

Michael Silan, BSc

Chemische Umsetzung cellulosehaltiger Materialien in höherwertige Produkte

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplomingenieurs der Chemie
an der Technischen Universität Graz

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dr. Martin Mittelbach

**Institut für Chemie / Organische und Bioorganische Chemie
Karl Franzens Universität Graz**

Graz, Dezember 2011

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken die mich während meiner Studienzeit und besonders während der Masterarbeit unterstützt haben.

Als erstes möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Martin Mittelbach bedanken, der stets ein offenes Ohr für meine Fragen und Anliegen hatte und mir über die gesamte Zeit helfend zur Seite stand.

Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Dr. Sigurd Schober, der mich auch immer mit Rat und Tat unterstützt hat.

Ich möchte mich auch bei allen Mitgliedern und der AG NAWARO bedanken, die stets für Abwechslung und für eine angenehme Arbeitsatmosphäre sorgten.

Besonders bin ich meiner Familie zu Dank verpflichtet! Liebe Eltern, liebe Oma, liebe Mari, Oskar, Philipp und Julian, danke, dass Ihr mich über die gesamte Studienzeit in jeglicher Art und Weise unterstützt habt und mir stets ein großer Rückhalt wart.

Danke auch an Günther, der mir in dieser Zeit als Mensakollege zur Seite stand und sich auch durch die Rohfassungen dieser Arbeit gelesen hat.

Zu guter Letzt danke ich allen Freunden und WG-Kolleginnen, die mich während der Studienzeit begleiteten.

Zusammenfassung

Cellulose ist die auf der Erde mengenmäßig am häufigsten vorkommende organische Verbindung und hat somit Potential als Rohstoff für die chemische Industrie. Dennoch wird bis heute nur ein geringer Bruchteil chemisch verwertet. Deshalb liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Herstellung von Substanzen aus cellulosehaltigen Materialien, die als Ausgangsstoff für weitere Umsetzungen dienen sollen. Als Rohstoff dienten dazu u.a. Maisspindeln, welche zum Teil als „Abfallstoff“ bei der Ernte zurückbleiben. So wurden durch säurekatalytische Hydrolyse von Cellulose Lävulinsäure, Ethyl- und Butyllävulinat, 5-Hydroxymethylfurfural und 5-Chlormethylfurfural hergestellt. Die Herstellung erfolgte bei hohen Temperaturen und Drücken in einem Druckbehälter (Autoklav). Im theoretischen Teil wird darauf eingegangen, wie diese Substanzen weiter umgesetzt werden können und in welchen Bereichen die Folgeprodukte Anwendung finden.

Abstract

Cellulose is the most abundant organic compound on earth and due to this fact it is ideally suited as renewable resource in the chemical industry. However, nowadays only a small amount of cellulose is used chemically. Thus the main focus of this thesis is the production of substances from cellulosic raw materials, which represent good intermediates for further processing. Corn cobs, which are still residues of the crop, were used as feedstock. Products like levulinic acid, ethyl levulinate, butyl levulinate, 5-hydroxymethylfurfural and 5-chloro-methylfurfural were obtained from acid catalysed hydrolysis of cellulose. The reactions were performed in a pressure-vessel (autoclave) under high temperature and pressure. The theoretical part illustrates how these substances can be further processed and in which fields the final products can be used for.

INHALTSVERZEICHNIS

1	MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG	1
1.1	Hintergrund und Motivation	1
1.2	Aufgabenstellung	2
2	GRUNDLAGEN UND THEORIE	3
2.1	Cellulose	3
2.2	Lignocellulose	4
2.2.1	Hemicellulose	4
2.2.2	Lignin	5
2.3	Gewinnung von Cellulose	6
2.4	Hydrolyse von Cellulose	6
2.5	Hydrolyse von lignocellulosehaltigen Materialien	8
2.5.1	Hemicellulose	9
2.5.2	Lignin	9
2.5.3	Humine	10
2.6	Lävulinsäure	10
2.6.1	Anwendungsbereiche	11
2.6.2	Herstellung von Lävulinsäure	15
2.6.2.1	Hydrolyse mit homogenen Säuren	15
2.6.2.2	Herstellung mittels heterogener Katalysatoren	16
2.7	5-Hydroxymethylfurfural	16
2.7.1	Anwendungsbereiche	17
2.7.2	Herstellung von Hydroxymethylfurfural	20
2.7.2.1	Herstellung mittels Zweiphasenreaktor	20
2.7.2.2	Herstellung mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten	21
2.8	5-Chlormethylfurfural	22
2.9	Furfural	23
2.9.1	Anwendungsbereiche	23
3	MATERIAL UND METHODEN	25
3.1	Lösungsmittel und Reagenzien	25
3.2	Geräte	26
3.3	Rohstoffe	27
3.3.1	Mikrokristalline Cellulose	27
3.3.2	Maisspindel	27
3.4	Analysemethoden	28
3.4.1	GC-FID	28
3.4.2	GC-MS	28
3.5	Durchführung	29
3.5.1	Bestimmung des Cellulosegehalts in Maisspindeln	29
3.5.2	Herstellung von Lävulinsäure	29
3.5.3	Herstellung von Ethyllävulinat (Lävulinsäureethylester)	30
3.5.4	Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural	30
3.5.5	Herstellung von Butyllävulinat (Lävulinsäurebutylester)	31

3.5.5.1	Direkte Herstellung.....	31
3.5.5.2	2-Stufige Herstellung.....	31
3.5.6	Herstellung von 5-Chlormethylfurfural.....	32
3.5.7	Hochtemperaturhydrolyse.....	33
3.5.8	Bestimmung wichtiger Treibstoffeigenschaften.....	33
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	34
4.1	Bestimmung des Cellulosegehalts von Maisspindeln.....	34
4.2	Herstellung von Lävulinsäure.....	35
4.2.1	Quantifizierung mittels Flammenionisationsdetektor.....	36
4.2.2	Ausbeute.....	39
4.3	Herstellung von Ethyllävulinat.....	40
4.3.1	Ausbeute.....	41
4.4	Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural.....	42
4.4.1	Aceton.....	43
4.4.2	2-Butanol.....	44
4.4.3	Ausbeute.....	45
4.5	Herstellung von Butyllävulinat.....	47
4.5.1	Direkte Herstellung.....	47
4.5.2	Zweistufige Herstellung.....	50
4.5.3	Ausbeute.....	51
4.5.4	Butyllävulinat als RME Additiv.....	52
4.6	Herstellung von 5-Chlormethylfurfural.....	53
4.6.1	Ausbeute.....	54
4.7	Hochtemperaturhydrolyse.....	55
4.7.1	Hydrolyse mit reinem Wasser.....	55
4.7.2	Hydrolyse mit 1-prozentiger NaCl Lösung.....	57
4.7.3	Hydrolyse mit 5-prozentiger NaCl Lösung.....	58
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	59
6	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	61
7	TABELLENVERZEICHNIS.....	62
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	63

1 MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG

1.1 *Hintergrund und Motivation*

In der heutigen Zeit, in der der „Peak Oil“, je nach Prognose bereits erreicht ist bzw. in nächster Zeit erreicht sein wird, ist die Suche nach Alternativen größer denn je. Biomasse spielt dabei eine sehr wichtige Rolle. So werden glucosehaltige, stärkehaltige und fetthaltige Materialien bereits in recht großem Ausmaß chemisch verwertet. So werden beispielsweise Biodiesel und Bioethanol aus diesen Rohstoffen hergestellt. Dagegen spielen cellulosehaltige Substanzen bis jetzt eher eine untergeordnete Rolle. Dabei gibt es gute Gründe, sich auch mit dieser Substanzklasse näher zu beschäftigen. Cellulose ist die auf der Erde mengenmäßig am häufigsten vorkommende organische Verbindung. Mehr als 700 Milliarden Tonnen sind vorhanden und jährlich wachsen 40 Milliarden Tonnen nach. Davon werden circa 0,5 Prozent als Rohstoff für die Papierindustrie verwendet und nur ein geringer Bruchteil davon wird chemisch verwertet um daraus höherwertige Produkte zu gewinnen^[12].

So stellen vor allem Ernteabfälle wie Stroh oder Maisspindeln, die bis jetzt gar nicht oder in den letzten Jahren nur zu einem geringen Teil verwertet werden, einen optimalen Rohstoff zur Weiterverarbeitung dar.

Ein weiterer Punkt, der für den Einsatz von Cellulose spricht, ist die Unverdaulichkeit für den Menschen. So kommt es nicht zu einer Konkurrenz mit der Lebensmittelproduktion und dementsprechend nicht wie am Beispiel gegenwertiger Biotreibstoffe zu einem Imageschaden.

Es ist somit genügend Material vorhanden, um aus den cellulosehaltigen Rohstoffen höherwertige, „edlere“ Produkte zu gewinnen. Diese Produkte decken eine breite Palette ab. Es wird angestrebt, z.B.: Biotreibstoffe bzw. Treibstoffadditive, Biopolymere oder Grundchemikalien, die bisher aus der Erdölraffination gewonnen werden, aus Cellulose zu gewinnen. Analog dem Erdöl spricht man bei einer chemisch/biotechnologischen Verwertung von nachwachsenden Rohstoffen in diesem Fall von einer „Bioraffinerie“.

1.2 *Aufgabenstellung*

Ziel dieser Arbeit ist es, cellulosehaltige Materialien durch säurekatalysierte Hydrolyse in Stoffe umzuwandeln, die einen guten Ausgangspunkt für weiterfolgende Umsetzungen darstellen. Im speziellen soll die Tauglichkeit von Maisspindeln, die bis jetzt größtenteils als Abfallstoff angesehen werden, als Celluloserohstoff untersucht werden. Besonderer Focus soll auf die Herstellung von Lävulinsäure, 5-Hydroxymethylfurfural und Derivate dieser Substanzen gelegt werden, da diese sehr wichtige Plattformchemikalien darstellen. Daraus können Produkte wie Treibstoffe, Polymere und Grundchemikalien gewonnen werden. Die Darstellung soll mit Hilfe von Mineralsäuren, welche in der Lage sind, unter speziellen Bedingungen, wie hoher Druck und hoher Temperatur, Cellulose zu spalten. Dazu sollen die Reaktionen in einem säurestabilen Stahlreaktor durchgeführt werden. Desweiteren sollen etwaige flüssige Produkte auf ihre Eigenschaften als Treibstoffadditiv untersucht werden.

2 GRUNDLAGEN UND THEORIE

In diesem Kapitel sollen kurz die Eigenschaften von Cellulose bzw. Lignocellulose betrachtet werden. Desweiteren wird genauer auf die Hydrolyse dieser Substanzen eingegangen und gezeigt, welche Produkte daraus gewonnen werden können. Diese werden dann näher betrachtet und deren Anwendungsgebiete und Herstellungsmöglichkeiten, die aktuell in der Literatur bekannt sind, beschrieben.

2.1 Cellulose

Cellulose ist die auf der Erde am häufigsten vorkommende organische Verbindung. Fast alle Pflanzenzellwände bestehen zumindest teilweise daraus. Somit handelt es sich um das bedeutendste Biopolymer in der Natur^[1].

Bei reiner Cellulose (CAS: 9004-34-6) handelt es sich um ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver.

Aufgebaut ist sie aus D-Anhydroglucopyranose-Einheiten, die β -glycosidisch miteinander verbunden sind. Abbildung 1 zeigt die Struktur der Cellulose. Man sieht, dass jede zweite D-Anhydroglucosepyranose-Einheit um 180° verdreht ist, was zu einem linearen Aufbau des Moleküls führt. Zwei, um 180° verdrehte, verbundene D-Anhydroglucopyranose-Einheiten bilden die Repetiereinheit, die Cellobiose. Die Linearität führt zur Ausbildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, welche sich für die hohe Stabilität der Cellulose verantwortlich zeigen^[1,48].

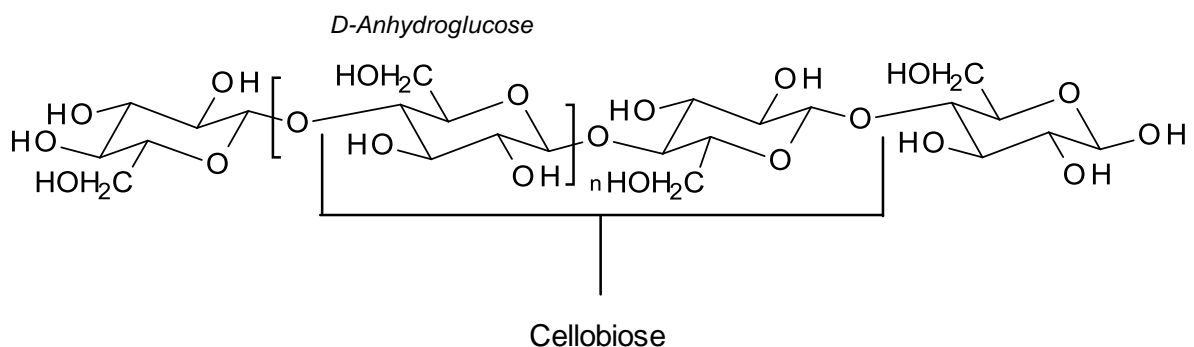


Abbildung 1: Cellulose

Cellulose wird eingeteilt in α -, β - und γ -Cellulose. Diese unterscheiden sich in Kettenlänge, der Form und in der Kristallinität. Bei α -Cellulose handelt es sich um den Anteil der Fasern mit der höchsten Kristallinität, welcher nicht durch Kochen mit Natriumhydroxid gelöst werden kann. β -Cellulose löst sich bei diesem Vorgang, fällt aber nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Ansäuern aus. Bei Gamma-Cellulose handelt es sich schließlich um jenen Anteil, der bei alkalischer Behandlung in Lösung verbleibt^[44,45].

2.2 Lignocellulose

Cellulose kommt in der Natur nie in reiner Form vor. Sie ist meist gekoppelt mit Hemicellulose und Lignin. Ausnahme ist Baumwolle, welche einen Celluloseanteil von über 90 % aufweist und kein Lignin enthält^[3]. In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen einiger lignocellulosehaltiger Materialien zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung einiger lignocellulosehaltiger Materialien^[4]

Material	Cellulose [%]	Hemicellulose [%]	Lignin [%]
Nadelholz	57-60	7-11	27-32
Buchenholz	50-54	19-24	22-23
Maisspindeln	37-44	32-35	15-19
Weizenstroh	35-39	22-24	18-25
Schilf	38	22	24
Zuckerrohr Bagasse ^[50]	40,2	21,5-	24,2
Reisstroh ^[50]	34,2	24,5	23
Pappel Sägespäne ^[50]	49,9	20,4	18,1

2.2.1 Hemicellulose

Im Unterschied zur Cellulose, besteht die Hemicellulose aus einer Vielzahl von Zuckermonomeren. Auch gibt es von der chemischen Zusammensetzung und der Struktur keine Gemeinsamkeiten mit der Cellulose. Hemicellulosen sind amorph und werden dadurch einfacher hydrolysiert als Cellulose. Sie befinden sich wie das

Lignin zwischen den Cellulose-Fasern und haben die Aufgabe diese zu stabilisieren. Hauptsächlich bestehen Hemicellulosen aus C5-Zuckern, wie Xylose und Arabinose aber auch C6-Zucker, wie Glucose und Mannose sind Bestandteile^[49].

2.2.2 Lignin

Lignin ist nach Cellulose die am häufigsten natürlich vorkommende organische Substanz. Durch Einlagerung des Lignins zwischen den pflanzlichen Zellmembranen kommt es zur „Verholzung“. Gebildet wird es durch Polymerisation von p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol. Strukturell besteht das Polymer aus Phenylpropanelementen, die zum Teil auch mit Methoxy- bzw. Hydroxygruppen substituiert sein können. Dies variiert allerdings zwischen verschiedenen Holzarten. Abbildung 2 zeigt eine Ligninstruktur und die Struktur von p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol^[46,47].

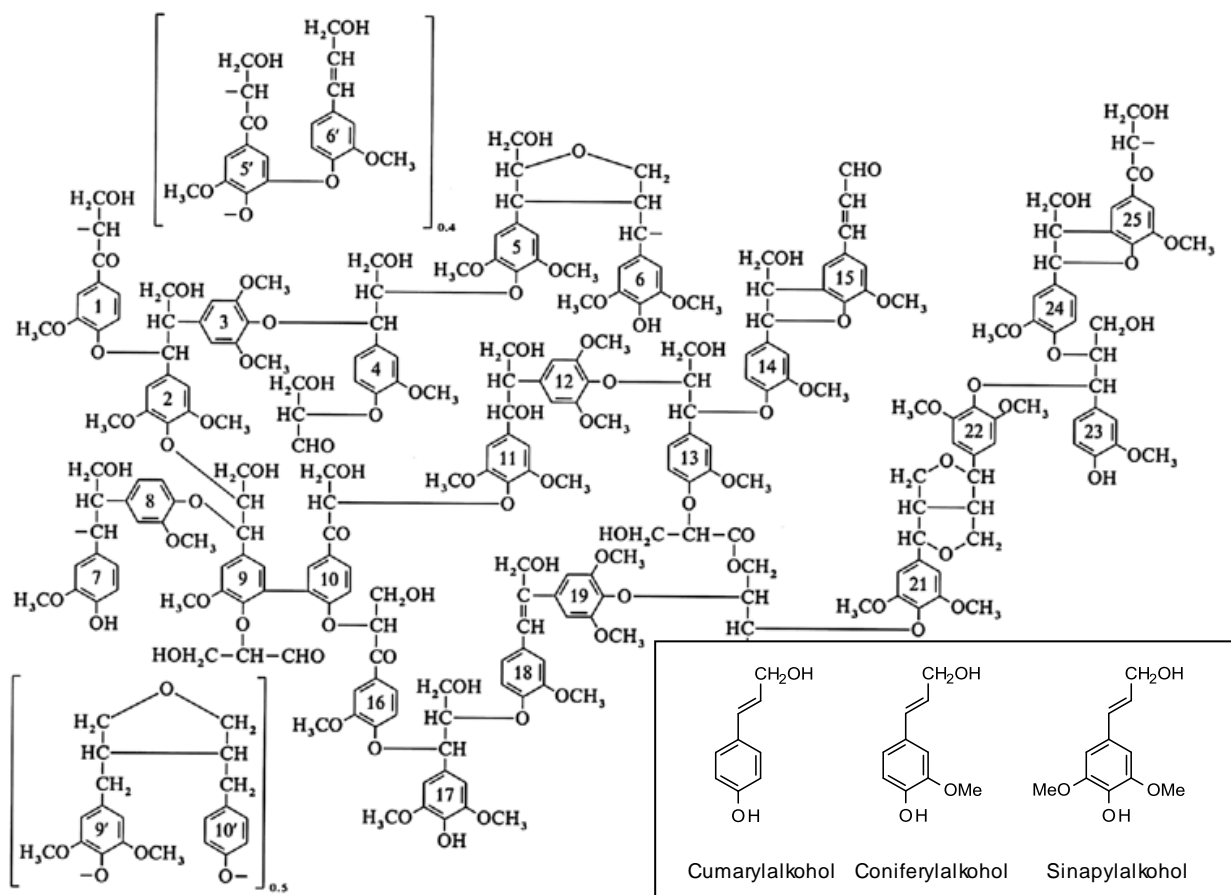


Abbildung 2: Schema der Struktur von Buchenholzlignin und die 3 Ausgangsmonomere^[46]

2.3 Gewinnung von Cellulose

Für die industrielle Herstellung von Cellulose wird entweder Baumwolle oder Holz als Rohstoff verwendet. Baumwolle besteht zu über 90 % aus Cellulose. Der Rest setzt sich aus Proteinen, Pektinen, Wachsen und anorganischen Substanzen zusammen. Diese Verunreinigungen können durch Kochen mit Lauge (z.B. NaOH) relativ einfach entfernt werden^[3].

Schwieriger gestaltet sich dagegen die Gewinnung von Cellulose aus Holz. Dieser Prozess beinhaltet mehrere mechanische und chemische Schritte, bei denen vor allem das enthaltene Lignin abgetrennt wird. Daraus erhält man dann den sogenannten Zellstoff, der vorwiegend aus Cellulose besteht. Es gibt mehrere Verfahren, die sich durch die verwendeten Chemikalien unterscheiden. Die zwei bekanntesten sind das Sulfit- und das Sulfatverfahren (Kraft-Verfahren).

Beim Sulfatverfahren, mit dem mehr als 80 % der Weltproduktion hergestellt werden, wird das zerkleinerte Holz in alkalischer Lösung für 1 - 2 Stunden, auf 165 – 175 °C erhitzt. Die genaue Zeitdauer und Temperatur hängt von der verwendeten Holzart und des damit verbundenen Ligninanteils zusammen. Verwendet wird dafür NaOH, Na₂S, Na₂SO₄ und Na₂CO₃. Das Lignin wird dabei durch nucleophilen Angriff der Sulfidionen abgebaut. Vorteile des Sulfatverfahrens sind die Verwendbarkeit praktisch fast aller Holzarten und die kurze Prozessdauer^[51].

Beim Sulfitverfahren wird das zerkleinerte Holz mit der sogenannten „Kochsäure“ 5 – 8 Stunden auf ca. 145 °C erhitzt. Heutzutage wird häufig Ca(HSO₃)₂ mit SO₂ Überschuss als „Kochsäure“ verwendet. Die Sulfite und Bisulfite sind in der Lage, das Lignin zu hydrolysieren und als wasserlösliche Ligninsulfonsäure abzutrennen. Der Vorteil gegenüber dem Sulfatverfahren ist, dass der Gehalt an Hemicellulose im Zellstoff deutlich geringer ist^[3,51].

2.4 Hydrolyse von Cellulose

Bei der säurekatalysierten Hydrolyse der Cellulose wird im ersten Schritt die glykosidische Bindung zwischen den D-Glucosepyranose-Einheiten aufgebrochen, indem sich ein Proton an den Sauerstoff bindet. Für diesen Vorgang werden starke Säuren, hohe Temperaturen und hohe Drücke benötigt. Nach der Bildung eines

Carboniumions entsteht durch die Addition von Wasser Glucose (s.Abb.3). Unter geeigneten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Säurekonzentration) finden aber noch weitere Umsetzungen statt. So kommt es durch Keto-Enol Tautomerie und Dehydatisierungen zur Bildung von 5-Hydroxymethylfurfural (s.Abb.4).

Wenn dieses nicht nach dessen Bildung abgetrennt wird, wird dieses weiter umgesetzt zur Lävulin- und Ameisensäure (s.Abb.5). Ausgangspunkt dafür ist die Addition von Wasser an die Doppelbindung des Furan-Ringes, was durch Umlagerungen zur Ringöffnung führt. Durch Abspaltung von Ameisensäure entsteht schließlich Lävulinsäure ^[2].

