Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Herstellung der Basischemikalie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Zuckern als Ausgangsstoff für biobasierte Mehrweggetränkeflaschen und Weichmacher

Autoren: **Eric Weingart, Linda Teevs, Ulf Prüße**

Zuwendungsempfänger:

Johann Heinrich von Thünen-Institut Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei

Förderkennzeichen:

22003813

Laufzeit:

01.11.2013 bis **15.02.2017**

Veröffentlicht am:

07.07.2017

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 beim Autor.

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Herstellung der Basischemikalie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Zuckern als Ausgangsstoff für biobasierte Mehrweggetränkeflaschen und Weichmacher

Zuwendungsempfänger:

Johann Heinrich von Thünen-Institut Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei

Förderkennzeichen:

22003813

Laufzeit:

01.11.2013 bis **15.02.2017**

Monat der Erstellung:

05/2017

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 beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

I. Ziele 2
1. Aufgabenstellung 2
2. Stand der Technik 4
3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen 5
II. Ergebnisse 6
Erzielte Ergebnisse 6
AP 1 Phasenverhalten HFIP/Wasser 6
AP 2 Substrat- und Produktanalytik 10
AP 3 Katalysatorscreening 10
AP 4 Optimierung der Reaktionsbedingungen 12
AP 5 Reaktorsysteme und Reaktionsführung 24
AP 6 Aufarbeitung und Wiederverwendung der Reaktionsphasen 28
AP 7 HMF-Folgeprodukte 29
AP 8 Übertragbarkeit auf andere Substrate und Extraktionsmittel 36
Verwertung 38
Erkenntnisse von Dritten 39
Veröffentlichungen 41
Literaturverzeichnis 42

I. Ziele

Die Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen als Alternative zu fossilen Rohstoffen nimmt immer mehr an Bedeutung zu. Besonderes Interesse besteht dabei an der Chemie von Kohlenhydraten, welche die am häufigsten vorkommende Biomasse bilden. Für Kohlenhydrate und deren Umwandlungen stehen bereits einige Technologien, die auch industriellen Maßstab erreicht haben, zur Verfügung. Jedoch fehlt es bis jetzt an wirtschaftlichen Herstellungsverfahren für industriell wichtige Basischemikalien wie z.B. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Furandicarbonsäure (FDCA), mit denen eine auf nachwachsenden Rohstoffen basierende chemische Industrie aufgebaut werden kann.

Ziel dieses Projektes ist es daher, einen umweltschonenden, günstigen und effektiven Weg zu finden, um HMF selektiv und in hoher Ausbeute zu gewinnen, zu isolieren und für Folgereaktionen zu nutzen.

Dazu soll das Extraktionssystem mit dem neuartigen Extraktionsmittel 1,1,1,6,6,6-Hexafluorisopropanol (HFIP, siehe Abbildung 1) untersucht und optimiert werden. HFIP weist im Gegensatz zu bisher bekannten Extraktionsmitteln einen niedrigen Siedepunkt von 58 °C und ein hohes Extraktionsvermögen für HMF aus Wasser auf.

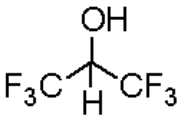


Abbildung 1: 1,1,1,6,6,6-Hexafluorisopropanol (HFIP).

Am Ende soll eine neue Technologie entstehen, welche erstmals die katalytische Umsetzung von Kohlenhydraten in wässriger Lösung zu HMF mit der in-situ Extraktion und der anschließenden Aufarbeitung und Wiederbenutzung des Extraktionsmittels in effizienter Weise verbindet und somit eine wichtige Substanz für weitere Reaktionen kostengünstig, ressourcen- und umweltschonend zur Verfügung stellt. Durch dieses Projekt soll die Position von Basischemikalien, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden, gegenüber petrochemisch-basierten Chemikalien gestärkt werden.

1. Aufgabenstellung

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) gehört zu den Top 10 biobasierten Basischemikalien und ist ein wichtiges Zwischenprodukt auf dem Weg von nachwachsenden Rohstoffen zu sonst petrochemisch basierten Polymerbausteinen. Für die Umwandlung von Kohlenhydraten, welche die am häufigsten vorkommende Biomasse bilden, stehen bereits einige Technologien zur Verfügung. Aufgrund seiner Anwendungsvielfalt hat die Dehydratisierung (Eliminierung von Wasser) von Kohlenhydraten (C_6-Zucker, vor allem Fructose) unter der Einwirkung von homogenen oder heterogenen Brønsted- und Lewis-sauren Katalysatoren zu HMF in den letzten Jahren stark an Bedeutung zugenommen. Jedoch fehlt es bis jetzt an wirtschaftlichen Herstellungsverfahren für HMF und seinen Folgeprodukten, wie der Furandicarbonsäure (FDCA), mit denen eine auf nachwachsenden Rohstoffen basierende chemische Industrie aufgebaut werden kann.[1, 2]

Die Entwicklung einer kostengünstigen und effektiven Herstellungsmethode für HMF stellt die Wissenschaft seit über 100 Jahren vor Probleme. Wasser ist für die HMF- Herstellung aus ökologischen und Kostengründen und wegen seiner guten Löslichkeit von Zuckern ein gut geeignetes Lösungsmittel. Problematisch ist jedoch die durch die sauren Reaktionsbedingungen auftretende HMF-Ausbeutenlimitierung (Bildung von Nebenprodukten). Durch den Einsatz organischer Lösungsmitteln (z.B. DMSO, DMF, Sulfolan) oder ionischen Flüssigkeiten wird die Bildung von Abbauprodukten zwar reduziert oder sogar unterbunden und eine fast vollständige HMF-Ausbeute erhalten, allerdings bereitet hier die Abtrennung bzw. Isolierung des gewonnenen HMFs, die Aufreinigung der Lösungsmittel und die sehr eingeschränkte Regenerierbarkeit große Probleme.

Durch den Einsatz von Extraktionsmitteln oder Extraktionsmittelgemischen, kann HMF der wässrigen Reaktionsphase entzogen werden, und somit eine Ausbeutenlimitierung durch Abbau- und Nebenprodukte minimiert werden. Verwendete Extraktionsmittel wie Methylisobutylketon (MIBK, Sdp. 116 °C, Verteilungskoeffizient K_{HMF} Wasser/MIBK kleiner 1) oder Extraktionsmittelgemische wie MIBK/2-Butanol weisen ein geringes Extraktionsvermögen und hohe Siedepunkte auf, so dass die Produktisolierung erschwert ist und sie somit kein effizientes System für die HMF Herstellung bieten.[1-3]

Benötigt wird deshalb ein System, in dem die Reaktion in wässriger Phase stattfinden kann, in Kombination mit einem selektiven Extraktionsmittel, welches einen hohen Verteilungskoeffizient bietet und im besten Falle einen geringen Siedepunkt aufweist.

Das Projekt wurde hierfür in mehrere Arbeitspakete unterteilt die in einen Zeitplan eingeordnet wurden (Tabelle 1):

AP 1 Phasenverhalten HFIP/Wasser

Untersuchungen zum Phasenverhalten HFIP/Wasser, Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Temperatur, Druck, pH-Wert, Art des Elektrolyt, Verhältnis HFIP/Wasser) auf das Phasenverhalten, Untersuchungen zum Verteilungskoeffizienten K_{HMF} (Quotient aus HMF-Konzentration der HFIP Phase und wässrigen Phase), Phasenzusammensetzung und –trennbarkeit in Anwesenheit der Reaktanden

AP 2 Substrat- und Produktanalytik

Etablierung von analytischen Methoden zur Identifizierung und Bestimmung von Substraten und Produkten, versuchsbegleitende Durchführung analytischer Messungen

- Zuckeranalytik, Analytik von HMF, HFIP, Humine: HPLC, gC-MS, HPLC-MS

Strukturelle Untersuchungen zur Identifizierung von eventuell auftretenden Wechselwirkungen zwischen HMF und HFIP

- Strukturelle Untersuchungen: NMR, FTIR, GC-MS/HPLC-MS

AP 3 Katalysatorscreening

Einsatz verschiedener Katalysatorsäuren und Untersuchungen zur Auswirkung auf die Aktivität und Selektivität in der HMF-Bildung

- Anorganische Säuren: z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure
- Organische Säure: z.B. Oxalsäure, Ameisensäure
- Feste Säuren: z.B. Ionenaustauscher, phosphatierte Metalloxide
- Lewis Säure: z.B. $AlCl_3$

AP 4 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Untersuchungen und Optimierung verschiedener Reaktionsbedingungen zum Einfluss auf Aktivität und Selektivität in der HMF-Bildung (Druck, Temperatur, Konzentration, pH-Wert, Verhältnis HFIP/Wasser).

AP 5 Reaktorsysteme und Reaktionsführung

Aufbau und Optimierung von Reaktorsystemen (absatzweise), Untersuchung und Optimierung der Ausbeute in Abhängigkeit der Reaktionsführung (batch, repeated batch, fed batch), absatzweise flüssig/flüssig Extraktion

AP 6 Aufarbeitung und Wiederverwendung der Reaktionsphasen

Untersuchungen zur Abtrennung des Extraktionsmittels vom Reaktionsmedium, Aufarbeitung und Wiederverwendung des Extraktionsmittels, Untersuchungen zur Wiederverwendbarkeit der wässrigen sauren Reaktionsphase

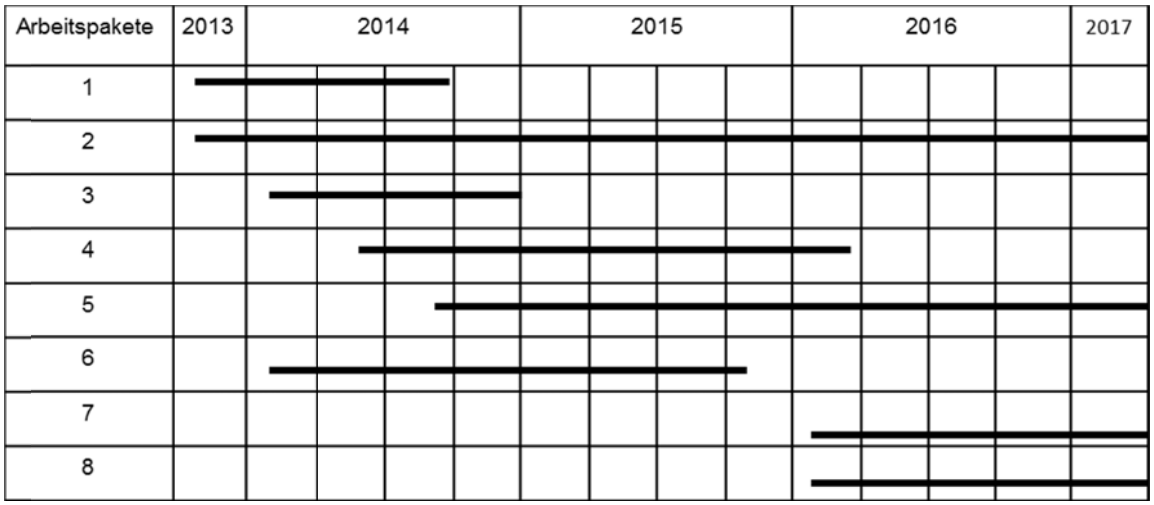
AP 7 HMF-Folgeprodukte

Untersuchungen zur Weiterreaktion von HMF, direkte Weiterreaktion des in HFIP extrahierten HMF und des durch Abdestillation von HFIP isolierten HMF, Oxidation zu FDCA mit H_2O_2 oder O_2 mit geeigneten Oxidationskatalysatoren.

AP 8 Übertragbarkeit auf andere Substrate und Extraktionsmittel

Untersuchung der am Modellsystem HFIP/Wasser/Fructose/HCl optimierten Bedingungen zur Anwendung auf weitere ähnliche Reaktionen und dem HFIP strukturell ähnlicher Extraktionsmittel.

Tabelle 1: Zeitliche Planung der Arbeitspakete.



2. Stand der Technik

Die Synthese von HMF basiert auf der säurekatalysierten dreifachen Dehydratation von Hexosen (hauptsächlich Fructose). Der Reaktionsweg von Zucker zu HMF ist allerdings komplex, so dass es zu zahlreichen Nebenreaktionen wie Isomerisierung, Fragmentierung und Kondensation kommen kann, was die HMF-Ausbeute negativ beeinflusst. Zahlreiche Veröffentlichungen zum Thema HMF machen deutlich, dass ein hohes Potential hinter dieser Substanz steckt. Es wurden bereits verschiedenste Methoden zur HMF-Synthese, bezogen auf die Temperatur, das verwendete Lösungsmittel, den eingesetzten Katalysator und die verwendeten Extraktionsmittel oder die Aufarbeitungsmöglichkeiten beschrieben (siehe Übersichtsartikel in [1, 3-7]). Dennoch ist bei den bis jetzt untersuchten Reaktionssystemen noch keines dabei, welches ein passendes Katalysatorsystem und ein gutes Reaktionsmedium miteinander kombiniert.

Zunächst vielversprechend erscheint der Einsatz von organischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO). Unter moderaten Reaktionsbedingungen werden hierbei hohe HMF-Ausbeuten erzielt. Jedoch hat der Einsatz von DMSO auch große Nachteile. Es ist schwer von HMF abzutrennen und es besteht die Möglichkeit, dass durch die DMSO Zersetzung giftige Nebenprodukte gebildet werden könnten.[1] Als weitere geeignete Lösungsmittel werden ionische Flüssigkeiten oder Lösungsmittelgemische (z.B. ionische Flüssigkeit + DMSO) diskutiert. Die Umsetzung von Fructose zu HMF unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten führt zu hohen HMF-Ausbeuten.[8] Jedoch stellt auch hier die Abtrennung des HMF und die eingeschränkte, mit hohen Kosten verbundene Regenerierbarkeit der ionischen Flüssigkeiten ein großes Problem dar, so dass ionische Flüssigkeiten trotz guter Ausbeuten ebenfalls kein geeignetes Medium für die HMF-Herstellung bieten.

Eine häufig beschriebene Methode zur HMF-Abtrennung ist die direkte Extraktion mit Methylisobutylketon (MIBK). Durch die Verwendung von homogenen Katalysatoren und der kontinuierlichen Entfernung von dem gebildeten HMF durch in-situ Extraktion mit MIBK konnten Ausbeuten im Bereich von 50-70 % erreicht werden.[9] Die Extraktionskapazität von MIBK ist allerdings durch die gute HMF Löslichkeit in den Reaktionsmedien limitiert, wodurch sich ein schlechter Verteilungskoeffizient für HMF (K_{HMF} MIBK/Wasser etwa gleich 1) ergibt und nur sehr gering konzentrierte HMF/MIBK-Lösungen (~20 g/L, entspricht etwa einer 2 %igen HMF/MIBK Lösung) erhalten werden. Der hohe Siedepunkt von MIBK (116 °C) und eine aufwendige Aufarbeitung der Extraktionsphase erschwert die Anwendbarkeit von MIBK als Extraktionsmittel.

Aus ökologischer Sicht sind wässrige Prozesse für die HMF-Herstellung zu bevorzugen. Diese führen bis jetzt jedoch zu keinen effizienten HMF-Ausbeuten (etwa 30 %), vor allem da eine Rehydrierung von HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure erfolgt. Das heißt, dass es bis jetzt kein effizientes System gibt, welches die Umsetzung von Fructose zu HMF in wässriger Phase mit einer annähernd vollständigen HMF-Extraktion in ein organisches Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt kombiniert.

Durch seine verschiedenen funktionellen Gruppen (α,β,-ungesättigtes Aldehyd, primärer aromatischer Alkohol und aromatischer Heterocyclus) ergibt sich für HMF eine vielfältige Folgechemie mit Produkten für verschiedenste Anwendungsbereiche. Zum Beispiel ersetzt die durch oxidative Umsetzung aus HMF zugängliche 2,5-Furandicarbonsäure petrochemisch-basierte Monomere wie Terephthal- (Hauptanwendungsgebiet: PET-Mehrweggetränkeflaschen), Isophthal- oder Adipinsäure in der Herstellung von Polyamiden, Polyestern oder Polyurethanen und kann ebenfalls als Basis zur Herstellung von Weichmachern (Ersatz von Phthalaten) dienen.[1]

Vorherige Arbeiten

In vorangegangenen Forschungsarbeiten wurden bereits Erfahrungen und Kenntnisse in den Bereichen Herstellung von HMF aus Kohlenhydraten, Katalysatorscreening, Abtrennung durch in-situ Adsorption und der Umsetzung von HMF gewonnen, wie sie für dieses Vorhaben benötigt werden. Das Know-how erstreckt sich dabei über verschiedenste Reaktionssysteme. Sowohl wässrige als auch organische Lösungsmittel wurden für die katalytische Dehydratation von Kohlenhydraten eingesetzt. Es wurden zudem bereits sowohl Feststoffe als auch flüssige Katalysatorsäuren gescreent und verschiedene Adsorptionsmittel für HMF getestet. Nachstehend ist eine Auswahl einiger Originalarbeiten sowie Tagungsbeiträgen, die thematisch und/oder methodisch unmittelbar mit dem hier beantragten Vorhaben in Zusammenhang stehen aufgelistet.

- Kröger, M., Prüße, U., Vorlop, K.-D.; A new approach for production of 2,5-furandicarboxylic acid by in-situ-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural starting from fructose, Topics in Catalysis, 13 (2000), 237-242
- Kröger, M., Prüße, U., Vorlop, K.-D.; Herstellung von 2,5-Furandicarbonsäure durch In-situ-Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural ausgehend von D-Fructose, 33. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, Weimar, (2000)
- Kröger, M., Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural aus D-Fructose und In-situ-Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Furandicarbonsäure ausgehend von D-Fructose; Entwicklung neuartiger Verfahren auf Basis von Membranen und immobilisierten Katalysatoren, Dissertation, TU Braunschweig, (2002)
- R. Saliger, U. Prüße, K.-D. Vorlop, Dehydratisierung von Fructose zu HMF in Sulfolan, (Poster), 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, (2011)
- R. Saliger, U. Prüße, K.-D. Vorlop, Erhöhung der Bildungsselektivität von HMF in wässrigen Systemen durch in situ Adsorption, (Poster), 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, (2012)
- R. Saliger, U. Prüße, K.-D. Vorlop, Increasing the selectivity of formation of HMF in aqueous solution using in situ adsorption method, (Poster), 15. International Congress on Catalysis, München, (2012)
- R. Saliger, Dissertation, TU Braunschweig (2013)

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

entfällt

II. Ergebnisse

Eingehende Darstellung

Erzielte Ergebnisse

AP 1 Phasenverhalten HFIP/Wasser

Ziel des AP 1 ist das System HFIP/Wasser unter verschiedenen Einflüssen zu untersuchen und einen optimalen Phasentrennungszustand (sehr gute Phasentrennung mit möglichst vollständiger Phasenentmischung) mit möglichst hohem HMF-Verteilungskoeffizient (K_{HMF}) zu erreichen. Die Nutzung des HFIP/Wasser-Systems für die Herstellung und in-situ Extraktion von HMF ist in der Literatur bis jetzt noch nicht beschrieben. Erste Untersuchungen zeigten, dass das System HFIP/Wasser, welches bei Raumtemperatur vollständig mischbar ist, durch Salzzugabe (NaCl) entmischt werden kann und es zur Bildung eines Zweiphasensystems kommt (Abbildung 2). Mit zunehmendem Salzgehalt wird das Volumen der oberen, wässrigen Phase größer welche im Folgenden als Wasserphase verstanden wird. Durch die Wassergehaltsbestimmung aller Proben durch Karl-Fischer der wässrigen Phase wurde ein Wassergehalt von 90 % bestimmt. Im Umkehrschluss bedeutet es, dass 10 % HFIP in der Wasserphase enthalten sind was nicht vom Salzgehalt beeinflusst wird. Das restliche Wasser befindet sich in der HFIP-Phase und wird nach und nach bis zu einem Minimalwert von etwa 20 % ausgesalzt. Die maximale Entmischung in diesem System wird bei einer Salzzugabe von >200 g/L mit einem resultierenden Phasenverhältnis von 3:2 V_{HFIP}:V_{Wasser} erzielt.

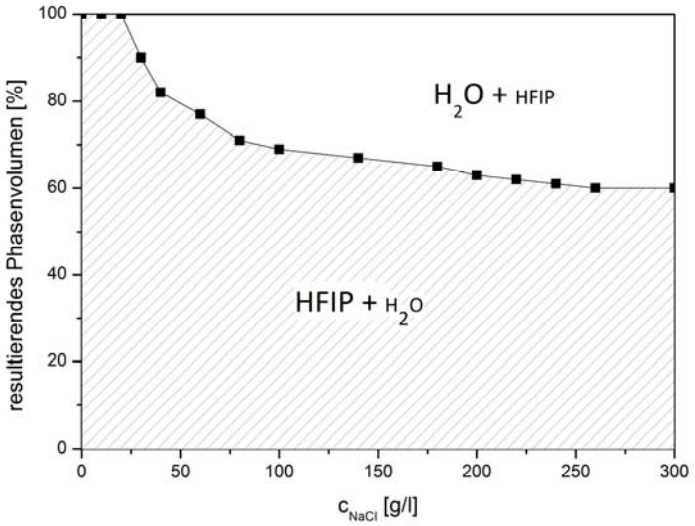


Abbildung 2: Einfluss der NaCl-Konzentration auf das resultierende Phasenverhältnis einer 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser} Mischung.

Durch die Salzzugabe ist somit eine klare Phasentrennung zu induzieren, wobei sich eine wasserreiche obere Phase und eine HFIP-reiche untere Phase bilden.

