

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. März 2009 (26.03.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/037281 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C10G 1/08 (2006.01) C10G 1/06 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/062375
- (22) Internationales Anmeldedatum:
17. September 2008 (17.09.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
07116672.2 18. September 2007 (18.09.2007) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOTREL, Stefan
[DE/DE]; Landauerstr. 41, 67346 Speyer (DE). EM-
MELUTH, Mario [DE/DE]; Gronauer Str. 31, 64625
Bensheim (DE). BENÖHR, Alexander [DE/DE]; Gilgen-
str. 15b, 67346 Speyer (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn LLP, Theodor-Heuss-Anlage
12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts



WO 2009/037281 A2

(54) Title: METHOD FOR HYDROGENATING SEPARATION OF LIGNIN USING TRANSITION METAL CARBIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDRIERENDEN SPALTUNG VON LIGNIN AN ÜBERGANGSMETALLCARBIDEN

(57) Abstract: The present invention relates to a single-stage method for the hydrogenating separation of lignin using a catalyst comprising a transition metal carbide, optionally in mixture with additional catalysts, comprising the following steps: (A) mixing the catalyst or the catalyst mixture with lignin in at least one organic solvent; (B) conversion of the mixture from (A) with hydrogen; (C) separation of the reaction products.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur hydrierenden Spaltung von Lignin an einem ein Übergangsmetallcarbidgehaltenden Katalysator, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Katalysatoren, folgende Schritte umfassend: (A) Mischen des Katalysators oder des Katalysatormischs mit Lignin in mindestens einem organischen Lösungsmittel; (B) Umsetzung der Mischung aus (A) mit Wasserstoff; (C) Abtrennung der Reaktionsprodukte.

Verfahren zur hydrierenden Spaltung von Lignin an Übergangsmetallcarbiden

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur hydrierenden Spaltung von Lignin in Gegenwart von Wasserstoff und einem Übergangsmetallcarbidge bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in einem Lösungsmittel.

- 10 Lignin ist ein phenolisches Makromolekül, das sich aus verschiedenen Monomerbausteinen zusammensetzt und in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und dem Holz seine charakteristische Beschaffenheit verleiht. Bei der Herstellung von Cellulose fallen jährlich ca. 100 bis 150 Mio. t Lignin an. Die Abtrennung des Lignins erfolgt durch den Kraftprozess, wobei Holz mit einer Natriumsulfid- und Natriumhydroxid-haltigen Lösung bei ca. 170 °C behandelt wird und das Lignin als "Schwarzlauge" herausgelöst wird. Üblicherweise wird die „Schwarzlauge“ nach Aufkonzentrierung verbrannt und die dabei entstehende Wärme wird dem Prozess der Celluloseherstellung zugeführt. Alternativ kann aus der „Schwarzlauge“ das Lignin durch eine CO₂-Fällung als Feststoff abgetrennt und anderweitig verwendet werden.
- 15
- 20 Das so erhaltene Lignin wird "Kraft-Lignin" genannt und kommt als Zementbinder, Bindemittel für Pressspanplatten und als Dispergiermittel zum Einsatz.

- JP 2006 257577 A beschreibt die Vergasung von „Kraft-Lignin“ zu Wasserstoff und Methan in überkritischem Wasser. Erste Versuche zur hydrierenden Spaltung von Lignin reichen bis in die 1940er Jahre zurück.
- 25

- W. Lautsch, Cellul. Chem. 1941, 19, 69 - 87 und K. Freudenberg, Chem. Berichte 1941, 74, 171 - 183 beschreiben die hydrierende Ligninspaltung in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes. Hierbei konnten zum Teil hohe Ausbeuten an Cyclohexanol erreicht werden.
- 30

- M. Matsukara, Mokuzai Gakkaishi 1973c, 19, 171-176, Pepper et al., Can. J. Chem. 1963, 41, 2867-2875 und Can. J Chem. 1969, 48, 477-479 sowie Can. J. Chem. 1978, 56, 899 - 902 beschreiben die hydrierende Spaltung von Lignin zu Phenylpropanderivaten. Hierbei werden Katalysatorsysteme von Übergangsmetallen oder Übergangsmetalloxiden beschrieben, wie zum Beispiel Kupferchromoxid, Raney-Nickel und edelmetallhaltige Katalysatoren wie Ruthenium auf Aktivkohle oder Rhodium auf Aktivkohle. Die in diesen Studien beschriebene hydrierende Ligninspaltung dient vor allem der strukturellen Aufklärung des Lignins, und es werden ausschließlich schwefelfreie Ligninproben eingesetzt.
- 35
- 40

Kommerziell erhältliches Lignin bzw. „Kraft-Lignin“ wird dabei nicht eingesetzt. Es ist davon auszugehen, dass die in der Literatur beschriebenen Katalysatoren in Gegenwart hoher Schwefelkonzentrationen nicht mehr katalytisch aktiv sind.