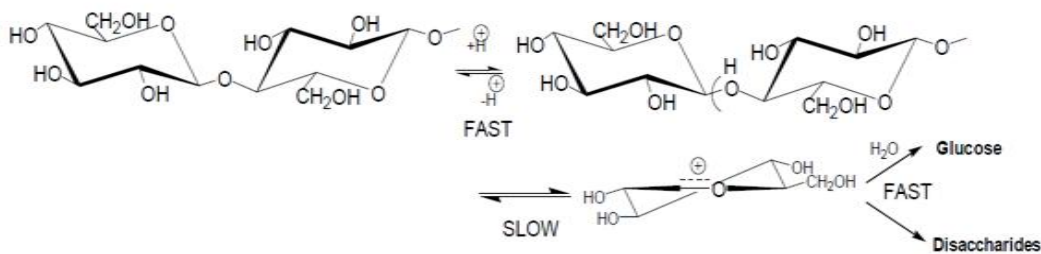


Abbildung 3: Säurekatalysierte Hydrolyse von Cellulose zu Glucose^[2]

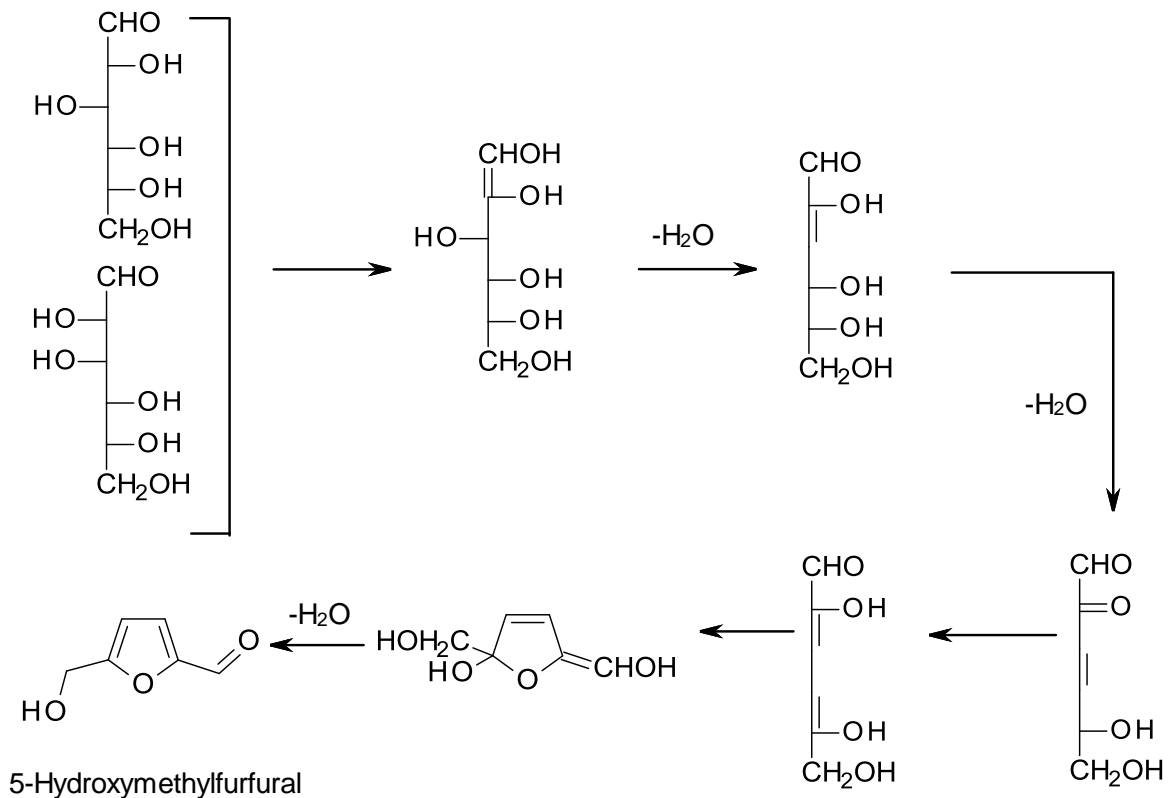


Abbildung 4: Bildung von 5-Hydroxymethylfurfural aus Glucose

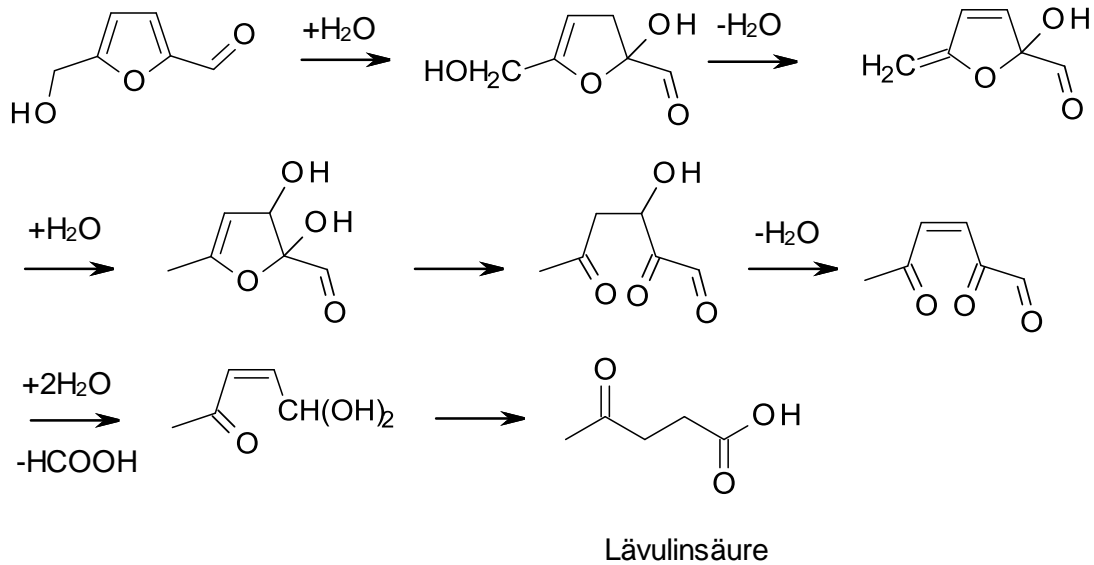


Abbildung 5: Hydratisierung von 5-Hydroxymethylfurfural zu Lävulin- und Ameisensäure

2.5 Hydrolyse von lignocellulosehaltigen Materialien

In 2.4 wurde die Hydrolyse von Cellulose näher betrachtet, aber auch die Hemicellulose und das Lignin werden dabei umgesetzt. Abbildung 6 zeigt die Produkte der Hydrolyse dieser Substanzen.

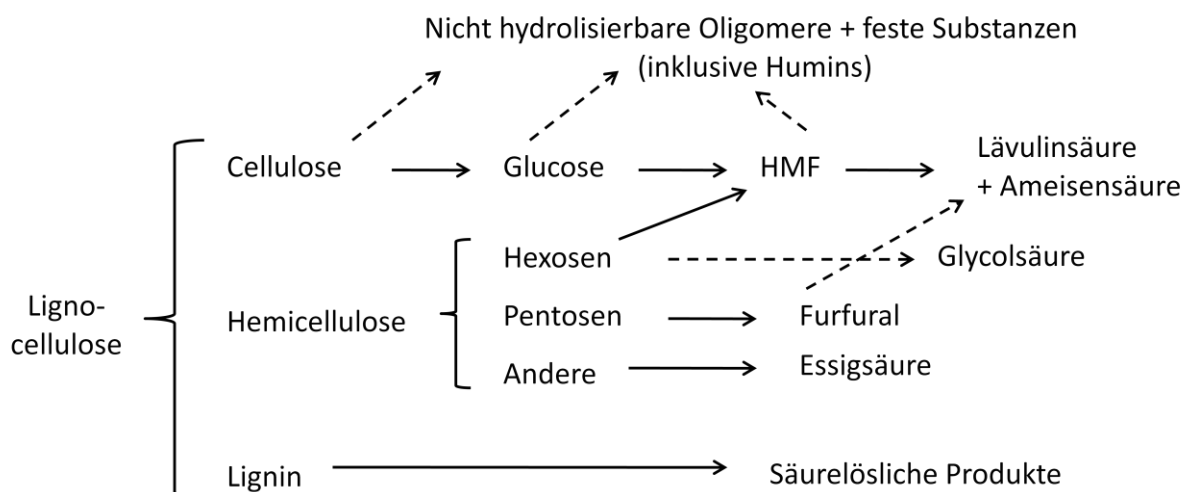


Abbildung 6: Säurekatalytischer Abbau von lignocellulosehaltigen Materialien^[5]

2.5.1 Hemicellulose

Die Hexosen der Hemicellulose werden entweder auch zu Hydroxymethylfurfural und Lävulinsäure oder zu anderen organischen Säuren umgewandelt. Aus dem Pentosan entsteht Furfural und aus den Acetylgruppen, die in manchen Hemicellulosen vorhanden sind, entsteht Essigsäure. Abbildung 7 zeigt den Abbau von Pentosan zu Furfural. Er erfolgt analog dem Celluloseabbau (s.Kap.2.4). Im ersten Schritt kommt es zur Hydrolyse des Polysaccharids zu den Pentosemonomeren. Durch dreifache Dehydratisierung entsteht schließlich daraus Furfural^[7].

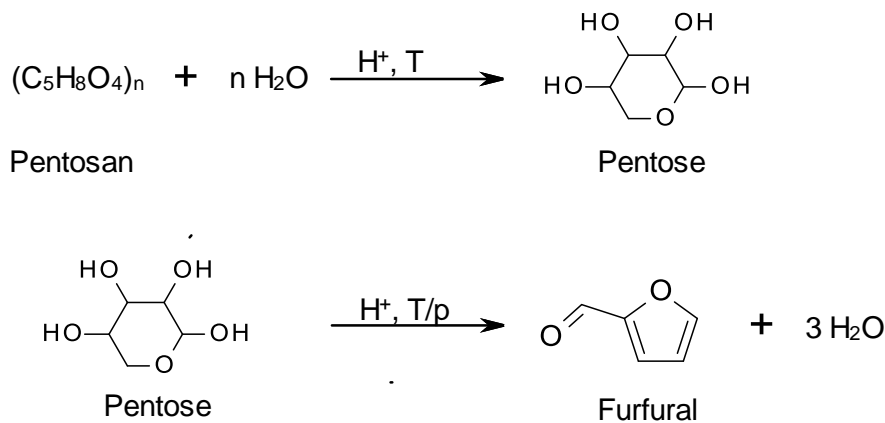


Abbildung 7: Bildung von Furfural aus Pentosan^[7]

2.5.2 Lignin

Auch aus dem Ligninanteil können Produkte entstehen, die zur Komplexität der Hydrolyse beitragen. Meist entstehen dabei säurelösliche Abbauprodukte wie Phenolderivate^[52]. Des Weiteren können diese Ligninabbauprodukte re-polymerisieren und unlösliche Polymere, die sogenannten Humine, bilden.

2.5.3 Humine

Humine entstehen als Nebenprodukte bei der säurekatalysierten Hydrolyse von Cellulose. Bei Ihnen handelt es sich um schwarze, unlösliche Polymere, die hauptsächlich aus Reaktion von Glucose und 5-Hydroxymethylfurfural entstehen. Abbildung 8 zeigt den Aufbau von Huminen. Bei Verwendung lignocellulöser Materialien können auch Abbauprodukte der Hemicellulose und des Lignins zur Bildung von Huminen beitragen. Da diese sich negativ auf die Ausbeute auswirken, wird versucht ihre Bildung auf ein Minimum zu reduzieren. Kinetische Studien haben gezeigt, dass eine hohe Glucosekonzentration und eine hohe Temperatur für ihre Bildung förderlich sind^[5,53,54].

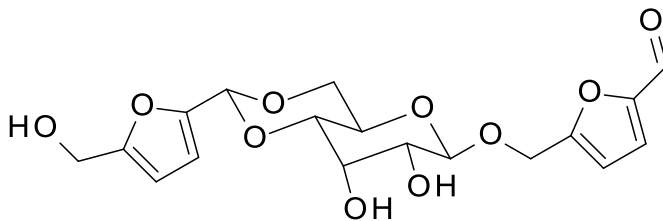


Abbildung 8: Humine^[53]

2.6 Lävulinsäure

Die Lävulinsäure (s.Abb.9) zählt zu den γ -Ketosäuren und ist somit in der Lage sowohl als Keton als auch als Fettsäure zu reagieren. Tabelle 2 zeigt einige ausgesuchte physikalische Eigenschaften von Lävulinsäure.

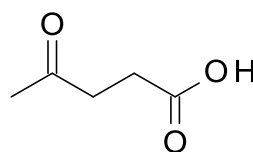


Abbildung 9: Lävulinsäure

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften der Lävulinsäure[6]

Physikalische Eigenschaft	Wert
Schmelzpunkt	37 °C
Siedepunkt (101,31 kPa)	245-246 °C
Siedepunkt (1,33 kPa)	137-139 °C
Spezifische Dichte (20 °C)	1,14
Brechungsindex (25 °C)	1,4396
Flammpunkt	138 °C

2.6.1 Anwendungsbereiche

Bei der Lävulinsäure handelt es sich um eine sehr gute Plattformchemikalie, die in vielen Bereichen eingesetzt werden kann und Ausgangsstoff für viele organische Substanzen wie z.B.: Polymere, Lösungsmittel, Farbstoffe oder Aromastoffe ist ^[7].

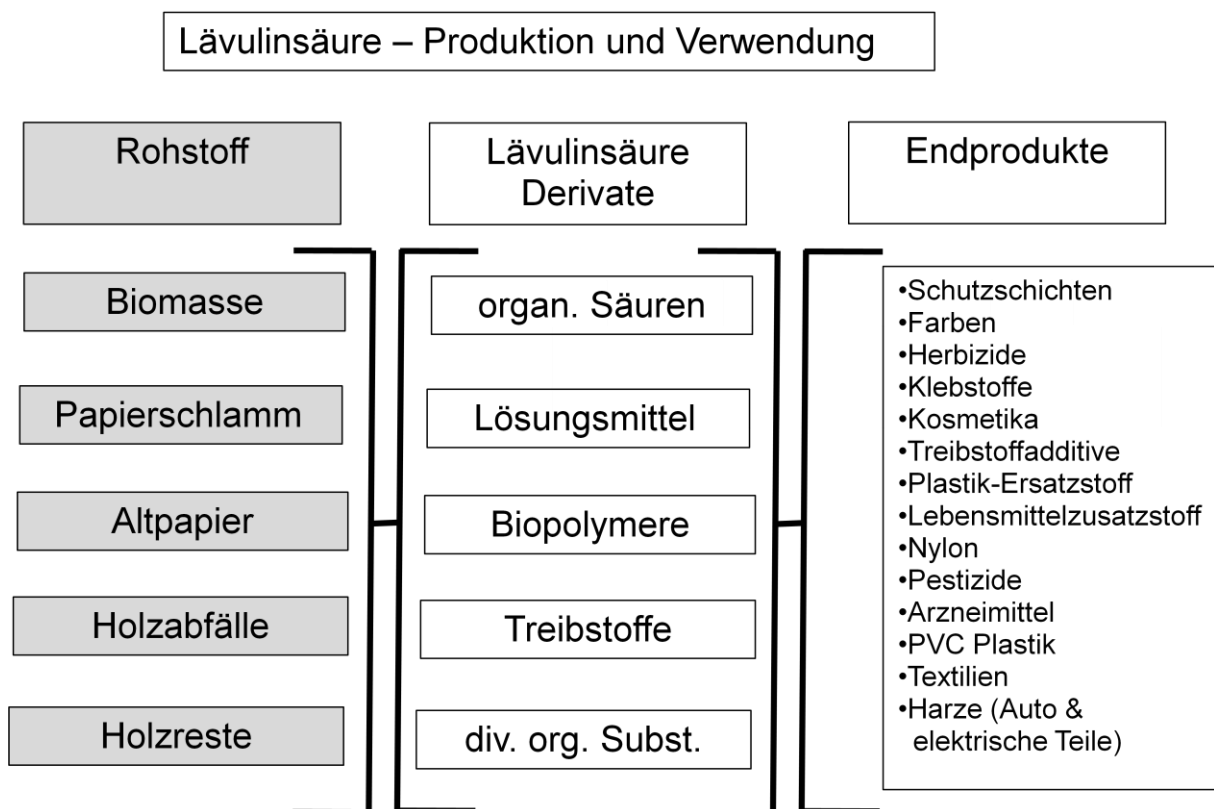


Abbildung 10: Überblick über Rohstoffe und Anwendungen von Lävulinsäure^[7]

Abbildung 10 zeigt einen Überblick über mögliche Rohstoffe und mögliche Anwendungsbereiche für die Lävulinsäure. In Abbildung 11 sind wichtige Derivate der Lävulinsäure dargestellt.

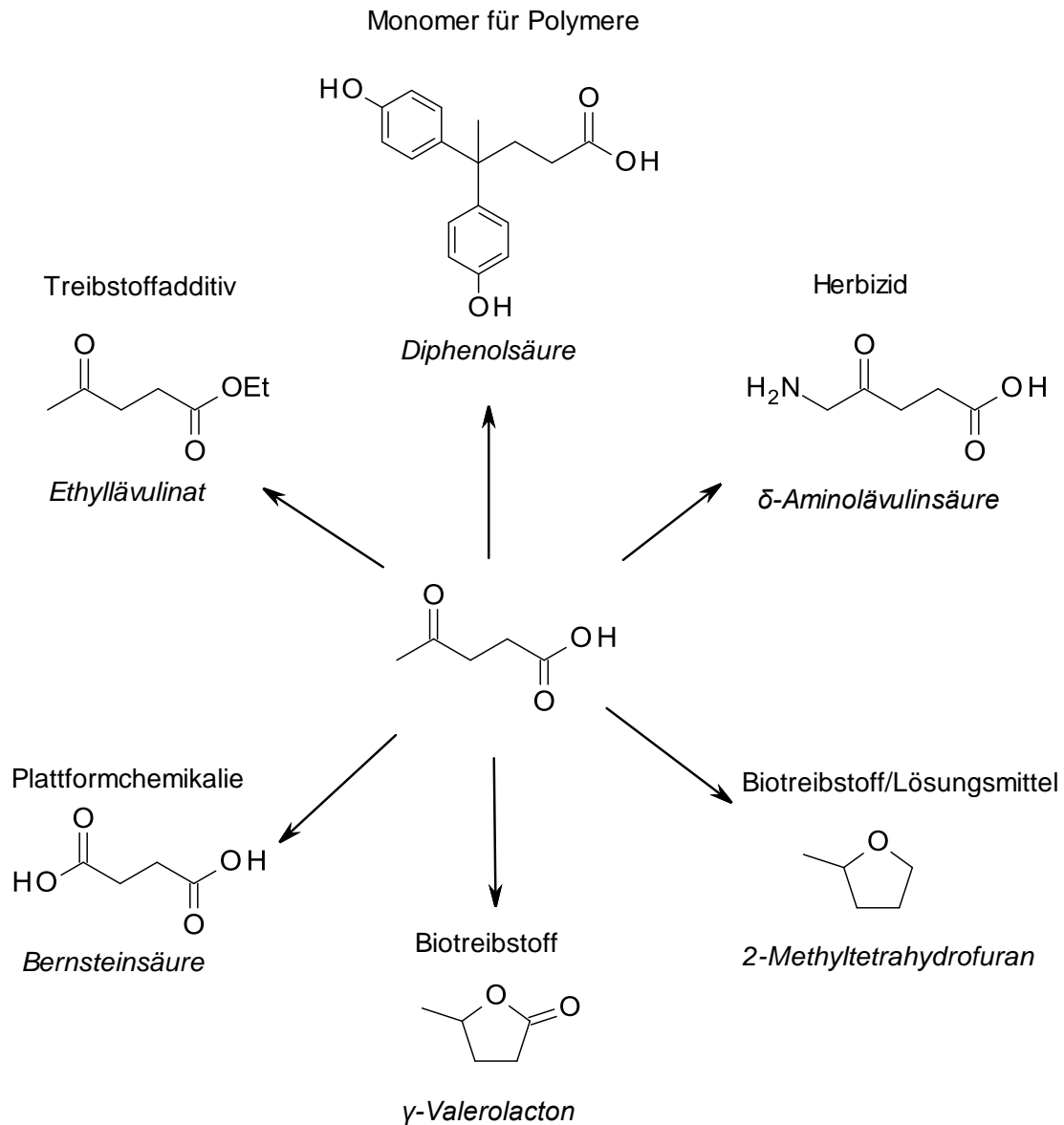


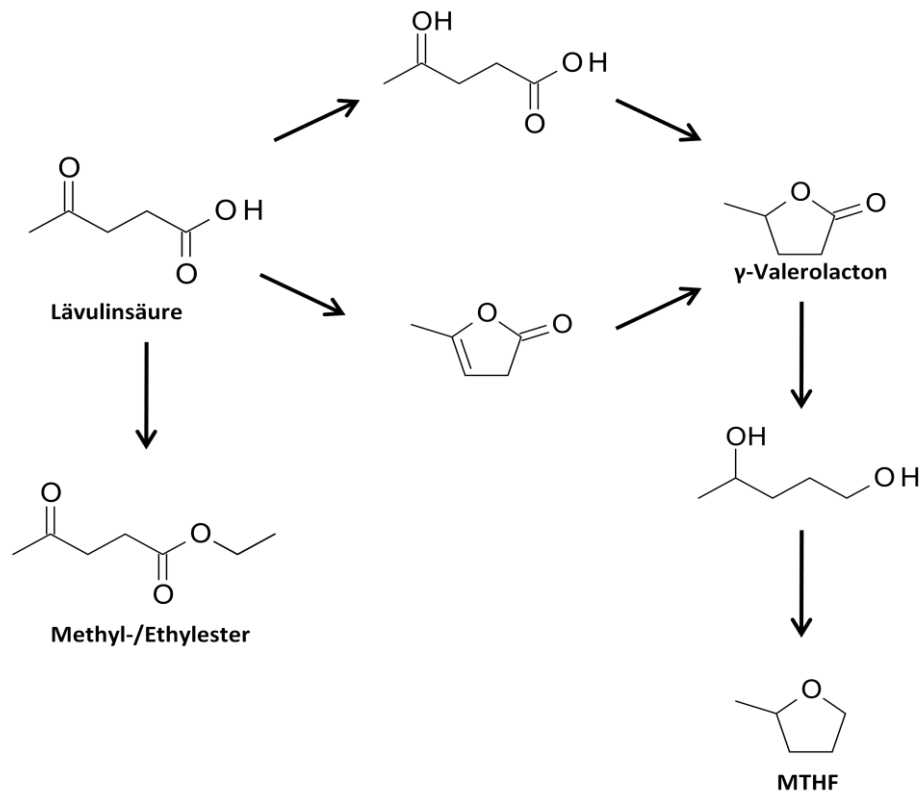
Abbildung 11: Wichtige Lävulinsäurederivate

Die Ester der Lävulinsäure sind wertvolle Produkte. So hat Ethylävalinat Potential um als Treibstoffadditiv beigemischt zu werden. Joshi et al. ^[62] haben Ethylävalinat zu Baumwollsamensmethylester (BSME) beigemischt und die physikalischen Eigenschaften bestimmt. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der einzelnen Messungen. Eine Beimischung wirkt sich positiv auf die Kälteeigenschaften aus, auch die Oxidationsstabilität kann durch Beimischung leicht erhöht werden. Negativ wirkt sich die Zugabe allerdings auf den Flammpunkt aus. Wenn man die Auswirkungen betrachtet, ist Ethylävalinat durchaus als Additiv vorstellbar.

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Ethyllävulinat als BSME-Additiv^[62]

Parameter	Grenzwert EN14214	BSME	Butyllävulinat-Zusatz[Vol. %]				
			2,5	5	10	20	100
$\nu_{40^\circ\text{C}}$ [mm ² /s]	3,5-5,0	4,47	4,36	4,16	3,91	3,42	1,5
Flammpunkt[°C]	≥101	167	137	121	110	97	91
Ox.Stab.[h]	≥6,0	5,1	5,2	5,2	5,4	6,9	-
CFPP[°C]		5	5	4	3	2	-

Abbildung 12 zeigt Wege, mögliche Treibstoffe aus Lävulinsäure zu gewinnen. Dazu zählen neben den Estern der Lävulinsäure aber auch γ -Valerolacton, das entweder durch Dehydratisierung zum Angelica Lacton und anschließender Reduktion oder durch Reduktion zur 4-Hydroxy-pentansäure und anschließender Dehydratisierung hergestellt werden kann^[8]. Auch Methyltetrahydrofuran (MTHF), das durch Reduktion zu 1,4-pentandiol und anschließender Dehydratisierung aus γ -Valerolacton hergestellt werden kann^[9], wurde bereits als Treibstoff getestet und ist Teil des P-Serien Treibstoffes.

Abbildung 12: Wege zur Gewinnung möglicher Treibstoffe aus Lävulinsäure^[9]

Beim P-Serien Treibstoff handelt es sich um einen in den USA zertifizierten alternativen Treibstoff, der ohne Erdöl hergestellt werden soll. Der Treibstoff besteht aus einem Gemisch von „Pentan plus“, MTHF, Ethanol und Butan. „Pentan plus“ ist ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, bestehend hauptsächlich aus Pentan und Isopentan. Diese sollen aus Erdgas gewonnen werden. Butan wird zugegeben, um die Kälteeigenschaften zu verbessern. MTHF und Ethanol sind die Bestandteile, die tatsächlich aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung des P-Serien Treibstoffs. Mit dem Treibstoff können Flexi Fuel Vehicles (FFV) betrieben werden. Darunter versteht man Autos, die sowohl mit Benzin als auch mit Ethanol betrieben werden können. Für den Betrieb muss kein Umbau am Motor vorgenommen werden ^[55,56].

Tabelle 4: Zusammensetzung von P-Serien Treibstoff ^[56]

Bestandteile	Regular [Vol.%]	Premium [Vol.%]	Kaltwetter [Vol.%]
Pentan plus	32,5	27,5	16
MTHF	32,5	17,5	26
Ethanol	35	55	47
Butan	0	0	11

Ein weiteres wichtiges Derivat der Lävulinsäure ist die Diphenolsäure. Dieses kann durch Reaktion von Lävulinsäure mit 2 Molekülen Phenol hergestellt werden. Es findet Anwendung in der Herstellung von Polymeren. So gilt Diphenolsäure als Ersatzstoff für Bisphenol A bei Epoxidharze, Polycarbonate und anderen Polymeren ^[64].