In diesem Zweiphasensystem wurde der Verteilungskoeffizient von HMF näher untersucht und der Einfluss von Salzzugabe näher betrachtet. Ein Zweiphasensystem mit MIBK wurde als Referenz ebenfalls untersucht (Abbildung 3).

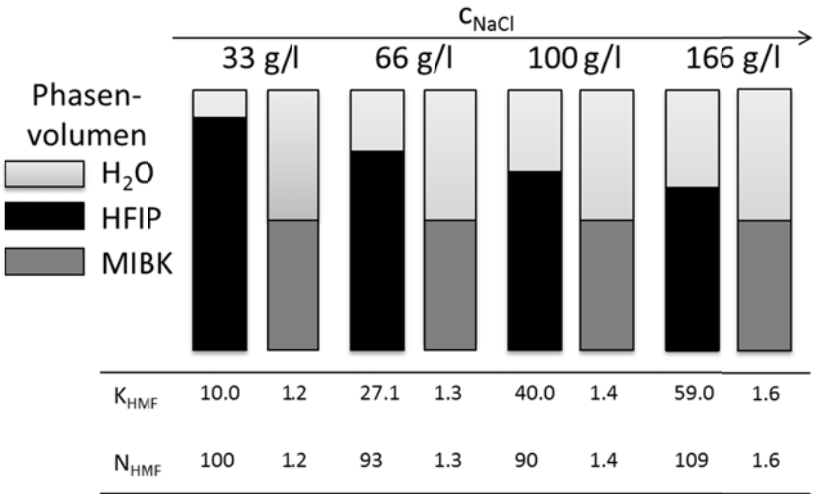


Abbildung 3: Einfluss des NaCl-Gehalts auf die Phasenentmischung und den K_{HMF} bzw. N_{HMF} eines 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser} bzw. V_{MIBK}:V_{Wasser} Systems.

Mit einer minimalen Salzkonzentration von 33 g/L zur Erzeugung des Zweiphasensystems liegt K_{HMF} im HFIP-System bei 10. Mit steigendem Salzgehalt und der damit verbundene zunehmenden Entmischung der beiden Phasen nimmt K_{HMF} stark zu. Bei einer NaCl-Zugabe von 200 g/l kann ein K_{HMF} von 59 erreicht werden. Wenn hingegen der molare Verteilungskoeffizient N_{HMF} betrachtet wird, zeigt sich, dass sich die Stoffmenge von HMF in den einzelnen Phasen nicht verändert. Das bedeutet, dass die Konzentrationsänderung von HMF in den einzelnen Phasen, die K_{HMF} bestimmen, durch ihre Volumenänderung hervorgerufen wird und nicht durch einen stärkeren Aussalzeffekt von NaCl. Im MIBK System ändert sich der K_{HMF} kaum und bleibt im Bereich von 1,2-1,6. Eine Phasenvolumenänderung wurde nicht beobachtet weshalb K_{HMF} und N_{HMF} in diesem Fall den gleichen Wert aufweisen.

Neben der Salzkonzentration hat die Temperatur einen großen Einfluss auf K_{HMF}. Ausgehend von einem Anfangswert von K_{HMF}>30 bei Raumtemperatur wird dieser mit zunehmender Temperatur kleiner und erreicht bei 140 °C nur noch einen Wert von K_{HMF} = 10. Dieser Wert ist immer noch 10 fach größer als im vergleichbaren MIBK-System. Der Grund hierfür liegt an den speziellen Wechselwirkungen von HFIP mit HMF in Form von Wasserstoffbrückenbindungen. Anders als kovalente Bindungen können diese relativ einfach durch Temperaturerhöhung gespalten werden. Im MIBK-System ändert sich K_{HMF} mit steigender Temperatur hingegen nicht und bleibt bei 1,2. Daraus lässt sich schließen, dass diese Wechselwirkungen im MIBK-System nicht vorhanden sind.

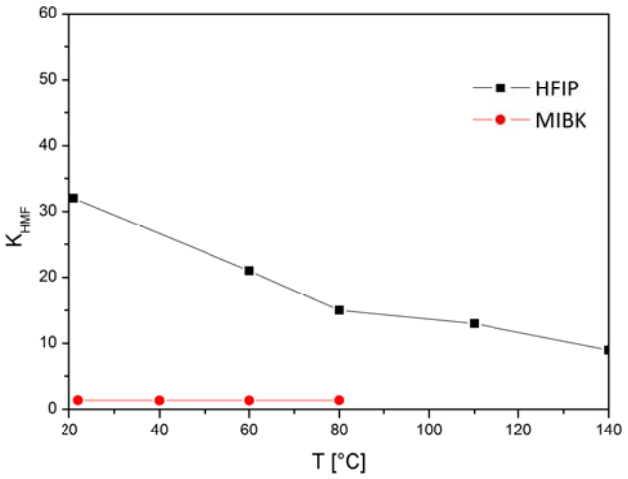


Abbildung 4: Einfluss der Temperatur auf K_{HMF} im HFIP und MIBK System (1:1 V_{org}:V_{Wasser}, 100 g/l NaCl im HFIP-System).

Neben NaCl soll untersucht werden, ob sich weitere Salze zur Phasentrennung und der damit verbundenen Extraktion von HMF im System HFIP/Wasser (1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}) eignen. Für diese Versuchsreihe wurden jeweils 5 ml einer HMF-Lösung (100 mM) bei Raumtemperatur mit 5 ml HFIP versetzt. Um die Phasentrennung zu induzieren, wurden 6 mM des entsprechenden Salzes hinzugegeben und nach vollständigem Lösen aus der jeweiligen Phase eine Probe entnommen. In Tabelle 2 sind die Salze, die sich bildenden Phasenvolumina und der resultierende Verteilungskoeffizient von HMF dargestellt.

Tabelle 2: Phasentrennung induziert durch verschiedene Salze (6 mMol) und daraus resultierende K_{HMF} im System HFIP/Wasser (1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Salz	c_{Salz} [g/L]	V_{Wasser} [ml]	V_{HFIP} [ml]	$R_{HFIP:Wasser}$	K_{HMF} (RT)
NaCl	70	3	7,5	2,5	28
KCl	89	2,5	8	3,2	17
$AlCl_3$	160	4	6,4	1,6	86
LiCl	51	2,5	8	3,2	37
Na_2SO_4	170	3	7,2	2,4	135
$NaHSO_4$	144	3	7	2,3	41
$(NH_4)_2SO_4$	159	2,5	8	3,2	64
$Al(NO_3)_3$	256	5	6,5	1,3	35
K_2HPO_4	209	3	7,5	2,5	80

Neben dem bereits untersuchten NaCl eignen sich also weitere Salze, um eine gute Phasentrennung und eine sehr gute Extraktion von HMF in die wasserarme HFIP-Phase zu erzielen. Besonders interessant ist dabei der Einsatz von $AlCl_3$. Hierbei werden eine sehr gute Phasentrennung und ein hoher K_{HMF} = 86 erzielt. Es ist denkbar, $AlCl_3$ sowohl als Trennsalz als auch als Katalysator in der Dehydration von Glucose einzusetzen. Darüber hinaus ist der Einsatz von $NaHSO_4$ oder K_2HPO_4 als Trennsalz und als Katalysator in der Dehydration von Fructose denkbar. Auch hier tritt eine gute Phasentrennung in Kombination mit einem sehr guten Verteilungskoeffizienten auf.

Für die Synthese von HMF aus Fructose soll zunächst HCl verwendet werden. HCl ist ebenfalls ein Elektrolyt, welcher eine Phasentrennung von HFIP/Wasser-Gemischen induziert. Da bei Extraktionen der Extraktionsmittelanteil ein wichtiger Parameter ist, wurde dieser im nächsten Versuch variiert. Denn je mehr Extraktionsmittel eingesetzt wird, desto mehr HMF kann aus der wässrigen Reaktionsphase extrahiert werden, um es vor Weiterreaktion zu schützen. Hierfür wurde eine 6,5 M HCl Lösung realisiert, die mit HFIP in verschiedenen Verhältnissen gemischt wurde (Abbildung 5). Wenn HFIP im gleichen Verhältnis wie die Wasserphase gemischt wird, stellt sich ein Phasenverhältnis von 3:2 V_{HFIP}:V_{Wasser} ein. Dieses Verhältnis entspricht in etwa dem, das sich einstellt, wenn statt 6,5 M HCl 200 g/L oder 3,4 M NaCl zugesetzt werden. Wenn der HFIP Anteil verringert wird, nähert sich das resultierende Phasenverhältnis dem des eingesetzten Verhältnisses an. Im Fall von 1:3 V_{HFIP}:V_{Wasser} eingesetzten Phasenvolumen verändert sich das resultierende Phasenvolumen unmerklich. Wenn der HFIP Anteil erhöht wird, entfernt sich das resultierende Phasenverhältnis immer stärker von dem eingesetzten. In einem 3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser} System stellt sich ein 12:1 Phasensystem ein. Dieses eingesetzte Verhältnis bestimmt auch den maximalen Überschuss an HFIP, da eine weitere Erhöhung des HFIP Anteils zu einem Einphasensystem führt.

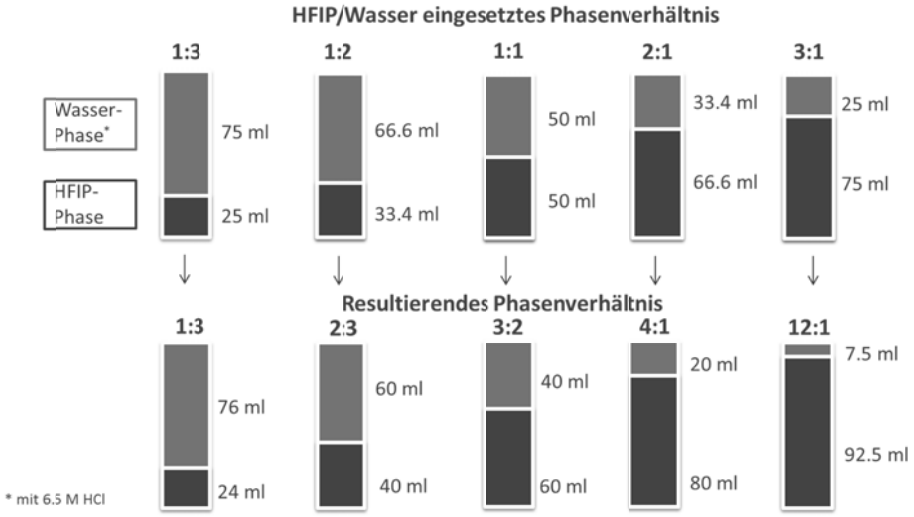


Abbildung 5: Einfluss des eingesetzten Phasenverhältnisses auf das sich einstellende Phasenverhältnis im System HFIP:Wasser mit 6,5 M HCl.

Bei Zugabe von HMF zu diesem System zeigte sich, dass sich der Verteilungskoeffizient kaum verändert. Im 1:3 V_{HFIP}:V_{Wasser} System lag dieser bei 16 und veränderte sich leicht auf 22 im 3:1 System. Die leichte Verbesserung ist darauf zurückzuführen, dass sich im 3:1 System das Volumen der wässrige Phase sehr stark verringerte was zu einer Aufkonzentrierung von HCl führte, weshalb etwas mehr HMF in die HFIP-Phase extrahiert wurde.

In Summe bedeutet es, dass sich mehr Wasser in HFIP-Phase löst, als HFIP in der Wasserphase. Daraus ergibt sich, dass sich eine Erhöhung des HFIP-Anteils wesentlich stärker auf das resultierende Phasenverhältnis auswirkt, welches einen wesentlichen Einfluss auf die quantitative Extraktion von HMF hat. Auf den Verteilungskoeffizienten für HMF hat es hingegen kaum einen Einfluss.

Zur Untersuchung des Zweiphasensystems (1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}) unter Temperatureinfluss wurde eine Modelllösung (23 ml Wasser, 27 ml HCl (37 %) und 50 ml HFIP) von 20 auf 80 °C erwärmt und bei verschiedenen Temperaturen Proben aus den einzelnen Phasen entnommen. In der Literatur ist der Effekt der Phasenentmischung durch Temperatureinfluss auf Alkalichlorid-HFIP-Wasser-Mischungen[10] bereits beschrieben und es soll geklärt werden, ob dieses Phänomen auch auf das hier verwendete System zutrifft. Ideal wäre eine komplette Entmischung der Phasen unter Temperaturerhöhung, um somit ein vollständig entmischtes Zweiphasensystem zu generieren.

Mittels Karl-Fischer Analytik wurde der Wassergehalt (Abbildung 6) in den einzelnen Phasen und über Ionenchromatographie der Chloridgehalt (Abbildung 7) in der HFIP-Phase bestimmt.

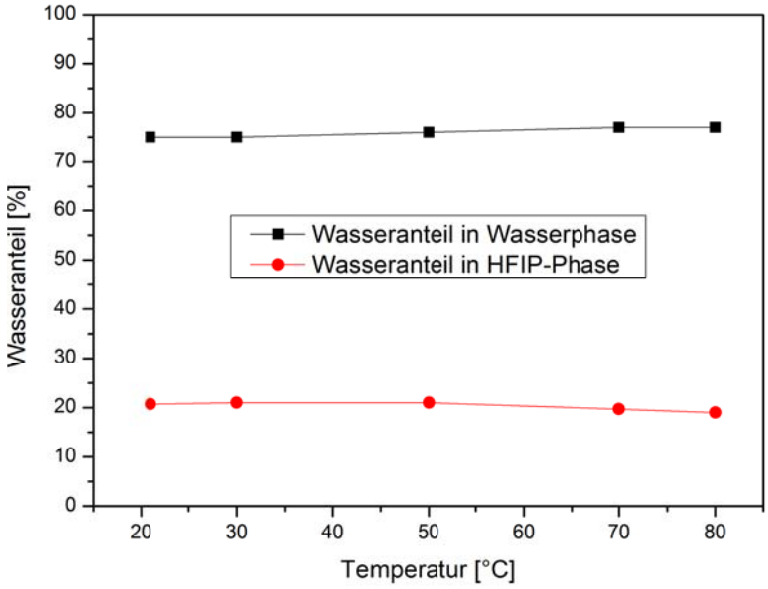


Abbildung 6: Einfluss der Temperatur auf den Wasseranteil im Zweiphasensystem in der HFIP und in der wässrigen Phase (Reaktionsbedingungen: T = 20-80 °C, 6,5 M HCl, 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Bis 50 °C ändert sich zunächst kaum etwas am Wasseranteil in den einzelnen Phasen. Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 80 °C geht eine kleine Menge von Wasser (etwa 1 ml von einer Gesamtwassermenge von 43 ml) aus der HFIP in die wässrige Phase über. Der gewünschte Effekt der kompletten Entmischung kann bis 80 °C somit nicht erzielt werden.

Mit Wasser ist auch immer ein gewisser Teil von Salzsäure in der organischen Phase gelöst. Dies führt dazu, dass das gebildete HMF, welches in die HFIP-Phase extrahiert wird, teilweise mit Säure in Kontakt kommt und somit vor Zersetzung bzw. Abbau nicht vollständig geschützt ist. Es ist denkbar, dass durch die Temperaturerhöhung und die damit verbundene Wasseraustreibung aus der HFIP-Phase, der HCl-Gehalt in der organischen Phase minimiert werden kann. Hierfür wurden die Proben aus der Modelllösung zusätzlich mittels Ionenchromatographie auf Chlorid untersucht (Abbildung 7).

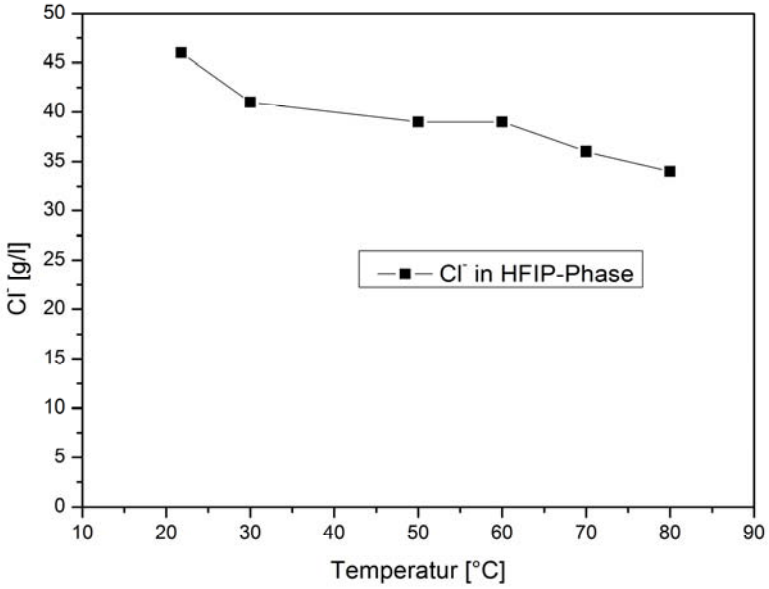


Abbildung 7: Einfluss der Temperatur auf den Chloridgehalt in der HFIP Phase (Reaktionsbedingungen: T = 20-80 °C, 6,5 M HCl, 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Wie aus Abbildung 7 zu entnehmen ist, wird der Chloridgehalt mit zunehmender Temperatur in der HFIP-Phase kleiner. Im Temperaturbereich bis 80 °C ist jedoch keine vollständige Austreibung von Chlorid aus der organischen Phase zu beobachten. Das bedeutet, dass nach der Reaktion entweder eine Neutralisation der Säure in der HFIP-Phase durchzuführen ist, die jedoch einen Katalysatorverlust bedeutet, oder eine anderweitige Abtrennung der Säure wie etwa durch Destillation vorzunehmen ist. Aus Zeitgründen wurde für eine mögliche Abtrennung der Säure in diesem Projekt nicht näher untersucht.

AP 2 Substrat- und Produktanalytik

Als Standardanalytikverfahren der anfallenden Proben wurde ein HPLC-System genutzt. Dabei wurde HMF, Furfural, Fructose, Ameisensäure, Lävulinsäure je nach Konzentration über RI oder UV bei 283 nm und 210 nm via externer Kalibration quantifiziert. Des Weiteren wurde mittels Karl-Fischer-Titration der Wassergehalt in den HFIP-Phase und den wasserreichen Phasen bestimmt und durch gC-MS etwaige unbekannte Zwischenverbindungen und Reaktionsprodukte bzw. Proben von nicht mit Wasser mischbaren Proben untersucht. Humine ließen sich nicht quantifizieren, sondern wurden nur optisch anhand der Färbung der Reaktionslösung qualitativ bestimmt bzw. verschiedene Versuche untereinander verglichen. Darüber hinaus wurden ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren der HMF-Folgeprodukte angefertigt.

AP 3 Katalysatorscreening

In der Literatur werden verschiedenste heterogene und homogene Katalysatoren für die Dehydration von Fructose diskutiert. Die besten Ergebnisse in wässrigen Systemen werden derzeit mit homogenen Mineralsäuren erzielt (30 – 50 % HMF-Ausbeute).[7] Hierbei stellt die Ausbeutenlimitierung von HMF durch die sauren Reaktionsbedingungen das größte Problem da. Durch den Einsatz von Extraktionsmitteln und der damit verbundenen in-situ Abtrennung des HMF, kann eine Ausbeutensteigerung auf bis zu 60 – 80 % erreicht werden.

Diesen Effekt soll auch das hier eingesetzte Extraktionsmittel HFIP erzielen. Neben Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H_2SO_4) und Phosphorsäure (H_3PO_4), sollen organische Säuren wie Oxalsäure und

Ameisensäure und heterogene Katalysatoren wie $Nb_3(PO_4)_5$, Amberlyst 15 (starksaurer Ionenaustauscher), $AlCl_3$ und $NaHSO_4$ für die HMF-Herstellung in diesem Projekt untersucht werden.

Ergebnisse zum Einsatz von Mineralsäuren zeigen in reinem Wasser, dass ohne Extraktion ein HMF-Umsatz (U) und eine HMF-Ausbeute (A) von 49 % bzw. 19 % erzielt wurden (Tabelle 3). Durch den Einsatz von HFIP unter gleichen Bedingungen wurde der Umsatz fast verdoppelt und die HMF-Ausbeute verdreifacht. Der Einsatz von H_2SO_4 (3,2 M bzw. 6,5 N) führt ebenso zu vergleichbaren Selektivitäten (S), jedoch ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich geringer. H_3PO_4 zeigte die niedrigste katalytische Aktivität von den getesteten Mineralsäuren. Mit Ameisensäure konnte kein Umsatz erzielt werden und ist deshalb nicht aufgeführt.

Tabelle 3: Einsatz verschiedener homogener Katalysatorsäuren in der Dehydration von Fructose (1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

	Katalysator	T [°C]	t [min]	U [%]	A [%]	S [%]	$c_{Fructose}$ [mM]	HFIP?
1	HCl 6,5 M	50	240	49	19	39	100	-
2	HCl 6,5 M	50	240	73	61	84	100	+
3	HCl 6,5 M	80	30	95	60	63	100	+
4	HCl 6,5 M	100	20	100	33	33	100	+
5	HCl 6,5 M	50	300	83	50	60	1000	+
6	HCl 3,2 M	60	150	32	15	47	100	+
7	H_2SO_4 3,2 M	55	240	23	18	78	100	+
8	H_2SO_4 3,2 M	70	400	88	66	75	100	+
9	H_3PO_4 2,1 M	70	420	8	7	88	100	+

Weitere Screeningversuche sollen zeigen, ob auch andere Katalysatoren im Zweiphasensystem und auch im einphasigen System in der Dehydration von Fructose eingesetzt werden können (Tabelle 4).

