

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Verbundvorhaben „Funktionalisierte Ligninspaltprodukte als Synthesebausteine für die Herstellung von Klebstoffen, Lacken, Polyurethanen und Epoxyden“ – Lignoplast

TV 1: Rohstoffbereitstellung, Scale-up und Koordination
TV 2: Ligninfunktionalisierung und Lignindepolymerisation, verfahrenstechnische Aspekte
TV 3: Ligninfunktionalisierung und Grundlagenuntersuchungen von Klebstoff-, Lack- und Harzsystemen
TV 4: Enzymatische Ligninfunktionalisierung
TV 5: Ligninfunktionalisierung und Lignindepolymerisation, katalytische Aspekte
TV 6: Neue Enzyme zur Modifikation von Lignin
TV 7: Untersuchung von Esterpolyolen und Polyurethanschaumsystemen
TV 8: Untersuchungen zu Polyurethangiessharzen
TV 9: Scale-up und Bewertung
TV 10: Anwendungsuntersuchungen von Klebstoff-, Lack- und Harzsystemen
TV 11: Ligninfunktionalisierung und Anwendungsuntersuchungen von Harzsystemen
TV 12: Untersuchungen zu Polyurethansystemen für Beschichtungszwecke

Zuwendungsempfänger:

TV 1: Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse (CBP)
TV 2: Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)
TV 3: Fraunhofer-Institut für Holzforschung (WKI)
TV 4: Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB)
TV 5: Fraunhofer IGB - Projektgruppe BioCat
TV 6: Universität Stuttgart - Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik (IGVT)
TV 7: RAMPF Ecosystems GmbH & Co. KG
TV 8: RAMPF Giessharze GmbH & Co. KG
TV 9: Linde Engineering Dresden GmbH
TV 10: Jowat AG
TV 11: Robert Kraemer GmbH & Co. KG
TV 12: ASK Chemicals GmbH

Förderkennzeichen:

**22014212, 22024312, 22024412, 22024512, 22024612,
22024712, 22024812, 22024912, 22025012, 22025112,
22025212**

Laufzeit:

01.07.2013 bis 31.12.2016

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Ernährung
und Landwirtschaft

Monat der Erstellung: **03/2017**

Veröffentlicht am: **27.07.2017**

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

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

Schlussbericht

Ansprechpartner

Projektkoordinator: Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP

Name: Gerd Unkelbach
Adresse: Am Haupttor, Bau 1251, 06243 Leuna
Tel.: 03461 43 9101
Fax: 03461 43 9199
e-mail: gerd.unkelbach@cbp.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT

Name: Dr. Detlef Schmiedl
Adresse: Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7, 76327 Pfinztal-Berghausen
Tel.: 0721 4640 747
Fax: 0721 4640 111
e-mail: detlef.schmiedl@ict.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB

Name: Dr. Susanne Zibek
Adresse: Nobelstrasse 12, 70569 Stuttgart
Tel.: 0711 970 4167
Fax: 0711 970 4200
e-mail: susanne.zibek@igb.fraunhofer.de

Projektgruppe BioCat

Name: Dr. Harald Strittmatter
Adresse: Schulgasse 16, 94315 Straubing
Tel.: 09421 187 350
Fax: 09421 187310
e-mail: harald.strittmatter@igb.fraunhofer.de

Universität Stuttgart - Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik IGVT

Name: Prof. Dr. Steffen Rupp, Dominik Rais
Adresse: Nobelstrasse 12, 70569 Stuttgart
Tel.: 0711 970 4045
Fax: 0711 970 4200
e-mail: steffen.rupp@igvp.uni-stuttgart.de

Fraunhofer-Institut für Holzforschung WKI

Name: Dr. Stefan Friebe
Adresse: Bienroder Weg 54E, 38108 Braunschweig
Tel.: 0531 2155 329
Fax: 0531 2155 902
e-mail: stefan.friebe@wki.fraunhofer.de

Robert Kraemer GmbH & Co. KG

Name: Dr. Torsten Germer
Adresse: Zum Roten Hahn 9, 26180 Rastede
Tel.: 04402 9788 110
Fax: 04402 9788 222
e-mail: torsten.germer@rokra.com

Jowat AG

Name: Dr. Hartmut Henneken
Adresse: Ernst-Hilker-Str. 10-14, 32758 Dettmold
Tel.: 05231 749 5300
Fax: 05231 749 114
e-mail: hartmut.henneken@jowat.de

Linde Engineering Dresden GmbH

Name: Dr. Markus Wolperdinger
Adresse: Bodenbacher Strasse 80, 01277 Dresden
Tel.: 089 7446 256
Fax: 0351 250 4814
e-mail: markus.wolperdinger@linde.com

RAMPF Ecosystems GmbH & Co.KG

Name: Marco Werth
Adresse: Elsässer Str. 7, 66954 Pirmasens
Tel.: 06331 8703 1102
Fax: 06331 8703 42
e-mail: marco.werth@rampf-ecosystems.de

RAMPF Polymer Solutions GmbH & Co. KG

Name: Dr. Frank Dürsen
Adresse: Albstraße 37, 72661 Grafenberg
Tel.: 07123 9342 1130
Fax: 07123 9342 2130
e-mail: frank.duersen@rampf-gruppe.de

ASK Chemicals GmbH

Name: Dr. Carolin Wallenhorst
Adresse: Reisholzstrasse 16-18, 40721 Hilden
Tel.: 0211 71 103 46
Fax: 0211 71 103 35
e-mail: carolin.wallenhorst@ask-chemicals.com

Assoziierte Partner:

VTA GmbH & Co. KG

Name: Klaus Besendorfer
Adresse: Bernrieder Str. 10, 94559 Niederwinling
Tel.: 09962 9598 121
Fax: 09962 9598 200
e-mail: klaus.besendorfer@vta-process.de

Zellstoff Stendal GmbH

Name: Dr. Martin Zenker
Adresse: Goldbecker Straße 1, 39596 Arneburg
Tel.: 039321 55 165
Fax: 039321 55 299
e-mail: martin.zenker@zellstoff-stendal.de

I. Ziele

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens Lignoplast ist die Entwicklung von Klebstoffen, Lacken, Polyurethanen und Epoxiden auf Basis von chemisch und enzymatisch modifizierten Ligninen. Diese ligninbasierten Produkte werden in Werkstoffen eingesetzt und im Anschluss anwendungstechnisch charakterisiert.

Für die Erreichung sind Entwicklungen über die gesamte Prozesskette von der Rohstoffauswahl und dessen Aufbereitung, die Konversion zu Synthesebausteinen, deren Polymerisation bis hin zu Formulierung und der anwendungstechnischen Charakterisierung der Werkstoffe notwendig. Diese Abfolge findet sich in den Arbeitspaketen wieder, in die das Vorhaben unterteilt ist (siehe Abbildung 1).

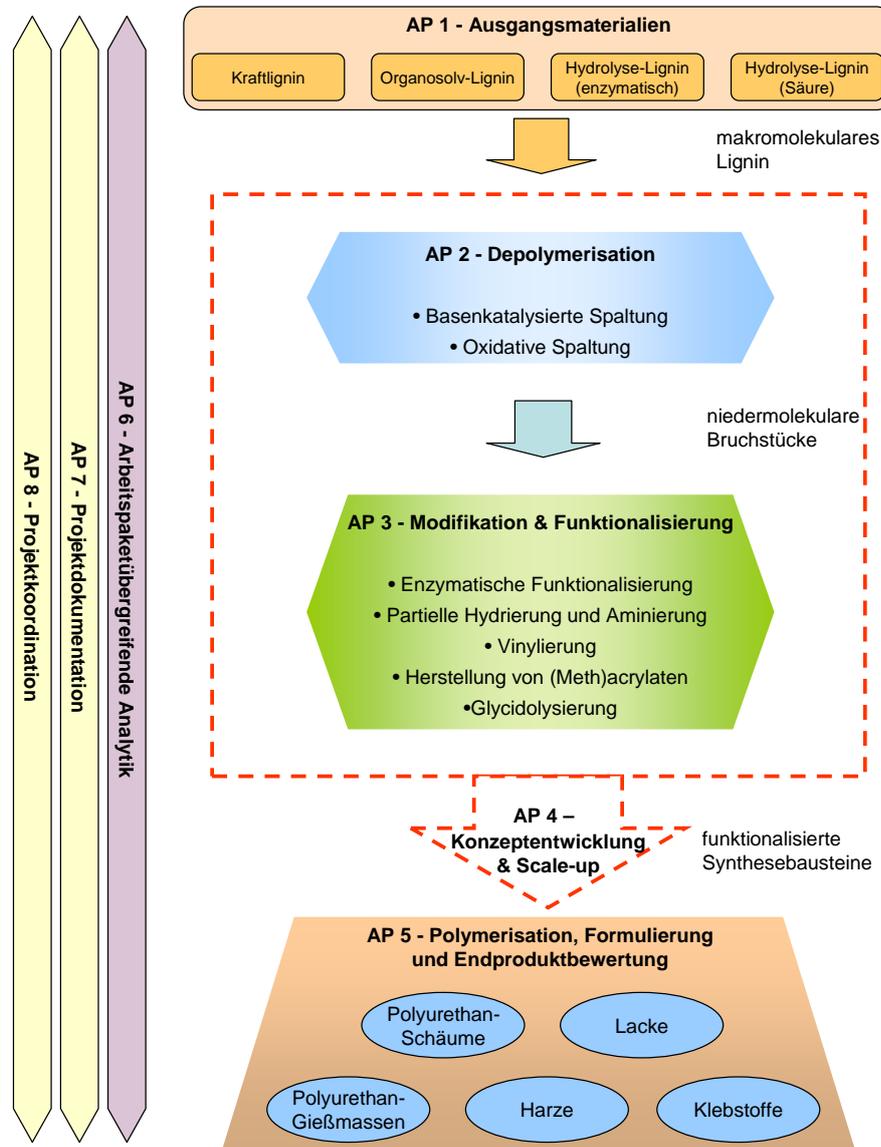


Abbildung 1: Arbeitspakete des Verbundvorhabens Lignoplast

1. Aufgabenstellung

Der Fokus dieses Vorhabens liegt auf der Entwicklung innovativer Verfahren zur Herstellung aromatischer Synthesebausteine aus verschiedenen Lignintypen. Als Rohstoffe werden einerseits unterschiedliche technische Lignine aus der Zellstoffproduktion, wie z.B. Kraft-Lignin und andererseits Lignine aus „Bioraffinerie-Verfahren“ eingesetzt (Organosolv-Lignin oder Hydrolyse-Lignine, die als Reststoffe der enzymatischen oder sauren Verzuckerung anfallen). Die Synthesebausteine werden durch den Abbau der makromolekularen Struktur der Lignine und der anschließenden gezielten chemischen und enzymatischen Funktionalisierung erhalten. Die Struktur der Synthesebausteine wird so auf die Anforderungen der adressierten Produkte angepasst.

Einen weiteren Schwerpunkt bilden die Formulierung dieser neuen Klebstoffe, Lacke, Polyurethane und Epoxide und deren Einsatz in Werkstoffen und Bauteilen. Diese Erzeugnisse werden anwendungstechnisch charakterisiert und mit konventionellen Systemen verglichen. Über die gesamte Prozesskette findet eine Bilanzierung und Bewertung sowie abschließend eine Konzeptentwicklung für eine industrielle Umsetzung statt.

Die folgende Tabelle 1 beschreibt den geplanten zeitlichen Ablauf der einzelnen Arbeitspakete und die innerhalb des Vorhabens gesetzten Meilensteine.

Tabelle 1: zeitlichen Ablauf der einzelnen Arbeitspakete und Meilensteine

Arbeitspakete		Monate						
		6	12	18	24	30	36	42
1	Ausgangsmaterialien							
1.1	Rohstoffbereitstellung							
1.2	Rohstoffcharakterisierung							
2	Depolymerisation							
2.1	Basenkatalysierte Spaltung (BCD)							
2.2	Oxidative Spaltung in flüssiger Phase				1			
3	Modifikation / Funktionalisierung				2			
3.1	Enzymatische Funktionalisierung							
3.2	Partielle Hydrierung und Aminierung							
3.3	Vinylierung							
3.4	Herstellung von (Meth)acrylaten							
3.5	Glycidolisierung							
3.6	Um.-bzw. Veresterung							
4	Scale-up							
4.1	Bewertung der Einzelverfahren				3			
4.2	Konzeptentwicklung					4		
5	Polymerisation, Formulierung und Endproduktbewertung							
5.1	Darstellung von Polyurethansystemen					5		
5.2	Darstellung von Klebstoff-, Lack- und Harzsystemen					6		
6	Arbeitspaketübergreifende Analytik							
6.1	Werkstoffanalytik							
6.2	NMR-Analytik							
7	Projektdokumentation							
8	Projektkoordination							

M 1 - Hydrocracking oder elektrochemischer Abbau liefert zusätzliche Synthesebausteine (Ursprünglicher MS: Oxidative Spaltung der Teerphase liefert zusätzliche Synthesebausteine wurde aufgrund neuer Erkenntnisse im Projektverlauf geändert.)

M 2 - Modifikation / Funktionalisierung erfolgreich und Produkte für die Polymerisation hergestellt

M 3 - Verfahren bewertet und mögliche Kandidaten für Skalierung identifiziert

M 4 - Erste Harzsysteme mit erfolgversprechenden Eigenschaften dargestellt

M 5 - Konzepte für die Skalierung ausgewählter Verfahren sind erstellt und im Technikumsmaßstab demonstriert

M 6 - Erste Polyurethanformulierungen mit erfolgversprechenden Eigenschaften

2. Stand der Technik

Im folgenden Kapitel wird der Stand der Wissenschaft und Technik der technischen Arbeitspakete (AP 1 bis AP 3 und AP 5) an den das Verbundvorhaben angeknüpft hat beschrieben.

AP 1 – Ausgangsmaterialien

Neben der Art der Biomasse bestimmen die chemischen Reaktionen beim Aufschlussprozess zur Abtrennung des Lignins im Wesentlichen dessen Eigenschaften. Für den Aufschluss der Lignocellulose stehen aus heutiger Sicht neben den etablierten Zellstoffprozessen neue Verfahren aus Bioraffinerieansätzen, wie Säureverfahren, Hydrothermalverfahren, Organosolv-Verfahren (Alkohol-Wasser-Aufschluss) oder physikalisch-enzymatische Verfahren zur Verfügung.

Klassische Aufschlussverfahren, wie das Sulfatverfahren oder das Sulfitverfahren, dienen der Zellstoffgewinnung und liefern schwefelhaltiges Lignin. Für eine anschließende stoffliche Nutzung sind aber insbesondere solche Verfahren gewünscht, die schwefelfreies Lignin liefern. Schwefelanteile im Lignin können beispielsweise die Produkteigenschaften durch Geruchsbildung beeinträchtigen oder die bei Spaltprozessen eingesetzten Katalysatoren schädigen [Lora2002]. Schwefelfreies Lignin liefert der Aufschluss mit Ethanol-Wasser-Mischungen bei Temperaturen zwischen 170 °C und 220 °C [Kleinert1967 und 1971]. Auf dieser Basis erfolgt die Fraktionierung in der Pilotanlage des Fraunhofer CBP, welche im Rahmen des Pilotvorhabens Lignocellulose-Bioraffinerie des BMELV installiert wurde. Eine detaillierte Übersicht über das Verfahrensprinzip und die verfolgten Ziele liefert [Michels2010]. Ein wesentlicher Vorteil dieses Ansatzes gegenüber der Verwendung von Lignin aus der Zellstoffherstellung ist, dass die Lignineigenschaften über die Aufschlussbedingungen gezielt eingestellt und hinsichtlich der jeweiligen Ligninnutzung angepasst werden können.

AP 2 – Depolymerisation

Seit dem der aromatische Charakter des makromolekularen Lignins bekannt ist, gibt es Bestrebungen die Struktur der Lignine aufzuklären und die Komplexität des Makromoleküls durch gezielte Behandlung bis hin zur Bildung von monomeren Chemikalien und Kraftstoffadditiven zu verringern. Hervorzuheben sind die Produktion von Vanillin und dessen Koppelprodukte für chemische Synthesen und Aromastoffe. Dies ist der bisher einzige technisch umgesetzte Ligninspaltprozess mit einer Jahresproduktionsmenge von ca. 12.000 t [Fahlbusch2003]. Andere bekannte Depolymerisationsverfahren wie Pyrolyse, Hydro-Pyrolyse, Hydro-Cracking oder Hydrolyse befinden sich im experimentellen Stadium bis hin zum Technikumsmaßstab.

Alle Verfahren zielen auf eine Reduktion der Komplexität und eine Steigerung der Reaktivität ligninbasierter Synthesebausteine durch Anhebung der Anzahl freier Positionen am aromatischen C6-Ring, Erhöhung der Löslichkeit und Verringerung der Viskosität ab. Aus Sicht der Antragsteller ist die Kombination aus basenkatalysierter hydrolytischer Spaltung und einem anschließenden Hydrocracking, einer Oxidation der übrig gebliebenen Teere oder ein zusätzlicher biotechnologischer Ansatz zur Modifikation der Strukturen am erfolgversprechendsten. Nur so lässt sich makromolekulares Lignin nahezu vollständig in Synthesebausteine für die stoffliche Nutzung und eine energetische Verwertung überführen und ein wirtschaftlicher Gesamtprozess entwickeln. Die einzelnen Prozessschritte werden im Folgenden näher dargestellt.

Basenkatalysierte Spaltung

Die hydrolytische Spaltung von Ligninen in wässrigen oder alkoholischen Systemen unter Zuhilfenahme von katalytisch aktiven Substanzen ist schon von einigen Arbeitsgruppen untersucht worden. Mit am ausführlichsten sind die Arbeiten von Miller et. al. [Miller2002a, Miller 2002b], in denen die Hydrolyse von Kraft- und Organosolv-Lignin sowie diverser Referenzverbindungen in Batch-Mikroreaktoren (14mL) beschrieben sind. Als Katalysatoren dienen verschiedene Alkali- und Erdalkalisalze. In wässriger NaOH konnten nach einer Stunde bei 330°C Ligninumsätze größer 90% erreicht werden. In alkoholischem Milieu wurden ähnliche Umsätze gefunden. Als negativ wird der stöchiometrische Verlust des Alkohols durch Alkylierungsreaktionen am Aromaten und Konversion zu den korrespondierenden Säuren beschrieben. Letztere neutralisieren zusätzlich die Base. Die Bewertung und Interpretation der Ergebnisse erfolgt als

Gesamtausbeute an Öl- und Teerphase, da die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte durch Extraktion der Öl- und der Teerphase erfolgt.

Shabtai et. al. beschreiben in zwei Patentanmeldungen (US2003/0100807A1 und US2003/0115792A1) die basenkatalysierte Spaltung in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktorsystem mit wässriger NaOH bei 300°C und 340°C. Auch hier werden beide Phasen mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels betrug die maximale Ausbeute 76%. Vigneault et al. [Vigneault2006] führten ähnliche Hydrolyseexperimente in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktorsystem bei Temperaturen bis 330°C durch. Die Auswertung der Versuche erfolgte durch HPLC- und NMR-Analysen an den unterschiedlichen Fraktionen. Die Massenbilanz der Experimente konnte damit geschlossen werden. Als reine Monomerausbeute konnten fast 10% erreicht werden. Neben phenolischen Bruchstücken wurden Methanol, Ameisensäure, Essigsäure und CO₂ nachgewiesen. Roberts untersuchte diese Reaktion ebenfalls in ihrer Dissertation in einem kontinuierlichen Versuchsaufbau sowie an Modellsubstanzen [Roberts2008]. Als maximale Monomerausbeute konnten aus Organosolv-Lignin auch annähernd 10% bei 320°C, 4,4min und 250bar erreicht werden. Diese Studien wurden gemeinsam mit dem Fraunhofer ICT im Rahmen des Forschungsvorhabens „Katalysierte und nicht-katalysierte Hydrothermolysen von Lignin und Umsetzung der Reaktionsprodukte zu Phenol-Formaldehyd-Kondensaten“ (FKZ 22001505) durchgeführt. Im genannten Projekt konnte am ICT eine Technikumsanlage zur kontinuierlichen Hydrolyse von Lignin erfolgreich aufgebaut und betrieben werden. Durch Verbesserung der Aufarbeitung konnte die Ölausbeute auf bis zu 30% bei einem Monomergehalt von > 50% gesteigert werden [Schmiedl2009]. In neueren Arbeiten wurden detaillierte Analysen aller erhaltenen Produktphasen der Ligninspaltung und Ergebnisse zur Reaktionsaufklärung anhand von Referenzmolekülen vorgestellt [Unkelbach2010]. Diese Arbeiten dienen als Grundlage für das beantragte Forschungsvorhaben.

Oxidative Spaltung in flüssiger Phase

Die oxidative Spaltung von Ligninsulfonsäuren aus der Zellstoffherstellung nach dem Sulfitverfahren ist der einzige technisch umgesetzte Ligninspaltprozess. Ein Teil des weltweit hergestellten Vanillins wird auf diese Weise gewonnen. Bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck wird die Sulfitablage mit Alkalien und Oxidationsmitteln behandelt. Dabei entsteht unter anderem Vanillin, das durch Extraktion, Destillation und Kristallisation gereinigt wird und als Aromastoff Anwendung findet [Töppel1961]. Das Verfahren wird im großtechnischen Maßstab (3 kg Vanillin pro Tonne Holz) mit einer Produktionskapazität von ca. 12.000t Vanillin pro Jahr in Norwegen betrieben [Fahlbusch2003, Borregaard2011]. Aktuell wird an neuen oxidativen Spaltverfahren gearbeitet, welche die Gewinnung aromatischer Aldehyde aus Kraft-Ligninen als Plattformchemikalien erlauben [Pinto2011, Voitl2010]. Diese Entwicklungen befinden sich noch im Laborstadium.

Hydrocracking von Lignin und der oligomeren Teerphase

Katalytische Spaltprozesse an makromolekularen, technischen Ligninen unter reduktiven Bedingungen (Wasserstoff, Wasserstoffdonatoren) sind bereits in der Vergangenheit eingehend untersucht worden. Hierbei wurden sowohl verschiedene Katalysatoren als auch Prozessbedingungen (T, p, t, Medium) gewählt. Als Spaltprodukte wurden neben monomerreichen Ölen sowohl oligomerreiche Teere als auch größere Mengen an einer hochkondensierten Phase (Kohle) sowie Gase (Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan) und Reaktionswasser erzeugt. Hervorzuheben sind hierbei die Arbeiten von Lautsch & Freudenberg [Lautsch1943], Inventia AG [Inventia1955], Giesen et al. [Giesen1963], Oshima et al. [Oshima1964], Baker & Elliott [Baker1988], Connors et al. [Connors1980] und Meier et. al. [Meier1980, 1986, 1988, 1992].

Besonders interessant für diesen technischen Ansatz sind die publizierten Ergebnisse von Meier D. et al [Meier1992]. In einer Vielzahl von Screening-Experimenten konnten optimale Prozessbedingungen (Katalysator, T, t, pH₂) für einen heterogen-katalytischen Hydrolyseprozess durch direkte Reaktion von Wasserstoff mit makromolekularen Lignin evaluiert werden. So gelang die Herstellung von ca. 50 bis zu 80% an Ölphase ohne ein vermittelndes, reaktives Medium (wie Tetratlin, Anreibeöl etc.). Diese hohen Ausbeuten an Ölphase sind nur möglich, wenn neben den Aryl-Aryl-Etherbindungen auch eine Vielzahl an Alkylbrücken

reduktiv gespalten und radikalische Spezies abgesättigt werden. Als Nebenprodukte werden unter Wasserstoffverbrauch jedoch auch Wasser und Kohle sowie Schwefelwasserstoff gebildet.

Letztere Phasen würden nur zu einem geringen Anteil bei der Spaltung der BCD-Teere entstehen, da sich die molekulare Charakteristik (M_w , M_n , CHOS) der BCD-Teere von denen der makromolekularen Lignine deutlich unterscheidet. Das theoretisch diskutierte Vorgehen, Spaltung von BCD-Teere unter reduktiven Bedingungen, ist zwar prinzipiell möglich und geht zudem mit einem geringeren Wasserstoffbedarf einher (Kostenreduktion) als bei Verwendung makromolekularer Lignine. Jedoch ist ein hoher Kostenaufwand in Form von Investitionen für wasserstoffdichte Reaktoren sowie Sicherheits- Überwachungs-, Steuer- u. Regeltechnik nötig. Zum anderen gibt es bisher zu diesem Thema noch keinen technischen Lösungsansatz für einen sicheren kontinuierlichen Prozess.

Momentan laufen Arbeiten zur hydrolytischen Spaltung an Organosolv-Ligninen in der Arbeitsgruppe Meier im Rahmen des Verbundvorhabens „Lignocellulose Bioraffinerie 2. Phase“. Eine Erweiterung auf Teere des BCD-Prozesses ist geplant. Daher wird hierzu im Rahmen dieses Projektvorschlages kein Arbeitspaket definiert und dieses Themenfeld nur der Vollständigkeit halber unter theoretischem Gesichtspunkt diskutiert.

elektrochemische Depolymerisation

Der elektrochemische Abbau von Lignin als Alternative zur chemokatalytischen Oxidation wird in der Literatur [Griesbach 2009] mit Kraft-Lignin beschrieben. Ziel des Arbeitspakets war es die Umsetzung auf das beim Projektpartner Fraunhofer CBP hergestellte Schwefelfreie Organosolv-Lignin anzupassen.

AP3 - Modifikation und Funktionalisierung

3.1 Enzymatische Funktionalisierung

Die Modifikation aromatischer Bruchstücke des Lignins kann über unterschiedliche Enzyme erfolgen. Die prominentesten ligninolytischen Enzyme (LME) sind Lignin-Peroxidasen (LiP), Mangan-Peroxidasen (MnP), Laccasen (Lac) und Versatile Peroxidasen (VP) [Kirk1987, Wong2009]. Zur Wirkung wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen. So können beispielsweise spezifische β -O-4-, α -C β -, Alkyl-Phenyl-, Alkyl-Aryl-Spaltungsreaktionen und auch unspezifische radikalische Reaktionen erfolgen. So entstehen beispielsweise bei der Reaktion mit Lignin-Peroxidasen kleinere Bruchstücke mit Carbonyl- oder Hydroxyverbindungen (siehe Abbildung 2).

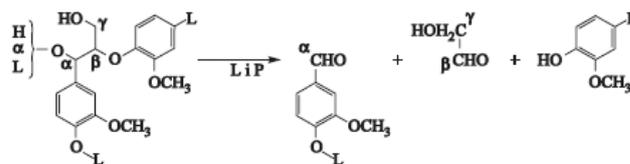


Abbildung 2: Lignin Peroxidase katalysierte α -C β -Spaltung [Leonowicz2001]

Laccasen können Kopplungsreaktionen katalysieren und damit funktionalisieren. Beispielsweise werden Monomere, wie Vanillin, Guajacol, Syringasäure oder Acrylamid durch Laccasen radikalisch oxidiert und können dann an weitere Bruchstücke gekoppelt und diese so funktionalisiert werden [Widsten2008, Widsten2010]. Damit können beispielsweise auch phenolische Gruppen mit Ankergruppen wie Aminen an Ligninen oder deren Bruchstücke gebunden werden, so dass diese zur Reaktion mit weiteren Gruppen dienen können – siehe Abbildung 3 [Kudanga2008].

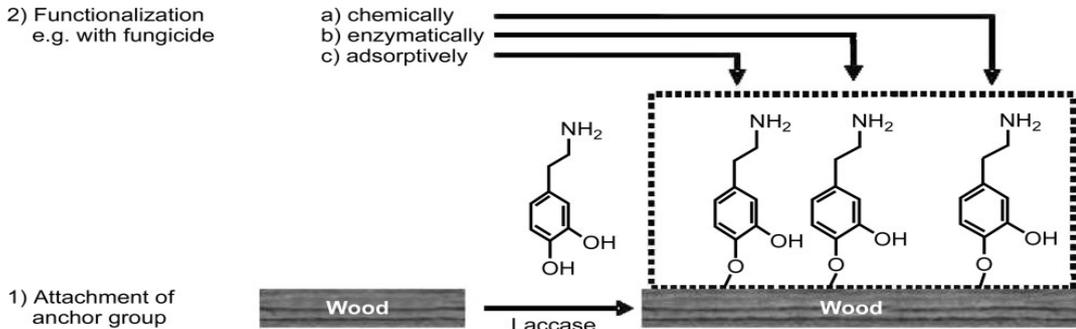


Abbildung 10: Laccase katalysierte Funktionalisierung von Ankergruppen, wie phenolischen Aminen [Kudanga2008]

Für die Spaltung ist ebenfalls die Meerrettich-Peroxidase beschrieben. Es ist bekannt, dass Meerrettich-Peroxidasen die Anzahl der Carboxyl- und Hydroxylgruppen erhöhen. Von Perazzini et al. wurden mehrere Spaltungsmöglichkeiten vorgeschlagen [Perazzini2011] (siehe Abbildung 4).

