ein Scale-Up ermöglicht.

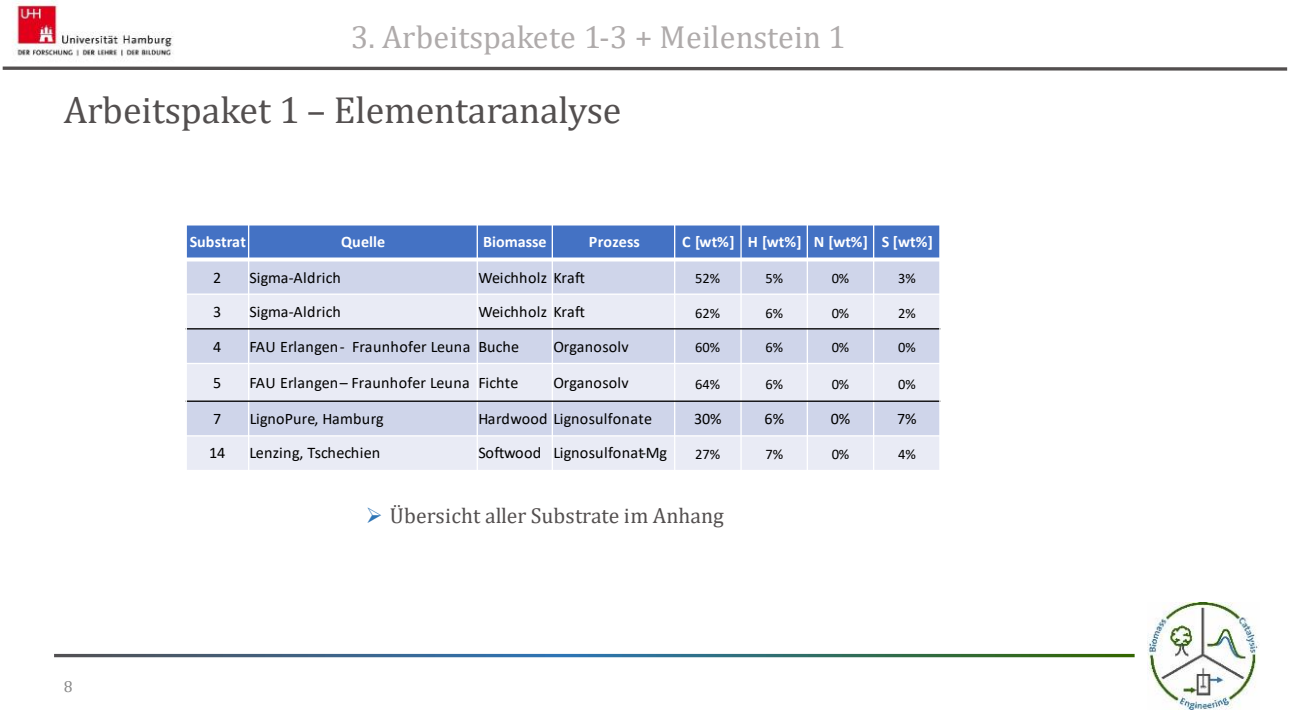
II. Ausführliche Darstellung der Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

Arbeitspaket 1: Charakterisierung der Lignine



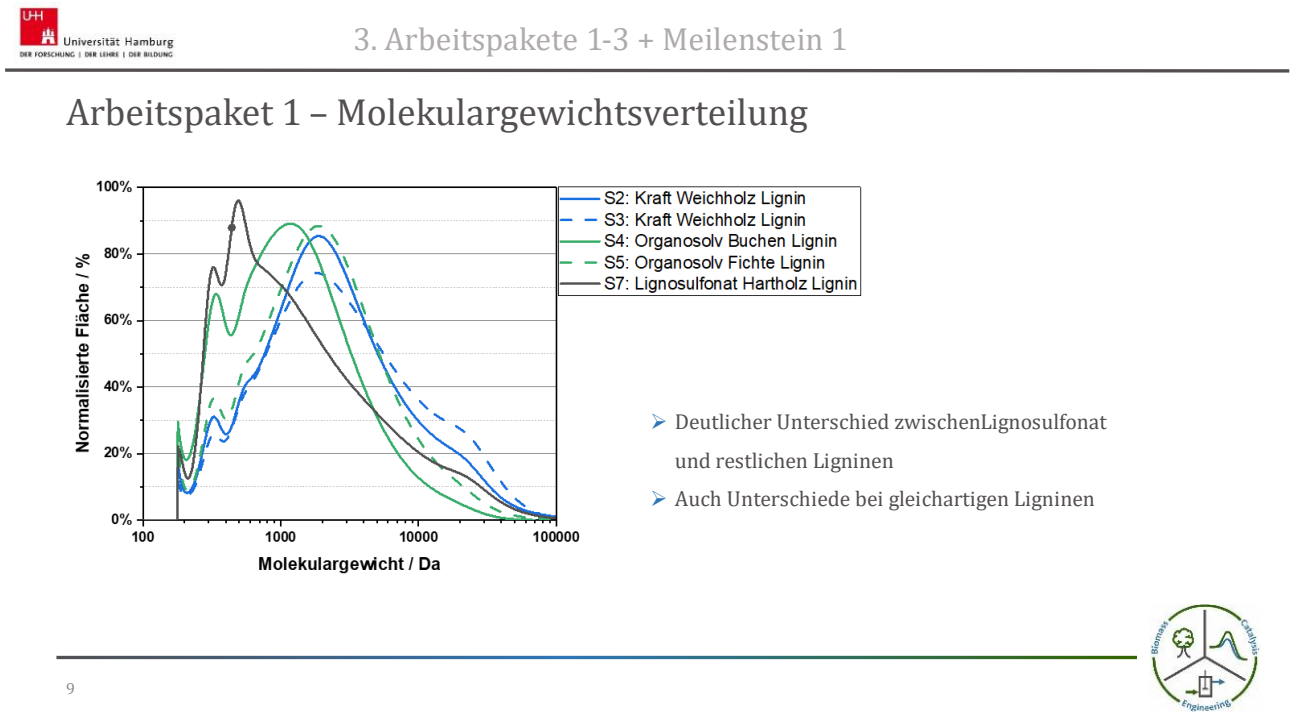
Insgesamt wurden 21 Lignine aus unterschiedlichen Prozess- und Biomasse-Typen, sowie unterschiedlicher kommerzieller Partner erworben. Eine durchgeführte Elementaranalyse der Lignine zeigt dennoch signifikante Unterschiede hinsichtlich Kohlenstoff- und Schwefelgehalt (siehe Anhang für komplette Auflistung).



Substrat	Quelle	Biomasse	Prozess	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]
2	Sigma-Aldrich	Weichholz	Kraft	52%	5%	0%	3%
3	Sigma-Aldrich	Weichholz	Kraft	62%	6%	0%	2%
4	FAU Erlangen- Fraunhofer Leuna	Buche	Organosolv	60%	6%	0%	0%
5	FAU Erlangen– Fraunhofer Leuna	Fichte	Organosolv	64%	6%	0%	0%
7	LignoPure, Hamburg	Hardwood	Lignosulfonate	30%	6%	0%	7%
14	Lenzing, Tschechien	Softwood	Lignosulfonat-Mg	27%	7%	0%	4%

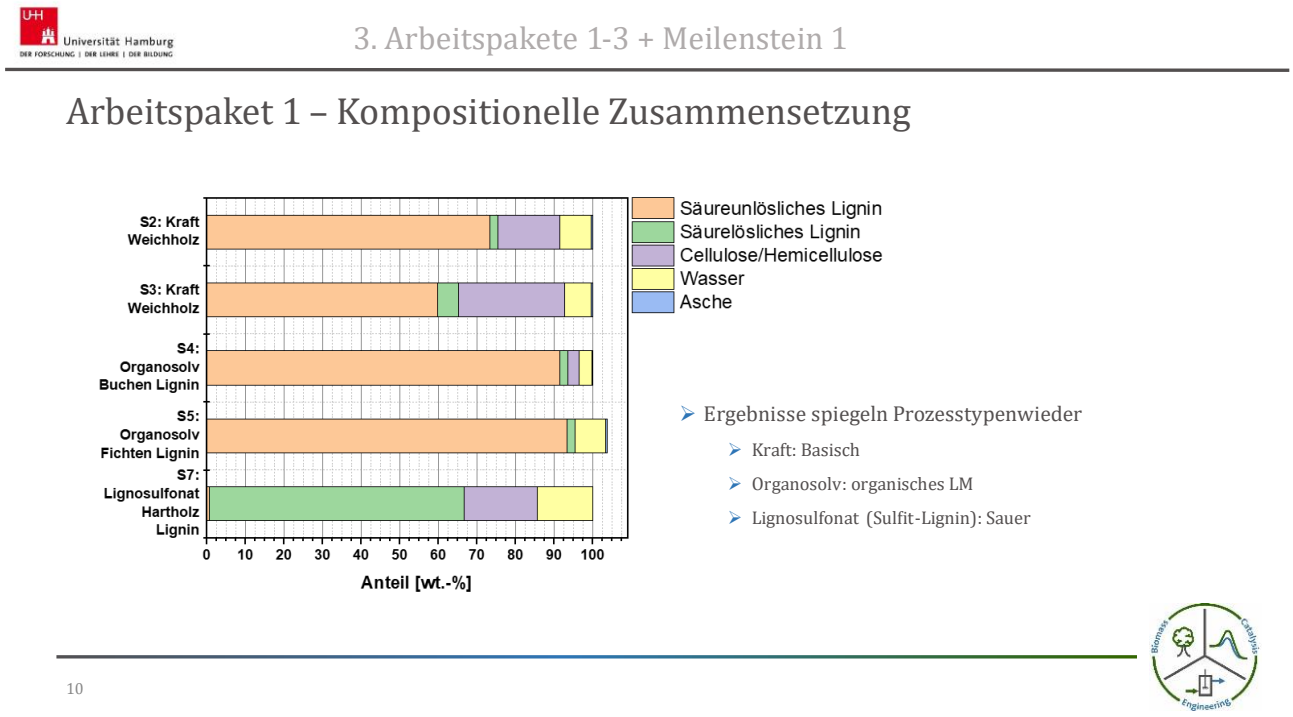
Bei der Analyse der Molekulargewichtsverteilung zeigen sich ebenfalls signifikante Unterschiede vor allem in den unterschiedlichen Prozess-Typen (siehe Abbildung unten). Diese Erkenntnis ist insbesondere hinsichtlich

der gewählten Reaktionszeit oder auch Temperatur relevant. Für den gewünschten Prozess findet eine Depolymerisation statt. Je länger die Polymerketten, desto mehr Energie und Zeit ist für die Depolymerisation zu den gewünschten Monomeren nötig und umgekehrt. Dementsprechend ist die Molekulargewichtsverteilung ein ausschlaggebendes Kriterium bei einem Wechsel des Substrats.



So würde beispielsweise für das oben gezeigte Lignosulfonat eine geringere Temperatur oder Reaktionszeit gewählt werden, um so den unerwünschten Abbau der Monoaromaten zu verringern.

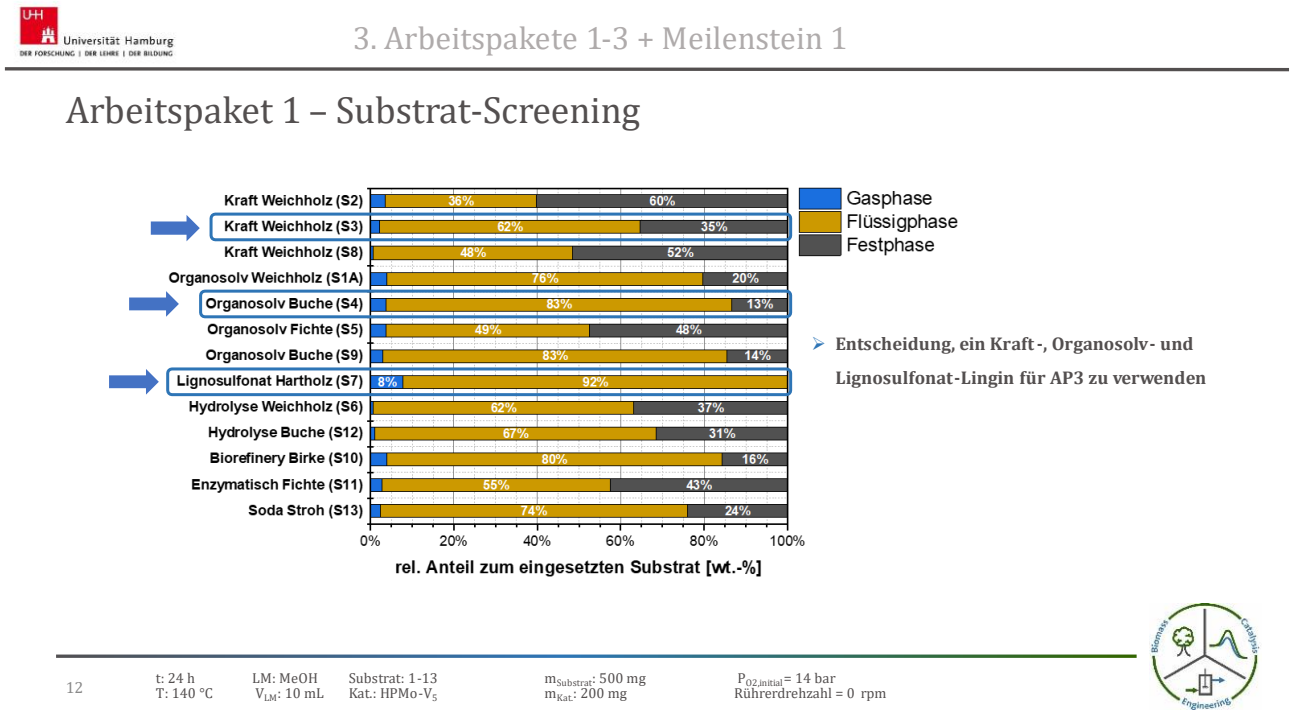
Außerdem wurden innerhalb dieses Arbeitspaket die Lignine nach der Prozedur des NREL analysiert, um die kompositionelle Zusammensetzung zu erhalten (siehe Abbildungen unten). Die hier exemplarisch gezeigten Lignine zeigen je nach Prozess-Typ stark abweichende Ligningehalte bzw. Lignin“sorten“.



Organosolv-Lignine zeigen einen hohen Anteil an Lignin im Vergleich zu Kraft- oder Lignosulfonat-Lignin. Allerdings zeigen sowohl Kraft- als auch Organosolv-Lignin vorwiegend säureunlösliches Lignin, wohingegen das Lignosulfonat ausschließlich säurelösliches Lignin aufweist. Diese Ergebnisse spiegeln den verwendeten

Herstellungsprozess wider. Das Kraft-Lignin wird in einem wässrigen, basischen Prozess und das Organosolv-Lignin in einem organisch, pH-neutralen Prozess hergestellt, wodurch diese weniger in saurem Milieu löslich sind. Das Lignosulfonat wird hingegen direkt im sauren hergestellt und zeigt dementsprechend eine gute Löslichkeit bei niedrigen pH-Werten. Insgesamt ist die Bestimmung der kompositionellen Zusammensetzung notwendig, um den tatsächlichen Lignin-Gehalt zu bestimmen. Die gewünschten Monoaromaten können unter den verwendeten Prozessbedingungen nur aus Lignin und nicht aus Cellulose, Hemicellulose oder Aschen entstehen. Zur Bestimmung einer repräsentativen Ausbeute ist dieser tatsächliche Lignin-Gehalt daher essenziell (alle weiteren Ergebnisse siehe Anhang).

Zum Abschluss dieses Arbeitspakets wurde ein Substrat-Screening zur Vorauswahl von Ligninen durchgeführt. Eine Prozessentwicklung und -optimierung für alle Lignine parallel ist nicht möglich, daher wurde zu Beginn eine Vorauswahl vorgenommen. In der Abbildung unten ist eine Kohlenstoffbilanz in Gasphase, Flüssigphase und Festphase dargestellt.



Die Auswahl der Modellsubstrate wurde anhand des Kohlenstoffanteils in der Flüssigphase durchgeführt. Da die Lignine vorwiegend als Feststoff vorlagen, ist die Solvolyse (das Lösen) der Substrate ein entscheidender Schritt für die Umsetzbarkeit und daher ein ausschlaggebendes Kriterium. Daher wurde sich für Substrat 3, 4 und 7 für die nächsten Schritte entschieden.

Arbeitspaket 2: Entwicklung des Katalysatorsystems

Für das Screening wurden PolyOxoMetallate – POMs – (bzw. HeteroPolyAnionen – HPAs) mit unterschiedlichen Gegenionen, Heteroatomen, Gerüstatomen und Fremdmetallen verwendet (siehe folgende Abbildungen).

Arbeitspaket 2 – Nomenklatur

POM
Polyoxometallat

HPA
Heteropolyanion

Offizielle Bezeichnungen

Referenzkatalysator

HPMo-V_5 / HPMo-5 V

- Gegenion (H^+, Na^+, K^+)
- Heteroatom (P, Si)
- Gerüstatom (Mo, W)
- Fremdmetall (z.B. Vanadium)

Eigene Nomenklatur

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
3. Arbeitspakete 1-3 + Meilenstein 1

Arbeitspaket 2 – Übersicht aller Katalysatoren

Referenzen
Blank
$VOSO_4$

Kommerzielle POMs
HPMo-0
HPW-0
HSiW-0

Vanadium
HPMo-V_1
HPMo-V_2
HPMo-V_3
HPMo-V_4
HPMo-V_5

Mangan
HPMo-Mn_1
HPMo-Mn_2

Cobalt
HPMo- Co_1
HPMo- Co_2
HPMo- Co_3
NaPW- Co_3
NaPMo- Co_1

Nickel
HPMo- Ni_1
HPMo- Ni_2
HPMo- Ni_3

Niob
HPMo-Nb_3

Indium
HPMo-In_4

Andere Strukturtypen
WD-Co_1 (Kalium-Salz)
WD-Mn_1 (Kalium-Salz)
IPA-V_3 (Kalium-Salz)

Nickel-Cobalt/Mangan
HPMo-Ni_1Mn_1
HPMo-Ni_1Co_1

Insgesamt wurden (inkl. Referenzen) 27 Katalysator-Systeme (siehe Abbildung oben) mit folgenden Prozesparametern getestet:

Arbeitspaket 2 – Katalysator-Screening

Parameter:

t	24 h
T	140 °C
LM	**$MeOH/H_2O$ (95:5 v/v)**
V_{LM}	10 mL
$P_{O2, Initial}$	14 bar
Rührer	0 rpm
Substrat	Organosolv-Buche (S4)
Kat.	diverse
$m_{Substrat}$	500 mg
$m_{Katalysator}$	200 mg

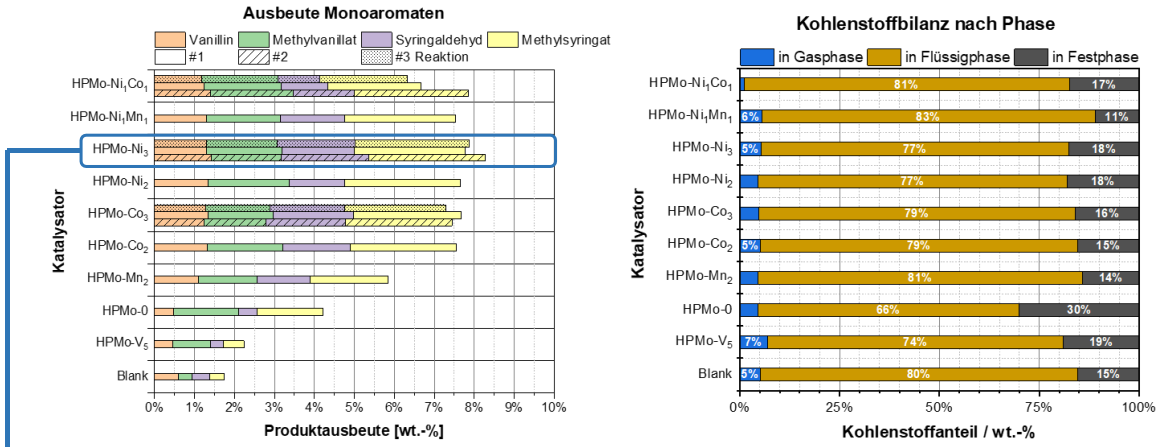
➡ Um Löslichkeit aller verwendeten Katalysatoren zu gewährleisten, wurde geringer Wassergehalt von 5 vol.-% festgelegt

