

Abschlussbericht zum Max-Buchner-Forschungsstipendium

MBFSt-Kennziffer: 3465, Förderperiode 01.07.2015 – 30.06.2016

Selektive katalytische Oxidation von lignocelluloser Biomasse zu Ameisensäure unter Erzeugung hochwertiger Cellulose

Dr.-Ing. Jakob Albert
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik
Technische Fakultät
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Abstract

Ziel des Projektes war es, maßgeschneiderte Katalysatorsysteme zu finden, welche die stufenweise Oxidation lignocelluloser Biomasse zu Ameisensäure und hochwertiger Cellulose katalysieren. Hierfür wurden verschiedene Polyoxometallate (POMs), Komplexverbindungen leichter Übergangsmetalle in ihrer höchsten Oxidationsstufe mit Sauerstoff, eingesetzt. Nach ihrer dreidimensionalen Struktur können diese Verbindungen in verschiedene Gruppen eingeteilt werden, wobei die Verbindungen des Keggin-, Lindqvist-, Anderson- und Wells-Dawson-Typs die größte Bedeutung haben.^[1] In Screeningversuchen unter definierten Reaktionsbedingungen wurden unterschiedliche Vertreter dieser vier genannten POMs getestet. Es konnten schließlich mehrere Vertreter aus der Reihe der Lindqvist bzw. Wells-Dawson-POMs identifiziert werden, die eine selektive Umwandlung von Hemicellulose bzw. Lignin zu Ameisensäure unter Beibehaltung hochreiner Cellulose ermöglichen.

Einleitung

Die selektive katalytische Oxidation biogener Rohstoffe zu Wertstoffen wie Ameisensäure stellt hohe Anforderungen an das katalytische Reaktionssystem. So darf die Reaktionstemperatur nicht merklich über 100 °C liegen, da sonst einerseits thermisch-induzierte Nebenreaktionen der Biomasse auftreten und andererseits die gebildete Ameisensäure thermisch zu Kohlenmonoxid und Wasser zersetzt wird. Ameisensäure stellt eine vielseitige C1-Plattformchemikalie u.a. zum Einsatz in der Silage, der Textil- und Lederindustrie sowie als flüssiges Wasserstoffspeichermolekül dar.^[2] Durch eine fraktionierte Umsetzung der Hauptbestandteile lignocelluloser Biomasse sollte aus den Hemicellulose- und Lignin-Fractionen selektiv biogene Ameisensäure hergestellt werden. Der Celluloseanteil sollte jedoch nicht umgesetzt werden, da dieser Prozesspfad die größtmögliche stoffliche Wertschöpfung verspricht. Die so gewonnene hochwertige Cellulose findet vor allem als Zusatzstoff in Nahrungsmitteln, sowie in der Kosmetik- und Pharmaindustrie vielseitige Anwendung.^[3] Aktuell wird Cellulose durch energetisch aufwändiges Fraktionieren aus lignocelluloser Biomasse gewonnen. Dabei ist einerseits eine Vorbehandlung der Biomasse nötig, um die Effizienz des Prozesses zu steigern, andererseits ist eine aufwendige Trennung des Reaktionsgemisches erforderlich.^[4] Durch eine Weiterentwicklung des Erlanger OxFA-Prozesses zur Herstellung von biogener Ameisensäure aus Biomasse, der am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik der Friedrich-Alexander Universität entwickelt wurde,^[5,6] soll neben Ameisensäure zukünftig auch hochreine Cellulose hergestellt werden.

Materialien und Methoden

Im ersten Schritt sollte anhand eines Screenings verschiedener POM-Strukturen mit ausgewählten Modells substraten mindestens ein geeignetes Katalysatorsystem zur selektiven Umsetzung der Hauptbestandteile lignocelluloser Biomasse identifiziert werden. Hierfür wurde ein 10-fach batch 20ml Hastelloy C276 Reaktorsystem eingesetzt (siehe Abbildung 1). Sämtliche Experimente wurden bei $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=20\text{ bar}$ Sauerstoff, $n=990\text{ rpm}$ für $t=8\text{ h}$ durchgeführt.