Tabelle 4: Einsatz verschiedener homogener und heterogener Katalysatorsäuren in der Dehydration von Fructose.

Katalysator	T [°C]	NaCl [g/l]	Substrat	t_R [min]	U [%]	A [%]	S [%]	Sonstiges
Oxalsäure (80 g/l)	84	180	Fructose 100 mM	240	55	40	72	1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}
$AlCl_3$ (160 g/l)	85	-	Glucose 300 mM	360	50	5	10	1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}
Amberlyst 15 (18 g/l)	87	-	Fructose 100 mM	240	97	79	81	9:1 V_{HFIP}:V_{Wasser} (einphasig)
$NaHSO_4$ (144 g/l)	90	-	Fructose 100 mM	240	62	30	48	1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}
$Nb_3(PO_4)_5$ (176 g/l)	80	80	Fructose 100 mM	3000	99	47	47	1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}
6,5 M HCl	56	-	Fructose 100 mM	300	84	72	86	1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}
6,5 M HCl	65	-	Fructose 100 mM	60	90	70	77	1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}
6,5 M HCl	65	-	Fructose 100 mM	60	95	81	85	3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}

Alle hier untersuchten Katalysatorsysteme zeigen Aktivität in der Dehydration von Fructose bzw. Glucose. Dabei ist noch keines der Systeme zu diesem Zeitpunkt optimiert. Neben HCl zeigt vor allem der heterogene

Katalysator Amberlyst 15 ein vielversprechendes Ergebnis. Der Amberlyst 15 wird im Gegensatz zu den anderen Katalysatoren im einphasigen System, HFIP mit Wasseranteil von 10 Vol.- % ohne Salzzugabe, eingesetzt. Ein Einsatz im zweiphasigen System ist nicht möglich, da durch den zwangsläufigen Einsatz von Salzen zur Phasentrennung der Ionenaustauscher deaktiviert. Aufgrund des guten Ergebnisses des Ionenaustauschers wurden noch weitere Ionenaustauscher auf ihre Eignung als heterogener Katalysator getestet (Abbildung 8).

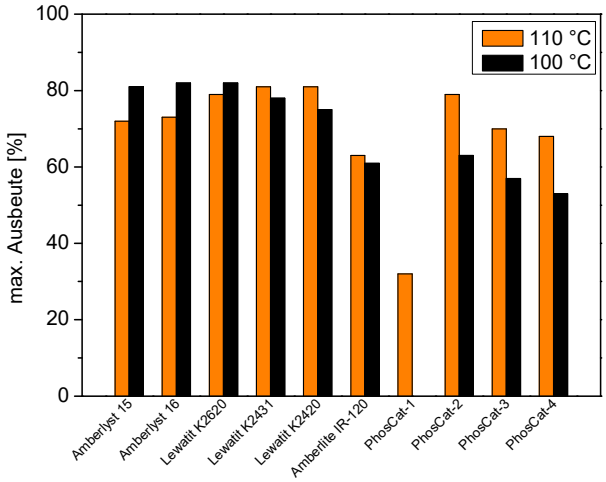


Abbildung 8: Katalysatorscreening von Ionenaustauschern (0,1 M Fructose, 15 vol.- % H_2O, 18 g/l Katalysator).

Strukturell unterschieden sich die sauren Ionenaustauscher durch ihre Matrix: feste Harze (Amberlyst, Lewatit), gelartige Harze (Amberlite) und festes Silica (PhosCat). Die Harze sind dabei aus Styrol aufgebaut und besitzen als funktionelle Gruppe eine Sulfonsäuregruppe an einem Phenylrest. Bei den PhosCats dient als funktionelle Gruppe ebenfalls eine Sulfonsäuregruppe (PhosCat-1 besitzt eine Phosphonsäuregruppe), allerdings ist diese entweder über Alkylbrücken (PhosCat-1, 2 und 4) oder über eine Phenylgruppe (PhosCat-3) mit dem Träger verbunden.

Die Amberlyst- und Lewatit-Ionenaustauscher lieferten im Versuch die besten Ergebnisse mit 80 % Ausbeute, wobei beim Amberlyst tendenziell geringere Temperaturen nötig waren als beim Lewatit, um diese zu erreichen. Die anderen getesteten Ionenaustauscher hatten diese Ausbeuten nicht erreicht bzw. sind sie im Falle der PhosCats im HFIP-System nicht stabil. Für weitere Versuche im einphasigen Reaktionssystem wurde zum einen mit dem Amberlyst 15 weiter gearbeitet, zum anderen wurde der Lewatit K2420 ausgewählt, weil er die höchste Einsatztemperatur (bis 150 °C) aufwies und somit ein größeres Temperaturspektrum abdeckte (siehe AP 4).

AP 4 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Auf Basis der ersten Ergebnisse wurden Standardreaktionsbedingungen definiert und ein Reaktionsplan erstellt, um reproduzierbare Ergebnisse, auch bei der Übertragung auf andere Reaktorsysteme, zu gewährleisten. Hierbei wird ein HFIP/Wasser-System (1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}) eingesetzt. Es wird eine konzentrierte Fructoselösung vorgelegt, HFIP hinzugegeben und durch Zugabe von HCl (37 %) (wässrige Phase gesamt = HCl 6,5 M) die Reaktion gestartet. In Abbildung 9 sind die Ergebnisse der Fructoseumsetzung mit 6,5 M HCl mit und ohne HFIP bei 50°C dargestellt.

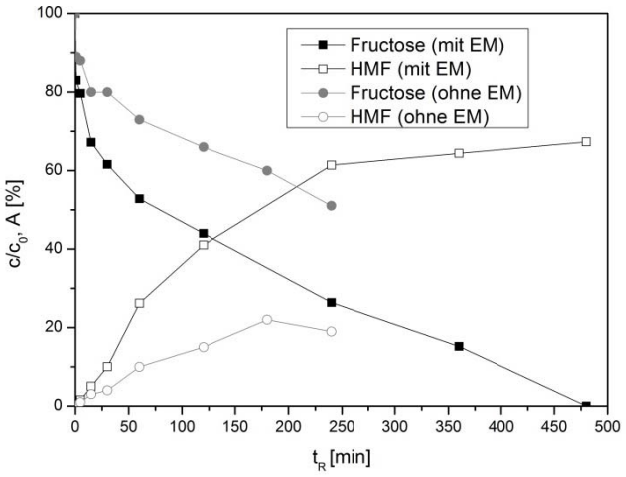


Abbildung 9: Einfluss von HFIP in der Dehydration von Fructose auf die Reaktionszeit und HMF-Ausbeute (Reaktionsbedingungen: c(Fructose) = 100 mM, T = 50°C, 6,5 M HCl, 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Aus Abbildung 9 wird deutlich, dass durch den Einsatz von HFIP sowohl den Umsatz von Fructose beschleunigt, als auch die HMF-Ausbeute gesteigert wird. Nach 240 min ergeben sich unter den gleichen Bedingungen für die Reaktion ohne HFIP U = 49 %, A = 19 %, S = 39 % und mit HFIP U = 74 %, A = 62 %, S = 84 %. Diese Ergebnisse spiegeln den positiven Einfluss auf den Fructoseumsatz und die Stabilisierung des HMF in der HFIP-Phase wider. Eine Erklärung für die Limitierung der HMF-Ausbeute liefert die Vielzahl der entnommenen Proben und der daraus resultierenden Edukt- und Produktentnahme während der Reaktion.

Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf K_{HMF} (siehe AP1). Aus diesem Grund wurde der Temperatureinfluss auf die Dehydration von Fructose im System HFIP/Wasser genauer betrachtet. Die Ergebnisse für den Fructoseumsatz und die dazugehörige HMF-Ausbeute sind in Abbildung 10 dargestellt.

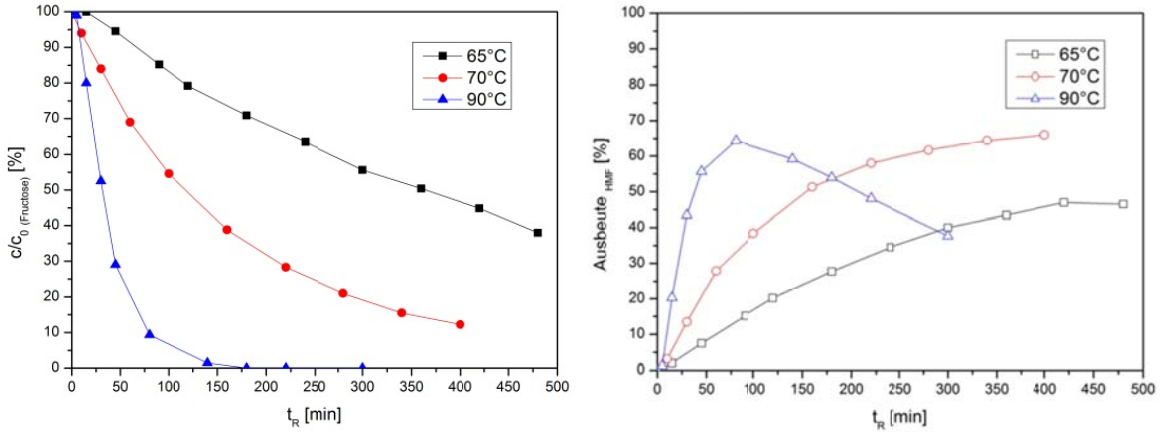


Abbildung 10: Temperatureinfluss auf den Fructose Umsatz und die HMF-Ausbeute in der Dehydration von Fructose (Reaktionsbedingungen: c(Fructose) = 100 mM, T = 65-90°C, 6,5 M HCl, 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Wie erwartet ist mit zunehmender Temperatur eine höhere Aktivität im Fructoseumsatz zu beobachten (Abbildung 10, links). Bei 90°C ist nach 170 min die gesamte Fructosemenge umgesetzt, wohingegen bei 70°C erst 63 % und bei 65°C erst 28 % umgesetzt wurden. In Abbildung 10 (rechts) ist der Temperatureinfluss auf die HMF-Ausbeute in der Dehydration von Fructose dargestellt. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 65 auf 70 °C ist bereits eine Steigerung der Ausbeute um 20 % zu erkennen. Wird die Temperatur weiter erhöht (90°C), ist die Anfangsbildungsgeschwindigkeit von HMF nochmals deutlich größer. Durch den kleiner werdenden Verteilungskoeffizienten und die dadurch höhere Konzentration von HMF in der sauren wässrigen Phase, wird das gebildete HMF verstärkt zu LS und AS zersetzt.

Wie in AP1 bereits dargestellt, hat die Salzzugabe einen indirekten Einfluss auf den K_{HMF}, wenn sich dadurch die Volumina der Einzelphasen ändern. Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich die Salzzugabe auf den Umsatz von Fructose und die Bildung von HMF auswirkt. Bei der Durchführung mit 6,5 M HCl als Katalysator ist eine Salzzugabe für die Phasentrennung grundsätzlich nicht erforderlich und wurde deshalb standardmäßig nicht mit eingesetzt. Der K_{HMF} liegt unter Standardbedingungen zwischen 10 und 15 und es

soll untersucht werden, ob dieser durch Salzzugabe vergrößert werden kann und ob dies einen Einfluss auf den Umsatz und die Ausbeute hat. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse der Dehydration von Fructose unter Standardreaktionsbedingungen mit verschiedenen Konzentrationen von NaCl (0-80 g/l) dargestellt.

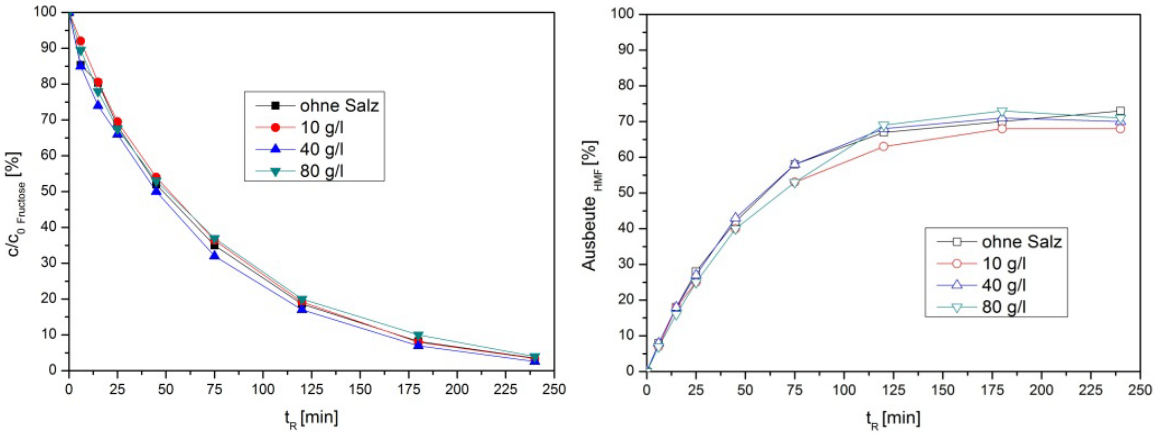


Abbildung 11: NaCl Einfluss auf den Fructose Umsatz und die HMF-Ausbeute in der Dehydration von Fructose (c_0 = 100 mM, T = 56°C, 6,5 M HCl, 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Wie aus Abbildung 11 zu entnehmen ist, hat die Zugabe von NaCl keinen Einfluss auf den Fructoseumsatz und ebenfalls keinen Einfluss auf die HMF-Ausbeute. Das bestätigt die vorherige Annahme, dass NaCl nur deshalb einen positiven Einfluss auf K_{HMF} hat, wenn sich das Phasenverhältnis ändert. Im vorliegenden Fall jedoch blieb das Phasenverhältnis durch die enthaltene HCl gleich. Der Verteilungskoeffizient wird durch die Salzzugabe leicht positiv beeinflusst (siehe Tabelle 5) hat aber keinen entscheidenden Einfluss auf die HMF-Ausbeute. Mit zunehmender NaCl Menge wird der Verteilungskoeffizient besser. Ohne Salzzugabe erreicht er einen Wert von K_{HMF} = 16, welcher durch weitere NaCl Zugabe bis auf 80 g/l einen Wert von K_{HMF} = 22 erreicht.

Tabelle 5: HMF Verteilungskoeffizienten in der Dehydration von Fructose in Abhängigkeit von NaCl.

NaCl [g/l]	0	10	40	80
K_{HMF}	16	18	20	22

Im Folgenden soll die Übertragbarkeit/Reproduzierbarkeit auf den 160 mL Glasreaktor und die Optimierung der Reaktionsbedingungen betrachtet werden. Bei diesem (Abbildung 12) ist ein Reaktionsstart durch die Zugabe von konzentrierter Fructoselösung unter Reaktionstemperatur möglich. Damit wird eine lange Aufheizphase unterbunden und die Möglichkeit des Starts der Reaktion bei tatsächlicher Reaktionstemperatur ist gegeben.

Abbildung 12: Verwendeter 140 mL Glasreaktor (bis 10 bar und 240 °C).

In diesem Reaktorsystem wurde zunächst der Einfluss von HFIP auf das Reaktionssystem und zusätzlich der Einfluss der Fructosezugabe unter Reaktionstemperatur betrachtet. Das Ergebnis der Reaktion mit und ohne HFIP ist in Abbildung 13 dargestellt.

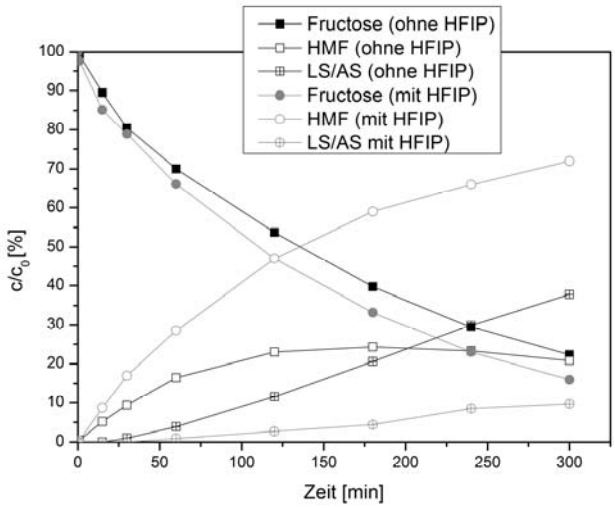


Abbildung 13: Einfluss von HFIP in der Dehydration von Fructose auf die Reaktionszeit und HMF-Ausbeute (Reaktionsbedingungen: c(Fructose) = 100 mM, T = 56 °C, 6,5 M HCl, 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}, Reaktionsstart durch Fructosezugabe bei Reaktionstemperatur).

Der Umsatz von Fructose wird durch den Einsatz von HFIP geringfügig gesteigert, wohingegen die HMF-Ausbeute mehr als um das Dreifache gesteigert werden kann. Die Bildung von Lävulin- und Ameisensäure (LS und AS) ist beim Einsatz von HFIP deutlich geringer, was auf eine Stabilisierung des HMF in der HFIP-Phase hindeutet. Nach 300 min Reaktionszeit wird mit HFIP eine Selektivität von 86 % und ohne HFIP lediglich eine Selektivität von 27 % erreicht.

Das Katalysatorscreening für die Dehydration von Fructose (AP3) ergab sehr gute Ergebnisse für den Einsatz von HCl als homogenen Katalysator und den Einsatz vom Ionenaustauscher Amberlyst 15 als heterogener Katalysator. Für diese beiden Katalysatorsysteme sollen die Reaktionsbedingungen weiter optimiert werden.

Zunächst wird der Temperatureinfluss auf die Ausbeute von HMF im System 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}, 6,5 M HCl und Fructose (100 mM) (Abbildung 14) näher betrachtet.

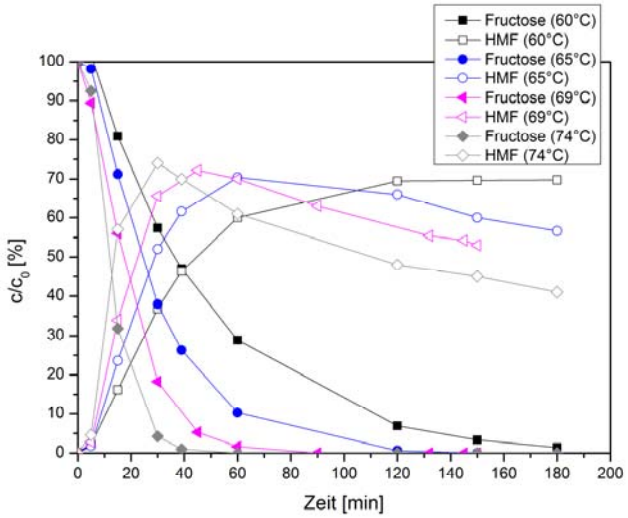


Abbildung 14: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die HMF-Ausbeute in der Dehydration von Fructose (Reaktionsbedingungen: Fructose (100 mM), T = 60-74°C, 6,5 M HCl, 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser})

Wie erwartet ist mit zunehmender Temperatur ein schnellerer Fructoseumsatz zu beobachten. Bei 74 °C ist nach 40 min die gesamte Fructosemenge abgebaut, wohingegen bei 69 °C erst 95 %, bei 65 °C 75 % und bei 60 °C erst 55 % umgesetzt worden. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur wird lediglich die HMF-Bildung beschleunigt nicht aber die Gesamtausbeute erhöht. Die maximal erreichte Ausbeute von HMF liegt bei allen hier untersuchten Temperaturen in diesem System zwischen 70-73 %.

Nach der Temperaturvariation soll der Einfluss der eingesetzten Phasenvolumina der Extraktionsphase im Verhältnis zur wässrigen Phase betrachtet werden. Dafür wird zunächst ein Vergleichsversuch mit einem erhöhten Anteil an HFIP (1:3 V_{HFIP}:V_{Wasser}), bei dem gerade noch eine Phasentrennung besteht, durchgeführt werden (Abbildung 15).

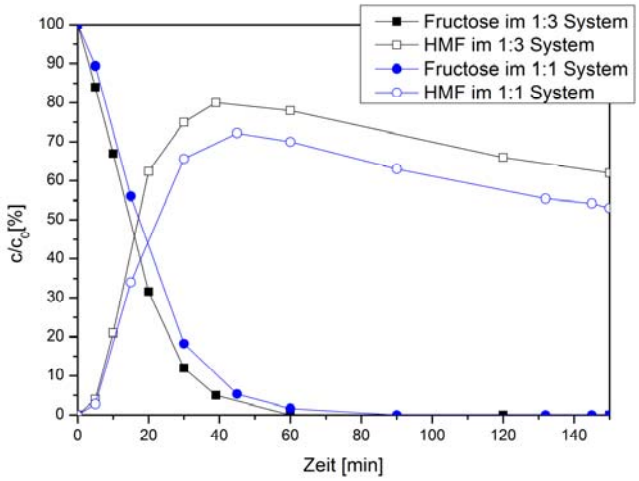


Abbildung 15: Einfluss des Phasenverhältnisses auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die HMF-Ausbeute in der Dehydration von Fructose (Reaktionsbedingungen: Fructose (100 mM), T = 69 °C, 6,5 M HCl, 1:1 und 3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Durch die Erhöhung des HFIP-Anteils ist eine Steigerung der HMF-Ausbeute um 10 % möglich. Durch die schlechtere Entmischung liegt die HMF-Lösung verdünnter vor, so dass der Übergang in die säurehaltige wässrige Phase unwahrscheinlicher ist. Es findet allerdings ebenso ein Abbau von HMF statt, da neben Wasser auch die Katalysatorsäure in die HFIP-Phase übergeht.