25 | t: 24 h, T: 140 °C | LM: $MeOH/H_2O$ (95:5 v/v), V_{LM}: 10 mL | Substrat: S4, Kat.: Diverse | $m_{Substrat}$: 500 mg, $m_{Kat.}$: 200 mg | $P_{O2,initial}$ = 14 bar, Rührerdrehzahl = 0 rpm

In der folgenden Abbildung sind die Ausbeuten der Monoaromaten und die Kohlenstoffbilanz der bestperformenden Katalysator-Systeme und dreier Referenz-Systeme (HPMo-0, HPMo-V5 und Blank) dargestellt:

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
3. Arbeitspakete 1-3 + Meilenstein 1

Arbeitspaket 2 – Katalysator-Screening



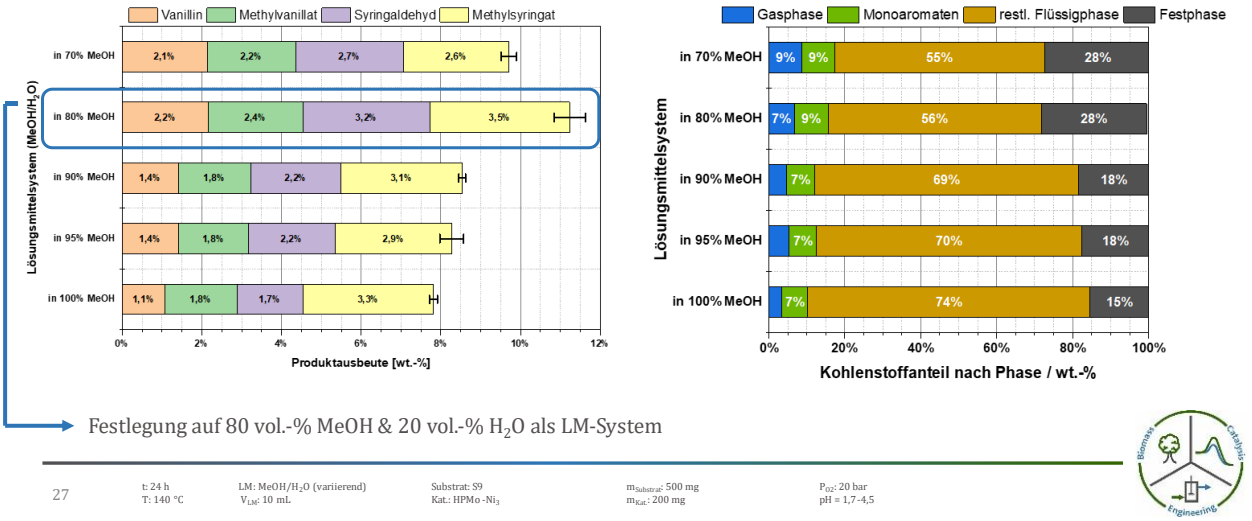
➡ HPMo-Ni3 vielversprechendster Katalysator ➡ Optimierung LM-System

26 | t: 24 h, T: 140 °C | LM: $MeOH/H_2O$ (95:5 v/v), V_{LM}: 10 mL | Substrat: S4, Kat.: Diverse | $m_{Substrat}$: 500 mg, $m_{Kat.}$: 200 mg | $P_{O2,initial}$ = 14 bar, Rührerdrehzahl = 0 rpm

Es zeigte sich, dass vor allem Nickel- und Cobalt-substituierte POMs auf Basis von Molybdophosphorsäure die Ausbeute im Vergleich zu den Referenzkatalysatoren aus vorangegangenen Arbeiten signifikant erhöhen. Letztlich wurde sich für den dreifach substituierten Nickel-POM (HPMo-Ni3) entschieden, da dieser die höchste Ausbeute und Reproduzierbarkeit zeigte. Im Anhang sind die Ausbeuten des gesamten Screenings beigefügt.

Da sich die chemischen Eigenschaften der POMs je nach Substitutionsmetall und Grad der Substitution ändern, wurde anschließend eine Optimierung des Lösungsmittelsystems durchgeführt (siehe nachfolgende Abbildung).

Arbeitspaket 2 – LM-System für Katalysator



Es ergab sich ein optimales Lösungsmittelsystem von 80 vol.-% Methanol und 20 vol.-% Wasser. Diese Änderung des Wassergehalts im Vergleich zum zuvor verwendeten Referenzkatalysator lässt sich mit der Löslichkeit der Katalysatoren erklären. Der Referenzkatalysator weist eine hervorragende Löslichkeit in Methanol auf, da dieser, wie in Vorarbeiten gezeigt, einen Komplex mit Methanol eingeht. Dies ist für den neuen Katalysator offensichtlich nicht möglich, wodurch dieser vorwiegend in Wasser löslich ist. Gleichzeitig ist das gewählte Substrat vorwiegend in Methanol bzw. organischen Lösungsmitteln löslich. Demnach ist bei dem nun gewählten Lösungsmittelsystem von 8:2 MeOH/H_2O ein Optimum erreicht, bei welchem sich hinreichend schnell das Organosolv-Lignin löst und somit für die Umsetzung verfügbar ist und bei welchem sich hinreichend Katalysator gelöst hat, damit die Katalyse stattfinden kann.

Arbeitspaket 3: Optimierung des Lösungsmittelsystems und Produktanalytik

Für die Produktanalytik wurden in der Gasphase CO_2 und CO, in der Flüssigphase die vier Monoaromaten und die vier Abbauprodukte Dimethylsuccinat, Dimethyloxalat, Methylacetat und Methylformiat und in der Festphase das Gewicht und der Kohlenstoffgehalt des Rückstands nach Reaktion betrachtet. Im Anhang dazu die Kalibrierungen und die Messmethoden.

Anhand von Literatur wurden Methanol, Ethanol und Wasser als Lösungsmittel betrachtet und die vier Systeme Methanol, Methanol/Wasser (1:1 v/v), Ethanol und Ethanol/Wasser (1:1 v/v) definiert (siehe Abbildung unten für Versuchsparameter). Mit diesen vier Systemen wurden die vorab ausgewählten Modellsubstrate katalytisch getestet und vorerst die Chromatogramme betrachtet.

Arbeitspaket 3 – Lösungsmittel-Screening

Parameter:

t	24 h
T	140 °C
LM	**MeOH, MeOH/H_2O (1:1 v/v), EtOH, EtOH/H_2O (1:1 v/v)**
V_{LM}	10 mL
$P_{O2, Initial}$	14 bar
Rührer	0 rpm
Substrat	Kraft-Weichholz (S3), Organosolv-Buche (S4), Lignosulfonat-Hartholz (S7)
Kat.	HPMo-V_5
$m_{Substrat}$	500 mg
$m_{Katalysator}$	200 mg

17 t: 24 h T: 140 °C LM: MeOH, MeOH/H2O (1:1 v/v), EtOH, EtOH/H2O (1:1 v/v) V_{LM}: 10 mL Substrat: 3, 4, 7 Kat.: HPMo -V_5 $m_{Substrat}$: 500 mg $m_{Kat.}$: 200 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 0 rpm

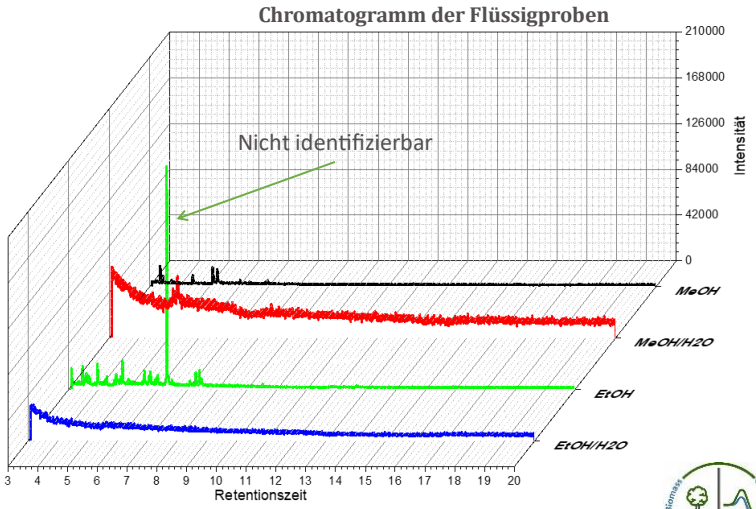
Bei der Umsetzung des Lignosulfonats (S7) zeigten sich in den Chromatogrammen (siehe Abbildung unten) in allen vier Lösungsmittelsystemen wenig bis keine Produkte. Diese lagen vorwiegend in der Gasphase in Form von CO_2 und CO vor.

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
3. Arbeitspakete 1-3 + Meilenstein 1

Arbeitspaket 3 – Lösungsmittel-Screening

Lignosulfonat-Hartholz (S7)

- **Chromatogramme zusammen mit vorigen Ergebnissen deuten auf Überoxidation hin**



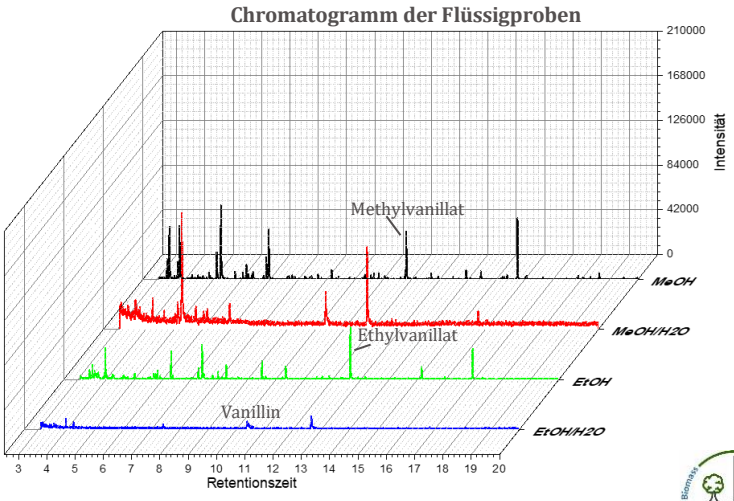
18 t: 24 h T: 140 °C LM: MeOH, MeOH/H2O (1:1 v/v), EtOH, EtOH/H2O (1:1 v/v) V_{LM}: 10 mL Substrat: 3, 4, 7 Kat.: HPMo -V_5 $m_{Substrat}$: 500 mg $m_{Kat.}$: 200 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 0 rpm

Für das gewählte Kraft-Lignin (S3) zeigten sich im Vergleich zu S7 erhöhte Konzentrationen von Monoaromaten. Wie auch schon in Arbeitspaket 1 ersichtlich, ist bei diesem Lignin-Typ die Löslichkeit gering bzw. der Feststoffrückstand hoch. Der Umsatz ist insgesamt gering und die Konzentrationen der Monoaromaten dementsprechend ebenfalls.

Arbeitspaket 3 – Lösungsmittel-Screening

Kraft-Weichholz (S3)

- Im Vergleich zu S7 zeigt S3 das gegenteilige Verhalten. Es löst sich wenig Lignin, was zu geringen Produktkonzentrationen führt



19 t: 24 h T: 140 °C LM: MeOH, MeOH/H2O (1:1 v/v), EtOH, EtOH/H2O (1:1 v/v) V_{LM}: 10 mL Substrat: 3, 4, 7 Kat.: HPMo -V_5 $m_{Substrat}$: 500 mg $m_{Kat.}$: 200 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 0 rpm

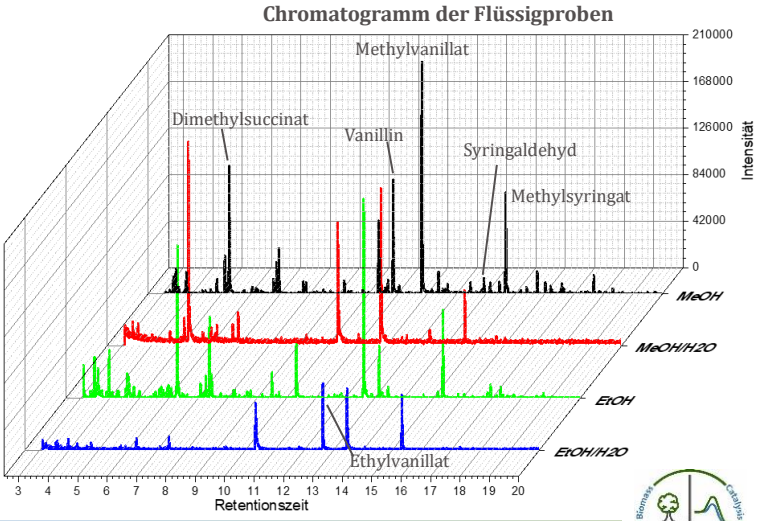
Das Organosolv-Lignin (S4) hingegen zeigte eine hohe Löslichkeit, dementsprechend einen hohen Umsatz und auch hohe Konzentrationen an Monoaromaten (siehe Abbildung unten).

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
3. Arbeitspakete 1-3 + Meilenstein 1

Arbeitspaket 3 – Lösungsmittel-Screening

Organosolv-Buche (S4)

- Hohe Löslichkeit von Organosolv-Lignin bewirkt hohe Produktkonzentrationen



20 t: 24 h T: 140 °C LM: MeOH, MeOH/H2O (1:1 v/v), EtOH, EtOH/H2O (1:1 v/v) V_{LM}: 10 mL Substrat: 3, 4, 7 Kat.: HPMo -V_5 $m_{Substrat}$: 500 mg $m_{Kat.}$: 200 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 0 rpm

Bei der Quantifizierung der Monoaromaten bei diesen Lösungsmittel-Systemen ergab sich in reinem Methanol die höchste Ausbeute von ca. 3 wt.-% (siehe Abbildung unten).

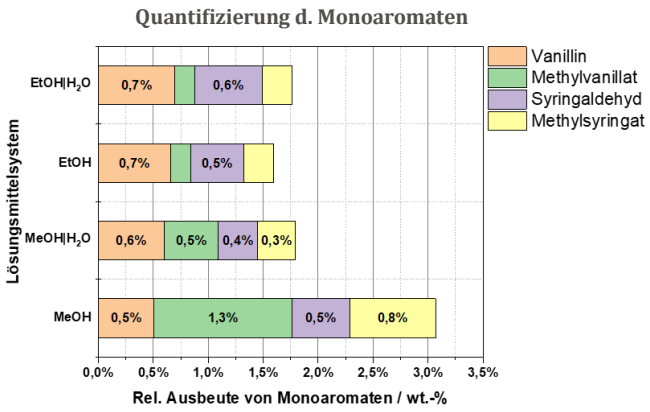
Arbeitspaket 3 – Lösungsmittel-Screening

Organosolv-Buche (S4)

- Quantifizierung zeigt dennoch geringe Ausbeuten von Monoaromaten

↓

Tests von versch. Polyoxometallaten in AP2 – Katalysator-Screening



21 t: 24 h T: 140 °C LM: MeOH, MeOH/H2O (1:1 v/v), EtOH, EtOH/H2O (1:1 v/v) V_{LM}: 10 mL Substrat: 3, 4, 7 Kat.: HPMo -V_5 $m_{Substrat}$: 500 mg $m_{Kat.}$: 200 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 0 rpm

Idealerweise wird demnach das Lösungsmittelsystem mit reinem Methanol für das Katalysator-Screening verwendet. Da allerdings nicht alle Polyoxometallat-Katalysatoren so eine hohe Löslichkeit in reinem Methanol aufweisen, wie der hier verwendete Referenz-Katalysator, wurde für das Katalysatorscreening in AP2 ein Wasseranteil von 5 vol.-% (und 95 vol.-% Methanol) festgelegt.

Arbeitspaket 4: Isolierung der Monoaroamten

In diesem Arbeitspaket wurden für die Isolierung der Monoaromaten die Trennung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und Membrantrennung betrachtet.

Für die Extraktionsmethode wurden anhand von Literatur fünf Extraktionsmittel festgelegt und ungeeignete in mehreren Schritten ausgesondert (siehe Abbildung unten).

Arbeitspaket 4 – Extraktion Übersicht

Liste an Extraktionsmitteln
auf Basis von Literatur *

- Ethylacetat
- Toluol
- n-Hexan
- Octylamin
- Heptanol

Vorgehen

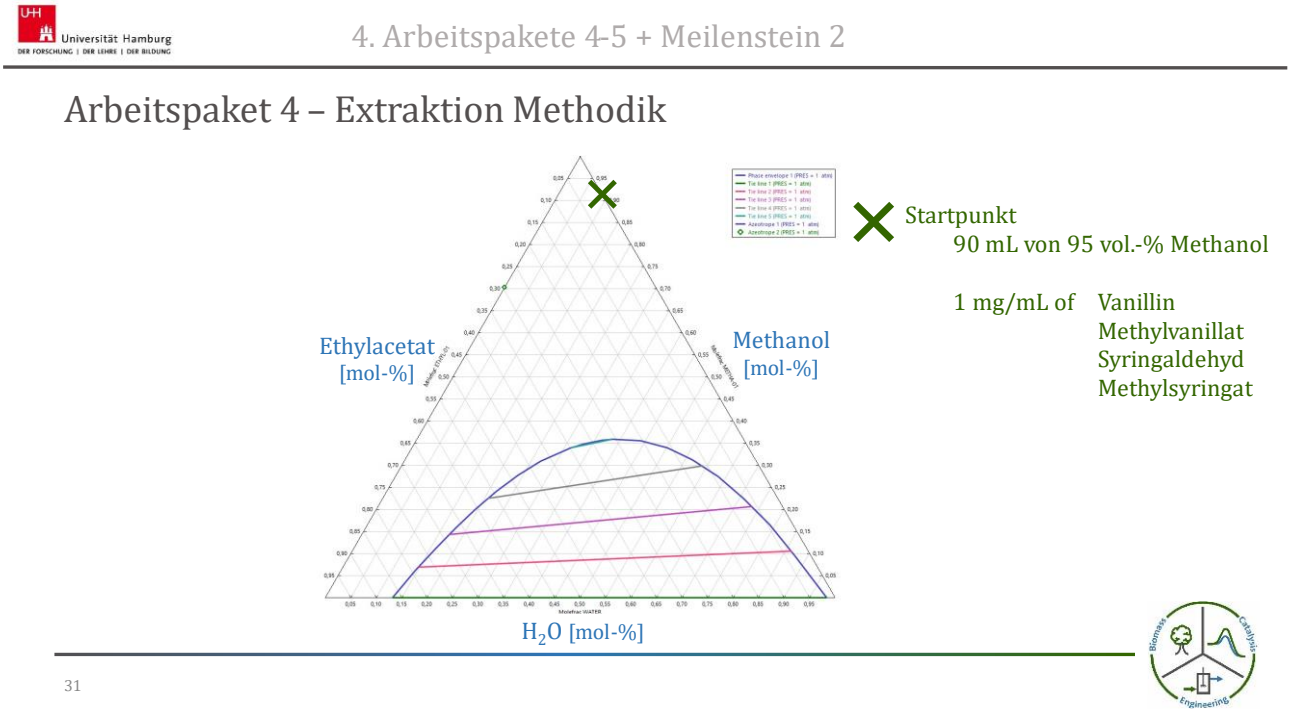
1. Experimente mit **Stock-Lösungen**
   (künstliche Produktlösungen)
2. Experimente mit **Katalysator-Stock-Lösung**
   (Katalysator + künstliche Produktlösung)
3. Experimente mit **realem Reaktionsgemisch**