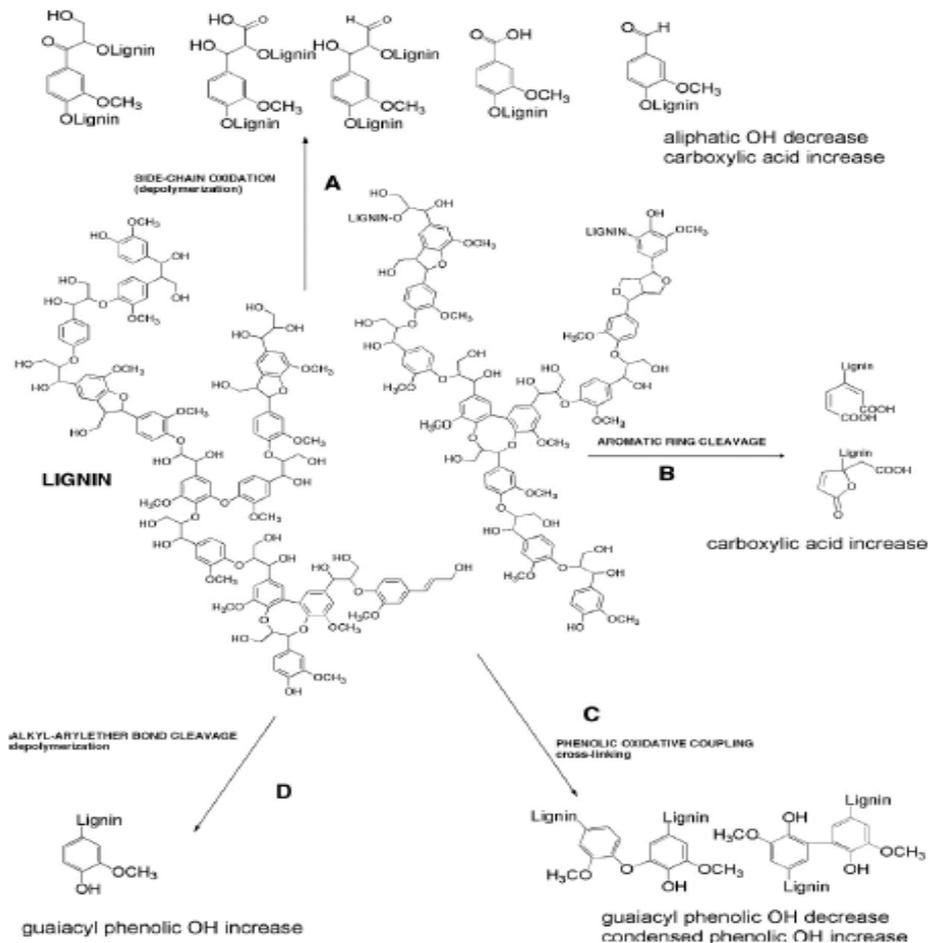


Abbildung 4: Meerrettich-Peroxidase katalysierte Spaltung und Funktionalisierung. A: Spaltung, ohne dass aliphatische OH-Gruppen signifikant modifiziert werden B: Oxidation und Spaltung von aromatischen Ringen C: Spaltung und Erhöhung der OH-Gruppen D: Spaltung von Alkyl-Aryletherbindungen durch Lignin-Depolymerisierung [Perazzini2011]

Für unterschiedliche Dioxygenasen z.B. aus *Pseudomonas putida* und *Acinetobacter lwoffii*, ist bekannt, dass sie spezifisch Aromaten spalten (siehe Abbildung 5) [Orville1997, Kahng2002].

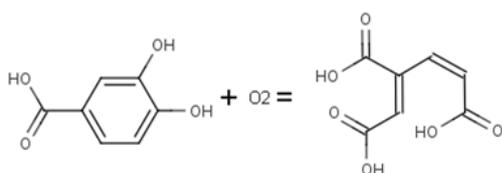


Abbildung 5: Dioxygenase katalysierte Spaltung und Funktionalisierung von 3,4-Dihydroxabenzoat in 3-Carboxy-cis,cis-muconat [Orville1997, Kahng2002]

Eine Funktionalisierung kann erfolgen, indem eine am Sauerstoff gebundene Methylgruppe in eine Hydroxylgruppe umgewandelt wird. Es sind unterschiedliche aromatische O-Demethylasen beispielsweise aus *Acetobacterium woodii*, *Acetobacterium dehalogenans* und *Morella thermoacetica* bekannt, die eine Demethylierung durchführen (Beispiel siehe Abbildung 6) [Naidu2001].

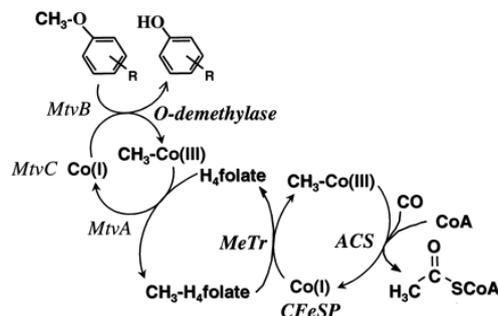


Abbildung 6: O-Demethylase katalysierte Funktionalisierung [Naidu2001]

Eine weitere Funktionalisierung kann durch Verknüpfung mit natürlichen Fettsäuren oder Triglyceriden erfolgen. Dies kann eintreten, wenn die Fettsäuren oder Triglyceride selbst über funktionelle Gruppen wie Oxiranringe verfügen. Durch chemo-enzymatische Reaktionen mit Lipasen kann eine Epoxidierung der Fettsäuren und Triglyceride [Rüsch gen. Klaas1999] mit paralleler Kopplung dieser an phenolische Verbindungen erfolgen [Kudanga2010].

3.2 Partielle Hydrierung und Aminierung

Die oxidative Dimerisierung von Phenolderivaten ist in der Literatur an einer Vielzahl von Substraten beschrieben. Bei der Anwendung dieser Reaktion zur Kupplung von Vanillin erhalten beispielsweise Delomenède et. al. [Delomenède2008] mit Natriumpersulfat als Oxidationsmittel und Eisensulfat als Katalysator eine Ausbeute von 95%. Ziel unserer Arbeit ist es, diese Umsetzung auf die durch oxidative Umsetzung von Lignin erhaltene Roh-Vanillinlösung anzupassen und durch Kristallisation das gewünschte Zielprodukt zu isolieren.

Das durch Reduktion der Aldehydfunktionen des Bisvanillins entstehende Polyol kann durch Umsetzung mit Natriumborhydrid [Blankeney 1996] erhalten werden. Ziel ist die Entwicklung eines Verfahrens zur katalytischen Hydrierung, wie es für p-Hydroxybenzaldehyd beispielsweise mit einem Ruthenium-Katalysator beschrieben ist [Bhor 2008].

Die Umsetzung von Bisvanillin zum Diamin ist in der Literatur bisher nicht beschrieben. Literaturbekannt ist allerdings die Reaktion von Vanillin mit Hydroxylamin zum Oxim und die nachfolgende Reduktion dieser Verbindung zum Amin [Gannett 1988].

3.3 Vinylierung

Die Umsetzung von depolymerisiertem Lignin zu beispielsweise radikalisch polymerisierbaren Olefinverbindungen ist in der Literatur nicht beschrieben. Bekannt ist aber die Umsetzung von substituierten Phenolderivaten mit Glycidylethern unter Erhaltung der C=C-Doppelbindung (z. B. US 3,952,066, 1976), was eine prinzipielle Machbarkeit der Reaktionsführung zeigt.

3.4 Herstellung von Acrylaten

Die Umsetzung von depolymerisiertem Lignin zu beispielsweise radikalisch polymerisierbaren Acrylat- oder Methacrylatverbindungen ist in der Literatur nicht beschrieben. Die Anpassung bekannter Umsetzungen aus der organischen Synthesechemie auf die neuartigen Edukte sollte aber prinzipiell keine große Herausforderung darstellen.

3.5 Glycolidisierung

Die gezielte Modifikation von chemischen Bausteinen durch die Glycolidisierung ist heute eine verbreitete technische Methode zur Herstellung von Tensiden und Kunstharz-Monomeren sowie, als

Modifizierungskomponente für verschiedene Kunstharze. Eine Umsetzung von Ligninspaltprodukten ist mit Glycidolderivaten ist bisher nicht in der Literatur beschrieben.

3.6 Veresterung/Umesterung

Bei der Polyurethan-Herstellung werden überwiegend Etherpolyole und in geringerem Umfang Esterpolyole auf Basis petrochemischer Rohstoffe eingesetzt. Neuere Entwicklungen basieren praktisch ausschließlich auf Fettsäure- bzw. Pflanzenölderivaten und seit kurzem auch auf der Basis kurzkettige Monomere wie 1,3-Propandiol, Bernstein- bzw. Azealinsäure.

Esterpolyole auf Basis von ligninbasierenden Monomeren sind in der Literatur bisher nicht beschrieben.

AP 5 – Polymerisation, Formulierung und Endproduktbewertung

5.1 Darstellung von Polyurethansystemen

Der Einsatz von Ligninspaltprodukten aus der basenkatalysierten Spaltung in Polyurethan-Systemen ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Der Ansatz, der dem im Projekt verfolgten am nächsten kommt, ist die Verwendung von Rückständen des oxidativen Abbaus von Kraftlignin [Borges2009]. Ebenfalls ist in dieser Publikation eine sehr gute Übersicht über den Einsatz von modifizierten Ligninen, meist durch Oxypropylierung, zu finden. Vorteil dieser Modifikation ist, dass frei zugängliche Hydroxygruppen gebildet werden und aus dem pulverförmigen Lignin ein flüssiges Polyol entsteht welches sich leichter verarbeiten lässt. Mit dieser Methodik konnte ein 100% Kraftlignin-basiertes Polyol erzeugt werden, welches erfolgreich zur Herstellung von Hartschaumpolyurethanen eingesetzt werden konnte. Ebenfalls literaturbekannt ist die Verwendung von Lignin als Füllmaterial in Polyurethanelastomeren [Roffael1991].

Beide beschriebenen Ansätze zeigen die prinzipielle Machbarkeit des Vorhabens. Durch die im Projekt verfolgte Prozesskette Spaltung – Modifikation – Polymerisation werden bessere Ergebnisse erwartet als in den oben angegebenen Veröffentlichungen, da das erzeugte Polyol homogener ist und noch besser angepasst werden kann, als dies durch die reine Modifikation hochmolekularer Lignine geschehen könnte.

5.2 Darstellung von Klebstoff-, Lack- und Harzsystemen

Zur Zeit werden nicht funktionalisierte Kreiden in wässrigen Klebstoffsystemen als Füllstoffe eingesetzt. Ligninspaltprodukte als funktionalisierte Füllstoffe sollten zu einer besseren Performance von Dispersionsklebstoffen führen. Lediglich der Einsatz von unmodifizierten Organosolv-Ligninen zur partiellen Substitution von Phenol in PF-Harzen zur Holzwerkstoffherstellung wurde bisher von der Firma Dynea Erkner untersucht (Lignocellulose-Bioraffinerie, FNR FKZ 22004206). Lignin aus dem Kraft-Verfahren kommt seit vielen Jahren als kostengünstiger Zuschlagsstoff für Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe zur Anwendung [Narayanamurti1962]. Limitierende Faktoren für den Einsatz von Ligninkomponenten sind im Wesentlichen die nur geringen realisierbaren Austauschraten, die zum Teil kostenintensive und aufwendige Vorbehandlung des Lignins sowie eine entsprechend aufwendige Herstellungsweise des modifizierten Harzes [Dunky2002]. Eine chemische Modifikation des Lignins kann die Anwendungseigenschaften erheblich verbessern. So wurde Lignin zunächst mit Formaldehyd methyloiert und in einem zweiten Schritt mit Phenolresol und einem Di- bzw. Polyisocyanat versetzt [Dix1989]. Dieses Bindemittel war für die Herstellung von z.B. Span- oder Faserplatten geeignet. Die Härtingszeit war mit Harnstoff-Formaldehydharzen vergleichbar. Die Verleimung war feuchtebeständig. Der Nachteil war eindeutig der höhere Preis von Lignin, Phenol und Isocyanat im Vergleich zu reinen Harnstoff-Formaldehydharzen. Gregorová et al. konnten zeigen, dass Lignin auch als Antioxidans in natürlichem Gummi verwendet werden kann [Gregorova2006]. Ein positiver synergistischer Effekt auf kommerzielle Antioxidantien wie z.B. IPPD wurde nachgewiesen. Mills et al. verwendete Lignin als verstärkende Komponente im Vulkanisiergummi, wobei das Lignin als Substitut für den üblicherweise verwendeten Ruß diente [Dix1992]. Eine weitere Nutzung von Lignin, die ähnlich der Anwendung wie in [Zhu2008] beschrieben wurde, ist die Herstellung eines Lignin-Isocyanat-Harzes, das als Klebstoff geeignet ist. Hierbei wurde Lignin in einem Glykol gelöst und mit einem Polyisocyanat vernetzt [Dix1993]. Lambuth stellte in seinem Patent einen wasserlöslichen

Ligninklebstoff für lignocellulosehaltige Werkstoffe dar. Er verwendete ein stark abgebautes wasserlösliches Lignin mit einem Molgewicht zwischen 200 und 10 000 g/mol, welches mit einem wassertoleranten Polyisocyanat versetzt wurde [Roffael1994]. Es war auch möglich, Lignin als Copolymer in Polyether-Lignin-Copolymeren zu verwenden [Gandini1998]. So konnten Polymere mit einem Ligninanteil von 50 % hergestellt werden. Diese hydroxylgruppenhaltigen Polyetherpolyole wurden anschließend mit Isocyanaten zu Thermoplasten mit variablen Glasübergangstemperaturen und Vernetzungsgraden umgesetzt. Nishimura berichtete über die Anwendung von Lignin-Kenaffaser-Compounds, welche bei Toyota bereits als Kenaf-Lignin-Matten eingesetzt wird [Nishimura2008].

Der Einsatz von chemisch modifizierten, niedrig molekularen Ligninspaltprodukten zur Herstellung von Harzen, Klebstoffen und Beschichtungen ist bisher in der Literatur nicht beschrieben, da das entsprechende Verfahren zur basenkatalysierten Depolymerisation bisher nicht zur Verfügung stand.

Literatur zum Stand der Wissenschaft und Technik

- Baker, E.G. & Elliott, D.C. (1988): Catalytic hydrotreating of biomass-derived oils. ACS Symp. Ser. 376. 228-240.
- Bardoloi, M., Sharma, R.P., Chakraborty, V., (1999). Magnesium-tin(II) chloride dehydrate: a new system for chemoselective reduction of aldehydes to alcohols in the presence of ketones, ketalization of ketones, and dehalogenation of benzyl halides. Synthetic Communications 29(14), 2501-2506.
- Baruah, R.N., (1994), Cobalt(II) chloride hexahydrate-zinc-dimethylformamide-water: an efficient system for reduction of aldehydes to alcohols. Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry 33B(2), 182-183.
- Bhor, Malhari D.; Panda, Anil G.; Nandurkar, Nitin S.; Bhanage, Bhalchandra M. Synthesis of alkyl iodides/nitriles from carbonyl compounds using novel ruthenium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) as catalyst. Tetrahedron Letters (2008), 49(45), 6475-6479.
- Blankeney, Andrew J.; Medina, Arturo N.; Toukhy, Medhat A.; Ferreira, Lawrence; Tadros, Sobhy Selected O-quinonediazide sulfonic acid esters of pheolic compounds and their use in radiation-sensitive compositions. US5541033A (1996)
- E.A. Borges da Silva, M. Zabkova, J.D. Araújo, C.A. Catetob, c, M.F. Barreiros, M.N. Belgacem, A.E. Rodrigues, An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin, chemical engineering research and design 87 (2 0 0 9) 1276–1292
- Borregaard (2011). [<http://www.borregaard.com>]
- Calvo-Flores, F. G.; Dovado, J. A. (2010), doi: 10.1002/cssc.201000157, ChemSusChem,
- Connors, W.J., Johanson, L.N. Sarkanen, K.V. & Winslow, P. (1980): Thermal Degradation of Kraft-Lignin in tetralin. Holzforschung, **34**, 29-37.
- Delomenède, M., Bedos-Belval, F., Duran, H., Vindis, C., Baltas, M., Nègre-Salvayre, A., (2008). Development of Novel Antiatherogenic Biaryls: Design, Synthesis, and Reactivity. Journal of Medicinal Chemistry 51, 3171-3181.
- Dix, B., Roffael, E.: Halbzellstoffe nach dem NSSC-Verfahren aus Pappelholz als Roh- und Werkstoff 47 (1989): 437- 445
- Dix, B., Roffael, E., Becker, G., Groß, K. (1992): Eigenschaften von Zellstoffen aus Holz von Pappeln unterschiedlicher Klone, Standorte und Baumalter. Das Papier 46: 583-592
- Dix, B., Roffael, E., Buchholzer, P. (1993): Untersuchungen zur Nutzbarkeit von Pappel-Industrieholz für die Spanplatten- und Zellstoffherstellung. In: A. Hüttermann (Hrsg.): Anbau von Pappel bei mittlerer Umtriebszeit. Schriften aus der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen und der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. Band 110. J.D. Sauerländer's Verlag, Frankfurt am Main
- Dunky, M.; Niemz, P., Holzwerkstoffe und Leime, S. 355, Springer-Verlag 2002
- Fahlbusch K-G, Hammerschmidt F-J, Panten J, Pickenhagen W, Schatkowski D, Bauer K, Garbe D, Surburg H (2003) Flavors and Fragrances Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley VCH, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.a11_141
- Gandini, A.; Guo, Z.X.; Montanari, S.; Belgacem, N. M.; Book of Abstracts, 215th ACS National Meeting, Dallas, March (1998)
- Gannett, P.M., Nagel, D.L., Reilly, P.J., Lawson, T., Sharpe, J., Toth, B., (1988) The Capsaicinoids: Their Separation, Synthesis, and Mutagenicity. Journal of Organic Chemistry 53, 1064-1071.
- Gregorová, A.; Košíkov, B.; Moravčík, R.; Polymer Degradation and Stability, 2006, 91, 229
- Griesbach, U. et al. Electrochemical cleavage of lignin on diamond electrodes. WO2009138368A1 (2009)
- Giesen, J., Ploetz, T., Richtzenhain, H. & Deiters, W. (1963): Verfahren zur Herstellung von niedrigsiedenden Spaltprodukten aus Lignin durch kontinuierliche druckhydrierung in Gegenwart organischer Flüssigkeiten. Pat.No. 114 2853, FRG.
- Hazarika, M.J., Barua, N.C., (1989). A simple procedure for selective reduction of α,β -unsaturated carbonyl compounds using aluminium-nickel chloride (Al-NiCl₂) system. Tetrahedron Letters 30(47), 6567-6570.
- Henderson, M.E.K., (1961). The metabolism of aromatic compounds related to lignin by some hyphomycetes and yeastlike fungi of soil. Journal of General Microbiology 26, 155-165.
- Inventia AG (1955): Verfahren zur Herstellung von Phenolen durch Spaltung des Lignins in Sulfitablagen. Pat.No. 305712, Switzerland.

- Kahng, H.Y., Cho, K., Song, S.Y., Kim, S.J., Leem, S.H., and Kim, S.I. (2002). Enhanced detection and characterization of protocatechuate 3,4-dioxygenase in *Acinetobacter lwoffii* K24 by proteomics using a column separation. *Biochem Biophys Res Commun.* 295, 903-909.
- Kirk, T.K., and Farrell, R.L. (1987). Enzymatic "combustion": the microbial degradation of lignin. *Annu Rev Microbiol* 41, 465-505.
- Kleinert TN (1967) Thermischer Holzaufschluß in Alkohol-Wassergemischen. *Holzforschung und Holzverwertung* 19: 60-65
- Kleinert TN (1971) Organosolv Pulping and Recovery Process. Patentschrift US 3.585.104 (A), 15.06.1971
- Kudanga, T., Prasetyo, E.N., Sipila, J., Nousiainen, P., Widsten, P., Kandelbauer, A., Nyanhongo, G.S., and Guebitz, G. (2008). Laccase-mediated wood surface functionalization. *Eng Life Sci* 8, 297-302.
- Kudanga, T., Prasetyo, E.N., Sipila, J., Nyanhongo, G.S., and Guebitz, G.M. (2010). Chemo-enzymatic functionalisation of lignocellulose materials using oxiranes. *Process Biochem* 45, 1557-1562.
- Kumar, A., Chauhan, S.M.S., (2006). Reduction of carbonyl compounds with sodium borohydride in the presence of clays in aprotic solvents. *Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic chemistry Including Medicinal Chemistry* 45B(4), 1038-1040.
- Lautsch, W. & Freudenberg, K. (1943): Verfahren zur gewinnung von Phenolen, deren Abkömmlingen und hydrierten Phenolen durch Druckhydrierung von Lignin oder Lignin-haltigen Stoffen. Pat.No. 741686, FRG
- Leonowicz, A., Cho, N.S., Luterek, J., Wilkolazka, A., Wojtas-Wasilewska, M., Matuszewska, A., Hofrichter, M., Wesenberg, D., and Rogalski, J. (2001). Fungal laccase: properties and activity on lignin. *J Basic Microbiol* 41, 185-227.
- Lora JH, Glasser WG, (2002), Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials *Journal of Polymers and the Environment* 10: 39-48
- Marshall, Harry B.; Sankey, Charles A. Alkaline pulping of lignocelluloses in the presence of oxygen to produce pulp, vanillin and other oxidation products of lignin substance. US2686120A (1954)
- Meier D. (1980): Verwertbarkeit von Ethanol/wasser-Ligninen durch Oxidation und Hydrogenolyse sowie ihre chemische und spektroskopische Charakterisierung. Dissertation. Universität Hamburg, FRG.
- Meier, D., Larimer, D.R. & Faix, O. (1986): Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents. 1. Fractionation, elemental composition. *Fuel*, **65**, 910-915.
- Meier, D., Jacobi, L. & Faix, O. (1988): Catalytic hydroliquefaction of spruce wood-elemental balance and effect of catalyst. *J.Wood Sci.Technol.*, **8**, 523-543.
- Meier, Dietrich; Ante, Ronald; Faix, Oskar. Catalytic hydrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products. *Bioresource Technology* (1992), 171-177.
- Michels J, Wagemann K (2010) The German Lignocellulose Feedstock Biorefinery Project. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4: 263-267
- Miller, Evans, Littlewolf, Trudel; Batch Microreaktor Studies of Lignin Depolymerisation by Bases. 1. Alcohol Solvents; SAND-Report 2002, SAND2002-1317
- Miller, Evans, Mudd, Brown; Batch Microreaktor Studies of Lignin Depolymerisation by Bases. 2. Aqueous Solvents; SAND-Report 2002, SAND2002-1318
- Naidu, D., and Ragsdale, S.W. (2001). Characterization of a three-component vanillate O-demethylase from *Moorella thermoacetica*. *J Bacteriol* 183, 3276-3281.
- Narayanamurti, D.; George, J.; Joshi, H. C., Wood adhesives based on lignin –containing phenol - formaldehyde resins., *Kunststoffe* (1962), 52 341-3
- Nishimura, T.; 7th Global WPC and Natural Fibre Composites Congress and Exhibition, Kassel, June 2008
- Orville, A.M., Lipscomb, J.D., and Ohlendorf, D.H. (1997). Crystal structures of substrate and substrate analog complexes of protocatechuate 3,4-dioxygenase: Endogenous Fe³⁺ ligand displacement in response to substrate binding. *Biochemistry-Us* 36, 10052-10066.
- Oshima, M. Maeda, Y., & Kashima, K.(1964): Method for liquifying lignin. Pat. No. 700 210, Canada
- Perazzini, R., Saladino, R., Guazzaroni, M., and Crestini, C. (2011). A novel and efficient oxidative functionalization of lignin by layer-by-layer immobilised Horseradish peroxidase. *Bioorgan Med Chem* 19, 440-447.
- Pinto P C R, Silva E A B d, Rodrigues A E (2011) Insights into Oxidative Conversion of Lignin to High-Added-Value Phenolic Aldehydes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50:741-748
- Roberts, V., Homogeneous and heterogeneous catalyzed hydrolysis of lignin (2008), Technische Universität München, URN (NBN) : urn:nbn:de:bvb:91-diss-20080609-652904-1-0
- Roffael, E., Dix, B. (1991): Lignin and ligninsulfonate in non-conventional bonding – an overview. *Holz als Roh- und Werkstoff* 49: 199-205.
- Roffael, E., Dix, B., Bär, G., Bayer, R. (1994, 1995):Über die Eignung von thermo-mechanischem und chemo-thermo-mechanischem Holzstoff (TMP und CTMP) aus Buchen- und Kiefernholz für die Herstellung von mitteldichten Faserplatten (MDF); Teil 1: Aufschluss des Holzes und Eigenschaften der Faserstoffe. *Holz als Roh- und Werkstoff* 52: 239-246 Teil 2: Eigenschaften von MDF aus Buchen-Faserstoff. *Holz als Roh- und Werkstoff* 52: 293-298; Teil 3: Eigenschaften von aus Kiefern-Faserstoff hergestellten MDF. *Holz als Roh- und Werkstoff* 53: 8 – 11.
- Rüsch gen. Klaas, M., and Warwel, S. (1999). Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalysed perhydrolysis. *Ind Crops Prod* 9, 125-132.
- Detlef Schmiedl, Gerd Unkelbach, Jürgen Graf, Rainer Scheweppe; Studies in catalyzed hydrothermal degradation processes on sulphur-free Lignin and extractive separation of aromatic SYNTHON's (2009), II. Latin American Congress on Biorefineries Materials and Energy, Concepcion, Chile, May 4-6th 2009

Töppel O (1961) Die technische Herstellung von Vanillin aus Sulfitablauge. Teil I. Verfahrenstechnik. Das Papier 3:°81-93

G. Unkelbach, D. Schmiedl, R.Schweppe, Th. Hirth; Catalyzed hydrothermal degradation of Lignins from Biorefineries to aromatic compounds (2010) Vortrag & Proceedings 11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Hamburg, August 16-19 2010, 57-60

Vigneault, A., Johnson, D.K., Chornet E., Advance in the thermal depolymerisation of lignin via base-catalysis (2006), Bridgwater, A. V.; Boocock, D. G. B., eds. Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion. CPL Press Vol. 2: pp. 1401-1419; NREL Report No. CP-270-44206.

Voitl T, Rohr P R v (2010) Demonstration of a Process for the Conversion of Kraft Lignin into Vanillin and Methyl Vanillate by Acidic Oxidation in Aqueous Methanol. Ind. Eng. Chem. Res. 49:°520-525

Widsten, P., and Kandelbauer, A. (2008). Adhesion improvement of lignocellulosic products by enzymatic pre-treatment. Biotechnol Adv 26, 379-386.

Widsten, P., Heathcote, C., Kandelbauer, A., Guebitz, G., Nyanhongo, G.S., Prasetyo, E.N., and Kudanga, T. (2010). Enzymatic surface functionalisation of lignocellulosic materials with tannins for enhancing antibacterial properties. Process Biochem 45, 1072-1081.

Wong, D.W. (2009). Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. Appl Biochem Biotechnol 157, 174-209.

Zhu, Shengdong: Use of ionic liquids for the efficient utilization of lignocellulosic materials.. Journal of Chemical Technology and Biotechnology (2008), 83(6), 777-779.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Zur Klärung wissenschaftlich-technischer Fragestellungen bei der Bereitstellung technischer Lignine und zur thermischen Trennung und Fraktionierung nach der basenkatalysierten Spaltung vorliegender Phenolbausteine wurden zwei assoziierte Partner im Verbundvorhaben Lignoplast eingeplant. Dies ist für die Bereitstellung von Schwarzlaug bzw. Kraft-Lignin aus dem Kraft-Prozess das Zellstoffwerk Stendal und als Diskussionspartner für Trennoperationen die VTA GmbH & Co. KG. Da bei der Bearbeitung der Arbeitspakete zur Spaltung von Lignin keine Fragestellungen zur thermischen Trennung der Produktfraktionen wurde die Mitarbeit von VTA im Vorhaben nicht in Anspruch genommen.

Im Arbeitspaket 3 wurde zur Umsetzung verschiedener Aromaten und zum Vergleich dem Fraunhofer IGB die Dyp-type-Peroxidase aus *P. sapidus* zur freundlicherweise von Prof. Holger Zorn, Justus-Liebig-Universität Gießen zur Verfügung gestellt.

Neben den anfänglich eingeplanten assoziierten Partnern wurde im Projektverlauf die Expertise der TU Bergakademie Freiberg und des Fraunhofer IMWS zur Bewertung von Materialbeständigkeiten eingebunden. Aufgrund starker Korrosionsprobleme bei der Übertragung und weiteren Optimierung der basenkatalysierten Spaltung der ausgewählten Lignine mussten diese Arbeiten additiv im Projekt durchgeführt werden um einen technischen Prozess und eine spätere Übertragbarkeit in den industriellen Maßstab sicherzustellen.

II. Ergebnisse

1. Ergebnisse

Im nachfolgenden Abschnitt sind alle im Projekt erreichten Ergebnisse über den Projektzeitraum dargestellt. Dabei wird besonderes Augenmerk auf das letzte Projektjahr gelegt, da die vorangegangenen Arbeiten detailliert in den jeweiligen Zwischenberichten aufgeführt sind.

AP 1 – Ausgangsmaterialien (Linde, CBP, ZS)

Im Rahmen des Projekts wurden durch das am Fraunhofer CBP durchgeführten Organosolv-Verfahren ca. 20 kg Lignin bereitgestellt. Die Versuchsbedingungen des Ethanol/Wasser Aufschlusses von Buchenholz mit 0,5 % H₂SO₄ waren 170°C, 20 bar und 95 min.. Darüber hinaus wurden die Partner mit Kraft-Lignin der Firma Domtar und ein Kraft Lignin bezogen über die Fa. Tecnaro bemustert.

In diesem Arbeitspaket wurden von Linde Produktspezifikationen für Lignin gemeinsam mit dem Fraunhofer CBP erarbeitet und den Industriepartnern zur Verfügung gestellt. Darüber hinaus wurden von Linde und dem Fraunhofer CBP erste Marktrecherchen zu Produkten auf Basis von Lignin durchgeführt. Es wurden Kontakte am Standort Stendal im Zusammenhang mit der Gewinnung von Lignin aus Schwarzlaugle aufgebaut und potentielle Partner für Produkttests ausgewählt (Rampf, CFF, Kronospan etc.).

Neben der basenkatalysierten Spaltung wurden am Fraunhofer CBP in der ersten Projekthälfte zur Fraktionierung des Lignins und Überbrückung der Laborentwicklungszeiten entsprechend untenstehendem Versuchsablauf verschiedene Lösungsmittel getestet. Das Vorgehen ist in Abbildung 7 gezeigt.