δ -Aminolävulinsäure findet Einsatz als bioabbaubares Herbizid im Mais-, Weizen- und Gersteanbau. Hergestellt wird es durch Bromierung von Lävulinsäure zu 5-Bromlävulinsäure. Durch Reaktion mit Kaliumphthalimid und anschließender säurekatalysierten Hydrolyse entsteht schließlich δ -Aminolävulinsäure ^[64].

Durch Oxidation von Lävulinsäure kann man zur Bernsteinsäure gelangen. Diese hat ein breites Anwendungsspektrum. Am häufigsten wird es als Lebensmittelzusatzstoff, als Lötfett und in der Herstellung pharmazeutischer Produkte eingesetzt ^[2].

2.6.2 Herstellung von Lävulinsäure

2.6.2.1 Hydrolyse mit homogenen Säuren

Bei dieser Art der Katalyse kommen starke Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoff und Schwefelsäure zum Einsatz, weshalb die Reaktoren aus speziellen Materialien gefertigt sein müssen, die gegenüber diesen Bedingungen inert sind. Des Weiteren bestimmen Säurekonzentration, Reaktionstemperatur, Lösungsmittelkonzentration und Reaktionszeit über die Ausbeute an Lävulinsäure ^[5]. Chang et al. ^[10] kamen zu dem Schluss, dass die optimalen Bedingungen bei 210 °C, einer Säurekonzentration von 3,5 %, einem flüssig/fest Verhältnis von 15 und einer Reaktionszeit von 40 Minuten liegen. Höhere Temperaturen und Säurekonzentrationen führten zu vermehrten Nebenreaktionen und damit zur Abnahme der Ausbeute an Lävulinsäure.

Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der in der Literatur angegebenen Ausbeuten an Lävulinsäure durch Gewinnung aus cellulosehaltigen Materialien.

Herauszuheben ist hier besonders der Biofin-Prozess, bei dem eine kontinuierliche Hydrolyse über zwei Stufen stattfindet. Stufe 1 besteht aus einem Rohrreaktor, der bei einer Temperatur von 210-230 °C und einem Druck von 25 bar betrieben wird. Hier werden die Polysaccharide zu löslichen Zwischenprodukten abgebaut, die anschließend in der 2. Stufe zur Lävulinsäure umgesetzt werden. Dies geschieht in einem kontinuierlichen Rührkessel bei 195-215 °C und einem Druck von 14 bar. In beiden Stufen wird 1-5 prozentige (abhängig vom Rohmaterial) Schwefelsäure verwendet. Es gibt auch schon eine Pilotanlage in Italien, die pro Tag 50 Tonnen Trockenmaterial verarbeiten kann ^[2].

Tabelle 5: Übersicht über die theoretische Ausbeute an Lävulinsäure aus cellulosehaltigen Rohstoffen

Rohstoff	Säurekonzentration	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	Referenz
Papier	>5 % H ₂ SO ₄	<240	59,8	11
Zellstoffabfälle	1-5 % H ₂ SO ₄	Stufe1: 210-230 Stufe2: 195-215	70-80	2
Weizenstroh	3,5 % H ₂ SO ₄	210	68,8	10
Weizenstroh	4,5 % HCl	220	79,6	13
Mikrokrist. Cell.	0,5 M H ₂ SO ₄	150	57	14

2.6.2.2 Herstellung mittels heterogener Katalysatoren

Die Hydrolyse von Cellulose durch heterogene Katalyse spielt bisher eine untergeordnete Rolle. Es existieren zwar einige Artikel, in denen die Umsetzung von Mono- und Disacchariden zu Lävulinsäure gezeigt werden ^[15,16,17]. Als Katalysatoren dienen dazu vor allem saure Ionenaustauscher (Amberlyst) oder saure Zeolithe. Für die Umsetzung von Cellulose sind allerdings recht wenige Katalysatoren bekannt.

Hegner et al. ^[18] berichten, dass es mit Nafion SAC-13, einem Fluor-Sulfonsäure-Polymer, möglich ist, Cellulose zur Lävulinsäure umzusetzen. Dabei erhalten sie eine theoretische Ausbeute von 9 Prozent.

Vielversprechender ist der Einsatz von Übergangsmetallchloriden. Peng et al. ^[19] berichten, dass es mit Hilfe von CrCl_3 möglich ist, Cellulose zur Lävulinsäure umzusetzen. So erhalten sie bei einer Temperatur von 200°C und einer Reaktionsdauer von 3 Stunden eine Ausbeute von 67 Prozent.

2.7 5-Hydroxymethylfurfural

5-Hydroxymethylfurfural gehört zu den Substanzklassen der Aldehyde und Furane ^[20]. Tabelle 6 zeigt ein paar ausgesuchte physikalische Eigenschaften von HMF.

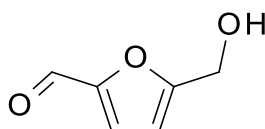


Abbildung 13: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)

Tabelle 6: Physikalische Eigenschaften von 5-Hydroxymethylfurfural ^[21]

Physikalische Eigenschaft	Wert
Schmelzpunkt	28-34 °C
Siedepunkt (1 mm Hg)	114-116 °C
Dichte (20 °C)	1,243
Brechungsindex (25 °C)	1,56
Flammpunkt	79,4 °C

2.7.1 Anwendungsbereiche

5-Hydroxymethylfurfural stellt eine sehr gute Startsubstanz für weitere Derivatisierungsreaktionen dar. Daraus können wichtige Derivate gewonnen werden, die in vielen Bereichen Anwendungen finden. Eine Übersicht darüber ist in Abbildung 14 ersichtlich.

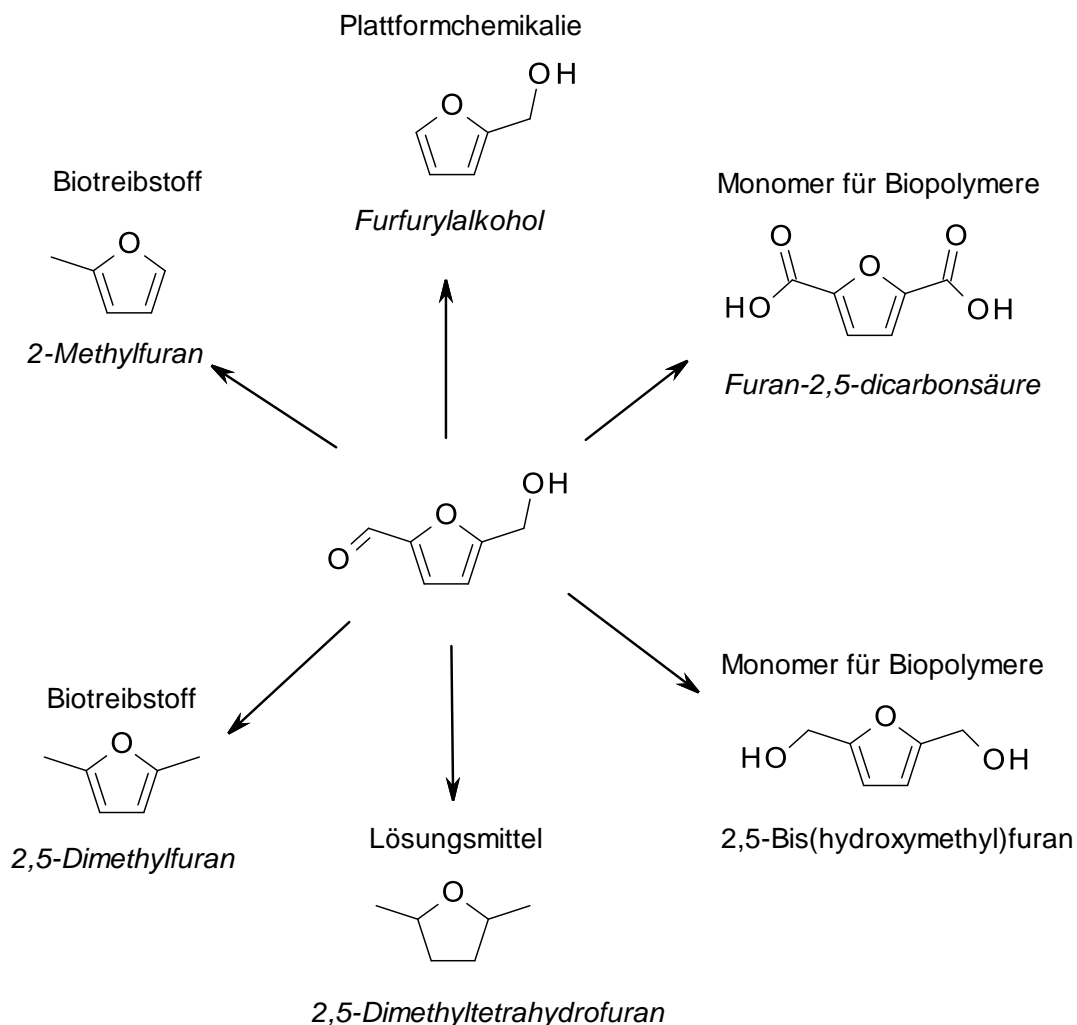


Abbildung 14: Wichtige HMF- Derivate^[22]

Furan-2,5-dicarbonsäure wird durch Oxidation von HMF gewonnen und stellt ein gutes Monomer für Biopolymere dar. So erhält man durch Polykondensation der Dicarbonsäure mit Ethylenglykol (kann aus Glycerin gewonnen werden) Poly(ethylen-2,5-Furandicarboxylat) (s.Abb.15), das ähnliche Eigenschaften wie Polyethylenterephthalat aufweist^[57].

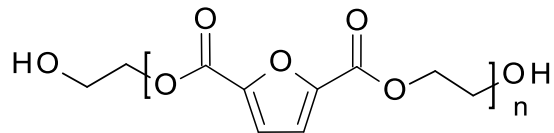


Abbildung 15: Poly(ethylen 2,5-furandicarboxylat)

2,5-Bis(hydroxymethyl)furan, das durch Reduktion der Formylgruppe aus HMF gewonnen werden kann, ist ebenfalls als Monomer verwendbar. So erhält man durch Polyaddition des Diols mit Diisocyanat Polyurethane. Abbildung 16 zeigt die Struktur eines solchen Polymers ^[58].

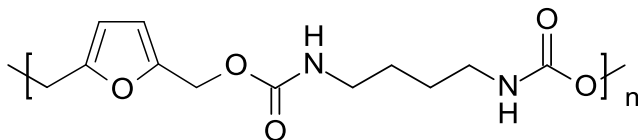


Abbildung 16: Polyurethan aus 2,5-Bis(Hydroxymethyl)furan

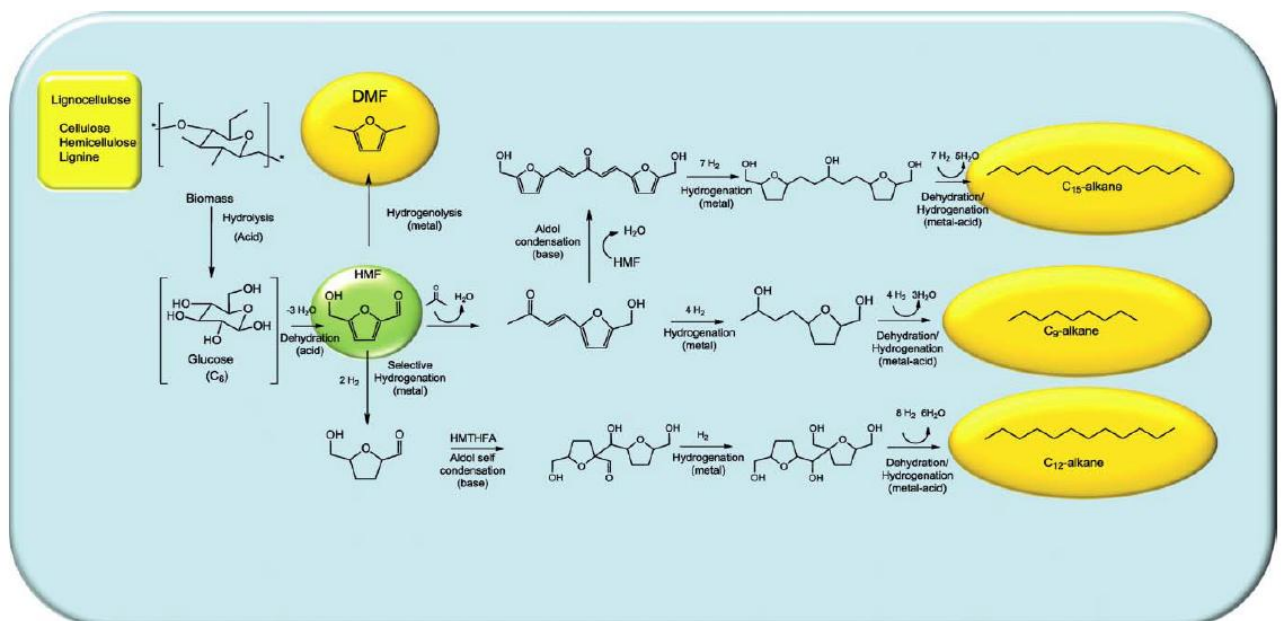
Furfurylalkohol wird großtechnisch aus Furfural hergestellt und findet Anwendung als Lösungsmittel und stellt außerdem ein wichtiges Monomer für Furanharze dar. Vor allem in der Gießereiindustrie sind diese Harze Hauptbestandteil von Bindemitteln. Vermischt mit Sand werden diese als Formwerkstoffe eingesetzt, da sie sehr gute Hochtemperatureigenschaften besitzen ^[59].

Bei 2,5-Dimethylfuran handelt es sich um einen vielversprechenden Biotreibstoff. So ergaben Tests, dass sowohl Verbrennungsverhalten als auch die Emissionen mit herkömmlichem Benzin vergleichbar sind. Gegenüber Ethanol besitzt 2,5-Dimethylfuran eine um 40 % höhere Energiedichte. Tabelle 7 zeigt weitere Treibstoffeigenschaften von 2,5-Dimethylfuran im Vergleich zu Ethanol und Benzin ^[60].

Tabelle 7: Eigenschaften von 2,5-Dimethylfuran im Vergleich zu Ethanol und Benzin^[60]

Treibstoffeigenschaften			
Eigenschaften	2,5-Dimethylfuran	Ethanol	Benzin
Summenformel	C ₅ H ₈ O	C ₂ H ₆ O	C ₂ -C ₁₄
Molekulargewicht [kg/mol]	96,13	46,07	100-105
Dichte bei 20 °C [kg/m ³]	889,7	790,7	744,6
Wasserlöslichkeit bei 25 °C	unlös., <1,48	gut lösl. >100	unlös.
Grav. Sauerstoffgehalt [%]	16,67	34,78	0
Verhältnis H/C	1,33	3	1,865
Verhältnis O/C	0,17	0,5	0
Stöchiometrisches Luft/Treibstoff Verhältnis	10,72	8,95	14,56
Heizwert [MJ/kg]	33,7	26,9	43,2
Heizwert [MJ/l]	30	21,3	32,2
Research Oktanzahl	119	110	95,8
Selbstentzündungstemperatur [°C]	285,85	423	257
Verdampfungswärme bei 20 °C [kJ/mol]	31,91	43,25	38,51

Des Weiteren ist es möglich Alkane im Dieselmotorbereich aus HMF zu gewinnen. Abbildung 17 zeigt, auf welchem Wege diese hergestellt werden können. Die Synthesen bestehen aus Aldolkondensationen und Hydrierungen bzw. Dehydratisierungen. Je nach Wahl der Edukte für die Aldolkondensation erhält man nach der Hydrierung/Dehydratisierung C₉, C₁₂ oder C₁₅ Alkane. Der Vorteil bei diesem Prozess ist, dass die gebildeten Alkane einen hydrophoben Charakter besitzen und somit ohne Probleme abgetrennt werden können^[9].

Abbildung 17: Herstellung von Alkanen aus HMF^[9]

2.7.2 Herstellung von Hydroxymethylfurfural

Während die Synthese von HMF aus Monosacchariden, insbesondere Fructose, schon umfassend untersucht ist, bringt die Herstellung aus cellulosehaltigen Materialien noch viele Probleme mit sich. Bei Verwendung von Fructose spielt vor allem die heterogene säurekatalysierte Herstellung (s.Tab.8) eine wichtige Rolle, die aufgrund der deutlich höheren Stabilität von Cellulose nicht in Frage kommt.

Tabelle 8: Ausbeute an HMF bei der Herstellung aus Fructose^[5]

Katalysator	Konz. [Gew. %]	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	Referenz
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ +DMSO	1,5	130	68	23
Zeolite+ MIBK	0,5	165	73	24
Ionentauscher+DMSO+MIBK	-	76	97	25
Amberlyst 15 + DMSO	16,7	120	100	26

2.7.2.1 Herstellung mittels Zweiphasenreaktor

Das Problem bei der Herstellung von Hydroxymethylfurfural aus C₆ Zuckern ist dass es im wässrigen Milieu weiter zur Lävulinsäure hydratisiert wird (s.Kap.2.4). Um dies zu verhindern, wird mittels einer zweiten, organischen Phase versucht, das Hydroxymethylfurfural in diese Phase zu extrahieren. Durch Zugabe eines anorganischen Salzes (z.B. NaCl) kann die Löslichkeit gegenüber organischen Substanzen in der wässrigen Phase verringert werden. Abbildung 18 zeigt einen Zweiphasenreaktor. In der wässrigen Phase (unten) wird der Celluloseanteil zu HMF umgesetzt (HMF_{aq}) und der Hemicelluloseanteil zum Furfural (Furfural_{aq}). Bevor das HMF zu Lävulinsäure umgesetzt wird, wird es in die organische Phase extrahiert (HMF_{org}) und so vor einer

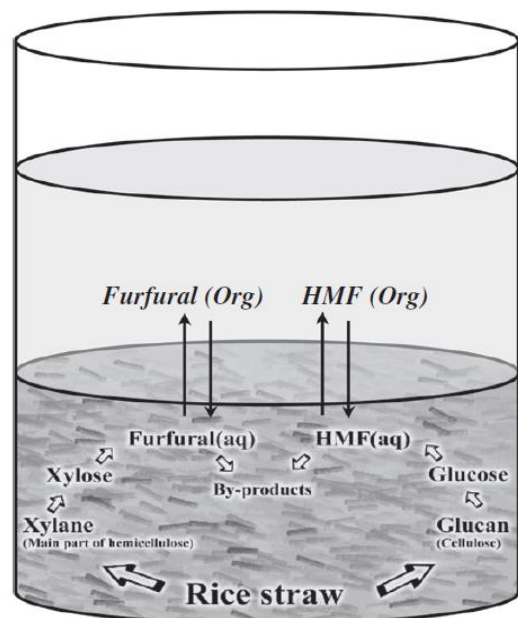


Abbildung 18: Schematische Darstellung eines Zweiphasenreaktors^[28]

Hydratisierung bewahrt. Auch das vorhandene Furfural wird in die organische Phase überführt^[27,28].

Karimi et al.^[28] konnten durch Verwendung des Zweiphasenkonzeptes die theoretische Ausbeute an HMF aus Reisstroh auf 25 Prozent vervierfachen.

2.7.2.2 Herstellung mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten

Laut Definition bestehen ionische Flüssigkeiten ausschließlich aus Ionen und sind unter einer Temperatur von 100 °C flüssig. Aufgebaut sind sie aus großen, sperrigen und asymmetrischen organischen Kationen und meist anorganischen Anionen wie Halogene, Sulfate oder Nitrate.^[29,30]

Zhang et al.^[31] zeigten, dass 1-Allyl-3-methylimidazoliumchlorid (AMIMCl) in der Lage ist Cellulose zu lösen (10 wt%, 80 °C). Dies wird durch die hohe Konzentration und Aktivität an Chloridanionen erklärt. Sie sollen imstande sein, Bindungen mit den Protonen der Hydroxygruppen auszubilden, woraufhin der Kationenkomplex Bindungen mit dem Sauerstoff ausbilden kann. Dies führt zum Aufbrechen der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und schließlich zum Auflösen der Cellulose.

Tabelle 9 zeigt eine Übersicht über bisherige erhaltene Ausbeuten an HMF aus cellulosehaltige Materialien. In Abbildung 19 wird die Struktur von [BMIM]Cl, einer ionischen Flüssigkeit gezeigt.

Tabelle 9: Übersicht über bisherige theoretische Ausbeuten an HMF aus Cellulose

MW...Mikrowellenstrahlung (400 W)

Rohstoff	Lösungsmittel	Katalysator	Konz. [mol. %]	Temperatur [°C]	Ausbeute [%]	Referenz
Mikrokrist. Cell.	DMA/LiCl[EMIM]Cl	CrCl ₃ ; HCl	25; 10	140	54	32
Mikrokrist. Cell.	[BMIm]Cl	CrCl ₃	6	MW	62	33
Maiskolben	DMA/LiCl[EMIm]Cl	CrCl ₃ ; HCl	10; 10	140	48	32
Kiefernholz	[BMIm]Cl	CrCl ₃	6	MW	52	33

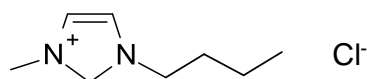


Abbildung 19: 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid [BMIM]Cl

2.8 5-Chlormethylfurfural

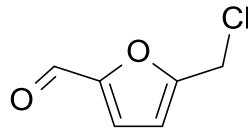


Abbildung 20: 5-Chlormethylfurfural (CMF)

CMF enthält im Unterschied zu HMF anstelle der Hydroxygruppe ein Chloratom. Durch das Chlor wird die Löslichkeit in H_2O deutlich herabgesetzt. Dies führt zu einer erheblichen Verbesserung in der Synthese von CMF, da in einem Zweiphasenreaktor die Extraktion in die organische Phase viel besser von statten geht.

Mascal et al. ^[34] berichten, dass sie mit Hilfe eines Zweiphasenreaktors mit konzentrierter Salzsäure und 1,2-Dichlorethan bei 100 °C eine Ausbeute von 70-90 % an CMF und 5-9 % an Lävulinsäure erreichen. Abbildung 21 zeigt das Reaktionsschema dieser Umsetzung.

CMF kann mit einer theoretischen Ausbeute von 86 % zu HMF hydrolisiert werden ^[35].

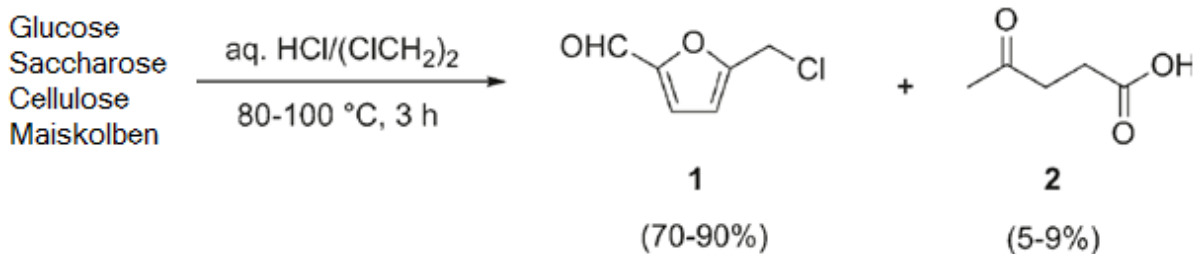


Abbildung 21: Herstellung von 5-Chlormethylfurfural^[36]

Herausragend bei dieser Methode ist sicher die extrem hohe Ausbeute. Allerdings darf man nicht vergessen, dass eine recht hohe Menge an chloriertem Lösungsmittel benötigt wird (~900 ml/g Cellulose), das auch entsprechend entsorgt werden muss. Des Weiteren muss bei der Verwendung von konzentrierter Salzsäure das Reaktormaterial eine hohe Säurestabilität aufweisen.

2.9 Furfural

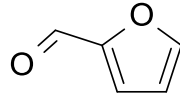


Abbildung 22: Furfural

Wie in Abbildung 7 veranschaulicht, wird Furfural (s.Abb.22) durch Hydrolyse und anschließenden Dehydratisierungen aus Hemicellulose gewonnen. Im Gegensatz zur Cellulose wird Hemicellulose, die aus einer ungeordneten, amorphen Struktur besteht, sehr leicht hydrolysiert ^[37].