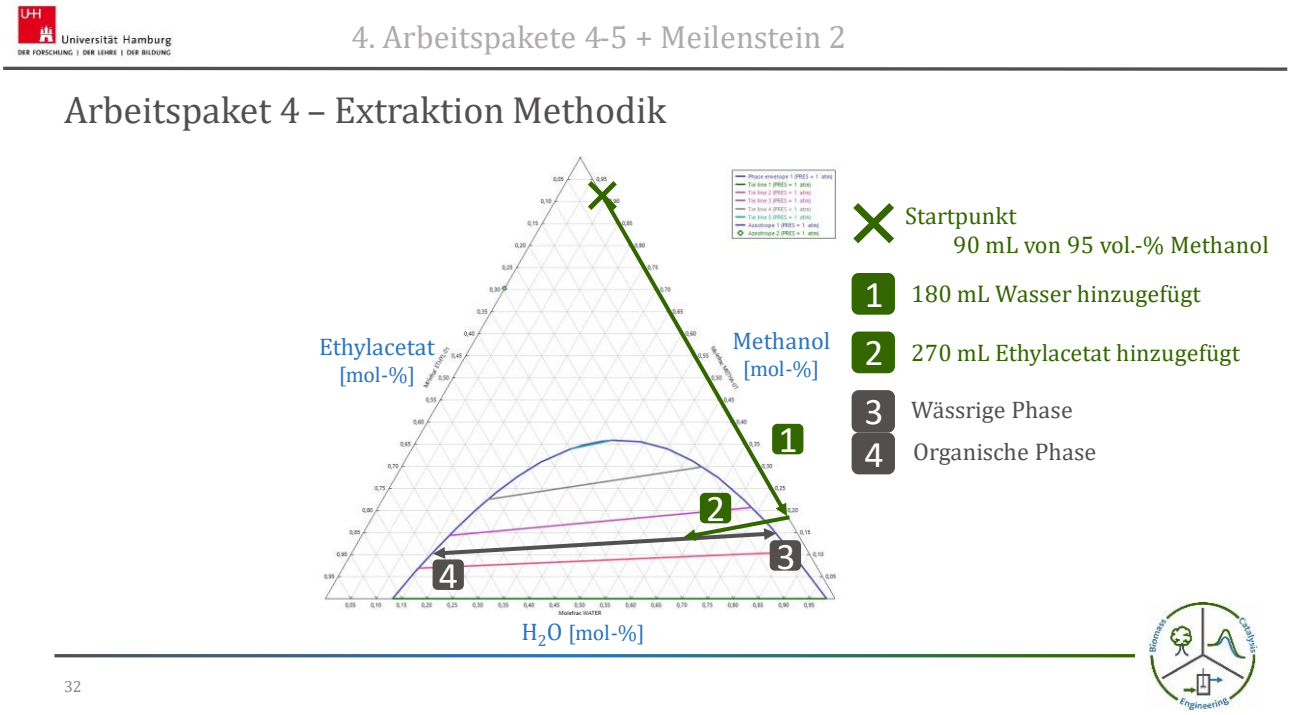
30

* H. Werhan , „A process for the complete valorization of lignin into aromatic hemicals based on acidic oxidation“, 2013, ETH Zürich
Plesu Popescu A.E., Torralba J., Bonet-Ruiz J., Llorens J., 2020, Solvent Screening and Process Simulation for Vanillin Production from Lignin, Chemical Engineering Transactions, 81, 835 -840

Die Methodik der Extraktion ist in den beiden Abbildungen unten dargestellt. Für jedes Extraktionsmittel musste aufgrund des hohen Methanolgehalts zuerst Wasser hinzugefügt werden, um nach anschließender

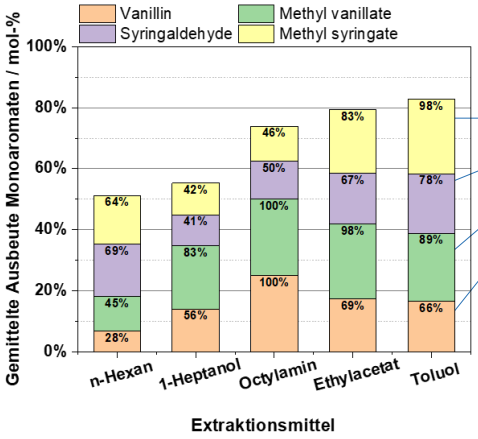
Zugabe des Extraktionsmittels in der Mischungslücke zu landen, damit zwei Phasen ausgebildet werden können.





Die beiden Phasen wurden mittels Scheidetrichter getrennt, das Volumen jeweils gemessen und anschließend auf Gehalt an Monoaromaten analysiert. Dies führte zu folgenden Ergebnissen:

Arbeitspaket 4 – Extraktion (1) Stock-Lösung



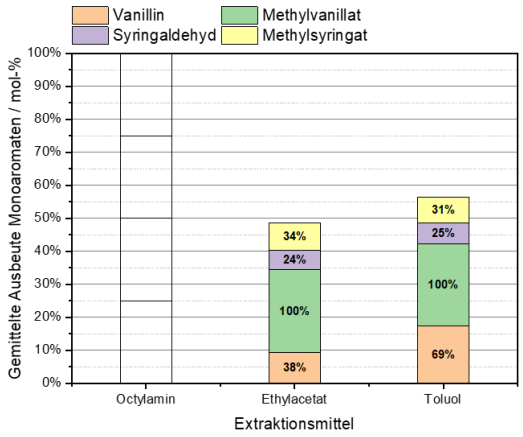
Einzelne Ausbeuten der Monoaromaten

Verwendung von Octylamin, Ethylacetat & Toluol für Schritt 2 – Extraktion von Stock-Lösung mit Katalysator

33

Für den zweiten Schritt wurden die Extraktionsmittel n-Octylamin, Ethylacetat und Toluol aufgrund der hohen Extraktionsausbeuten ausgewählt. Der bekannten Stock-Lösung aus Lösungsmittelsystem und Monoaromaten wurde den Reaktionsbedingungen entsprechend Katalysator hinzugefügt und die oben beschriebene Prozedur wiederholt. Daraus ergaben sich folgende Ergebnisse:

Arbeitspaket 4 – Extraktion (2) Stock-Lösung + Kalaysator



- **Octylamin:**
  - keine 2-Phasenbildung
  - Aufgrund der Änderung der Polarität
- **Ethylacetat & Toluol:**
  - Ausbeute reduziert sich in beiden Fällen
  - Weiterhin ähnelndes Verhalten

Verwendung von Ethylacetat & Toluol für Schritt 3 – Extraktion realer Lösungen

34

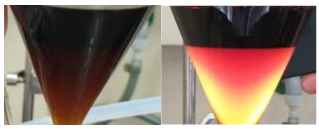
Nach Zugabe des Katalysators ergab sich bei der Extraktion mit n-Octylamin keine 2-Phasenbildung mehr. Dies kann mit der Änderung der Polarität der Lösung aufgrund des Katalysators erklärt werden. Für sowohl Ethylacetat als auch Toluol reduziert sich die Extraktionsausbeute erheblich von 75 auf 50 mol-% für Ethylacetat und von 80 auf 55 mol-% für Toluol. Beide Extraktionsmittel wurden nun im finalen Schritt für die Isolierung der Monoaromaten aus realen Reaktionsgemischen verwendet. Folgende Bilder ergaben sich bei der Durchführung (siehe Abbildung unten):

Arbeitspaket 4 – Extraktion (3) Realer Lösungen

Mit Ethylacetat

Reaktionslösung ohne Kat

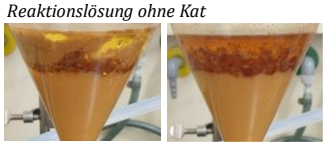
Zeit (~60min)



Reaktionslösung mit Kat

Mit Toluol

Reaktionslösung ohne Kat



Zeit (~60min)

Reaktionslösung mit Kat

- **Ethylacetat:**
  - Mit Gegenlicht klare Phasentrennung
  - Kein Feststoff
- **Toluol:**
  - Präzipitation in beiden Phasen
  - Suspension in wässriger Phase

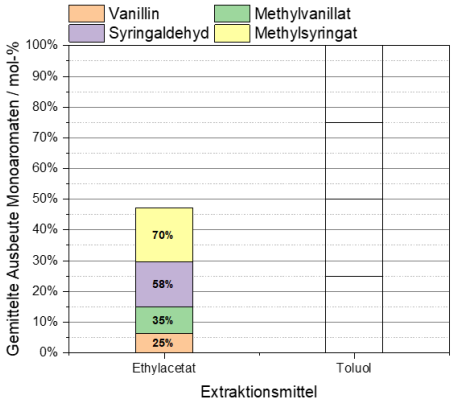
35

Da bei den Stock-Lösungen der Katalysator signifikanten Einfluss auf die Extraktion hatte, wurde bei diesem dritten Schritt beide vorigen Schritte mit den realen Reaktionsgemischen kombiniert. Bei der Extraktion mit Ethylacetat hatte der Katalysator nur einen optischen Einfluss und die Phasentrennung funktionierte problemlos. Im Gegenzug dazu hat die Extraktion von realen Reaktionsgemischen mit Toluol zu Präzipitation in beiden Phasen geführt. Um eine Beschädigung der Messgeräte zu verhindern, wurden diese Phasen daher nicht analysiert. Technisch betrachtet ist die Präzipitation von Feststoff ebenfalls als Ausschlusskriterium anzusehen.

Im Vergleich zu Schritt 2 hat sich die gemittelte Extraktionsausbeute in Schritt 3 für Ethylacetat kaum geändert (siehe Abbildung unten), womit eine mögliche Methode zur Isolierung der Monoaromaten mit einer Extraktionsausbeute von ca. 45 mol-% gefunden wurde.

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
4. Arbeitspakete 4-5 + Meilenstein 2

Arbeitspaket 4 – Extraktion (3) Realer Lösungen



- **Ethylacetat:**
  - Gesamte Extraktionsausbeute nahezu gleich zu Schritt (2)
  - Umkehr hauptsächlich extrahierten Aromaten
- **Toluol:**
  - Aufgrund von Präzipitation keine Quantifizierung möglich

37

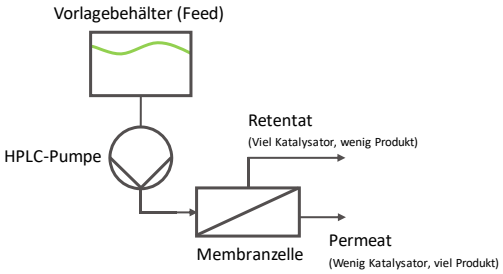
Zusätzlich wurde zeitgleich die Trennung durch Membrantrennung mit folgender Methodik und Membranen betrachtet:

Arbeitspaket 4 – Membrantrennung

Methodik

- Stock-Lösungen mit Produkten oder Katalysator
  (Konzentration vergleichbar mit realem Gemisch)
- T = 25 °C
- $\dot{V}_{HPLC-Pumpe} = 15\ \frac{mL}{min}$
- $p_{Membranzelle} = 30\ bar$

Membran-Anlage



Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
4. Arbeitspakete 4-5 + Meilenstein 2

Arbeitspaket 4 – Membrantrennung

Getestete Membranen

Evonik		Suez Water Tech.&Sol.		Mann+Hummel	
~~PuraMem Performance~~	~~280 – 600 Da~~	DK-Series	200 – 300 Da	XN45	300 – 500 Da
~~PuraMem Selective~~	~~280 – 600 Da~~	DL-Series	200 – 300 Da	NADIR	~ 600 Da
~~PuraMem Flux~~	~~280 – 600 Da~~			UA60	~ 1000 Da

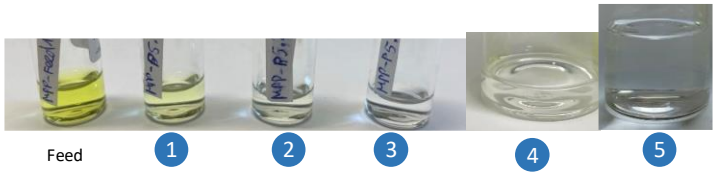
Methanol-undurchlässig

Test des Katalysator-Rückhalts

Da die Porengröße einen entscheidenden Parameter für die Trennung von Katalysator und Monoaromaten darstellt und der Katalysator verglichen mit den Zielmolekülen extrem groß ist, wurde für die Membrantrennung als erstes die Eignung der Membranen für den Katalysatorrückhalt geprüft. Dies hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

Arbeitspaket 4 – Membrantrennung Katalysatorrückhalt

	Membran	Porengröße / Da	Kat.-Rückhalt		
			Ni	Mo	P
1	DK-Series	200 – 300	89 %	84 %	84 %
2	DL-Series	200 - 300	94 %	96 %	100 %
3	XN45	200 – 500	99 %	99 %	89 %
4	NADIR	~600	99 %	99 %	86 %
5	UA60	~1000	100 %	99 %	83 %



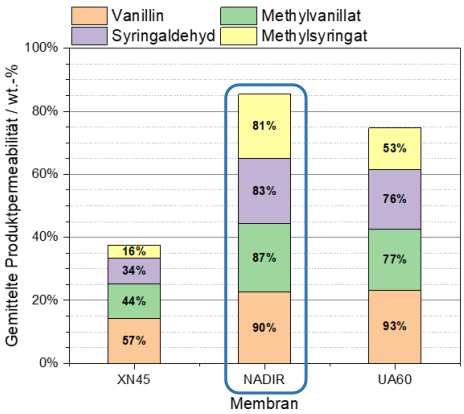
- Membranen von Mann+Hummel zeigen höchsten Rückhalt
- Weitere Tests mit Aromaten

40

Besonders die Membranen 3-5 von MANN+HUMMEL zeigen nahezu 100 % Katalysatorrückhalt. Diese drei wurden im nächsten Schritt mit Stock-Lösungen, die die Monoaromaten enthalten, getestet. Dies führte zu folgenden Ergebnissen:

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
4. Arbeitspakete 4-5 + Meilenstein 2

Arbeitspaket 4 – Membrantrennung Produktpermeabilität



NADIR-Membran von Mann+Hummel zeigt höchste Produktpermeabilität (Trennfaktor – S) bei nahezu 100 % Nickel-Rückhalt

41

Die NADIR-Membran zeigt die höchste Produktpermeabilität (Trennfaktor) mit ca. 85 mol-% Es zeigt sich außerdem, dass die Porengröße nicht der alleinige Einflussparameter, sondern auch das Membranmaterial einen großen Einfluss hat.

Zusammenfassend (siehe Abbildung unten) wurde für den kontinuierlichen Prozess die Methodik der Membrantrennung festgelegt.

Arbeitspaket 4 – Fazit

Trenntechnik	Kat.-Rückhalt / wt.-%			Gemittelte Produktpermeabilität / wt.-%
	Ni	Mo	P	
Extraktion Ethylacetat	100 %	51 %	96 %	47 %
Membran NADIR	99 %	99 %	86 %	85 %

- Membranen zeigt bessere Performance
- Für Konti.-Anlage Membran-Prozess

42

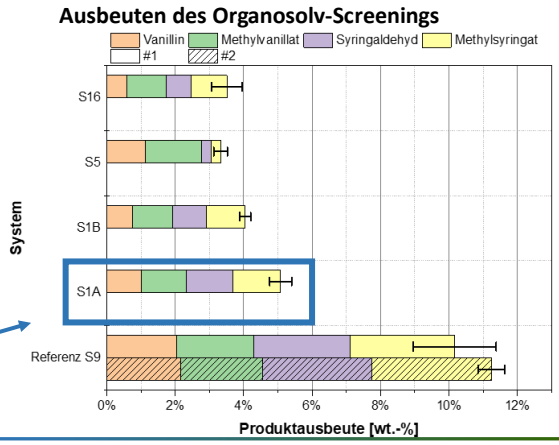
Arbeitspaket 5: Optimierung der Prozessparameter

Da das in AP 1-3 festgelegte Substrat 4 (Organosolv-Buchen-Lignin) ab diesem Zeitpunkt nicht mehr verfügbar war aufgrund einer Umstellung des Prozesses beim Hersteller, wurden verschiedene Organosolv-Lignine erneut auf ihre Eignung getestet. Mit dem bis dahin entwickeltem Prozess ergaben sich folgende Ergebnisse:

Arbeitspaket 5 – Auswahl Substrat

Vorrätige Organosolv-Lignine

Name	Biomasse	Prozess	Verfügbare Massen
S16	Buche	Organosolv	> 400 g
S5	Fichte	Organosolv	10 – 30 g
S1B	Weichholz	Organosolv	~ 150 g
S1A	Weichholz	Organosolv	~ 150 g
S9	Buche	Organosolv	~ 2 g



Neues Substrat

129 | t: 24 h, T: 140 °C | LM: MeOH/H_2O (80/20), V_{LM}: 10 mL | Substrat: variierend, Kat.: HPMo-Ni_3 | $m_{Substrat}$: 500 mg, $m_{Kat.}$: 200 mg | P_{O2}: 20 bar, pH = 1,7-4,5

Es zeigte sich, dass das zuvor verwendete Substrat S4/S9 deutlich höhere Monoaromaten-Ausbeuten erzielte. Das nächstbeste Organosolv-Lignin war Substrat 1A, welches für die Prozessoptimierung verwendet wurde. Im ersten Schritt wurde der Einfluss des initialen Sauerstoffpartialdrucks (angelegter Druck vor Aufheizen) mit folgenden Prozessparametern betrachtet:

Arbeitspaket 5 – Reaktionszeit

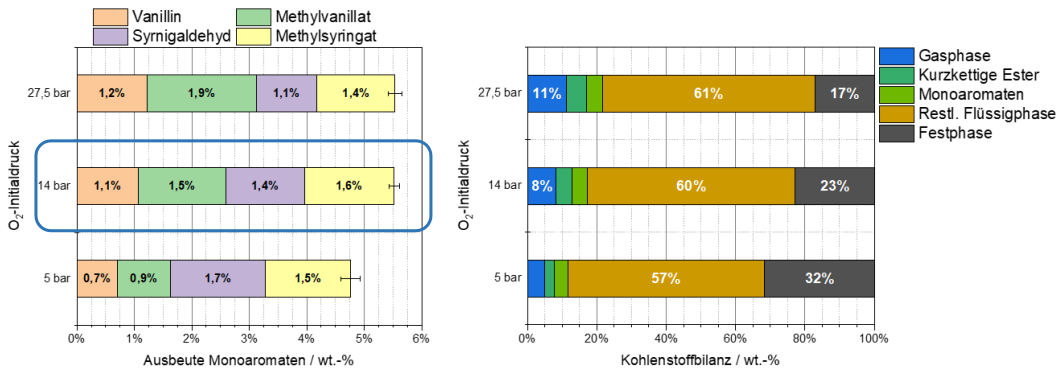
Parameter:

t	24 h
T	140 °C
LM	$MeOH/H_2O$ (8:2 v/v)
V_{LM}	10 mL
$P_{O2, Initial}$	5, 14, 27 bar
Rührer	0 rpm
Substrat	Organosolv-Buche (S1A)
Kat.	$HPMo\text{-}Ni_3$
$m_{Substrat}$	500 mg
$m_{Katalysator}$	200 mg

Es zeigte sich (siehe Abbildung unten), dass bei einem Sauerstoffpartialdruck von 5 bar die Ausbeute an Monoaromaten sinkt. Andererseits steigt die Ausbeute bei Erhöhen des Drucks über 14 bar nur noch geringfügig an.

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
4. Arbeitspakete 4-5 + Meilenstein 2

Arbeitspaket 5 – O_2-Druck



- O_2-Druck Einfluss auf Produktausbeute,-zusammensetzung und Umsatz
- Aus Sicherheitsgründen und im Sinne der Nachhaltigkeit für 14 bar Initialdruck entschieden

Allerdings ist zu sehen, dass sich bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks die Aufteilung der Monoaromaten verschiebt – es entsteht mehr Vanillin und Methylvanillat. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass Vanillin und Methylvanillat aus Syringaldehyd und Methylsyringat durch Oxidation einer der Methoxy-Gruppen entstehen. Letztlich wurde sich dennoch für die Verwendung von einem initialen Sauerstoffpartialdruck von 14 bar (entspricht Reaktionsdruck von 20 bar) entschieden, da dies sicherheitstechnische und ökonomische Vorteile bietet, während die Ausbeute unbeeinflusst bleibt.