Das Zweiphasensystem mit 3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser} soll genauer betrachtet werden. Neben der Möglichkeit der Fructosezugabe soll im Weiteren der Temperatureinfluss untersucht werden. In Abbildung 16 ist der Einfluss der Fructosezugabe unter Reaktionstemperatur im Vergleich zur Vorlage von Fructose im Reaktor dargestellt.

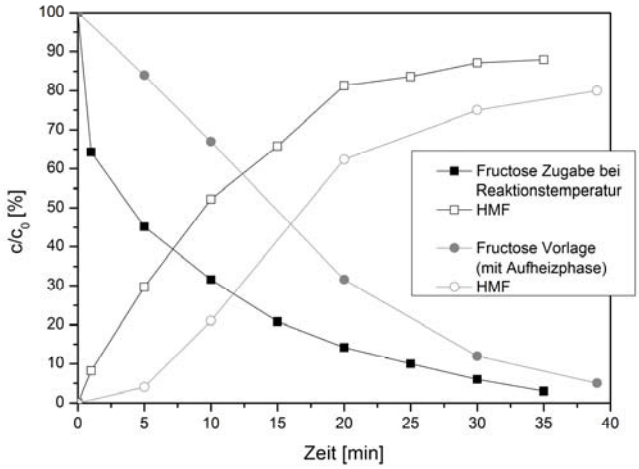


Abbildung 16: Einfluss der Fructosezugabe auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die HMF-Ausbeute in der Dehydration von Fructose (Reaktionsbedingungen: Fructose (100 mM), T = 69 °C, 6,5 M HCl, 3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Bei der Vorlage von Fructose im Reaktor ist eine deutlich geringere Anfangsaktivität in der Bildung von HMF zu beobachten. Das System befindet sich hier noch in der Aufheizphase und die eigentliche Reaktionstemperatur von 69 °C wird erst nach etwa 15 min erreicht. Im Gegensatz dazu, wird bei der Fructosezugabe unter Reaktionstemperatur sofort HMF gebildet und nach 5 min ist schon sechsmal so viel HMF entstanden als bei der Fructosevorlage. Auch der Fructoseumsatz ist wesentlich schneller, wenn Fructose unter der Reaktionstemperatur hinzugegeben wird. Insgesamt nähern sich die Umsätze und Ausbeuten mit fortschreitender Reaktionszeit an. Nach 30 min wird jedoch mit der Fructosezugabe ein deutlich besseres Ergebnis U = 94 %, A = 87 % und S = 93 % im Vergleich zur Fructosevorlage U = 88 %, A = 80 % und S = 91 % erhalten.

Im Folgenden wird dieses System unter dem Einfluss der Temperatur (65 - 78 °C, Abbildung 17) betrachtet. Hierbei wird die Reaktion durch die Zugabe einer konzentrierten Fructoselösung bei Reaktionstemperatur gestartet.

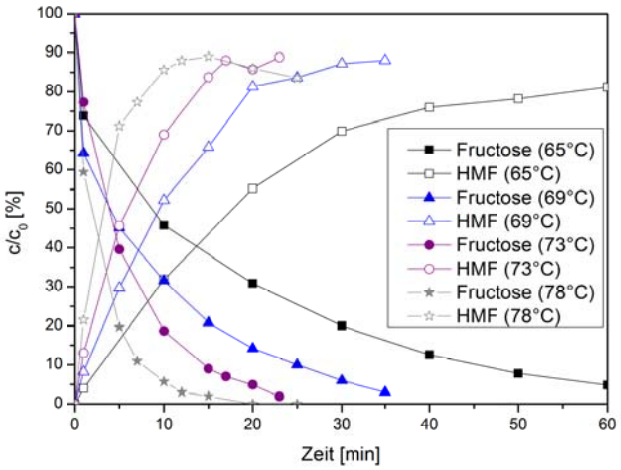


Abbildung 17: Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die HMF-Ausbeute in der Dehydration von Fructose (Reaktionsbedingungen: Fructose (100 mM), T = 65-78 °C, 6,5 M HCl, 3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}, Fructosezugabe bei Reaktionstemperatur).

Wie erwartet ist auch hier mit zunehmender Temperatur ein schnellerer Fructoseumsatz zu beobachten. Bei 78 °C ist nach etwa 15 min die gesamte Fructosemenge abgebaut, wohingegen bei 73 °C erst 91 %, bei 69 °C 79 % und bei 65 °C erst 62 % umgesetzt wurden. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur wird lediglich die HMF-Bildung beschleunigt nicht aber die Gesamtausbeute erhöht. Die maximal erreichte Ausbeute von HMF liegt bei allen hier untersuchten Temperaturen in diesem System zwischen 82-90 % mit Selektivitäten bis 95 %. Als Nebenprodukte wurden Ameisen- und Lävulinsäure identifiziert, Humine sind der Bilanz und geringen Braunfärbung der HFIP-Phase nach kaum entstanden.

Im Nächsten Schritt wurde die Fructoseanfangskonzentration von 0,1 M auf 0,5 M bis 1,0 M erhöht (Abbildung 18).

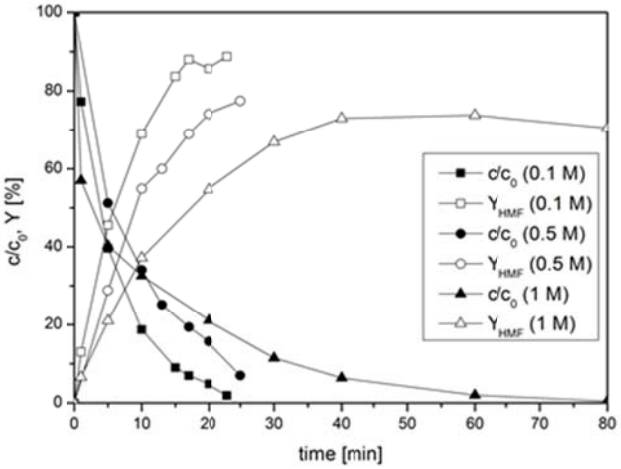


Abbildung 18: Einfluss der Fructoseanfangskonzentration auf die HMF-Ausbeute (T = 74 °C, 6,5 M HCl, 3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}).

Bei einer Fructoseanfangskonzentration von 0,1 M ist nach 20 min ein Vollumsatz bei 90 % Ausbeute erhalten wurden. Durch Erhöhung der Konzentration auf 0,5 M verlängert sich die Reaktionszeit, so dass nach 25 min 93 % Fructose mit 78 % Ausbeute erhalten wurden. Aufgrund des Kurvenverlaufs ist bei Vollumsatz mit einer Ausbeute von 80-85 % zu rechnen. Durch Verdopplung der Konzentration auf 1,0 M verlängert sich die Reaktionszeit auf 80 min. Allerdings beginnt sich nach etwa 60 min das entstandene HMF wieder zu zersetzen, weshalb die Ausbeute von 73 % auf 70 % zurückgeht. Zusammengefasst bedeutet es, dass durch Erhöhung der Fructosekonzentration um das zehnfache nur 20 % weniger HMF generiert wurde. Deshalb würde eine Optimierung mit höheren Fructosekonzentrationen voraussichtlich ähnlich gute Ergebnisse liefern können, was im zeitlichen Rahmen dieses Projektes nicht mehr möglich war.

Im Weiteren soll getestet werden, ob die Fed-Batch-Methode, bei der mehrere kleine Portionen Fructose über den Reaktionszeitraum zur Reaktionslösung gegeben werden, zu einer höheren Ausbeute führen kann. Wie sich gezeigt hat, ist unter dem Einsatz von geringeren Fructosekonzentrationen eine deutlich höhere

Selektivität zu erreichen als mit höheren Konzentrationen. Für die Durchführung wird in fünf Schritten Fructose (je 0,45 g ≈ 100 mM) alle 10 min zur Reaktionslösung gegeben und somit in Summe die gleiche Menge Fructose, wie bei einer Anfangskonzentration von 500 mM zugegeben. Der Fructoseabbau mit der Batch und der Fed-Batch Methode im Vergleich ist in Abbildung 19 und die entsprechende Bildung von HMF in Abbildung 20 dargestellt.

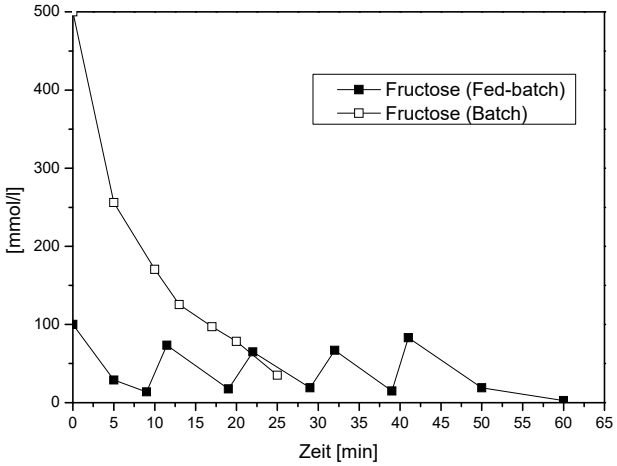


Abbildung 19: Einfluss auf den Fructoseabbau in der Dehydration von Fructose mit Batch und Fed-Batch Methode. Batch: c_0(Fructose) = 500 mM (2,25 g), HCl (6,5 M), T = 74°C, t = 25 min und V(wässrige Phase)/V(HFIP) = 1/3. Fed-Batch: 5x0,45 g Fructose (500 mM), HCl (6,5 M), T = 74°C, t = 60 min und V(wässrige Phase)/V(HFIP) = 1/3.

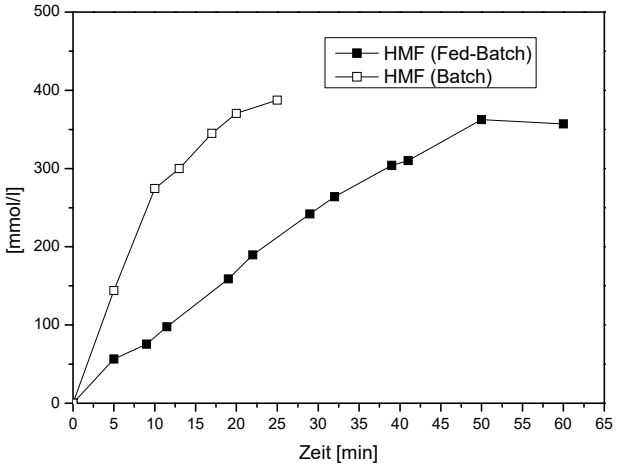


Abbildung 20: Einfluss auf die Bildung von HMF in der Dehydration von Fructose mit Batch und Fed-Batch Methode. Batch: c_0(Fructose) = 500 mM (2,25 g), HCl (6,5 M), T = 74°C, t = 25 min und 3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}. Fed-Batch: 5x0,45 g Fructose (500 mM), HCl (6,5 M), T = 74°C, t = 60 min und 3:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}.

Unter Verwendung der Batch Methode ist die gesamte Fructosemenge nach etwa 30 min umgesetzt, wohingegen der Fructoseabbau im Fed-Batch etwa 60 min benötigt (Abbildung 19). Bei der Bildung von HMF ist ein ähnlicher Trend zu beobachten: im Batch wird sehr schnell HMF gebildet und nach 25 min ein Maximum von A = 78 % erreicht, wohingegen im Fed-Batch eine vergleichbare Ausbeute von A = 73 % erst nach 50 min erreicht wird (Abbildung 20). Mit der Fed-Batch Methode ist es unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich, eine höhere HMF-Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Fructosemenge zu erzielen, als mit der Batch Methode. Aus diesem Grund werden weitere Untersuchungen mit einer Fructoseanfangskonzentration von 100 mM im Batch durchgeführt.
Bei Untersuchungen in zweiphasigen Systemen ist die Durchmischung der Reaktions- und Extraktionsphase sehr entscheidend. Durch das Durchmischen mit einem Propellerrührer werden die wässrige und die HFIP Phase in kleine Tröpfchen zerschlagen. Bei erhöhter Rührgeschwindigkeit kommt es somit zu einer Vergrößerung der Extraktionsfläche durch eine kleiner werdende Tröpfchengröße. Beim Aufeinandertreffen der Tröpfchen aus der wässrigen Phase und der HFIP Phase findet die Extraktion des gebildeten HMFs statt. Zur Untersuchung, wie sich die Durchmischung der Phasen auf die Dehydration von Fructose und die Bildung von HMF auswirkt, wird der Standardversuch bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen durchgeführt. In Abbildung 21 ist der resultierende Fructoseabbau und die entsprechende Bildung von HMF bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (U = 54-650 rpm) dargestellt.

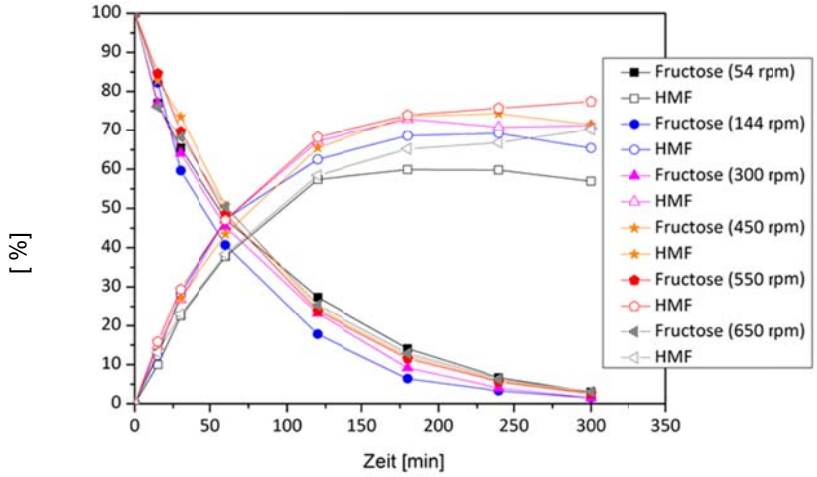


Abbildung 21: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Fructoseumsatz und die HMF-Ausbeute in der Dehydratation von Fructose (c_0(Fructose) = 100 mM, HCl (6,5 M), 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}, T = 56°C und U = 54-650 rpm).

Die Variation der Rührerdrehzahl und die daraus resultierende unterschiedliche Durchmischung haben einen deutlichen Einfluss auf die resultierende HMF-Ausbeute. Bei sehr kleinen Rührerdrehzahlen mit kaum durchmischtem System (U = 54 rpm) wird die geringste HMF-Ausbeute erhalten. Mit zunehmender Drehzahl und damit stärkerer Durchmischung des Systems nimmt die erreichte HMF-Ausbeute zu und durchläuft Maximalwerte von A = 75-77 % bei U = 450-550 rpm. Die Durchmischung bei 450-550 rpm erscheint immer vollständig und es gibt keine Phasenseparation während der Reaktion. Bei 650 rpm ist das System augenscheinlich genauso gut durchmischt wie bei 450-550 rpm, jedoch ergibt sich eine schlechtere HMF-Ausbeute (A = 70 %). Hierbei wird ein Maximum durchlaufen (U = 450-550 rpm), bei dem eine ausreichend große Kontaktfläche zwischen Reaktions- und Extraktionsphase geschaffen wird. Wird die Rührgeschwindigkeit weiter erhöht, kommt es wieder zu einem Abfall der HMF-Ausbeute. Der Grund hierfür könnte sein, dass es durch die stärkere Rührgeschwindigkeit zu einer Entmischung im zweiphasigen System, bedingt durch den großen Dichteunterschied zwischen Wasser und HFIP und auftretende Zentrifugalkräfte während der Reaktion kommt. Diese Faktoren beeinflussen die HMF-Extraktion und könnten den Abfall der HMF-Ausbeute mit zunehmender Rührgeschwindigkeit erklären.

Neben der Rührgeschwindigkeit ist es denkbar, dass auch der Rührertyp (Propeller oder Impeller) und die Geometrie des Reaktors und das daraus resultierende Verhältnis von Rührertiefe und Höhe und Breite der Reaktionslösung einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute von HMF haben könnten. Im direkten Vergleich eines Propellerrührers mit einem Impellerrührer bei gleichen Betriebsbedingungen konnten keine signifikanten Unterschiede gefunden werden. Da der Versuchsreaktor aber relativ klein ist, sollte der Geometrie-Effekt erst bei einer Maßstabsvergrößerung eine größere Rolle spielen, weshalb sie in diesem Projekt nicht weiter untersucht wurden.

Ein wesentlicher Faktor in der HMF-Synthese stellt die Temperatur dar. Es hat sich gezeigt, dass mit höheren Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit stark zunimmt. Dadurch ist es möglich, die Katalysatorkonzentrationen zu minimieren. Für die Reaktionen >100 °C wurden deshalb tantalierte Hochdruckreaktoren (Abbildung 22) genutzt, da sie im Testlauf mit konzentrierten Säure- und Salzlösungen keine Korrosionserscheinungen zeigten.

Abbildung 22: Einer der zwei tantalierten Hochdruckreaktoren (bis 250 bar und 250 °C).

Zur Erzeugung eines zweiphasigen Systems wird zusätzlich NaCl als Phasentrennmittel benötigt. In ersten Versuchen zeigte sich, dass HMF bis mindestens 140 °C im Extraktionsmittel HFIP im geplanten Versuchszeitraum stabil ist. Daraufhin wurden Versuche in diesem Temperaturbereich durchgeführt.

Es zeigt sich, dass die Reaktion auch bei niedrigen Säurekonzentrationen von 0,1 M HCl sehr schnell abläuft. So ergeben sich Reaktionszeiten von 5-15 min, welche aufgrund der Trägheit des Reaktorsystems für Aufheizung und Abkühlung zu kurz sind. Zusätzlich ist durch den temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten von HMF in Wasser/HFIP die Nebenproduktbildung gesteigert, so dass keine Ausbeuten an HMF über 80 % erhalten wurden.

Aufgrund der kurzen Reaktionszeit wurde ein Säulenreaktor realisiert, da sich weitere Batchversuche als nicht zielführend erwiesen (siehe AP5).

Neben den homogenen Katalysatoren sollen zwei heterogene Katalysatoren in der Dehydration von Fructose eingesetzt und die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Bei den Screeningversuchen (AP3) führten die Ionenaustauscher Amberlyst 15 und Lewatit K 2420 zu sehr vielversprechend Ergebnissen. Durch Vorversuche zeigte sich, dass die Reaktion in dem üblichen Zweiphasensystem zwar durchzuführen ist, der Katalysator allerdings durch die hohe Salzzugabe, die für die Phasentrennung nötig ist, schnell deaktiviert wird. Die Dehydration von Fructose mit Amberlyst 15 und Lewatit K2420 wird deshalb im einphasigen System untersucht. Hierfür wird HFIP mit variierendem Wasseranteil ohne induzierte Phasentrennung eingesetzt. Vorversuche haben hier gezeigt, dass ein kleiner Wasseranteil (zwischen 5 – 15 %) sich positiv auf den Fructoseumsatz und die HMF-Ausbeute ausübt. Die ersten Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.

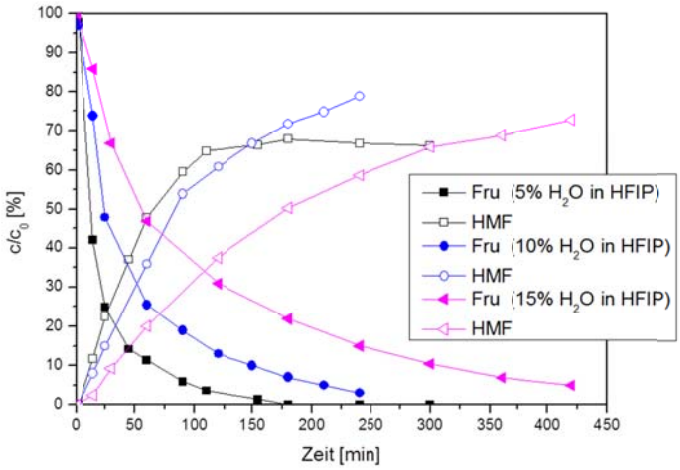


Abbildung 23: Einsatz von Amberlyst 15 in der Dehydration von Fructose (Reaktions-bedingungen: Fructose (100 mM), T = 87 °C, Amberlyst 15 (18 g/l), einphasig 5-15 Vol.- % H_2O in HFIP).

Der Wasseranteil im HFIP hat einen großen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit von Fructose und auf die Bildung von HMF. Mit einem Volumenanteil von 5 Vol.- % Wasser ist bereits nach 175 min die gesamte

Fructose umgesetzt und die maximale Ausbeute von 68 % HMF erreicht. Durch Erhöhung des Wasseranteils auf 10 Vol.- % nimmt die Abbaugeschwindigkeit ab, jedoch die Ausbeute an HMF deutlich zu. Nach 240 min wird hier eine HMF-Ausbeute von 79 % bei einem Umsatz von 97 % erreicht. Mit größer werdendem Wasseranteil wird sowohl der Fructoseumsatz als auch die Bildung von HMF deutlich langsamer. Nach 420 min wird hier ein Umsatz von 95 % erzielt und HMF-Ausbeute fällt auf 73 %.

Für die weitere Anwendung ist es wichtig, die Stabilität des Katalysators für den Wiedereinsatz zu untersuchen. Hierfür wurde der eingesetzte Katalysator nach jeder Reaktion mit HFIP gewaschen und über Nacht in HFIP mit 10 Vol.- % Wasser gelagert. Für den folgenden Einsatz wurde der Katalysator nicht getrocknet sondern nass eingesetzt. Die Ergebnisse des wiederholten Einsatzes sind in Abbildung 24 dargestellt.