2.9.1 Anwendungsbereiche

70 % der Produktion an Furfural wird in Furfurylalkohol umgewandelt. Auch bei der Herstellung von Tetrahydrofuran und Furanharzen kommt Furfural als Ausgangsstoff zum Einsatz. Enorme Wichtigkeit erlangt Furfural auch deshalb, da es das Ausgangsmaterial für fast alle Furan-Verbindungen darstellt ^[38,39].

Abbildung 23 zeigt Reaktionswege für die Hydrierung von Furfural.

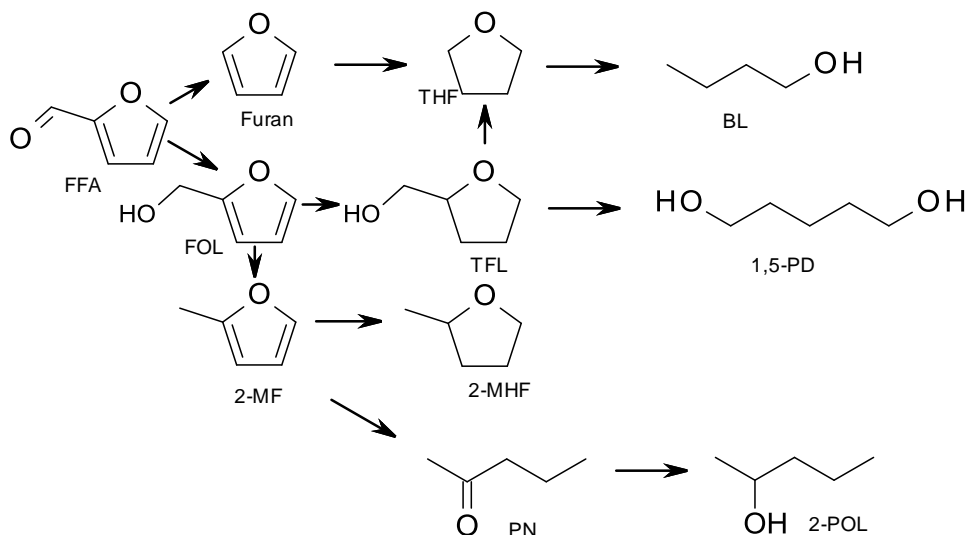


Abbildung 23: Furanverbindungen, die durch Hydrierung von Furfural gewonnen werden können ^[61]

Abk.: FFA: Furfural; FOL: Furfurylalkohol; 2-MF: 2-Methylfuran; THF: Tetrahydrofuran; TFL: Tetrahydrofurylalkohol; 2-MHF: 2-Methyltetrahydrofuran; BL: Butanol; 1,5-PD: 1,5-Pentandiol; PN: 2-Pentanon; 2-POL: 2-Pentanol

Tetrahydrofuran hat eine große Bedeutung als Lösungsmittel, da es gute Lösungseigenschaften besitzt und inert ist. Furfurylalkohol wird in der Herstellung von Furanharzen eingesetzt. (s.Kap.2.7.1)

Durch Hydrierung von Furfurylalkohol lässt sich 2-Methylfuran herstellen, welches laut Corma et al. [40] durch Hydroxyalkylierung und anschließender Hydrodeoxygenierung zu Alkanen im Dieselmotorbereich umgesetzt werden kann. In Abbildung 24 sieht man das Reaktionsschema dieser Umsetzungen. Im ersten Schritt erfolgt die Hydroxyalkylierung von 2-Methylfuran und Butanal. Durch anschließende Alkylierung mit einem zweiten 2-Methylfuranmolekül erhält man 1,1-Bis(5-methyl-2-furanyl)-propan. Diese 2 Schritte erfolgen säurekatalysiert. Bei der anschließenden Hydro-desoxygenierung, die kontinuierlich in einem Festbettreaktor durchgeführt wird, handelt es sich um eine Hydrierung, in der zusätzlich alle Sauerstoffatome entfernt werden. Als Katalysatoren werden dafür entweder Platin oder Aluminiumoxid verwendet. Die Gesamtausbeute beträgt 87 %.

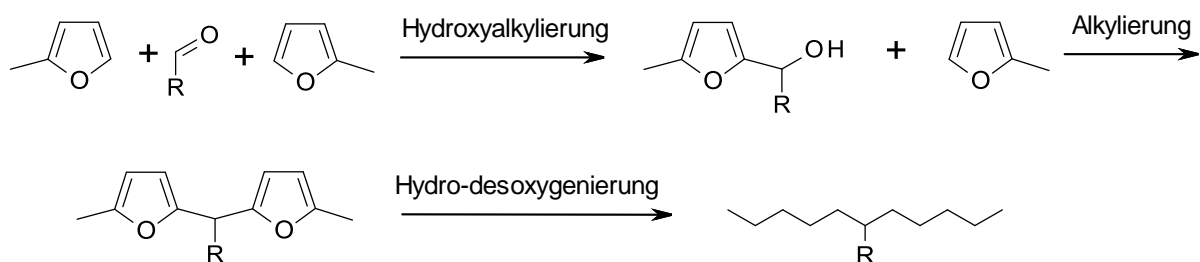


Abbildung 24: Synthese von 6-alkyl-undecan aus 2-Methylfuran

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 *Lösungsmittel und Reagenzien*

Aceton, puriss. p.a., ACS, Fluka

1-Butanol, purum, >99,0 %, Sigma Aldrich

2-Butanol, zur Analyse, Merck

Butyllävulinat, 98 %, Sigma Aldrich

Capronsäure, purum, >98 %, Fluka

1,2-Dichlorethan, 99 %, Sigma Aldrich

Diethylether, rektifiziert, BDH Prolabo

Essigsäure, 99,8 %, Sigma Aldrich

Ethanol absolut, puriss. p.a., Sigma Aldrich

5-Hydroxymethylfurfural, 99 %, Sigma Aldrich

Kaliumhydroxid Plätzchen, p.a, Fischer

Kieselgel 60, Merck

Lävulinsäure, purum, >97 %, Fluka

Magnesiumsulfat, pure, 97 %, wasserfrei, Acros Organics

Methylisobutylketon, ACS, >98,5 %

Natriumcarbonat, wasserfrei, Merck

Natriumhydrogencarbonat,

Salpetersäure, p.a., 65 %

Salzsäure, 35 – 37 %, Neuber

Schwefelsäure, p.a., >95 %, Roth

3.2 Geräte

HP 6890 GC System mit HP 5973 massenselektiven Detektor

Agilent Technologies 7890 GC System mit FID

Anton Paar SVM 3000 Viskosimeter

IKA MF 10 basic Mikrofeinmühle mit Prallmahlkopf

Herzog CFPP Messgerät HCP 842

Büchi Kugrohrdestille B580

Lauda Kryostat Proline RP 1290

Metrohm Rancimat 743

Pensky Martens Flash Point Tester HFP 339

Heidolph Rotavapor VV 2000

Büchi Autoklav Limbo is, 2 Liter, 350 bar (s.Abb.25)

Experimentalreaktor aus Stahl, Volumen 1 Liter (s.Abb.26)



Abbildung 25: Büchi Autoklav



Abbildung 26: Experimentalreaktor aus Stahl

3.3 Rohstoffe

3.3.1 Mikrokristalline Cellulose

Bezogen von: Sigma Aldrich

Partikelgröße: 20 µm

pH: 5-7

Schüttdichte: 0,5 g/ml (25°C)

CAS: 9004-34-6

3.3.2 Maisspindel

Die verwendeten Maisspindeln stammen von einem Maisfeld aus der Südsteiermark. (Lichendorf, Mureck; November 2010).

Vor der Verwendung wurden diese bei 70°C im Trockenschrank getrocknet und mit einer Mikrofeinmühle mit Prallmahlkopf vermahlen.

Partikelgröße: 0,5 mm

Cellulosegehalt: 40 % (s.3.5.1)



Abbildung 27: Maisspindel (ganz und gemahlen)

3.4 Analysemethoden

3.4.1 GC-FID

Die GC/FID Analyse wurde zur quantitativen Bestimmung der Analyten verwendet. Dies wurde mit Hilfe eines internen Standards oder durch externe Kalibration durchgeführt.

Tabelle 10: GC-FID Parameter

GC/FID- System	Agilent 7890
Säule	HP-INNOWax
Säulenparameter	30 m x 0,25 mm x 0,25µm
Injektionstemperatur	220°C
Säulentemperatur	
<i>Anfangstemperatur</i>	50°C
<i>Haltezeit</i>	0 min
<i>Aufheizen</i>	5°C/min
<i>Endtemperatur</i>	220°C
<i>Haltezeit</i>	15 min
Injektionsvolumen	1,0 µL
Splitverhältnis	30:1
Analysendauer	29 min

3.4.2 GC-MS

Zur qualitativen Bestimmung der hergestellten Produkte wurden diese einer GC-MS Analyse unterzogen. Anhand der Massenspektren bzw. deren Fragmentierungsmuster konnten die jeweiligen Substanzen identifiziert werden.

Tabelle 11: GC-MS Parameter

GC/MS- System	HP 6890 Series mit HP MSD 5973
Säule	HP-5MS
Säulenparameter	30 m x 250 µm x 0,25µm
Injektionstemperatur	250°C
Säulentemperatur	
<i>Anfangstemperatur</i>	50°C
<i>Haltezeit</i>	3 min
<i>Aufheizen</i>	10°C/min
<i>Endtemperatur</i>	310°C
<i>Haltezeit</i>	10 min
Injektionsvolumen	1,0 µL
Splitverhältnis	50:1
Analysendauer	29 min

3.5 Durchführung

3.5.1 Bestimmung des Cellulosegehalts in Maisspindeln

Die Bestimmung des Cellulosegehalts wurde nach der Methode von Kürschner ^[41] durchgeführt. Dazu wurde 1,0049 g an gemahlene Maisspindeln in einen 50ml Kolben vorgelegt und mit 25 ml einer Nitriermischung (Ethanol : Salpetersäure 65 % 4:1) versetzt. Die Lösung wurde für 1 Stunde am Rückfluss erhitzt und danach abfiltriert. Der Rückstand wurde nochmals mit 25 ml frischer Nitriermischung 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Insgesamt wurde dieser Vorgang dreimal wiederholt. Danach wurde der Rückstand mit Ethanol und Wasser gewaschen und nochmals mit 100 ml Wasser zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wurde der Rückstand im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und anschließend gewogen. Der Cellulosegehalt betrug 40 Gew.-%.

3.5.2 Herstellung von Lävulinsäure

Der cellulosehaltige Rohstoff (8 g Mikrokristalline Cellulose (MC); 11,5 g Maisspindeln (MS)) wurde in den Stahlreaktor gegeben und mit 100 g 0,5 M H₂SO₄ versetzt. Der Reaktor wurde unter Rühren sechs Stunden auf 180 °C erhitzt und danach mit Hilfe eines Eisbades auf ca. 50 °C abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Rundfilters (Porengröße: 8-12 µm) unter Vakuum abfiltriert, mit Na₂CO₃ auf ca. pH 4-6 gebracht und das Wasser und die Ameisensäure am Rotavapor abgezogen (T: 65 °C, p: 60 mbar). Aus dem Rest wurde die Lävulinsäure mehrfach mit 30 ml Diethylether extrahiert (GC Kontrolle). Nach dem Entfernen des Ethers am Rotavapor wurde die Lävulinsäure mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (~ 96 °C – 106 °C; p = 1,2 * 10⁻¹ mbar). Die Ausbeute betrug nach der Destillation 30 % der Theorie bei MC bzw. 29 % der bei MS.

3.5.3 Herstellung von Ethyllävulinat (Lävulinsäureethylester)

Der cellulosehaltige Rohstoff (8,03 g MC; 11,45 g MS) wurde in den Experimentalreaktor gegeben und mit 100 g 0,5 M ethanolischer H_2SO_4 versetzt. Der Reaktor wurde unter Rühren sechs Stunden auf 180 °C erhitzt und danach mit Hilfe eines Eisbades auf ca. 50 °C abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Rundfilters (Porengröße: 8-12 μm) unter Vakuum abfiltriert, mit NaHCO_3 neutralisiert und das Wasser, das Ethanol und das Ethylformiat am Rotavapor entfernt (T: 65 °C, p: 60 mbar). Aus dem Rest wurde das Ethyllävulinat mehrfach mit 30 ml Diethylether extrahiert (GC Kontrolle). Nach dem Entfernen des Ethers am Rotavapor wurde das Ethyllävulinat mittels Kugelrohrdestillation gereinigt (~ 67 °C – 74 °C; p = $2,0 \cdot 10^{-1}$ mbar). Die Ausbeute betrug nach der Destillation 19 % der Theorie bei MC bzw. 18 % bei MS.

3.5.4 Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural

Der cellulosehaltige Rohstoff wurde in den Experimentalreaktor gegeben und mit 0,5 M H_2SO_4 und einem organischen Lösungsmittel (1-Butanol, 2-Butanol, Methylisobutylketon, Aceton) versetzt. Es wurden mehrere Ansätze durchgeführt, bei denen das Lösungsmittel variiert wurde und entweder einzeln oder als Mischung zugegeben wurde. Des Weiteren wurden 30 Gew.-% NaCl , bezogen auf die Säuremenge, hinzugegeben. Alle Ansatzmengen sind in Tabelle 12 ersichtlich. Der Reaktor wurde unter Rühren 3 Stunden auf 180 °C erhitzt und danach mit Hilfe eines Eisbades auf ca. 50 °C abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Rundfilters (Porengröße: 8-12 μm) unter Vakuum abfiltriert, mit NaHCO_3 neutralisiert und die Phasen getrennt. Die Ausbeute wurde mittels GC-FID Analyse ermittelt. Die Ausbeute betrug je nach Rohstoff, Lösungsmittel und Säurekonzentration zwischen 5 und 21 % der Theorie.

Tabelle 12: Ansatzmengen für die Herstellung von Hydroxymethylfurfural

Versuch	Ausgangssubstanz		Säure		Lösungsmittel		NaCl [g]
	Substanz	Menge [g]	C _{H2} SO ₄ [mol/l]	Menge [g]	Lösungsmittel	Menge [ml]	
V24	Mikrocellulose	8,04	0,25	70,73	2-BuOH	200	24,75
V25	Mikrocellulose	8,13	0,5	93,66	2-BuOH	200	28,3
V26	Mikrocellulose	8,03	0,25	70,82	2-BuOH/MIBK	100/100	21,28
V28	Mikrocellulose	8,06	0,125	74,83	2-BuOH/MIBK	100/100	22,45
V30	Mikrocellulose	8,07	0,25	71,53	1-BuOH	200	21,46
V36	Maisspindel	9,32	0,25	71,79	2-BuOH/MIBK	100/100	21,54
V39	Mikrocellulose	7,98	0,25	71,86	Aceton/MIBK	100/100	21,56

3.5.5 Herstellung von Butyllävulinat (Lävulinsäurebutylester)

3.5.5.1 Direkte Herstellung

Der cellulosehaltige Rohstoff (8,45 g MC; 11,81 g MS) wurde in den Experimentalreaktor gegeben und mit 150 g 0,5 M H₂SO₄ und 250 ml 1-Butanol versetzt. Der Reaktor wurde unter Rühren 6 Stunden auf 180 °C erhitzt und danach mit Hilfe eines Eisbades auf ca. 50 °C abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Rundfilters (Porengröße: 8-12 µm) unter Vakuum abfiltriert, mit NaHCO₃ auf pH 4-6 gebracht und die Phasen getrennt. Das 1-Butanol wurde am Rotavapor entfernt (T: 65 °C, p: 30 mbar) und aus dem Rückstand wurde das Butyllävulinat mehrfach mit 30 ml Diethylether extrahiert (GC Kontrolle). Nach dem Entfernen des Ethers am Rotavapor wurde das Butyllävulinat mittels Kugelrohrdestillation (~ 69 °C – 81 °C; p = 2,2 * 10⁻¹ mbar) gereinigt. Die Ausbeute betrug nach der Destillation 16 % der Theorie bei MC und 15 % bei MS (Reinheit 70 %)

3.5.5.2 2-Stufige Herstellung

Der cellulosehaltige Rohstoff (8,29 g MC; 11,80 g MS) wurde in den Experimentalreaktor gegeben und mit 100 g 0,5 M H₂SO₄ versetzt. Der Reaktor wurde unter Rühren sechs Stunden auf 180 °C erhitzt und danach mit Hilfe eines Eisbades auf ca. 50 °C abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Danach wurde das

Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Rundfilters (Porengröße: 8-12 μm) unter Vakuum abfiltriert, mit Na_2CO_3 auf ca. pH 4-6 gebracht und das Wasser und die Ameisensäure am Rotavapor abgezogen (T: 65 $^\circ\text{C}$, p: 760 mbar). Aus dem Rest wurde die Lävulinsäure mehrfach mit 30 ml Diethylether extrahiert (GC Kontrolle). Der Ether wurde am Rotavapor entfernt und der Rest wurde mit 5 ml 0,5 M butanolischer H_2SO_4 in einen 25 ml Kolben gegeben. Unter Rühren wurde die Lösung 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die die Lösung mit NaHCO_3 neutralisiert, unter Vakuum abfiltriert und das Wasser und überschüssiges 1-Butanol am Rotavapor abgezogen. Aus dem Rückstand wurde das Butyllävulinat ca. 3-4 Mal mit 30 ml Diethylether extrahiert (GC Kontrolle). Nach dem Entfernen des Ethers am Rotavapor wurde das Butyllävulinat mittels Kugelrohrdestillation gereinigt ($\sim 61\text{ }^\circ\text{C} - 65\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1,6 \cdot 10^{-1}$ mbar). Die Ausbeute betrug nach der Destillation 23 % der Theorie bei MC und 27 % bei MS (Reinheit 98 %).

3.5.6 Herstellung von 5-Chlormethylfurfural

Dieser Versuch wurde nicht im Experimentalreaktor durchgeführt, da dieser gegenüber konzentrierter Salzsäure nicht beständig ist. Deshalb wurde der Versuch in einem Glaskolben mit Rückflusskühler durchgeführt. 1 g Mikrocellulose wurde in dem 500 ml Dreihalskolben vorgelegt und mit 70 ml konzentrierter HCl und 150 ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren auf 90 $^\circ\text{C}$ erhitzt. Die dabei entweichende Salzsäure wurde in einer Waschflasche mit 1 M Natronlauge neutralisiert. Nach einer Stunde wurde die Reaktionsmischung abgekühlt und die organische Phase entfernt. Danach wurden erneut 150 ml 1,2-Dichlorethan zur wässrigen Phase hinzugegeben und erneut auf 90 $^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach einer Stunde wurde dieser Vorgang erneut wiederholt.

Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das 1,2-Dichlorethan wurde am Rotavapor abgezogen. Der verbleibende Rest sollte einer Kugelrohrdestillation unterzogen werden um das Produkt in reiner Form zu erhalten. Da aber die erhaltene Menge an 5-Chlormethylfurfural sehr gering war, konnte keine Destillation durchgeführt und somit kann auch keine Ausbeute angegeben werden.

3.5.7 Hochtemperaturhydrolyse

In den Büchi Autoklav (s.Abb.25) wurden 10 g Mikrocellulose (MC) und 500 ml Lösungsmittel (genaue Zusammensetzung s.Tab.13) gegeben. Der Autoklav wurde unter Rühren (600 rpm) 2 Stunden auf 300 °C erhitzt. Es stellte sich dabei ein Druck von ca. 80 bar ein. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung abfiltriert und einer GC-MS Analyse unterzogen.

Tabelle 13: Ansatzmengen für die Hochtemperaturhydrolyse

MC [g]	Lösungsmittel	Menge [g]	NaCl [g]
10,44	Wasser	500	/
10,22	Wasser	499,52	5
10,14	Wasser	495,38	24,86
10,4	H ₂ O/Essigs.	449/50	/
10,91	Ethanol	400	/

3.5.8 Bestimmung wichtiger Treibstoffeigenschaften

Butyllävulinat wurde in verschiedenen Verhältnissen zu Biodiesel (RME) beigemischt und die entsprechenden Mischungen wurden daraufhin auf ihre physikalischen Eigenschaften entsprechend EN 14214 ^[65] untersucht. Ermittelt wurde dabei Dichte (15 °C), Viskosität (40 °C), Cold Filter Plugging Point (CFPP) und die Oxidationsstabilität.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 *Bestimmung des Cellulosegehalts von Maisspindeln*

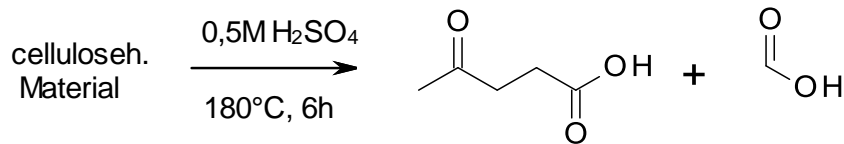
Die Bestimmung des Cellulosegehalts wurde nach der von Kürschner ^[41] beschriebenen Methode durchgeführt, welche auf der Oxidation des enthaltenen Lignins durch ethanolische Salpetersäure zu Nitrolignin beruht. Dieses kann dann aufgrund seiner Löslichkeit in Ethanol abgetrennt werden. Auch die enthaltenen Pentosane (Hemicellulose) werden durch verdünnte Salpetersäure leicht hydrolysiert. Um zu gewährleisten, dass sowohl der Lignin- als auch der Hemicelluloseanteil quantitativ entfernt werden, wurde die Oxidation und Nitrierung bzw. Hydrolyse mehrfach wiederholt. Übrig bleiben sollte dann nur noch der Celluloseanteil, der gravimetrisch bestimmt werden konnte (s.Tab.14). Der Cellulosegehalt betrug ca. 39-40 %, was mit den in der Literatur vorhandenen Daten (s.Tab.1) gut übereinstimmt. Für alle weiteren Berechnungen wird von einem Celluloseanteil von 40 % ausgegangen.

Tabelle 14: Cellulosebestimmung in Maisspindeln

Ansatz	Eingwaage [g]	Auswaage [g]	Cellulosegehalt [%]
1	1,0049	0,3942	39
2	1,0055	0,4063	40

4.2 Herstellung von Lävulinsäure

Die Herstellung von Lävulinsäure beruht auf der säurekatalysierten Hydrolyse und anschließender Dehydratisierung bzw. Hydratisierung von cellulosehaltigem Ausgangsmaterial.



Die Reaktionsbedingungen wurden nach der Arbeit von Dumesic et al. ^[14] gewählt, welcher aus der Hydrolyse von mikrokristalliner Cellulose mit 0,5 M H₂SO₄ bei einer Temperatur von 180 °C und einer Reaktionszeit von 6 Stunden von einer theoretischen Ausbeute von 57 % berichtet. Für die eigenen Ansätze wurden auch mikrokristalline Cellulose und Maisspindeln als Ausgangsmaterial verwendet. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung einer GC-MS Analyse unterzogen. Abbildung 28 zeigt das entsprechende Chromatogramm. Anhand dessen ist ersichtlich, dass die Reaktion mit hoher Selektivität abgelaufen ist, da außer der Ameisen- und Lävulinsäure (Peak 1 und 3) keine nennenswerten Nebenprodukte entstanden sind. Die Capronsäure (Peak 2) wurde zur Quantifizierung mittels GC-FID als interner Standard hinzugefügt.

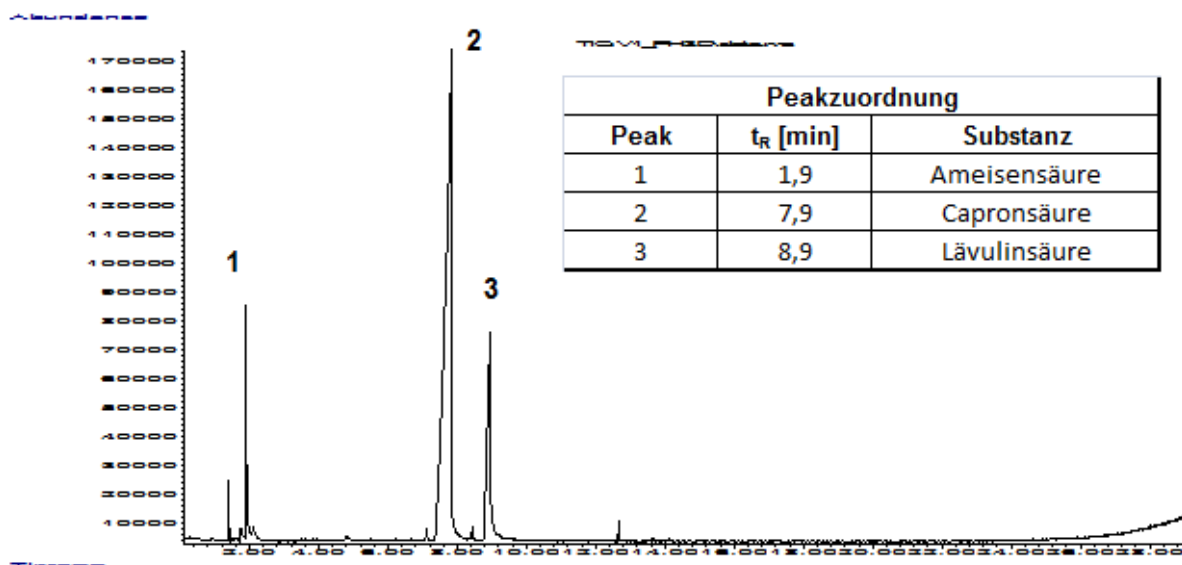


Abbildung 28: GC der Reaktionslösung mit Lävulinsäure als Hauptprodukt

Die Lävulinsäure konnte mit Hilfe des Massenspektrums bzw. über das Fragmentierungsmuster (s.Abb.29) identifiziert werden.