Im nächsten Schritt wurde die Reaktionszeit betrachtet. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde fast ausschließlich eine Reaktionszeit von 24 h verwendet. Nun wurde mit folgenden Parametern 2-24 h getestet:

Arbeitspaket 5 – Reaktionszeit

Parameter:

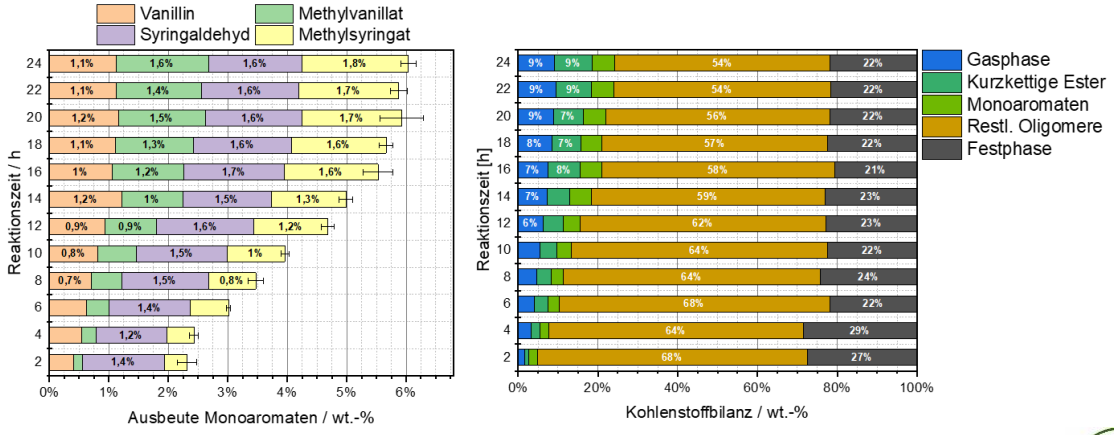
t	2-24 h
T	140 °C
LM	$MeOH/H_2O$ (8:2 v/v)
V_{LM}	10 mL
$P_{O2, Initial}$	14 bar
Rührer	0 rpm
Substrat	Organosolv-Buche (S1A)
Kat.	$HPMo\text{-}Ni_3$
$m_{Substrat}$	500 mg
$m_{Katalysator}$	200 mg

46 t: 2-24 h T: 140 °C LM: $MeOH/H_2O$ (8:2 v/v) V_{LM}: 10 mL Substrat: S1A Kat.: $HPMo\text{-}Ni_3$ $m_{Substrat}$: 500 mg $m_{Kat.}$: 200 mg $P_{O2, initial}$: 14bar pH = 1,7-4,5

Dies führte zu folgenden Ausbeuten an Monoaromaten, sowie der nachfolgenden Kohlenstoffbilanz:

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
4. Arbeitspakete 4-5 + Meilenstein 2

Arbeitspaket 5 – Reaktionszeit



47 t: 2-24 h T: 140 °C LM: $MeOH/H_2O$ (8:2 v/v) V_{LM}: 10 mL Substrat: S1A Kat.: $HPMo\text{-}Ni_3$ $m_{Substrat}$: 500 mg $m_{Kat.}$: 200 mg $P_{O2, initial}$: 14bar pH = 1,7-4,5

Zu erkennen ist, dass ab einer Reaktionszeit von 16 h die Steigung der Ausbeute stagniert und bei 20 h die Ausbeute nicht weiter steigt. Außerdem liegt die Konzentration von Syringaldehyd bereits zu Beginn nach 2 h Reaktionszeit auf dem Wert, welcher nach 24 h vorliegt. Die Konzentration von Vanillin steigt langsam an und erst dann steigen die Konzentrationen von Methylvanillat und Methylsyringat. Dies verstärkt den oben beschriebenen Verdacht eines komplexen Reaktionsnetzwerks: Syringaldehyd entsteht direkt durch die Depolymerisation (unter Umständen auch Vanillin). Methylsyringat entsteht aus Syringaldehyd über die Oxidation des Aldehyds zur Säure und anschließender säurekatalytischer Veresterung mit Methanol. Vanillin kann von Syringaldehyd ausgehend durch eine selektive Oxidation einer der Methoxy-Gruppen in Meta-Position zu Ameisensäure (welche wiederum säurekatalytisch zur Methylformiat verestert wird) entstehen. Das Methylvanillat analog zum Methylsyringat.

Rechts (in Abbildung oben) ist die Kohlenstoffbilanz gezeigt. Es ist ersichtlich, dass nach ca. 6-10 Stunden kein bis wenig Lignin weiter umgesetzt wird. Allerdings sinkt sukzessive der Anteil der restlichen Oligomere in der Flüssigphase. Nach den genannten 20 h stagnieren die Folgereaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit

der Depolymerisation von Lignin zu Monoaromaten ist so groß, wie die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus der Monoaromaten zu den aliphatischen Methylestern.

Aus technischen Gründen wurde sich für eine Reaktionsgeschwindigkeit von 16 h für alle weiteren Experimente entschieden.

Im nächsten Schritt wurde eine Design-of-Experiment-Studie durchgeführt, um die Monoaromaten-Ausbeute weiter zu erhöhen. Die Prozessparameter Rührerdrehzahl, Temperatur und Katalysatorbeladung (bzw. -verhältnis) wurden in folgenden Stufen und in folgendem Modell betrachtet:

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

4. Arbeitspakete 4-5 + Meilenstein 2

Arbeitspaket 5 – Design of Experiment-Study

Übersicht Parameter-Range

Aktuelle Versuchsbedingungen

Parameter	Einheit	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3
Rührerdrehzahl	min^{-1}	0	500	1.000
Temperatur	°C	120	140	160
$\frac{m_{Substrat}}{m_{Katalysator}}$	g_{Sub}/g_{Kat}	4/1	2,5/1	1/1
		m_{Kat}= 375 mg	m_{Kat}= 600 mg	m_{Kat}= 1.500 mg

Höheres Verhältnis = weniger Katalysator

49

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

4. Arbeitspakete 4-5 + Meilenstein 2

Arbeitspaket 5 – Design of Experiment-Study

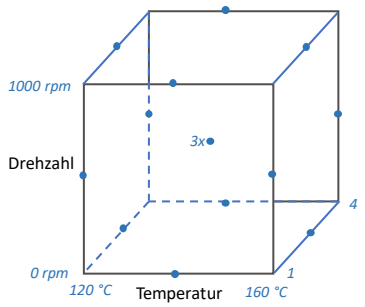
Parameter:

t	16 h
T	**120 – 160 °C**
LM	Methanol/H_2O (8:2)
V_{LM}	30 mL
$P_{O2, Initial}$	14 bar
Rührer	**0 – 1.000 rpm**
Substrat	S1A (Organosolv-Weichholz)
Kat.	HPMo-Ni_3 (MPP -JCR-1)
$m_{Substrat}$	1.500 mg
$m_{Katalysator}$	**375 – 1.500 mg**

Teil der Parameter-Variation

Box-Behnken-Full-Factorial-Design

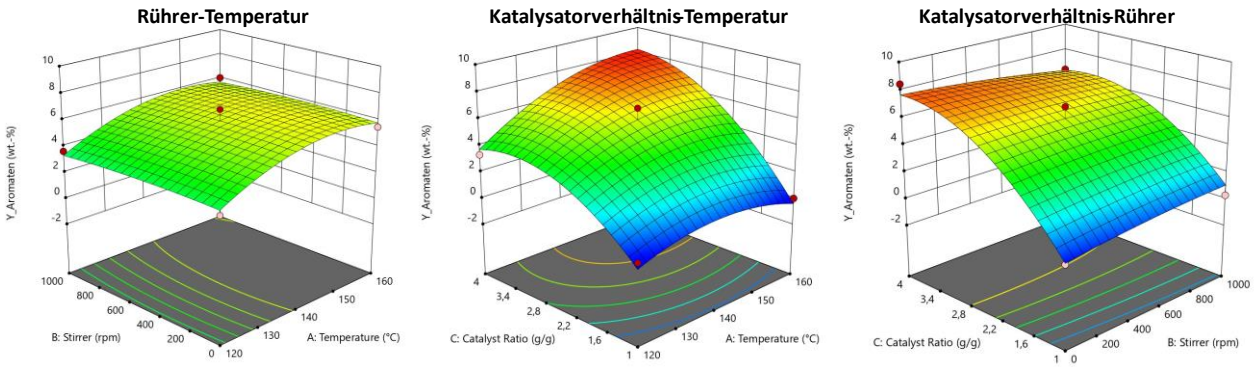
- 12 Versuche („mittig auf den Kanten liegend“)
- 3 Center-Point Versuche für statistische Validierung



50 t: 16 h T: 120-160 °C LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) V_{LM}: 30 mL Substrat: S1A Kat.: HPMo -Ni_3 $m_{Substrat}$: 1.500 mg $m_{Kat.}$: 375-1.500 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 0 -1.000 rpm

Mit der Sotfware DesignExpert wurden die Versuche ausgewertet und es ergaben sich folgende Ergebnisse:

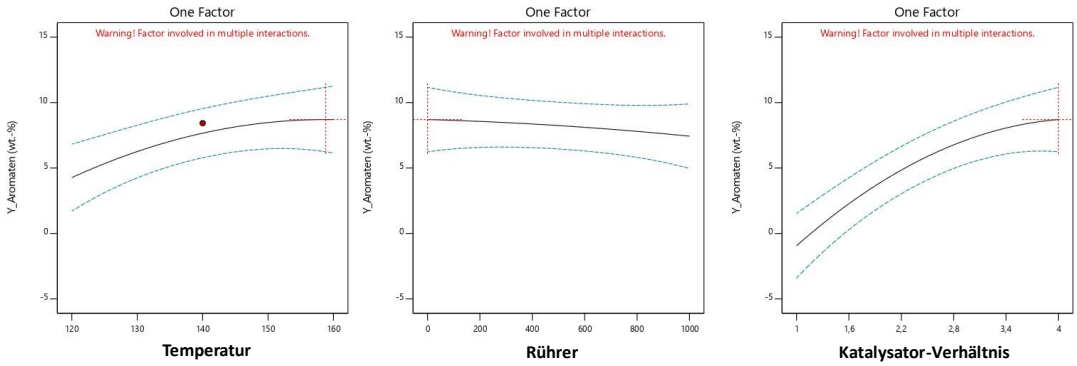
Arbeitspaket 5 – Design of Experiment-Study



51 t: 16 h T: 120-160 °C LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) V_{LM}: 30 mL Substrat: S1A Kat.: HPMo -Ni_3 $m_{Substrat}$: 1.500 mg $m_{Kat.}$: 375-1.500 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 0 -1.000 rpm

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
4. Arbeitspakete 4-5 + Meilenstein 2

Arbeitspaket 5 – Design of Experiment-Study



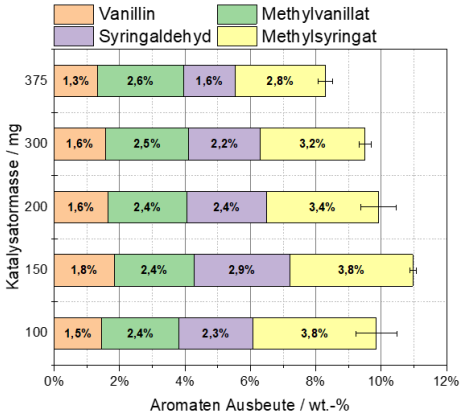
52 t: 16 h T: 120-160 °C LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) V_{LM}: 30 mL Substrat: S1A Kat.: HPMo -Ni_3 $m_{Substrat}$: 1.500 mg $m_{Kat.}$: 375-1.500 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 0 -1.000 rpm

Es zeigte sich, dass eine minimale Rührerleistung (50 rpm), eine Temperatur von 160 °C und ein Substrat zu Katalysator-Verhältnis von 4:1 die Ausbeute auf 8 wt.-% (von 5,5 wt.-%) erhöht. Allerdings ist ebenfalls erkennbar, dass dies nur ein lokales Maximum ist und dass eine weitere Reduzierung der Katalysatorbeladung, die Ausbeute weiter erhöhen könnte. Dies wurde in anschließend untersucht und ergab folgende Ergebnisse:

Arbeitspaket 5 – Optimierung Katalysatormasse

Parameter:

t	16 h
T	159 °C
LM	Methanol/H_2O (8:2)
V_{LM}	30 mL
$P_{O2, Initial}$	14 bar
Rührer	100 rpm
Substrat	S1A (Organosolv-Weichholz)
Kat.	HPMo-Ni_3 (MPP -JCR-1)
$m_{Substrat}$	1.500 mg
$m_{Katalysator}$	**100, 150, 200, 300, 375 mg**
Verhältnis:	**15 10 7,5 5 4**



Ergebnis aus dem *DoE*

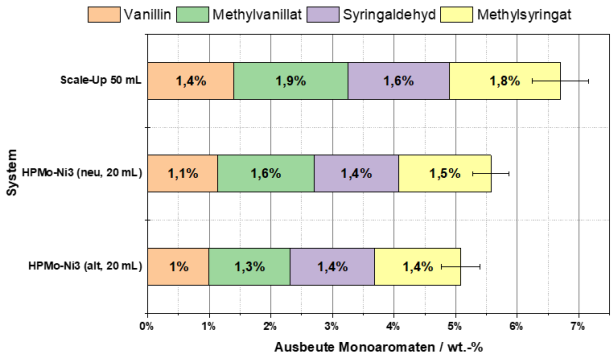
53 t: 16 h T: 159 °C LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) V_{LM}: 30 mL Substrat: S1A Kat.: HPMo -Ni_3 $m_{Substrat}$: 1.500 mg $m_{Kat.}$: 100-375 mg $P_{O2,initial}$= 14 bar Rührerdrehzahl = 100 rpm

Wie zu erwarten, bewirkte die weitere Reduzierung der Katalysatorbeladung eine Erhöhung der Monoaromatenausbeute auf 11 wt.-%. Mit der Prozessparameteroptimierung war es also möglich, die bereits zuvor erzielten 11 wt.-% Monoaromatenausbeute mit einem neuen Substrat zu erzielen. Vor Optmierung erzielte das neue Substrat gerade einmal 5 wt.-% Ausbeute und diese konnte nun mehr als verdoppelt werden.

Aus wissenschaftlichem Interesse wurde nun ebenfalls die effektive Reaktionsordnung und die effektive Aktivierungsenergie bestimmt (siehe Abbildungen unten). Die Reaktionsordnung des Substrats betrug 1,8 – dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit überproportional zum eingesetzten Substrat zunimmt. Im Zusammenhang mit der kleinen effektiven Aktivierungsenergie von ca. 13 kJ/mol deutet dies auf eine stofftransportlimitierte Reaktion hin. Dies wird ebenfalls durch den positiven Effekt der Reduzierung der Katalysatorbeladung bekräftigt. Die Reaktion am Katalysator selbst findet schnell statt, allerdings scheint das Aufeinandertreffen von für die Entstehung der Monoaromaten geeigneten Oligomeren und Katalysator die Limitierung zu sein. Dabei spielt auch die Solvolyse des Lignins eine entscheidende Rolle, die im Vergleich zur eigentlichen katalytischen Oxidation deutlich langsamer ist, wie bei der erneuten Betrachtung des Einflusses der Reaktionsgeschwindigkeit ersichtlich wird.

Mit den neuen Prozessparametern wurde nun für die Vollständigkeit ein erneutes Substrat-Screening durchgeführt. Hier sei angemerkt, dass für das Screening erneut die kleineren 20 mL Autoklaven verwendet wurden. Zu Beginn des Arbeitspaketes wurde ein Scale-Up durchgeführt und es zeigte sich, dass bereits dadurch erhöhte Ausbeuten erzielt wurden (siehe Abbildung unten).

Arbeitspaket 5 – Scale-Up

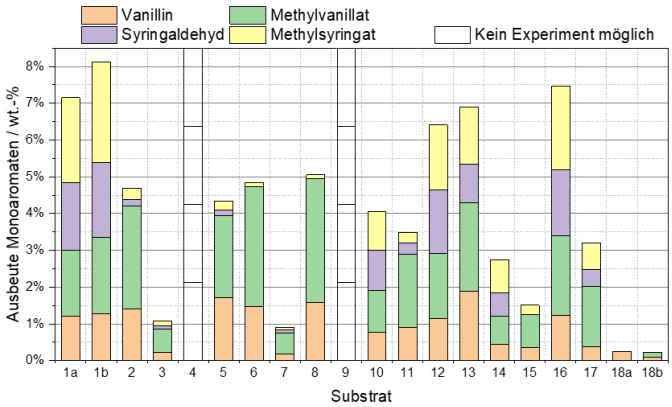


- Neue Katalysator-Charge reproduzierbare Ausbeuten
- Up-Scaling an 3-fach fördert Gewichtsausbeute

133 | t: 16 h, T: 140 °C | LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.), V_{LM}: 10,30 mL | Substrat: S1A, Kat.: HPMo -Ni_3 | $m_{Substrat}$: 500, 1.500 mg, $m_{Kat.}$: 200, 600 mg | $P_{O2,initial}$= 14 bar, Rührerdrehzahl = 0 rpm

Dementsprechend sind die Ergebnisse des erneuten Screenings nicht direkt vergleichbar mit den Ergebnissen aus der Parameteroptimierung. Allerdings lassen sich die Substrate so untereinander hervorragend vergleichen:

Arbeitspaket 5 – Substrat-Screening mit optimierten Bedingungen



Substrat	Biomasse	Prozess
1A	Weichholz	Organosolv
1B	Weichholz	Organosolv
2	Weichholz	Alkali/Kraft
3	Weichholz	Alkali/Kraft
4	Buche	Organosolv, = S9
5	Fichte	Organosolv
6	Softwood	High Acid Hydrolysis
7	Hardwood	Lignosulfonate
8	Softwood	Kraft
9	Buche	Organosolv, = S4
10	Birke	2G Biorefinery
11	Fichte, Wheat Straw	Diluted acid + enzymatic
12	Buche	Hydrolysis
13	Annual Wheat Straw	Purified Soda
14	Softwood	Magnesium -Lignosulfonat
15	Softwood	Magnesium -Lignosulfonat
16	Buche	Organosolv, Fällen von Lignin mittels Lösungsmittelverdampfen
17	Weichholz	IL-Fraktioniert
18A	Strohabfall	Essity-Verfahren, Feststoff
18B	Strohabfall	Essity-Verfahren, Flüssig

57 | t: 16 h, T: 159 °C | LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.), V_{LM}: 10 mL | Substrat: Alle, Kat.: HPMo -Ni_3 | $m_{Substrat}$: 500 mg, $m_{Kat.}$: 67 mg | $P_{O2,initial}$= 14 bar, Rührerdrehzahl = 0 rpm

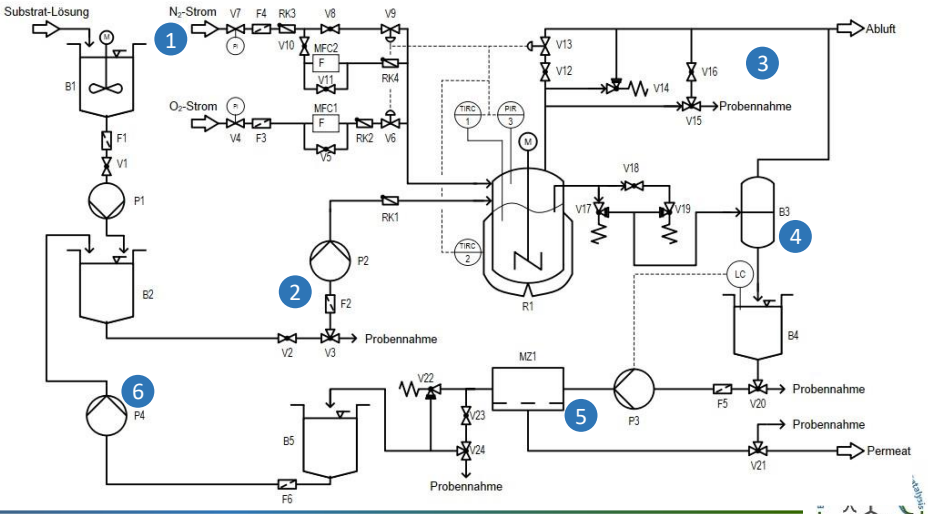
Es ist ersichtlich, dass die Organosolv-Lignine am besten abschneiden. Aber auch andere Prozess-Typen wie Hydrolyse (S12) oder Purified Soda (S13) zeigen hohe Ausbeuten an den gewünschten Monoaromaten.