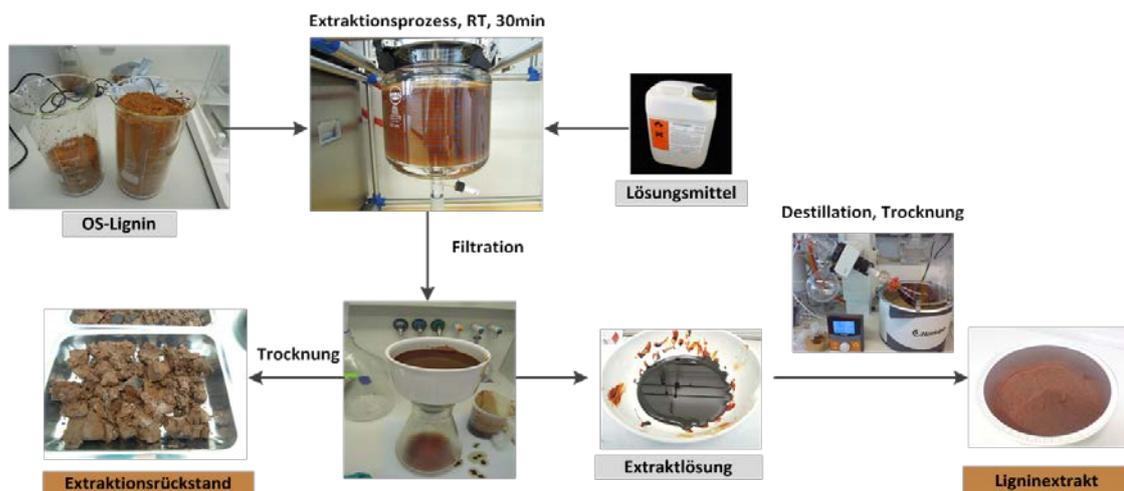


Abbildung 1: Versuchsschema zur Fraktionierung von Lignin - Extraktion von Organosolv-Lignin und Isolierung von Lignifractionen mit unterschiedlichen Molaren Massen.

In Tabelle 2 sind die Ausbeuten an Extrakt durch Fest-Flüssig-Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt.

Tabelle 2: Ausbeute und Molare Massen an Extrakt nach der Extraktion von Organosolv-Lignin mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Ausbeute Ligninextrakt in %	Massemittel der Molmasse Mw in g/mol	Polydispersität Mw/Mn
Organosolv-Lignin		4489	9,2
Aceton	77	3177	5,5
MEK	51	2098	4,5
MIBK	16	1180	4,1
Dichlormethan	38	1785	4,9
Methanol	54	2398	5,2
Ethanol	18	1363	4,6
Isopropanol	7	720	4,1
Isopropanol, 10 L	8	725	3,3
Isopropanol, 100 L	8	688	3,3

Es erfolgte eine Separierung verschiedener Ligninmoleküle aufgrund ihrer Polarität und Molaren Masse. Zur analytischen Charakterisierung der Ligninproben wurden GPC-Messungen in DMSO durchgeführt. Eine Skalierung der Versuche bis zum 10 L Maßstab für die Fraktionierung von 1 kg Lignin mit MIBK ergaben ca. 165 g an niedermolekularen Bruchstücken. Ein weiteres Scale-up der Versuche im 100 L Maßstab wurde durchgeführt, um die Partner mit relevanten Mengen an Extraktmischungen zur versorgen. Die Fraunhofer-Einrichtungen CBP und ICT haben den Projektpartnern zudem Referenzmuster an Ligninbruchstücken zur Verfügung gestellt. Insgesamt wurden 30 kg Monomere Syringol, Catechol und Guaiacol verteilt, um Modelmischungen von gespaltenem Lignin herzustellen. Diese wurden verteilt oder für nachfolgende Fraktionierungsversuche verwendet.

Die o.g. Lignine und Fraktionierungsprodukte wurden hinsichtlich der Reinheit und struktureller Eigenschaften mit entsprechenden Methoden charakterisiert (Tabelle 3 bis 6). Die Tabellen 3 bis 6 illustrieren wichtige strukturelle Eigenschaften der untersuchten Lignine und Ligninspaltprodukte.

Tabelle 3: Reinheit/Zusammensetzung der verwendeten Lignine (K=Kraft#; OS=Organosolv, Buche)

Probe	Feuchte %	Asche %	Lignin Unlöslich %	Lignin Löslich %	Lignin Gesamt %	Glucose %	Xylose %	Bilanz %
K-Lignin [#]	3,4	4.03	90.78	2.53	93.31	0	1.21	101.85
OS-Lignin	3.08	0.04	90.01	1.88	91.89	0	2,57	97.58

Tabelle 4: Elementarzusammensetzung der im Vakuum getrockneten Lignine

Probe	Stickstoff %	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Schwefel %	Sauerstoff %	Elemente-Bilanz %	Asche %
K-Lignin [#]	0	61.37	5.55	1.54	26.78	95.2	+ 4.03
OS-Lignin	0.28	62.29	6.28	0	30.03	98.9	+ 0.04

Tabelle 5: OH-Funktionalität und M_w , M_n nach Acetylierung, der im Vakuum getrockneten Lignine, und BCD-Produkte (BCD-Öl u. BCD-Oligomere aus Kraft-Lignin) des Fraunhofer CBP durch ³¹P-NMR-Analyse (Asche berücksichtigt) und SEC auf SDVB/THF, (Kalibrierung mit PS-Standards)

Probe	Aliphat. -OH mmol/g	Carboxylic -OH mmol/g	Condensed & Syringyl -OH mmol/g	Guaiacyl -OH mmol/g	Catechol & p-OH-phenyl- OH mmol/g	M_w g/mol	M_n g/mol
K-Lignin [#]	1,48	0.33	0.46	0.46	0,00	3135	683
OS-Lignin	2.07	0.14	1.05	0.58	0,00	2447	676
BCD-Öl (K-Lignin)	0,18	0,72	0,24	0,90	0,39	-	-
BCD- Oligomere 1. Fraktion	0,08	0,40	0,59	0,66	0,32	1165	550
BCD- Oligomere 2. Fraktion	0,09	0,42	0,64	0,73	0,38	1065	402

[#] Domtar DLC 200

Tabelle 6: Eigenschaften der getrockneten BCD-Spaltprodukte des Fh CBP aus Kraftlignin

Probe	Stickstoff %	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Schwefel %	Sauerstoff %	Elemente-Bilanz %	Asche %
BCD-Öl	0	56,27	5,5	0,37	30,46	92,6	0,0
BCD- Oligomere 1. Fraktion	0	67,19	4,8	0,90	25,01	97,9	0,4
BCD- Oligomere 2. Fraktion	0	65,78	4,82	0,85	24,83	96,3	0,37

AP 2 – Depolymerisation (ICT, VTA, BioCat)

Fraunhofer ICT untersuchte im Teilprojekt 2, in AP 2, des Verbundvorhabens Lignoplast, das Abbauverhalten von Kraft- und Organosolv-Lignin durch Basen-katalysierte Depolymerisation.

Der nachwachsende Rohstoff Lignin, lässt sich unter geeigneten Bedingungen im Strömungsrohrreaktor (Abbildung 8) in alkalischer Lösung in einem Temperaturbereich von 300-350°C, bei Drücken bis 250bar und kurzen Verweilzeiten bis 15min in monomere und oligomere Verbindungen spalten. Hierbei entstehen keine unlöslichen Fraktionen (Kohle, hochkondensierte Verbindungen). Das Lösungsmittel, eine mineralische Base, welche gleichzeitig als Katalysator fungiert. Jedoch sind optimale Spaltbedingungen zu evaluieren, da das Abbauverhalten der Lignine von verschiedenen strukturellen Eigenschaften (G-Lignin, S/G-Lignin, G/S-Lignin oder H/G/S-Lignin; Kondensationsgrad, die Häufigkeit dominanter Brückenbindungstypen, bezogen auf 100 C9-Einheiten, wie z.B. β - β (THF- oder Resinol-Typ), β -1, β -5 (Phenylcoumarantyp), 5-5 (biphenyl)), und von der Präsenz wichtiger anderer Brückenbindungen (β -O-4, α -O-4, 4-O-5) abhängig ist. Die strukturellen Voraussetzungen der Lignine beeinflussen maßgeblich den Abbauprozess. Diese strukturellen Parameter (Häufigkeit, Präsenz, Abwesenheit von bestimmten Bindungstypen), des makromolekularen Lignins, sind zum einen genetisch determiniert (biogene Quelle: Laub-, Nadel-Holz, Gras) zum anderen jedoch auch durch den Prozess zur Gewinnung der Lignine (z.B. Kraft oder Organosolv) eingestellt worden. Der prinzipielle chemische Mechanismus zur Bildung von monomeren und oligomeren Ligninspaltprodukten durch alkalische Hydrolyse ist in Abbildung 9 dargestellt.

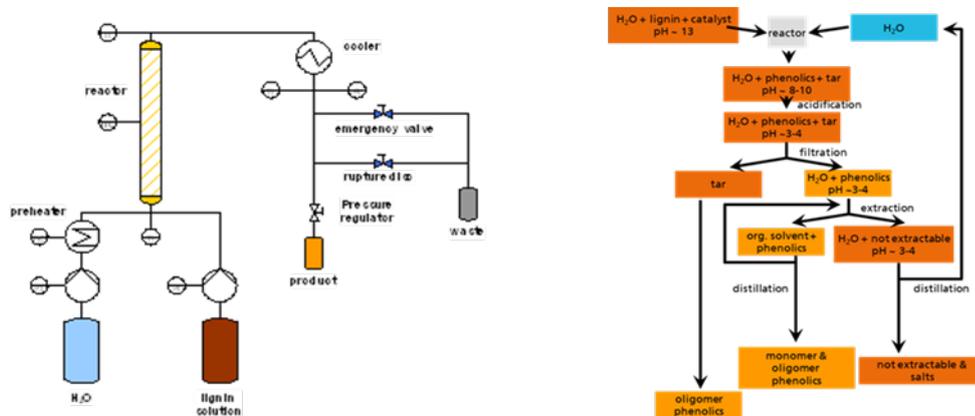


Abbildung 8: Strömungsrohrreaktor für basen-katalysierte Ligninspaltprozesse und Aufarbeitungsschritte zur Gewinnung der Fraktionen (BCD-Öl, BCD-Oligomere)

Für die hier verfolgten Versuchsansätze wurden 10%ige Ligninlösungen in verschiedenen KOH-Lösungen mit einem Konzentrationsbereich von 1,5 bis 4% verwendet.

Der geplante Temperaturbereich wurde mit 300 bis 340°C festgelegt. Die geplanten Verweilzeiten waren 5, 10 u. 15min. Die Anfangskonzentration an Lignin war in jedem Fall 10%ig. Aufgrund des Aufbaus des kontinuierlichen Spaltreaktors ist die Ligninkonzentration im Reaktor 2,5%ig.

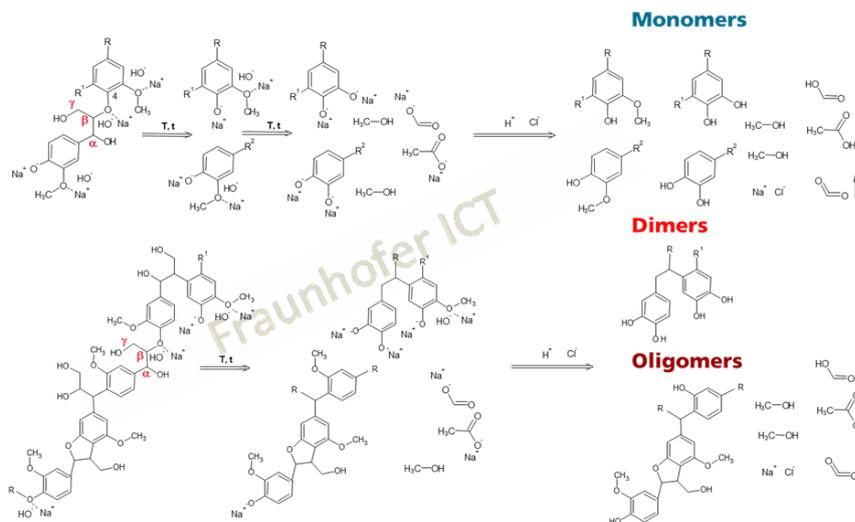


Abbildung 9: Prinzipieller, chemischer Mechanismus der Spaltung der β -O-4-Etherbrücke in Lignin, sowie der Methoxygruppen unter Bildung von monomeren, dimeren und oligomeren oxy-aromatischen Verbindungen (vereinfacht)

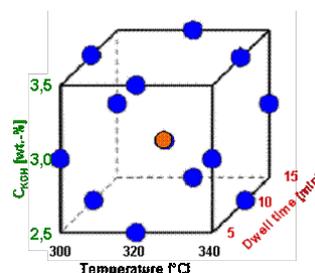
AP 2.1 Kraft-Lignin- und Organsolv-Lignin-Depolymerisation durch Basen-Katalysierte Prozesse

AP 2.1.1 Basen-katalysierte Spaltung von Kraft-Lignin in Abwesenheit und in Gegenwart zugesetzter Mengen eines H₂-Donors (1% Kaliumformiat)

In Tabelle 7 ist das verwendete Versuchs-Design des Box-Behnken-Modells (Statistische Versuchsplanung) dargestellt. Es wurden Vorversuche mit 2%iger KOH-Lösung im angegebenen Temperaturbereich und im Bereich für die Verweilzeiten durchgeführt. Das verwendete Kraft-Lignin lässt sich nicht störungsfrei, kontinuierlich in 2%iger KOH-Lösung spalten. Vorversuche zur Basen-katalysierten Spaltung im kontinuierlichen Strömungsrohrreaktor wurden mit 2%iger KOH-Lösung an den Kombinationspunkten T/t: 300°C/5min; 320°C/10min u. 340°C/15min; durchgeführt. Die drei Zentrumsversuche waren im kontinuierlichen Strömungsrohr nicht realisierbar, während der Versuch bei 300°C ohne Verstopfungen realisiert werden konnte. Der Versuch bei T: 340°C und 15min Verweilzeit musste ebenfalls abgebrochen werden. Die Versuchsansätze mit 1,5%iger u. 2,5%iger KOH-lösung wurde daraufhin verworfen u. ein neues Design gewählt. Realisiert wurden die Versuche zu den Proben LK-01, LK-03 (Kantenversuche), sowie zu den Proben LK-05, LK-09 u. LK-15 (Zentrumsversuche) in 3%iger KOH-Lösung.

Tabelle 7: Theoretisches Design des Box-Behnken-Modells (Stat. Versuchsplanung) für den T-Bereich: 300-340°C, Verweilzeit: 5 - 15min, KOH-Konzentration: 2,5 - 3,5% mit Verteilung der Versuchsparameter-Kombination.

Proben-ID	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min].	Konz. KOH [%]	Verteilung der Parameterkombination
LK-01	300	5	3.0	
LK-02	340	10	3,5	
LK-03	340	15	3.0	
LK-04	320	15	3,5	
LK-05	320	10	3.0	
LK-06	320	5	3,5	
LK-07	340	10	2,5	
LK-08	340	5	3.0	
LK-09	320	10	3.0	
LK-10	320	15	2,5	
LK-11	300	10	3,5	
LK-12	320	5	2,5	
LK-13	300	10	2,5	
LK-14	300	15	3.0	
LK-15	320	10	3.0	



Die monomeren Spaltprodukte und die oligomeren Spaltprodukte wurden mit verschiedenen analytischen Methoden untersucht. Die Abbildung 10 zeigt die Effekte der Prozessparameter T (°C), t (min.) der Basen-katalysierten Spaltung von Kraft-Lignin in 3%-iger KOH-Lösung auf die Zusammensetzung der monomeren Lignin-Spaltprodukte (Phenol (schwarz), Guajacole (rot), Syringole & Dimethoxyphenole (gelb), Catechole (blau) Dimethoxybenzene (violett) sowie unbekannte u. oligomere (grau)). Hierfür wurden GC-MS/FID-Analysen durchgeführt.

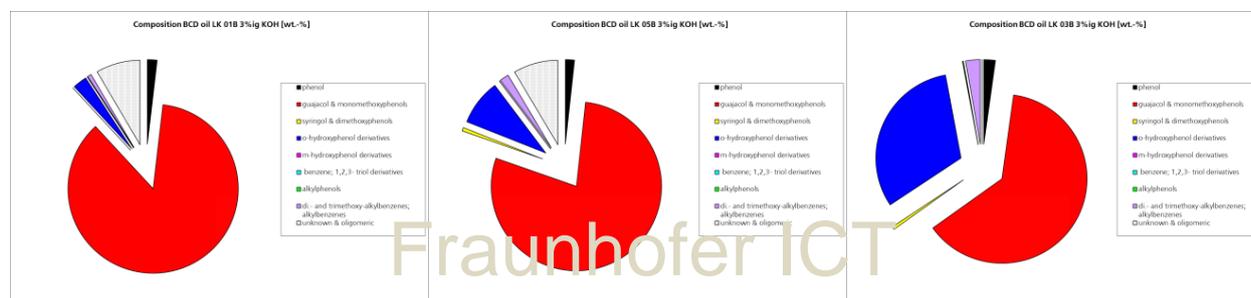


Abbildung 10: Zusammensetzung der BCD-Öle (von links nach rechts) LK-01 (T/t:300°C/5min), LK-05/09/15 (T/t:320°C/10min), LK-03 (T/t: 340°C/15min) generiert in 3%iger KOH-Lösung (Phenole, Guaiacole, Catechole) aus Kraft-Lignin.

Das monomere Spaltprodukt Guajacol dominiert im BCD-Spaltöl LK-01 (T:300°C, t:5min). Mit steigender Temperatur und längerer Verweilzeit der Versuche (LK-05, -09, -15, T: 320°C, t: 10min) bis hin zum Versuch LK03 (T: 340°C, t: 15min) wird die Bildung des sekundären Spaltproduktes Catechol in Gegenwart von KOH durch nachgelagerte De-Methylierung an der Methoxygruppe des Guajacols deutlich.

Eine zusätzliche De-Methoxylierung, unter weiterer Bildung von Phenol, ist auch unter den strengen Versuchsbedingungen des Versuches LK-03 mit Hilfe der GC-MS/FID nicht nachweisbar.

Hieraus ist abzuleiten, dass mit Steigerung der Prozessintensität die Bildung sekundärer Spaltprodukte (Catechole) durch Spaltung der Methoxygruppen an den 2-Methoxyphenolen zunimmt. Aus Abbildung 9 wird auch deutlich, dass geringe Anteile an Dimethoxyphenolen (gelber Flächenanteil) aus dem K-Lignin freigesetzt werden, jedoch ist dies von der T/t-Kombination abhängig. Die Abbildung 9 beschreibt jedoch nicht die gesamte BCD-Öl-Probe. Mit Hilfe der Gas-Chromatographie lässt sich nur der verdampfbare Anteil der Probe analysieren und ggf. eine quantitative Aussage treffen. Der nichtverdampfbare Anteil (oligomere Verbindungen) sowie unbekannte Monomere bilden zusammen den grauen Bereich der Tortengraphik.

Überraschend war der Verlauf zum Anteil der oligomeren u. unbekanntem Verbindungen im BCD-Öl in Abhängigkeit von den Prozessparameter-Kombinationen T/t.

Während unter milden Bedingungen des Versuches LK-01 ein geringer oligomere/unbekannter Anteil noch deutlich zu erkennen ist, verschwindet dieser Anteil im BCD-Öl des Versuches LK-03 nahezu vollständig. Die Massenbilanz der monomeren Verbindungen im BCD-Öl LK-03 konnte nahezu vollständig durch GC-MS/FID-Analyse geschlossen werden.

Zum Verdampfungsverhalten der BCD-Ölen, aus Kraft-Lignin, wurden ergänzende Untersuchungen mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse durchgeführt. Die Abbildung 11 zeigt die Thermogramme der BCD-Öle LK01, LK05 und LK03. Die Analysen wurden im Stickstoffstrom durchgeführt.

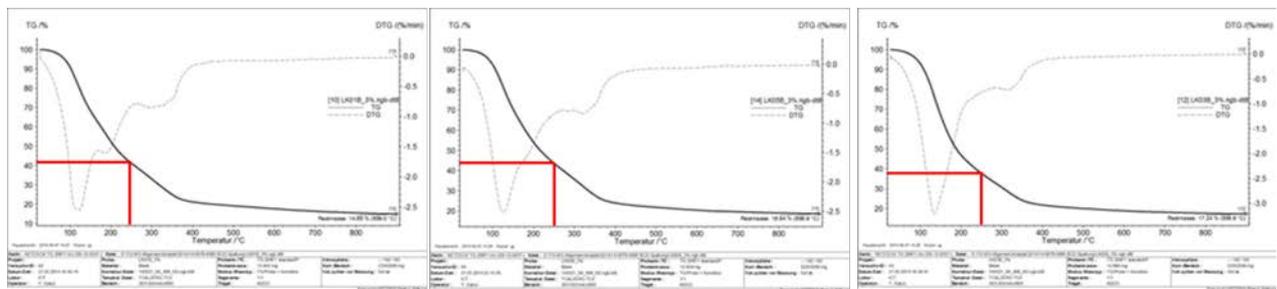


Abbildung 11: Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse an den BCD-Ölen, (von links nach rechts) LK-01 (T/t:300°C/5min), LK-05 (T/t:320°C/10min), LK-03 (T/t: 340°C/15min) generiert durch BCD von Kraft-Lignin.

Aus den Untersuchungen lässt sich ableiten, dass bis zu einer Temperatur von 250°C ca. 60% der BCD-Öle verdampft wurden. Je intensiver die Prozessbedingungen des Spaltprozesses waren, desto einheitlicher ist das Verdampfungsverhalten bis zu einer Temperatur von 400°C bei Normaldruck. Zeigt ein BCD-Öl jedoch mehrere Übergänge im Temperaturbereich bis 250°C, lässt es sich mit größerer Wahrscheinlichkeit in Unterfraktionen durch Destillation auftrennen. Wie Abbildung 11 illustriert, wird im Temperaturbereich 250-400°C ein weiterer Masseverlust detektiert. Hier könnte es sich um die Verdampfung von oligomeren Verbindungen aus dem BCD-Öl handeln. Der nichtverdampfbare Rückstand der untersuchten BCD-Öle, bis zu einer Temperatur von 900°C, liegt in einer Größenordnung von 15-17%. Beim Rückstand könnte es sich um Kondensationsprodukte und um originäre oligomere Verbindungen handeln.

In Tabelle 8 sind die Konversionsgrade/Ausbeuten in/an Monomer-reiche Phase (BCD-Öl) und oligomere Phase (BCD-Oligomere) für die Spaltversuche am Kraft-Lignin in 3%iger KOH-Lösung zusammengefasst.

Tabelle 8: Konversionsgrade/Ausbeuten in/an Monomer-reiche Phase (BCD-Öl) und Oligomere Phase (BCD-Oligomere) (g/100g K-Lignin).

Versuch	Monomer-reiche Phase %	Oligomere Phase %
LK-01 (T/t:300°C/5min)	7.93	91.33
LK-05 (T/t: 320°C/10min)	12.58	83.36
LK-09 (T/t: 320°C/10min)	12.67	82.77
LK-15 (T/t: 320°C/10min)	11.75	77.79
LK-03 (T/t: 340°C/15min)	16.43	50.20

Wie aus Tabelle 8 zu entnehmen ist, sind die Konversionsgrade in BCD-Öl nicht sonderlich hoch. So wird unter den strengsten Versuchsbedingungen (Versuch LK-03) gerade mal ein Konversionsgrad von 16,4% bezogen auf das eingesetzte Lignin in BCD-Öl durch Spaltung von Kraft-Lignin erreicht.

Der Konversionsgrad in die oligomere Phase (BCD-Oligomere) liegt unter diesen strengen Bedingungen bei 50,2%. Eine merkliche Vergasung des organischen Materials findet statt. Quantitative Aussagen zur

Gasbildung sind z.Z. nicht möglich. Unter milderer Spaltbedingungen ist der Konversionsgrad in BCD-Öl deutlich niedriger, jedoch steigt der Konversionsgrad in oligomeres Material deutlich an. Es werden Konversionsgrade von 80 bis 90% an oligomeren Material erreicht. Die Gasbildung ist deutlich reduziert.

Aufgrund der niedrigen Ausbeuten an BCD-Öl, auch unter den schärfsten Reaktionsbedingungen der Versuche LK-03, wurde auf eine vollständige Untersuchung mit einer kompletten statistischen Versuchsplanung, entsprechend des Box-Behnken-Designs, verzichtet. Vielmehr wurden detailliertere Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf strukturelle Eigenschaften der Spaltprodukte durchgeführt.

Nach Acetylierung des Kraft-Lignins sowie der oligomeren Spaltprodukte (BCD-Teere) wurden Untersuchungen mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) durchgeführt. In Tabelle 9 sind weitere molekulare Eigenschaften (Molgewicht: M_W , Molzahl: M_N , Verteilungsindex (M_W/M_N), der gebildeten oligomeren Phase (BCD-Teere) zusammengefasst.

Tabelle 9: Molekulare Eigenschaften des Kraft-Lignins sowie der Kraft-Lignin-BCD-Teere mit Hilfe der SEC (Proben acetyliert, Standards: PS, DAD: 280nm, THF auf SDVB, [g/mol]).

Versuch	M_N	M_W	M_W/M_N	Bemerkung
Kraft-Lignin	683.1	3135.7	4.59	acetyliert
LK-01 (T/t:300°C/5min)	664.7	1449.9	2.18	acetyliert
LK-05 (T/t: 320°C/10min)	569.7	1259.5	2.21	acetyliert
LK-09 (T/t: 320°C/10min)	577.9	1301.5	2.29	acetyliert
LK-15 (T/t: 320°C/10min)	558.1	1196.0	2.14	acetyliert
LK-03 (T/t: 340°C/15min)	441.0	814.2	1.85	acetyliert

Die molekularen Eigenschaften der oligomeren Spaltprodukte unterscheiden sich deutlich vom Ausgangslignin (Kraftprozess). So sind generell die mittleren Molenzahlen (M_N), die mittleren Molmassen (M_W) als auch die Polydispersität (M_W/M_N) der oligomeren Phasen (Spaltprodukte: BCD-Teere) kleiner als die des Ausgangsmaterials.

In Abhängigkeit von den Prozessparametern ist sogar ein Trend ersichtlich. Je intensiver die Prozessbedingungen desto niedriger sind die Werte für M_N , M_W und M_W/M_N . Eine Rekombination von Spaltprodukten ist aus den Untersuchungen mit Hilfe der GPC nicht nachweisbar. Das makromolekulare Lignin wird nicht nur durch Spaltung von Aryl-Aryl-Etherbindungen in niedermolekulare, oxy-aromatische Bruchstücke zerlegt. In diesen Prozess sind auch die OH-Gruppen-tragenden aliphatischen Seitenketten des Lignins mit eingebunden. Beim Basen-katalysierten Abbau von Ligninen entstehen daraus Ameisensäure sowie Essigsäure. Als Nebenprodukt entsteht außerdem Methanol durch Spaltung der Methyl-Aryl-Etherbindungen (Methoxygruppen-Spaltung).

In Tabelle 10 sind die Konzentrationen an Methanol, Ameisensäure u. Essigsäure im Reaktorwasser zusammengefasst. Die Bestimmung erfolgte mit HPLC-DAD-RID.

Tabelle 10: Konzentrationen an aliphatischen Kraft-Lignin-Abbauprodukten (Methanol, Ameisen-, Essigsäure).

Reaktorwasser der Versuche	Methanol [mg/l]	Ameisensäure [mg/l]	Essigsäure [mg/l]
LK-01 (T/t: 300°C/5min)	418,14	268,98	118,24
LK-05 (T/t: 320°C/10min)	505,72	451,58	166,79
LK-09 (T/t: 320°C/10min)	593,51	397,80	148,89
LK-15 (T/t: 320°C/10min)	515,99	356,23	147,74
LK-03 (T/t: 340°C/15min)	678,19	434,27	275,05

Unter den strengsten Versuchsbedingungen werden die höchsten Gehalte an Methanol, Essigsäure und Ameisensäure gebildet. Die Tendenz der Methanolbildung passt sich sehr gut in das Gesamtbild der Spaltprodukte ein. Sie passt sehr gut zur Bildung von Catecholen durch Spaltung von Methoxygruppen am primär auftretenden Spaltprodukt Guajacol. Es liegt folgender Trend für die Bildung an Catecholen und Methanol in den diskutierten Versuchen vor: LK-01 < LK-05/-09/-15 < LK-03.

In Tabelle 11 sind die Elementarzusammensetzungen (CHONS) des Kraft-Lignins sowie der generierten Ligninspaltprodukte (BCD-Öle u. BCD-Teere) zusammengefasst.

Tabelle 11: Elementarzusammensetzung (CHONS) des Kraft-Lignins und der BCD-Spaltprodukte

Probe	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]	O [%]	Elemente-Bilanz [%]	Asche [%]
K-Lignin	0	61.37	5.55	1.54	26.78	95.2	+ 4.03
LK-01b BCD-Öl	0	60.61	5.90	0.52	23.49	90.5	-
LK-05b BCD-Öl	0	63.60	6.10	0.40	25.20	95.3	-
LK-09b BCD-Öl	0	61.57	5.85	0.43	25.57	93.4	-
LK-15b BCD-Öl	0	63.43	5.97	0.36	27.03	96.8	-
LK-03b BCD-Öl	0	63.11	6.17	0.38	25.20	95.1	-
LK-01c BCD-Oligo	0	68.13	5.59	0.87	23.98	98.6	1,58
LK-05c BCD-Oligo	0	70.35	5.56	0.63	21.92	98.5	1,38
LK-09c BCD-Oligo	0	70.32	5.55	0.66	22.61	99.2	1,28
LK-15c BCD-Oligo	0	70.61	5.63	0.63	22.76	99.6	1,21
LK-03c BCD-Oligo	0	71.12	5.59	0.55	21.06	98.3	1,12

Generell kann folgendes festgestellt werden:

- S-gehalte der BCD-Öle u. BCD-Oligomere fallen mit steigender Intensität des BCD-Prozesses,
- S-Gehalte der BCD-Öle fallen auf 1/3 bis ¼ des ursprünglichen Schwefelgehaltes des K-lignins,
- S-Gehalte der BCD-Oligomere betragen nur noch 56 - 35% des Ausgangsgehaltes im K-Lignin,
- C-Gehalt der BCD-Oligomere nimmt hingegen mit steigender Intensität des BCD-Prozesses, um bis zu 10% zu,
- O-Gehalt der BCD-Oligomere nimmt mit steigender Intensität des BCD-Prozesses leicht ab.