- 5 In „Lignin Structure and Research“, American Chemical Society, Washington D.C. 1966, 207-225 ist die hydrogenolytische Spaltung mit nachfolgendem Hydro-Cracking von Lignin zu Phenol beschrieben. Da hierbei der Einsatz von Phenol als Lösungsmittel für Lignin erforderlich ist und Ausbeuten von nur ca. 20 % erreicht werden, erweist sich dieser Prozess jedoch nicht als wirtschaftlich.

10

Im Lignol[®]-Prozess wird Lignin durch hydrogenolytische Spaltung im stampfenden Wirbelbett bei 440 °C mit anschließender nicht katalysierter Hydrodealkylierung bei 500 °C umgesetzt.

- 15 Murchison, C.B., Murdick, D.A., Hydrocarbon Processing 1981, 60, 159 und Oyama, Catal. Today 1992, 15, 179 beschreiben die Schwefeltoleranz von Carbiden, z.B. bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid an Molybdäncarbid-Katalysatoren. Hierbei wird keine substantielle Vergiftung durch Gegenwart von Schwefelwasserstoff während der Reaktion festgestellt.

20

WO 2006/119357 A2 beschreibt einen Prozess zur Umsetzung von Lignin zu Biokraftstoffen und/oder aromatischen Ethern. Das beschriebene Verfahren teilt sich in drei Schritte: eine basenkatalysierte Spaltung (BCD = base-catalysed depolymerisation), eine partielle Hydrodeoxygenierung (SPHDO = stabilization/partial hydrodeoxygenation) und einen sogenannten Hydroprocessing-Schritt (HPR = Hydroprocessing).

25

Hierzu wird Lignin zunächst im Basischen partiell depolymerisiert. Dabei wird das Lignin vornehmlich durch Solvolyse von Etherbindungen zu einem Gemisch aus phenolischen Verbindungen wie zum Beispiel mono-, di- und trialkylierten Phenolen, Methoxyphenolen, Benzoldiolen sowie höhermolekularen Verbindungen mit zwei oder drei Benzoleinheiten umgesetzt. Als Katalysatoren kommen Alkali- und Erdalkalihydroxide zum Einsatz.

30

Im zweiten Schritt wird dieses Produktgemisch einer Hydrodeoxygenierung unterzogen, wobei vorwiegend Verbindungen erhalten werden, die nur eine Sauerstoff enthaltende Gruppe besitzen. Bei dieser heterogen katalysierten Reaktion können auch Übergangsmetallcarbide wie Wolfram-, Molybdän- und Vanadiumcarbide zum Einsatz kommen.

35

- 40 Im dritten Schritt wird das Reaktionsgemisch mit Wasserstoff umgesetzt, wobei zum Beispiel Hydrodeoxygenierung, Hydrierung und Hydrocracking ablaufen können.

Die hydrierende Spaltung von kommerziell erhältlichem Lignin, zum Beispiel aus dem Kraftprozess, ist mit klassischen katalytischen Systemen, wie zum Beispiel Palladium, Ruthenium oder Nickel enthaltenden Katalysatoren aufgrund des hohen Schwefelgehalts des Lignins nicht durchführbar. Die klassischen Katalysatoren werden durch den Schwefel vergiftet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfach durchzuführendes, einstufiges Verfahren zur hydrierenden Spaltung von Lignin bereitzustellen, welches sich zur Spaltung von schwefelhaltigem, schwefelarmem und schwefelfreiem Lignin gleichermaßen eignet.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur hydrierenden Spaltung von Lignin an einem ein Übergangsmetallcarbid enthaltenden Katalysator, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Katalysatoren, folgende Schritte umfassend:

- (A) Mischen des Katalysators oder des Katalysatorgemischs mit Lignin in mindestens einem organischen Lösungsmittel;
- (B) Umsetzung der Mischung aus (A) mit Wasserstoff;
- (C) Abtrennung der Reaktionsprodukte.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Spaltung von Lignin in einem Schritt als Eintopfsynthese möglich. Dies stellt eine deutliche Vereinfachung gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren dar, da eine vorgeschaltete basenkatalysierte Depolymerisation (BCD) und ein nachgeschalteter Hydroprocessing (HPR)-Schritt nicht mehr zwingend notwendig sind.