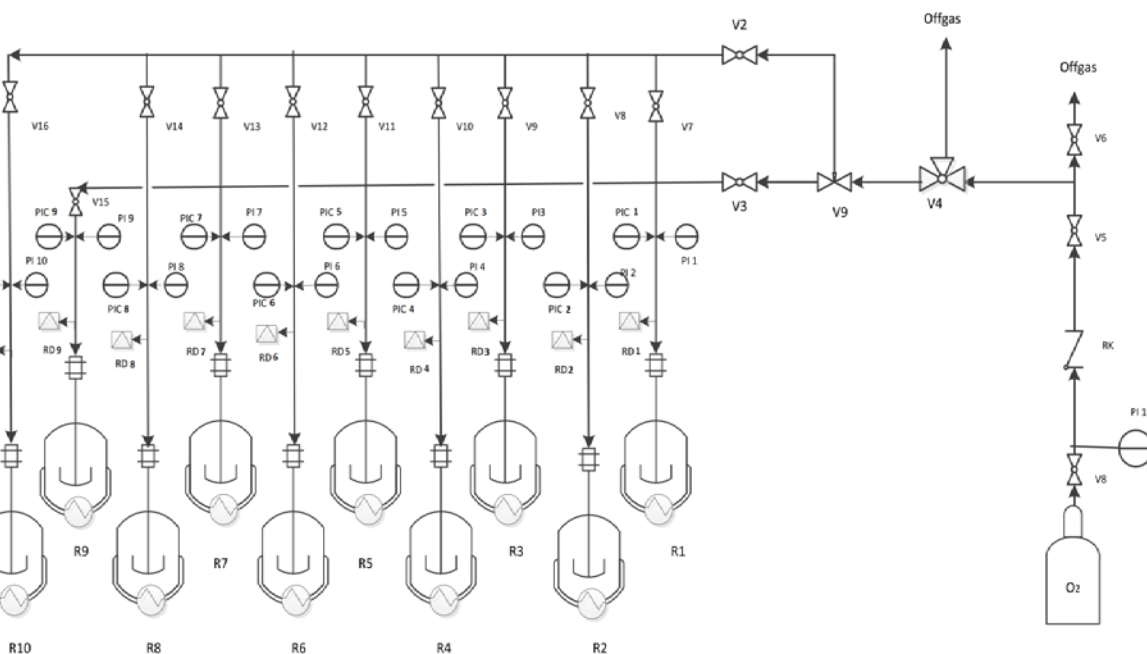


Abbildung 1: 10-fach batch 20 ml

Hastelloy C276-Reaktorsystem.

Als wasserlösliche Modells substraten für Cellulose wurden Glucose und Cellobiose eingesetzt. Für Hemicellulose wurden Xylose, Arabinose, Mannose und Galactose als wasserlösliche Modellverbindungen eingesetzt. Als wasserlösliche Modellverbindungen für Lignin wurden Phenol, Coniferylalkohol, Sinapylalkohol sowie 4-Hydroxy-3-Methylbenzoesäure verwendet. Später wurden die drei Hauptbestandteile lignocelluloser Biomasse mit dem vielversprechendsten Katalysatorsystem aus der vorhergehenden Reihe getestet. Hierzu wurden be-

reits bewährte Additive wie para-Toluolsulfonsäure zur Lösungsvermittlung bzw. Reaktionsbeschleunigung eingesetzt.

Das Weiteren wurde ein 600 ml Rührkesselautoklav mit Gaseintragsrührer aus Hastelloy C276 zur Bestimmung der Reoxidationskinetik verschiedener geeigneter Katalysatoren eingesetzt (siehe Abbildung 2). Diese Experimente wurden mit den wasserlöslichen Modellsubstanzen Glucose (Cellulose), Xylose (Hemicellulose) und 4-Hydroxy-3-Methylbenzoesäure (Lignin) als in-situ Reduktionsmittel durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen betragen dabei $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{-}30\text{ bar}$ Sauerstoff, $n=1000\text{ rpm}$ bei je nach Substrat unterschiedlichen Reaktionszeiten bis zur vollständigen Reoxidation. Dabei waren max. 6 h für die in-situ Reduktion des Katalysators mit dem jeweiligen Modellsubstrat zu Beginn des Experiments unter O_2 -Ausschluss notwendig, um ihn anschließend unter O_2 -Atmosphäre zu reoxidieren.