Arbeitspaket 6: Modifikation einer kontinuierlichen Laboranlage

Für dieses Arbeitspaket wurde eine bereits vorhandene Laboranlage, die für den Batch-Betrieb ausgelegt war, modifiziert und erweitert (siehe Abbildung unten).

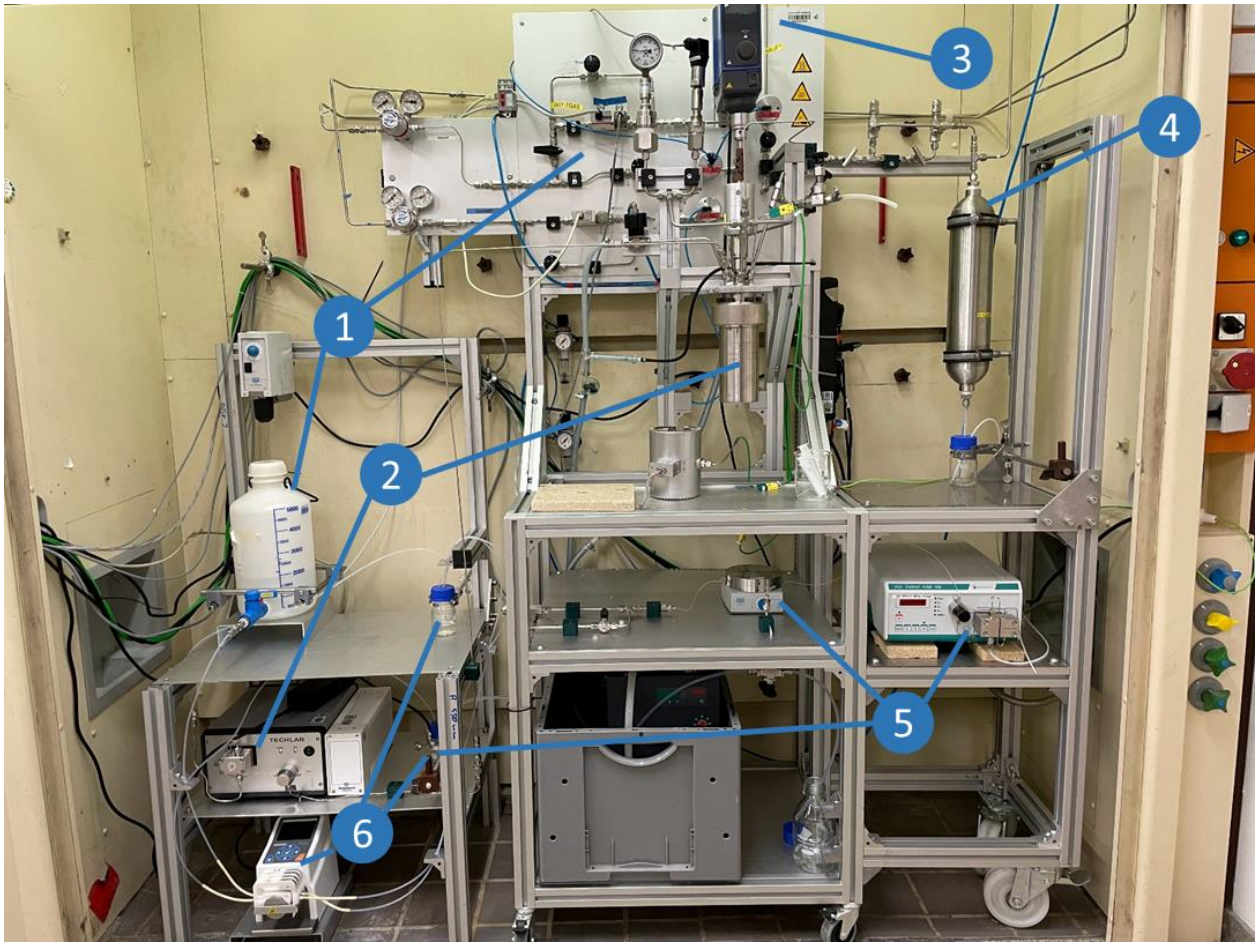
Arbeitspaket 6 – Aufbau einer kontinuierlichen Anlage – Fließbild

1. Substrat- und Gas-Feed
2. Reaktorfeed
   (Substrat-Katalysator-Lösung)
3. Gasprobe und Abluft
4. Gas-Flüssig-Abscheider
5. Setup Membranzelle
6. Katalysator-Rezyklierung



60

Zuvor vorhanden war der Reaktor selbst mit Gasprobenahme und der Gas-Feed um einen potenziellen Fed-Batch-Prozess betreiben zu können. Hinzugefügt wurde zum einen der Substratfeed mit Behälter1, Pumpe1, Behälter2 und Pumpe2. Zum anderen der Gas-Flüssig-Abscheider (Behälter3) mit Steigrohr in den Reaktor, um den Flüssigkeitsaustritt gesteuert über Überdruckventile zu ermöglichen. Die Flüssigkeit wird in B3 vom Gas getrennt und gelangt in Behälter4. Die dort programmierte Füllstandsmessung steuert Pumpe3 und somit das Membranmodul. In der Membranzelle sollen die Monoaromaten durch die Membran in den Permeatbehälter gedrückt werden und das verbleibende Reaktionsgemisch, welches Oligomere und Katalysator enthält, wird im Retentat in Behälter5 und von dort mit Pumpe4 zurück in Behälter2 gepumpt, wo sich die Katalysatorrezyklierung anschließt. Pumpen 2 und 3 sind Hochdruckpumpen. In der unteren Abbildung ein reales Foto der Anlage:

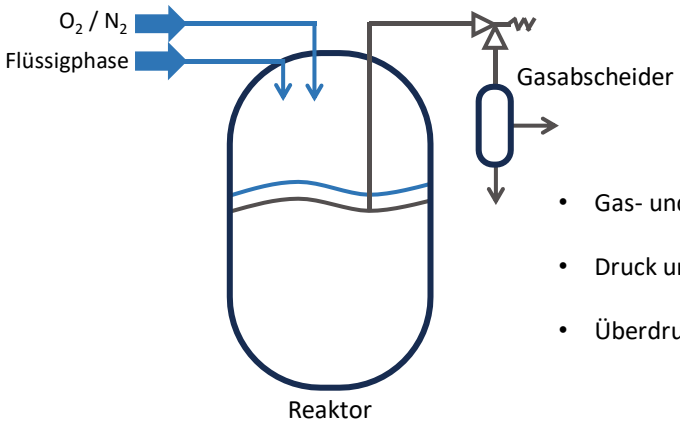


Über die Ventile 17 und 19 wurde zum einen der Druck im Reaktor und die Flüssigkeitsabfuhr gesteuert. Bei kontinuierlichem Feed von Flüssigphase und Gasphase, steigt sowohl der Flüssigkeitsspiegel im Reaktor als auch der Druck. Die genannten Ventile sind einstellbare Überdruckventile, die ab einem bestimmten Druck öffnen. Beim Öffnen wird zuerst all die Flüssigkeit aus dem Reaktor gedrückt, welche sich oberhalb der Steigrohröffnung befindet (siehe Abbildung unten).

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 6 – Flüssigkeitszu- und abfuhr



- Gas- und Flüssigphase kontinuierlicher Zustrom
- Druck und Flüssigkeitsspiegel steigen
- Überdruckventil öffnet ➔ Flüssigkeit strömt raus

65

Befindet sich die Flüssigkeit wieder unterhalb des Steigrohrs, kann das Gas, welches hauptsächlich den Druckanstieg bewirkt hat, den Reaktor verlassen, der Druck sinkt und das Überdruckventil schließt wieder. Die Funktion wurde bei folgenden Parametern und mit folgendem Ergebnis getestet:

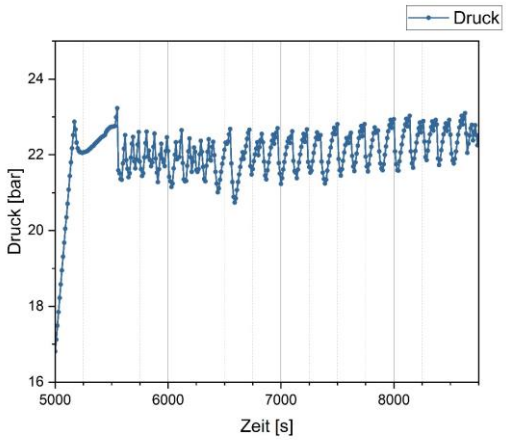
Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 6 – erste Wasserfahrt

- Überdruckventil auf ~ 22 bar eingestellt
- $\dot{V}_{Flüssigphase} = 10\ \frac{mL}{min}$
- $\dot{V}_{O_2} = 500\ \frac{NmL}{min}$

➡ Ventil öffnete alle ~4 min



66

Die Füllstandsregelung in Behälter4 wurde mittels Ultraschallsensor des Modells zws-15/CU/QS der Firma microsonic GmbH gemessen und über eine speicherprogrammierbare Steuereinheit (LOGO!) von Siemens gesteuert.

Arbeitspaket 7: Betrieb der kontinuierlichen Anlage

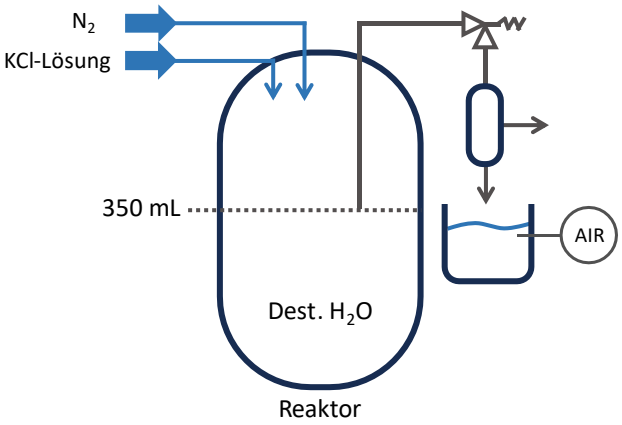
Trotz eingestellter hydrodynamischer Verweilzeit von 16 h wurde die reale Verweilzeit mittels Verdrängungsmarkierung von Kaliumchlorid-Lösung und Leitfähigkeitsmessung mit folgenden Parametern aufgenommen:

Universität Hamburg

5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 7 – Verweilzeit

- $V_{Reaktor} = 350\ mL$
- $\dot{V}_{Flüssigphase} = 0{,}365\ \frac{mL}{min}$
- $\tau = 16\ h$
- $p \approx 22\ bar$
- $\dot{V}_{Gasp\ hase} = 50\ \frac{mL}{min}$
- AIR: Messung der Leitfähigkeit



68

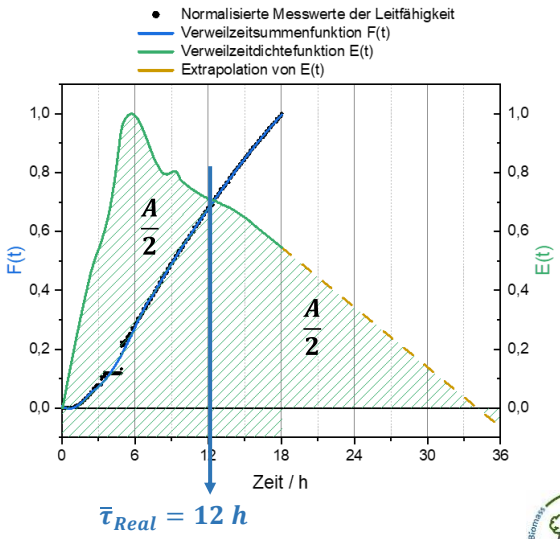
Dabei ergab sich folgendes Ergebnis:

Universität Hamburg

5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 7 – Verweilzeit

- $V_{Reaktor} = 350\ mL$
- $\dot{V}_{Flüssigphase} = 0{,}365\ \frac{mL}{min}$
- $\tau = 16\ h$
- $p \approx 22\ bar$
- $\dot{V}_{Gasp\ hase} = 50\ \frac{mL}{min}$
- AIR: Messung der Leitfähigkeit



70

Die reale Verweilzeit beträgt nach Extrapolation der Messdaten 12 h.

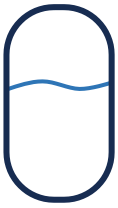
Anschließend begannen die Experimente der kontinuierlichen Umsetzung von technischen Ligninen. Um nicht lösliches Lignin (Feststoffbildung) als Problem auszuschließen, wurde eine Vorbehandlung des Lignins durchgeführt. Das Lignin wurde, wie bereits in Vorarbeiten gezeigt, bei milden Bedingungen vorgelöst, um anschließend eine reine feststofffreie Flüssigphase zu erhalten (siehe Abbildung unten).

Arbeitspaket 7 – Vorbehandlung Lignin

1,5 L MeOH/H_2O (8:2)

+

75 g Lignin (S19)



2L-Reaktor

Parameter[1]:

T	100 °C
Rührer	300 rpm
t	1 h
p_{N2}	10 bar

Kraft-Lignin (S19)

Lignosulfonat-Lignin (S14)
Vorbehandlung war hier nicht nötig

Organosolv-Lignin (S16)

1 Du, Xu; Tricker, Andrew W.; Yang, Weisheng ; Katahira , Rui; Liu, Wei; Kwok , Thomas T. et al. (2021): Oxidative Catalytic Fractionation and Depolymerization of Lignin in a One-Pot Single -Catalyst System (9).

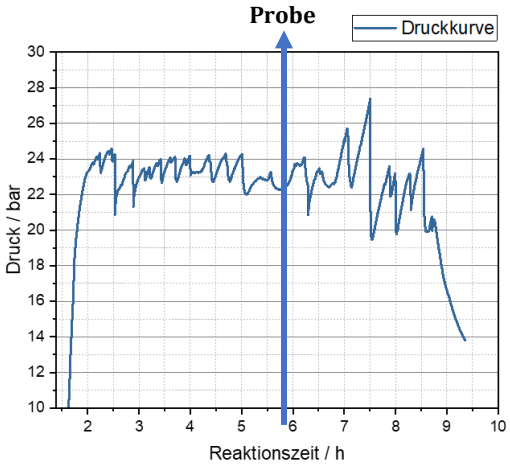
Für Substrat 14 war die Vorbehandlung nicht nötig, da die Lignosulfonate hervorragend löslich in wässrigen oder methanolischen Systemen sind. Für Substrat 16 und 19 erzielte die Vorbehandlung den gewünschten Effekt, eine Flüssigphase zu erhalten, in welcher kein Feststoff vorhanden ist.

Im ersten Versuch wurde das Kraft-Lignin (Substrat 19) verwendet:

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Kraft-Lignin

Parameter:

LM	Methanol/H_2O (8:2)
$\dot{V}_{Flüssigphase}$	0,365 $\frac{mL}{min}$
P_{O2}	23 bar
$\dot{V}_{Gasphase}$	50 $\frac{mL}{min}$
T	159 °C
Rührer	100 rpm
Substrat	S19 (Kraft-Lignin)
Kat.	HPMo-Ni_3 (MPP-JCR-1)
$c_{Substrat}$	50 mg/mL
$c_{Katalysator}$	5 mg/mL



LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min

Substrat: Kraft (S19)
Kat.: HPMo-Ni_3

$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L

P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min

T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Kraft-Lignin

	Membranzellfluss mL/min	Permeabilität Monoaromaten wt.-%	Katalysator-Rückhalt wt.-%
Permeat	2,5	20 %	-
Retentat	13,1	-	> 92 %
Vergleich zum isolierten System:	4,2 10,8	85 %	> 99 %

$$\dot{m}_{Monoaromaten} = 0{,}7\ mg/h$$

$$Y_{Monoaromaten} = 1{,}3\ wt.-\%$$

LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min

Substrat: Kraft (S19)
Kat.: HPMo -Ni_3

$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L

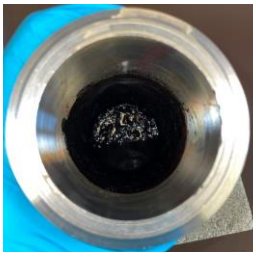
P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min

T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

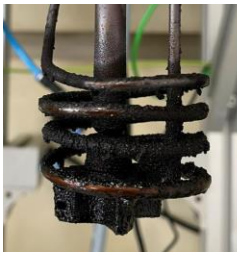
Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Kraft-Lignin

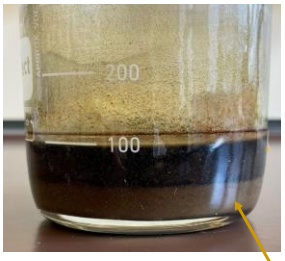
Präzipitation von Feststoff



Reaktor



Rührer & Kühlschlange



B4 - Auffangbehälter

Feststoff

Verstopfter Ansaugfilter

74

LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min

Substrat: Kraft (S19)
Kat.: HPMo -Ni_3

$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L

P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min

T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Kraft-Lignin

Fouling der Membran

- Membran konnte nicht regeneriert werden

75 LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) Volumenstrom: 0,365 mL/min | Substrat: Kraft (S19) Kat.: HPMo -Ni_3 | $c_{Substrat}$: 50 g/L c_{Kat}: 5 g/L | P_{O2} ≈23 bar Volumenstrom=50 mL/min | T: 159 °C Rührerdrehzahl = 100 rpm

Mit dem Kraft-Lignin konnte nur eine geringe Ausbeute an Monoaromaten von 1,3 wt.-% erreicht werden. Dies liegt u.a. darin begründet, dass die Produktpermeabilität mit 20 wt.-% deutlich niedriger ist als in den Vorversuchen mit 85 wt.-%. Dafür blieb der Katalysator-Rückhalt mit ca. 92 wt.-% hoch, wodurch die Katalysatorrezyklierung ermöglicht wird. Ein großes Problem bei diesen Versuchen war die Präzipitation von Feststoff während der Reaktion (obwohl zu Beginn der Reaktion kein Feststoff im Reaktor vorhanden sein muss). Das Ausfallen des Feststoffs führte dazu, dass sich die Pumpenansaugfilter mit Feststoff verstopften und so keine Flüssigkeit mehr gefördert werden konnte.