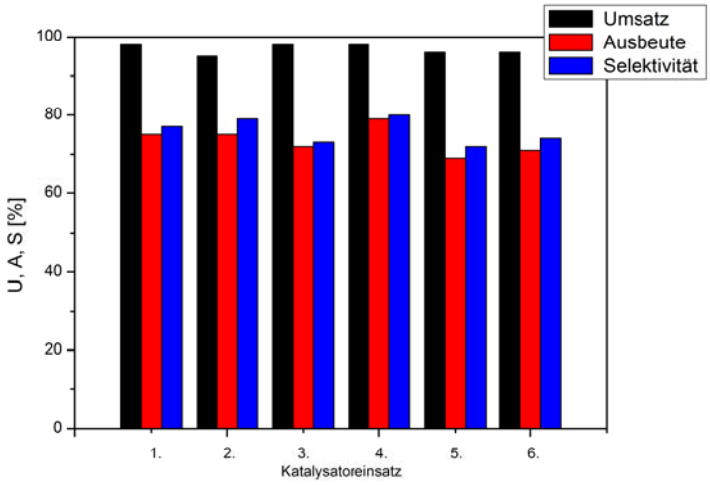


Abbildung 24: Wiederholter Einsatz von Amberlyst 15 in der Dehydration von Fructose (Reaktionsbedingungen: Fructose (100 mM), T = 84-87 °C, Amberlyst15 (18 g/l), t = 240 min, einphasig 10 Vol.- % H_2O in HFIP).

Über mindestens sechs Einsätze ist der Amberlyst 15 stabil, womit ein Wiedereinsatz gegeben und der Katalysator für den kontinuierlichen Einsatz geeignet ist (AP5).

Im Folgenden soll unter dem Einsatz von Amberlyst 15 der Einfluss von erhöhten Fructoseanfangskonzentrationen, im Vergleich zu den standardmäßig eingesetzten 100 mM, in der Dehydration von Fructose getestet werden. Dafür werden 500 und 1000 mM Fructose eingesetzt und unter den zuvor ermittelten Reaktionsbedingungen umgesetzt (T = 87°C, 10 Vol.- % Wasser in HFIP und U = 150 rpm).

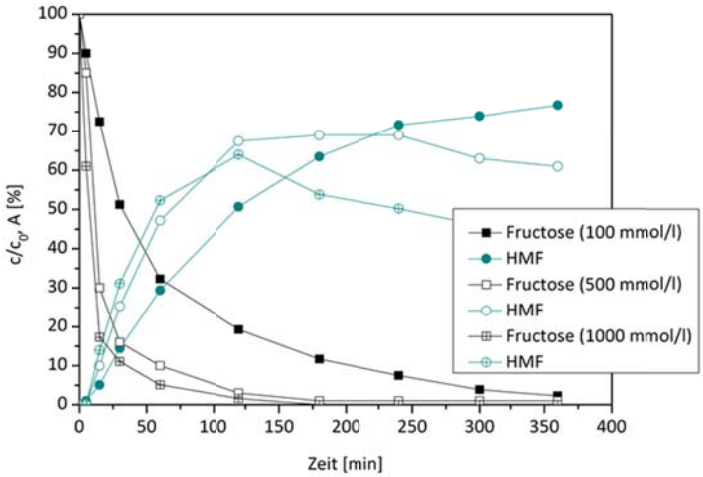


Abbildung 25: Einfluss verschiedener Fructoseanfangskonzentrationen auf den Umsatz und die Ausbeute von HMF in der Dehydration von Fructose (c_0(Fructose) = 100, 500 und 1000 mM, m(Amberlyst 15) = 1,8 g, 10 Vol.- % H_2O in HFIP, T = 87°C, $V_{Reaktion}$ = 100 mL und U = 150 rpm).

Mit zunehmender Fructoseanfangskonzentration nimmt die Umsatzgeschwindigkeit von Fructose zu. Hierbei ist nicht geklärt, ob die verschwindende Fructose vermehrt am Katalysator adsorbiert oder aber vermehrt Reversionsprodukte oder Polymere gebildet werden. Die HMF Bildungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Fructosekonzentration zunächst an. Das durchlaufende Ausbeutenmaximum wird mit zunehmender Konzentration früher erreicht und die erzielte HMF Gesamtausbeute wird geringer. Durch

höhere Konzentrationen von Fructose und HMF steigt die Wahrscheinlichkeit vom Aufeinandertreffen der einzelnen Moleküle was wiederum zu einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten und der zunehmenden Bildung von Polymeren und Huminen führt. Mit der Konzentrationserhöhung auf 500 oder 1000 mM ist, unter den hier verwendeten Bedingungen, kein vergleichbar gutes oder sogar besseres Ergebnis als mit 100 mM zu erzielen.
Zur Gewinnung einer größeren Menge HMF ist neben der Konzentrationserhöhung eine Übertragung der ermittelten Reaktionsparameter mit c(Fructose) = 100 mM in einen größeren Maßstab möglich. Nachdem eine erhöhte Fructosekonzentration, unter den hier verwendeten Reaktionsparametern, nicht zu einem vergleichbar guten Ergebnis geführt hat, soll im Folgenden die Übertragbarkeit in einen größeren Maßstab durchgeführt werden. Die gewählten Bedingungen sind dabei: c_0(Fructose) = 100 mM, $m_{(Amberlyst\ 15)}$ = 18g, 10 Vol.- % H_2O in HFIP, T = 87°C, U = 150 rpm und $V_{Reaktion}$ = 1000 mL (Abbildung 26).

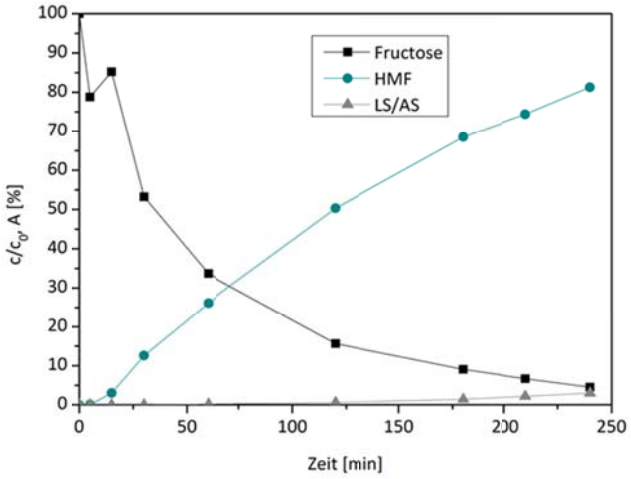


Abbildung 26: Dehydration von Fructose mit Amberlyst 15 im 1 L Reaktionsvolumen (c_0(Fructose) = 100 mM, m(Amberlyst 15) = 18g, 10 Vol.- % H_2O in HFIP, T = 87°C, $V_{Reaktion}$ = 1000 mL und U = 150 rpm).

Der zu beobachtende Verlauf von Fructose und HMF entspricht den Ergebnissen unter Einsatz eines geringeren Reaktionsvolumens. Nach etwa 240 min ist ein annähernd vollständiger Fructoseumsatz (U = 95 %) und eine Ausbeute an HMF von 81 % erreicht. Somit wird eine HMF Lösung von 81 mM in 10 Vol.- % H_2O in HFIP erhalten. Durch die einfache Katalysatorabtrennung und das destillative Entfernen von HFIP kann 100 ml einer wässrigen HMF-Lösung mit c(HMF) = 810 mM (10,9 wt %) gewonnen werden. Diese erhaltene wässrige HMF Lösung steht für mögliche Folgereaktion zur Verfügung (→ AP7).

Für den Ionenaustauscher Lewatit K2420 wurden ähnliche Versuche durchgeführt. Dabei wurden der Betriebsparameterraum etwas erweitert. Zunächst wurde wie bei Amberlyst 15 der Einfluss des Wassergehalts auf die HMF-Ausbeute betrachtet.

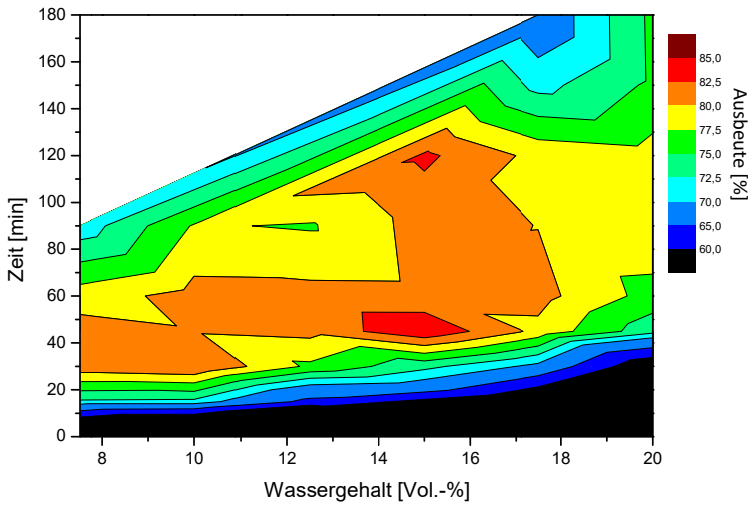


Abbildung 27: Einfluss des Wassergehalts auf die HMF-Ausbeute im einphasigen System mit Lewatit K 2420 (15 vol.- % H_2O, 22 g/L Katalysator, 105 °C).

Im Gegensatz zum Amberlyst 15 scheint der Wassergehalt einen schwächeren Einfluss auf die maximale HMF-Ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit zu haben (Abbildung 23). Der Trend ist aber der gleich: Je höher der Wassergehalt ist, desto langsamer verläuft die Reaktion. Ein Wassergehalt von 15 vol.- % lieferte dabei das beste Ergebnis mit 84 % Ausbeute nach 40 min welches ein leicht besseres Ergebnis als Amberlyst 15 ist (82 %).

Im nächsten Versuch wurde der Einfluss der Temperatur auf die HMF-Ausbeute betrachtet.

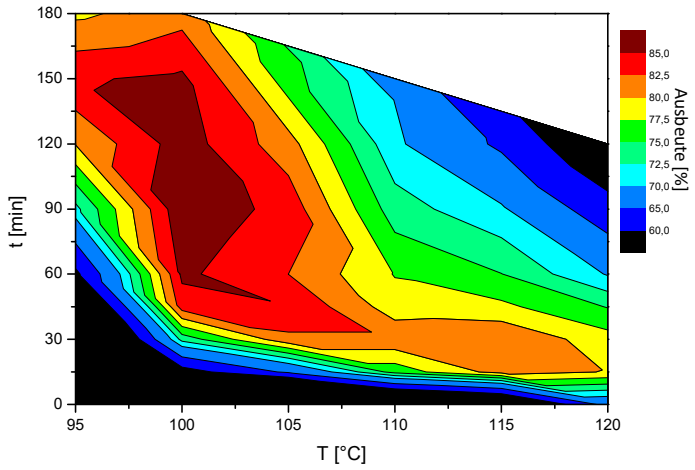


Abbildung 28: Einfluss der Temperatur auf die HMF-Ausbeute im Einphasensystem mit Lewatit K2420 (0,1 M Fructose, 15 Vol.- % H_2O, 22 g/l Katalysator).

Die Reaktionszeit sank mit sinkender Temperatur, was zu erwarten war. Dabei ist die HMF-Bildung und die HMF-Zersetzung unterschiedlich stark von der Temperatur abhängig, so bewirkt eine Temperaturänderung um 5 °C eine Ausbeuteänderung von ca. 5 %. Das Optimum liegt hierbei bei ca. 100 °C mit einer Ausbeute von bis zu 87 %.
Parallel hierzu wurde zusätzlich der Einfluss der Katalysatorkonzentration untersucht.

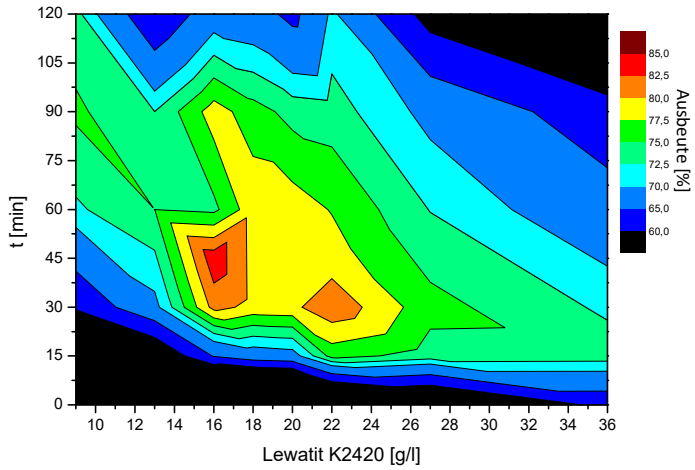


Abbildung 29: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die HMF-Ausbeute bei Lewatit K 2420 (0,1 M Fructose, 110 °C, 15 vol.- % H_2O).

Je höher die Katalysatorkonzentration ist, desto höher ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei wurden Ausbeuten über 80 % im Bereich von 14-24 g/L Lewatit K2420 erzielt.

Die untersuchten Betriebsparameter Wassergehalt, Temperatur und Katalysatorkonzentration haben unterschiedlich starken Einfluss auf die HMF-Ausbeute. Zusätzlich beeinflussen sich die Parameter untereinander, so kann der negative Einfluss von einer geringeren Wasserkonzentration mit einer gleichzeitig geringeren Katalysatorkonzentration kompensiert werden. Da diese Beeinflussung komplex ist, konnten im Rahmen des Projektes ein globales Optimum nicht eindeutig ermittelt werden. Das Beste Ergebnis von 87 % Ausbeute wurde im System 0,1 M Fructose, 15 Vol.- % H_2O, 100 °C und 22 g/L Katalysator erzielt. Es wird davon ausgegangen dass 90 % Ausbeute in diesem System realistisch sind, eine weitere Optimierung sollte jedoch in einem größeren Maßstab erfolgen, um Sekundäreffekte wie Temperaturprofil oder Strömungsverhalten im Reaktor zu berücksichtigen.

AP 5 Reaktorsysteme und Reaktionsführung

Es zeigte sich, dass im Zweiphasensystem ab 120 °C die Reaktionszeit für die Fructosedehydration zu kurz für einen Batchprozess wurden (AP 4). Des Weiteren war es nötig, für die HMF Folgereaktionen genügend HMF zu generieren. Deshalb wurde zunächst ein kontinuierlicher Rohrreaktor aus PTFE konzipiert (Abbildung 30).

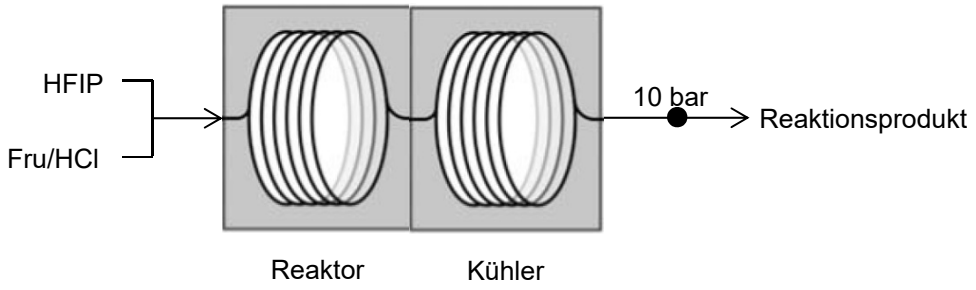


Abbildung 30: Kontinuierlicher Rohrreaktor für die biphasische Reaktionsführung.

Die Reaktorlänge ist dabei so gewählt, dass mit Durchflüssen von maximal 1 ml/min bis 30 min Verweilzeit problemlos möglich sind. In ersten Testläufen wurde Ausbeuten bis 70 % erzielt (140 °C, 0,3 M HCl, 100 g/l NaCl, 0,1 M Fructose, 1:1 V_{HFIP}:V_{Wasser}, Verweilzeiten 1-5 min). Eine mögliche Limitierung der Ausbeute könnte durch die segmentierte Mehrphasenströmung verursacht werden, da so die Extraktionsoberfläche relativ klein ist (Abbildung 31).

Abbildung 31: Segmentierte Mehrphasenströmung im Rohrreaktor.

Diese Segmentierung konnte durch den Einbau von statischen Mischern nicht verringert werden, da die Strömungsgeschwindigkeiten im Schlauchreaktor für eine effektive Durchmischung nicht ausreichten. Um höhere Durchflüsse zu erreichen, wäre für die gleiche Verweilzeit ein wesentlich längerer Schlauchreaktor mit statischen Mischern über die ganze Länge nötig, welcher durch den daraus resultierenden Druckverlust im Labormaßstab kaum zu realisieren ist. Deshalb wurde dieser Ansatz für einen zweiphasigen Rohrreaktor nicht weiter verfolgt.

Ausgehend von den Batchversuchen zum Ionenaustauscher Amberlyst 15 in einem einphasigen System, wurde ein Festbett-Reaktor mit einem Bettvolumen von 5 ml konzipiert (Abbildung 32).

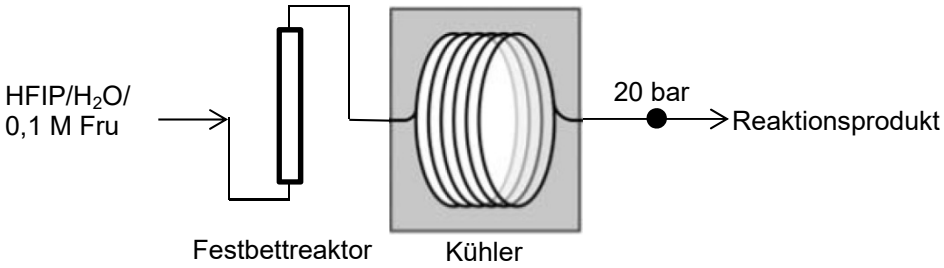


Abbildung 32: Kontinuierlicher Festbettreaktor für die einphasige Reaktionsführung.

Mittels HPLC-Pumpe wird die Eduktlösung bestehend aus Fructose, HFIP und Wasser durch einen beheizten Festbettreaktor gepumpt. Eine Schüttung aus in HFIP-Wasserlösung gequollenem Amberlyst 15 bildet dabei das Festbett. Anschließend wird die Produktlösung in einer Kühlschleife heruntergekühlt, im Druckhalteventil entspannt und analysiert.

Ein typischer Versuchsverlauf ist in Abbildung 33 dargestellt. Der Reaktor wurde dabei auf 110 °C temperiert und mit der Eduktlösung, bestehend aus 0,1 M Fructose in HFIP mit 10 Vol.- % Wasser, gespült. Danach wurden die Durchflüsse 0,3 ml/min, 0,4 ml/min und 0,5 ml/min eingestellt. Während des gesamten Versuchs wurde im Abstand von 5 min Fraktionen gesammelt und analysiert.

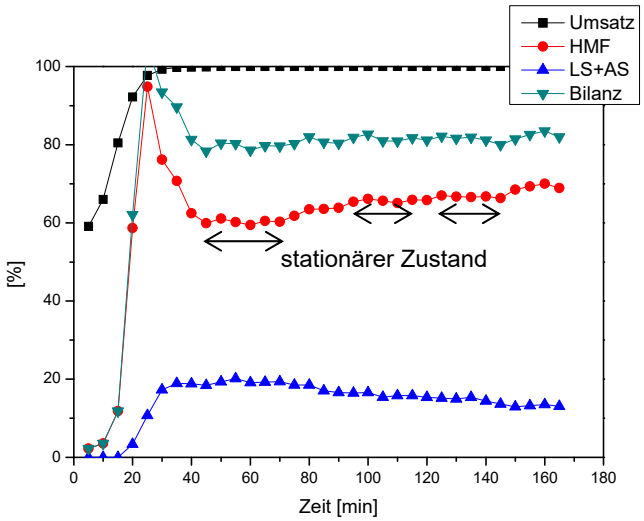


Abbildung 33: Exemplarischer Versuchsverlauf im Festbettreaktor (0,1 M Fructose, 10 Vol.- % Wasser in HFIP, 110 °C, 0-60 min: 0,3 ml/min, 60-120 min: 0,4 ml/min, 120-165: min 0,5 ml/min), LS = Lävulinsäure, AS = Ameisensäure.

Es zeigt sich die Einstellung des stationären Zustands nach einer gewissen Einlaufzeit. Es ist zu sehen, dass mit steigendem Durchfluss die Ausbeute zunimmt. Dies ist unter anderem damit zu erklären, dass weniger Nebenprodukte wie Ameisensäure (AS) und Lävulinsäure (LS) gebildet werden. Die in der Bilanz fehlenden 20 % sind auf die Humnbildung zurückzuführen.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Ausbeute vom Durchfluss bei 110 °C konnte folgender Trend bestimmt werden (Abbildung 34).

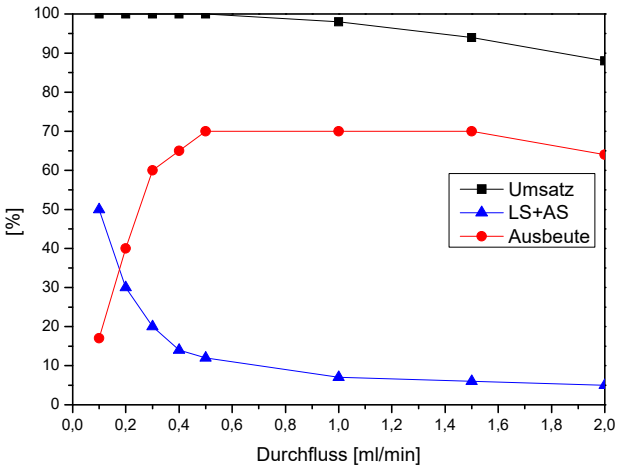


Abbildung 34: Zusammenhang Ausbeute-Durchfluss für den Festbettreaktor (110 °C, 0,1 M Fructose, 10 Vol.- % H_2O).