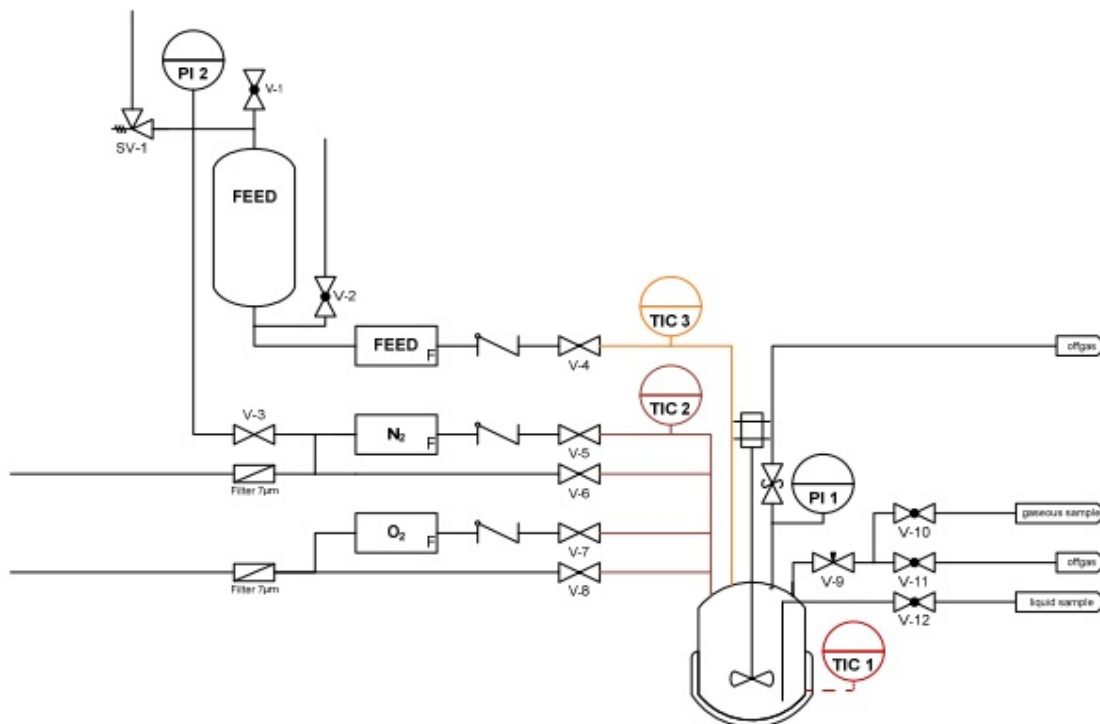


Abbildung 2: 600 ml Hastelloy C276-Rührkesselautoklav.

Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe der Screeningversuche konnten insgesamt drei vielversprechende Polyoxometallatstrukturen - $\text{K}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19}$ (Lindqvist), $\text{K}_8\text{V}_6\text{O}_{19}$ (Lindqvist) und $1,2\text{-K}_8\text{P}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}$ (Wells-Dawson) - gefunden werden, die eine stufenweise Oxidation lignocellulöser Biomasse zu Ameisensäure und hochwertiger Cellulose katalysieren.