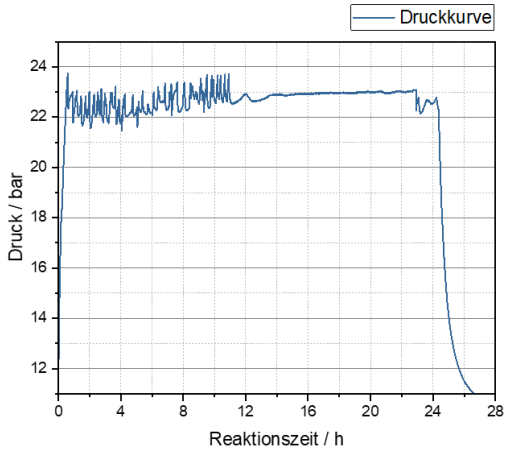
Im nächsten Schritt wurde der Versuch mit Substrat 14, dem Lignosulfonat, durchgeführt:

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Lignosulfonat-Lignin

Parameter:

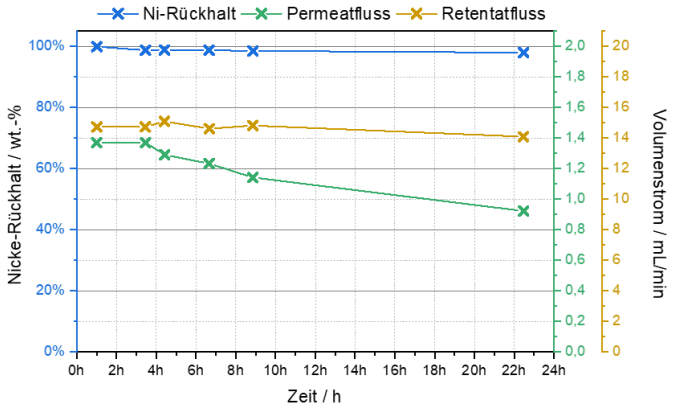
LM	Methanol/H_2O (8:2)
$\dot{V}_{Flüssigphase}$	0,365 $\frac{mL}{min}$
P_{O2}	23 bar
$\dot{V}_{Gasphase}$	50 $\frac{mL}{min}$
T	159 °C
Rührer	100 rpm
Substrat	S14 (Lignosulfonat-Lignin)
Kat.	HPMo-Ni_3 (MPP -JCR-1)
$c_{Substrat}$	50 mg/mL
$c_{Katalysator}$	5 mg/mL



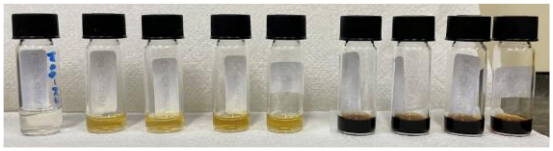
77 LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) Volumenstrom: 0,365 mL/min | Substrat: Kraft (S14) Kat.: HPMo -Ni_3 | $c_{Substrat}$: 50 g/L c_{Kat}: 5 g/L | P_{O2} ≈23 bar Volumenstrom=50 mL/min | T: 159 °C Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Lignosulfonat-Lignin

Performance Membran



- Katalysator-Rückhalt stabil hoch
- Retentat-Fluss stabil
- Permeat-Fluss sinkt



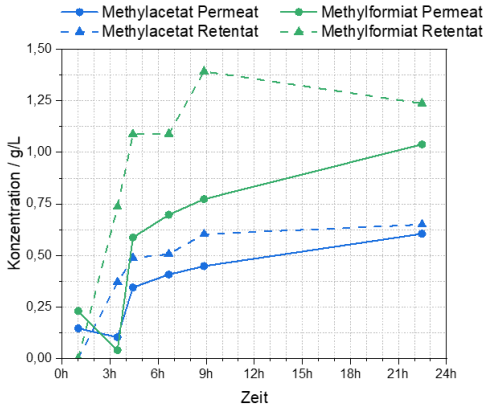
P1 P2 P3 P4 P5 R2 R3 R4 R5

78 LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) Volumenstrom: 0,365 mL/min | Substrat: Kraft (S14) Kat.: HPMo -Ni_3 | $c_{Substrat}$: 50 g/L $c_{Kat.}$: 5 g/L | P_{O2} ≈23 bar Volumenstrom=50 mL/min | T: 159 °C Rührerdrehzahl = 100 rpm

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Lignosulfonat-Lignin

Produkt-Zeit-Verlauf



- Vollständiger Abbau der Aromaten
  - Obwohl im Batch ~3 wt.-% Ausbeute
- Produkttrennfaktor (S) nimmt ab
  - $S_{Methylacetat}$ = 93,5 wt.-%
  - $S_{Methylformiat}$ = 84,8 wt.-%

79 LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) Volumenstrom: 0,365 mL/min | Substrat: Kraft (S14) Kat.: HPMo -Ni_3 | $c_{Substrat}$: 50 g/L $c_{Kat.}$: 5 g/L | P_{O2} ≈23 bar Volumenstrom=50 mL/min | T: 159 °C Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Lignosulfonat-Lignin

Produkt-Zeit-Verlauf

Probennahme / h	Stoffmengenanteil CO_2 mol-%	Stoffmengenanteil CO mol-%
0	0	0
3,6	3,4%	0,4%
4,0	3,2%	0,3%
6,8	2,6%	0,2%
8,9	2,4%	0,2%

LM: $MeOH/H_2O$ (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min
Substrat: Kraft (S14)
Kat.: HPMo -Ni_3
$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L
P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min
T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Lignosulfonat-Lignin

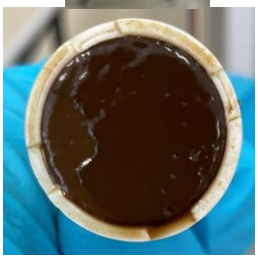
Präzipitation von Feststoff

Beim Säubern

Reaktor

Rührer & Kühlschlange

B4 - Auffangbehälter


Pumpenfilter

LM: $MeOH/H_2O$ (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min
Substrat: Kraft (S14)
Kat.: HPMo -Ni_3
$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L
P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min
T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Lignosulfonat-Lignin

Membran-Fouling

Membran-Retentatseite

Membran-Permeatseite

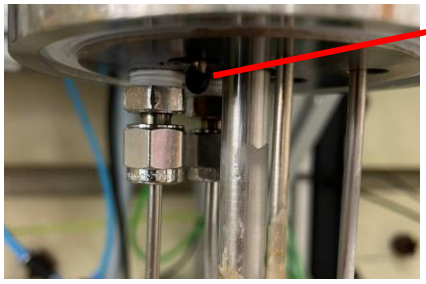
- Membran konnte nicht regeneriert werden

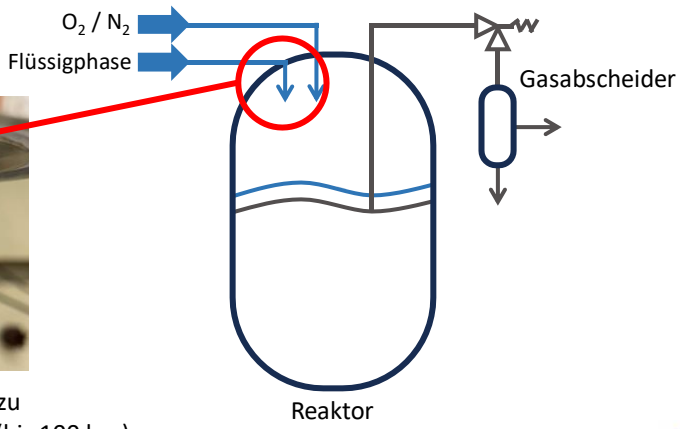
82 LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) Volumenstrom: 0,365 mL/min | Substrat: Kraft (S14) Kat.: HPMo -Ni_3 | $c_{Substrat}$: 50 g/L $c_{Kat.}$: 5 g/L | P_{O2} ≈23 bar Volumenstrom=50 mL/min | T: 159 °C Rührerdrehzahl = 100 rpm

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Lignosulfonat-Lignin

Abbruch der Reaktion





- Verstopfung des Rohres führte zu Druckanstieg bei Feed -Pumpe (bis 100 bar)

83 LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.) Volumenstrom: 0,365 mL/min | Substrat: Kraft (S14) Kat.: HPMo -Ni_3 | $c_{Substrat}$: 50 g/L $c_{Kat.}$: 5 g/L | P_{O2} ≈23 bar Volumenstrom=50 mL/min | T: 159 °C Rührerdrehzahl = 100 rpm

Der Katalysator-Rückhalt war während des Prozesses stabil und lag bei >98 wt.-%. Auch war der Retentat-Fluss stabil, wohingegen der Permeat-Fluss mit fortlaufender Reaktionszeit signifikant gesunken ist. Die Bilder der Membran lassen darauf schließen, dass sich Poren in der Membran aufgrund von Schwebstoffen in der Flüssigphase verschließen. Außerdem ist anhand der Proben zu sehen, dass die dunkelbraunfarbigen Oligomere durch die Membran im Retentat wie gewünscht zurückgehalten werden.

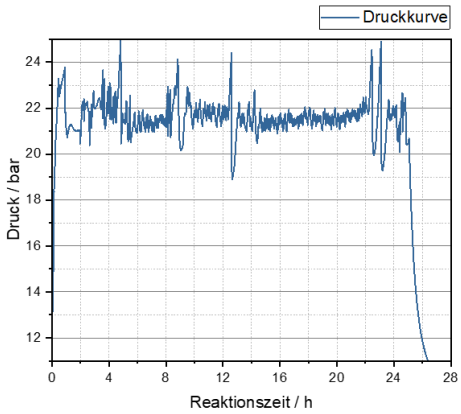
Obwohl im Batch-Prozess eine Monoaromatenausbeute von 3 wt.-% erreicht wurde, war dies im kontinuierlichen Setup nicht möglich. Die Chromatogramme zeigten keine Monoaromaten. Dennoch wurden die Abbauprodukte Methylacetat und Methylformiat gefunden und quantifiziert. Die Produktpermeabilität sinkt mit fortschreitender Reaktionszeit ebenfalls, was erneut durch möglichen Porenverschluss erklärbar ist. Obwohl hier erneut kein Feststoff zu Beginn der Reaktion vorhanden war, hat sich im Laufe der Reaktion Feststoff gebildet. Dies führte dazu, dass die Feed-Leitung verstopf ist, wie in der letzten Abbildung angedeutet wird. Die letzten 3-4 cm der Leitung, die quasi bereits im Reaktor waren, wurden komplett verstopft, wodurch die Feed-Pumpe einen immer höheren Druck erzeugen musste. Bei einem Druck von > 100 bar schaltete sich die Pumpe ins Not-Aus.

Im letzten Schritt wurde Substrat 16, das Organosolv-Lignin, in der kontinuierlichen Labporanlage verwendet:

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Organosolv-Lignin

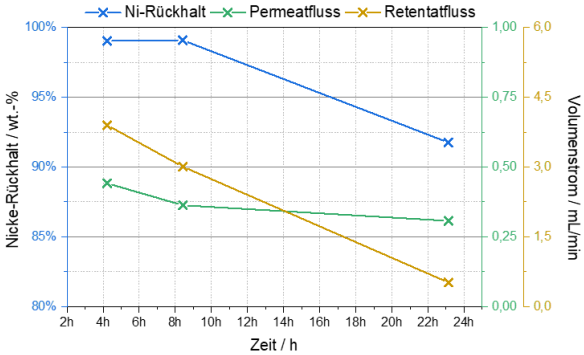
Parameter:

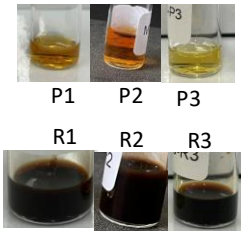
LM	Methanol/H_2O (8:2)
$\dot{V}_{Flüssigphase}$	0,365 $\frac{mL}{min}$
P_{O2}	23 bar
$\dot{V}_{Gasphase}$	50 $\frac{mL}{min}$
T	159 °C
Rührer	100 rpm
Substrat	S16 (Organosolv-Lignin)
Kat.	HPMo-Ni_3 (MPP-JCR-1)
$c_{Substrat}$	50 g/L
$c_{Katalysator}$	5 g/L



Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Organosolv-Lignin



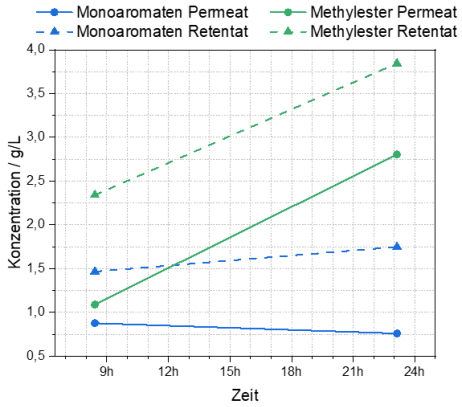


- Katalysator-Rückhalt sinkt deutlich
- Retentat&Permeat-Fluss absolut niedrig
- Retentat&Permeat-Fluss sinken mit Zeit

86
LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min
Substrat: Organosolv (S16)
Kat.: HPMo-Ni_3
$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L
P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min
T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Organosolv-Lignin

Produkt-Zeit-Verlauf



- Trotz „in-situ"-Abtrennung hohe Konzentration von Abbauprodukten
- Produkttrennfaktor (S) nimmt auch hier ab:
  - $S_{Monoaromaten}$ = 55,0 wt.-%
  - S_{Ester} = 81,0 wt.-%
- Space-Time-Yield (bei 8000 h/a)
  - $STY_{Monoaromaten} = 55{,}8\ \frac{kg}{m^3 \cdot a}$
  - $STY_{Ester} = 206{,}3\ \frac{kg}{m^3 \cdot a}$

LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min
Substrat: Organosolv (S16)
Kat.: HPMo -Ni_3
$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L
P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min
T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Organosolv-Lignin

Produkt-Zeit-Verlauf

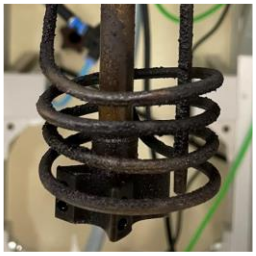
Probennahme / h	Stoffmengenanteil CO_2 mol-%	Stoffmengenanteil CO mol-%
0	0	0
5,0	5,9 %	0,6 %
7,9	5,6 %	0,5 %
23,3	4,5 %	0,4 %

LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min
Substrat: Organosolv (S16)
Kat.: HPMo -Ni_3
$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L
P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min
T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Organosolv-Lignin

Präzipitation von Feststoff

Reaktor



Rührer & Kühlschlange

B4 - Auffangbehälter

Pumpenfilter

LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min

Substrat: Organosolv (S16)
Kat.: HPMo -Ni_3

$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L

P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min

T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Organosolv-Lignin

- Verstopfung des Ansaugfilters so groß, dass teilweise kein Fluss zustande kommt

LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.)
Volumenstrom: 0,365 mL/min

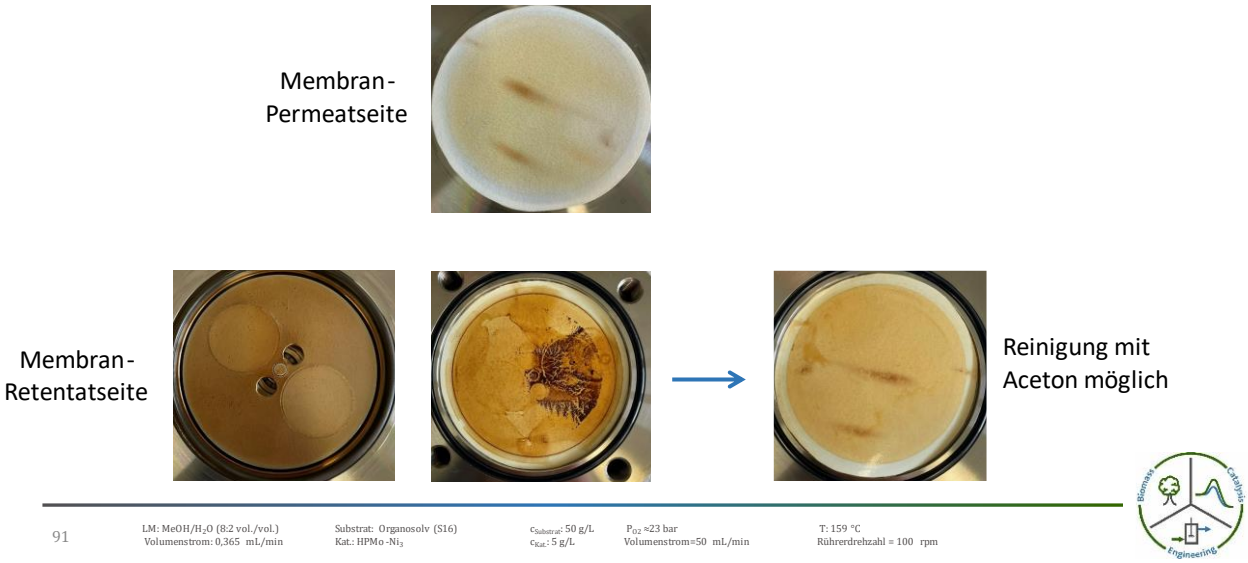
Substrat: Organosolv (S16)
Kat.: HPMo -Ni_3

$c_{Substrat}$: 50 g/L
$c_{Kat.}$: 5 g/L

P_{O2} ≈23 bar
Volumenstrom=50 mL/min

T: 159 °C
Rührerdrehzahl = 100 rpm

Arbeitspaket 7 – Umsetzung von Organosolv-Lignin



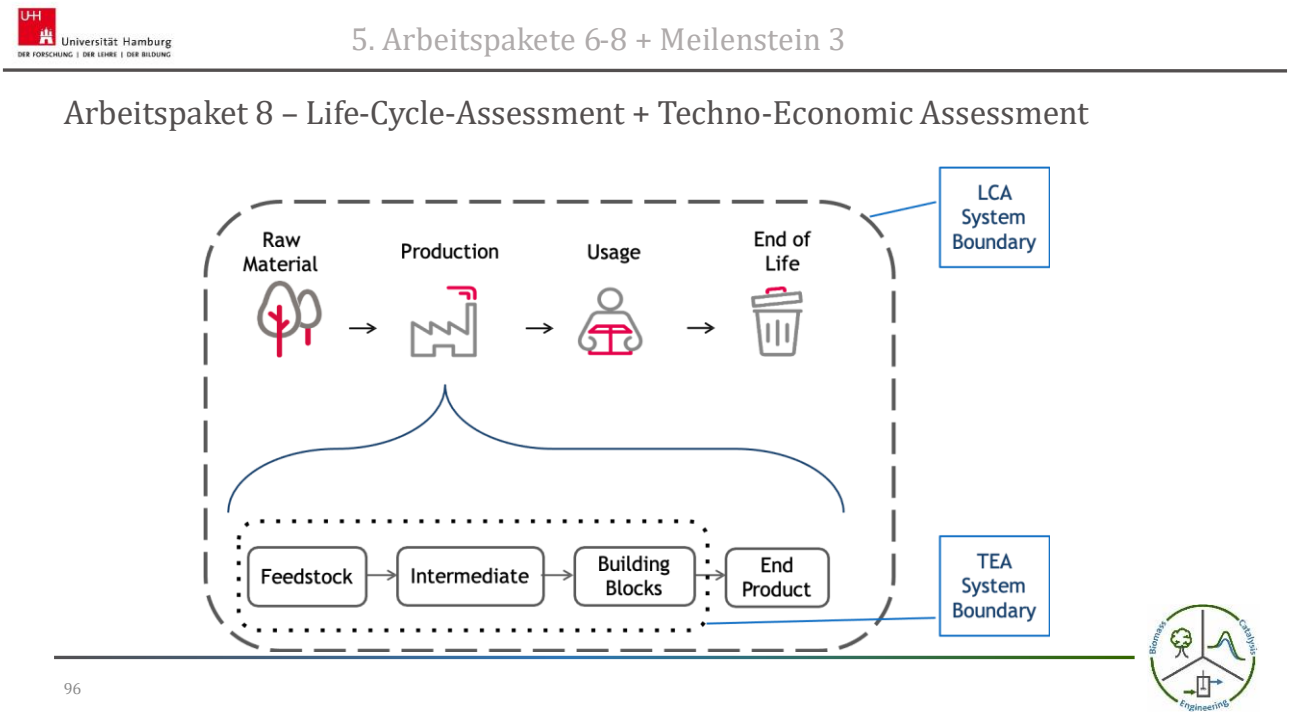
Der Katalysator-Rückhalt war auch hier recht hoch, sank nach 23 h allerdings auf 92 wt.-%. Außerdem sank sowohl der Permeat-, als auch der Retentatfluss mit fortschreitender Reaktionszeit. Dennoch zeigt sich auch hier, dass die Oligomere gut zurückgehalten werden können. Die Produktpermeabilität der Monoaromaten sinkt hier von 85 wt.-% aus den Vorversuchen auf 55 wt.-% und die Ausbeute der Monoaromaten betrug am Ende <1 wt.-%. Auch hier war das Problem der Feststoffausfall. Erneut haben sich die Pumpenansaugfilter mit Feststoff zugesetzt, wodurch die Pumpen keine Flüssigkeit mehr fördern konnten.