Veränderungen in Elementarzusammensetzungen weisen immer auf Veränderungen in der Struktur von Produkten hin. Aus diesem Grund wurde Vakuum-getrocknetes Probenmaterial zur ^{31}P -NMR-Analyse zur Bestimmung der aliphatischen und phenolischen OH-Zahl sowie Methoxy-Gruppenbestimmung an den Institutsteil Biocat, des Fraunhofer IGB abgegeben.

^{31}P -NMR-Untersuchungen/Bestimmung der aliphat., phenol. und Carboxyl-Gruppen-OH-Zahl

Die vakuumgetrockneten Proben wurden mit TMDP (2 - chloro - 4, 4, 5, 5-tetramethyl-1, 3, 2-dioxaphospholane) in einer Mischung aus CDCl_3 und Pyridin (als Lösungsmittel) phosphityliert. Pyridin diente in diesem Zusammenhang nicht nur als Lösungsmittel sondern auch als basischer Reaktionspartner für die entstehende Salzsäure. Die entstehende Salzsäure wird abgefangen, um einen vollständigen Reaktionsumsatz zu den phosphitylierten Verbindungen zu ermöglichen.

Die Phosphitylierung erfolgte nach dem in Abbildung 12 dargestellten prinzipiellen Mechanismus. Die phosphitylierten OH-Gruppen zeigen, entsprechend ihres Typs (aliphatisch: 150.0–145.4ppm; C_5 -substituierte Phenole: β -5: ~143.5ppm, Syringol: ~142.7ppm, 4-O-5: 142.3ppm, 5-5: 141.2ppm; Guaiacyl: 140.2-139.0ppm; Catechol: ~138.9ppm; p-hydroxyphenyl: ~137.8ppm und Carboxylgruppen-OH: 136.0-133.6ppm) unterschiedliche chemische Verschiebungen (Abbildung 6).

Auffallend ist, dass die ^{31}P -NMR-Spektrallinien der C_5 -substituierten phenolischen OH-Gruppen des Guaiacyltyps (Substituentenbindung: β -5, 4-O-5, 5-5 *) mit dem ^{31}P -NMR-Spektrallinienbereich von Syringyl überlagern. Aus diesem Grund werden bei quantitativen Bestimmungen diese OH-Gruppen immer summarisch angegeben. Die OH-Zahl, sowie deren Differenzierung in unterschiedliche Untergruppen sind wichtige strukturelle Informationen, mit deren Hilfe Synthesestrategien bzw. anderweitige Modifizierungen entwickelt werden sollen.

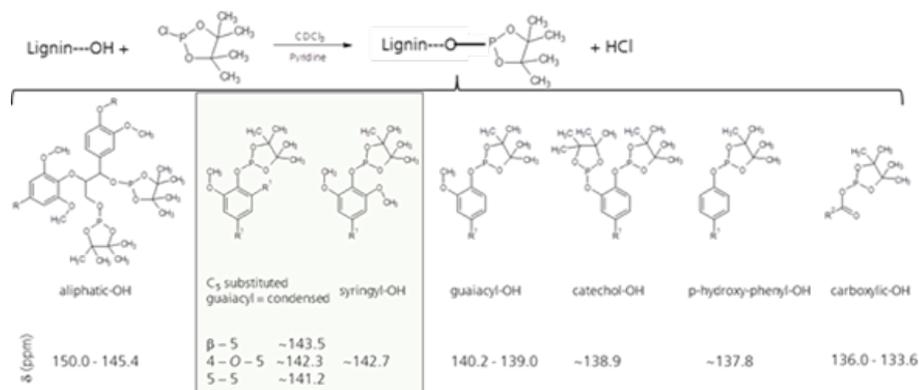


Abbildung 12: Prinzipieller Mechanismus der Phosphitylierung von Lignin-stämmigen Hydroxylgruppen mit TMDP (2-chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane) als Probenvorbereitung für ^{31}P -NMR-Studien, sowie Zuordnung der chemische Verschiebungen [ppm] für die w wichtigsten Lignin-stämmigen Hydroxylgruppen (aliphatisch: 150.0–145.4ppm; C_5 -substituierte Phenole: β -5: ~143.5ppm, Syringyl: ~142.7ppm, 4-O-5: 142.3ppm, 5-5: 141.2ppm; Guaiacyl: 140.2-139.0ppm; Catechol: ~138.9ppm; p-hydroxyphenyl: ~137.8ppm und Carboxylgruppen-OH: 136.0-133.6ppm) (Energy Environ. Sci., 2011,4,3154-3166).

In Abbildung 13 sind typische ^{31}P -NMR – Spektren von Laub- bzw. Nadelholzlignin dargestellt.

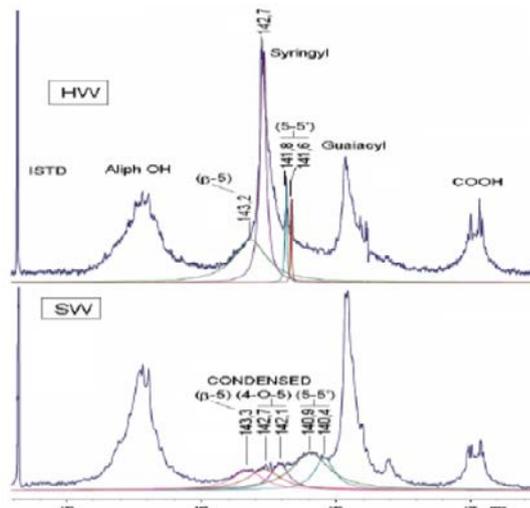


Abbildung 13: Typische ^{31}P -NMR-Spektren von Ligninen aus Laubholz (oben) und Nadelholz (unten), Holzforschung, Vol. 65, pp. 575-585, 2011.

^{31}P -NMR-Untersuchungen an Kraft-Lignin und BCD-Ölen aus Kraft-Lignin

In der Tabelle 12 sind die OH-Zahlen, differenziert nach aliphatisch, carboxyl und phenolisch sowie die phenolischen OH-Gruppen unterteilt in „condensed“ & Syringol, Guajacol, Catechol und para-Hydroxyphenyl der Proben Kraft-Lignin, sowie ausgewählter BCD-Öle und BCD-Teere zusammengefasst.

Aus der Tabelle 12 sowie aus den zugehörigen ^{31}P -NMR-Spektren (Abbildung 14) ist zu entnehmen, dass prinzipiell die phenolische OH-Zahl in den BCD-Ölen im Vergleich zum Kraft-Lignin mit zunehmender Intensität der Spaltbedingungen ansteigt. Hingegen nimmt prinzipiell die aliphatische OH-Zahl der untersuchten BCD-Öle durch Basen-katalysierte Depolymerisierung des Kraft-Lignins ab.

Tabelle 121: Ergebnisse der ^{31}P -NMR-Untersuchungen an vakuumgetrocknetem Kraft-Lignin und an ausgesuchten BCD-Ölen aus Kraft-Lignin hinsichtlich der OH-Gruppenfunktionalität und Differenzierung in aliphatische, Carboxyl- und phenolische OH-Gruppen. In der Auswertung wurde der Aschegehalt des trockenen Kraft-Lignins berücksichtigt.

Probe	Aliph. OH [mmol/g]	Carboxyl-OH [mmol/g]	Phenol. OH- [mmol/g]	Aliph. OH [mmol/g]	Cond. & Syringyl [mmol/g]	Guaiacyl [mmol/g]	Catechole & p-OH-Phenyl [mmol/g]
K-Lignin	1,48	0,33	0,92	1,48	0,46	0,46	0
LK-01-Öl	0,44	0,54	3,45	0,44	0,30	0,23	2,92
LK-05-Öl	0,34	0,33	4,80	0,34	0,28	0,20	4,32
LK-03-Öl	0,37	0,38	3,89	0,37	0,23	0,14	3,52

Der Anstieg der phenolischen OH-Zahl in BCD-Ölen ist das Ergebnis der Freisetzung von Guajacolen aus dem Lignin und zum zweiten das Ergebnis der Bildung von sekundären Spaltprodukten, Catecholen und p-Hydroxy-Phenolen, durch nachgelagerte De-Methylierung und De-Methoxylierung.

In Tabelle 11 sind auch die aliphatischen OH-Zahlen der BCD-Öle zusammengefasst. Aus diesen Werten wird deutlich, dass die Basen-katalysierte Spaltung von Kraft-Lignin (Nadelholz) zu einem deutlichen Rückgang der aliphatischen OH-Zahl in BCD-Ölen führt. Der Grund hierfür ist die Einbeziehung der aliphatischen Region, um die β -O-4-Bindung in den Spaltprozess der Etherbindung. Aus der aliphatischen Region des Lignins werden vorrangig kurzkettige Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure) gebildet. Der Trend zum Verlust der aliphatischen OH-Gruppen passt sehr gut zum Trend der Bildung von Ameisensäure und Essigsäure, illustriert in Tabelle 10.

In der Abbildung 14 sind die ^{31}P -NMR-Spektren der Vakuum-getrockneten Proben (Kraft-Lignin, BCD-Öle LK 01, 05 und 03) dargestellt.

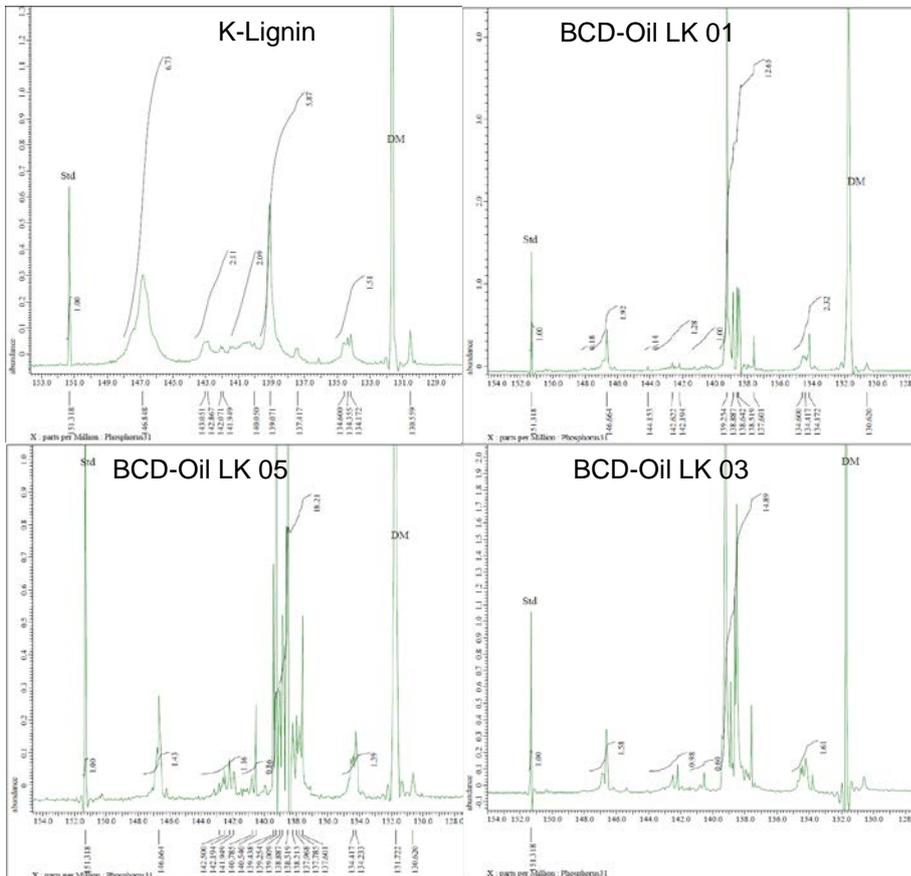


Abbildung 14: ³¹P-NMR-Spektren der vakuumgetrockneten Probe Kraft-Lignin und ausgewählter BCD-Öle LK 01, LK 05 und LK 03 (aliph. OH-Gruppen: ca. 148ppm, cond. & Syringol-OH: ca. 146.5ppm, Guaiacol-OH: ca. 142.5ppm, Catechol-OH: ca. 140ppm, para-Hydroxy-OH: ca. 138-139ppm, Carboxyl-OH: ca. 135-134.5ppm).

Der Rückgang der OH-Zahl in der Region für „cond. & Syringol“, also in der C₅-substituierten Region der BCD-Öle, ist wahrscheinlich auf eine Spaltung der Etherbrücke „4-O-5“ zurückzuführen, wie Abbildung 15 teilweise illustriert.

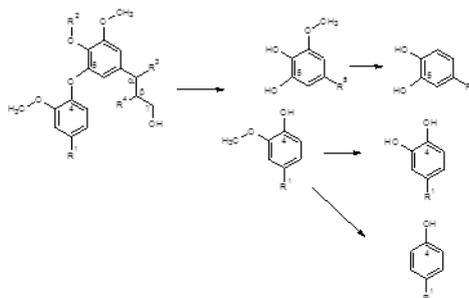
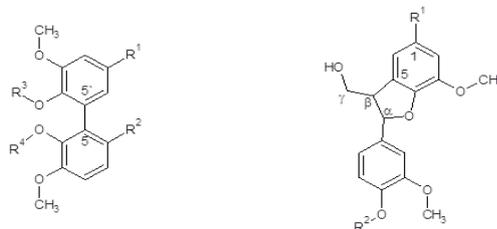


Abbildung 15: Spaltung der Etherbrücke „4-O-5“ unter weiterer Bildung sekundärer Spaltprodukte.

Hierdurch entstehen theoretisch Guajacol- bzw. Catechol-Struktureinheiten sowie p-Hydroxy-Phenyleinheiten. Das heißt diese Region (cond. & Syringol) wird teilweise eliminiert.

Ein vollständiger Verlust von Signalen in der C₅-substituierten Region ist eher nicht zu erwarten, da die Bindungstypen 5-5' und β-5 sehr stabile Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bzw. alkyl-Brückenbindungen darstellen. Deren Spaltung, ist unter den gewählten Prozessbedingungen eher unwahrscheinlich. Die Abbildung 16 illustriert die Bindungstypen 5-5' und β-5 im Detail.

Abbildung 16: Illustration der Bindungstypen 5-5' (links) und β -5 (rechts).

Das Auftreten dieser Signale in BCD-Ölen könnte ein Hinweis auf die Präsenz von dimeren oder oligomeren Spaltprodukten in BCD-Ölen aus Nadelholzkraft-Ligninen sein, sofern die 4-O-5-Brücken vollständig gespalten sind.

³¹P-NMR-Untersuchungen an Kraft-Lignin und BCD-Oligomeren aus Kraft-Lignin

Aus der Tabelle 13 sowie aus den zugehörigen ³¹P-NMR-Spektren in Abbildung 17 ist zu entnehmen, dass prinzipiell die phenolische OH-Zahl in den BCD-Oligomeren im Vergleich zum Kraft-Lignin mit zunehmender Intensität der Spaltbedingungen ansteigt. Hingegen nimmt prinzipiell die aliphatische OH-Zahl der untersuchten BCD-Oligomere durch Basen-katalysierte Depolymerisation des Kraft-Lignins ab.

Tabelle 132: Ergebnisse der ³¹P-NMR-Untersuchungen an Kraft-Lignin und an ausgesuchten BCD-Oligom. aus Kraft-Lignin (Proben Vakuumgetrocknet) hinsichtlich der OH-Gruppenfunktionalität und Differenzierung in aliphatische, Carboxyl- und phenolische OH-Gruppen. In der Auswertung wurde der Aschegehalt der unterschiedlichen Proben berücksichtigt.

Probe	Aliph. OH [mmol/g]	Carboxyl-OH [mmol/g]	Phenol. OH- [mmol/g]	Aliph. OH [mmol/g]	Cond. & Syringyl [mmol/g]	Guaiacyl [mmol/g]	Catechole & p-OH-Phenyl [mmol/g]
K-Lignin	1,48	0,33	0,92	1,48	0,46	0,46	0
LK-01oligo	0,58	0,50	3,23	0,58	0,91	0,70	1,62
LK-05oligo	0,39	0,36	3,15	0,39	0,71	0,71	1,72
LK-03oligo	0,31	0,44	3,76	0,31	0,63	0,72	2,41

In der Abbildung 17 sind die ³¹P-NMR-Spektren der Vakuum-getrockneten Proben (Kraft-Lignin, BCD-Oligomere LK 01, 05 und 03) zusammengefasst. Die deutlich größere Signalbreite in den ³¹P-NMR-Spektren des Probenmaterials weist auf den oligomeren/ höhermolekularen Charakter der BCD-Oligomere, im Vergleich mit den BCD-Ölen, hin (vergleiche Abbildung 14 und Abbildung 17).

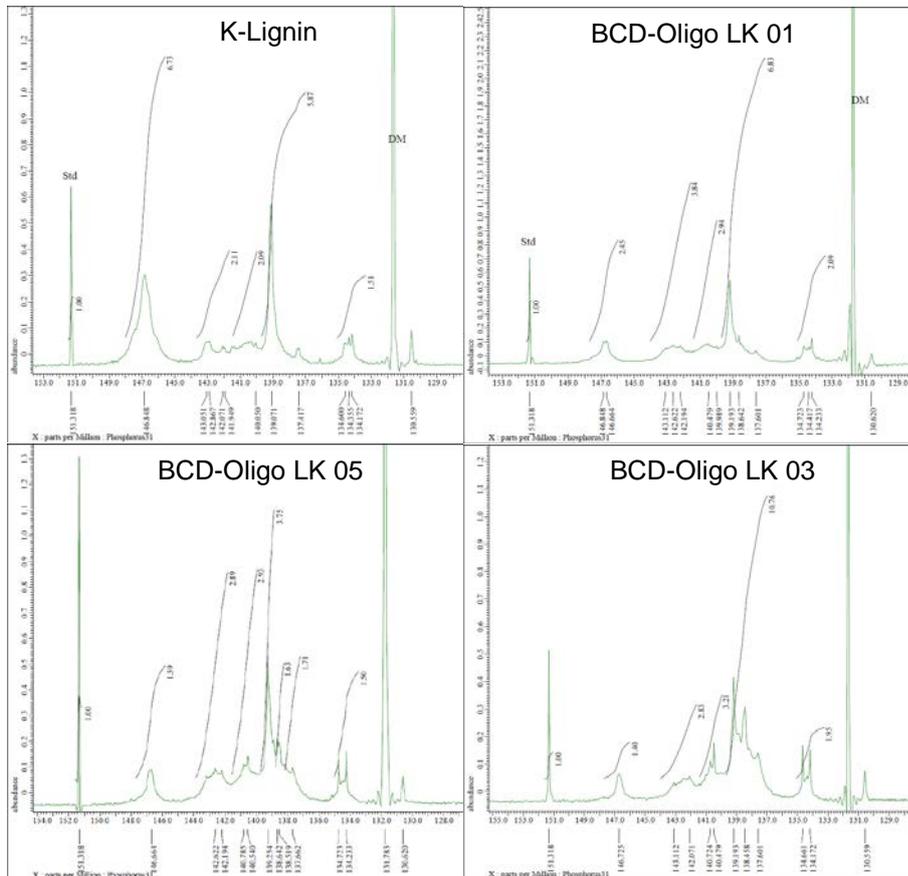


Abbildung 17: ^{31}P -NMR-Spektren der vakuumgetrockneten Proben Kraft-Lignin und ausgewählter BCD-Oligomere LK01, LK05 und LK03 (aliphat. OH-Gruppen: ca. 148ppm, cond. & Syringol-OH: ca. 146.5ppm, Guaiacol-OH: ca. 142.5ppm, Catechol-OH: ca. 140ppm, para-Hydroxy-OH: ca. 138-139ppm, Caboxyl-OH: ca. 135-134.5ppm).

Die Zunahme der phenolischen OH-Zahl in der Region für „cond. & Syringol“, also in der C_5 -substituierten Region, ist wahrscheinlich auf verstärkte Spaltung der Etherbrücken in der 4 und 4'-Region und in der α -O-4-Region, sowie die mögliche Stabilisierung der gebildeten OH-Gruppen in BCD-Oligomeren zurückzuführen.

Die Abbildung 18 illustriert die prinzipielle Spaltung von Etherbrücken in der benachbarten 4- und 4'-Region sowie die Spaltung der α -O-4 Ether-Brücke in der Nähe der C_5 -substituierten Region vom Typ „ β -5“.

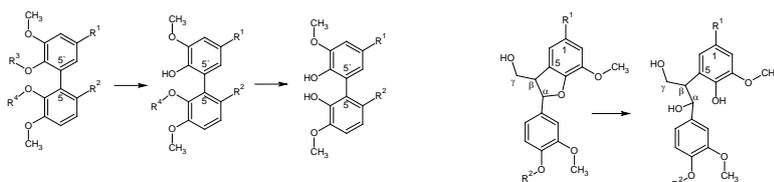


Abbildung 18: Illustration der prinzipiellen Spaltung von Etherbrücken in der benachbarten 4 und 4'-Region sowie Spaltung der α -O-4 Etherbrücke in der Nähe der C_5 -substituierten Region vom Typ „ β -5“.

Mit zunehmender Intensität des Spaltprozesses wird möglicherweise die nun offenere aliphatische Region, um die β -5-Bindung herum, instabiler und es könnten Bindungsbrüche in der aliphatischen Region, um das β -C-Atom erfolgen. Dies könnte der Grund für den Rückgang des OH-Gruppensignals in der C_5 -substituierten Region, in BCD-Oligomeren von Nadelholzkraft-Lignin, mit steigender Intensität der Prozessführung sein. Auslöser für diese Form der Bindungsspaltung wären hydrothermale Prozesse bei höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten, während Basen-katalysierte Prozesse auf die Etherbindungen gerichtet sind. Der Anstieg der phenolischen OH-Zahl in BCD-Oligomeren ist das Ergebnis der Freisetzung von Guajacoleinheiten aus dem Lignin, durch Spaltung von β -O-4, 4-O-5 und α -O-4 Etherbrücken und zum zweiten das Ergebnis der Bildung von sekundären Spaltprodukten, Catechol- u. p-Hydroxy-Phenoleinheiten im oligomeren Anteil, durch nachgelagerte De-Methylierungs- und De-Methoxylierungsreaktionen (sekundäre Prozesse) unter Freisetzung von Methanol.

Untersuchungen zu strukturellen Eigenschaften von BCD-Oligomeren aus Kraft-Lignin mittels GPC

Untersuchungen zu den molekularen Eigenschaften M_W und M_N der BCD-Oligomere aus Kraft-Lignin mit Hilfe der GPC zeigen einen deutlichen Abbau des Kraft-Lignins in Abhängigkeit von den Prozessparametern (T, t). Auch ist die Polydispersität (M_W/M_N) der BCD-Oligomere deutlich kleiner im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial. Ein Zusatz von Formiat zum BCD-Prozess hat nur einen geringen Einfluß auf M_W und M_N (siehe Abbildungen 19 und 20).

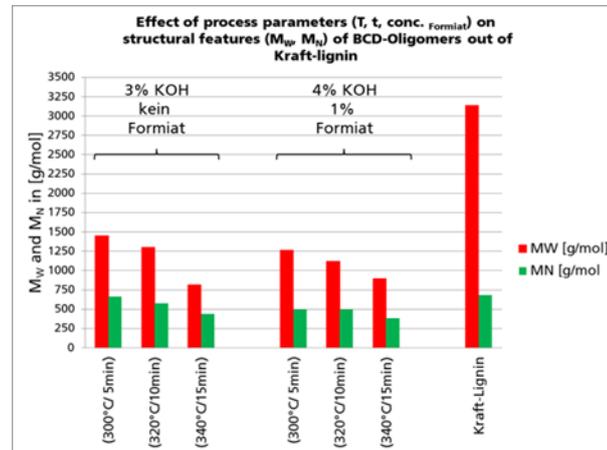


Abbildung 19: Einfluss der Prozessparameter (T, t, Konz. KOH) auf strukturelle Eigenschaften (M_W , M_N) von BCD-Oligomeren, generiert durch Kaliumhydroxid-katalysierten Abbau von Kraft-Lignin (Nadelholz) in Gegenwart eines H_2 -Donors

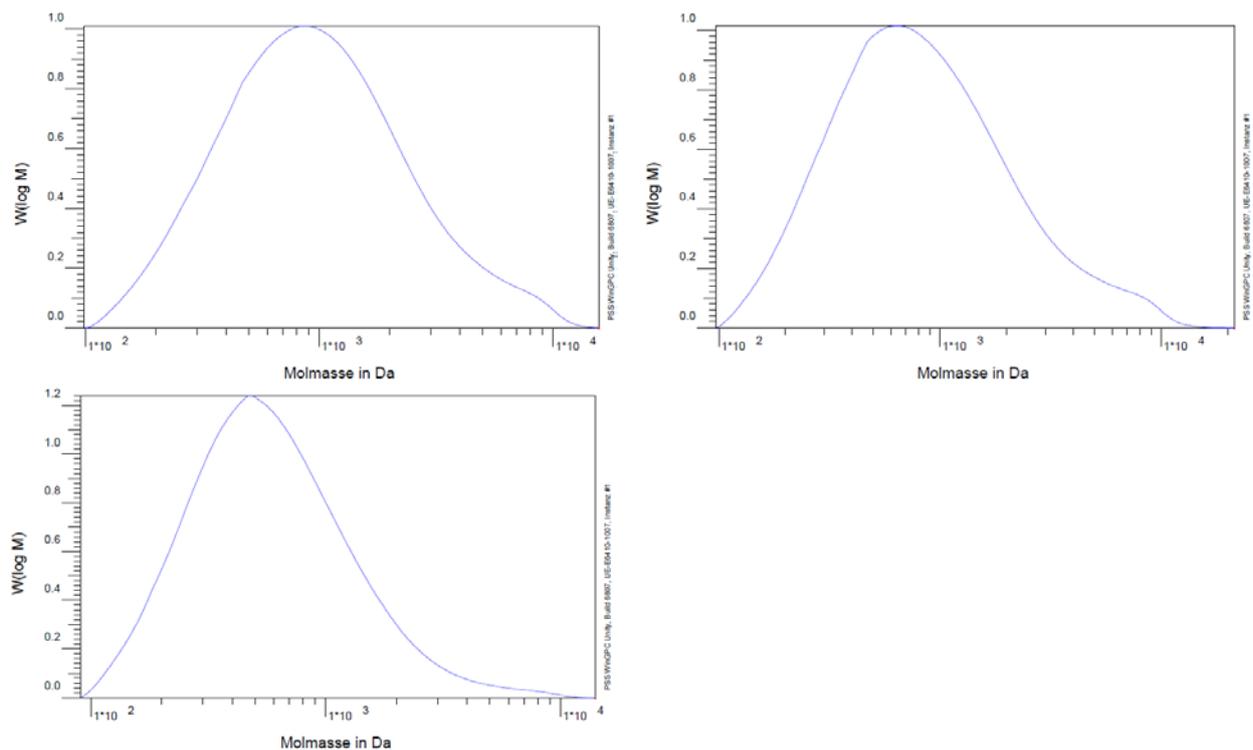


Abbildung 20: Einfluss der Prozessparameter (T, t) auf die GPC-Elutionsprofile (M_W , M_N) von BCD-Oligomeren, generiert durch KOH -katalysierten Abbau von Kraft-Lignin (Nadelholz); konstant: KOH -Konz: 3%, oben links: T: 300°C, t: 5min; oben rechts: T: 320°C, t: 10min, unten links: T: 340°C, t: 15min.

Aus den Abbildungen 19 und 20 geht hervor, dass die molekulare Zusammensetzung der BCD-Oligomere aus K-Lignin (Nadelholz) mit steigender Prozessintensität (T: 300°C/t: 5min < T: 320°C/t: 10min < T: 340°C/t: 15min) immer einheitlicher und niedermolekularer wird.

Untersuchungen zu strukturellen Veränderungen an Kraft-Ligninspaltprodukten mittels FT-IR-Spektroskopie

An dem verwendeten Kraft-Lignin und an ausgewählten BCD-Oligomeren (BCD-Oligo K01, K05, 09, 15 und K03) wurden detaillierte Untersuchungen zu strukturellen Veränderungen mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie durchgeführt. In Abbildung 21 sind die FT-IR-Spektren des Ausgangsmaterials Nadelholz-Kraft-Lignin und der entsprechenden Spaltprodukte BCD-oligomer K01, K05, 09, 15 und BCD oligomer K03 überlagert

dargestellt. In Tabelle 14 sind die zugehörigen Signalbanden der FT-IR-Analyse den Strukturinkrementen zugeordnet.

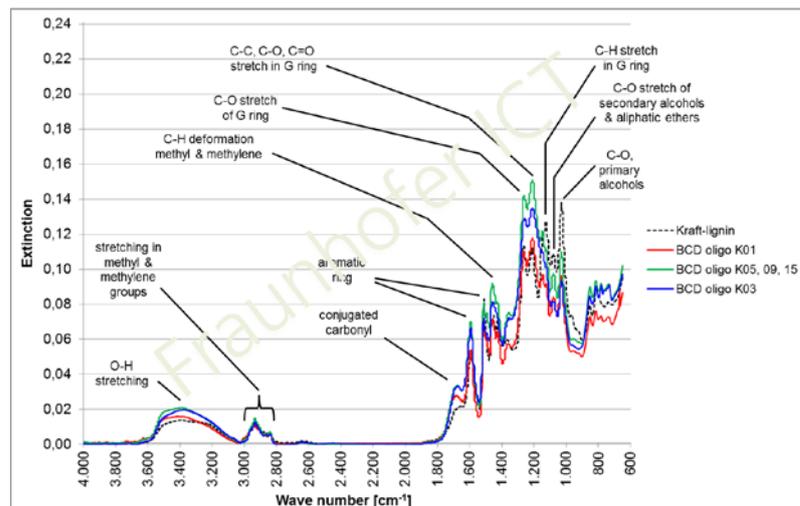


Abbildung 21: Ergebnis der FT-IR-Analyse von Nadelholz-Kraft-Lignin und BCD-Spaltprodukten BCD-oligo K01, K05, 09,15 und K03.