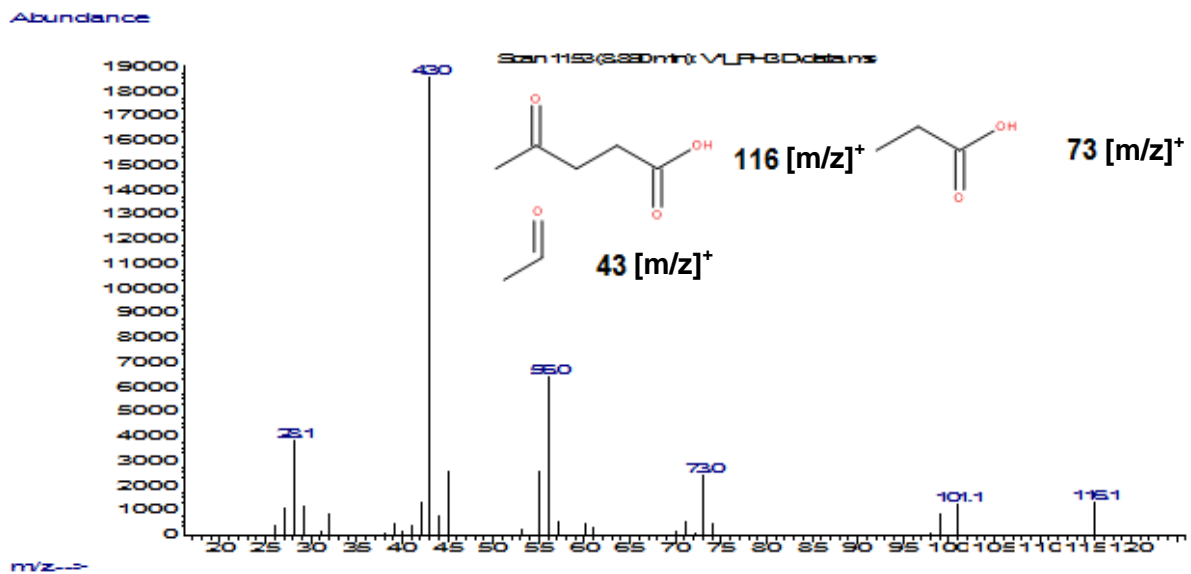


Abbildung 29: Massenspektrum der Lävulinsäure mit zugeordneten Fragmenten

Die Lävulinsäure konnte durch Reinigung mittels Kugelrohrdestillation (Siedebereich ~ 96 °C – 106 °C; $p = 1,2 \cdot 10^{-1}$ mbar) mit einer Reinheit von 97 % (GC) gewonnen werden. Es handelte sich dabei um eine farblose-leichtgelbliche, hochviskose, gelartige Substanz.

4.2.1 Quantifizierung mittels Flammenionisationsdetektor

Über die Bestimmung einer Referenzprobe (Analyt und interner Standard mit jeweils bekannter Konzentration) konnte der Responsefaktor ermittelt werden (s.Tab.15). Dieser entspricht dem Verhältnis von Konzentration und Peakfläche zwischen internem Standard und dem Analyten. Mit Hilfe des Responsefaktors konnte durch Messen der Analysenprobe und Ermitteln der Peakfläche auf die Konzentration des Analyten geschlossen werden. Als interner Standard wurde Capronsäure gewählt, da diese eine andere Retentionszeit hat, aber der Lävulinsäure ähnelt und nicht in der Probe vorhanden ist.

Tabelle 15: Ermittlung des Responsefaktors

EW... Einwaage

c... Konzentration (Einwaage in 100 ml Maßkolben)

	EW [mg]	Fläche	c [mg/ml]	Responsef.
Caprons.	57,7	192,289	0,577	
Lävulins.	55,9	106,594	0,559	1,748

Der Responsefaktor wurde anhand der folgenden Gleichung ermittelt:

$$R_f = \frac{c_{LS} \cdot A_{IS}}{A_{LS} \cdot c_{IS}}$$

R_f ... Responsefaktor

c_{LS} ... Konzentration der Lävulinsäure

c_{IS} ... Konzentration des internen Standards

A_{IS} ... Fläche des internen Standards

A_{LS} ... Fläche der Lävulinsäure

Durch Umformen der Gleichung konnte dann die Konzentration der unbekannt Probe mit

$$c_{LS} = \frac{R \cdot A_{LS} \cdot c_{IS}}{A_{IS}}$$

berechnet werden.

In den Tabellen 16 – 19 sind die ermittelten Lävulinsäuremengen der einzelnen Proben zu sehen. Für die Bestimmung wurden ca. 1,5 g der Probe und 10 mg des internen Standards in einen 10 ml Maßkolben gegeben und mit Wasser aufgefüllt.

Probe V1: 195 °C, Mikrocellulose

Probe V2: 150 °C, Mikrocellulose

Probe V3: über 200 °C, Mikrocellulose (Temperatur konnte nicht exakt gemessen werden)

Probe V45: 180 °C, Maisspindeln

Tabelle 16: Bestimmung der Menge an Lävulinsäure in Probe V1

EW...Einwaage

Menge... Vorhandene Probenmenge

m₁...Menge an Lävulinsäure im Maßkolben (10 ml)m₂...Menge an Lävulinsäure bezogen auf die Einwaagem₃...Menge an Lävulinsäure in der Probe

	EW [mg]	Fläche	c [mg/ml]	Menge [g]	c _{berechnet} [mg/ml]	m ₁ [mg]	m ₂ [mg/g]	m ₃ [mg]
Caprons.	8,8	679,248	1,76					
Lävulins.		290,961			1,318	6,59	7,61	2115,11
Probe V1	865,3			277,76				

Tabelle 17: Bestimmung der Menge an Lävulinsäure in Probe V2

	EW [mg]	Fläche	c [mg/ml]	Menge [g]	c _{berechnet} [mg/ml]	m ₁ [mg]	m ₂ [mg/g]	m ₃ [mg]
Caprons.	8,9	341,628	0,89					
Lävulins.		287,335			1,308	13,08	8,57	2284,26
Probe V2	1526			266,4				

Tabelle 18: Bestimmung der Menge an Lävulinsäure in Probe V3

	EW [mg]	Fläche	c [mg/ml]	Menge [g]	c _{berechnet} [mg/ml]	m ₁ [mg]	m ₂ [mg/g]	m ₃ [mg]
Caprons.	8,1	279,862	0,81					
Lävulins.		412,155			2,085	20,85	12,70	2178,77
Probe V3	1642,7			171,57				

Tabelle 19: Bestimmung der Menge an Lävulinsäure in Probe V45

	EW [mg]	Fläche	c [mg/ml]	Menge [g]	c _{berechnet} [mg/ml]	m ₁ [mg]	m ₂ [mg/g]	m ₃ [mg]
Caprons.	13,3	534,021	1,33					
Lävulins.		162,321			0,706	7,06	4,66	1311,02
Probe V45	1516,3			281,31				

4.2.2 Ausbeute

Tabelle 20: Berechnung der Ausbeute an Lävulinsäure nach der Destillation

n...Die Stoffmenge wurde über das Molekulargewicht des Cellulosemonomers

Anhydroglucose (162,15 g/mol) berechnet

Ausbeute...Ausbeute der Theorie

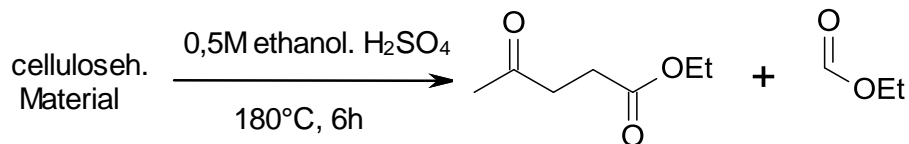
Ansatz	Material	Einwaage [g]	n[mol]	Produkt _{theor.} [g]	Produkt _{ist.} [g]	Ausbeute [%]
V1	Mikrocellulose	8,01	0,049	5,74	1,59	28
V2	Mikrocellulose	8,02	0,049	5,74	1,72	30
V3	Mikrocellulose	8	0,049	5,73	1,64	29
V45	Maisspindeln	4,70	0,029	3,36	0,96	29

Anhand Tabelle 20 ist ersichtlich, dass bei den Ansätzen mit Mikrocellulose als Rohstoff (V1 – V3) die Ausbeute konstant bleibt und somit eine Temperaturänderung von 150 °C auf 190 °C keine signifikanten Auswirkungen auf die Ausbeute zeigt.

Die tatsächliche Produktmenge ist deutlich kleiner als die, die über GC/FID ermittelt wurde. Verluste traten zum einen bei der Extraktion mit Diethylether auf, und zum anderen blieb ein kleiner Teil bei der Destillation als Rückstand mit den Verunreinigungen im Sumpf zurück. Zusätzlich ist zu erkennen, dass es bei Verwendung von Maisspindeln als Rohstoff zu keiner Verringerung der Ausbeute gekommen ist, was darauf hindeutet, dass der enthaltene Hemicellulosen- und Ligninteil sich nicht auf die Hydrolyse der Cellulose auswirkt.

4.3 Herstellung von Ethyllävulinat

Die Herstellung von Ethyllävulinat beruht auf der säurekatalysierten Hydrolyse, anschließender Dehydratisierung bzw. Hydratisierung und in situ Veresterung von cellulosehaltigem Ausgangsmaterial.



Die Reaktionsbedingungen sind vergleichbar jener der Herstellung von Lävulinsäure. Der Unterschied besteht darin, dass anstelle wässriger Schwefelsäure ethanolische verwendet wurde. Dies sollte die direkte Veresterung der Lävulinsäure bewirken. Als Rohstoff dienten mikrokristalline Cellulose und Maisspindeln.

Nach der Reaktion wurde die Reaktionslösung einer GC-MS Analyse unterzogen. Abbildung 30 zeigt das erhaltene Chromatogramm, in welchem das entstandene Ethyllävulinat (Peak 4) und das Ethylformiat, das von dem Ethanolpeak (Peak 1) überlagert wird, ersichtlich sind. Das Ethylformiat konnte durch Vergrößerung des Bereichs identifiziert werden.

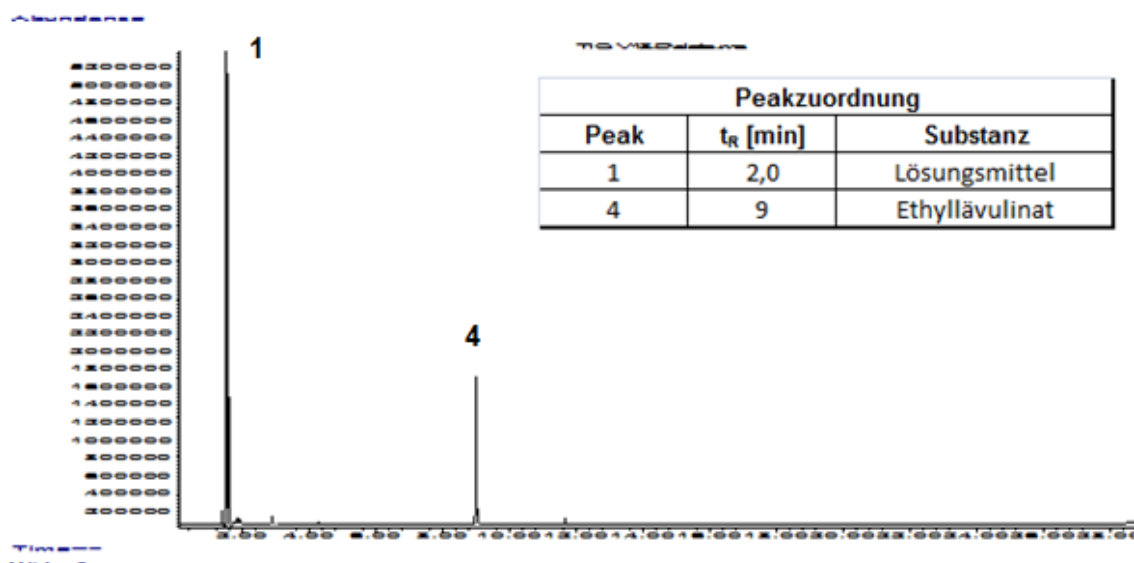


Abbildung 30: GC der Reaktionslösung mit Ethyllävulinat als Hauptprodukt

Das Ethyllävulinat wurde mit Hilfe des Massenspektrums bzw. über das entsprechende Fragmentierungsmuster (s.Abb.31) identifiziert.

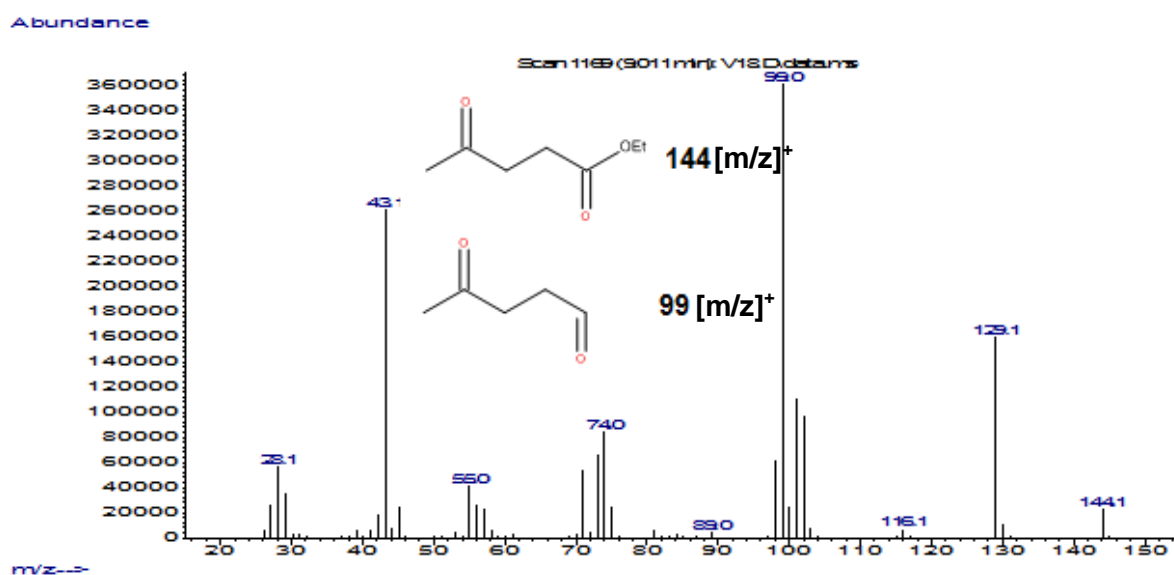


Abbildung 31: Massenspektrum von Ethyllävulinat mit zugeordneten Fragmenten

Die Lävulinsäure konnte durch Reinigung mittels Kugelrohrdestillation (Siedebereich $\sim 67\text{ }^{\circ}\text{C} - 74\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p = 2,0 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$) mit einer Reinheit von 95 % (GC) gewonnen werden. Es handelte sich dabei um eine leichtgelbliche Flüssigkeit.

4.3.1 Ausbeute

Tabelle 21: Berechnung der Ausbeute an Ethyllävulinat nach der Destillation

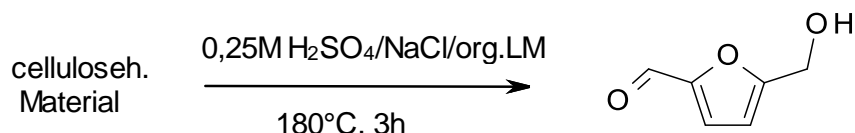
Ausbeute... Ausbeute der Theorie

Ansatz	Material	Einwaage [g]	n [mmol]	Produkt _{theor.} [g]	Produkt _{ist.} [g]	Ausbeute [%]
V8	Mikrocell.	8,03	50	7,13	1,34	19
V49	Maisspindeln	11,45	28	4,07	0,73	18

Wie auch bei der Herstellung von Lävulinsäure ist hier kein Unterschied in der Ausbeute bei Verwendung von Mikrocellulose und Maisspindeln als Ausgangsmaterial zu erkennen. Die praktische Ausbeute ist aber deutlich geringer als bei der Synthese von Lävulinsäure, obwohl die Aufarbeitung des flüssigen Esters und der damit verbundenen besseren Destillierbarkeit mit weniger Verlusten behaftet sein sollte. Dies liegt wohl am Fehlen von Wasser, das für die Hydrolyse der Cellulose zur Glucose benötigt wird (s.Abb.3) und in der Reaktionslösung ist außer dem Wasseranteil des Ethanols und der Schwefelsäure soweit kein Wasser vorhanden.

4.4 Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural

Die Synthese von Lävulinsäure beruht auf der säurekatalysierten Hydrolyse und anschließender Dehydratisierung von cellulosehaltigem Ausgangsmaterial.



Die Reaktionsbedingungen sind angelehnt an jene von Amiri et al. ^[28] Diese verwenden 0,5 % H₂SO₄ und eine Temperatur von 180 °C bei einer Reaktionszeit von 3 Stunden. Die wässrige Phase wird mit 30 % NaCl angereichert. Als Rohmaterial wird Reisstroh, das vorher getrocknet und gemahlen wurde, verwendet. Es wird von einer theoretischen Ausbeute von 6,4 % bei Verwendung eines Einphasenreaktors und 25,1 % bei Verwendung eines Zweiphasenreaktors berichtet.

Für die eigenen Ansätze wurden mikrokristalline Cellulose und Maisspindeln als Ausgangsmaterial verwendet. Die Reaktionszeit wurde gegenüber den vorherigen Versuchen auf 3 Stunden halbiert um mögliche Nebenreaktionen und die Hydratisierung zu Lävulinsäure zu minimieren. Es wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt, um deren Extraktionseigenschaften zu testen. So wurden Versuche mit Aceton, 2-Butanol und Gemischen aus Aceton/Methylisobutylketon (MIBK) und 2-Butanol/Methylisobutylketon durchgeführt.

4.4.1 Aceton

Aceton mischt sich üblicherweise sehr gut mit Wasser. Ist dieses jedoch mit NaCl gesättigt, kommt es zur teilweisen Entmischung und zur Bildung zweier Phasen. Nach Beendigung der Reaktion und Abtrennung der Acetonphase wurde diese einer GC-MS Analyse unterzogen. Abbildung 32 zeigt das erhaltene Chromatogramm. In diesem ist ersichtlich, dass Mesityloxid (4-Methylpent-3-en-2-on) und (5-Methyl-2-furyl)-3-buten-2-on (s. Abb. 33 und 34) als Nebenprodukte bei dieser Reaktion entstanden sind. Diese Angaben beruhen auf der Auswertung der Massenspektren. Mesityloxid entsteht durch Aldolkondensation zweier Acetonmoleküle. (5-Methyl-2-furyl)-3-buten-2-on ist durch Aldolkondensation von Aceton mit 5-Hydroxymethylfurfural entstanden. Trotz zweier Phasen ist noch immer viel Wasser in der Acetonphase vorhanden. Somit enthält diese auch Schwefelsäure (pH 1), welche als Katalysator für diese Nebenreaktionen agieren könnte.

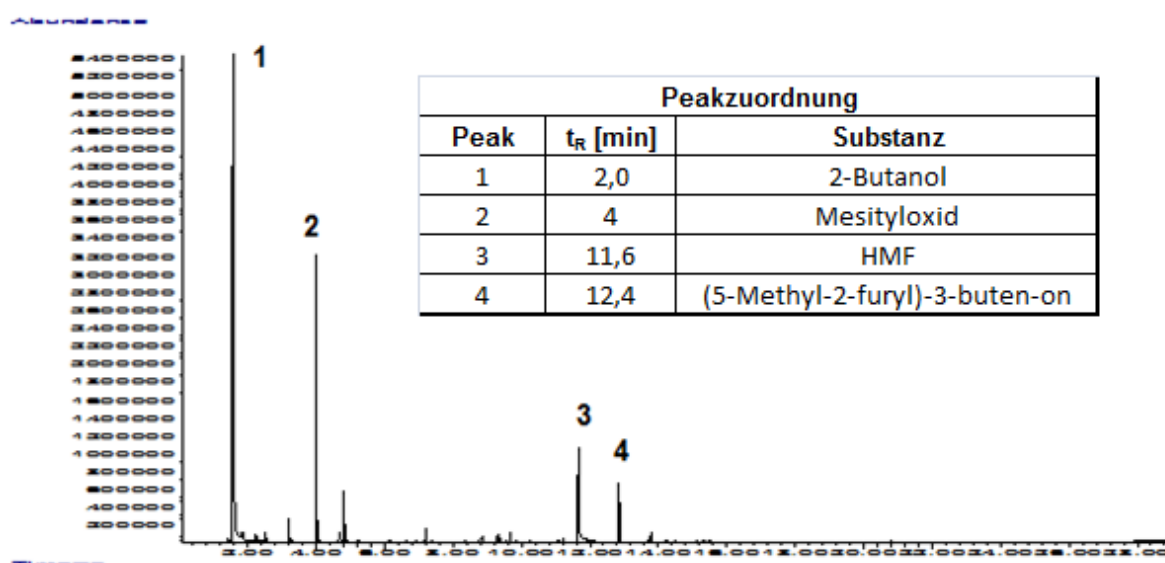


Abbildung 32: GC der Reaktionslösung mit 5-Hydroxymethylfurfural als Produkt

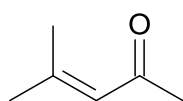


Abbildung 33: Mesityloxid

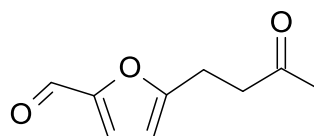


Abbildung 34: (5-Methyl-2-furyl)-but-3-en-2-on

5-Hydroxymethylfurfural wurde mit Hilfe des Massenspektrums bzw. über das entsprechende Fragmentierungsmuster (s.Abb.35) identifiziert.

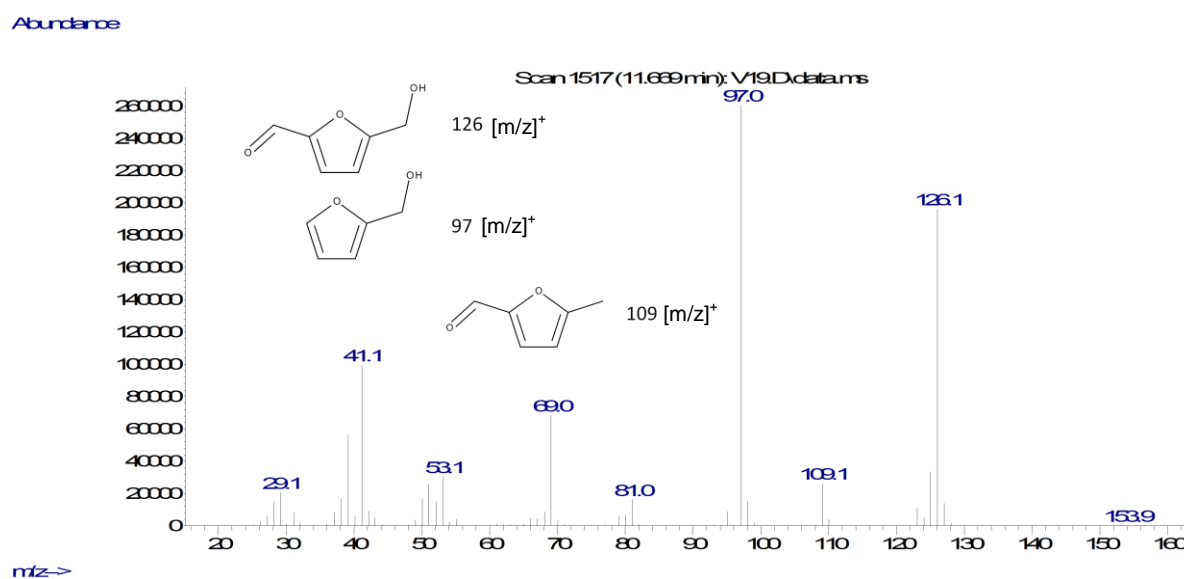


Abbildung 35: Massenspektrum von 5-Hydroxymethylfurfural mit zugeordneten Fragmenten

4.4.2 2-Butanol

Abbildung 37 zeigt das Chromatogramm der abgetrennten 2-Butanolphase nach beendeter Reaktion. In diesem ist ersichtlich, dass neben dem Hauptprodukt 5-Hydroxymethylfurfural (Peak 3) Di-sec-butylether (Peak 2) und 5-(2-Butoxymethyl)furfural (Peak 4) als Nebenprodukte entstanden sind. Der Ether entsteht aus der Reaktion zweier Butanolmoleküle. Im Chromatogramm sind 2 Etherpeaks zu sehen, was auf ein substanzspezifisches Linerproblem zurückzuführen ist. 5-(2-Butoxymethyl)furfural (s.Abb.36) entsteht durch Reaktion von HMF mit 2-Butanol. Katalysiert werden die Reaktionen durch die Schwefelsäure, die bedingt durch die Wasserlöslichkeit des 2-Butanols zum Teil auch in der organischen Phase vorhanden ist (pH 1).