Der Ausdruck hydrierende Spaltung schließt erfindungsgemäß alle Reaktionen mit ein, bei denen es unter hydrierenden Bedingungen zum Bindungsbruch kommt, wie zum Beispiel:

- Hydrierung: Anlagerung von Wasserstoff an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen;
- Hydrogenolyse: Anlagerung von Wasserstoff bei der Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen; Anlagerung von Wasserstoff bei der Spaltung von Kohlenstoff-Sauerstoff Einfach- oder Mehrfachbindungen.

Als Produkt der hydrierenden Spaltung werden Gemische löslicher niedermolekularer Oligomere erhalten, wie zum Beispiel Di- und Trimere, die Coniferyl- oder Coumaryl-Alkohole enthalten.

Die Produkte der hydrierenden Spaltung können zur Herstellung von aromatischen Grundchemikalien wie zum Beispiel Benzol, Phenol, Vanillin, Eugenol und Catechol verwendet werden, oder als Ausgangsverbindungen für Additive und Spezialchemikalien wie zum Beispiel Dispersionsmittel, Waschmittel, Fließmittel, Binder und Flamm-
5 schutzmittel dienen.

Geeignete Katalysatoren sind Übergangsmetallcarbide. Bevorzugt sind Übergangsmetallcarbide von Übergangsmetallen der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der
10 Elemente. Mehr bevorzugt sind Wolfram-, Molybdän-, Kobalt- und Eisencarbide, insbesondere Wolframcarbide.

Die Übergangsmetallcarbide können entweder in bekannter dem Fachmann geläufiger Form zum Beispiel als Pulver, Extrudate, Pellets oder in ähnlicher Form eingesetzt
15 werden. Die Übergangsmetallcarbide können dabei ungeträgert oder geträgert vorliegen. Als Träger eignen sich zum Beispiel Metalloxide, Nitride, Silikate, Alumosilikate, Spinelle oder Kohlenstoff. Natürlich können auch Träger verwendet werden, die Mischungen aus einem oder mehreren Trägermaterialien enthalten.

20 Die hydrierende Spaltung kann bei einem pH-Wert von 7 ohne Zusatz oder durch Zusatz von Säuren oder Basen bei einem pH-Wert von 1 bis 14 durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Reaktion in einem pH-Bereich von 3 bis 10 durchgeführt, insbesondere in einem pH-Bereich von 5 bis 9.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden z. B. Übergangsmetallcarbidsmengen von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Lignin, eingesetzt. Bevorzugt werden 5 bis 25 Gew.-%, mehr bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%, insbesondere werden 10 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

30 Ausgangsmaterialien für die hydrierende Spaltung können, ohne darauf beschränkt zu sein, Agrar-Lignin, Holz-Lignin, Lignin aus Bioabfällen, Kraft-Lignin, Organosolv-Lignin und Mischungen daraus sein.

Als Edukte eignen sich zum Beispiel schwefelhaltige Lignine mit einem Schwefelgehalt von im Allgemeinen 10 ppm bis 5 Gew.-%, beispielsweise stark schwefelhaltiges Lignin aus dem Kraftprozess mit im Allgemeinen 1-5 Gew.-% Schwefel, sowie auch schwefel-
35 arme Lignine (z.B. Protobind-Lignin der Granit RD SA) mit 10 bis 1000 ppm Schwefel, sowie alle anderen ligninhaltigen Substanzen und Mischungen daraus. Selbstverständlich können auch schwefelfreie Lignine eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel eignen sich polare Lösungsmittel wie zum Beispiel polare Lösungsmittel aus der Gruppe der Ether, Alkohole, Glykole, Amine, Amide, Sulfoxide, Imidazole und Wasser. Bevorzugte Lösungsmittel sind zum Beispiel Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglykol, Ethanol, Ethanolamin, Methanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Imidazoliumsalzen und Wasser sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Besonders bevorzugt sind Dioxan und Ethanol. Insbesondere bevorzugt ist Ethanol.

Die hydrierende Spaltung kann diskontinuierlich im Autoklaven, oder kontinuierlich im Rohrreaktor mit Katalysator-Festbett durchgeführt werden. Eine kontinuierliche Reaktionsführung ist bevorzugt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die hydrierende Spaltung bei einem Wasserstoffpartialdruck von 10-500 bar, bevorzugt bei einem Wasserstoffpartialdruck von 20 bis 200 bar, mehr bevorzugt bei einem Wasserstoffpartialdruck von 50 bis 150 bar, insbesondere bei einem Wasserstoffpartialdruck von 70 bis 140 bar und bei einer Temperatur von im Allgemeinen 100 bis 300°C, vorzugsweise 100 bis 250°C, besonders bevorzugt von 120 bis 200°C und insbesondere bevorzugt von 130 bis 190°C durchgeführt.