Tabelle 14: Ergebnisse der FT-IR-Analyse am Nadelholz- Kraft-lignin und ausgewählten BCD-Oligomeren von Kraft-lignin, entsprechend der Experimente 01, 05, 09, 15, und 03 mit Zuordnung zu Referenzdaten ^{1, 2 & 3}.

Bands (cm ⁻¹)	Band assignment	K-lignin	BCD-oligo K01	BCD-oligo K05, 09, 15	BCD-oligo K03
3400	O-H stretching	3391	3394	3394	3382
2930,2850	Stretching in methyl & methylene groups	2934, 2841	2934, 2839	2935, 2841	2933, 2840
1738-1709	Non-conjugated carbonyl				
1675-1655	Conjugated carbonyl	1657	1684	1676	1673
1605-1593	Aromatic ring	1591	1594	1594	1593
1515-1505	Aromatic ring	1511	1512	1512	1513
1470-1460	C-H deformation methyl & methylene	1451	1461	1462	1461
1430-1422	Aromatic ring stretching with in- plane C-H deformation	1423	1426	1428	
1330-1325	C-O stretch of S ring	-	-	-	-
1270-1266	C-O stretch of G ring	1264	1264	1261	1258
1230-1221	C-C, C-O, C=O stretch in G ring	1213	1210	1209	1209
1166-1125	C=O stretch in ester group of HGS lignin	-	-	-	-
1140	C-H stretch in G ring		1146	1147	1150
1128-1110	Aromatic C-H- deformation of S units	-	-	-	-
1086-1075	C-O stretch of secondary alcohols & aliphatic ethers	1080	1080	1080	1079
1060-1015 1035-1030	C-O, primary alcohols	1029	1030	1030	1029
990-966	-CH=CH- bending	967			
925-915	Aromatic ring				
855	C-H bending of G units	853	851	852	853
832-817	C-H bending of S units	-	-	-	-

1) Faix, O. (1991): Classification of lignin from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. Holzforschung 45, 21-27.

2) Popescu, C.M. et al. (2007): Spectral characterization of eucalyptus wood. Applied Spectroscopy, 61(11), 1168-1177.

3) Tejado, A. et al. (2007): Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. Bioresource Technology, 98,1655-1663.

Von den FT-IR-Spektren (Abbildung 21) und Tabelle 14 ist ableitbar:

- Starke Veränderung (Abnahme der Signalintensität) in Band 1035-1030 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „C-O, primary alcohols“;
- Starke Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 1230-1221 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „C-C, C-O, C=O stretch in G ring“;
- Starke Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 1270-1266 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „C-O stretch of G ring“;
- Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 1470-1460 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „C-H deformation methyl & methylene“;
- Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 1605-1593 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „aromatic ring“;
- Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 1675-1655 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „conjugated carbonyl“;
- Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 3400 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „O-H stretching“

Untersuchungen zum Einfluss eines Wasserstoffdonators auf Ausbeute/Zusammensetzung und strukturellen Eigenschaften von Kraftligninspaltprodukten

Der Prozess, dargestellt in Abbildung 8 wurde modifiziert, um den Einfluss eines H₂-Donators auf den Verlauf des Prozesses (Ausbeute an Fraktionen, strukturelle Eigenschaften) zu klären. In Abbildung 22 ist der prinzipielle Mechanismus der Wasserstoffübertragungsreaktion, bei Verwendung von Formiat als Wasserstoffquelle dargestellt. Der Prozess der Bildung von aktiviertem Wasserstoff erfolgt über die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (siehe Abbildung 22).

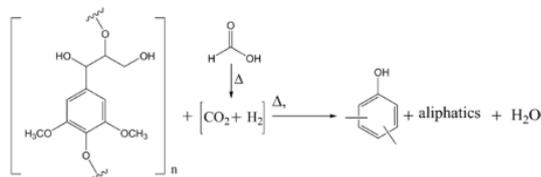


Abbildung 22: Prinzipieller Mechanismus der Wasserstoffbildung und Übertragung, bei Verwendung von Formiat in hydrothermalen Prozessen.

Der Zusatz von Formiat soll dazu dienen mögliche Rekombinationreaktionen von Ligninspaltprodukten während des Prozesses zurück zu drängen oder zu unterbinden.

Gravimetrische Untersuchungen zur Ausbeute an BCD-Öl und BCD-Oligomeren, generiert durch BCD-Prozesse an Kraft-Lignin, ohne sowie in Gegenwart von zugesetztem Formiat (1%) belegen eine leichte Erhöhung der Ausbeute an BCD-Öl und BCD-Oligomeren unter den intensivsten Prozessbedingungen (340°C, 15min) bei Verwendung geringer Mengen an Formiat. Siehe hierzu Abbildung 23.

Auch zeigen sich im Vergleich der BCD-Ölzusammensetzung bei unterschiedlicher Prozessführung (ohne bzw. mit H₂-Donor (Kaliumformiat)) deutliche Unterschiede in der Monomer- u. Oligomer-Zusammensetzung der BCD-Öle von Kraft-Lignin. Ein Zusatz von Kaliumformiat während der Basen-katalysierten Spaltung erhöht den Anteil an oligomeren Verbindungen in BCD-Ölen.

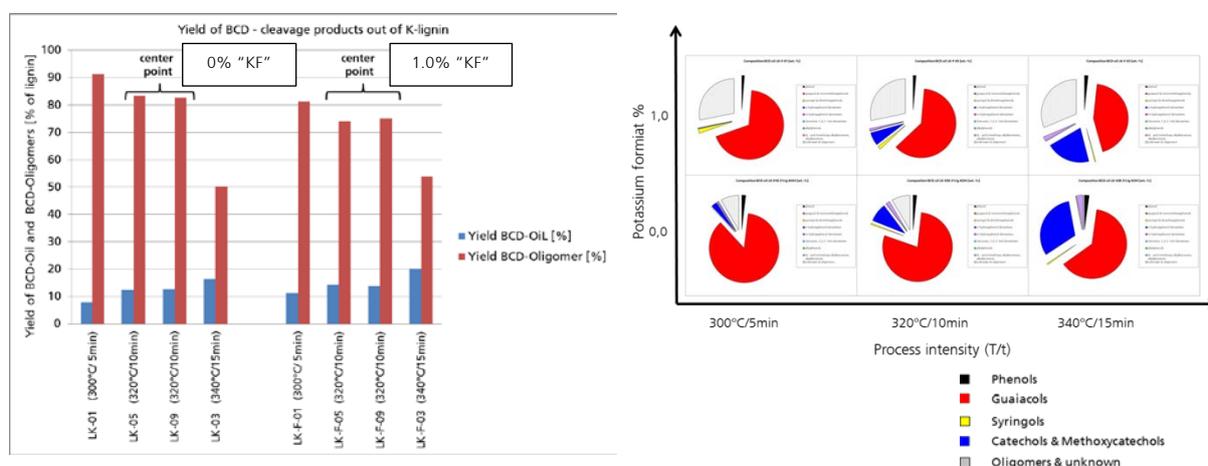


Abbildung 23: Einfluss der Prozessparameter (T, t, Konz. KOCH) auf die Ausbeute an BCD-Öl u. BCD-Oligomeren sowie auf die Monomerzusammensetzung der BCD-Öle, generiert durch Kaliumhydroxid-katalysierten Abbau von Kraft-Lignin (Nadelholz) ohne zusätzlichen bzw. mit zusätzlichem H₂-Donor (1% Kaliumformiat [„KF“]).

Die ³¹P-NMR-Analyse an entsprechenden BCD-Ölen und BCD-Oligomeren von Kraft-Lignin zeigt, dass in beiden Fällen sowohl in BCD-Ölen als auch in BCD-Oligomeren die aliphatische OH-Zahl in mmol/g deutlich reduziert wird im Vergleich zum Kraft-Lignin als Referenz.

Hingegen werden die höchsten Gesamtphenolischen OH-Zahlen (Summe: Catechole, p-OH-Phenole, guaiacyl, kondensiert. & Syringol, in mmol/g) ohne Zusatz von Kaliumformiat, sowohl in BCD-Ölen als auch in BCD-Oligomeren erreicht. Hingegen ist die Carboxylgruppen OH-Zahl durchschnittlich leicht erhöht im Vergleich zum Kraft-Lignin als Referenz (siehe Abbildung 24).

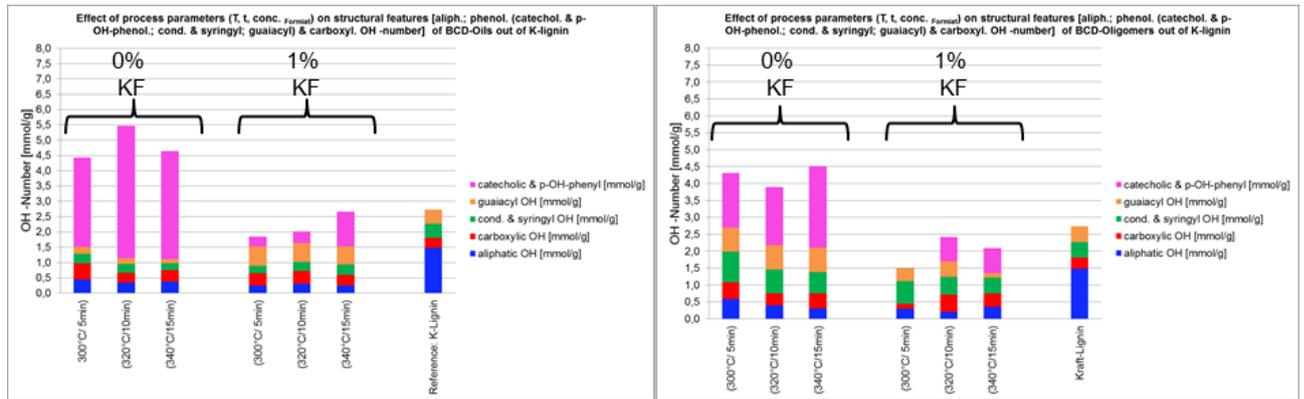


Abbildung 243: Einfluss der Prozessparameter (T,t, Konz. $_{KOOCH}$) auf die phenolische OH-Zahl, differenziert in **catechyl & p-OH-phenyl**; **guaiacyl**, **kondensiert & syringyl**) und **aliphatische OH-Zahl** von BCD-Ölen (links) u. BCD-Oligomeren (rechts), generiert durch Kaliumhydroxid-katalysierten Abbau von Kraft-Lignin (Nadelholz) ohne zusätzlichen bzw. mit zusätzlichem H_2 -Donor (1% Kaliumformiat [„KF“]).

BCD-Oligomere aus Kraft-Lignin sind also poly-phenolische Verbindungen. Die phenolische OH-Zahl von Kraft-Ligninspaltprodukten lässt sich durch Zugabe von Formiat variieren.

AP 2.1.2 Basen-katalysierte Spaltung von Organosolv-Lignin in Abwesenheit und in Gegenwart zugesetzter Mengen eines H_2 -Donors (1% bzw. 2,5% Kaliumformiat)

Gravimetrische Untersuchungen zur Ausbeute an BCD-Öl und BCD-Oligomeren, generiert durch BCD-Prozessen an OS-Lignin, ohne sowie in Gegenwart von zugesetztem Formiat (1 bzw. 2,5% %) belegen eine leichte Erhöhung der Ausbeute an BCD-Öl und BCD-Oligomeren, bei Verwendung von geringen Formiatmengen, unter den intensivsten Prozessbedingungen (340°C, 15min). Siehe hierzu Abbildung 25. Auch zeigen sich im Vergleich der BCD-Ölzusammensetzung bei unterschiedlicher Prozessführung (ohne bzw. mit H_2 -Donor) deutliche Unterschiede in der Monomer- u. Oligomerzusammensetzung (siehe Abbildung 25).

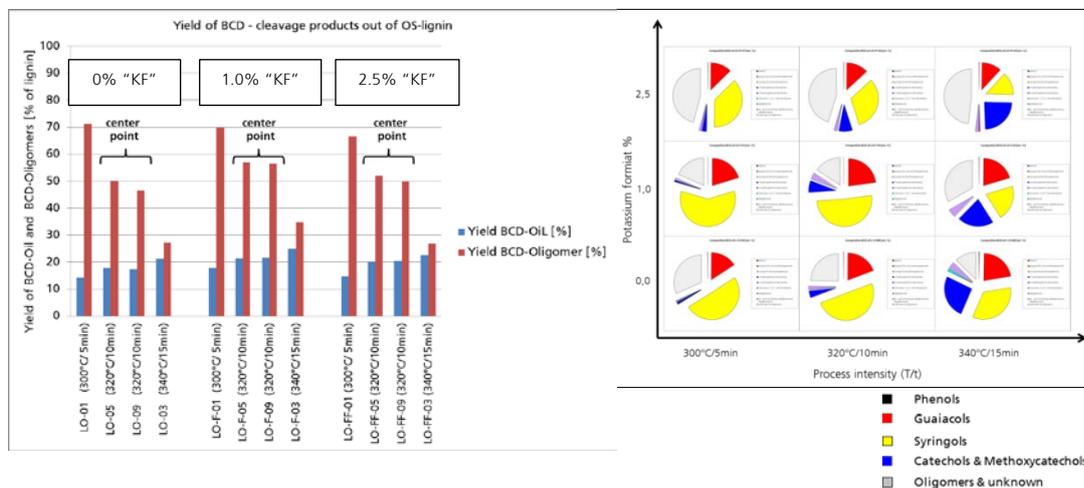
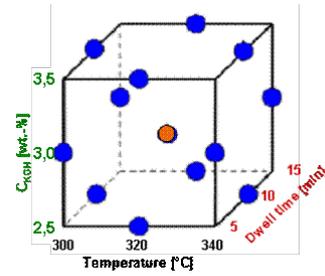


Abbildung 254: Einfluss der Prozessparameter (T,t, Konz. $_{KOOCH}$) auf die Ausbeute an BCD-Öl u. BCD-Oligomeren sowie auf die Monomerzusammensetzung der BCD-Öle, generiert durch Kaliumhydroxid-katalysierten Abbau von Organosolv-Lignin (Buchenholz) in Gegenwart eines H_2 -Donors (1% bzw. 2,5% Kaliumformiat [„KF“]).

Entsprechend der statistischen Versuchsplanung, nach dem Box-Behnken-Modell, wurden 15 Experimente zur Spaltung von OS-Lignin, ohne Zusatz von Formiat, durchgeführt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Parameterkombination für die Basen-Katalysierte Spaltung von OS-Lignin ohne Zusatz von Formiat.

Proben-ID	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Konz. KOH [%]
LO-01	300	5	3.0
LO-02	340	10	3,5
LO-03	340	15	3.0
LO-04	320	15	3,5
LO-05	320	10	3.0
LO-06	320	5	3,5
LO-07	340	10	2,5
LO-08	340	5	3.0
LO-09	320	10	3.0
LO-10	320	15	2,5
LO-11	300	10	3,5
LO-12	320	5	2,5
LO-13	300	10	2,5
LO-14	300	15	3.0
LO-15	320	10	3.0



In Abbildung 26 sind die Einflüsse der Prozessparameter (T, t, Konz. KOH) auf die Ausbeute an BCD-Öl aus OS-Lignin dargestellt. Aus Abbildung 25 wird deutlich, dass unter den intensivsten Prozeßbedingungen die höchsten Ausbeuten an BCD-Öl generiert werden.

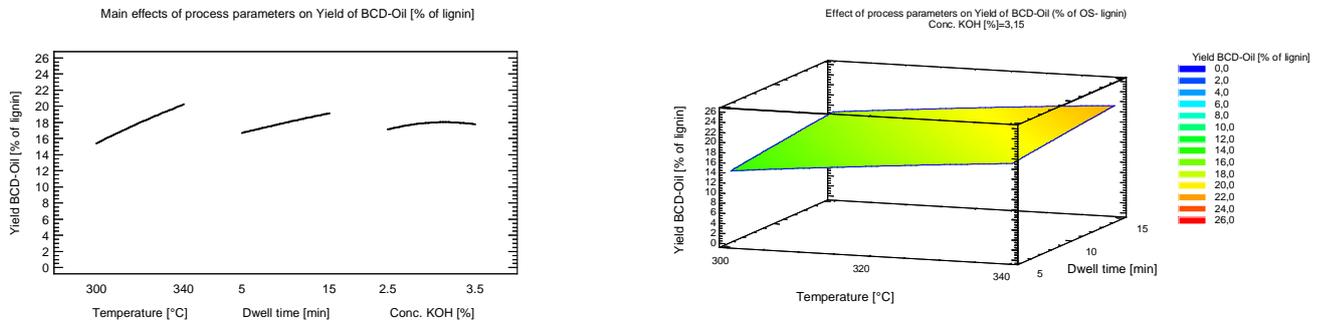


Abbildung 26: Einfluss der Prozessparameter (T,t, Konz.-KOH) auf die Ausbeute an BCD-Öl, generiert durch BCD von Organosolv-Lignin, ohne zusätzliches Formiat. Beschreibung durch Statgraphics Centurion, nach gravimetrischer Auswertung der 15 Experimente entsprechend des Box-Behnken-Designs.

Jedoch gibt es ein Optimum für die Konzentration an KOH. Bei einer Kombination von T: 340°C, Prozesszeit von 15min und einer Konzentration an KOH von 3,15% wurde eine maximale Ausbeute an BCD-Öl aus OS-Lignin von 21,37% berechnet. Die Ergebnisse zur Ausbeute an BCD-Oligomeren ist in Abbildung 26 zusammengefasst. Aus Abbildung 27 wird deutlich, dass unter den sanftesten Prozeßbedingungen die höchsten Ausbeuten an BCD-Oligomeren generiert werden.

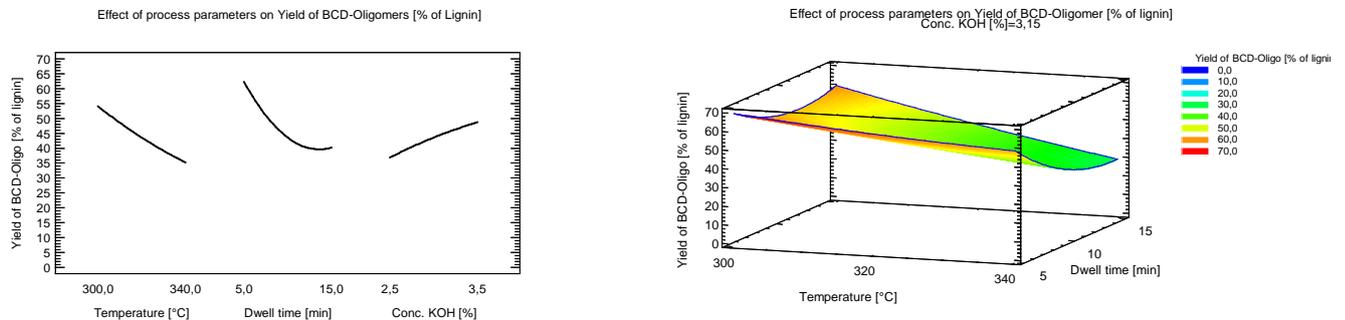


Abbildung 27: Einfluss der Prozessparameter (T,t, Konz.-KOH) auf die Ausbeute an BCD-Oligomer, generiert durch BCD von Organosolv-Lignin, ohne zusätzliches Formiat. Beschreibung durch Statgraphics Centurion, nach gravimetrischer Auswertung der 15 Experimente entsprechend des Box-Behnken-Designs.

Thermogravimetrische Untersuchungen an BCD-Ölen aus Organosolv-Lignin

Thermogravimetrische Untersuchungen an BCD-Ölen aus OS-Lignin zeigen ebenfalls einen mehrstufigen Verlauf des Masseverlustes mit Erhöhung der Temperatur von 50 auf 900°C in Inertgas. In keinem Fall konnten die BCD-Öle vollständig verdampft werden.

Dies weist auf das Vorhandensein höhersiedender oligomerer Verbindungen, neben monomeren Verbindungen, in BCD-Ölen hin (siehe Abbildung 28).

Aus dem mehrstufigen Verlauf des Masseverlust ist zu schließen, dass eine destillative Trennung der Komponenten möglich ist. Dies konnte jedoch aufgrund der im Projekt nur begrenzt zur Verfügung stehenden Probenmengen nicht experimentell bewiesen werden.

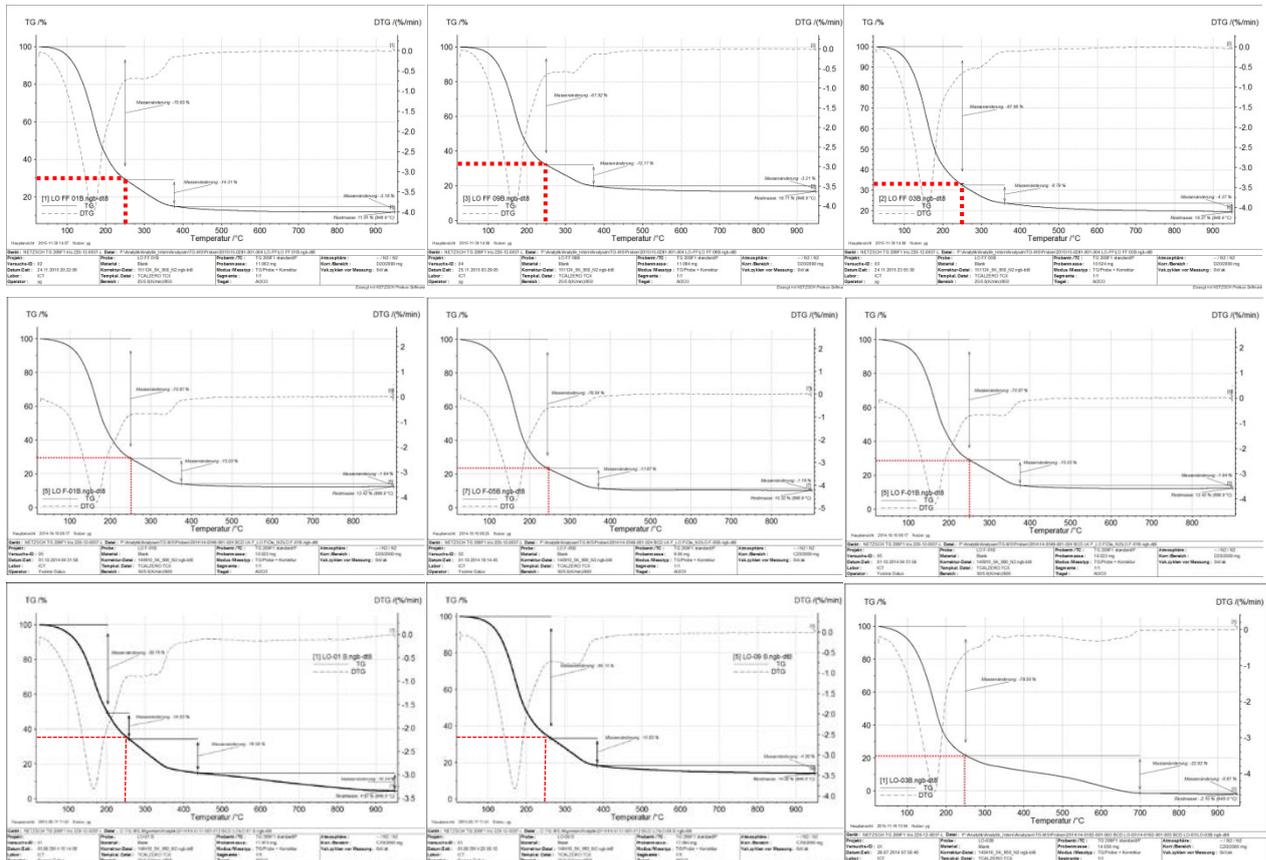


Abbildung 28: Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse an den BCD-Ölen aus Organosolv-Lignin, (von links nach rechts) (T/t:300°C/5min), (T/t:320°C/10min), (T/t: 340°C/15min) und von unten nach oben (0,0% Formiat, 1,0% Formiat, 2,5% Formiat) generiert durch BCD von OS-Lignin.

Untersuchungen zu den strukturellen Eigenschaften von BCD-Oligomeren aus Organosolv-Lignin mittels GPC

Untersuchungen zu den molekularen Eigenschaften M_w und M_n der BCD-Oligomere aus OS-Lignin mit Hilfe der GPC zeigen einen deutlichen Abbau des OS-Lignins in Abhängigkeit von den Prozessparametern (T, t). Auch ist die Polydispersität (M_w/M_n) der BCD-Oligomere deutlich kleiner im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial. Ein Zusatz von geringen Mengen an Formiat zum BCD-Prozess hat nur einen schwachen Einfluß auf M_w und M_n . Mit Steigerung des Formiatanteils auf 2,5% nehmen hingegen die Werte für M_w und M_n wieder zu (Abbildung 29 und 30). Im Vergleich mit BCD-Oligomeren aus Kraft-Lignin (siehe Abbildung 23) werden bereits bei milden Spaltbedingungen deutlich niedermolekulare BCD-Oligomere aus OS-Lignin gebildet.

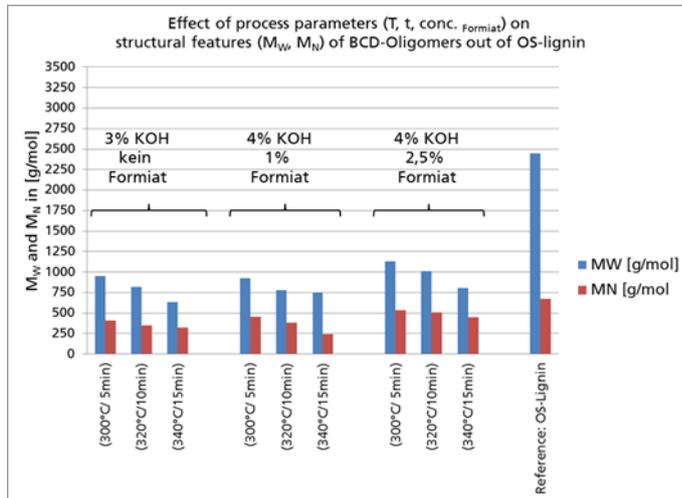


Abbildung 29: Einfluss der Prozessparameter (T,t, Konz._{KOCH}) auf strukturelle Eigenschaften (M_w , M_n) von BCD-Oligomeren aus OS-Lignin, generiert durch Kaliumhydroxid-katalysierten Abbau von Organosolv-Lignin (Buchenholz) in Gegenwart eines H_2 -Donors.

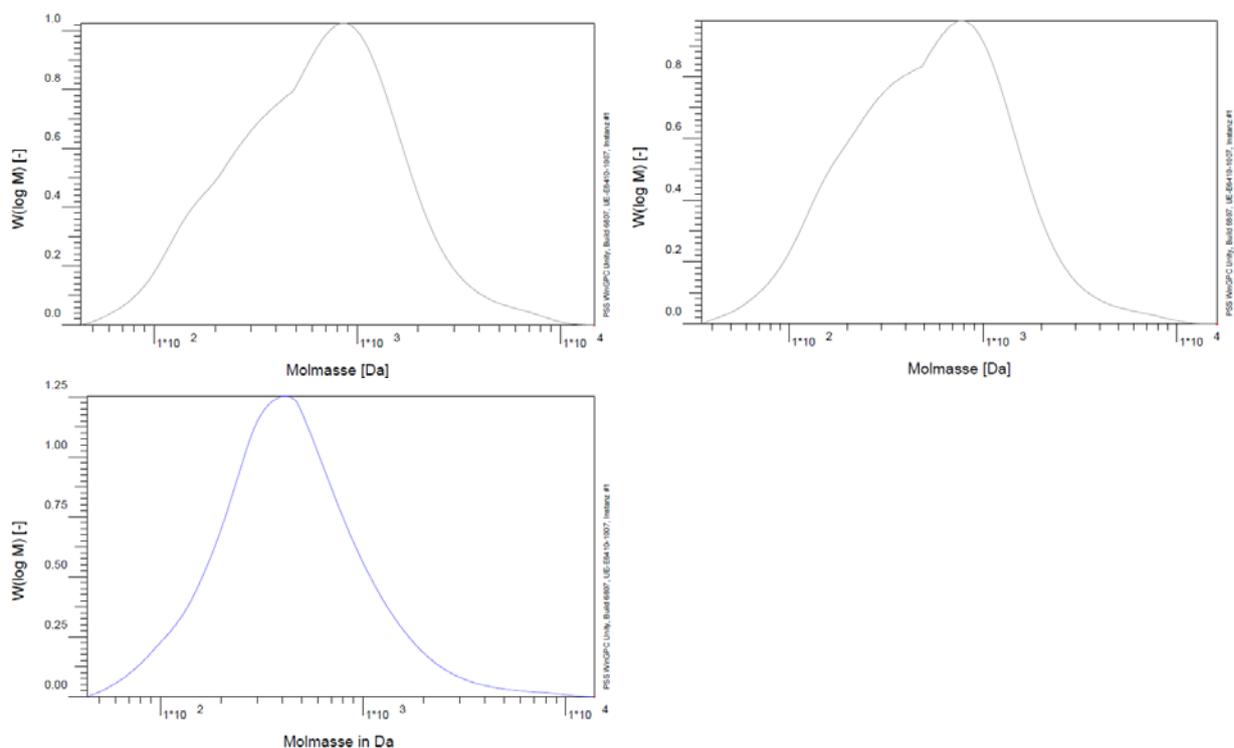


Abbildung 30: Einfluss der Prozessparameter (T,t) auf die GPC-Elutionsprofile (M_w , M_n) von BCD-Oligomeren, generiert durch KOH-katalysierten Abbau von OS-Lignin (Laubholz); kontsant: KOH-Konz: 3%, oben links: T: 300°C, t: 5min; oben rechts: T: 320°C, t: 10min, unten links: T: 340°C, t: 15min

Aus den Abbildungen 29 und 30 geht hervor, dass die molekulare Zusammensetzung der BCD-Oligomere des OS-Lignins mit steigender Prozessintensität ($T: 300^\circ\text{C}/t: 5\text{min} < T: 320^\circ\text{C}/t: 10\text{min} < T: 340^\circ\text{C}/t: 15\text{min}$) immer einheitlicher und niedermolekularer wird.