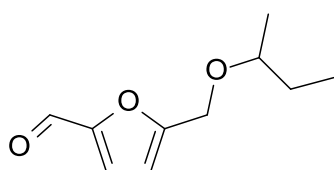


Abbildung 36: 5-(2-Butoxymethyl)furfural

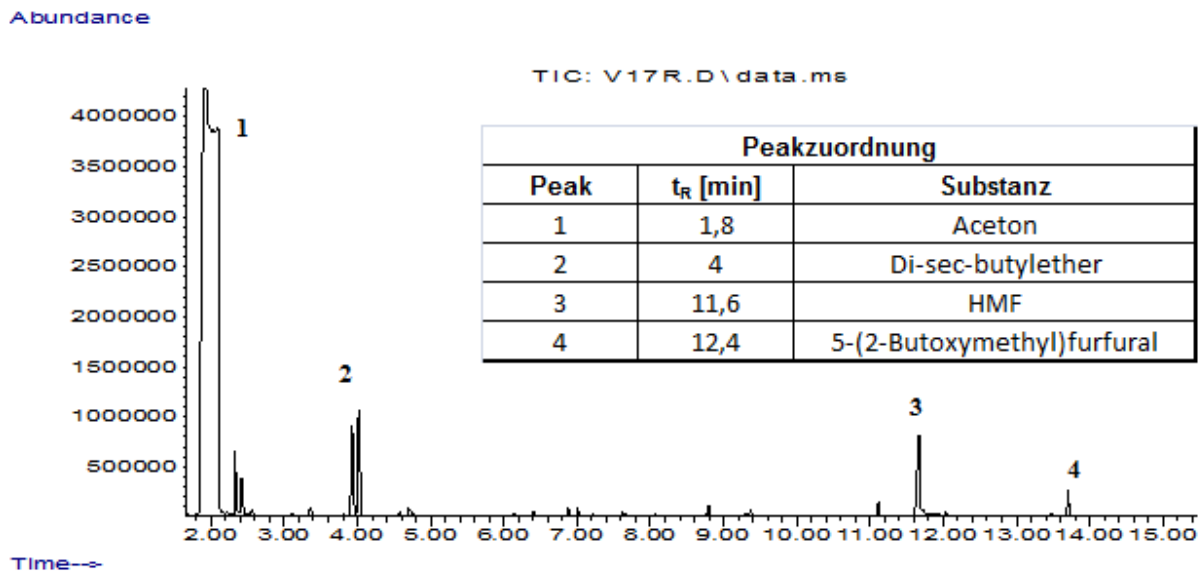


Abbildung 37: GC der Reaktionslösung mit 5-Hydroxymethylfurfural als Produkt

4.4.3 Ausbeute

Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet, da eine Abtrennung und Reinigung des polaren HMF's aus wässriger Lösung sehr aufwendig ist. Stattdessen sollten mehr Ansätze mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt werden. Außerdem waren nur geringe Mengen an Produkt vorhanden, was die Aufarbeitung zusätzlich erschwert hätte. In der Literatur werden einige Methoden wie z.B. Hochvakuumdestillation und Ionenaustauschchromatographie beschrieben ^[25].

So wurde die Ausbeute an HMF durch GC-FID Analyse mit Hilfe einer externen Kalibration ermittelt.

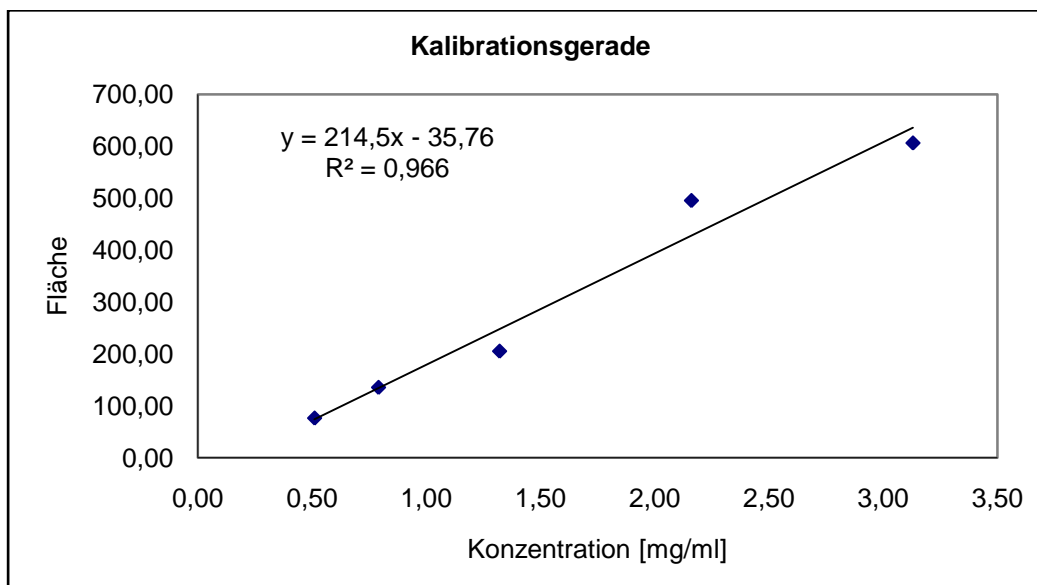


Abbildung 38: Kalibrationsgerade für die Bestimmung der Ausbeute an HMF

Tabelle 22 zeigt nochmals die Bedingungen der durchgeführten Ansätze. Aus den erhaltenen Daten sieht man in Tabelle 23, dass eine Verringerung der Säurekonzentration auf 0,25 mol/l zu einer Steigerung der Ausbeute von 5 % auf 16 % führt. Dies liegt wohl daran, dass es dadurch weniger säurekatalysierte Nebenreaktionen gibt (z.B.: Veretherung von HMF mit 2-Butanol). Auch eine Konzentration von 0,125 mol/l (V28) führt zu keiner Verringerung der Ausbeute. Eine Zugabe von Methylisobutylketon zu 2-Butanol und Aceton wirkt sich positiv aus. Der Grund liegt wahrscheinlich in der verringerten Wasserlöslichkeit und der damit verbundenen verringerten Säuremenge in der organischen Phase. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Ausbeuten geringer sind als bei der Synthese von Lävulinsäure. Dies ist wohl auf die geringere Stabilität von HMF zurückzuführen. So treten, wie gezeigt, Nebenreaktionen und Folgereaktionen (Hydratisierung) auf.

Tabelle 22: Ansatzmengen für die Herstellung von Hydroxymethylfurfural

Versuch	Ausgangssubstanz		Säure		Lösungsmittel		NaCl [g]
	Substanz	Menge [g]	CH_2SO_4 [mol/l]	Menge [g]	Lösungsmittel	Menge [ml]	
V24	Mikrocellulose	8,04	0,25	70,73	2-BuOH	200	24,75
V25	Mikrocellulose	8,13	0,5	93,66	2-BuOH	200	28,3
V26	Mikrocellulose	8,03	0,25	70,82	2-BuOH/MIBK	100/100	21,28
V28	Mikrocellulose	8,06	0,125	74,83	2-BuOH/MIBK	100/100	22,45
V30	Mikrocellulose	8,07	0,25	71,53	1-BuOH	200	21,46
V36	Maisspindel	9,32	0,25	71,79	2-BuOH/MIBK	100/100	21,54
V39	Mikrocellulose	7,98	0,25	71,86	Aceton/MIBK	100/100	21,56

Tabelle 23: Bestimmung der Ausbeute an HMF

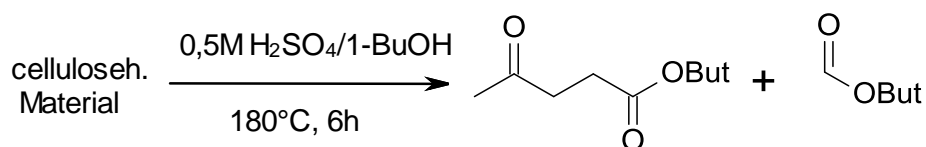
Ausbeute... Ausbeute der Theorie

Versuch	Einwaage [g]	c [mg/ml]	Fläche	Menge [mg]	c [mg/g]	Probe [g]	Gesamt [mg]	Ausbeute [%]
V24	1,00	1,23	228,91	6,17	6,15	165,10	1015,01	16
V25	1,03	0,62	97,48	3,11	3,01	104,22	313,25	5
V26	1,01	1,55	296,71	7,75	7,67	149,96	1149,60	18
V28	0,97	1,49	284,39	7,46	7,70	144,23	1110,39	18
V30	1,06	0,99	176,70	4,95	4,69	158,74	744,56	12
V36	1,03	0,91	159,79	4,56	4,44	129,58	575,79	20
V39	1,02	2,34	467,27	11,72	11,49	112,04	1287,43	21

4.5 Herstellung von Butyllävulinat

4.5.1 Direkte Herstellung

Die Herstellung von Butyllävulinat beruht analog der Ethyllävulinatherstellung auf der säurekatalysierten Hydrolyse, anschließender Dehydratisierung bzw. Hydratisierung und in situ Veresterung von cellulosehaltigem Ausgangsmaterial.



Die Reaktionsbedingungen sind vergleichbar mit denen der Herstellung von Lävulinsäure, mit dem Unterschied, dass bei der Herstellung 1-Butanol hinzugegeben wurde. Dieses soll die Lävulinsäure direkt in den Butylester umwandeln. Als Ausgangsmaterial wurden mikrokristalline Cellulose und Maisspindeln verwendet.

Nach Ende der Reaktion wurde die abgetrennte Butanolphase einer GC-MS Analyse unterzogen. Abbildung 40 zeigt das erhaltene Chromatogramm. In diesem ist ersichtlich, dass als Hauptprodukt das Butyllävulinat (Peak 4) entstanden ist. Des Weiteren ist eine relativ große Menge an Dibutylether (Peak 3) vorhanden. Dieses entsteht aus der Reaktion von Butanol mit Schwefelsäure. Als Nebenprodukt hat sich 5-Butoxymethylfurfural (Peak 5) gebildet. Dies liegt mit Sicherheit daran, dass ein Teil des bei der Hydrolyse gebildeten 5-Hydroxymethylfurfurals in die Butanolphase gelangt und in dieser nicht weiter zur Lävulinsäure hydratisiert wird. Allerdings wird dieses dann zu 5-Butoxymethylfurfural (s.Abb.39) verethert.

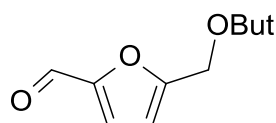


Abbildung 39: 5-Butoxymethylfurfural

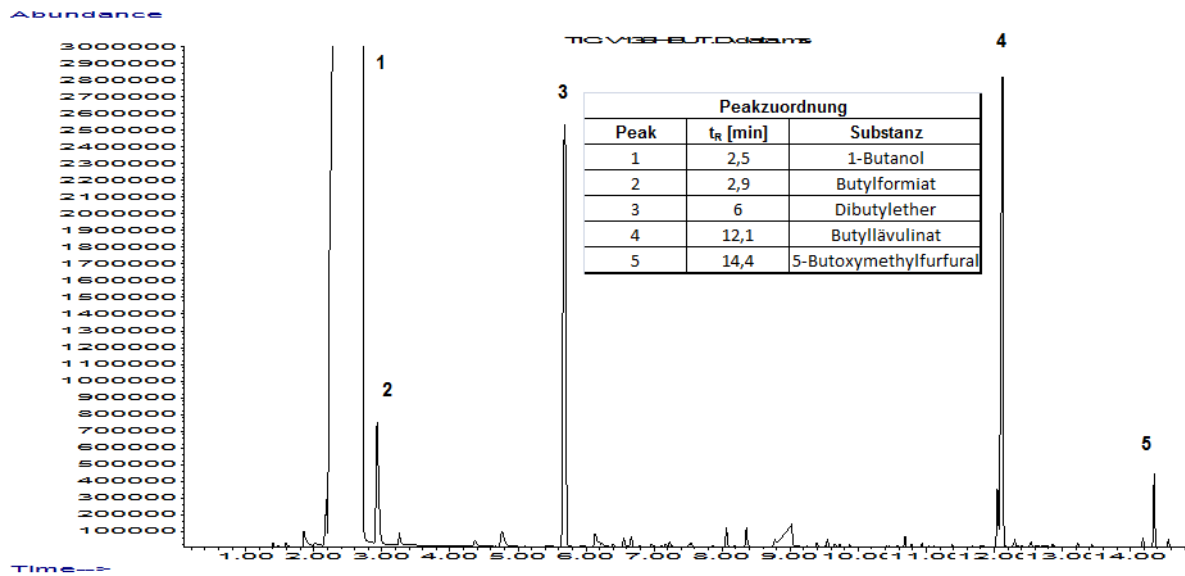


Abbildung 40: GC der Butanolphase mit Butyllävulinat als Produkt

Das Butyllävulinat wurde mit Hilfe des Massenspektrums bzw. über das entsprechende Fragmentierungsmuster (s.Abb.41) identifiziert.

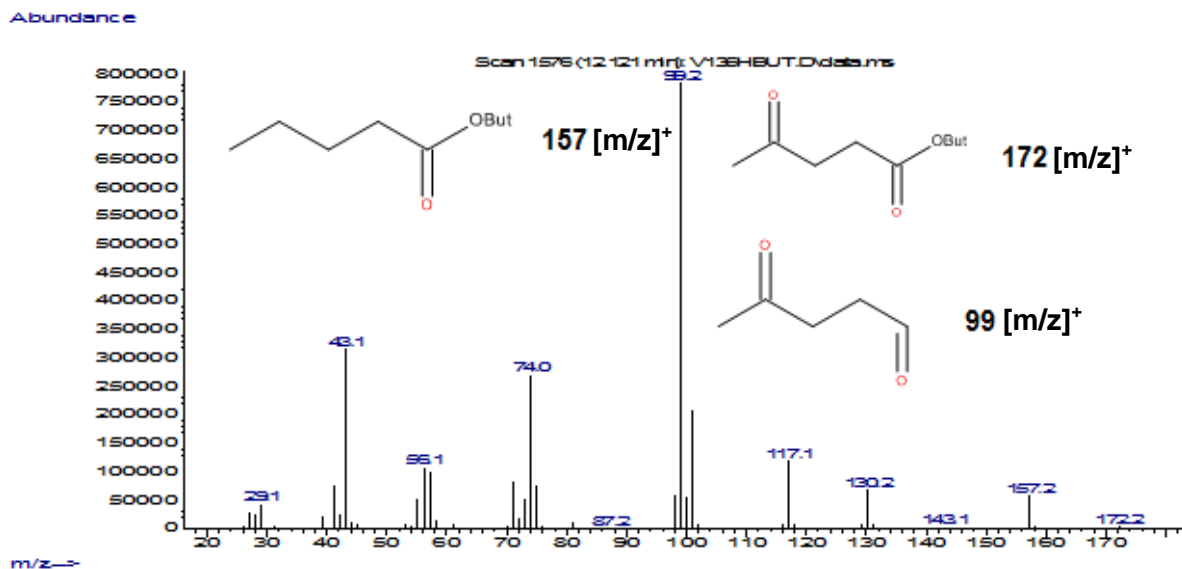


Abbildung 41: Massenspektrum von Butyllävulinat mit zugeordneten Fragmenten

Butyllävulinat konnte durch Reinigung mittels Kugelrohrdestillation (Siedebereich ~ 69 °C – 81 °C; $p = 2,2 \cdot 10^{-1}$ mbar) mit einer Reinheit von nur ~70 % (GC) gewonnen werden. Es spricht einiges dafür, dass in der Butanolphase Oligosaccharide vorhanden sind, die mittels Gaschromatographie unter den gegebenen Bedingungen nicht detektierbar sind, aber die Aufarbeitung beeinträchtigen und während der Kugelrohrdestillation zu Produkten wie Cyclopent-2-en-1-on oder Butyllactat zersetzt

werden. In Abbildung 42 und in Abbildung 43 sieht man die Chromatogramme des Destillationsprodukts von Lävulinsäure mit Mikrocellulose bzw. Maisspindeln als Ausgangsmaterial. Es konnten allerdings nur wenige Substanzen anhand der MS-Datenbank ermittelt werden. Die Bildung dieser Substanzen kann nicht wirklich erklärt werden, wie aber erwähnt könnte es sich um Humine handeln, die sich in der Butanolphase gelöst haben. In Abbildung 43 konnten Phenolderivate identifiziert werden, was darauf hindeutet, dass auch der Ligninanteil in den Maisspindeln zu dem Destillationsproblem beiträgt. Um die Reinigung zu erleichtern, wurde eine zweistufige Herstellung durchgeführt.

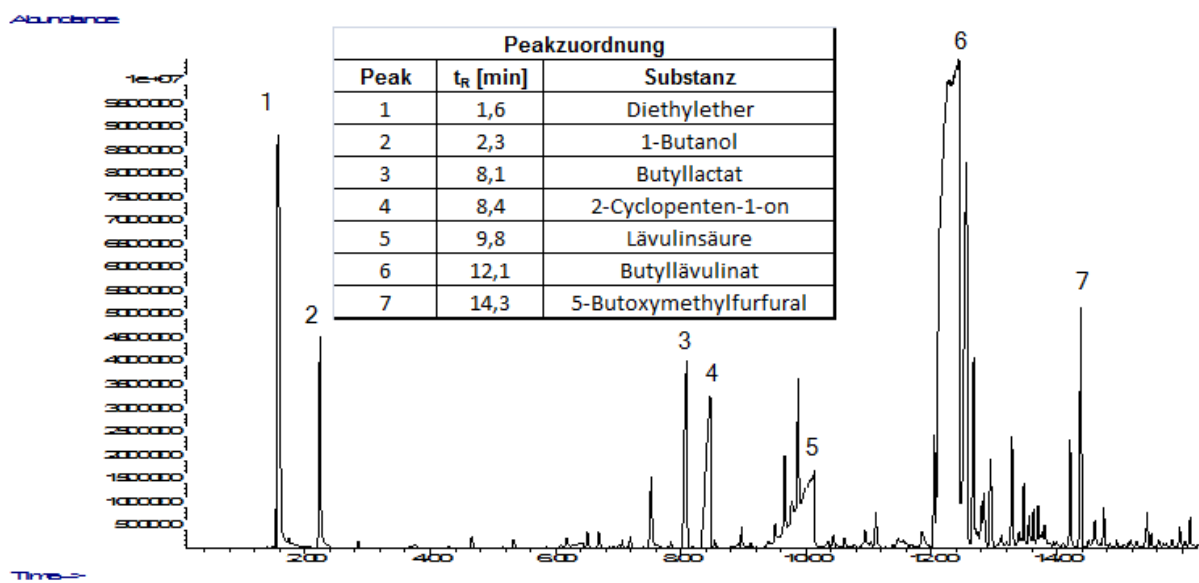


Abbildung 42: GC des Produkts nach der Kugelrohrdestillation mit Mikrocellulose als Material

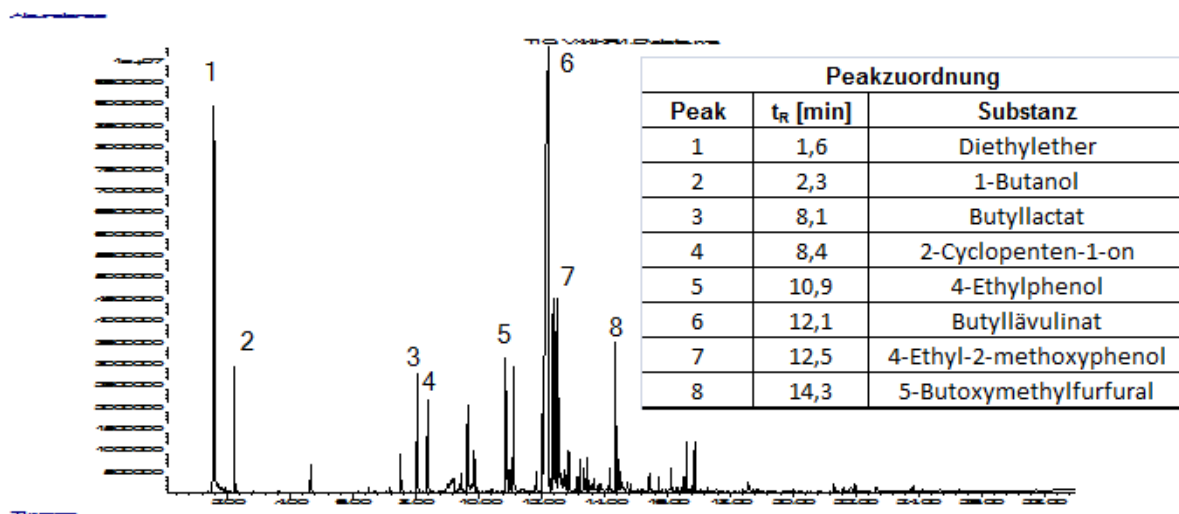
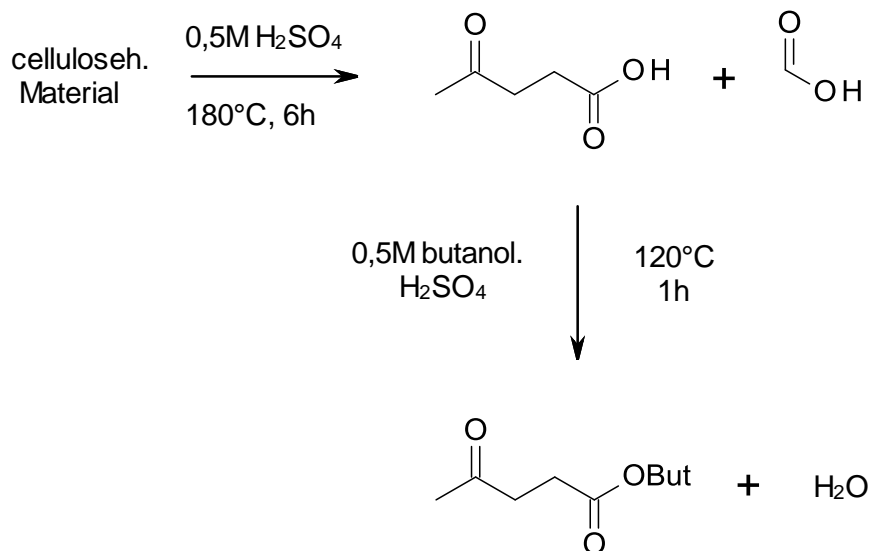


Abbildung 43: GC des Produkts nach der Kugelrohrdestillation mit Maisspindeln als Material

4.5.2 Zweistufige Herstellung

Da das Butyllävulinat der einstufigen Synthese nur eine Reinheit von 70 % hatte, wurde versucht, mittels zweistufiger Umsetzung die Reinheit zu erhöhen.



Die Darstellung beruht einerseits auf der herkömmlichen Synthese von Lävulinsäure (s.Kap.4.2), welche im zweiten Schritt mit Butanol verestert wird. Diese Umsetzung fand auch säurekatalysiert statt.