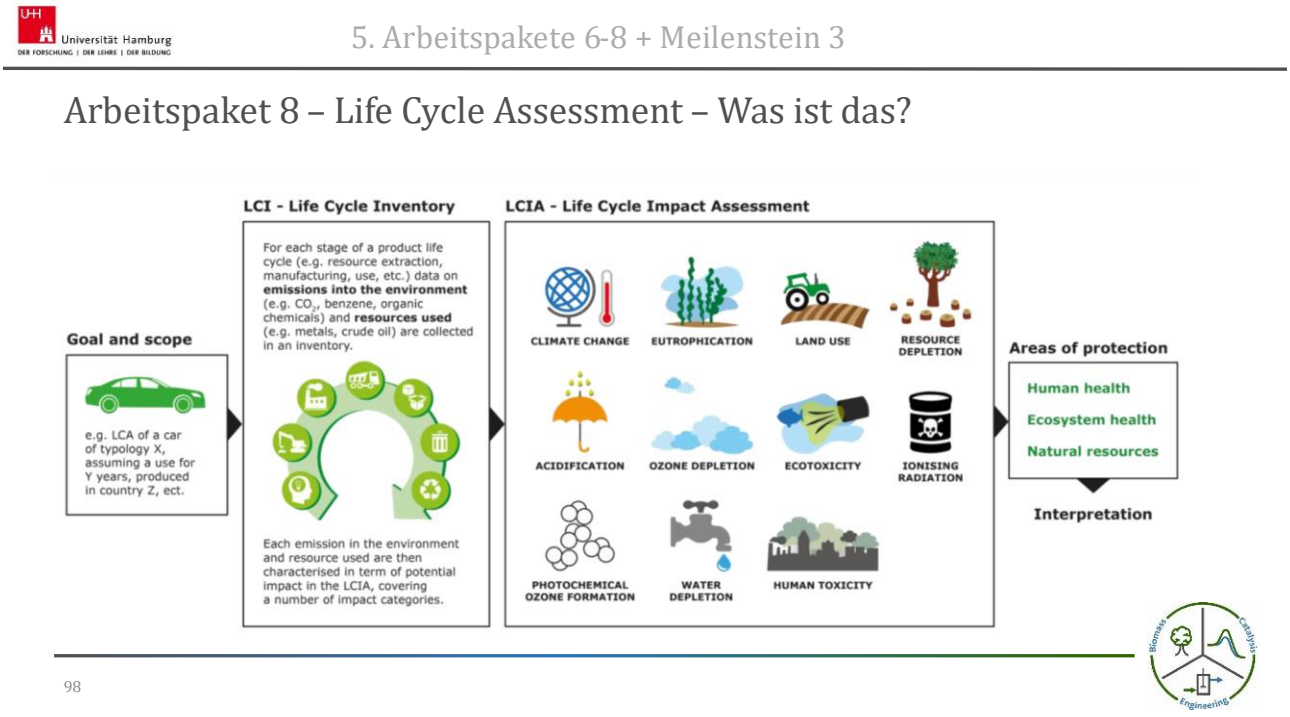
Zusammenfassend war die kontinuierliche Umsetzung von Lignin mit den verwendeten Mitteln, im gewählten Setup nur bedingt möglich. Der Ausfall von Feststoff bei allen drei verwendeten Ligninen hat dazu geführt, dass die Membranen und die Ansaugfilter verstopfen. Dadurch konnte die Anlage in keinen stationären Zustand gelangen und die Ausbeuten an Monoaromaten fielen gering aus.

Um die Durchführbarkeit doch zu gewährleisten, würden sich beheizte Leitungen und Behälter anbieten, um den Feststoffausfall vorzubeugen. Zusätzlich könnten Additive, die den pH-Wert regulieren dabei helfen, dass kein Feststoff ausfällt. Außerdem sollte die Vorbehandlung direkt in die Anlage implementiert werden. Zuletzt wäre es möglich, Feststoff-förderfähige Pumpen zu verwenden, sollte doch etwas ausfallen.

Arbeitspaket 8: Life-Cycle-Assessment

Im letzten Schritt wurde das Life-Cycle-Assessment durchgeführt:



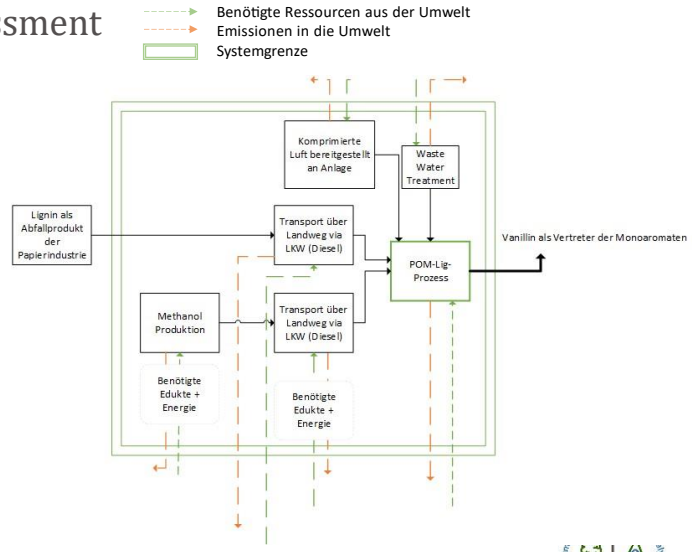


Das LCA wird verwendet um verschiedene Prozesse hinsichtlich bestimmter Parameter, wie zum Beispiel Global Warming Potential, Ecotoxizität, Versauerung, Ozonschädigungen, etc. (siehe Abbildung oben) zu beschreiben und vergleichen zu können. Die dafür verwendeten Systemgrenzen und Annahmen sind unten dargestellt.

Arbeitspaket 8 – Life-Cycle-Assessment

- <u>Systemgrenze des LCA:</u>
  - Bilanzierung mit Grenze zur Umwelt
  - LCA-Daten für jedes Kästchen benötigt
    - Wie viel **Energie** wird für **1 kg Produkt** benötigt?
    - Wie viele **Edukte** werden für **1 kg Produkt** benötigt?
    - Wie viele **Nebenprodukte** werden bei der Produktion von **1 kg Produkt** gebildet?

→ Abschätzung der Energiebilanz des POMLig Prozesses notwendig
→ Aspen Simulation

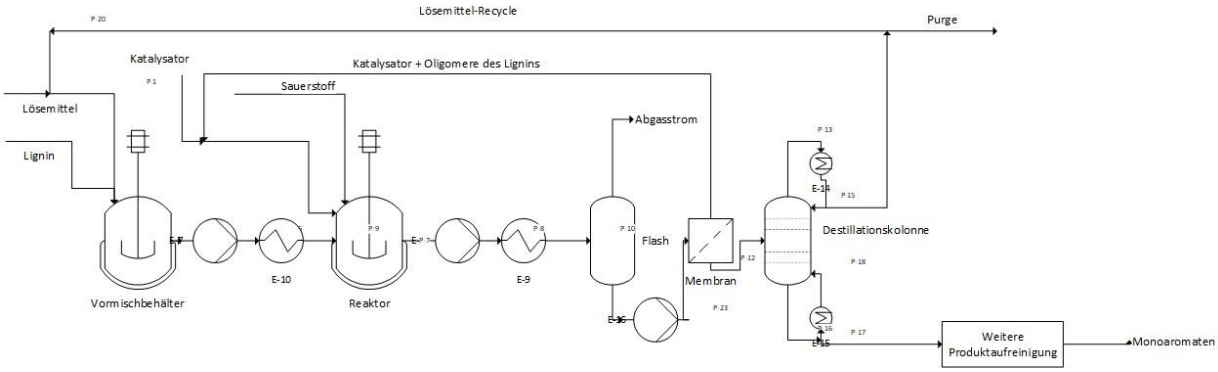


Arbeitspaket 8 – Life-Cycle-Assessment

- Angesetztes Scenario für Transport der Edukte:
  - Standort der POMLig Anlage: Hamburg
  - Zulieferer:
    - Lignin: Fraunhofer CBP (Leuna, 390 km – via LKW (Diesel)
    - Methanol: total Energy (Leuna, Deutschland) – 382 km – via LKW (Diesel)

Arbeitspaket 8 – Life-Cycle-Assessment

Grundlegendes POMLig-Prozessfließbild für LCA



Arbeitspaket 8 – Grundlegende Annahmen zur Aspen Simulation

- **Bestes Batch Experiment liegt Simulation zu Grunde**
- Betriebsstunden : 8500 h/a
- Monoaromaten werden zusammengefasst :
  - $\text{Vanillin}_{\text{Simulation}}$ = Syringaldehyd + Vanillin
  - $\text{Methylvanillat}_{\text{Simulation}}$ = Methylsyringat + Methylvanillat
- Kristallisation durch Abkühlung auf 5 °C simuliert
- Purge: 0,1 % vom Gesamtstrom

Arbeitspaket 8 – Life Cycle Inventory

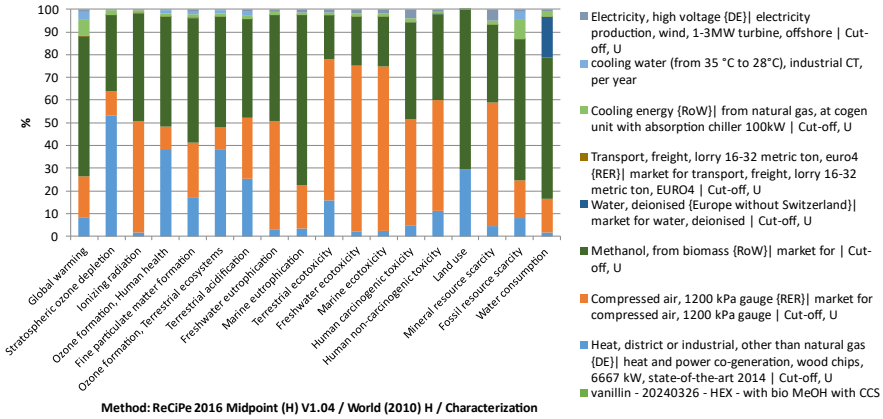
- Zusammenfassung aller Eingangs - und Ausgangsströme mit Wärmeintegration

		Input					Output	
Stream Name	Units	AIR	AIRFCOM	LIGNIN	MEOH	WATER	VANILLIN	GAS-ENV
Mass Flows	kg/hr	73.15	494.81	30.33	52.86	173.34	181.51	642.99
VANIL-01	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00
METVAN	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25	0.00
SYRIN-01	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
DMS	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80	0.00
O2	kg/hr	2.69	109.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
CO	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.99
CO2	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	95.02
MEOH	kg/hr	0.00	0.00	0.00	52.86	0.00	0.05	0.00
WATER	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	173.34	178.29	86.32
ORG-LIG	kg/hr	0.00	0.00	30.33	0.00	0.00	0.00	0.00
DME	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N2	kg/hr	70.45	385.00	0.00	0.00	0.00	0.00	455.45
MF	kg/hr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Jahresproduktion: 19,124 $t_{Monoaromaten}/a$

Arbeitspaket 8 – Life Cycle Impact Assessment – Zusammenfassung aller Umwelteinflüsse des potentiellen Prozesses

- Detailliertes LCA des besten Falls - Vanillinproduktion mit Wärmeintegration und bio-Methanol und CCS



- Größtes Einflusspotential:
  - Methanol
  - Transport (via LKW)
- **GWP = 27.5 $kg_{CO2eq}/kg_{Monoaromaten}$**
- **$GWP_{Booregaard}$ = 0,702[1]**

[1] Ingunn Saur Modahl, OR.14.21-Open-The-2019-LCA-of-products-from-Borregaard-Sarpsborg-.

Dies führte mit inkludiertem Scale-Up zu einer Produktion von ca. 19 t/a an Monoaromaten. Im Vergleich zum kommerziellen Booregaard-Prozess würde der bis hierhin entwickelte Prozess ein deutlich höheres Global Warming Potential erzeugen, jedoch immer noch unter dem GWP im Falle des fossilen Prozesses bleiben. Die größten Einflussfaktoren sind der Ursprung des Methanols (dies wird vorwiegend aus Erdgas mittels Steam-Reforming und anschließender Hydrierung des Kohlenmonooxids erzeugt), und der Transport (für das gewählte Szenario nach Hamburg). Aufgrund von technischen Limitierungen musste das Methanol nach dem Prozess in der Simulation verbrannt werden. Im Idealfall ist dies nicht der Fall und zusätzlich würde sich eine solche Monoaromaten-Anlage in der Nähe einer Zellstofffabrik befinden, in welcher das Lignin anfällt. Dadurch können die Emissionen deutlich reduziert werden und sich an das GWP von Booregaard angenähert werden.

Im nächsten Schritt wurde noch eine Techno-Economic-Analysis durchgeführt, bei welcher Investitionen und Instandhaltungskosten geschätzt werden:

Arbeitspaket 8 – Techno-Economic Assessment

- Abschätzung der

CAPEX (Capital Expenses)

einmalig
- Equipment
- Gebäude
- Aufbau

OPEX (Operating Expenses)

wiederkehrend
- Materialien
- Arbeit
- Energie

- Kostenschätzung nur grob möglich, da kein Detail Engineering
- Details nur für ökologischten Fall – Vanillinproduktion mit Wärmeintegration und bio-Methanol und CCS

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
5. Arbeitspakete 6-8 + Meilenstein 3

Arbeitspaket 8 – Techno-Economic Assessment

- Abschätzung der

CAPEX (Capital Expenses)

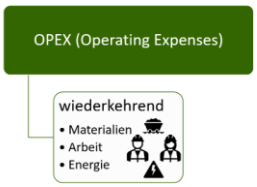
einmalig
- Equipment
- Gebäude
- Aufbau

Name	Equipment	Equipment Cost [EUR]
HE2	Wärmetauscher	9600
P1	Pumpe	4780
HE4	Wärmetauscher	12200
F1	Filter	25400
P3	Pumpe	5000
C1	Kolonne	128700
R1	Reaktor	66500
HE3	Wärmetauscher	10000
HE5	Wärmetauscher	11500
COMP1	Kompressor	592700
P2	Pumpe	4780
Gesamtkosten		**871 160 €**

- Kostenabschätzung **ohne** Gebäude, Rohrleitungen, Vorlagebehälter, weitere Prozessaufreinigung, CCS, Installation etc. **– min. 30 % weitere Kosten**

Arbeitspaket 8 – Techno-Economic Assessment

- Abschätzung der



Utilities

Name	Fluid	Rate	Rate Units	Cost per Hour	Cost Units
Electricity		43.135	KW	1.091315	EUR/H
AP-UTIL-COOLWATE	Water	66404.37	KG/H	3.65224	EUR/H
AP-UTIL-LPS	Steam	661.471	KG/H	2.645884	EUR/H
AP-UTIL-LPS-GEN	Steam	16.95203	KG/H	-0.067808	EUR/H
AP-UTIL-MPS-GEN	Steam	79.82464	KG/H	-0.319299	EUR/H
AP-UTIL-REF	Propane	21587.1	KJ/H	0.06433	EUR/H
Gesamtkosten pro Jahr				**61946.4**	**EUR/a**

Rohstoffe

	AIR	AIRFCOM	LIGNIN	MEOH	WATER
€/hr	1.13	0.19	30.33	27.75	362.29
Gesamtkosten pro Jahr / €/a	**9614**	**1654**	**257836**	**235901**	**3079473**

OPEX = 3 646 426 €/a

- Kostenabschätzung **ohne Arbeit** – min. 10 % weitere Kosten

Die Investitionskosten wurden auf 875.000 € und die Instandhaltungskosten auf 3.650.000 €/a geschätzt. Mit den Produkten könnten maximal Erlöse in Höhe von 500.000 €/a erlangt werden. Somit würde sich der entwickelte Prozess zu diesem Zeitpunkt ökonomisch nicht rentieren. Allerdings muss hinzugefügt werden, dass die Schätzungen von CAPEX und OPEX zu so einem frühen Zeitpunkt äußerst ungenau sind. Zusätzlich wäre es das Ziel, so eine Anlage an einer bestehenden Zellstofffabrik zu integrieren, wodurch diverse Instandhaltungskosten sinken würden.

Anhang

Arbeitspaket 1 – Elementaranalyse aller Lignine

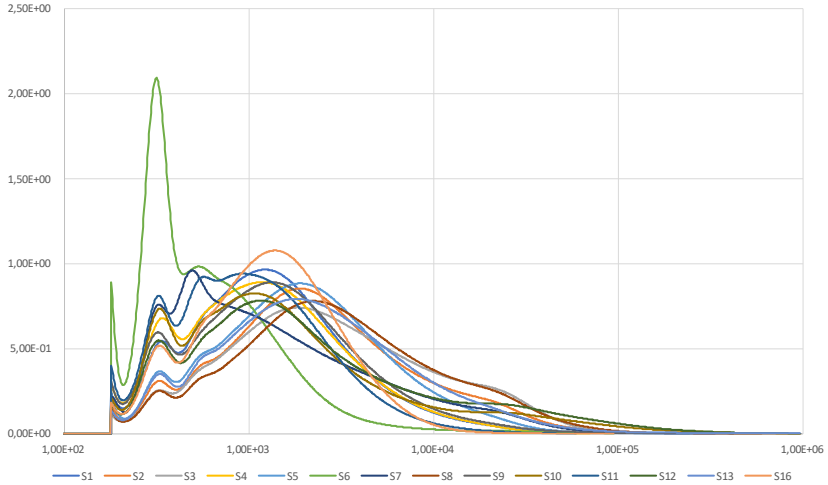
Substrat	Quelle	Biomasse	Prozess	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]
1A	FAU Erlangen	Weichholz	Organosolv	60,10%	6,06%	0,29%	0,00%
1B	FAU Erlangen	Weichholz	Organosolv	58,93%	6,02%	0,29%	0,00%
2	Sigma-Aldrich	Weichholz	Kraft	52,44%	5,07%	0,00%	2,73%
3	Sigma-Aldrich	Weichholz	Kraft	61,66%	5,73%	0,47%	1,82%
4	FAU Erlangen- Fraunhofer Leuna	Buche	Organosolv	60,41%	6,08%	0,00%	0,00%
5	FAU Erlangen– Fraunhofer Leuna	Fichte	Organosolv	64,13%	5,92%	0,00%	0,00%
6	LignoPure, Hamburg	Softwood	High Acid Hydrolysis	61,57%	5,77%	0,00%	0,00%
7	LignoPure, Hamburg	Hardwood	Lignosulfonate	30,27%	5,70%	0,00%	6,89%
8	LignoPure, Hamburg	Softwood	Kraft	63,16%	5,85%	0,00%	1,92%
9	Fraunhofer Leuna	Buche	Organosolv	60,41%	6,39%	0,58%	0,00%
10	LignoPure, Hamburg	Birke	2G Biorefinery	56,24%	6,45%	0,73%	0,24%
11	LignoPure, Hamburg	Fichte, Wheat Straw	Diluted acid + enzymatic	57,29%	6,15%	0,41%	0,20%
12	LignoPure, Hamburg	Buche	Hydrolysis	57,32%	6,25%	0,58%	0,00%
13	LignoPure, Hamburg	Annual Wheat Straw	Purified Soda	59,14%	5,97%	0,71%	1,06%
14	Lenzing, Tschechien	Softwood	Lignosulfonat-Mg	26,50%	7,21%	0,00%	4,27%
15	Lenzing, Österreich	Softwood	Lignosulfonat-Mg	27,05%	6,92%	0,00%	5,02%
16	Fraunhofer, CBP Leuna	Buche	Organosolv Fällen von Lignin mittels Lösungsmittelverdampfen	63,61%	6,00%	0,28%	0,00%
17	Lixea, Schweden	Weichholz	IL-Fraktioniert	65,35%	5,48%	0,27%	0,35%
18A	Essity - InnoLig Powder	Strohabfall	Essity-Verfahren	32,79%	4,76%	0,93%	0,23%
18B	Essity - InnoLig Fluid	Strohabfall	Essity-Verfahren	15,46%	8,03%	0,53%	0,12%
19	LignoBoost Rosenthal	Vermutlich Weichholz	Kraft-ähnlich				