All drei konnten eine selektive Umsetzung aller Hemicellulose-Modellsubstrate zu Ameisensäure katalysieren. Durch die Zugabe des Additivs para-Toluolsulfonsäure (TSA) konnten die Verbindungen $\text{K}_8\text{V}_6\text{O}_{19}$ (Lindqvist) und $1,2\text{-K}_8\text{P}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}$ (Wells-Dawson) auch selektiv alle Lignin-Modellsubstrate bis auf Phenol zu Ameisensäure umsetzen. Wurde $\text{K}_5\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{19}$ als Katalysator eingesetzt, so konnte ausschließlich die Oxidation der Modellsubstrate für Hemicellulose katalysiert werden. Der Katalysator $\text{K}_8\text{V}_6\text{O}_{19}$ zeigte keine Umsetzung von Phenol und Cellobiose, alle anderen Modellsubstrate konnten jedoch oxidiert werden. Der getestete Wells-Dawson-Katalysator ($1,2\text{-K}_8\text{P}_2\text{V}_2\text{W}_{16}\text{O}_{62}$) konnte die Oxidation aller eingesetzten Substrate außer Cellobiose katalysieren. Diese Beobachtungen sind Indizien dafür, dass

diese Katalysatoren die gewünschten Voraussetzungen erfüllen. Auf Grund dessen wurden diese drei Verbindungen in weiteren Versuchen zur Umsetzung der Hauptbestandteile lignocellulöser Biomasse eingesetzt.

Wie aus den Ergebnissen der Versuche mit den Modellsubstraten bereits vermutet, katalysiert der Lindqvist Polyoxometallat-Katalysator $K_5V_3W_3O_{19}$ ausschließlich die Oxidation von Hemicellulose zu Ameisensäure unter den angewandten Reaktionsbedingungen. Der zweite getestete Lindqvist-Katalysator $K_8V_6O_{19}$ ermöglicht hingegen die Umwandlung aller Hauptbestandteile lignocellulöser Biomasse zu Ameisensäure einschließlich Cellulose. Ausschließlich der Wells-Dawson Katalysator $K_8P_2V_2W_{16}O_{62}$ erfüllt alle gestellten Anforderungen und oxidiert zunächst Hemicellulose und anschließend durch Zusatz von TSA auch Lignin zu Ameisensäure. Cellulose kann mit diesem System nicht oxidiert werden und verbleibt als Feststoff in der Reaktionsmischung. Dieser POM-Katalysator kann folglich zur parallelen Ameisensäureherstellung unter Erzeugung hochwertiger Cellulose im OxFA-Prozess verwendet werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte ein geeignetes Polyoxometallat ($1,2-K_8P_2V_2W_{16}O_{62}$) identifiziert werden, welches sowohl die selektive Umsetzung von Hemicellulose und Lignin zu Ameisensäure und Kohlendioxid katalysiert, als auch die Erzeugung hochreiner Cellulose aus Biomasse ermöglicht. Als nächster Schritt sollen die Reaktionsbedingungen dieses Katalysatorsystems dahingehend optimiert werden, unter milden Reaktionsbedingungen eine zeitaufgelöste Umwandlung von lignocellulöser Biomasse zu realisieren. Hierbei soll zunächst die Umwandlung von Hemicellulose und anschließend, durch Zugabe von TSA, die Umwandlung von Lignin unter möglichst hoher Ausbeute und Selektivität an Ameisensäure erfolgen. Die als „Rückstand“ gewonnene hochwertige Cellulose soll anschließend abgetrennt und in möglichst reiner Form für Anwendungen der weißen Biotechnologie eingesetzt werden.

Literatur

- [1] M. Amman, *Polyoxometalates: Formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing*, Journal of Material Chemistry A, **2013**, 1, 6291-6312.
- [2] W. Reutemann, H. Kieczka, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, **2005**.
- [3] Theo van de Ven und Louis Godbout, *Cellulose – Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, InTech, **2013**.
- [4] F. H. Isikgor und C. Remzi Becer, *Lignocellulosic Biomass: a sustainable platform for production of bio-based chemicals and polymers*, Polym. Chem., **2015**, 6, 4497–4559,.
- [5] R. Wölfel, *Katalytische Erzeugung von Wasserstoff aus biogenen Rohstoffen*, Dissertation am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2012**.
- [6] J. Albert, *Chemical creation of value from biomass by means of selective catalytic oxidation to formic acid (FA) - the Erlanger OxFA process*, Dissertation, FAU Erlangen-Nürnberg, **2015**.