Es ist ersichtlich, dass die Ausbeute mit steigendem Durchfluss einen Maximalwert von 70 % annimmt und mit weiter steigender Verweilzeit aufgrund von unvollständiger Konversion wieder kleiner wird. Gleichzeitig fällt die Nebenproduktbildung von Lävulin- und Ameisensäure stark ab.

Um die Nebenproduktbildung zu senken und somit die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Temperatur auf 90 °C gesenkt. Dabei konnte die Ausbeute von 70 % bei 110 °C auf 80 % gesteigert werden.

Neben den Parametern Temperatur und Durchfluss spielt der Wasseranteil in der eingesetzten HFIP-Fructoselösung eine bestimmende Rolle. Dabei wurde bei gleicher Verweilzeit und Temperatur Fructose-HFIP-Lösungen mit unterschiedlichem Wasseranteil durch den Reaktor gepumpt (Abbildung 35).

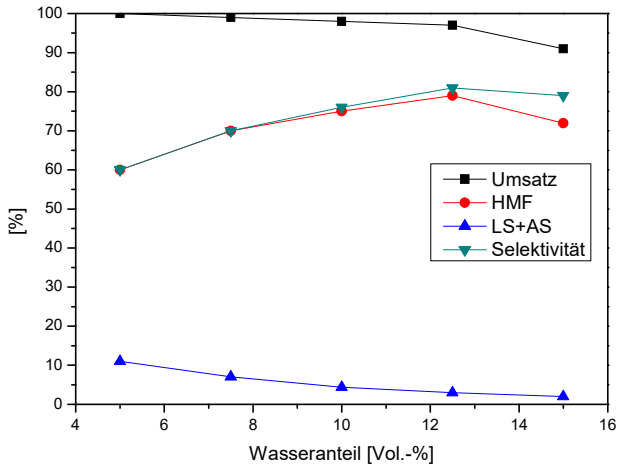


Abbildung 35: Zusammenhang Wasseranteil-Ausbeute im Festbettreaktor (0,1 M Fructose, 90 °C, 0,2 ml/min, 70 min Verweilzeit).

Es ist zu sehen, dass die Ausbeute überraschend stark vom Wasseranteil abhängt. So bewirkt eine Änderung des Wasseranteils von 2,5 Vol.- % eine Ausbeuteänderung von 5-10 %. Wenn der Wasseranteil über 10 Vol.- % anteigt, gibt es unter diesen Versuchsbedingungen keinen Vollumsatz mehr, wobei die Selektivität sich bei ca. 80 % befindet.

Um zu ermitteln wie viele Versuche mit dem gleichen Festbett durchgeführt werden können, wurde die Langzeitstabilität von Amberlyst 15 über 10 Tage untersucht.

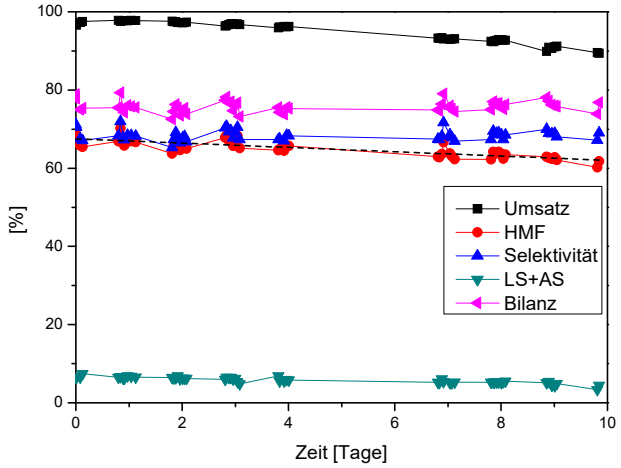


Abbildung 36: Langzeitversuch kontinuierlicher Rohrreaktor mit Amberlyst 15. (c_0(Fructose) = 0,1 M, 17,5 Vol.- % H_2O, 90 °C, 0,125 ml/min, 120 min Verweilzeit).

Die Ausbeute von HMF fiel in der Zeit von 10 Tagen leicht um ca. 7 % auf 61 %. In dieser Zeit wurden insgesamt aus 32,4 g Fructose 14,7 g HMF in Lösung gebildet. Zusätzlich zeigte sich, dass sich die vorherigen Ergebnisse (80 % Ausbeute) im Ölbad mit den gleichen Betriebsparametern nicht reproduzieren lassen und ähnliche Ergebnisse nur mit modifizierten Betriebsparametern erzielt werden konnten. Des Weiteren liefern beide Reaktorsysteme voneinander unterschiedliche Ergebnisse, wenn das identische Festbett genutzt wird. Es zeigt sich, dass die Förderraten der genutzten HPLC-Pumpen für die Eduktzufuhr voneinander nichtlinear abweichen. Da somit eine Vergleichbarkeit kaum gegeben ist, wurde entschieden, ein neues kontinuierliches Reaktorsystem mit geeigneten Förderpumpen, direkte und genauere Heizung (Rohröfen) und einem automatischen Probensammler anzuschaffen. Darüber hinaus können nun auch unterschiedlich lange Festbettreaktoren genutzt werden.

Abbildung 37: Aufbau kontinuierlicher Festbettreaktor.

Da sich zeigte, dass die Durchflussraten nur bedingt aussagekräftig waren, wurde die genaue Verweilzeit im jeweiligen Reaktor bestimmt. Hierfür wurde verdünnte Schwefelsäure als Markersubstanz durch den Reaktor gepumpt und der pH am Ausgang des Reaktors gemessen. Anhand des pH-Verlaufs kann die mittlere Verweilzeit berechnet werden.

In diesem System wurde nun wie zuvor ebenfalls die Abhängigkeit von Temperatur, Wassergehalt und Verweilzeit von der HMF-Ausbeute für den Lewatit K 2420 untersucht.

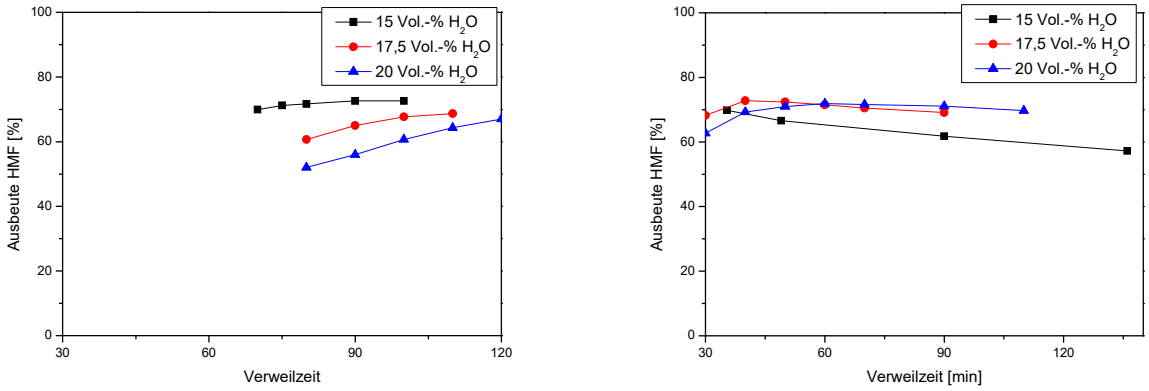


Abbildung 38: Abhängigkeit des Wassergehalts auf die HMF-Ausbeute bei 90 °C (links) und 100 °C (rechts) mit 0,1 M Fructose und Lewatit K 2420.

Wie bereits in vorherigen Versuchen mit Amberlyst 15 festgestellt, beeinflussen sich Temperatur und Wassergehalt gegenseitig. Bei 90 °C wurde die höchste Ausbeute von 73 % HMF mit 15 Vol.-% Wasser bei Verweilzeiten von 90 min erreicht. Bei höheren Wasseranteilen konnte diese Ausbeute auch bei längeren Verweilzeiten nicht erreicht werden. Erst eine Temperaturerhöhung auf 100 °C konnte den höheren Wasseranteil kompensieren. Dabei fällt auf, dass die Nebenproduktbildung bei höheren Temperaturen durch einen höheren Wasseranteil kompensiert werden kann, wodurch der Abfall der HMF-Konzentration bei längeren Verweilzeiten geringer ist.

Die bisherigen Versuche zeigen, dass nur 70-80 % Ausbeute im kontinuierlichen Festbettreaktor erhalten wurden, wohingegen in Batchversuchen bis zu 87 % erreicht wurde. Da sich die Festbettreaktoren aufgrund der Strömungsgeschwindigkeit eher wie kontinuierliche Rührkessel verhalten, besteht der gravierendste Unterschied in der unterschiedlichen Katalysatorkonzentration. Wie bereits bei Abbildung 29 gezeigt, hat diese einen wesentlichen Einfluss auf die HMF-Ausbeute. Um diesen Konzentrationsunterschied zu kompensieren, wäre ein verdünntes Festbett mit Ionenaustauscherharzen ohne funktioneller Gruppe herzustellen, was im Projektzeitraum nicht mehr realisierbar war. Zusätzlich interessant wäre für weitere

Arbeiten ein Reaktorkonzept bei dem sich das Strömungsverhalten mehr einem Strömungsrohr ähnelt. Das kann allerdings nur in einem wesentlich größeren Maßstab realisiert werden, da dafür hohe Strömungsgeschwindigkeiten nötig sind.

AP 6 Aufarbeitung und Wiederverwendung der Reaktionsphasen

Erste Versuche zur Wiederverwendung der Reaktionsphasen zeigen, dass der homogene Katalysator in der wässrigen Phase mehrfach eingesetzt werden kann. Für ein gleichbleibendes Anfangsvolumen der wässrigen Phase, wurde diese nach jedem Teilversuch wieder aufgefüllt. Wenn zum Auffüllen Wasser verwendet wird, führt es zu einem verminderten Umsatz von Fructose und einer geringeren HMF-Ausbeute (Abbildung 39 links). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich im HFIP teilweise die wässrige Phase samt Katalysator löst, wodurch ein Katalysatorverlust entsteht. Dieser beträgt im untersuchten Bereich für Salzsäure ca. 25 Vol.- % pro Einsatz. Durch ein Auffüllen mit frischem Katalysator konnte dieser Effekt kompensiert werden (Abbildung 39 rechts).

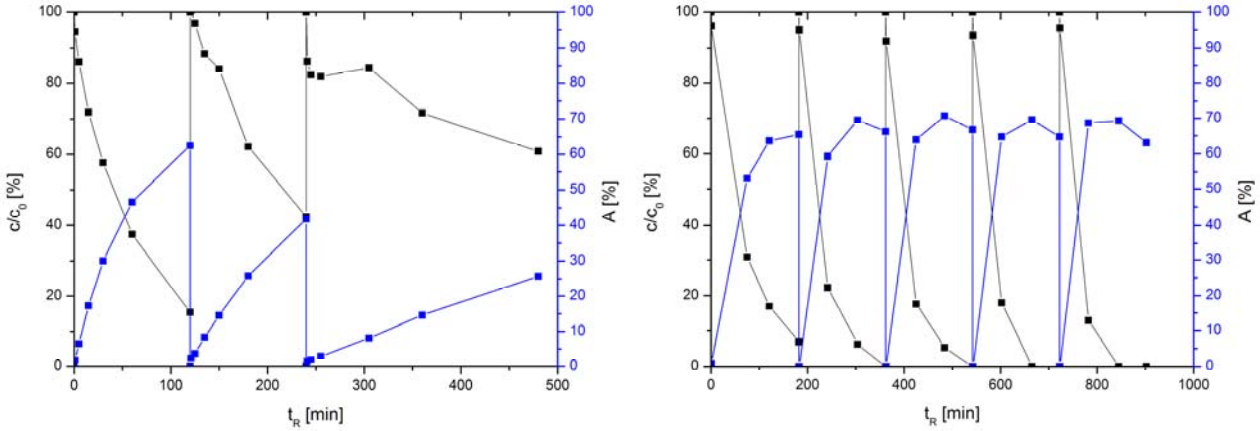


Abbildung 39: Erneuter Phaseneinsatz der wässrigen Katalysatorphase, wobei vor jedem erneuten Einsatz mit Wasser (links) oder mit frischem Katalysator (rechts) auf Anfangsvolumen aufgefüllt wurde. Fructose-Anfangskonzentration c_0 = 100 mM und 6,5 M HCl. c = Fructosekonzentration und A = Ausbeute von HMF zum Zeitpunkt t_R.

Des Weiteren ergab eine Titration der wässrigen Phase eine Erhöhung der Säurekonzentration ab dem dritten Einsatz, was zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit führt. Dies bedeutet, dass weniger Katalysatorsäure in HFIP überführt wird als Wasser. Unter Berücksichtigung dessen, wurde in einem erneuten Versuche die wässrige Phase mit NaOH titriert, um die Säuremenge festzustellen. Anhand dessen wurde für den nächsten Versuch die Säuremenge wieder auf den Ursprungswert erhöht (50 mL, 6,5 M HCl):

Tabelle 6: Umsatz, Ausbeute und Selektivität in 6 aufeinanderfolgenden Versuchen mit einer recycelten wässrigen Phase. Nach jedem Versuch wurde die wässrige Phase mit einer berechneten Menge 37 %iger HCl und Wasser aufgefüllt. 1:1 V_{HFIP}:V_{water}, T = 56 °C, 6,5 M HCl, t_R = 60 min.

Nr.	Zugesetzte 37 %ige HCl [mL]	Ameisensäure [mM]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]	Selektivität [%]
1	-	0,5	91	71	65
2	9	1,1	98	65	64
3	10	5,1	100	66	66
4	11	4,7	98	67	66
5	10,5	4,1	92	70	69
6	9	4,5	98	70	69

Der Umsatz von Fructose lag bei allen Versuchen über 90 % mit einer Ausbeute zwischen 65 % und 71 %. Die hinzugegebene Menge an konzentrierter HCl umfasst 9-11 mL. Die Schwankung ergibt sich aus der Reaktionsführung im kleinen Maßstab, wodurch Überführungsverluste der Phasen einen wesentlichen Einfluss auf das Reaktionsergebnis haben. Unter Berücksichtigung dessen liegen die Schwankungen in einem tolerierbaren Bereich und sind als konstant zu betrachten. Die wiederholt eingesetzte wässrige Reaktionsphase blieb dabei über den Verlauf der Versuche nahezu klar und farblos. Somit konnte bewiesen werden, dass die wässrige Reaktionsphase wiederverwendet werden kann, wenn die Katalysatorkonzentration vor der nächsten Reaktion auf den Ausgangswert eingestellt wird.

Bei der Aufarbeitung der HFIP-Phase muss zwischen der Extraktionsphase aus der Zweiphasenreaktion und der Einphasenreaktion unterschieden werden, da in ersterem eine wesentlich höhere Säurefracht enthalten ist. Für erste Versuche wurde deshalb zunächst die HFIP-Phase aus der Einphasenreaktion genutzt, da hierbei die Säure in Form der festen Ionenaustauscher einfach abfiltriert werden konnte. Nach der Entfernung des HFIPs unter reduziertem Druck blieb eine wässrige konzentrierte HMF-Lösung mit einem pH von 2 übrig. Es konnte dabei gezeigt werden, dass unter diesen Bedingungen HMF über mehrere Tage bei RT ausreichend stabil ist.

Das abgezogene HFIP konnte nach einer weiteren Aufreinigung durch atmosphärische Destillation über eine Kolonne wiederverwendet werden. Analytisch und experimentell zeigte sich kein Unterschied zu frischem HFIP.

In AP 7 wurde untersucht, in welcher Form das HMF für eine möglichst quantitative Umsetzung zu FDCA vorliegen muss. Dabei wurde deutlich, dass die Nebenprodukte den Oxidationskatalysator deaktivieren, weshalb diese effektiv entfernt werden müssen. Es zeigte sich, dass sich HMF weder aus der wässrigen Lösung, noch nach Entfernung des Wassers und Zugabe verschiedener Lösemittel auskristallisieren lässt. Der Grund hierfür sind die noch enthaltenen Nebenprodukte, die den Kristallisationsprozess stören. Eine weitere Möglichkeit, die auch schon in vorherigen Arbeiten untersucht wurden, bietet die Adsorption an Aktivkohlen und Ionenaustauschern.[2] Dabei besteht die Möglichkeit entweder das HMF oder die Nebenprodukte an der Oberfläche zu binden. In ersten Versuchen zeigte sich, dass eine effektive Adsorption der Humine an Aktivkohlen mit möglichst hoher Oberfläche möglich ist. In dieser geklärten HMF-Lösung sind noch die Nebenprodukte Ameisensäure und Lävulinsäure enthalten, die mit Hilfe von Ionenaustauschern aus dem System entfernt werden könnten. Eine Untersuchung von einem zweistufigen Prozess mit Humin- und Säureentfernung konnte im Projektzeitraum nicht mehr realisiert werden, weshalb für die Oxidation noch kein eigenes hergestelltes HMF verwendet werden konnte.

AP 7 HMF-Folgeprodukte

HMF ist als Ausgangsstoff für viele chemische Verbindungen interessant, vor allem im Bereich der Polymerchemie, aber auch für Kraftstoffe und Lösungsmittel.

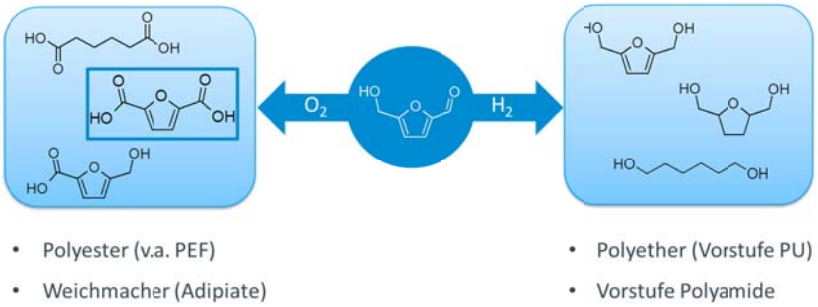


Abbildung 40: Schema HMF-Folgeprodukte.

2,5-Furandicarbonsäure (FDCA)

Im Fokus dieses Arbeitspaketes steht die Umsetzung von HMF zu FDCA, welche aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit als Ersatzstoff für die erdölbasierte Terephthalsäure (TPS) gehandelt wird.

Polyethylenfuranoat (PEF)

TPS ist der Hauptbestandteil des Kunststoffs Polyethylenterephthalat (PET) von dem weltweit jährlich ca. 50 Mio. t hergestellt werden. Der größte Teil hiervon wird zu Kunstfasern (Polyester (PES)) verarbeitet, ein weiterer großer Teil wird zu PET-Flaschen verarbeitet. Die Eigenschaften von PEF sind vergleichbar mit dem von PET, wobei es weitere Vorteile gibt. So ist die Gasdurchlässigkeit für O_2 und CO_2 geringer und die Verarbeitbarkeit besser.[11]

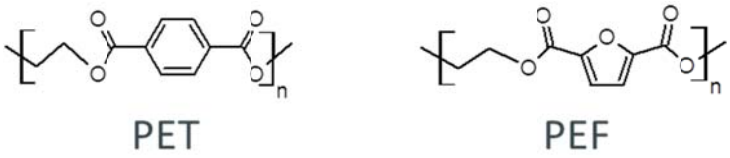


Abbildung 41: Grundstruktur PET und PEF im Vergleich.

Grundlage für die HMF-Oxidation

Zunächst wurde ein Reaktionssystem validiert, welches die Oxidation von reinem HMF zu FDCA ermöglicht, um im zweiten Schritt das Reaktionssystem auf HMF zu übertragen, welches direkt aus der Fructosedehydration stammt. Dabei können 3 Wege (A-C, Abbildung 42) beschritten werden, wobei diese einen unterschiedlichen Aufwand darstellen.

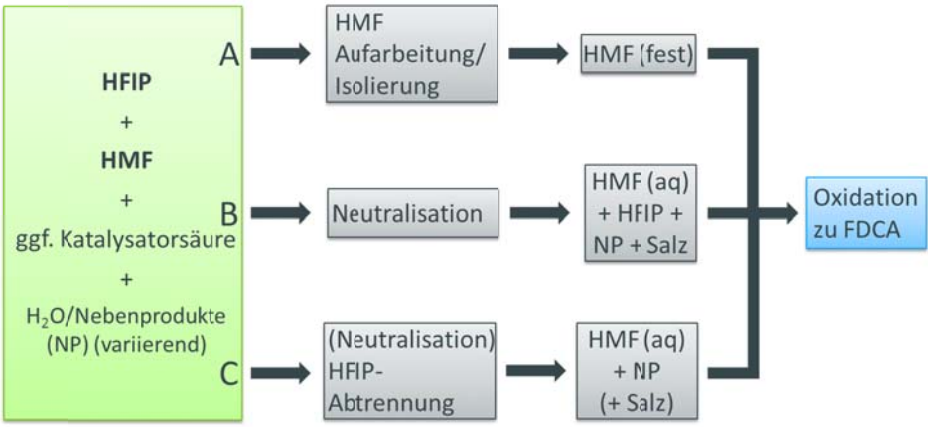


Abbildung 42: FDCA aus verschieden aufgearbeiteten Produktlösungen aus der Fructosedehydration.