Arbeitspaket 1 – Elementaranalyse aller Lignine

Analysegerät Elementaranalyse

EuroEA Elemental Analyzer mit HEKAtech HT Sauerstoff-Analysator

Arbeitspaket 1 – Molekulargewichtsverteilung aller Lignine



Substrat:	Mn:	Mw:	D:
1A	864	2513	2,909
2	1260	5391	4,28
3	1378	6177	4,483
4	800,4	2234	2,791
5	1133	3607	3,183
6	475,2	1111	2,339
7	783,4	3717	4,745
8	1456	6680	4,587
9	851,5	3049	3,581
10	843,7	7215	8,552
11	704,6	1613	2,29
12	977,2	9348	9,566
13	1212	5910	4,876
16	884,3	1809	2,046

Arbeitspaket 1 – Molekulargewichtsverteilung aller Lignine

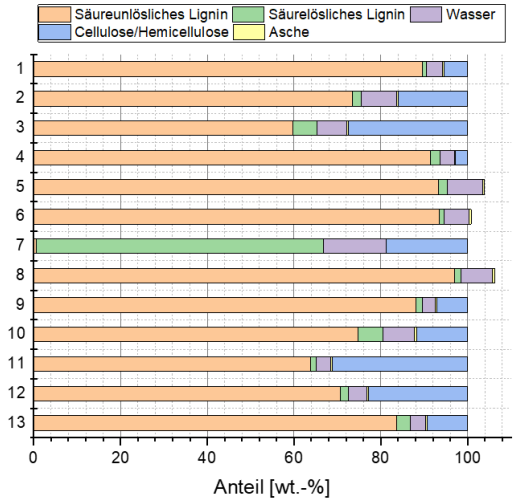
GPC-Methode

- 0.1 N NaOH bei 0.7 mL/min
- Ca. 2.5 g/L Probe mit 1 g/L Ethylenglykol int. Standard, 0.2 um Polyamid Filter, 20 uL Injektion
- Agilent 1260 based PSS GPC mit MWD (280 nm) und RID (35 Grad)
- PSS MCX 8x50 mm 5 um Vorsäule, 8x300 mm 5 um 1 000 A & 8x300 mm 5 um 100 000 A Hauptsäule bei 35 Grad
- Engverteile Molmassenstandards 180 – 976 000 Da (benzenesulfonic acid sodium salt and polystyrenesulfonate sodium salts)

Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG
8. Anhang

Arbeitspaket 1 – Kompositionelle Zusammensetzung restlicher Lignine

Substrat	Biomasse	Prozess
1(A)	Weichholz	Organosolv
2	Weichholz	Alkali/Kraft
3	Weichholz	Alkali/Kraft
4	Buche	Organosolv
5	Fichte	Organosolv
6	Weichholz	High Acid Hydrolysis
7	Hartholz	Lignosulfonate
8	Weichholz	Kraft
9	Buche	Organosolv
10	Birke	2G Biorefinery
11	Fichte, Stroh	Diluted acid + enzymatic
12	Buche	Hydrolysis
13	Stroh	Purified Soda



Arbeitspaket 2 – Katalysator-Screening

Katalytisches System	Ausbeute Monoaromaten / wt.-%			
	Vanillin	Methylvanillat	Syringaldehyd	Methylsyringat
Blank	0,60%	0,34%	0,43%	0,37%
VOSO4	1,00%	1,72%	0,88%	1,62%
HPMo-0	0,48%	1,62%	0,48%	1,64%
HPW-0	0,59%	1,20%	0,60%	1,38%
HSiW-0	0,55%	1,22%	0,58%	1,39%
HPMo-1 V	0,33%	1,25%	0,30%	0,30%
HPMo-2 V	0,27%	0,93%	0,30%	0,30%
HPMo-3 V	0,37%	0,91%	0,31%	0,40%
HPMo-4 V	0,41%	0,88%	0,32%	0,50%
HPMo-5 V	0,45%	0,96%	0,31%	0,52%
HPMo-1-1 VMn	0,46%	1,08%	0,34%	0,50%
HPMo-1-2 VMn	0,46%	0,89%	0,40%	0,69%
HPMo-3-2 VMn	0,38%	0,64%	0,36%	0,60%
HPMo-5-1 VMn	0,38%	0,71%	0,35%	0,65%

Katalytisches System	Ausbeute Monoaromaten / wt.-%			
	Vanillin	Methylvanillat	Syringaldehyd	Methylsyringat
HPMo-1 Co	1,19%	2,10%	1,13%	2,46%
HPMo-2 Co	1,32%	1,89%	1,69%	2,67%
HPMo-3 Co	1,24%	1,55%	1,98%	2,68%
NaPW-3 Co	0,78%	0,39%	1,24%	0,69%
NaPMo-1 Co	1,08%	0,77%	1,37%	0,96%
HPMo-1 Ni	1,16%	1,94%	1,25%	2,44%
HPMo-2 Ni	1,33%	2,04%	1,39%	2,91%
HPMo-3 Ni	1,41%	1,75%	2,19%	2,92%
HPMo-3 Nb	0,90%	0,65%	0,60%	0,59%
HPMo-4 In	0,73%	1,54%	0,76%	1,25%
HPMo-1 Mn	0,88%	1,67%	0,79%	1,79%
HPMo-2 Mn	1,09%	1,47%	1,32%	1,97%
HPMo-1-1 NiMn	1,30%	1,85%	1,61%	2,79%
HPMo-1-1 NiCo	1,39%	2,09%	1,53%	2,86%

t: 24 h
T: 140 °C

LM: MeOH/H_2O (95:5 v/v)
V_{LM}: 10 mL

Substrat: S4
Kat.: Diverse

$m_{Substrat}$: 500 mg
$m_{Kat.}$: 200 mg

$p_{O2,initial}$= 14 bar
Rührerdrehzahl = 0 rpm

Arbeitspaket 3 – Produktanalytik

Gasphase

Temperaturprofil			
Rate °C/min	Endtemperatur °C	Haltedauer / min	Gesamtzeit / min
-	40	2,8	2,5
15	140	2,83	12

- Säule: ShinCarbon ST Micropacked GC Column, 2m Länge, 0.53 mm ID
- T_inj: 220 °C
- T_TCD Filament: 250 °C
- P_H2: H2

Arbeitspaket 3 – Produktanalytik

Flüssigphase

Unpolare Säule (Aromaten, Dimethylsuccinat, Dimethyloxalat)		
Rate °C/min	Value / °C	Haltedauer Ende / min
-	50	1
10	250	4

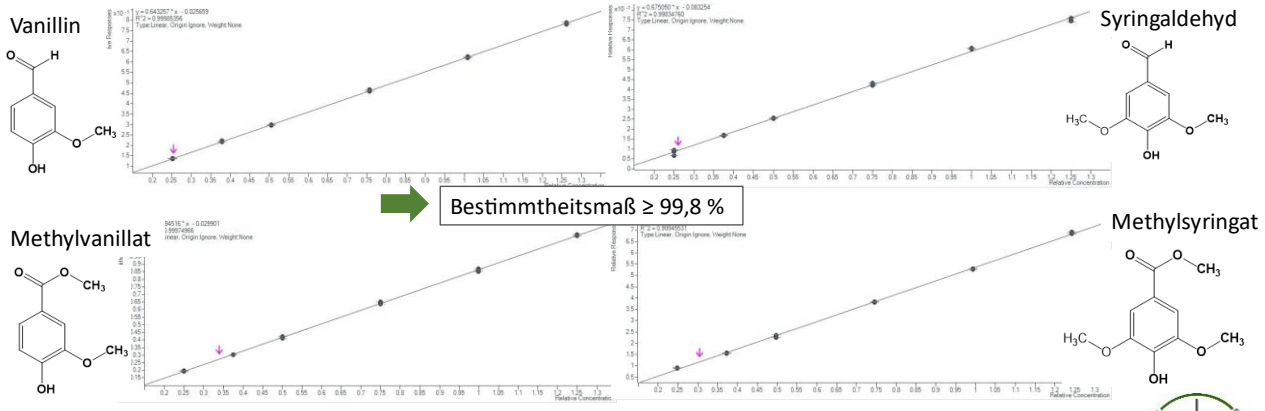
Polare Säule (Methylacetat, Methylformiat)		
Rate °C/min	Value / °C	Haltedauer Ende / min
-	40	3
10	100	0
40	240	5

- V_inj: 0,2 µL
- T_inlet: 250 °C
- Split: 100:1
- V_split: 120 mL/min
- V_column: 1,2 mL/min

- T_MS Transfer Line: 250 °C
- T_MS Source: 230 °C
- T_MS Quad: 150 °C

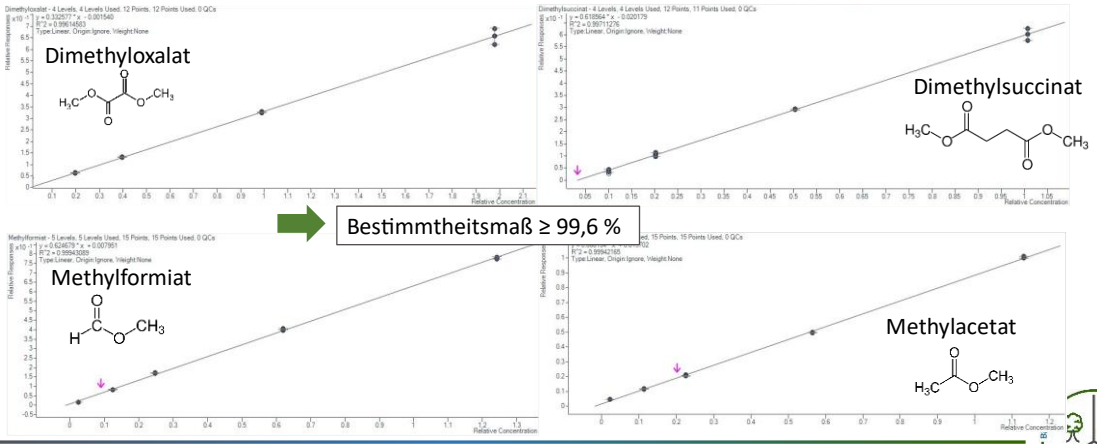
Arbeitspaket 3 – Produktanalytik

Kalibrierungen der Monoaromaten



Arbeitspaket 3 – Produktanalytik

Kalibrierungen der Abbauprodukte (Methylester)



Arbeitspaket 4 – Extraktion (3) Realer Lösungen

Extraktionsverhalten des Katalysators

		Massenkonzentration / wt.-%			
		Ethylacetat		*Toluol*	
		Wässrige Phase	*Organische Phase*	*Wässrige Phase*	*Organische Phase*
Element	*Ni*	99,9 %	0,1 %	99,8 %	0,2 %
	P	50,9 %	49,1 %	35,9 %	64,1 %
	Mo	95,6 %	4,4 %	94,7 %	5,3 %

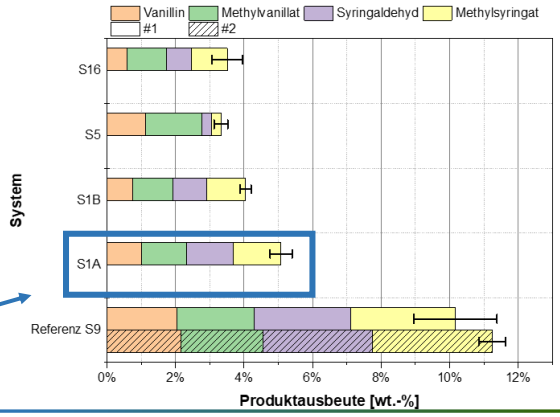
- Katalysator wird wie gewünscht in wässriger Phase zurückgehalten
- Der Unterschied bei Phosphor durch Überschuss bei Synthese erklärbar

Arbeitspaket 5 – Auswahl Substrat

Vorrätige Organosolv-Lignine

Name	Biomasse	Prozess	Verfügbare Massen
S16	Buche	Organosolv	> 400 g
S5	Fichte	Organosolv	10 – 30 g
S1B	Weichholz	Organosolv	~ 150 g
S1A	Weichholz	Organosolv	~ 150 g
S9	Buche	Organosolv	~ 2 g

Ausbeuten des Organosolv-Screenings



Neues Substrat

t: 24 h
T: 140 °C

LM: MeOH/H_2O (80/20)
V_{LM}: 10 mL

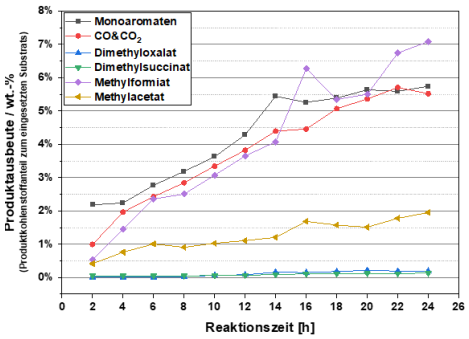
Substrat: variierend
Kat.: HPMo -Ni_3

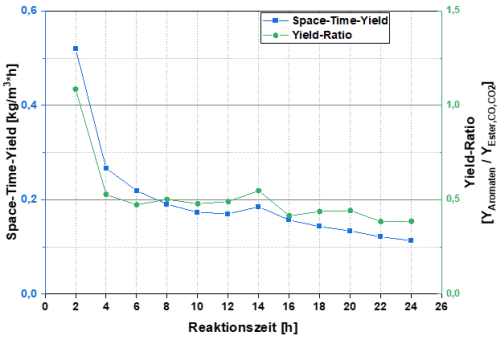
$m_{Substrat}$: 500 mg
$m_{Kat.}$: 200 mg

P_{O2}: 20 bar
pH = 1,7-4,5

Arbeitspaket 5 – Reaktionszeit

Ausbeuten aller Produkte (links) und Space-Time-Yield (rechts) der Variation der Reaktionszeit





t: 24 h
T: 140 °C

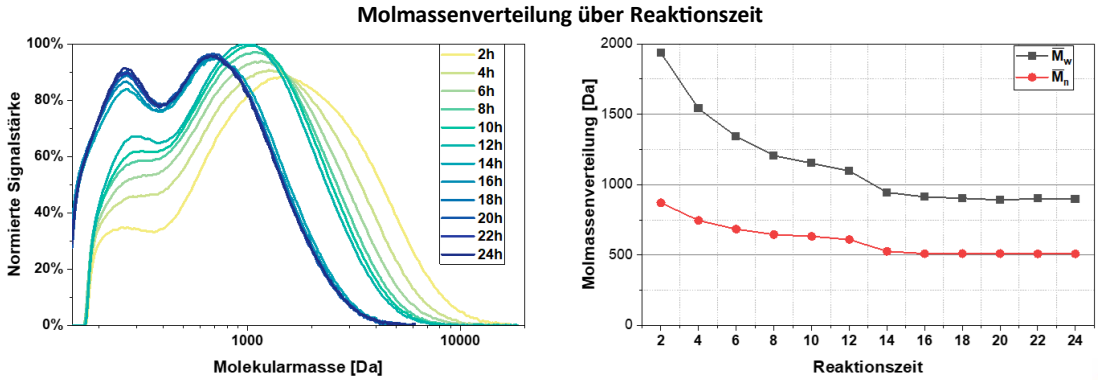
LM: MeOH/H_2O (8:2 v/v)
V_{LM}: 10 mL

Substrat: S1A
Kat.: HPMo -Ni_3

$m_{Substrat}$: 500 mg
$m_{Kat.}$: 200 mg

$P_{O2, initial}$: 5; 14; 27,5 bar
pH = 1,7-4,5

Arbeitspaket 5 – Reaktionszeit



131 | t: 24 h, T: 140 °C | LM: MeOH/H_2O (8:2 v/v), V_{LM}: 10 mL | Substrat: S1A, Kat.: HPMo -Ni_3 | $m_{Substrat}$: 500 mg, $m_{Kat.}$: 200 mg | $P_{O2, initial}$: 5; 14; 27,5 bar, pH = 1,7-4,5

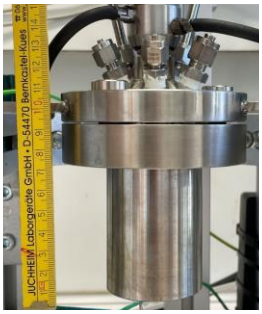
Arbeitspaket 5 – Scale-Up

Parameter:

t	16 h
T	140 °C
LM	Methanol/H_2O (8:2)
V_{LM}	10 ➔ 30 mL
Substrat	S1A (Organosolv-Weichholz)
Kat.	HPMo-Ni_3 (neue Charge)
$m_{Substrat}$	500 ➔ 1.500 mg
$m_{Katalysator}$	200 ➔ 600 mg
$P_{O2, Initial}$	14 bar

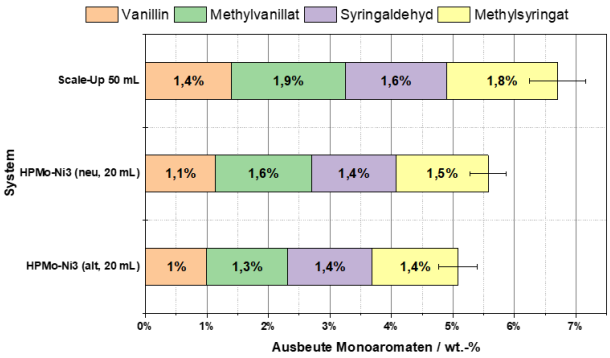
20 mL Autoklav ➔ **50 mL Autoklav**

➔



132 | t: 16 h, T: 140 °C | LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.), V_{LM}: 10,30 mL | Substrat: S1A, Kat.: HPMo -Ni_3 | $m_{Substrat}$: 500, 1.500 mg, $m_{Kat.}$: 200, 600 mg | $P_{O2,initial}$= 14 bar, Rührerdrehzahl = 0 rpm

Arbeitspaket 5 – Scale-Up



- Neue Katalysator-Charge reproduzierbare Ausbeuten
- Up-Scaling an 3-fach fördert Gewichtsausbeute

133 | t: 16 h, T: 140 °C | LM: MeOH/H_2O (8:2 vol./vol.), V_{LM}: 10,30 mL | Substrat: S1A, Kat.: HPMo -Ni_3 | $m_{Substrat}$: 500, 1.500 mg, $m_{Kat.}$: 200, 600 mg | $P_{O2,initial}$: 14 bar, Rührerdrehzahl = 0 rpm

2. Verwertung

a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

Im Rahmen des Katalysator-Screenings wurde am 30.09.2022 eine Erfindungsmeldung (interne Bezeichnung UHH235) an der UHH eingereicht, die das „Katalytische System zur selektiven Depolymerisation von Lignin zu Monoaromaten“ beschreibt.

b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Im Rahmen von AP8 wurde eine erste sog. Technoökonomische Analyse des entwickelten Prozesses durchgeführt. Dies scheint im Kontext der derzeitigen Ligninverwertung zur Energieerzeugung (250 €/t) sehr vielversprechend. Die Wertschöpfung von Lignin zu Monoaromaten ist grundsätzlich enorm hoch (von 250 €/t zu 15.000 €/t). Außerdem können mit solch einem Prozess klimaneutrale aromatische Produkte hergestellt werden. Denn aktuell werden solche aromatischen Chemikalien beinahe ausschließlich petrochemisch hergestellt.

c) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Innerhalb dieses Projekts konnte eine kumulierte Ausbeute an Monoaromaten von 11 wt.-% erreicht werden. Da dieser Wert verglichen mit dem Stand der Technik aus anderen Verfahren sehr hoch ist, ist eine wissenschaftliche Veröffentlichung geplant.

d) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Siemens DI und Siemens Energy haben das laufende Projekt mit jeweils 80.000 € finanziell unterstützt. Beide haben jedoch eine Übertragung der Erfindungsmeldung mit anschließender Patentierung abgelehnt. Ob darüber hinaus weiterhin Interesse an der Wertschöpfung von Lignin besteht, ist dem Förderempfänger unbekannt.

Weitere Projekte sind dem Förderempfänger nicht bekannt.

3. Erkenntnisse von Dritten

Es sind keine relevanten Erkenntnisse von Dritten bekannt.

4. Veröffentlichungen

Bislang gibt es keine Veröffentlichungen. Allerdings ist geplant, eine wissenschaftliche Veröffentlichung zu realisieren.