Die Reaktionszeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens für einen vollständigen Umsatz betragen je nach Bedingungen z. B. zwischen 3 und 60 Stunden, vorzugsweise zwischen 3 und 30 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 5 und 15 Stunden. Insbesondere bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 8 und 12 Stunden.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt durch Abtrennung des Katalysators und Entfernung des Lösungsmittels nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Verfahren. Die Produkte können weiteren Reinigungsschritten unterzogen werden.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Im Reaktor werden 5,0 g Kraft-Lignin, 0,5 g Wolframcarbid und 80,0 g Ethanol vorgelegt. Der Reaktor wird dreifach mit Stickstoff gespült und es wird 30 bar Wasserstoff aufgedrückt. Dann wird die Temperatur auf 180°C erhöht, wobei sich ein Druck von 57 bar einstellt. Dieser wird mit Wasserstoff auf 130 bar erhöht und die Mischung bei diesen Bedingungen für 10 Stunden unter Rühren gehalten. Der Druck wird entspannt und der Reaktionsauszug durch einen Faltenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, wonach ein brauner, kristalliner Feststoff zurückbleibt, der gut in Aceton und Methyl-

ethylketon löslich ist. Gemäß GPC-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch mit der Molmassenverteilung von $m/z = 300-2000$.

Beispiel 2

5

Im Reaktor werden 5,0 g Protobind-Lignin (Granit RD SA), 0,5 g Wolframcarbid und 80,9 g Ethanol vorgelegt. Der Reaktor wird 3-fach mit Stickstoff gespült und es wird 30 bar Wasserstoff aufgepresst. Dann wird die Temperatur auf 180 °C erhöht, wobei sich ein Druck von 57 bar einstellt. Dieser wird mit Wasserstoff auf 130 bar erhöht und die Mischung bei diesen Bedingungen für 10 Stunden unter Rührung gehalten. Der Druck wird entspannt und der Reaktionsaustrag durch Kieselgel 60 filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, wonach ein brauner, kristalliner Feststoff zurückbleibt, der gut in Aceton und Methylethylketon löslich ist. Gemäß GPC-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch mit einer Molmassenverteilung von $m/z = 200-2000$.

15

Beispiel 3

Im Reaktor werden 5,0 g Kraft-Lignin, 1,0 g Wolframcarbid und 80,0 g Dioxan vorgelegt. Der Reaktor wird dreifach mit Stickstoff gespült und es wird 20 bar Wasserstoff aufgepresst. Dann wird die Temperatur auf 150°C erhöht, wobei sich ein Druck von 31 bar einstellt. Dieser wird mit Wasserstoff auf 70 bar erhöht und die Mischung bei diesen Bedingungen für 10 Stunden unter Rühren gehalten. Der Druck wird entspannt und der Reaktionsaustrag durch einen Faltenfilter filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, wonach ein brauner, kristalliner Feststoff zurückbleibt, der schlecht in Aceton löslich ist. Gemäß GPC-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch mit der Molmassenverteilung von $m/z = 300-2000$.

25

Beispiel 4

Im Reaktor werden 5,0 g Protobind-Lignin (Granit RD SA), 0,5 g Wolframcarbid und 72,0 g Dioxan und 8,0 g Wasser vorgelegt. Der Reaktor wird 3-fach mit Stickstoff gespült und 30 bar Wasserstoff aufgepresst. Dann wird die Temperatur auf 180 °C erhöht, wobei sich ein Druck von 55 bar einstellt. Dieser wird mit Wasserstoff auf 130 bar erhöht und die Mischung bei diesen Bedingungen für 10 Stunden unter Rühren gehalten. Der Druck wird entspannt und der Reaktionsaustrag durch Kieselgel 60 filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, wonach ein brauner, kristalliner Feststoff zurückbleibt, der nicht in Aceton und Methylethylketon löslich ist. Gemäß GPC-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch mit einer Molmassenverteilung von $m/z = 200-2000$.