Auf dem Weg A wird das HMF aus der Reaktionslösung abgetrennt, so dass es in reiner Form für die Oxidation eingesetzt werden kann. Eine mögliche Vereinfachung stellt Weg B bzw. C dar, bei denen direkt mit der Reaktionslösung mit bzw. ohne HFIP weitergearbeitet wird.

Für die Versuche stehen zwei Reaktorsysteme zur Auswahl (Tabelle 7). Zunächst wurde mit dem Reaktorsystem R1 gearbeitet, da dieser eine größere Variation der Betriebsparameter zulässt und es hier möglich war, mit kleineren Probemengen zu arbeiten.

Tabelle 7: genutzte Reaktorsysteme für HMF-Oxidation.

Reaktorsystem	**Nachteil**
R1: 100 ml Reaktionsvolumen, keine pH-Reglung ➢ Base wird komplett vorgelegt	geringe HMF-Anfangskonzentration, da limitierte HMF-pH-Stabilität
R2: 400 ml Reaktionsvolumen, pH-Reglung ➢ Base wird geregelt zugegeben	pH-Elektrode und Reaktor auf p_{max} = 8 bar, T_{max} = 95 °C limitiert

Oxidation von reinem HMF

Die Oxidation von HMF zu FDCA erfolgt in mehreren Schritten über die oxidative Dehydrierung der Alkohol bzw. Aldehydfunktion. Die Reaktion läuft im alkalischen Medium ab, bei der die FDCA als Salz gebildet wird.

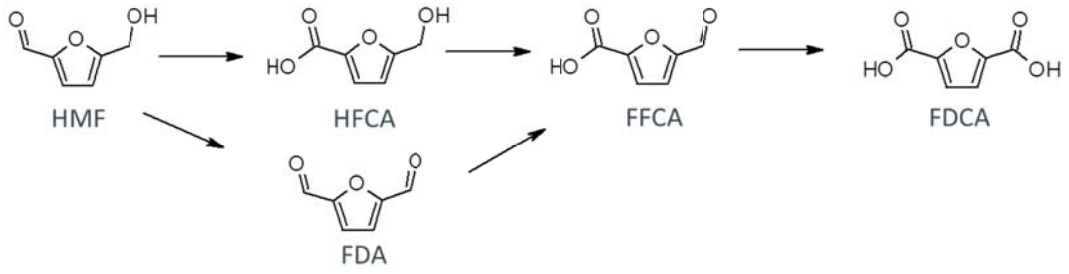


Abbildung 43: Reaktionsschema HMF-Oxidation. FDA = Furandialdehyd, HFCA = Hydroxymethylfurancarbonsäure, FFCA = Formylfurancarbonsäure.

Dabei ist in der Regel die Oxidation des Aldehyds zur Carbonsäure deutlich schneller, als die Oxidation des Alkohols zum Aldehyd. Deshalb ist als Intermediat während der Reaktion in wässrigen Systemen oft nur HFCA zu sehen. In überwiegend nichtwässrigen Systemen kann, je nach Reaktionsbedingungen, die Reaktion schon auf der Stufe des FDA aufhören, da für die Oxidation zur Carbonsäure Wasser benötigt wird.[12] Auch das Trägermaterial des Katalysators ist von entscheidender Bedeutung, wobei sich Cer(IV)-oxid als geeignet herausgestellt hat.[13]

In einem vorherigen Projekt am Institut („Katalytische Selektivoxidation von Detergentien", FKZ 22022607 bzw. 22022608) wurde ein bimetallischer Gold-Platinkatalysator für die Tensidoxidation erfolgreich eingesetzt, weshalb dieser auch in diesem Projekt auf seine Eignung untersucht wurde. Dieser Katalysator weist eine Metallbeladung von 0,1 Gew.- % Au/Pt (Verhältnis 9:1) auf und zeigt eine gute Aktivität für die Oxidation von HMF zur FDCA. Dies ist bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden (siehe Abbildung 44).

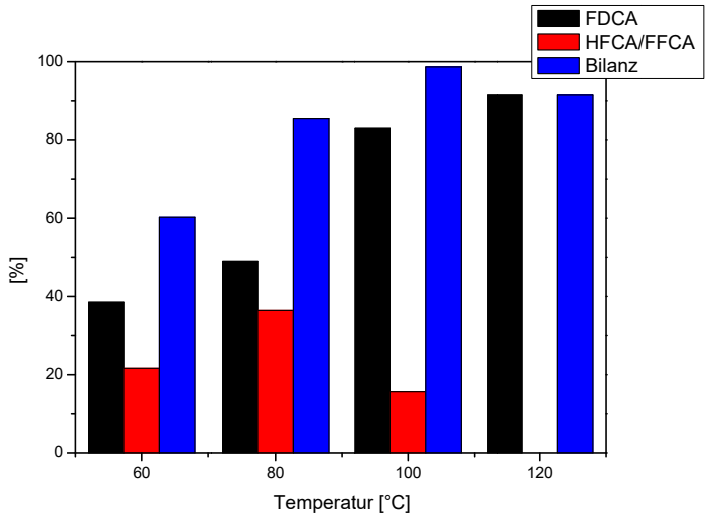


Abbildung 44: Ausbeutevergleich bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: 0,1 M HMF, 0,3 M NaOH, 40g/l 0,1 % Au/Pt-Katalysator, 20 bar O_2, 120 min Reaktionszeit.

Innerhalb von 120 min wurde bei 120 °C das komplette HMF zu FDCA mit einer Ausbeute von 90 % umgesetzt. Bei niedrigeren Temperaturen geschieht es langsamer, wobei bei 100 °C HMF annähernd quantitativ zu HFCA/FFCA und FDCA umgesetzt wurde. Bei der Reaktionsführung ist zu beachten, dass HMF schon vor der Aufheizphase im Reaktor vorliegen muss. Während der Aufheizphase reagiert es komplett zu HFCA/FFCA ab, welches bei höheren Temperaturen zu FDCA weiterreagiert. Wird HMF erst bei Reaktionstemperatur (vor allem bei hohen Temperaturen von 120 °C) hinzugegeben, reagiert es deutlich unselektiver, wobei die Ausbeuten von FDCA <80 % liegen.

Im Gegensatz zu diesem Katalysator, weisen andere Goldkatalysatoren eine zehnmal höhere Metallbeladung auf, erfordern längere Reaktionszeiten von 6-12 h und benötigen bis zu fünffache Menge an Au pro Mol HMF.[14-16]

Ebenfalls wurde ein reiner Au-Katalysator untersucht, da dieser weniger anfällig für Desaktivierung ist. Dieser benötigt im Vergleich zum bimetallischen Katalysator höhere Reaktionstemperaturen, um FDCA zu bilden, wobei das Intermediat HFCA auch bei niedrigen Temperaturen in sehr guten Ausbeuten erhalten wird.

Des Weiteren wurde untersucht, ob eine Oxidation in HFIP als Lösungsmittel möglich ist. Dabei wurde reines HMF in HFIP gelöst und als Base NaOH fest hinzugegeben. Ferner wurde der gleiche Wasseranteil eingestellt, wie es in einer Realprobe aus der zweiphasigen Fructosedehydration entsprechen würde (13 Vol.- %). Während des Versuchs konnte das Intermediat HFCA in Lösung nachgewiesen werden. Das Endprodukt FDCA ist allerdings nicht in HFIP löslich, weshalb es am Katalysator verbleibt. Durch das Waschen des Katalysators nach dem Versuch mit NaOH-Lösung, konnte dabei eine Ausbeute von ca. 50 % erzielt werden (Abbildung 45).

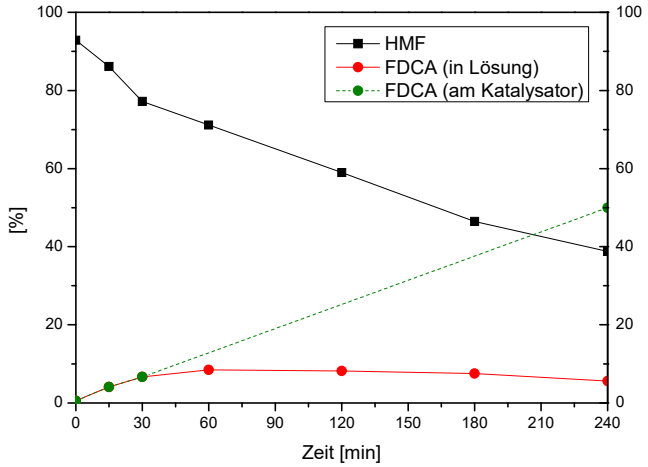


Abbildung 45: Versuchsverlauf der Oxidation von reinem HMF in HFIP in R1. Reaktionsbedingungen: 0,1 M HMF in 87 ml HFIP, 13 ml H_2O, 40g/l 0,1 % Au/Pt-Katalysator, 1,5 M NaOH, 20 bar O_2, 120 °C.

Die Reaktion ist nicht vollständig, da vermutlich die gebildete FDCA die Bindungsstellen am Katalysator blockiert. Dies deutet sich im Kurvenverlauf an, da die Weiterreaktion von HMF ab 30 min flacher verläuft und die FDCA-Konzentration in Lösung nicht weiter zunimmt. Ebenfalls ist der Basenverbrauch wesentlich höher als in wässrigen Systemen, da HFIP von sich aus sauer ist und somit Base bindet. Da zumindest HFCA partiell in HFIP löslich ist, soll weiter untersucht werden, ob es möglich ist, dieses Intermediat (und damit das HMF aus einer realen HMF-Lösung aus der Dehydration von Fructose) abzutrennen und in einem zweiten Oxidationsschritt zu FDCA zu oxidieren.

Direkte Oxidation einer HMF-Produktlösung

Mit den Erkenntnissen der vorherigen Versuche wurden Oxidationsversuche mit HMF aus realen Versuchen durchgeführt (Abbildung 46).

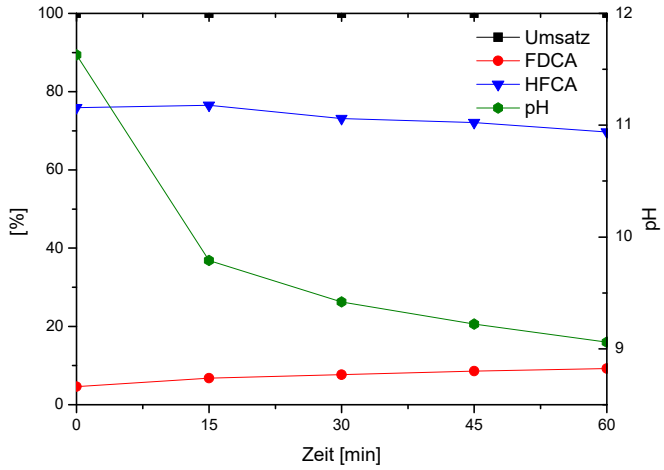


Abbildung 46: Oxidation von HMF aus einem Realversuch in R1. Reaktionsbedingungen: 0,1 M HMF, 0,3 M NaOH , 40g/l 0,1 % Au/Pt-Katalysator, 20 bar O_2, 100 °C.

Als Reaktionsstart wurde der Zeitpunkt gewählt, an dem die Reaktionstemperatur erreicht wurde. Da HMF schon während der ca. 15 minütigen Aufheizphase vollständig abreagiert, ist es hier nicht dargestellt. Im Gegensatz zu einer Oxidation mit reinem HMF fiel der pH-Wert während der Reaktion wesentlich stärker ab, so dass die Weiteroxidation zu FDCA aufgrund des zu geringen pH-Wertes nicht stattfand.

Um zu ergründen, welche Faktoren aus der realen HMF-Lösung die Oxidation zu FDCA hemmen, wurden Oxidationsversuche von HMF mit möglichen Störsubstanzen durchgeführt. Dabei kann als Hauptnebenkomponente in der Reallösung der Ausgangsstoff Fructose (Fru) und die Nebenprodukte Lävulin- und Ameisensäure (LS und AS) vorliegen. Mögliche Huminstoffe können weder definiert zugegeben noch quantifiziert werden.

Fructose wird während der Reaktion unter pH-Verringerung verbraucht, weshalb die FDCA-Oxidation zum Erliegen kommt. Lävulinsäure erniedrigt den pH-Wert nicht, blockiert aber anscheinend die katalytisch aktiven Zentren am Katalysator, weshalb die FDCA-Produktion ebenfalls stark gehemmt ist. Ameisensäure hingegen beeinflusst die Reaktion kaum.

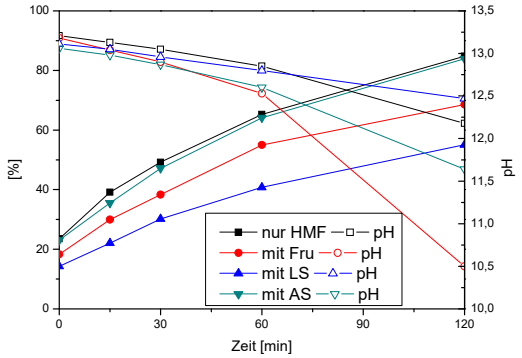


Abbildung 47: Einfluss untersuchter Substanzen auf die FDCA-Ausbeute bei der HMF-Oxidation in R1. Reaktionsbedingungen: 0,3 M NaOH, 0,1 M HMF, 40 g/l 0,1 % Au/Pt-Katalysator, 8 bar O_2,100 °C.

Auf Grundlage dessen wurde untersucht, mit welchen Reaktionsparametern die Reaktion von Fructose und Lävulinsäure verhindert werden kann. Zunächst wurde die HMF-Oxidation im Beisein von Fructose näher betrachtet. Da aus der Vergangenheit der Glucose-Oxidation am Institut bekannt war, dass der reine Au-Katalysator selektiv Glucose und nicht Fructose zur Zuckersäure oxidiert, wurde bei der HMF-Oxidation das gleiche erhofft. Im Versuch zeigt es sich jedoch, dass dafür die Reaktionsbedingungen zu harsch sind, da sich Fructose bei 100 °C in 0,3 M NaOH auch ohne Katalysator rasch abbaut. Deshalb wurde in einem weiteren Versuch die Reaktionstemperatur auf 40 °C herabgesetzt. Allerdings wurde bei der Oxidation von HMF ohne Fructose mit dem Au-Katalysator nach einer erheblich längeren Reaktionszeit von 20 h nur 40 % FDCA gebildet, weshalb eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur nicht vielversprechend ist.

Um eine bessere Aussage über den Temperatur-Reaktionsverlauf geben zu können, wurden Aufheizversuche durchgeführt, bei denen in der Aufheizphase des Reaktors Proben genommen wurden. Dadurch konnte festgestellt werden, ab welcher Temperatur sich HFCA bzw. FDCA bilden und HMF und Störsubstanzen abgebaut werden. In Abbildung 48 ist exemplarisch der Kurvenverlauf eines Aufheizversuchs bis 100 °C dargestellt. Dabei sind die relativen Konzentrationen der einzelnen Stoffe und die Temperatur gegen die Aufheizzeit aufgetragen. Ersichtlich wird, dass bei 20 °C schon innerhalb der kurzen Zeit zur ersten Probennahme im Reaktor nur noch 70 % des ursprünglichen HMFs enthalten und bis 50 °C komplett zu HFCA und FDCA abreagiert ist. Fructose reagiert ebenfalls, wobei die Reaktion ab 50 °C verstärkt abläuft und bis 95 °C annähernd vollständig ist.

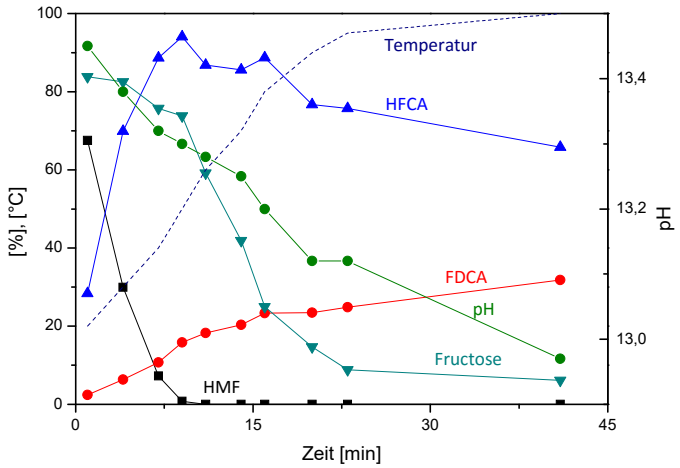


Abbildung 48: Aufheizkurve der HMF-Oxidation mit Fructose in R1. Reaktionsbedingungen: 0,1 M HMF, 0,01 M Fructose, 0,3 M NaOH, 40 g/l 0,1 % Au/Pt-Katalysator, 8 bar O_2, 20-100 °C.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass im Gegensatz zu dem Au-Katalysator schon bei niedrigeren Temperaturen ein Umsatz zu FDCA erfolgt, wobei aber Fructose ebenfalls abreagiert, was vermieden werden sollte. Deshalb wurde im weiteren Schritt die Konzentration der Natronlauge reduziert (Abbildung 49). Die Umsetzung von HMF erfolgt dabei bis einem pH von 11, und es erfolgt keine Umsetzung zu FDCA. Auch wird Fructose unter diesen milderen Bedingungen oxidiert.

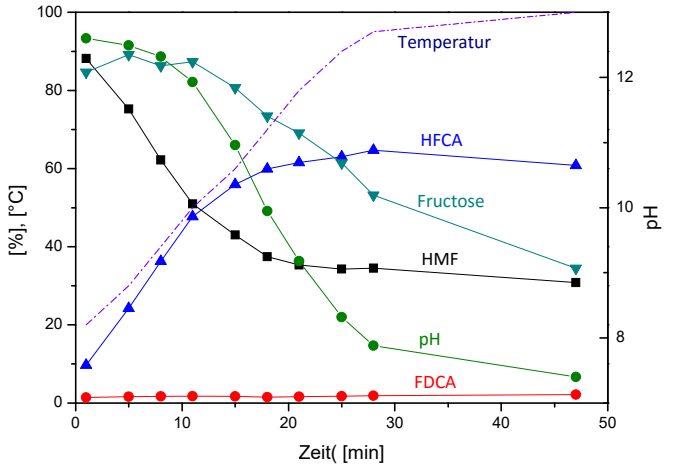


Abbildung 49: Aufheizkurve der HMF-Oxidation mit Fructose in R1. Reaktionsbedingungen: 0,1 M HMF, 0,01 M Fructose, 0,1 M NaOH, 40 g/l 0,1 % Au/Pt-Katalysator, 8 bar O_2, 20-100 °C.

Durch den Einsatz des reinen Goldkatalysators konnte die Oxidation der Fructose stark reduziert werden, jedoch schlägt sich das nicht in Umsatz des HMFs oder Ausbeute von HFCA oder FDCA nieder (Abbildung 50).

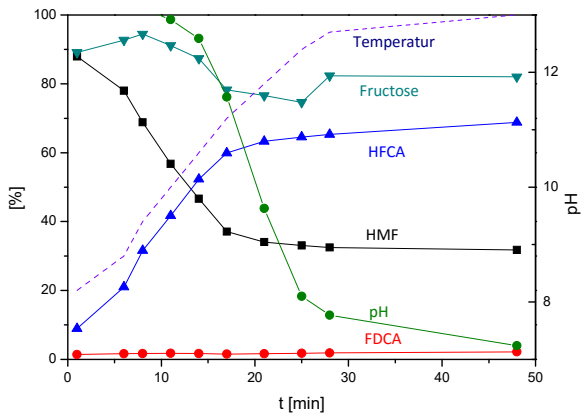


Abbildung 50: Aufheizkurve der HMF-Oxidation mit Fructose in R1. Reaktionsbedingungen: 0,1 M HMF, 0,01 M Fructose, 0,1 M NaOH, 40 g/l 0,1 % Au-Katalysator, 20-100 °C.

Da nun unterstöchiometrisch viele Hydroxidionen vorhanden sind, kann keine Aussage getroffen werden, ob bei höheren Temperaturen HFCA zu FDCA oxidiert wird. Dies muss im Reaktorsystem R2 überprüft werden.

Zunächst wurde das Verhalten von Lävulinsäure (LS) auf die Reaktion überprüft. Bei einer Hydroxidkonzentration von 0,1 M fand, wie bei Fructose, keine Reaktion der LS statt. Allerdings betraf das sowohl die Reaktion mit dem Au- als auch mit den Au/Pt-Katalysator (Abbildung 51).

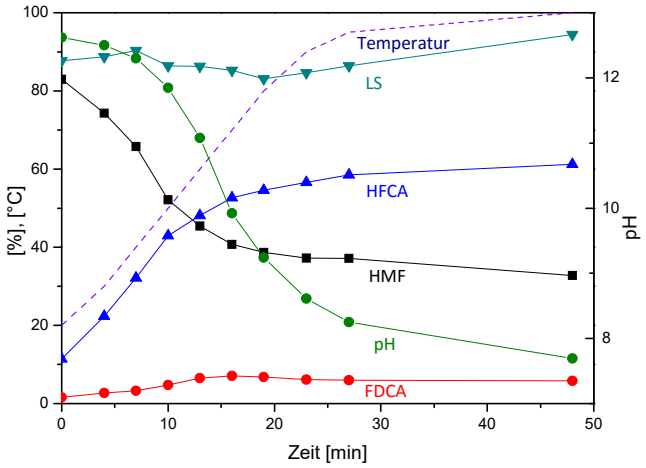


Abbildung 51: Aufheizkurve der HMF-Oxidation mit Lävulinsäure in R1. Reaktionsbedingungen: 0,1 M HMF, 0,01 M LS, 0,1 M NaOH, 40 g/l 0,1 % Au/Pt-Katalysator, 8 bar O_2, 20-100 °C.