Untersuchungen zu strukturellen Veränderungen an Organosolv-Ligninspaltprodukten mittels FT-IR-Spektroskopie

An dem verwendeten Laubholz-Organosolv-Lignin und an ausgewählten BCD-Oligomeren (BCD-Oligo OS 01, OS 05, 09, 15 und OS 03) wurden detaillierte Untersuchungen zu strukturellen Veränderungen mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie durchgeführt. In Abbildung 31 sind die FT-IR-Spektren des Ausgangsmaterials Laubholz-Organosolv-Lignin und der entsprechenden Spaltprodukte BCD-oligomer OS 01, OS 05, 09, 15 und BCD oligomer OS 03 überlagert dargestellt. In Tabelle 16 sind die zugehörigen Signalbanden der FT-IR-Analyse den Strukturinkrementen zugeordnet.

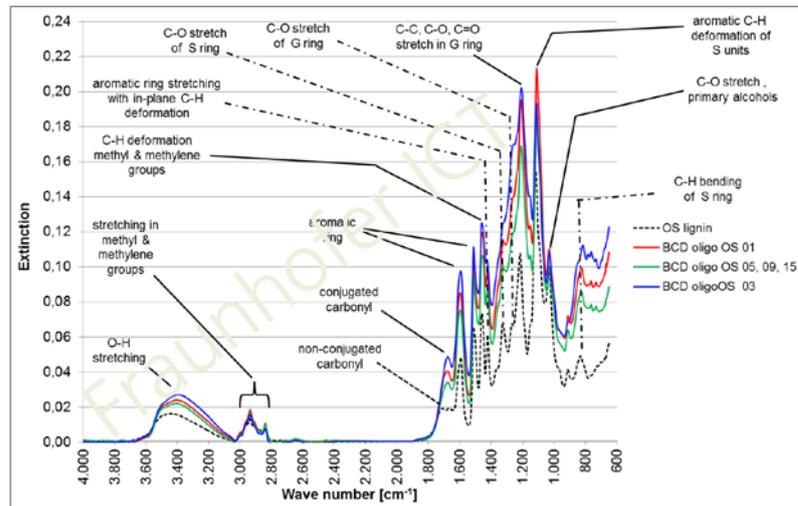


Abbildung 31: Ergebnis der FT-IR-Analyse von Laubholz-Organosolv-Lignin und BCD-Spaltprodukten BCD-oligo OS 01, OS 05, OS 09, 15 und OS 03.

Tabelle 16: Ergebnisse der FT-IR-Analyse am Laubholz-Organosolv-Lignin und ausgewählten BCD-Oligomeren von Organosolv-Lignin, entsprechend der Experimente 01, 05, 09, 15, und 03 mit Zuordnung zu Referenzdaten^{1, 2 & 3}.

Bands (cm ⁻¹)	Band assignment	OS-lignin	BCD-oligo OS 01	BCD-oligo OS 05, 09, 15	BCD-oligo OS 03
3400	O-H stretching	3443	3407	3400	3389
2930,2850	Stretching in methyl & methylene groups	2938, 2841	2937, 2839	2936, 2839	2936, 2840
1738-1709	Non-conjugated carbonyl	1712	-	-	-
1675-1655	Conjugated carbonyl	1671	1679	1678	1678
1605-1593	Aromatic ring	1594	1598	1597	1595
1515-1505	Aromatic ring	1513	1512	1512	1513
1470-1460	C-H deformation methyl & methylene	1460	-	1460	1461
1430-1422	Aromatic ring stretching with in- plane C-H deformation	1423	1425	1425	1428
1330-1325	C-O stretch of S ring	1326	1326	1326	shoulder
1270-1266	C-O stretch of G ring	1267	shoulder	-	shoulder
1230-1221	C-C, C-O, C=O stretch in G ring	1216	1210	1210	1209
1166-1125	C=O stretch in ester group of HGS lignin	-	-	-	-
1140	C-H stretch in G ring	shoulder	1152	1151	-
1128-1110	Aromatic C-H- deformation of S units	1116	1110	1110	1112
1086-1075	C-O stretch of secondary alcohols & aliphatic ethers	-	-	-	-
1060-1015 1035-1030	C-O, primary alcohols	1032	1030	1030	1029
990-966	-CH=CH- bending	-	-	-	-
925-915	Aromatic ring	912	911	911	shoulder
855	C-H bending of G units	-	-	-	-
832-817	C-H bending of S units	832	826	826	816

1) Faix, O. (1991): Holzforschung 45, 21-27.

2) Popescu, C.M. et al. (2007): Applied Spectroscopy, 61(11), 1168-1177.

3) Tejado, A. et al. (2007): Bioresource Technology, 98,1655-1663.

Von den FT-IR-Spektren (Abbildung 30) und Tabelle 15 ist ableitbar:

- Veränderung (Abnahme der Signalintensität) in Band 1035-1030 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „C-O, primary alcohols“;
- Veränderung (Abnahme der Signalintensität) in Band 1128-1110 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „aromatic C-H deformation of S units“;
- Starke Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 1230-1221 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „C-C, C-O, C=O stretch in G ring“;
- Veränderung (Schulterbildung) in Band 1270-1266 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „C-O stretch of G ring“;
- Veränderung (Schulterbildung) in Band 1330-1325 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit C-O stretch of S ring“;
- Veränderung (Schulterbildung) in Band 1470-1460 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „C-H deformation methyl & methylene“;
- Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 1605-1593 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „aromatic ring“;
- Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 1675-1655 cm⁻¹ der BCD-Oligomer Proben,

- Signal korrespondiert mit „conjugated carbonyl“;
- Verlust des Signals in Band 1738-1709 cm^{-1} der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „non-conjugated carbonyl“;
- Veränderung (Zunahme der Signalintensität) in Band 3400 cm^{-1} der BCD-Oligomer Proben, Signal korrespondiert mit „O-H stretching“

Untersuchungen zu funktionellen Gruppen in den Organosolv-Lignin-Spaltprodukten (BCD-Prozess) mittels ^{31}P -NMR-Technik

Die Arbeitsgruppe BioCat am Fraunhofer IGB unterstützte diese Untersuchungen mit ^{31}P -NMR-Analysen an BCD-Ölen und BCD-Oligomeren aus OS-Lignin. Ziel der Untersuchungen war auch hier die Bestimmung der aliphatischen, carboxyl- und phenolischen OH-Zahl, sowie die Differenzierung der phenolischen OH-Zahl in cond. & syringyl, guaiacyl, catechyl & p-hydroxy-phenyl OH. Aus der Abbildung 32 wird deutlich, dass durch den BCD-Prozess an OS-Lignin die aliphatische OH-Zahl deutlich reduziert und die phenolische OH-Zahl sowohl in BCD-Ölen als auch in BCD-Oligomeren deutlich erhöht wird.

Weiterhin wird deutlich, dass die phenolische OH-Zahl durch die Gruppe der Catechole & p-OH-Phenole sowohl im BCD-Öl als auch in den BCD-Oligomeren in Abhängigkeit von den Prozessparametern dominiert. Oligomere BCD-Spaltprodukte aus OS-Lignin sind also ebenfalls polyphenolisch.

Der Einfluss zugesetzten Formiats auf die Gesamt-OH-Zahl sowie deren Differenzierung in catechyl & p-OH-phenyl, kondensiert & syringyl sowie guaiacyl ist ebenfalls dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass durch einen Zusatz von Formiat die phenolische OH-Zahl und ihre detaillierte Zusammensetzung variierbar sind.

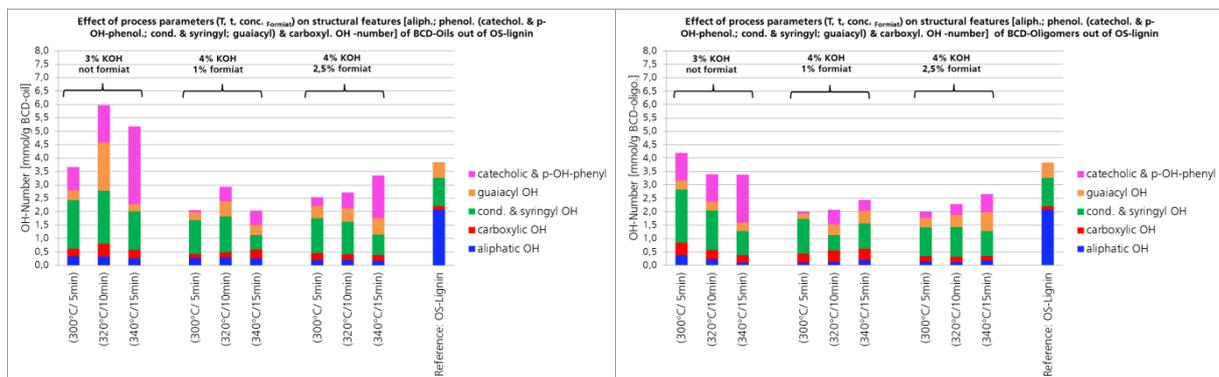


Abbildung 32: Einfluss der Prozessparameter (T, t, Konz. KOH) auf strukturelle Eigenschaften (aliph. OH; phenol. OH; [kond. & syringyl-, guaiacyl-, catechol- & para-OH-phenyl-]; und carboxylic OH-Gruppen) von BCD-Ölen (links) und BCD-Oligomeren (rechts), generiert durch Kaliumhydroxid-katalysierten Abbau von Organosolv-Lignin (Buchenholz) ohne und in Gegenwart eines H_2 -Donators (Kaliumformiat).

AP 2.2 Hydro-Cracking und Elektrochemischer Abbau

AP 2.2.1 Hydro-Cracking

Abweichend vom Antrag, wurde nach Rücksprache mit der FNR, in diesem Arbeitspaket die inhaltliche Ausrichtung verändert. Das Fraunhofer ICT bearbeitet demnach das Hydro-Cracking von BCD-Oligomeren und Lignin. Als Katalysatormaterial wurde der Katalysator Nickeloxid/Molybdänoxid ($\text{NiO}/\text{MoO}_3 = 3.5\%/17.0\%$) auf Aluminium (HR 538; Fa. Axens IFP Group Technologies) verwendet. Der Katalysator wurde pulverisiert durch zermahlen und in Pulverform verwendet. Als Wärmeübertragungsmedium wurde Tetralin (1,2,3,4-Tetrahydronaphtalene) verwendet. Darüber hinaus sind Tetralin und gebildetes Decalin (Bicyclo[4.4.0]decane) für die Übertragung von Wasserstoff mitverantwortlich. Das Oxidationsprodukt Naphtalen wird im Prozess durch Partialhydrierung zu Tetralin in den Kreislauf zurückgeführt (Abbildung 33). Die Untersuchungen zum Hydro-Cracking wurden entsprechend der Tabelle 17 in einem Temperaturbereich von 300 bis 400°C und einem Druck von 70-130bar bei einer Reaktionszeit von 60min durchgeführt. Es wurden in jedem Versuch 10g Probenmaterial, 10g Tetralin und 1g Katalysator eingesetzt. Für die screening-Experimente wurden druckfeste Rohrreaktoren, als batch-Reaktoren, verwendet (siehe Abbildung 33). Nach den Versuchen wurden die Reaktoren abgekühlt und anschließend entspannt. Der Reaktorinhalt wurde isoliert und entsprechend Abbildung 34 aufgearbeitet.

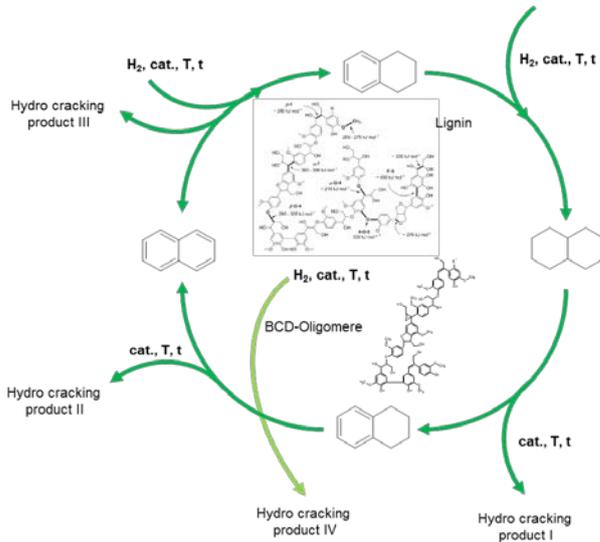


Abbildung 33: Prinzipieller katalysierter Prozess zum hydro-cracking von Lignin und BCD-Oligomeren in Tetralin sowie Darstellung eines ausgewählten Reaktors für screening-Untersuchungen.

Tabelle 17: Summarische Zusammenfassung der Prozessführung/Prozessbedingungen für screening-Experimente zum Hydro-cracking von Kraft-Lignin und BCD-Oligomeren aus Kraft-Lignin.

Versuch	Edukt [g]	Tetralin [g]	Kat [g]	Startdruck [bar]	Reaktionsdruck [bar]	T Heizung [°C]	Druck nach Reaktion [bar]
KL 300	10,01	10	1,00	30	70	330	20
BCD 300	10,00	10	1,00	30	70	310	20
KL 350	10,00	10	1,00	30	100	405	5
BCD 350	10,00	10	1,00	30	90	370	15
KL 400	10,00	10	1,00	30	130	455	5
BCD 400	10,01	10	1,00	30	130	465	15

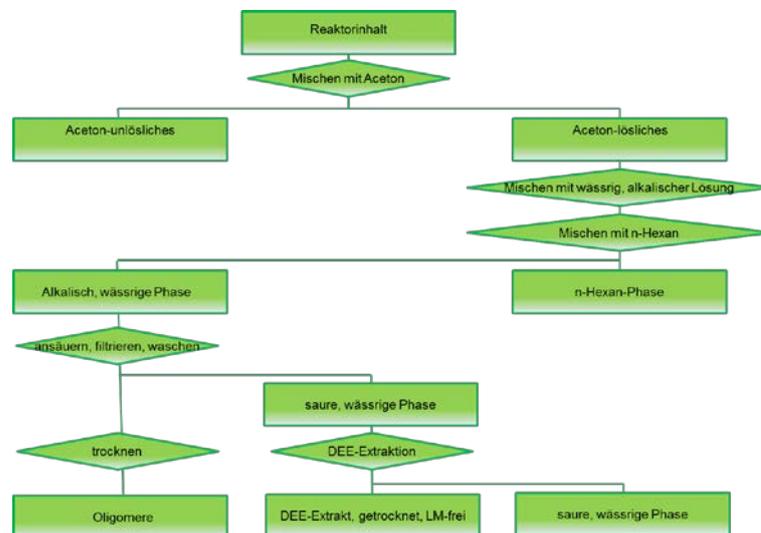


Abbildung 34: Aufarbeitungsmethode für die Gewinnung der Spaltprodukte (Aceton-unlösliches = Biokohle/Katalysator; Oligomere; DEE-Extrakt – trocken, Lösungsmittelfrei).

Nach Isolierung, Lösungsmittelrückgewinnung und Trocknung der Fraktionen wurden diese zurückgewogen. Die Fraktionen wurden mit Hilfe der Elementaranalyse (NCHS) hinsichtlich ihres Kohlenstoffgehaltes untersucht. Da die Fraktionen unterschiedliche Elementarzusammensetzungen und Aschegehalte aufwiesen, wurde die Ausbeuteberechnung nicht über Masse-% bestimmt. Zur Berechnung der Ausbeute an Spaltprodukten, durch Hydro-cracking in Tetralin, wurde hingegen die Kohlenstoffbilanz herangezogen. In Tabelle 18 sind die Ausbeuten der Spaltprodukte, über die Kohlenstoffbilanz zusammengefasst.

Tabelle 18: Kohlenstoffbilanz/ Ausbeute über Kohlenstoffbilanz für Cracking-Produkte, nach Spaltung der Substrate (Kraft-Lignin (KL) u. BCD-Oligomere aus Kraft-Lignin (BCD)) durch Hydro-cracking in Tetralin.

Versuch	Ausbeute DEE Extrakt [C-% von Substrat]	Ausbeute Oligomere [C-% von Substrat]	Ausbeute Biokohle [C-% von Substrat]	n-Hexan-lösliches [C-% von Substrat] [#]
KL 300	1,1	72	25	n.b.
BCD 300	1,4	85	15	n.b.
KL 350	10,8	62	4	n.b.
BCD 350	3,1	85	10	n.b.
KL 400	9,3	34	16	n.b.
BCD 400	2,9	27	6	n.b.

[#]) C-% von Fraktion konnte nicht bestimmt werden, da sich die n-Hexan-löslichen Spaltprodukte von der n-Hexan/Tetralinphase nicht abtrennen ließen.

Wie aus der Tabelle 18 ersichtlich ist, lässt sich das Substrat BCD-Oligomer, unter den gewählten Hydro-cracking-Bedingungen sehr schlecht zu DEE-löslichen monomeren Verbindungen abbauen. Höchste Ausbeute ist 2,9C-% des Substrates. Im Vergleich dazu liegt die Ausbeute an DEE-Extrakt aus Kraft-Lignin bei maximal 10C-% des Substrates. Dieser Wert liegt im Bereich, dessen was in der Literatur beschrieben ist. Es ist anzunehmen, dass bei Variation der Versuchsanordnung und der Versuchsbedingungen für das hydro-Cracking in Tetralin, keine wesentlichen Trendunterschiede auftreten werden. In einigen n-Hexan/Tetralin-Phasen waren zusätzlich Anteile an Spaltprodukten visuell nachweisbar. Eine Isolierung der Spaltprodukte war jedoch nicht möglich. Deshalb ist eine vollständige Kohlenstoffbilanzierung nicht möglich. Die Lösungsmittelfreien DEE-Extrakte wurden mit Hilfe der GC-MSD/FID-Analyse untersucht. Die Abbildung 35 illustriert die Zusammensetzung der monomeren Bestandteile der DEE-Extrakte.

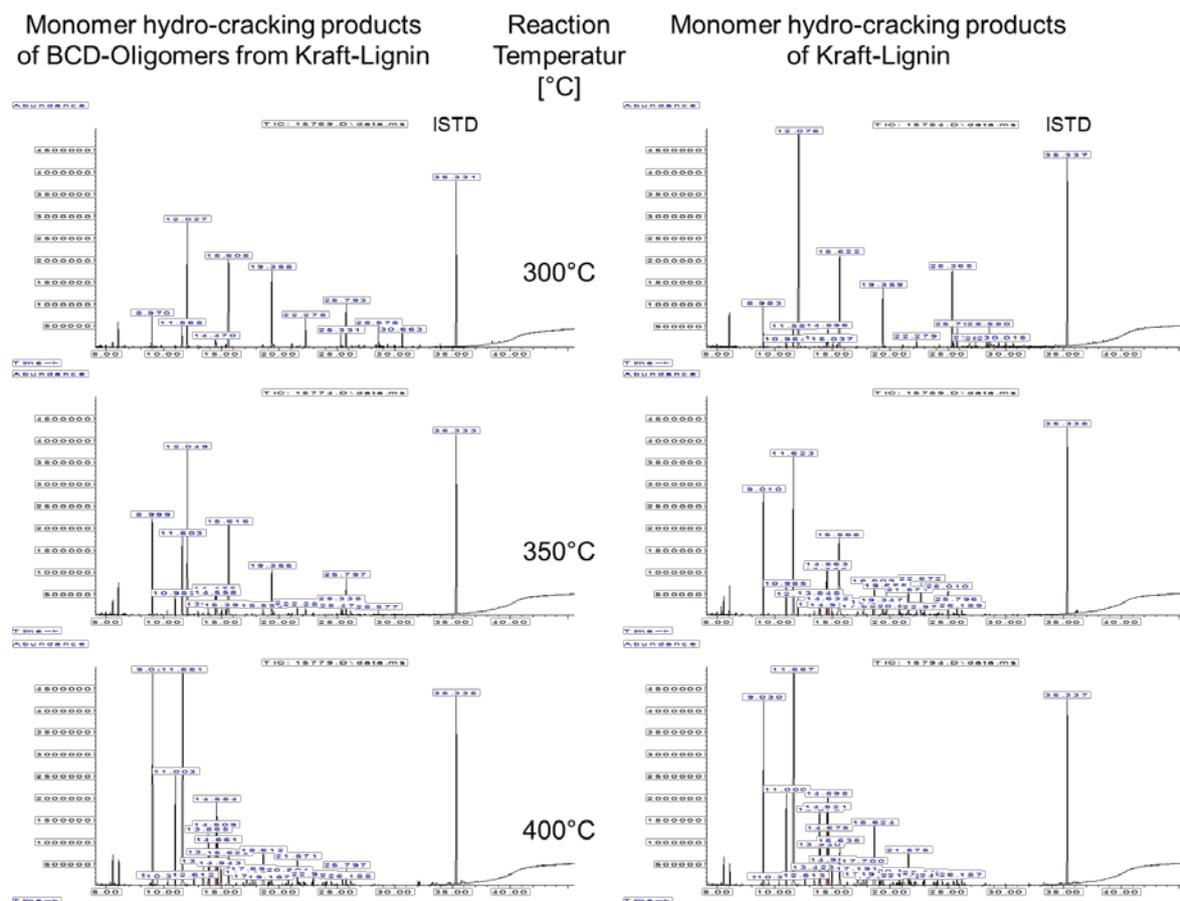


Abbildung 35: Ergebnisse der GC-MSD-Analyse an den DEE-Extrakten, aus der katalysierten Spaltung (Hydro-cracking) von BCD-Oligomeren (links) und Kraft-Lignin (rechts) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Bei den monomeren Crack-Produkten handelt es sich um Phenole und Mono-Methoxyphenole. Im Detail sind die Crack-Produktverteilungen (Zusammensetzung der DEE-Extrakte) in den Tabellen 19 bis 24 dargestellt.

DEE-Extrakt—Zusammensetzung nach katalysierter Spaltung der BCD-Oligomeren in Tetralin.

Tabelle 19: Verteilung der Crack-Produkte in Peak-Flächen-%, nach katalysierter Spaltung von BCD-Oligomeren in Tetralin bei einer Temperatur von 300°C (Monomierzusammensetzung DEE-Extrakt).

Monomere Hydro-Cracking-Produkte	Peak-Area-%	Phenole Peak-Area-%	Mono- Methoxy-Phenole Peak-Area-%
Phenol	5,32	11,4	88,6
Phenol, 4-methyl-	5,15		
Phenol, 2-methoxy-	26,26		
Phenol, 4-ethyl-	0,96		
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	28,69		
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	18,85		
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	5,70		
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	2,46		
1-Propanol, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	4,21		
dimer: BP 137, MP 224	2,39		

Tabelle 20: Verteilung der Crack-Produkte in Peak-Flächen-%, nach katalysierter Spaltung von BCD-Oligomeren in Tetralin bei einer Temperatur von 350°C (Monomierzusammensetzung DEE-Extrakt).

Monomere Hydro-Cracking-Produkte	Peak-Area-%	Phenole Peak-Area-%	Mono- Methoxy-Phenole Peak-Area-%
Phenol	13,21	38,0	62,0
Phenol, 2-methyl	2,34		
Phenol, 3-methyl-	14,89		
Phenol, 2-methoxy-	26,39		
Phenol, 2,4-dimethyl-	1,26		
Phenol, 4-ethyl-	4,09		
Phenol, 4-methoxy-3-methyl-	1,36		
2-Methoxy-5-methylphenol	1,38		
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	20,84		
Phenol, 4-propyl-	1,43		
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	8,41		
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	1,08		
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	1,74		
4-Hydroxy-2-methylacetophenone	0,80		
1-Propanol, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0,77		

Tabelle 21: Verteilung der Crack-Produkte in Peak-Flächen-%, nach katalysierter Spaltung von BCD-Oligomeren in Tetralin bei einer Temperatur von 400°C (Monomierzusammensetzung DEE-Extrakt).

Monomere Hydro-Cracking-Produkte	Peak-Area-%	Phenole Peak-Area-%	Mono- Methoxy-Phenole Peak-Area-%
Phenol	22,54	100,0	0,0
Phenol, 2-methyl-	7,12		
Phenol, 4-methyl-	32,07		
Phenol, 2,6-dimethyl-	0,48		
Phenol, 2-ethyl-	1,49		
Phenol, 2,4-dimethyl-	4,22		
Phenol, 2,5-dimethyl-	2,14		
Phenol, 4-ethyl-	5,71		
Phenol, 3-ethyl-	7,63		
Phenol, 3,5-dimethyl-	3,31		
Phenol, 2,3-dimethyl-	1,54		
Phenol, 3,4-dimethyl-	2,83		
Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	1,22		
Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	1,31		
Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	0,52		
Phenol, 4-propyl-	4,38		
Phenol, 2,3,5-trimethyl-	0,40		
Phenol, p-(2-methylallyl)-	0,78		
4-Hydroxy-2-methylacetophenone	0,34		

DEE-Extrakt—Zusammensetzung nach katalysierter Spaltung von Kraft-Lignin in Tetralin.

Tabelle 22: Verteilung der Crack-Produkte in Peak-Flächen-%, nach katalysierter Spaltung von Kraft-Lignin in Tetralin bei einer Temperatur von 300°C (Monomierzusammensetzung DEE-Extrakt).

Monomere Hydro-Cracking-Produkte	Peak-Area-%	Phenole Peak-Area-%	Mono- Methoxy- Phenole Peak-Area-%	1,2- Benzendiole Peak- Area-%
Phenol	4,33	8,5	91,5	0,0
Phenol, 2-methyl-	0,51			
Phenol, 3-methyl-	2,72			
Phenol, 2-methoxy-	45,92			
Phenol, 4-ethyl-	0,92			
Phenol, 2-methoxy-3-methyl-	0,86			
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	18,53			
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	9,58			
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0,98			
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	10,15			
1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-1-one	0,65			
Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	0,96			
Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	2,54			
Phenylacetylformic acid, 4-hydroxy-5-methoxy-	0,55			
3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propionic acid	0,79			

Tabelle 23: Verteilung der Crack-Produkte in Peak-Flächen-%, nach katalysierter Spaltung von Kraft-Lignin in Tetralin bei einer Temperatur von 350°C (Monomierzusammensetzung DEE-Extrakt).

Monomere Hydro-Cracking-Produkte	Peak-Area-%	Phenole Peak-Area-%	Mono- Methoxy- Phenole Peak-Area-%	1,2- Benzendiole Peak- Area-%
Phenol	13,26	66,2	3,5	30,4
Phenol, 2-methyl-	2,64			
Phenol, 4-methyl-	24,85			
Phenol, 2-methoxy-	1,68			
Phenol, 2,4-dimethyl-	2,21			
Phenol, 2,5-dimethyl-	0,88			
Phenol, 4-ethyl-	6,23			
Phenol, 3-ethyl-	6,49			
Phenol, 3,5-dimethyl-	1,45			
Phenol, 2,3-dimethyl-	0,83			
1,2-Benzenediol	19,21			
Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	0,97			
1,2-Benzenediol, 3-methyl-	1,36			
Phenol, 4-propyl-	5,56			
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	1,79			
1,2-Benzenediol, 4-methyl-	3,63			
1,2-Benzenediol, 4-ethyl-	3,69			
4-(2-Methyl-2-propenyl)phenol	0,79			
1,2-Benzenediol, 4-propyl-	2,48			

Tabelle 24: Verteilung der Crack-Produkte in Peak-Flächen-%, nach katalysierter Spaltung von Kraft-Lignin in Tetralin bei einer Temperatur von 400°C (Monomierzusammensetzung DEE-Extrakt).

Monomere Hydro-Cracking-Produkte	Peak-Area-%	Phenole Peak-Area-%	Mono- Methoxy- Phenole Peak-Area-%	1,2- Benzendiole Peak- Area-%
Phenol	13,88	100,0	0,0	0,0
Phenol, 2-methyl-	5,26			
Phenol, 4-methyl-	33,10			
Phenol, 2,6-dimethyl-	0,37			
Phenol, 2-ethyl-	0,95			
Phenol, 2,4-dimethyl-	5,56			
Phenol, 2,5-dimethyl-	2,39			
Phenol, 4-ethyl-	7,43			
Phenol, 3-ethyl-	7,03			
Phenol, 3,5-dimethyl-	3,83			
Phenol, 2,3-dimethyl-	1,67			
Phenol, 3,4-dimethyl-	3,81			
Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	1,49			
Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	1,90			
Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	0,65			
Phenol, 4-propyl-	7,26			
Phenol, 2,4,5-trimethyl-	0,39			
Phenol, 2,3,6-trimethyl-	0,58			
Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	0,90			
Phenol, 4-(1-methylpropyl)-	0,41			
Phenol, 3-methyl-6-propyl-	0,35			
Phenol, p-(2-methylallyl)-	0,79			

Aus den Ergebnissen der GC-MSD-Analyse lässt sich ableiten, dass mit steigender Prozessintensität, insbesondere mit steigender Prozesstemperatur, die Zusammensetzung der DEE-Extrakte variierbar ist. Die Substrate (BCD-Oligomere, Kraft-Lignin) werden temperaturabhängig teilweise in Phenole, Mono-Methoxyphenole und 1,2-Benzendiole umgewandelt.