35

Beispiel 5

40

Im Reaktor werden 5,0 g Kraft-Lignin, 0,5 g Wolframcarbide und 72,0 g Dioxan und 80,0 g Wasser vorgelegt. Der Reaktor wird dreifach mit Stickstoff gespült und 30 bar Wasserstoff aufgepresst. Dann wird die Temperatur auf 180°C erhöht, wobei sich ein Druck von 52 bar einstellt. Dieser wird mit Wasserstoff auf 130 bar erhöht und die Mischung bei diesen Bedingungen für 10 Stunden unter Rühren gehalten. Der Druck wird entspannt und der Reaktionsausstrag durch Kieselgel 60 filtriert. Das Lösungsmittel wird entfernt, wonach ein brauner, kristalliner Feststoff zurückbleibt, der nicht in Aceton und Methylethylketon löslich ist. Gemäß GPC-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch mit der Molmassenverteilung von $m/z = 200-2000$.

10

Vergleichsbeispiel 1

Im Reaktor werden 5,0 g Kraft-Lignin und 80,0 g Ethanol vorgelegt. Der Reaktor wird 3-fach mit Stickstoff gespült und es wird 30 bar Wasserstoff aufgepresst. Dann wird die Temperatur auf 180 °C erhöht, wobei sich ein Druck von 53 bar einstellt. Dieser wird mit Wasserstoff auf 150 bar erhöht und die Mischung bei diesen Bedingungen für 10 Stunden unter Rühren gehalten. Der Druck wird entspannt und der Reaktionsausstrag durch Kieselgel 60 filtriert. Das Lignin bleibt größtenteils ungelöst im Filter zurück. Das Lösungsmittel des Filtrates wird entfernt, wonach ein brauner, kristalliner Feststoff zurückbleibt, der nicht in Aceton und Methylethylketon löslich ist. Gemäß GPC-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch mit einer Molmassenverteilung von $m/z = 1300 - 2700$.

20

Vergleichsbeispiel 2

25

Im Reaktor werden 5,0 g Kraft-Lignin, 0,5 g Pd/C und 80,0 g Ethanol vorgelegt. Der Reaktor wird 3-fach mit Stickstoff gespült und es wird 30 bar Wasserstoff aufgepresst. Dann wird die Temperatur auf 180 °C erhöht, wobei sich ein Druck von 41 bar einstellt. Dieser wird mit Wasserstoff auf 140 bar erhöht und die Mischung bei diesen Bedingungen für 10 Stunden unter Rühren gehalten. Der Druck wird entspannt und der Reaktionsausstrag durch Kieselgel 60 filtriert. Das Lignin bleibt größtenteils ungelöst im Filter zurück. Das Lösungsmittel des Filtrates wird entfernt, wonach ein brauner, kristalliner Feststoff zurückbleibt, der nicht in Aceton und Methylethylketon löslich ist. Gemäß GPC-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch mit einer Molmassenverteilung von $m/z = 1300 - 2700$.

35

Patentansprüche

- 5 1. Einstufiges Verfahren zur hydrierenden Spaltung von Lignin an einem ein Übergangsmetallcarbide enthaltenden Katalysator, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Katalysatoren, folgende Schritte umfassend:
 - 10 (A) Mischen des Katalysators oder des Katalysatorgemischs mit Lignin in mindestens einem organischen Lösungsmittel;
 - (B) Umsetzung der Mischung aus (A) mit Wasserstoff;
 - (C) Abtrennung der Reaktionsprodukte.
- 15 2. Verfahren gemäß dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Übergangsmetallcarbide enthaltende Katalysator Übergangsmetallcarbide von Metallen der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems der Elemente oder Mischungen dieser Übergangsmetallcarbide enthält.
- 20 3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Übergangsmetallcarbide enthaltende Katalysator Wolframcarbide, Molybdäncarbide, Kobaltcarbide oder Eisencarbide sowie Mischungen dieser Carbide enthält.
- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Übergangsmetallcarbide enthaltende Katalysator Wolframcarbide oder Molybdäncarbide oder Mischungen dieser Carbide enthält.
- 30 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Alkoholen, Glykolen, Aminen, Amiden, Sulfoxiden, Imidazolen und Wasser und deren Gemischen.
- 35 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dioxan, Tetrahydrofuran, Ethylenglykol, Ethanol, Ethanolamin, Methanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Imidazoliumsalzen und Wasser und deren Gemischen.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel Ethanol ist.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrierende Spaltung bei einem Wasserstoffpartialdruck von 10-500 bar durchgeführt wird.
- 5 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrierende Spaltung bei einer Temperatur von 100 bis 300°C durchgeführt wird.
- 10 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrierende Spaltung bei einem Wasserstoffpartialdruck von 20-200 bar durchgeführt wird.
- 15 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrierende Spaltung bei einer Temperatur von 100 bis 250°C durchgeführt wird.