Mit diesen gewonnen Erkenntnissen wurden Versuche mit dem Reaktionssystem R2 durchgeführt, da es hier möglich ist, konstant eine Hydroxidkonzentration einzustellen und zu halten. Es zeigte sich jedoch, dass bei 0,1 M NaOH (pH 13) nach längeren Reaktionszeiten sowohl Fructose, als auch Lävulinsäure den Au- und Au/Pt-Katalysator Katalysator desaktivierten. Dadurch sank die Ausbeute von HMF im Vergleich mit einer Referenzoxidation von 80 % auf 40 % bei 5 h Reaktionszeit. Durch eine Reduktion des pH-Wertes auf 10 konnte die Reaktion der Nebenprodukte verringert und die Ausbeute zu HFCA/FDCA auf 70 % auf Kosten der Reaktionszeit von 23 h erhöht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Oxidation von reinem HMF sehr gut funktioniert. Als herausfordernd hat sich die Oxidation von einer HMF-Rohlösung aus der Fructosedehydration herausgestellt, da hier enthaltende Nebenprodukte in der HMF-Lösung den Katalysator desaktivieren. Dies betrifft die Verfahrensansätze, bei der das HMF aus der Synthese nicht isoliert wird (siehe Abbildung 42, Seite 30, Schritte B und C). Möglich wäre eine geänderte Reaktionsführung, bei der aus dem HMF zunächst bei milden Versuchsbedingungen das Zwischenprodukt HFCA hergestellt und in einem zweiten Schritt zu FDCA umgesetzt wird.

Parallel hierzu muss die Isolierung von HMF aus der Reaktionslösung untersucht werden, da so der Verfahrensansatz A ermöglicht wird (Abbildung 42), der sehr gut funktioniert. Anhand vorheriger Arbeiten ist es denkbar, HMF oder Nebenprodukte an Aktivkohle zu binden, um reines HMF zu generieren.

AP 8 Übertragbarkeit auf andere Substrate und Extraktionsmittel

Das Ziel von AP 8 ist es, die für die Dehydration von Fructose ermittelten Reaktionsparameter auf weitere Substrate und Extraktionsmittel zu übertragen. Als zusätzliche Substrate werden hierbei der Glucose und Saccharose eingesetzt.

Glucose ist das weitverbreitetste Monosaccharid, welches durch Hydrolyse von Cellulose in großen Mengen gewonnen werden kann. Es hat sich gezeigt, dass $AlCl_3$ als möglicher phaseninduzierender Zusatz im System HFIP/Wasser fungieren kann. Diese Eigenschaft macht $AlCl_3$ interessant für den Einsatz als Katalysator und phaseninduzierende Substanz in der Dehydration von Glucose. In einem Versuch unter optimierten Bedingungen für Fructose konnte mit Glucose und $AlCl_3$ nur unbedeutende Umsätze von 10 % bei einer HMF-Ausbeute mit 1 % erhalten werden.

Saccharose besteht aus Glucose und Fructose. Dabei wurde der Fructoseanteil vollständig und mit ähnlich hohen Ausbeuten umgesetzt wie in vorherigen Versuchen mit reiner Fructose. Die Glucose bleibt dahingegen stabil und wird auch kaum umgesetzt.

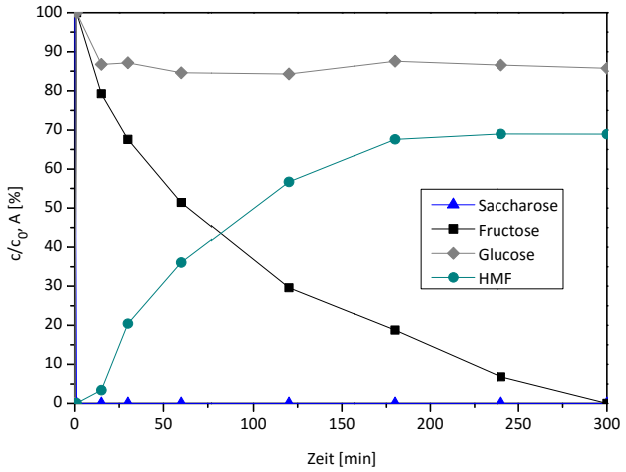
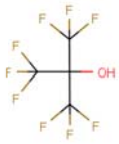
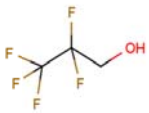


Abbildung 52: HMF aus Saccharose (6,5 M HCl, 1:1 $V_{HFIP}V_{Wasser}$, 74 °C).

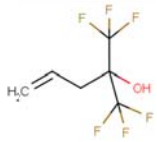
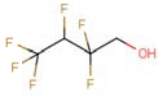
Somit konnte weder mit HCl noch mit $AlCl_3$ Glucose erfolgreich zu HMF im HFIP-System umgesetzt werden, noch zeigen sich Anhaltspunkte, dass sich dies im interessanten Parameterbereich realisieren lässt. Die Empfehlung ist deshalb, dass Glucose erst durch die etablierte enzymatische Isomerisierung zu Fructose umgewandelt wird, bevor sie im HFIP-System zu HMF umgesetzt wird.

Neben HFIP wurden noch andere Fluoralkohole auf ihre Eignung als Extraktionsmittel für die HMF-Synthese getestet (Tabelle 8). Dabei zeigte sich, dass vor allem Nonafluortertbutanol (NFBA) ein alternatives Extraktionsmittel darstellen könnte, da es einen noch niedrigeren Siedepunkt von 45 °C aufweist und mit Wasser ohne Elektrolytzugabe ein Zweiphasensystem bildet. Die anderen Fluoralkohole bilden auch Zweiphasensysteme mit Wasser, jedoch besitzen sie höhere Siedepunkte.

Tabelle 8: Extraktionseigenschaften von HFIP und anderer Fluoralkohole.

Name	Formel	Eigenschaften
Hexafluorisopropanol HFIP		Sdp.: 58 °C K_{HMF}: 40* *mit 100 g/l NaCl
Nonafluortertbutanol NFBA		Sdp.: 42 °C K_{HMF}: 32
Perfluorpropanol		Sdp.: 80 °C K_{HMF}: 6

Fortsetzung Tabelle 8.

Name	Formel	Eigenschaften
Allylhexafluorisopropanol		Sdp.: 100 °C K_{HMF}: 1
Octafluorpentanol		Sdp.: 141 °C K_{HMF}: 7
Hexafluorbutanol		Sdp.: 114 °C K_{HMF}: 11
Heptafluorbutanol		Sdp.: 96 °C K_{HMF}: 5

Verwertung

Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom Zuwendungsempfänger oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u.a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten

Da die bis jetzt gesammelten Ergebnisse von vor Projektbeginn und aus der Frühphase dieses Projekts sehr positiv sind, wurden HFIP und HFIP-Derivate als Extraktionsmittel in ein- und mehrphasigen Systemen zum Patent angemeldet (WO2016055608, **2016**).

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - z.B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt)

Im Vergleich zu anderen in der Literatur beschriebenen Ansätzen wurden in den untersuchten HFIP-Systemen sehr hohe HMF-Ausbeuten erzielt. Des Weiteren ist eine Wiederverwendung von HFIP problemlos möglich, da es sich Aufgrund seines geringen Siedepunkts energiesparend durch Destillation abtrennen lässt und somit auf etablierte Aufarbeitungstechnologien zurückgegriffen werden kann. Auch konnte gezeigt werden, dass sich die saure, wässrige Reaktionsphase wiederverwenden lässt. Des Weiteren ist zu klären wie die Isolierung von HMF bzw. Abtrennung von AS, LS und Huminen erfolgen kann. HFIP ist bislang nur ein Nischenprodukt in der chemischen Industrie und somit relativ teuer. Ein Scale-up der HMF-Synthese muss demzufolge mit einem Scale-up der HFIP-Produktion einhergehen. Derzeitiger Hersteller von HFIP ist vor allem DuPont welcher auch das erste Patent (US3607952) für die großtechnische Herstellung 1969 angemeldet hatte. DuPont und weitere Firmen (Solvay, Central Glass) besitzen hierzu auch neuere Patente die allesamt erst in den letzten 10 Jahren angemeldet wurden.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - u.a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z.B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u.a. einzubeziehen)

Das Reaktionssystem Wasser/HFIP weist im zweiphasigen mit >90 % HMF-Ausbeute als auch in einphasigen System mit >80 % Ausbeute die bisher höchsten Ausbeuten in einem wasserhaltigen System auf. Die Übertragung des Maßstabs des einphasigen Systems in den 1-Liter Maßstab und in einen kontinuierlichen Festbettreaktor verlief erfolgreich, so dass im nächsten Schritt der Pilotmaßstab in Betracht kommen kann. Dafür ist ein Industriepartner nötig, nach dem derzeit gesucht wird.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse.

Es hat sich gezeigt, dass in diesem Reaktionssystem mit HFIP auch andere Synthesen möglich sind. Dabei wurden in ersten Versuchen sowohl Kohlenhydrate als auch andere Verbindungen umgesetzt: Arabinose zu Furfural, 3-Hydroxypropionaldehyd zu Acrolein, 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran und 2,3-Butandiol zu Methylethylketon. Da sich dieses Reaktionssystem mit HFIP aller Voraussicht nach verbessernd auf verschiedenste Synthesen anwenden lässt, wäre in einem weiteren Projekt zu prüfen, welche Synthesen dafür in Betracht kommen, um diese anschließend durchzuführen und auf ihre Eignung zu testen. Bisher wurden auf diversen Konferenzen Teilergebnisse des Projekts veröffentlicht und es wird an Publikationen in renommierten wissenschaftlichen Zeitschriften gearbeitet (siehe Veröffentlichungen).

Erkenntnisse von Dritten

HFIP ermöglicht eine wesentlich bessere HMF-Extraktion als bisher eingesetzte Systeme und wurde bislang noch nicht für die Extraktion von HMF eingesetzt.

Die drei einzigen Firmen, die öffentlich erklären, dass sie 5-HMF bzw. deren Folgeprodukt FDCA produzieren sind Avantium und Corbion Purac in den Niederlanden, AVA-Biochem in der Schweiz. Dabei kommen drei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz:

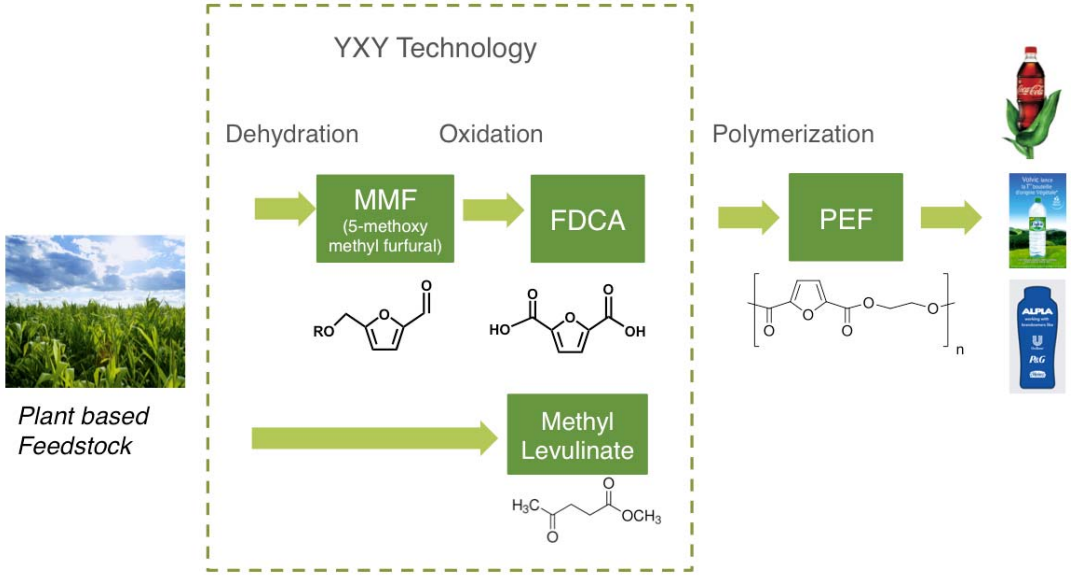


Abbildung 53: Prozessschema Avantium "YXY"-Technologie (Bildrechte bei Avantium http://avantium.com/yxy/YXY-technology/YXY-process-technology.html).

Bei der sogenannten YXY-Technologie von Avantium wird Fructose in Methanol an einem sauren Katalysator zunächst zu Methoxymethylfurfural umgesetzt, welches dann zu FDCA oxidiert und zu PEF polymerisiert wird. Laut Patent läuft der Prozess zwischen 150-200 °C ab, genauere Informationen sind nicht enthalten.[17] In einer späteren wissenschaftlichen Veröffentlichungen von Wissenschaftlern von Avantium wurden in Methanol mit 65 g/L Fructose, 100 °C und 17-34 mM H_2SO_4 45-50 % HMF und HMF-Ether erhalten.[18] 2016 gründeten Avantium und BASF das Joint-Venture Synvina mit dem Ziel eine 50.000 t/a FDCA-Anlage in Antwerben zu bauen.[19]

Corbion Purac halten sich mit Informationen zu ihrem Prozess bedeckt. Im ersten Schritt werden Hexosen (vermutlich Fructose) chemisch-katalytisch zu HMF umgesetzt. Anschließend erfolgt eine fermentative Umsetzung zu FDCA. Da HMF im Allgemeinen ein Zellgift darstellt, welches der Mikroorganismus versucht unschädlich zu machen, kann vermutlich nur in sehr kleinen Konzentrationen gearbeitet werden, weshalb dieser Prozess fraglich erscheint.

Das dritte Verfahren wird von AVA-Biochem (Tochterunternehmen von AVALON Industries, Schweiz) verfolgt, welches zusammen mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelt wurde:

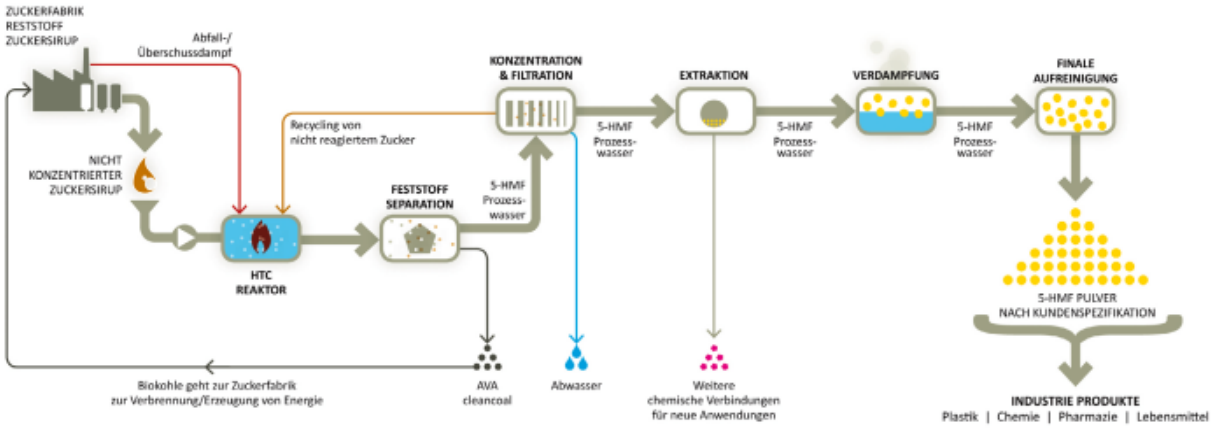


Abbildung 54: Prozessschema von AVA-Biochem (Bildrechte bei AVA-Biochem).[20]

Dabei wird durch hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Biomasse bzw. Zucker Biokohle hergestellt. Während des Prozesses fällt HMF gelöst im Prozesswasser an, welches laut Patent mit Hilfe von überkritischem CO_2 extrahiert wird. Die genauen Prozessbedingungen sind nicht ersichtlich.[9] Im Februar 2016 gab das Unternehmen bekannt, nun auch FDCA zu Forschungszwecken zum Verkauf anzubieten.

Weder von der Firma Avantium mit ihrer YXY-Technologie noch von AVA Biochem oder Corbion Purac sind bis zum jetzigen Zeitpunkt neue Ergebnisse bekannt geworden. Avantium konnte entgegen ihren Zielen bis 2016 keine PEF-Getränkeflasche herstellen und AVA-Biochem hat bisher nicht veröffentlicht, ob ihre Biochem-1 Anlage zufriedenstellende Ergebnisse produziert. Laut einem Interview mit dem Geschäftsführer Anfang 2014 setzen sie allerdings dabei Fructose als Ausgangsstoff zu Testzwecken ein und nicht wie geplant Biomasse. Dieser Umstand steht im Widerspruch mit ihrem Patent, da dort erklärt wird, dass es mit reiner Fructose angeblich nicht funktioniert.[9, 21] Möglich wäre der Prozess vermutlich mit sehr verdünnten Fructoselösungen. Ob mittlerweile Biomasse eingesetzt wird, ist nicht zu ermitteln, da AVA-Biochem dazu noch nichts veröffentlicht hat.

Es kann auf dieser Grundlage angenommen werden, dass die Verfahren noch nicht ausgereift sind.

Veröffentlichungen

Patente:

K.-D. Vorlop, U. Prüße, R. Krieg, L. Teevs, WO2016055608 (Vorlop, K.-D. Prüße, U.), **2016**.

Vorträge:

U. Prüße, L. Teevs, E. Weingart, Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a biphasic system comprising of water and a new organic solvent (Vortrag), 12th RRB Conference, Ghent, **2016**.

geplant:

U. Prüße, L. Teevs, E. Weingart, Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a biphasic system comprising of water and a new organic solvent (Vortrag), ISGC, La Rochelle, **2017**.

U. Prüße, L. Teevs, E. Weingart, Hexafluoroisopropanol as extraction solvent for HMF and furfural production with superior selectivity (Vortrag), EuropaCat 2017, Florenz, **2017**.

Poster:

E. Weingart, L. Teevs, U. Prüße, A new solvent for the conversion of fructose to HMF in a continuous fixed bed reactor (Poster), 12th RRB Conference,Ghent, **2016**.

E. Weingart, L. Teevs, U. Prüße, A new solvent for the conversion of fructose to HMF in biphasic and monophasic systems (Poster), 8th green Solvent Conference, Kiel, **2016**.

E. Weingart, L. Teevs, U. Prüße, Hexafluorisopropanol als neuartiges Lösungsmittel für eine effiziente HMF-Synthese aus Fructose (Poster), ProcessNet Jahrestagung, Aachen, **2016**.

E. Weingart, L. Teevs, U. Prüße, A new solvent for the conversion of fructose to HMF in a continuous fixed bed reactor (Poster), 50. Jahrestagung Deutscher Katalytiker, Weimar, **2017**.

E. Weingart, L. Teevs, C. Staude, U. Prüße, Hexafluoroisopropanol as extraction solvent for HMF and furfural production with superior selectivity (Poster), 50. Jahrestagung Deutscher Katalytiker, Weimar, **2017**.

U. Prüße ,E. Weingart, Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in a biphasic system comprising of water and a new organic solvent (Poster), ISGC, La Rochelle, **2017**.

Artikel:

geplant:

E. Weingart, L. Teevs, R. Krieg, U. Prüße, Hexafluoroisopropanol as novel low boiling extraction solvent for HMF production, *ACS Sustainable Chem. Eng*., **2017**.

E. Weingart, U. Prüße, Hexafluoroisopropanol as novel low boiling reaction solvent for HMF production in continuous fixed bed reactor, *Green Chem.* **2017**.

Literaturverzeichnis

[1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
[2] R. Saliger, Dissertation thesis, **2012**.
[3] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2011**, *13*, 754.
[4] J. Lewkowski, *ARKIVOC* **2001**, *i*, 17-54.
[5] X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Appl. Catal., A* **2010**, *385*, 1-13.
[6] B. F. M. Kuster, *Starch/Staerke* **1990**, *42*, 314-321.
[7] R. J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499-1597.
[8] T. Stahlberg, W. Fu, J. M. Woodley, A. Riisager, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 451-458.
[9] J. Vyskocil, A. Kruse, DE102011053034A1 (AVA-CO2 Schweiz AG), **2013**.
[10] T. Takamuku, Y. Kouda, T. Shimomura, *J. Mol. Liq.* **2014**, *189*, 113-121.
[11] E. de Jong, M. A. Dam, L. Sipos, G. J. M. Gruter, Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters, *Biobased Monomers, Polymers, and Materials* (Washington, D.C.), **2012.**
[12] M. Kröger, U. Prüße, K.-D. Vorlop, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 237-242.
[13] S. Albonetti, A. Lolli, V. Morandi, A. Migliori, C. Lucarelli, F. Cavani, *Appl. Catal., B* **2015**, *163*, 520-530.
[14] Z. Zhang, K. Deng, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6529-6544.
[15] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1138-1144.
[16] J. Cai, H. Ma, J. Zhang, Q. Song, Z. Du, Y. Huang, J. Xu, *Chemistry* **2013**, *19*, 14215-14223.
[17] G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, WO2007/10451515A1 (Avantium International B.V.), **2007**.
[18] R. J. van Putten, J. C. van der Waal, M. Harmse, H. H. van de Bovenkamp, E. de Jong, H. J. Heeres, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1827-1834.
[19] *BASF and Avantium intend to establish Joint Venture*, https://www.avantium.com/press-releases/basf-avantium-intend-establish-joint-venture/ [online: 17.03.2016], **2016**.
[20] KIT, *Research to Business* **2014**, *3*, 2-3.
[21] T. Kläusli, (Hrg: G. Sposny), Sigwerb GmbH, Zug (Schweiz), **2014**, pp. 6-7.