Auch hier wurde das Butyllävulinat mittels Kugelrohrdestillation gereinigt. Es fiel auf, dass es sich bei dieser Art der Herstellung besser destillieren ließ (Siedebereich ~ 61 °C – 65 °C; $p = 1,6 \cdot 10^{-1}$ mbar), auch blieb im Unterschied zur direkten Herstellung nur ein minimaler Rückstand im Sumpf. Beim Produkt handelte es sich dabei um eine gelbliche Flüssigkeit, welche eine Reinheit von mehr als 95 % (GC) aufwies.

4.5.3 Ausbeute

Beim Vergleich der Ausbeuten der beiden Herstellungsmethoden ist ersichtlich, dass die Ausbeute mit der zweistufigen Herstellung höhere Ausbeuten erzielbar sind (s.Tab.24 und 25). Dazu kommt noch, dass bei dieser Variante das Produkt eine Reinheit von 95 % aufweist, im Gegensatz zu ~70 % bei der direkten Herstellung. Die Umsetzung von Lävulinsäure zum Butylester verläuft beinahe quantitativ, da ähnliche Ausbeuten wie bei der Herstellung von Lävulinsäure erreicht werden. Nach den vorliegenden Daten ist die zweistufige Herstellung zu bevorzugen. Für die direkte Herstellung müssen die Reinigungsschritte noch optimiert werden.

Tabelle 24: Bestimmung der Ausbeute an Butyllävunitat aus der direkten Herstellung

Ausbeute...Ausbeute der Theorie

Probe	Einwaage [g]	n [mmol]	Produkt _{theor.} [g]	Produkt _{ist.} [g]	Ausbeute [%]
Mikrokrist. Cell.	8,45	52	8,97	1,41	16
Maisspindel	11,81	29	5,02	0,74	15

Tabelle 25: Bestimmung der Ausbeute an Butyllävunitat aus der zweistufigen Herstellung

Ausbeute...Ausbeute der Theorie

Probe	Einwaage [g]	n [mmol]	Produkt _{theor.} [g]	Produkt _{ist.} [g]	Ausbeute [%]
Mikrokrist. Cell.	8,29	51	8,80	2,01	23
Maisspindel	11,80	29	5,01	1,35	27

4.5.4 Butyllävulinat als RME Additiv

In Tabelle 3 ist ersichtlich das Ethyllävulinat als Biodiesel Additiv durchaus geeignet ist. Deshalb sollte auch Butyllävulinat auf seine Eignung als Additiv geprüft werden.

Butyllävulinat der Firma Sigma-Aldrich (98 %) wurde in verschiedenen Konzentrationen im Biodiesel (RME) gelöst und die entsprechenden Mischungen wurden daraufhin auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht.

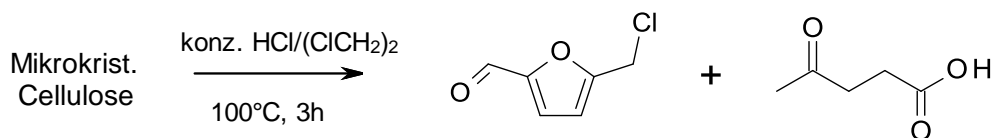
Tabelle 26: Physikalische Eigenschaften von Butyllävulinat als RME-Additiv

Parameter	Grenzwert EN14214	RME	Butyllävulinat-Zusatz[%m/m]				
			0,1	1	5	10	100
$\rho_{15^{\circ}\text{C}}$ [kg/m ³]	860-900	885	883	884	887	891	982
$\nu_{40^{\circ}\text{C}}$ [mm ² /s]	3,5-5,0	4,77	4,45	4,41	4,26	4,08	2,10
Flammpunkt[°C]	≥101	146	174	164	146	136	-
Ox.Stab.[h]	≥6,0	0,96	1,95	1,93	2,05	2,14	-
CFPP[°C]		-12	-14	-13	-14	-15	-33

Laut den Ergebnissen der Untersuchungen hat das Vermengen des RME mit dem Butyllävulinat geringfügige Änderungen in den physikalischen Eigenschaften erbracht. So führte die Zugabe zu einem leichten Ansteigen der Dichte und zu einer Verringerung der Viskosität, was als positiver Effekt angesehen werden kann. Der Flammpunkt wird durch die Zugabe verringert, was nicht optimal ist. Allerdings ist der Wert bei einer Zugabe von 10 % immer noch innerhalb des Grenzwertes. Die Oxidationsstabilität wird durch das Beimengen minimal erhöht und der CFPP wird minimal verringert. Aus den erhaltenen Daten kann man folgern, dass eine Zugabe von Butyllävulinat durchaus mit positiven Eigenschaften behaftet ist, und somit in Betracht gezogen werden kann. Reines Butyllävulinat kann jedoch nicht verwendet werden, obwohl es mit -33 °C einen guten CFPP aufweist. Das Problem besteht darin, dass die Dichte und die Viskosität nicht der Norm entsprechen.

4.6 Herstellung von 5-Chlormethylfurfural

Die Herstellung von 5-Chlormethylfurfural beruht analog der 5-Hydroxymethylfurfuralherstellung auf der säurekatalysierten Hydrolyse und anschließenden Dehydratisierung von cellulosehaltigem Ausgangsmaterial.



Die Reaktionsbedingungen wurden nach der Arbeit von Mascari et al. ^[34] gewählt, welche bei der Hydrolyse von mikrokristalliner Cellulose mit konzentrierter HCl und 1,2-Dichlorethan bei einer Temperatur von 100 °C und einer Reaktionszeit von 3 Stunden von einer theoretischen Ausbeute von 84 % berichten.

Zu Beginn wurde die Reaktion im Experimentalreaktor (s.Abb.26) durchgeführt. Allerdings wurde schnell klar, dass dieser nicht die erforderliche Inertheit gegenüber konzentrierter Salzsäure aufweist. Die erhaltene Lösung war tiefgrün und die 2 Phasen konnten nicht voneinander getrennt werden. Durch Reaktion der Säure mit dem Stahl dürfte sich Eisen(II)-chlorid gebildet haben, was die grüne Farbe erklären würde. Deshalb wurde der Versuch in einem Glaskolben mit Rückflusskühler durchgeführt.

Nach Abtrennung der organischen Phase wurde diese einer GC-MS Analyse unterzogen. Abbildung 44 zeigt das Chromatogramm dieser Analyse. Man sieht, dass außer dem Chlormethylfurfural kein anderes Produkt entstanden ist.

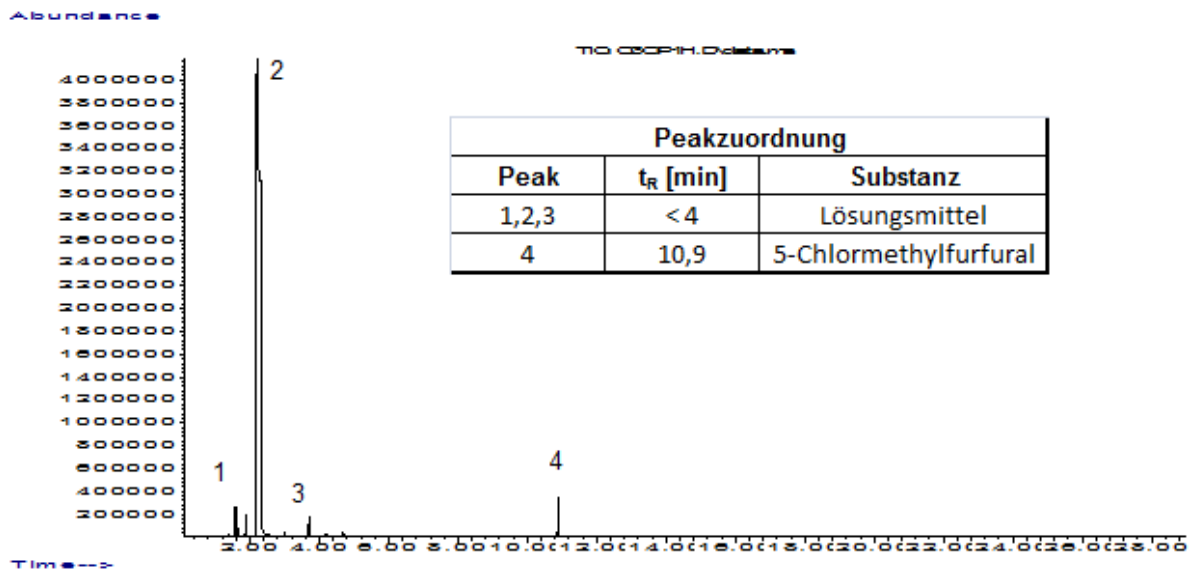


Abbildung 44: GC der Reaktionslösung mit 5-Chlormethylfurfural als Produkt

Das 5-Chlormethylfurfural konnte mit Hilfe des Massenspektrums bzw. über das entsprechende Fragmentierungsmuster (s. Abb.45) identifiziert werden

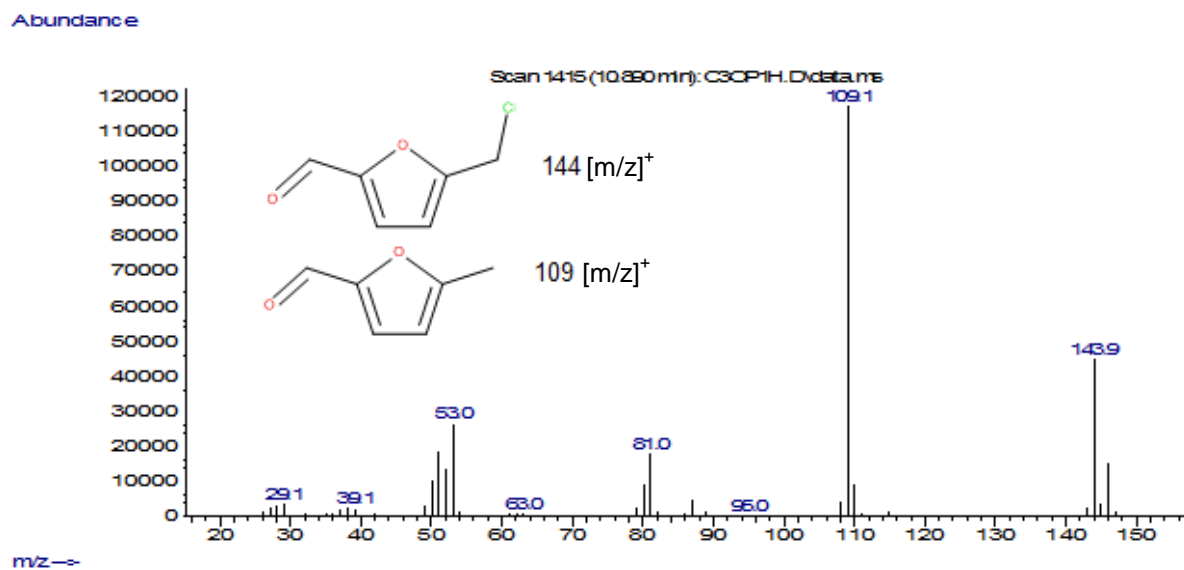


Abbildung 45: Massenspektrum von 5-Chlormethylfurfural mit zugeordneten Fragmenten

4.6.1 Ausbeute

Es ist nicht möglich die Ausbeute dieser Reaktion anzugeben, da nicht genug Cellulose umgesetzt wurde. So konnte auch bei einer Ansatzmenge von 5 g an Mikrocellulose nicht mehr als ein paar 100 mg an Rohprodukt gewonnen werden,

das dazu noch starke Verunreinigungen aufwies. Eine Kugelrohrdestillation konnte daher nicht durchgeführt werden. Der geringe Umsatz ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Reaktion nicht, wie in der Literatur beschrieben, in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt werden konnte.

4.7 Hochtemperaturhydrolyse

Wasser hat im überkritischen Bereich besondere Eigenschaften. So kommt es beim kritischen Punkt (374 °C, 221 bar) zu großen Änderungen der Dichte und Viskosität. So besitzt das überkritische Fluid die Dichte einer Flüssigkeit und die Viskosität eines Gases. Des Weiteren kommt es zu einem Absinken der Dielektrizitätskonstante von 80 auf 2 - 25, was sich auf das Löseverhalten auswirkt. So ist überkritisches Wasser in der Lage zahlreiche organische Substanzen, die ansonsten nicht wasserlöslich wären, zu lösen. Im Gegensatz dazu verringert sich die Löslichkeit von Salzen stark. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Änderung des Ionenprodukts K_w . Unter Normalbedingungen beträgt dieses $1 \times 10^{-14} \text{ (mol/l)}^2$. Bei einem Druck von 34,5 MPa und einer Temperatur von 300°C steigt das Ionenprodukt auf $1 \times 10^{-11} \text{ (mol/l)}^2$. Dies führt dazu, dass die Hydroniumkonzentration von $1 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ auf $3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, also um den Faktor 30, steigt. Unter diesen Bedingungen besitzt das überkritische Wasser die Fähigkeit eines Säurekatalysators, welcher die Cellulosehydrolyse ermöglichen soll^[42,43].

Die durchgeführten Versuche wurden in einem Autoklav der Firma Büchi (Model: Limbo is; s.Abb.25) durchgeführt. Mit diesen konnten Bedingungen im subkritischen Bereich realisiert werden (300°C, 80 bar). Oben angeführte Effekte kommen aber auch in diesem Bereich teilweise und in abgeschwächter Form zur Geltung.

4.7.1 Hydrolyse mit reinem Wasser

Der Ansatz wurde bei 300 °C durchgeführt. Es stellte sich ein Druck von 80 bar ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung einer GC-MS Analyse unterzogen. Abbildung 46 zeigt das Chromatogramm dieser Analyse. Das Hauptprodukt der Hydrolyse war Essigsäure (Peak 1). Auch Lävulinsäure wurde

unter diesen Bedingungen gebildet (Peak 7). Daneben haben sich auch noch weitere C5-C6 Moleküle gebildet (Peak 2-6). Diese konnten mittels MS- Datenbank ermittelt werden (s.Abb.47) Es ist anzunehmen, dass es aufgrund der hohen Temperatur und des hohen Drucks zu dieser vermehrten Anzahl an Nebenreaktionen und zur Herabsetzung der Selektivität Richtung Lävulinsäure gekommen ist. Möglicherweise kommt es unter diesen Bedingungen bei der Hydratisierung von HMF (s.Abb.5) nicht zur Abspaltung von Ameisensäure, sondern zu einem erneuten Ringschluss, wodurch die Cyclopentenderivate entstehen. An den Intensitäten der Peaks ist allerdings zu sehen, dass der Umsatz relativ gering war, daher wurde auf die Bestimmung der Ausbeute an Lävulinsäure verzichtet.

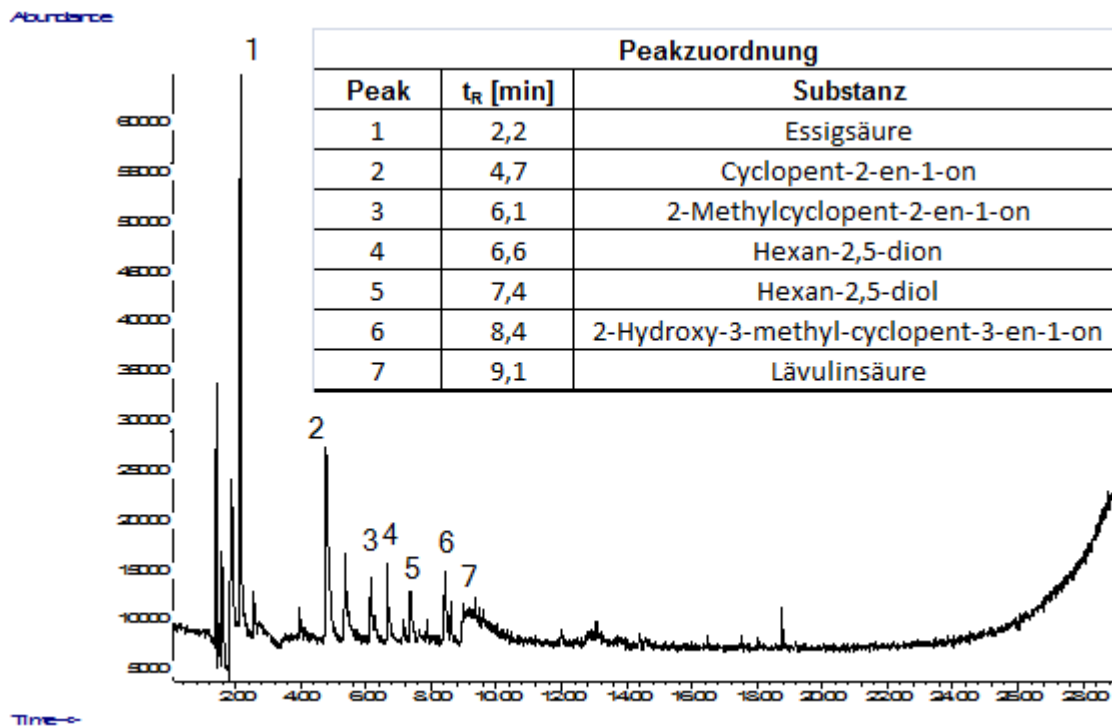


Abbildung 46: Chromatogramm der Hydrolyse mit reinem Wasser

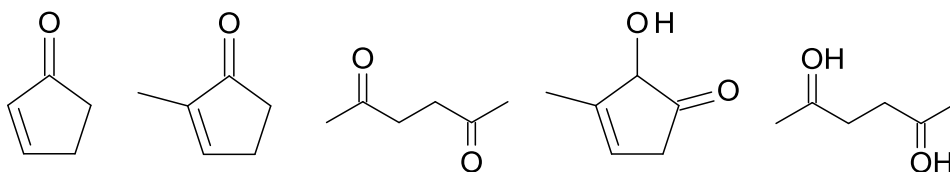


Abbildung 47: Einige Produkte der Hydrolyse mit reinem Wasser

4.7.2 Hydrolyse mit 1-prozentiger NaCl Lösung

Es wurden Hydrolyseversuche mit Natriumchloridlösungen durchgeführt. Es sollte getestet werden, ob eine Zugabe des Salzes, wie bei der Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural, Auswirkungen auf die Produktbildung hat. Dort führt eine Zugabe zu einer Erhöhung der HMF Selektivität^[63].

Abbildung 48 zeigt das Chromatogramm dieses Versuchs. Es zeigt, dass die Zugabe von NaCl zu einer vermehrten Bildung von Lävulinsäure (Peak 7) und Cyclopent-2-en-1-on (Peak 2) geführt hat. Die Menge an Essigsäure (Peak 1) und den anderen Produkten (3-7) blieb konstant. Es hat den Anschein als führt eine Zugabe an NaCl zu einer erhöhten Bildung von C5 Produkten (Lävulinsäure, Cyclopent-2-en-1on). Die Ursache dieses Effekts ist unklar. Der höhere Umsatz ist möglicherweise auf eine erhöhte Löslichkeit der Cellulose aufgrund der vorhandenen Chloridionen zurückzuführen. Ionische Flüssigkeiten sind nämlich darum in der Lage Cellulose zu lösen, da das schwachgebundene Chloridanion in der Lage ist Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxygruppen der Cellulose zu bilden, was dazu führt, dass inter und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zerstört werden und die Stabilität herabgesetzt wird^[31]. Unter den Bedingungen bei 300 °C und 80 bar könnten die Chloridionen im Natriumchlorid solche Fähigkeiten in abgeschwächter Form besitzen, was den erhöhten Umsatz erklären würde.

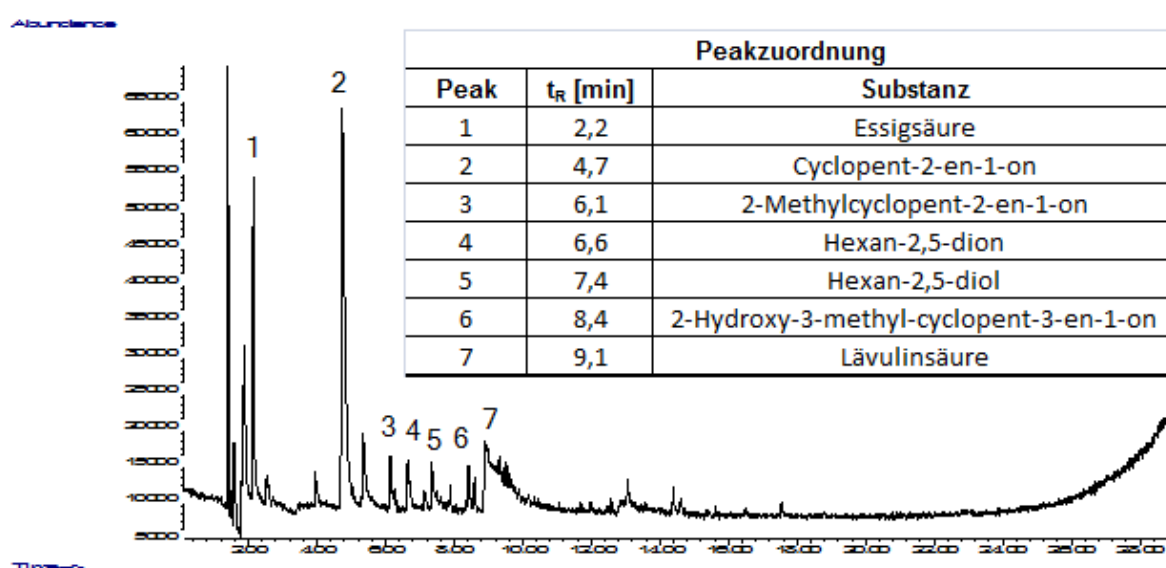


Abbildung 48: Chromatogramm der Hydrolyse mit 1 prozentiger NaCl Lösung

4.7.3 Hydrolyse mit 5-prozentiger NaCl Lösung

Die Erhöhung der Salzkonzentration auf 5 % führte zu einem deutlichen Anstieg der C5 Moleküle (Lävulinsäure, Cyclopent-2-en-1-on; s.Abb.49). Die Ausbeute an Lävulinsäure konnte mittels GC-FID ermittelt werden, sie betrug 6 % der Theorie. Es wurde auch ein Versuch mit 10-prozentiger NaCl Lösung durchgeführt, allerdings führte dies wieder zu einer Verringerung der Lävulinsäureausbeute. Daher liegt die optimale NaCl Konzentration im Bereich von 5 %.

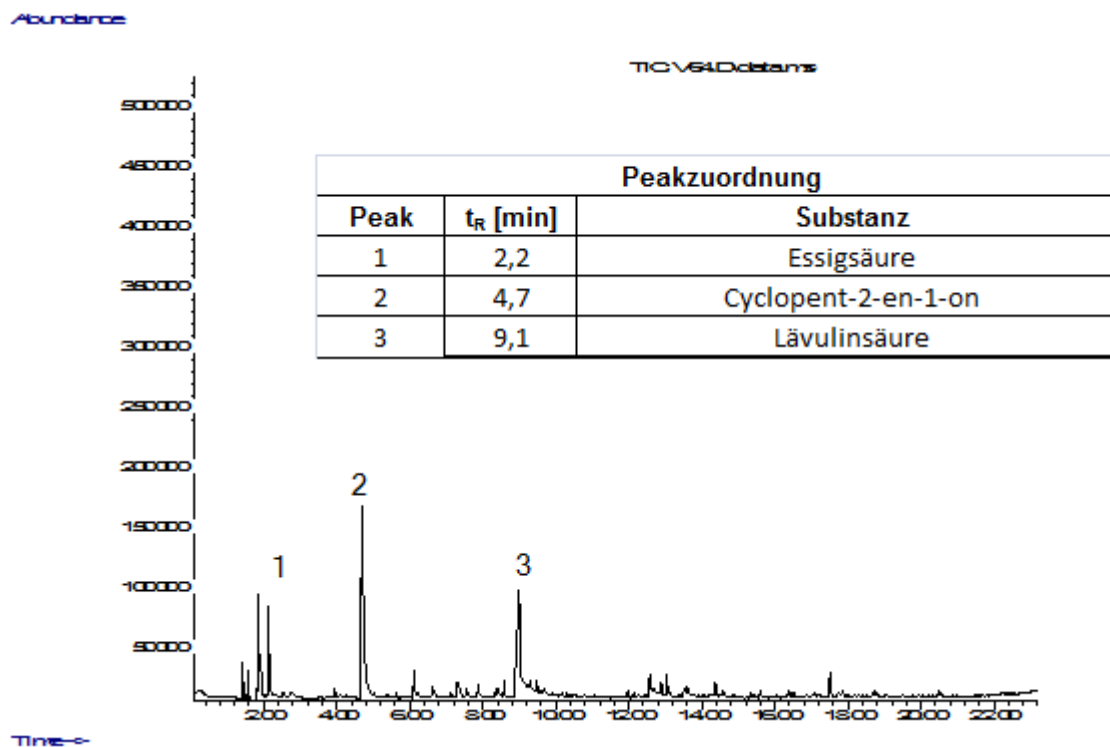


Abbildung 49: Chromatogramm der Hydrolyse mit 5-prozentiger NaCl Lösung

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Zusammenfassend ist in Abbildung 50 eine Übersicht der durchgeführten Reaktionen zu sehen.