Während durch Cracking beider Substrate (BCD-Oligomere, Kraft-Lignin), bei einer Temperatur von 300°C, vorwiegend Mono-Methoxyphenole entstehen, wird durch eine Temperaturerhöhung um 50°C bzw. 100°C das Spektrum der monomeren Crack-Produkte zu Phenolen hin verschoben.

Nur bei der Spaltung von Kraft-Lignin tritt zwischenzeitlich, zusätzlich die Verbindungsklasse der 1,2-Dihydroxybenzene auf. Jedoch verschwindet die Verbindungsklasse wieder vollständig durch Crackingversuche bei einer Temperatur von 400°C.

Der eingesetzte Katalysator kann temperaturabhängig die Demethylierungsreaktion, aber auch die Demethoxylierungsreaktion vorantreiben. Crackversuche an beiden Substraten (BCD-Oligomere, Kraft-Lignin) bei einer Temperatur von 400°C führten ausschließlich zu einem Spektrum an phenolischen Verbindungen. Mono-Methoxyphenole und 1,2-Benzendiole treten dann nicht mehr in Erscheinung.

Jedoch sind die Ausbeuten an monomeren Spaltprodukten zwischen 1 % und 10%, unter den gewählten Versuchsbedingungen gering.

AP 2.3 elektrochemische Ligninspaltung

Ziel des in Abstimmung mit der FNR geänderten Arbeitspakets ist es, die elektrochemische Ligninspaltung auf das im Projekt Lignoplast bearbeitete Organosolv-Lignin anzupassen.

Das industriell vorwiegend anfallende Kraft Lignin enthält signifikante Anteile Schwefel, ein Element, das häufig als Katalysatorgift wirkt und damit katalytische Reaktionen behindert. Das am Fraunhofer CBP untersuchte Organosolv-Verfahren, bei dem Holz ohne den Zusatz von schwefelhaltigen Prozessmedien verarbeitet wird, bietet dagegen die Möglichkeit schwefelfreies Lignin herzustellen, das besser für katalytische Umsetzungen geeignet sein könnte. Neues Ziel des Arbeitspakets war es damit den elektrochemischen Abbau von Organosolv-Lignin zu untersuchen.

Hauptprodukte des elektrochemischen Abbaus von Lignin sind vergleichbar mit der oxidativ katalytischen Umsetzung dieses Makromoleküls Aldehyde wie Vanillin oder Ketone wie Acetovanillon. Bei der elektrochemischen Umsetzung erfolgt die Oxidation nicht wie bei der katalytischen Reaktion durch Sauerstoff oder chemische Oxidationsmittel wie z.B. Nitrobenzol [Billa, E., Tollier, M.-T. & Monties, B. Characterization of the monomeric composition of in situ wheat straw lignins by alkaline nitrobenzene oxidation: effect of temperature and reaction time. J. Sci. Food Agric. 72, 250-256 (1996).], sondern durch an der Anode bereitgestellte Elektronen. Dies hat den Vorteil, dass bei tieferer Temperatur und bei Atmosphärendruck gearbeitet werden kann. Während der katalytische oxidative Ligninabbau bei Temperaturen um 150°C und damit bei auf Grund des wässrigen Lösungsmittels anfallenden Drücken zwischen 10 und 20 bar erfolgt, liegt die Temperatur bei dem der elektrochemische Abbau von Lignin in der Literatur [Griesbach 2009] beschrieben wird bei etwa 80°C.

Während an der Anode oxidative Bedingungen herrschen, wirkt die Kathode reduzierend. Dies hat zur Folge, dass bei den meisten chemischen Synthesen mittels Elektrochemie sichergestellt sein muss, dass weder das umzusetzende Substrat noch das gebildete Produkt in Kontakt mit der „falschen Elektrode“ kommen. Hierfür werden üblicherweise Reaktionsgefäße eingesetzt, bei denen die Reaktionsräume durch Membranen getrennt sind. Es sind spezielle Reaktoren erforderlich, die höhere Kapitalkosten erfordern. Beim elektrochemischen Ligninabbau kann jedoch in einer ungeteilten Zelle gearbeitet werden, was die Möglichkeit ergibt die Umsetzung mit geringen Anpassungen in Standard-Batchreaktors durchzuführen.

Elektrochemische Umsetzung von Kraft-Lignin

Optimierung der Reaktionsparameter

Für Vergleichsexperimente wurde Schwefel-haltiges Kraft-Lignin elektrochemisch umgesetzt. Erste Experimente zum elektrochemischen Abbau von in Natronlauge gelöstem Kraft-Lignin wurden mit Elektroden aus Hastelloy C22 mit einer Stromdichte von 1,9 mA/cm² bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, der pH durch Zugabe von Schwefelsäure auf etwa 2 abgesenkt und das dabei ausgefällte Lignin abfiltriert. Durch Extraktion der Mutterlauge mit Dichlormethan, Entfernen des Lösungsmittels, Aufnahme des Rückstands in Ethylacetat zur GC-MS Analyse wurden Vanillin und Acetovanillon als Produkte detektiert.

Zur Optimierung der Umsetzung wurde die Stromdichte im Bereich von 1,5 bis 2,5 mA/cm² variiert und ein Optimum bei 1,9 mA/cm² gefunden. Variation der Konzentration an Natronlauge im Bereich von 1-3M zeigt die besten Ergebnisse in einer 3M Lösung. Erklärungen für die höhere Ausbeute mit steigender Natronlauge-konzentration können sowohl der höhere pH und damit die bessere Löslichkeit des Lignins im Reaktions-medium wie auch dessen bessere Leitfähigkeit durch die höhere Ionenkonzentration sein.

Eine höhere Substratkonzentration (12g/l statt 6 g/l) wirkt sich dagegen negativ auf die Bildung von Vanillin aus. Die Ausbeute sinkt.

Stabilitätstest der Produkte des elektrochemischen Ligninabbaus

Um die Stabilität des Vanillins und der beim elektrochemischen Ligninabbau gebildeten Derivate zu testen wurden Vanillin, Vanillinsäure, das bei der elektrochemischen Umsetzung von Lignin bei höherer Temperatur detektierte Guajacol, sowie 4-Methoxyacetophenon in 3 M Natronlauge bei 80°C ohne das Anlegen einer Spannung behandelt.

4-Methoxyacetophenon wurde ebenfalls einem Stabilitätstest unterzogen, da geplant war diese Chemikalie den Experimenten zum elektrochemischen Ligninabbau als internen Analysestandard zuzusetzen. 4-Methoxyacetophenon wurde gewählt, da die Verbindung große strukturelle Ähnlichkeit zu Vanillin aufweist jedoch weder eine Aldehydfunktion noch eine freie phenolische Hydroxylgruppe enthält, so dass eine deutlich höhere Stabilität unter den Reaktionsbedingungen zu erwarten war. Überraschenderweise wurde bei den Experimenten jedoch beobachtet, dass die detektierte Menge 4-Methoxyacetophenon über die Reaktionszeit ebenfalls abnahm.

Auch Vanillinsäure, eine Verbindung die aus Vanillin durch Weiteroxidation der Aldehydfunktion entstehen könnte, hat sich als unter den Reaktionsbedingungen instabil erwiesen. Die Ergebnisse der Experimente sind in Abbildung 35 aufgetragen.

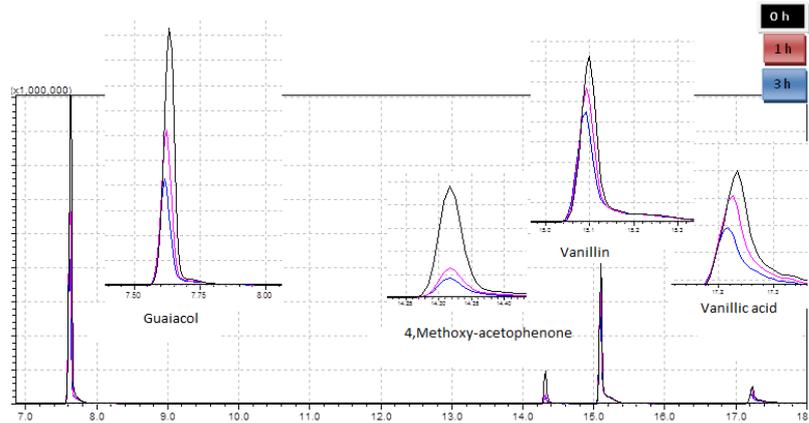


Abbildung 36: Stabilitätstest der Produkte des oxidativen Ligninabbaus

Wie der Stabilitätstest zeigt, weist Vanillinsäure in wässriger Natronlauge bei 80°C eine ähnlich geringe Stabilität wie der Aldehyd Vanillin auf. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Experimenten zum elektrochemischen Ligninabbau bei höherer Temperatur. Wie im Folgenden beschrieben erfolgt keine Weiterreaktion des Vanillins zur Vanillinsäure, sondern eine Fragmentierung zu Produkten wie Guajacol und Kresol. Chemokatalytische Vergleichsexperimente zum oxidativen Abbau von Lignin mit Cobalt-Katalysatoren führen zur Bildung von Vanillinsäure. Allerdings ist auch in diesem Fall Vanillin jeweils Hauptprodukt.

Elektrochemischer Ligninabbau bei 170°C in Ethylenglykol

Um den Einfluss der Reaktionstemperatur zu untersuchen wurde das Lösungsmittel Wasser durch Ethylenglykol ersetzt. Auf Grund des höheren Siedepunkts kann die Reaktion trotz einer Temperatur von 170°C bei Atmosphärendruck durchgeführt werden. Hauptprodukte des elektrochemischen Ligninabbaus bei höherer Temperatur waren Guajacol und Kresol (Abbildung 37).

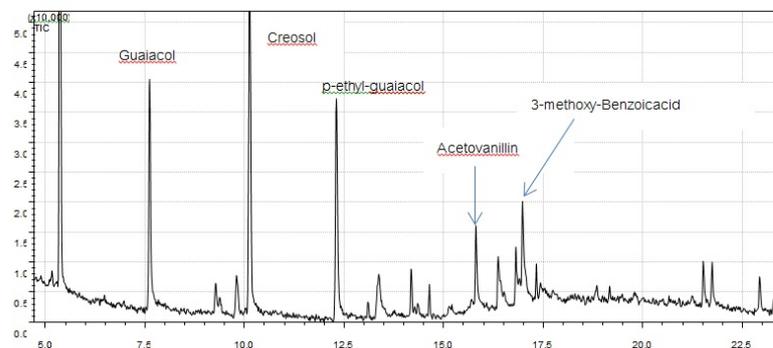


Abbildung 37: Produkte des elektrochemischen Ligninabbaus bei der Reaktionstemperatur von 170°C

Elektrochemische Umsetzung von Organosolv-Lignin

Das beim Projektpartner Fraunhofer CBP zur Herstellung von Organosolv-Lignin eingesetzte Buchenholz liefert beim elektrochemischen Abbau des daraus gewonnenen Lignins auf Grund der unterschiedlichen Monomerzusammensetzung zwischen Nadel- und Laubholz nicht Vanillin, sondern Syringaldehyd als Hauptprodukt (Abbildung 38).

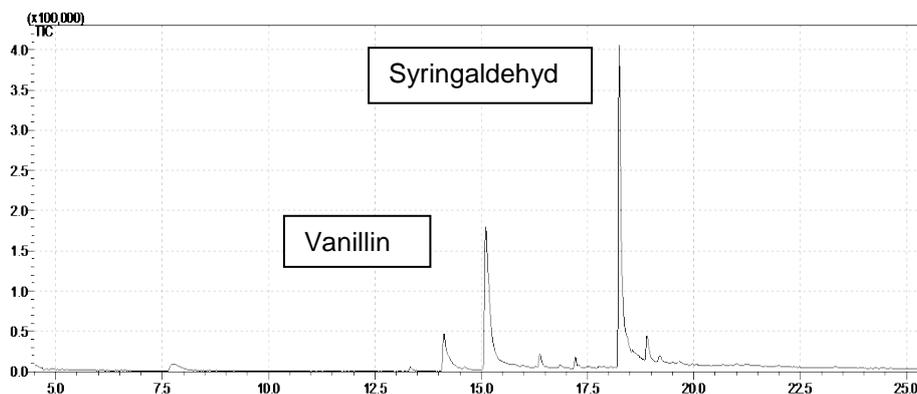


Abbildung 38: GC-MS der Produkte des elektrochemischen Abbaus von Organosolv-Lignin

Die elektrochemische Umsetzung von Organosolv-Lignin wurde wie oben für die Vergleichsexperimente mit Kraft Lignin beschrieben in 3M Natronlauge bei einer Temperatur von 80°C mit Hastelloy-Elektroden in einer ungeteilten Zelle durchgeführt. Es wurde die für die Umsetzung von Kraft-Lignin optimierte Stromstärke von 1,9 mA/cm² angelegt. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden und einer wie oben beschriebenen Aufarbeitung wurde per GC-MS mit 4-Methoxy-acetophenon als internem Standard ein Gemisch aus Vanillin und Syringaldehyd detektiert mit Syringaldehyd als Hauptprodukt. Die Ausbeute beträgt ca. 1%.

In Abbildung 39 ist der zeitliche Verlauf der Bildung von Syringol, Vanillin und Syringaldehyd bei einer Reaktionstemperatur von 80°C aufgetragen.

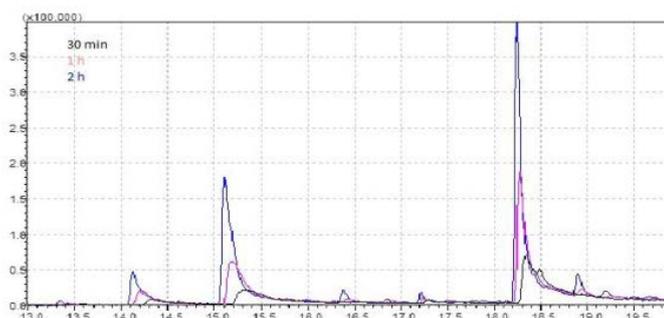


Abbildung 39: Kinetik der Bildung von Syringol (Rt = 14,1 min), Vanillin (Rt = 15,2 min) und Syringaldehyd (Rt = 18,2 min)

Wie für den elektrochemischen Abbau von Kraft-Lignin beschrieben zeigte sich auch für die Umsetzung von Organosolv-Lignin Hastelloy als für die Anode geeignetes Material. Dabei konnte kein Unterschied zwischen C-276 und C-22 beobachtet werden. Kathodisch kann auch ein Grafitnetz eingesetzt werden.

Extraktion der gebildeten Produkte

Experimente zur Extraktion der gebildeten Produkte während der Umsetzung zeigen, dass damit keine Steigerung der Ausbeute erzielt werden kann.

Für die Experimente wurde ein U-Rohr als Reaktionsgefäß eingesetzt (Abbildung 40). Im linken Teil fand die Elektrolyse des Lignins in wässriger Natronlauge bei einer Temperatur von 80°C statt. Im rechten Teil des U-Rohrs war eine zweite Phase aus Isopropanol (überstehende helle Phase). Um während der Umsetzung eine kontinuierliche Extraktion und damit die Entfernung der gebildeten, wenig stabilen Produkte aus der Elektrolyse zu erreichen, wurde das Reaktionsgemisch aus der Reaktionskammer auf der linken Seite in die Isopropanolphase auf die rechte Seite gepumpt. Es lief auf Grund der höheren Dichte durch die Alkohol-Phase in die darunter liegende wässrige, mit der linken Seite verbundene Ligninphase wobei die monomeren Produkte extrahiert wurden.

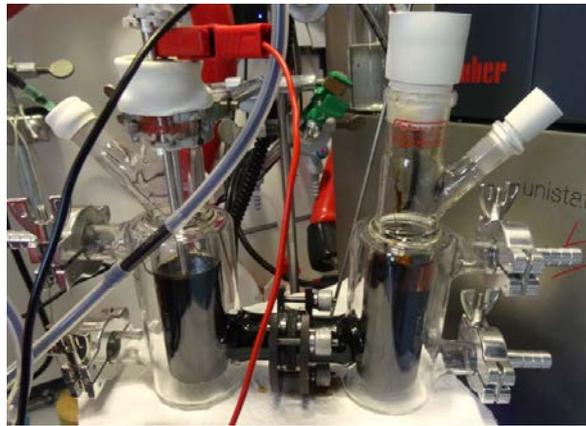


Abbildung 40: Experimenteller Aufbau zur kontinuierlichen Extraktion von Ligninabbauprodukten

Elektrolyse von Organosolv-Lignin bei 170°C

Wie schon für die Umsetzung von Kraft-Lignin beschrieben, wurde durch Wechsel des Lösungsmittels von Wasser auf Ethylenglykol ein Reaktionsgemisch zur elektrochemischen Behandlung eingesetzt, das bei einer Temperatur von 170°C bei Atmosphärendruck umgesetzt werden konnte. Hierbei hatte sich gezeigt, dass Syringaldehyd unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls instabil war. Es wurden vergleichbare Fragmentierungsprodukte gebildet. Hauptprodukte waren Guaiacol ($R_t = 7,5$ min), p-Methylguaiacol (10,0 min), p-Ethylguaiacol (13,2 min), Syringol ($R_t = 14,0$ min), Vanillin (15,0 min), p-Methylsyringol (15,6 min), Acetovanillon (16,3 min), p-Ethylsyringol (16,6 min), Syringaldehyd (18,2 min), p-Propylsyringol (18,5 min), Acetosyringol (18,8 min) und Syringensäure (19,5 min) (Abbildung 41).

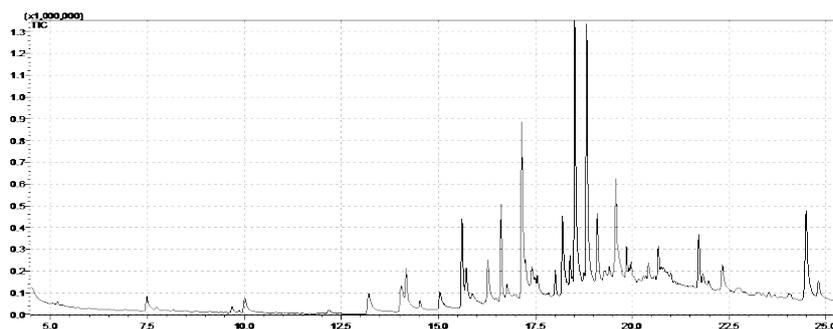


Abbildung 41: Elektrochemischer Abbau von Organosolv Lignin bei 170°C

Untersuchung des Einflusses der Reaktionsparameter für den elektrochemischen Abbau von Organosolv-Lignin

Wie die bisher beschriebenen Experimente gezeigt haben sind wichtige Parameter, die die elektrochemische Ligninspaltung beeinflussen und sinnvolle Einstellungen dieser Parameter:

- Konzentration der Lauge: 1 und 3M
- Lignin-Konzentration: 0,5 und 3%
- Stromstärke: 1 und 3 mA/cm²
- Reaktionszeit: 2 und 5 Stunden

In Tabelle 25 sind die Versuchsparameter für das experimentelle Design sowie die Ausbeuten aufgeschlüsselt.

Tabelle 25: Parametervariation bei elektrochemischer Ligninspaltung (170°C)

Lignin [%]	NaOH [M]	Strom [mA/cm ²]	Zeit [h]	Ausbeute [%]
0,5	3	1	2	0,6
0,5	3	3,5	5	1,1
3	1	1	5	0,7
3	1	3,5	2	0,7

Die beste Ausbeute wird mit der verdünnteren Lösung (0,5% Lignin), hoher Konzentration (3M) Natronlauge und der hohen Stromstärke (3,5 mA/cm²) innerhalb von 5 Stunden erhalten. Diese Ergebnisse zeigen einen vergleichbaren Parametereinfluss wie zuvor für die Umsetzung von Kraft-Lignin beschrieben.

Elektrolyse von Organosolv-Lignin mit NaCl statt NaOH

Für elektrochemische Umsetzungen wird ein leitfähiges Reaktionsgemisch benötigt, was durch Zugabe von Salzen sichergestellt wird. Bei der elektrochemischen Ligninspaltung wird hierfür Natriumhydroxid verwendet. Aus sicherheitstechnischen Gründen wäre es attraktiv, Natriumhydroxid durch Natriumchlorid zu ersetzen, was ebenfalls die Leitfähigkeit der Reaktionslösung sicherstellt.

Bei der entsprechenden Umsetzung wird statt den erwarteten Syringaldehyd und Vanillin bzw. deren Abbauprodukten ein aus Syringaldehyd entstehendes Chinon-Derivat (Abbildung 42) gebildet. Dass diese oxidativ aus Syringaldehyd gebildet werden kann, wird in der Literatur beispielsweise von Bozell [Bozell, J. J., Hoberg, J. O. & Dimmel, D. R. Catalytic oxidation of para-substituted phenols with nitrogen dioxide and oxygen. *Tetrahedron Lett.* 39, 2261-2264, (1998)] beschrieben.

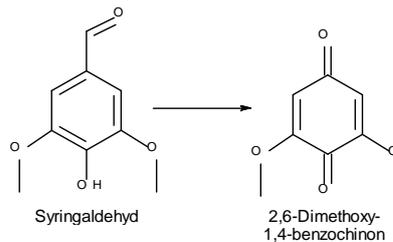


Abbildung 42: 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon aus Syringaldehyd

Elektrolyse von Holz bei 180°C

Eine weitere interessante Anwendung des Verfahrens könnte die direkte elektrochemische Reduktion von Holz statt von Lignin sein.

Bei der elektrochemischen Umsetzung ($1,9 \text{ mA/cm}^2$) von Fichtenspänen in Ethylenglykol als Reaktionsmedium in Anwesenheit von Natriumhydroxid wurde p-Ethylsyringol als Hauptprodukt gebildet. Um ein rührbares Reaktionsmedium zu erhalten, musste die Temperatur dafür auf 180°C erhöht werden. Weitere Untersuchungen dazu werden durchgeführt.

AP 3 – Modifikation und Funktionalisierung (IGVP, IGB, BioCat, WKI, Kraemer, ICT, Rampf eco)

3.1 Enzymatische Funktionalisierung (IGB, IGVP)

3.1.1 Screening nach neuen Enzymsystemen

Innerhalb dieses Arbeitspaketes sollten am IGVP neue Enzyme identifiziert werden, die zur Funktionalisierung von Lignin eingesetzt werden sollen. Der Fokus sollte dabei auf die Funktionalisierung von Lignin-Derivaten aus der basen-katalysierten Spaltung und Produkte des natürlichen Ligninabbaus gelegt werden. Es wurden zunächst umfassende Literatur-Recherchen betrieben. In der Natur spielen neben Weißfäulepilzen auch Bakterien eine Rolle im Ligninabbau und hier besonders bei der Verstoffwechslung von Aromaten. Beispielsweise sind für das Bakterium *Sphingomonas paucimobilis* bereits zusammenhängende Aromatenabbauwege beschrieben [Masai, E., Katayama, Y., & Fukuda, M. (2007). Genetic and biochemical investigations on bacterial catabolic pathways for lignin-derived aromatic compounds. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 71(1), 1–15]. Innerhalb der Recherchen wurden insbesondere enzymatische Reaktionen betrachtet, die neue funktionelle Gruppen in Lignin-Abbauprodukten einbringen können. Es wurden vielversprechende Bakterienstämme ausgewählt und deren Genome sequenziert. In den Genomen wurden daraufhin Gene des Aromatenstoffwechsels und Enzyme, die in Zusammenhang mit dem Ligninabbau stehen, identifiziert. Ausgewählte Enzyme wurden heterolog hergestellt, charakterisiert und die Umsetzung verschiedener aromatischer Lignin-abbauprodukte untersucht, um das Potenzial dieser Enzyme für einen Einsatz zur Lignin-Modifizierung zu Funktionalisierung von Ligninabbauprodukten zu erforschen.

Identifizierung neuer Enzyme in bakteriellen Genomen

Zur Identifizierung neuer Enzyme des Aromatenstoffwechsels, wurde am IGVP der ligninolytische Bakterienstamm IGB 3 näher betrachtet. Es erfolgte eine Sequenzierung des gesamten Genoms dieses Stammes und eine Bearbeitung der Sequenzdaten. Daraufhin wurde ein Sequenzvergleich der erhaltenen Daten mit öffentlichen Sequenzdatenbanken durchgeführt. Die putative Gene für Monooxygenasen und Dioxygenasen, die im Genom von IGB 3 identifiziert wurden, sind in den Abbildungen 50, 51 und 52 dargestellt. Die putativen Enzyme für eine Phenol-Monooxygenase und eine Salicyl-Monooxygenase aus IGB 3 können die Bildung von Catechol aus Phenol bzw. Salicylsäure katalysieren. Im Falle der Salicylsäure findet unter Verbrauch eines Redoxäquivalenten NADH und der Reduktion von O₂ eine Decarboxylierung, das heißt Abspaltung von CO₂ statt, wobei Catechol entsteht (siehe Abbildung 43). Phenol wird von der Phenol-2-Monooxygenase unter Verbrauch von NADPH, Reduktion von O₂ und Entstehung von H₂O zu Catechol oxidiert.

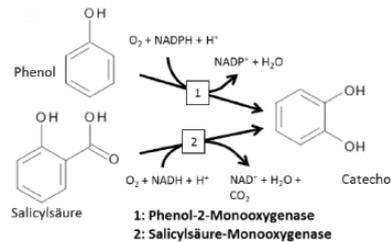


Abbildung 43: Oxidation von Phenol und Decarboxylierung von Salicylsäure führen zur Bildung von Catechol

Im Genom von IGB 3 wurden außerdem eine 4-Hydroxybenzoesäure-3-Monooxygenase, zwei Protocatechusäure-Dioxygenasen sowie eine 3-Hydroxybenzoesäure-Monooxygenase und eine Gentisinsäure-Monooxygenase identifiziert.

4-Hydroxybenzoesäure wird unter Verbrauch von NADH und Reduktion von Sauerstoff zu Wasser zu Protocatechusäure (PCS) umgesetzt. Diese kann zum einen durch die PCS-4,5-Dioxygenase zu 3-Carboxy-2-Hydroxymuconsäure-Semialdehyd oder von der PCS-3,4,-Dioxygenase zu 3-Carboxy-cis,cis-Muconsäure umgesetzt werden, wobei jeweils O₂ reduziert wird (siehe Abbildung 44).

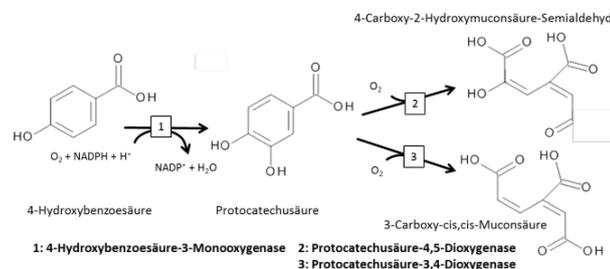


Abbildung 44: Umsetzung von 4-Hydroxybenzoesäure zu 3-Carboxy-2-Hydroxymuconsäure-Semialdehyd und 3-Carboxy-cis,cis-Muconsäure

Des Weiteren wurden eine 3-Hydroxybenzoesäure-6-Monooxygenase und eine Gentisinsäure-1,2-Dioxygenase identifiziert. 3-Hydroxybenzoesäure wird unter Verbrauch von NADH und Reduktion von O₂ zu Gentisinsäure oxidiert. Diese wird in einem nächsten Schritt von der Gentisinsäure-1,2-Dioxygenase unter Reduktion von O₂ zu Maleylpyruvat umgesetzt (siehe Abbildung 45).

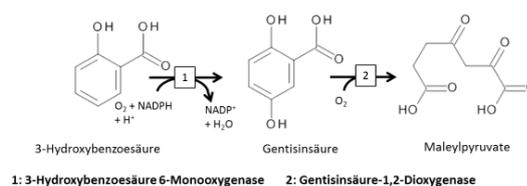


Abbildung 45: Umsetzung von 3-Hydroxybenzoesäure zu Maleylpyruvat

Die Monooxygenasen (3-Hydroxybenzoesäure-6- und 4-Hydroxybenzoesäure-3-) könnten für eine Funktionalisierung von Aromaten genutzt werden. Hier erfolgt wie auch bei der Phenol-Monooxygenase die

Einbringung einer funktionellen Hydroxyl-Gruppe in den phenolischen Ring. Diese Gruppen können für industrielle Anwendungen nötig sein. So kann über Hydroxylgruppen beispielsweise eine Kopplung mit anderen Molekülen bei der Polymerisierung zu Klebstoffen und Harzen gewährleistet werden.

Darüber hinaus wurde im Stamm IGB 3 eine Dyp-type-Peroxidase des Typs A identifiziert. In der Literatur ist für einen nah verwandten Aktinobakterienstamm eine Peroxidase beschrieben, die in Zusammenhang mit dem Abbau von Lignin steht, jedoch wurde die Sequenz dieser Peroxidase bisher nicht publiziert. Dyp-type-Peroxidasen könnten in Bakterien die Funktion von Lignin-Peroxidasen haben. Diese Theorie wurde innerhalb der letzten Jahre in einigen Publikationen postuliert [Ahmad, M., Roberts, J. N., Hardiman, E. M., Singh, R., Eltis, L. D., & Bugg, T. D. H. (2011). Identification of DypB from *Rhodococcus jostii* RHA1 as a Lignin Peroxidase. *Biochemistry*, 50(23), 5096–5107], [Min, K., Gong, G., Woo, H. M., Kim, Y., & Um, Y. (2015). A dye-decolorizing peroxidase from *Bacillus subtilis* exhibiting substrate-dependent optimum temperature for dyes and β -ether lignin dimer. *Scientific Reports*, 5,], [Rahmanpour, R., Rea, D., Jamshidi, S., Fülöp, V., & Bugg, T. D. H. (2016). Structure of *Thermobifida fusca* DyP-type peroxidase and activity towards Kraft lignin and lignin model compounds. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 594, 54–60. <http://doi.org/10.1016/j.abb.2016.02.019>] und [Yu, W., Liu, W., Huang, H., Zheng, F., Wang, X., Wu, Y., ... Jin, Y. (2014). Application of a novel alkali-tolerant thermostable DyP-type peroxidase from *Saccharomonospora viridis* DSM 43017 in biobleaching of eucalyptus kraft pulp. *PloS One*, 9(10)].