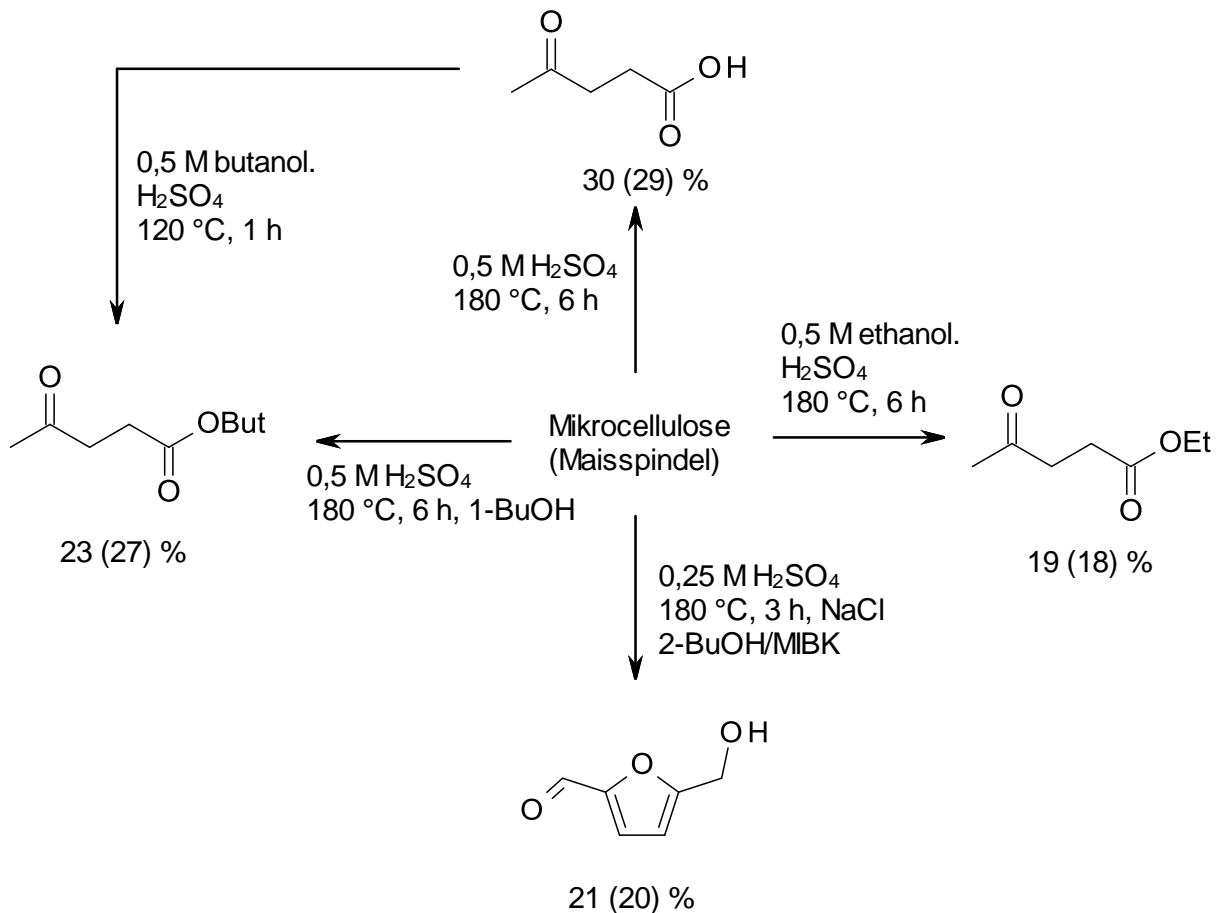


Abbildung 50: Reaktionsübersicht

Die Ausbeuten liegen je nach Reaktion zwischen 19 und 30 % und konnten somit im Vergleich zur Literatur nicht verbessert werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass Maisspindeln durchaus Potential als Celluloserohstoff haben, da ähnliche Ausbeuten wie bei reiner mikrokristalliner Cellulose erhalten wurden. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Gewinnung von Lävulinsäure und deren Derivate effizienter und einfacher gegenüber der Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural ist. Somit ist in Zukunft wohl eher mit einer großtechnischen

Gewinnung von Lävulinsäure aus cellulosehaltigen Rohstoffen zu rechnen. Es gibt auch schon Pilotanlagen, die Lävulinsäure im Biofinprozess (s.Kap.2.6.2.1) herstellen.

Trotzdem ist es auch wichtig, weiter an einer Verbesserung an der Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural zu arbeiten, da dieses eine wertvolle Ausgangssubstanz darstellt. Daraus können einige Furanderivate hergestellt werden, die ein breites Anwendungsgebiet aufweisen (s.Kap.2.7.1). Zusätzliches Interesse dürfte dabei auch der Preis erwecken. 5-Hydroxymethylfurfural ist deutlich teurer als Lävulinsäure, was an der schwierigeren Herstellung und vor allem an der aufwendigeren Aufarbeitung liegt. Diese stellt nach wie vor ein Problem dar, für dessen Lösung noch Arbeit investiert werden muss.

Die Herstellung von Butyllävulinat wurde über 2 Wege hergestellt, wobei die zweistufige Synthese über das Zwischenprodukt Lävulinsäure zu bevorzugen ist. Über diesen Weg konnten die in Abbildung 50 angegebenen Ausbeuten erreicht werden. Es konnte auch gezeigt werden, dass Butyllävulinat durchaus als Biodiesel-Additiv in Betracht gezogen werden kann. Vor allem auf die Kälteeigenschaften wirkt sich eine Zugabe positiv aus.

Bei den Hochtemperaturhydrolyseversuchen konnte gezeigt werden, dass eine Zugabe von NaCl zu einer vermehrten Bildung von Lävulinsäure führt. Hier wäre es interessant weitere Versuche im superkritischen Bereich durchzuführen.

Bei Verwendung lignocellulosehaltiger Materialien wird es auch wichtig sein, sämtliche Komponenten zu nützen, um die Rentabilität zu gewährleisten. So muss vor allem die Trennung der drei Komponenten verbessert werden, damit der Cellulose- und Hemicellulosenanteil möglichst effizient chemisch verwertet werden kann, und der Ligninanteil z.B. rein einer energetischen Verwertung zugeführt werden kann.

6 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Cellulose.....	3
Abbildung 2: Schema der Struktur von Buchenholzlignin und die 3 Ausgangsmomere ^[46] ..	5
Abbildung 3: Säurekatalysierte Hydrolyse von Cellulose zu Glucose ^[2]	7
Abbildung 4: Bildung von 5-Hydroxymethylfurfural aus Glucose.....	7
Abbildung 5: Hydratisierung von 5-Hydroxymethylfurfural zu Lävulin- und Ameisensäure... 8	8
Abbildung 6: Säurekatalytischer Abbau von lignocellulosehaltigen Materialien ^[5]	8
Abbildung 7: Bildung von Furfural aus Pentosan ^[7]	9
Abbildung 8: Humine ^[53]	10
Abbildung 9: Lävulinsäure.....	10
Abbildung 10: Überblick über Rohstoffe und Anwendungen von Lävulinsäure ^[7]	11
Abbildung 11: Wichtige Lävulinsäurederivate	12
Abbildung 12: Wege zur Gewinnung möglicher Treibstoffe aus Lävulinsäure ^[9]	13
Abbildung 13: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)	16
Abbildung 14: Wichtige HMF- Derivate ^[22]	17
Abbildung 15: Poly(ethylen 2,5-furandicarboxylat)	18
Abbildung 16: Polyurethan aus 2,5-Bis(Hydroxymethyl)uran	18
Abbildung 17: Herstellung von Alkanen aus HMF ^[9]	19
Abbildung 18: Schematische Darstellung eines Zweiphasenreaktors ^[28]	20
Abbildung 19: 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid [BMIM]Cl.....	21
Abbildung 20: 5-Chlormethylfurfural (CMF).....	22
Abbildung 21: Herstellung von 5-Chlormethylfurfural ^[36]	22
Abbildung 22: Furfural.....	23
Abbildung 23: Furanverbindungen, die durch Hydrierung von Furfural gewonnen werden können ^[61]	23
Abbildung 24: Synthese von 6-alkyl-undecan aus 2-Methylfuran.....	24
Abbildung 25: Büchi Autoklav	26
Abbildung 26: Experimentalreaktor aus Stahl	26
Abbildung 27: Maisspindel (ganz und gemahlen)	27
Abbildung 28: GC der Reaktionslösung mit Lävulinsäure als Hauptprodukt	35
Abbildung 29: Massenspektrum der Lävulinsäure mit zugeordneten Fragmenten.....	36
Abbildung 30: GC der Reaktionslösung mit Ethyllävulinat als Hauptprodukt.....	40
Abbildung 31: Massenspektrum von Ethyllävulinat mit zugeordneten Fragmenten.....	41
Abbildung 32: GC der Reaktionslösung mit 5-Hydroxymethylfurfural als Produkt	43
Abbildung 33: Mesityloxid	43
Abbildung 34: (5-Methyl-2-furyl)-but-3-en-2-on	43
Abbildung 35: Massenspektrum von 5-Hydroxymethylfurfural mit zugeordneten Fragmenten	44
Abbildung 36: 5-(2-Butoxymethyl)furfural	44
Abbildung 37: GC der Reaktionslösung mit 5-Hydroxymethylfurfural als Produkt.....	45
Abbildung 38: Kalibrationsgerade für die Bestimmung der Ausbeute an HMF.....	45
Abbildung 39: 5-Butoxymethylfurfural	47
Abbildung 40: GC der Butanolphase mit Butyllävulinat als Produkt	48
Abbildung 41: Massenspektrum von Butyllävulinat mit zugeordneten Fragmenten.....	48
Abbildung 42: GC des Produkts nach der Kugelrohrdestillation mit Mikrocellulose als Material	49
Abbildung 43: GC des Produkts nach der Kugelrohrdestillation mit Maisspindeln als Material	49

Abbildung 44: GC der Reaktionslösung mit 5-Chlormethylfurfural als Produkt	54
Abbildung 45: Massenspektrum von 5-Chlormethylfurfural mit zugeordneten Fragmenten ..	54
Abbildung 46: Chromatogramm der Hydrolyse mit reinem Wasser	56
Abbildung 47: Einige Produkte der Hydrolyse mit reinem Wasser	56
Abbildung 48: Chromatogramm der Hydrolyse mit 1 prozentiger NaCl Lösung	57
Abbildung 49: Chromatogramm der Hydrolyse mit 5-prozentiger NaCl Lösung	58
Abbildung 50: Reaktionsübersicht	59

7 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Zusammensetzung einiger lignocellulosehaltiger Materialien ^[4]	4
Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften der Lävulinsäure ^[6]	11
Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Ethyllävulinat als BSME-Additiv ^[62]	13
Tabelle 4: Zusammensetzung von P-Serien Treibstoff ^[56]	14
Tabelle 5: Übersicht über die theoretische Ausbeute an Lävulinsäure aus cellulosehaltigen Rohstoffen	15
Tabelle 6: Physikalische Eigenschaften von 5-Hydroxymethylfurfural ^[21]	16
Tabelle 7: Eigenschaften von 2,5-Dimethylfuran im Vergleich zu Ethanol und Benzin ^[60]	19
Tabelle 8: Ausbeute an HMF bei der Herstellung aus Fructose ^[5]	20
Tabelle 9: Übersicht über bisherige theoretische Ausbeuten an HMF aus Cellulose	21
Tabelle 10: GC-FID Parameter	28
Tabelle 11: GC-MS Parameter	28
Tabelle 12: Ansatzmengen für die Herstellung von Hydroxymethylfurfural	31
Tabelle 13: Ansatzmengen für die Hochtemperaturhydrolyse	33
Tabelle 14: Cellulosebestimmung in Maisspindeln	34
Tabelle 15: Ermittlung des Responsefaktors	37
Tabelle 16: Bestimmung der Menge an Lävulinsäure in Probe V1	38
Tabelle 17: Bestimmung der Menge an Lävulinsäure in Probe V2	38
Tabelle 18: Bestimmung der Menge an Lävulinsäure in Probe V3	38
Tabelle 19: Bestimmung der Menge an Lävulinsäure in Probe V45	38
Tabelle 20: Berechnung der Ausbeute an Lävulinsäure nach der Destillation	39
Tabelle 21: Berechnung der Ausbeute an Ethyllävulinat nach der Destillation	41
Tabelle 22: Ansatzmengen für die Herstellung von Hydroxymethylfurfural	46
Tabelle 23: Bestimmung der Ausbeute an HMF	46
Tabelle 24: Bestimmung der Ausbeute an Butyllävunitat aus der direkten Herstellung	51
Tabelle 25: Bestimmung der Ausbeute an Butyllävunitat aus der zweistufigen Herstellung ..	51
Tabelle 26: Physikalische Eigenschaften von Butyllävulinat als RME-Additiv	52

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Römpps Chemie-Lexikon, „Cellulose“, Onlineversion, www.roempp.com
- [2] Daniel Hayes, Prof. Julian Ross, Prof. M. H. B. Hayes, Prof. Steve Fitzpatrick, The Biofine Process: Production of Levulinic Acid, Furfural and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks. *Biorefineries- Industrial Processes and Products* **2006**, 1, 139-164
- [3] Krässig, H.; Schurz, J.; Steadman, R. G.; Schliefer, K.; Albrecht, W.; Mohring, M.; Schlosser, H.: Cellulose. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**
- [4] Hans Günther Hirschberg, Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau. *Springer Verlag* **1999**, 436
- [5] Rackemann, D. W.; Doherty, W. O. S., The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2011**, 5 (2), 198-214
- [6] Klingler, F. D.; Ebertz, W.: Oxocarboxylic Acids. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**
- [7] Kamm, B.; Kamm, M.; Schmidt, M.; Hirth, T.; Schulze, M.: Lignocellulose-based Chemical Products and Product Family Trees. In *Biorefineries-Industrial Processes and Products*; Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**; pp 97-149
- [8] Heeres, H.; Handana, R.; Chunai, D.; Borromeus Rasrendra, C.; Girisuta, B.; Jan Heeres, H.: Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to [gamma]-valerolactone using ruthenium catalysts. *Green Chemistry* **2009**, 11, 1247-1255
- [9] Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A.: Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* **2010**, 12, 1493-1513
- [10] C. Chang, P. Cen, X.Ma, Levulinic Acid Production from Wheat Straw, *Bioresource Technology*. **2007**, 98, 1448-1453
- [11] Farone WA, Cuzens JE, Method for the production of levulinic acid and its derivatives, US patent 6054611 (2000)
- [12] BASF: Cellulose processing, Onlineresource: http://www.catalysts.basf.com/chemicals/web/en/content/products-and-industries/ionic-liquids/applications/cellulose_processing
- [13] Yan, L.; Yang, N.; Pang, H.; Liao, B.: Production of Levulinic Acid from Bagasse and Paddy Straw by Liquefaction in the Presence of Hydrochloride Acid. *CLEAN – Soil, Air, Water* **2008**, 36, 158-163
- [14] Serrano-Ruiz, J. C.; Braden, D. J.; West, R. M.; Dumesic, J. A.: Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 100, 184-189
- [15] Jow, J.; Rorrer, G. L.; Hawley, M. C.; Lampion, D. T. A.: Dehydration of d-fructose to levulinic acid over LZV zeolite catalyst. *Biomass* **1987**, 14, 185-194
- [16] Redmon BC, Process for the production of levulinic acid, US patent 2738367
- [17] Lourvanij K, Partial dehydration of glucose to oxygenated hydrocarbons in molecular-sieving catalysts [PHD Thesis]. Oregon State University, Oregon, (1995)
- [18] Hegner J, Pereira KC, DeBoef B, Lucht BL, Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis, *Tetrahedron Letters* **2010**, 51, 2356-2358
- [19] Peng, L.; Lin, L.; Zhang, J.; Zhuang, J.; Zhang, B.; Gong, Y. Catalytic Conversion of Cellulose to Levulinic Acid by Metal Chlorides. *Molecules* **2010**, 15, 5258-5272

- [20] Römpps Chemie-Lexikon, „5-Hydroxymethylfurfural“, Onlineversion, www.roempp.com
- [21] “Chemical Book: 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd Produkt Beschreibung”, Onlineresource: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_DE_CB6266813.htm
- [22] Ståhlberg, T.; Fu, W.; Woodley, J. M.; Riisager, A.: Synthesis of 5-(Hydroxymethyl)furfural in Ionic Liquids: Paving the Way to Renewable Chemicals. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 451-458
- [23] Yan, H.; Yang, Y.; Tong, D.; Xiang, X.; Hu, C.: Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over SO₄²⁻/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃ solid acid catalysts. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1558-1563
- [24] Moreau, C.; Durand, R.; Razigade, S.; Duhamet, J.; Faugeras, P.; Rivalier, P.; Ros, P.; Avignon, G.: Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites. *Applied Catalysis A: General* **1996**, *145*, 211-224
- [25] Kuster, B. F. M.: 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch - Stärke* **1990**, *42*, 314-321
- [26] Shimizu, K.-i.; Uozumi, R.; Satsuma, A.: Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1849-1853
- [27] Roman-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A.: Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature* **2007**, *447*, 982-985
- [28] Amiri, H.; Karimi, K.; Roodpeyma, S.: Production of furans from rice straw by single-phase and biphasic systems. *Carbohydrate Research* **2010**, *345*, 2133-2138.
- [29] Römpps Chemie-Lexikon, „ionische Flüssigkeit“, Onlineversion, www.roempp.com
- [30] Meindersma, G. W.; Maase, M.; De Haan, A. B.: Ionic Liquids. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**
- [31] Zhang, H.; Wu, J.; Zhang, J.; He, J.: 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride Room Temperature Ionic Liquid: A New and Powerful Nonderivatizing Solvent for Cellulose. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8272-8277
- [32] Binder, J. B.; Raines, R. T.: Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1979-1985
- [33] Zhang, Z.; Zhao, Z. K.: Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. *Bioresource Technology* **2010**, *101*, 1111-1114
- [34] Mascal, M.; Nikitin, E. B.: Dramatic Advancements in the Saccharide to 5-(Chloromethyl)furfural Conversion Reaction. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 859-861
- [35] Mascal, M.; Nikitin, E. B.: High-yield conversion of plant biomass into the key value-added feedstocks 5-(hydroxymethyl)furfural, levulinic acid, and levulinic esters via 5-(chloromethyl)furfural. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 370-373
- [36] Mascal, M.; Nikitin, E. B.: Co-processing of Carbohydrates and Lipids in Oil Crops To Produce a Hybrid Biodiesel. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 2170-2171
- [37] Mamman, A. S.; Lee, J.-M.; Kim, Y.-C.; Hwang, I. T.; Park, N.-J.; Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Hwang, J.-S.: Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2008**, *2*, 438-454
- [38] Hoydonckx, H. E.; Van Rhijn, W. M.; Van Rhijn, W.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A.: Furfural and Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**
- [39] Römpps Chemie-Lexikon, „Furfural“, Onlineversion, www.roempp.com

- [40] Corma, A.; de la Torre, O.; Renz, M.; Villandier, N., Production of High-Quality Diesel from Biomass Waste Products. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (10), 2375-2378
- [41] Kürschner, K., Hoffer, A., Jenkins, S.H., Vieweg, W., Cellulose und Cellulosederivate. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1933**, *92*, 145-154
- [42] "Supercritical Fluid", Onlineresource:
<http://www.kobelco.co.jp/eneka/p14/sfe01.htm>
- [43] Büchler, W: Modellierung des Reaktionsverhaltens von Glycerin in sub- und überkritischem Wasser. Dissertation, Karlsruhe, **2000**, 12-22
- [44] Willets, WR: Paper and Paperboard Characteristics, Nomenclature, and Significance of Tests:Third Edition. **1999**, 62-63
- [45] Norman, B: Alpha Cellulose: The Basis of all permanent papers, Onlineresource:
[http://www.jared-davis.com/Alpha Cellulose Article Norm Boris.pdf](http://www.jared-davis.com/Alpha%20Cellulose%20Article%20Norm%20Boris.pdf)
- [46] Römpps Chemie-Lexikon, „Lignin“, Onlineversion,
www.roempp.com
- [47] Saake, B.; Lehnen, R.: Lignin. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**
- [48] Gelbrich, M: Untersuchungen zur Synthese neuartiger Cellulosematerialien durch topochemische Polymerreaktion an mikrokristallinen Cellulosen. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1999**, 6-7
- [49] Römpps Chemie-Lexikon, „Polyosen“, Onlineversion,
www.roempp.com
- [50] Aita, GM, Salvi, D: Lignocellulose: A Source for Fuels and Chemicals, Onlineresource:
<http://www.lsuagcenter.com/en/communications/publications/agmag/archive/2009/fall/lignocellulose+a+source+for+fuels+and+chemicals.htm>
- [51] Patt, R.; Kordsachia, O.; Süttinger, R.; Ohtani, Y.; Hoesch, J. F.; Ehrler, P.; Eichinger, R.; Holik, H.; Hamm, U.; Rohmann, M. E.; Mummenhoff, P.; Petermann, E.; Miller, R. F.; Frank, D.; Wilken, R.; Baumgarten, H. L.; Rentrop, G.-H., Paper and Pulp. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000
- [52] Lundquist, K.; Acid Degradation of Lignin. II. Separation and Identification of Low Molecular Weight Phenols. *Acta Chemica Scandinavica* **1970**, *24*, 889-907
- [53] Dee, S. J.; Bell, A. T., A Study of the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose Dissolved in Ionic Liquids and the Factors Influencing the Dehydration of Glucose and the Formation of Humins. *ChemSusChem* **2011**, *4* (8), 1166-1173
- [54] Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J., Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose to Levulinic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (6), 1696-1708
- [55] Paul, S., Alternative fuel. *United States Patent* **1996**, US 5,697,987
- [56] Department of Energy, Alternative Fuel Transportation Program; P-series Fuels; Final Rule: Onlineresource: http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/fedreg_p-series.pdf
- [57] Gandini, A.; Silvestre, A. J. D.; Neto, C. P.; Sousa, A. F.; Gomes, M., The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47* (1), 295-298
- [58] Moreau, C.; Belgacem, M. N.; Gandini, A., Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers. *Topics in Catalysis* **2004**, *27* (1), 11-30

- [59] Foundry Practise 255, Juni 2011; Onlineresource: [http://foseco-at-gifa.com/fileadmin/user_upload/endmarkets/foundry/GIFA/Foundry Practise/FP 255_d_low.pdf](http://foseco-at-gifa.com/fileadmin/user_upload/endmarkets/foundry/GIFA/Foundry_Practice/FP_255_d_low.pdf)
- [60] Zhong, S.; Daniel, R.; Xu, H.; Zhang, J.; Turner, D.; Wyszynski, M. L.; Richards, P., Combustion and Emissions of 2,5-Dimethylfuran in a Direct-Injection Spark-Ignition Engine. *Energy & Fuels* **2010**, *24* (5), 2891-2899
- [61] Zheng, H.-Y.; Zhu, Y.-L.; Teng, B.-T.; Bai, Z.-Q.; Zhang, C.-H.; Xiang, H.-W.; Li, Y.-W., Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *246* (1-2), 18-23
- [62] Joshi, H.; Moser, B. R.; Toler, J.; Smith, W. F.; Walker, T., Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35* (7), 3262-3266
- [63] Román-Leshkov, Y.; Dumesic, J., Solvent Effects on Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural in Biphasic Systems Saturated with Inorganic Salts. *Topics in Catalysis* **2009**, *52* (3), 297-303
- [64] Bozell, J. J.; Moens, L.; Elliott, D. C.; Wang, Y.; Neuenschwander, G. G.; Fitzpatrick, S. W.; Bilski, R. J.; Jarnefeld, J. L., Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling* **2000**, *28* (3-4), 227-239
- [65] Spezifikation Biodiesel DIN EN 14214, Onlineresource: <http://ulexlab.de/Aktuelles/Publikation/FAME-RME.pdf>