Auswahl und Charakterisierung der von Enzymen zur Modifikation von Lignin

Aus den neu identifizierten Enzymen zur Funktionalisierung von Lignin und Lignin-Derivaten (siehe oben) wurden vielversprechende Enzyme ausgewählt und näher betrachtet. Die Dyp-type Peroxidase des Typs A (homologes Enzym zu IGB 3), eine Dyp-type-Peroxidase des Typs C aus einem Bakterium der Gattung *Sphingobium* und eine Vanillylalkohol-Oxidase aus dem Stamm IGB 1, der auch am Fraunhofer IGB sequenziert wurde [Grumaz C, Rais D, Kirstahler P, et al (2017) Draft Genome Sequence of *Pseudonocardia autotrophica* Strain DSM 43083, an Efficient Producer of Peroxidases for Lignin Modification. *Genome Announc.*], wurden hergestellt, biochemisch charakterisiert und auf ihr Anwendungspotential untersucht.

Untersuchungen zur Dyp-typ-Peroxidase DypA_{sv}

Die Dyp-type-Peroxidase wurde in *E. coli* exprimiert und aufgereinigt, um das Enzym für eine Charakterisierung in reiner Form bereitzustellen. Es wurde für die Reaktion mit ABTS die Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert bestimmt. Außerdem wurde das Substratspektrum von DypA untersucht, was einen Hinweis auf die physiologische Rolle des Enzyms und den möglichen Einsatzbereich in industriellen Prozessen gibt.

Es wurde ein Temperaturoptimum von 37 °C bestimmt mit einer beschränkten Temperaturstabilität von 40 % Restaktivität nach 15 min Inkubation bei 40 °C (siehe Abbildung 46).

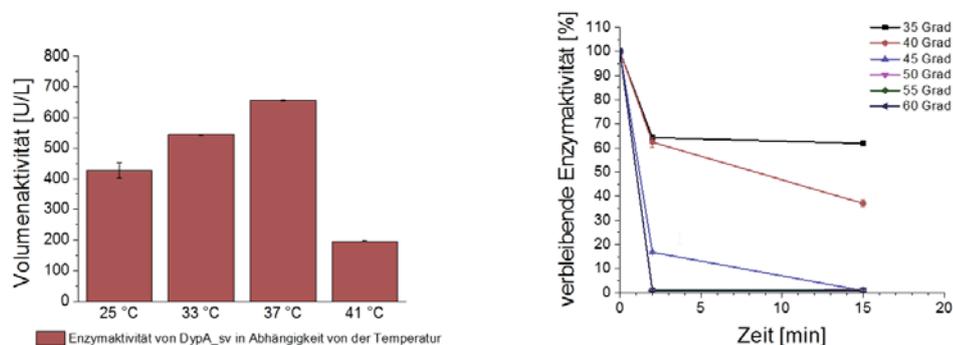


Abbildung 46: Temperaturoptimum (A) und Temperaturstabilität (B) von DypA_{sv}

Eine gute Lagerstabilität war dagegen mit 86% Restaktivität nach einer Woche bei Lagerung in Lösung und 4°C gegeben (siehe Abbildung 47)

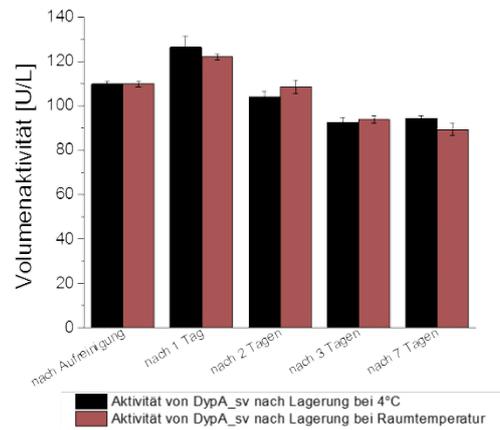


Abbildung 47: Lagerstabilität von DypA_sv

Des Weiteren wurde das Substratspektrum der Peroxidase DypA_sv untersucht. Es konnten ohne Mediatoren hohe Aktivitäten gegenüber ABTS und dem Anthrachinon-Farbstoffen Reactive Blue 4 (RB4) gemessen werden. DypA_sv zeigte geringere Aktivitäten gegenüber dem Anthrachinon-Farbstoffen Remazol Brilliant Blue (RBB) und dem Azo-Farbstoff Reactive Black 5 (RB5). Die Umsetzung von Mangan sowie die Aromaten Guajakol und Veratrylalkohol konnte nicht detektiert werden. Mit dem Mediator Hydroxybenzotriazol (Hobt) zeigte sich hier eine Aktivität gegenüber Guajakol, zudem wurde die Aktivität gegenüber allen untersuchten Farbstoffen gesteigert. Vanillin zeigte sich als für DypA_sv weniger geeigneter Mediator (siehe Tabelle 26).

Tabelle 26: Umsetzung verschiedener Substraten mit den Mediatoren Hobt und Vanillin

Substrat	Konzentration [mM]	Spezifische Aktivität [U/mg]		
		Ohne Mediator	Mit Hobt	Mit Vanillin
ABTS	10	1,38 (+/- 0,002)	-	-
Mangansulfat	100	0	-	-
RB4	1	0,84 (+/- 0,230)	2,16 (+/- 0,131)	0,74 (+/- 0,457)
RBB	1	0,11 (+/- 0,105)	0,70 (+/- 0,023)	0,14 (+/- 0,054)
RB5	0,16	0,07 (+/- 0,014)	0,88 (+/- 0,012)	0,15 (+/- 0,006)
Guajakol	2	0	0,06 (+/- 0,004)	0
Veratrylalkohol	3	0	0	0
DHBP	2	0	0,04 (+/- 0,0004)	0

Die katalytische Effizienz von DypA_sv gegenüber RB4, RBB, ABTS und RB5 lag in einem ähnlichen Bereich. Das Co-Substrat H₂O₂ wurde mit hoher katalytischer Effizienz umgesetzt. Eine deutlich höhere spezifische Aktivität sowie Volumenaktivität zeigte sich für RB4 im Vergleich zu RB19 und RB5 (siehe Tabelle 27). Die Redoxpotenziale dieser Farbstoffe liegen bei 0,171, 0,177 und 0,217 mV. [6] Dies zeigt, dass DypA_sv eventuell ein zu niedriges Redoxpotential besitzt um Aromaten bzw. bestimmte Farbstoffe mit höherem Redoxpotential zu oxidieren. DypA_sv wurde mit den Lignin-Modellsubstanzen Guaiacyl-glycerol- β -O-guaiacylether und Dihydroxybiphenyl inkubiert. Es konnte jedoch kein Umsatz dieser Substrate gefunden werden. Die Eignung von DypA_sv für die Funktionalisierung von Lignin ist somit beschränkt. Das Enzym könnte in Anwendungen wie dem Abbau von Farbstoffen oder in der enzymbasierten Analytik eingesetzt werden.

Tabelle 27: Katalytische Effizienz von DypA_sv

Substrat	Maximale Reaktionsgeschwindigkeit V_{max} [U/L]	Michaelis-Menten-Konstante K_m [mM]	Wechselzahl k_{cat} [s ⁻¹]	Katalytische Effizienz k_{cat}/K_m [s ⁻¹ mM ⁻¹]
ABTS	582,38	2,17	1,33	0,61
RB4	444,21	0,63	0,64	1,02
RB5	25,33	0,084	0,08	0,92
H ₂ O ₂	545,85	0,016	0,89	55,48

Untersuchungen zur Vanillylalkoholoxidase VAO

Herstellung und Untersuchung von Oxidasen zur Funktionalisierung von Lignin-Derivaten. Ein weiteres Enzym, eine Vanillylalkohol-Oxidase (VAO_pa) aus IGB 1, wurde im Zuge der Modifizierung von Lignin-Derivaten untersucht. Dieses Enzym ist homolog zur Vanillylalkohol-Oxidase aus dem Pilz Penicillium

simplicissimum, für welches neben der Oxidation von Vanillylalkohol auch die Oxidation aliphatischer Seitenketten anderer Substrate, wie bspw. Ethylphenol, gezeigt wurde [Fraaije, M. W., Veeger, C., & van Berkel, W. J. (1995). Substrate specificity of flavin-dependent vanillyl-alcohol oxidase from *Penicillium simplicissimum*. Evidence for the production of 4-hydroxycinnamyl alcohols from 4-allylphenols. *European Journal of Biochemistry*, 234(1), 271–277.]. Die Vanillylalkohol-Oxidase ist somit ein vielversprechendes Enzym, um funktionelle Gruppen in Aromaten einzubringen.

Das bakterielle Enzym VAO_{pa} verspricht im Vergleich zum pilzlichen Enzym eine bessere Expression in Produktionsstämmen wie *E. coli*. Das Enzym wurde erfolgreich kloniert und in *E. coli* exprimiert. Das Enzym lag in ausreichenden Mengen in löslicher Form vor. Es wurde biochemisch charakterisiert und das auf das Substratspektrum hin untersucht.

Die Oxidase zeigte ein pH-Optimum zwischen 7,5 und 9,5 und mit dem Substrat Eugenol ein Temperaturoptimum (gemessen über 15 min) bei 45°C (siehe Abbildung 48 A und B). Das Enzym ist bei 40°C über 30 min temperaturstabil (siehe Abbildung 49)

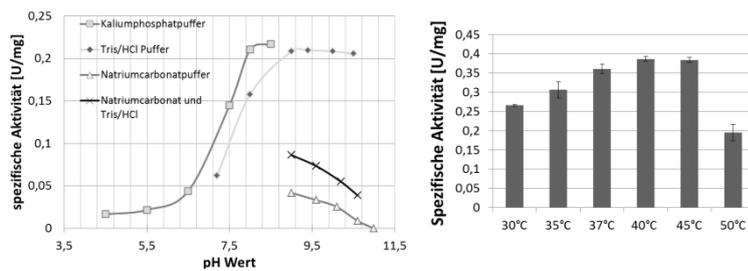


Abbildung 48: A) pH-Optimum der Vanillylalkohol-Oxidase gemessen in Pufferbereichen verschiedener Puffersysteme (Aktivitätsmessung des Produktes Coniferylalkohol bei 272 nm, Ext.-Koeffizient: 0,0072 L/($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}$)). B) Temperaturoptimum der Vanillylalkohol-Oxidase gemessen über 15 min mit dem Substrat Eugenol (Aktivitätsmessung des Produktes Coniferylalkohol bei 262 nm, Ext.-Koeffizient: 0,0087 L/($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}$))

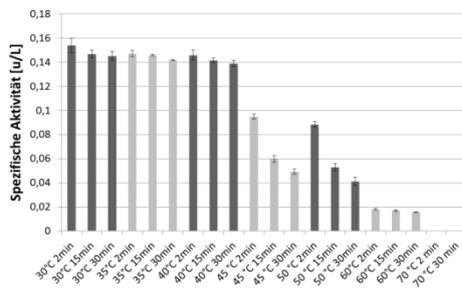


Abbildung 49: Temperaturstabilität der Vanillylalkohol-Oxidase. (Aktivitätsmessung des Produktes Coniferylalkohol bei 262 nm, Ext.-Koeffizient: 0,0087 L/($\mu\text{mol}\cdot\text{cm}$))

Des Weiteren wurde das Substratspektrum der Vanillylalkohol-Oxidase untersucht. Die Umsetzung zahlreicher aromatischer Verbindungen 3-Methylcatechol, 4-Ethylguaiacol, 4-Ethylphenol, Catechol, Eugenol, p-Cresol, Vanillylalkohol und Veratrylalkohol wurde getestet.

Die Substrate wurden über 2 h bei pH 9,0 mit der Oxidase (0,3 g/L) inkubiert. Die UV-vis Spektren (230-500 nm) wurden aufgezeichnet. Zudem wurden die Proben mit Ethylacetat extrahiert und über Dünnschichtchromatographie untersucht.

Es konnte eine Aktivität der Vanillylalkohol-Oxidase gegenüber Vanillylalkohol, das zu Vanillin oxidiert und gegenüber Eugenol, das zu Coniferylalkohol umgesetzt wird über Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden. Die Reaktion von Eugenol zu Coniferylalkohol erfolgt sehr schnell und ist innerhalb weniger Minuten fast vollständig abgelaufen. Die Umsetzung von Vanillylalkohol zu Vanillin ist nach 2 h annähernd vollständig abgelaufen (Abbildung 50).

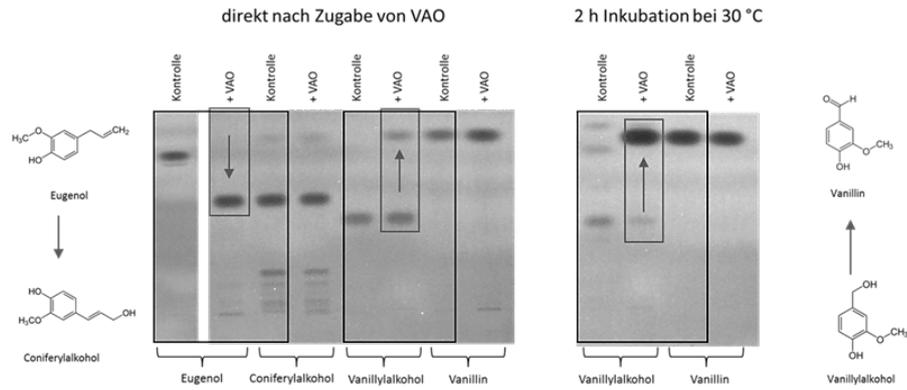


Abbildung 50: Dünnschichtchromatographie zur Umsetzung von Vanillylalkohol und Eugenol

Die weiteren Substrate waren über Dünnschichtchromatographie nicht nachzuweisen. Die UV-vis-Spektren zeigten ebenfalls für Vanillylalkohol und Eugenol veränderte Absorptionsmaxima nach der Reaktion. Auch bei Methylcatechol und Catechol konnte eine Veränderung im Spektrum beobachtet werden (Abbildung 51).

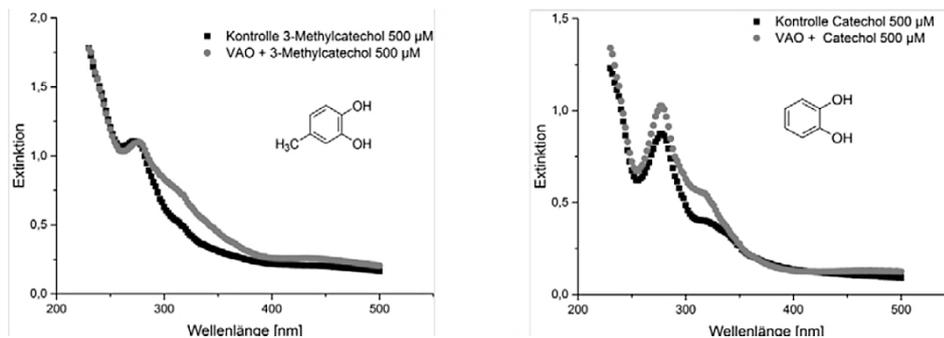
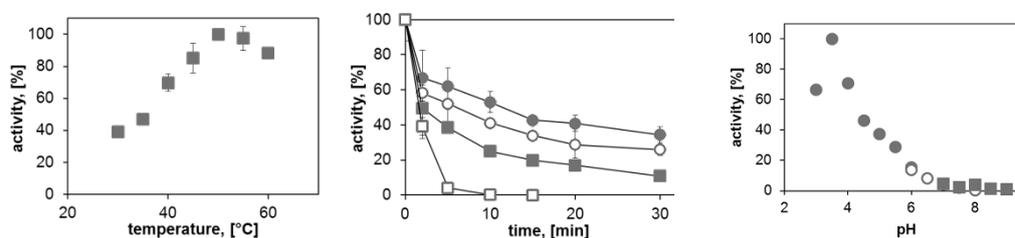


Abbildung 51: UV-vis-Spektrum von Methylcatechol und Catechol vor und nach der Reaktion mit Vanillylalkohol-Oxidase

Eine Oxidation von Vanillylalkohol zu Vanillin und von Eugenol zu Coniferylalcohol wurde über LC/MS nachgewiesen. Ebenso konnten ein Oxidationsprodukt von Ethylguaicol sowie Veratrylalkohol nachgewiesen werden. Die Substrate Catechol, 3-Methylcatechol, 4-Ethylphenol und p-Cresol zeigten ebenfalls neue Produkte bei der LC/MS-Analyse, jedoch konnte hier keine konkrete Masse zugeordnet werden. Die Vanillylalkohol-Oxidase ist in der Lage verschiedene aromatische Substrate zu oxidieren und zeigt Potenzial zur Funktionalisierung aliphatischer Seitenketten an Aromaten.

Untersuchungen zur Dyp-type-Peroxidase DypC

Die oben beschriebene Peroxidase DypA zeigte eine geringe Enzymaktivität und keine Oxidation von Aromaten, Mangan, oder Lignin-Modellsubstanzen. Die Dyp-type Peroxidase DypC aus dem Proteobakterium *Shingobium* sp. wurde in *E. coli* exprimiert aufgereinigt und charakterisiert. Dyp C zeigte bezüglich der Stabilität und des pH-Optimums ähnliche Werte wie Dyp A (Abbildung 52 A, B, C).

Abbildung 52: A) pH-Optimum von DypC. B) Temperatur-optimum für Guajakol gemessen über 1 min. C) Temperatur-stabilität (alle Werte ermittelt mit Guajakol-Aktivitätsassay, 470 nm, Ext.koeff: $22,6 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Dyp C zeigte im Vergleich zu DypA eine hohe spezifische Aktivität im ABTS-Assay (Ergebnisse hier nicht gezeigt) und war in der Lage die Modellsubstanzen Guaiacylglycerol- β -guaiacylether (GGE) und Dihydroxybiphenyl wie auch Guajakol, Vanillin und Mangan zu oxidieren (siehe Abbildung 53 A und B).

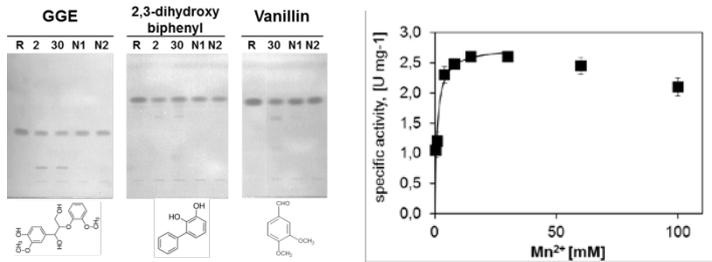


Abbildung 53: A) Dünnschichtchromatographie zur Umsetzung von GGE, Dihydroxybiphenyl und Vanillin durch DypC B) Michaelis-Menten-Kinetik zur Oxidation von Mn^{2+} zu Mn^{3+} durch DypC

Die Umsetzung der Substrate GGE und Veratrylalkohol wurde über LC/MS analysiert. In Abbildung 54 ist die Umsetzung von GGE und Veratrylalkohol zu den jeweiligen Oxidationsprodukten dargestellt. Für die Ligninmodellsubstanz GGE konnten Oxidationsprodukte identifiziert werden. Diese waren Dimere und Trimere von GGE. Niedermolekulare Abbauprodukte konnten nicht identifiziert werden. Eine pilzliche Versatile-Peroxidase, die für den Abbau von Lignin bekannt sind, wurde als Kontrolle eingesetzt und zeigte das gleiche Spektrum an Oxidationsprodukten wie DypC. Veratrylalkohol gilt als typisches Substrat für Lignin-Peroxidasen, da es über ein hohes Redoxpotenzial verfügt. DypC setzt Veratrylalkohol im Vergleich zur Negativkontrolle signifikant um. Die Versatile-Peroxidase zeigte jedoch eine stärkere Konversion von Veratrylalkohol.

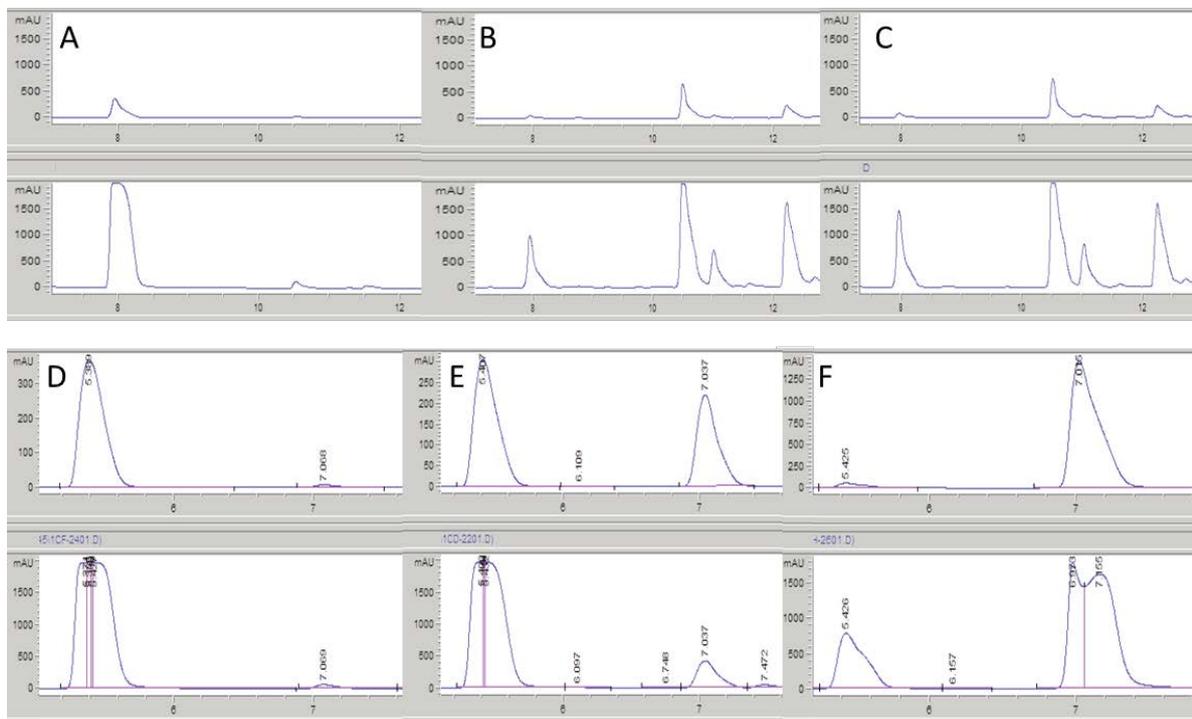


Abbildung 54: Umsetzung von Veratrylalkohol durch DypC und Versatile-Peroxidase A: Kontrolle GGE ohne Enzym, B: GGE+DypC, C: GGE + Versatile-Peroxidase, D: Kontrolle: Veratrylalkohol(VA), E: VA+DypC, F: VA+ Versatile-Peroxidase, 1 mM Substrat; + 80 mM Natriumcitratpuffer (pH 4,5), 192 mM NaCl; 0,68 mM Wasserstoffperoxid

Fazit und Ausblick

Die Vanillylalkohol-Oxidase zeigte eine gute Stabilität bis 45 °C und es konnte eine Aktivität gegenüber verschiedenen aromatischen Verbindungen gezeigt werden. Die Umsetzung von Eugenol zu Coniferylalkohol und von Vanillylalkohol zu Vanillin wurde über DC und LC/MS nachgewiesen. Die Oxidation weiterer Substrate, unter anderem Catechol und Methylcatechol wurde ebenfalls beobachtet.

Eine genauere Produktanalyse der Reaktionen der Substanzen des gesamten Spektrums wäre eine interessante Fragestellung für weitere Forschungsarbeiten. Die Kenntnis des Produktspektrums kann eine gezielte Umsetzung und Funktionalisierung verschiedener Lignin-abbauprodukte ermöglichen. Des Weiteren kann über eine weitere Optimierung der Expression und der Enzymlöslichkeit für eine effiziente Herstellung des Enzymes erreicht werden. Neben einem Einsatz in der Herstellung von Feinchemikalien (z.B. Vanillin) kann die Vanillylalkohol-Oxidase durch die Einbringung von Hydroxylgruppen in aliphatischen Seitenketten

von Aromaten die Funktionalität des jeweiligen Moleküls erhöhen und somit dessen Einsatz in z.B. der Polymerchemie ermöglichen.

DypC ist in der Lage typische Substrate von ligninmodifizierenden Enzymen, wie Mangan-Peroxidasen, Versatilen-Peroxidasen und Laccasen zu oxidieren. Die neu hergestellten Enzyme DypC zeigt somit Potenzial zur Lignin-modifizierung. Auch der Einsatz von DypC zur Entfernung von Farbstoffen oder anderen Aromaten aus Abwässern wäre denkbar.

In nachfolgenden Arbeiten wäre eine umfassende Produktanalysen mit DypC und verschiedenen Lignin-Abbauprodukten und Ligninen von Interesse. Hierbei kann wiederum ein Vergleich der Reaktion von DypC und der pilzlichen Versatile-Peroxidase zu neuen Erkenntnissen hinsichtlich der Rolle von DypC im bakteriellen Ligninabbau geben. Die rekombinante Herstellung von DypC in *E. coli* war möglich, jedoch besteht Potenzial für deutlich höhere Enzym-Ausbeuten. Eine weitere Optimierung der Expressionsbedingungen hinsichtlich einer Steigerung der Proteinlöslichkeit ist für eine wirtschaftliche Herstellung von DypC notwendig.

3.1.2 Funktionalisierung mit Oxidoreduktasen

Die Zielsetzung dieses Teilvorhabens war die enzymatische Funktionalisierung von Lignin und Ligninabbauprodukten. Das Fraunhofer IGB setzte zu diesem Zweck Peroxidasen und vor allem Laccasen ein. Bei der enzymatischen Behandlung von Lignin wurde Co-Polymerisierung von Lignin mit anderen aromatischen Molekülen angestrebt, die bereits über viele funktionelle Gruppen verfügen. Im Fokus stand das Einbringen funktioneller OH-Gruppen oder Carboxyl-Gruppen in Lignin.

Außerdem wurden Zelllysate und ganze Zellen zur Katalyse von Ligninabbauprodukten eingesetzt. Bei der Umsetzung von aromatischen Ligninabbauprodukten wurden zunächst die Umsetzung verschiedener aromatische Substrate aus dem Ligninabbauweg der Bakterien untersucht, anschließend eine vielversprechende Reaktion ausgewählt und diese in weiteren Versuchen optimiert.

Das übergreifende Ziel für die hier untersuchten enzymatischen Reaktionen war eine Steigerung von funktionellen Gruppen an den eingesetzten Substraten Lignin und dessen aromatische Abbauprodukte oder aromatische Lipide, um diese für Polymeranwendungen nutzbar zu machen.

Funktionalisierung von Lignin mit Laccase und Peroxidase

Eine Kopplung von aromatischen Strukturen an Lignocellulose zur Funktionalisierung wurde bereits in der Literatur beschrieben. Zumeist wurden hier Laccasen eingesetzt, um phenolische Moleküle an Faserpulpe zu koppeln [Kudanga T, Nyanhongo GS, Guebitz GM, Burton S (2011) Potential applications of laccase-mediated coupling and grafting reactions: a review. *Enzyme Microb Technol* 48:195–208]. Durch die phenolischen Strukturen an der Faseroberfläche konnte in einigen Arbeiten eine Steigerung der Nassfestigkeit erreicht werden. Beispielsweise führte eine Behandlung von Faserpulpe mit Methyl-Syringasäure zu einer signifikanten Steigerung der Nassfestigkeit [Liu N, Shi S, Gao Y, Qin M (2009) Fiber modification of kraft pulp with laccase in presence of methyl syringate. *Enzyme Microb Technol* 44:89–95]. Einige Forschungsarbeiten wurden zur Veränderung von Oberflächeneigenschaften von Papier durchgeführt. So konnte beispielsweise die Hydrophobizität des Papiers durch einen Kopplungsprozess mit Fluorphenolen mittels einer Laccase gesteigert werden [Kudanga T, Prasetyo EN, Widsten P, et al (2010) Laccase catalyzed covalent coupling of fluorophenols increases lignocellulose surface hydrophobicity. *Bioresour Technol* 101:2793–2799]. Es wurden außerdem auch nicht-aromatische Moleküle wie z.B. Aminosäuren an Faserpulpe gekoppelt [Witayakran S, Ragauskas AJ (2009) Modification of high-lignin softwood kraft pulp with laccase and amino acids. *Enzyme Microb Technol* 44:176–181]. Auch vereinzelte Untersuchungen zur enzymatischen Funktionalisierung technischer Lignine wurden veröffentlicht. Unter anderem wurde eine Arbeit zur Funktionalisierung von Lignin mit Acrylamid durchgeführt, wobei ein Co-Polymer aus Acrylamid und Lignin erhalten wurde [Mai C, Milstein O, Hüttermann A (1999) Fungal laccase grafts acrylamide onto lignin in presence of peroxides. *Appl Microbiol Biotechnol* 51:527–531]. Auch die phenolischen Monomere Guajakol-Sulfonat und von 4-hydroxyphenyl-Essigsäure wurde über Laccase mit Kraft-Lignin co-polymerisiert [Lund M, Ragauskas AJ (2001) Enzymatic modification of kraft lignin through oxidative coupling with water-soluble phenols. *Appl Microbiol Biotechnol* 55:699–703].

Basierend auf diesen in der Literatur beschriebenen Erkenntnissen wurden am Fraunhofer IGB eine Dyp-type-Peroxidase und eine Laccase auf ihr Substratspektrum und mögliche Kopplungsreaktionen getestet werden. Vor allem sollten natürlich vorkommende Aromaten wie z.B. Gallussäure auf ihr Potential zur Funktionalisierung von technischen Ligninen eingesetzt werden. In Abbildung 55 ist die Wirkweise der Kopplungsreaktionen mit Lignin und Aromaten gezeigt.

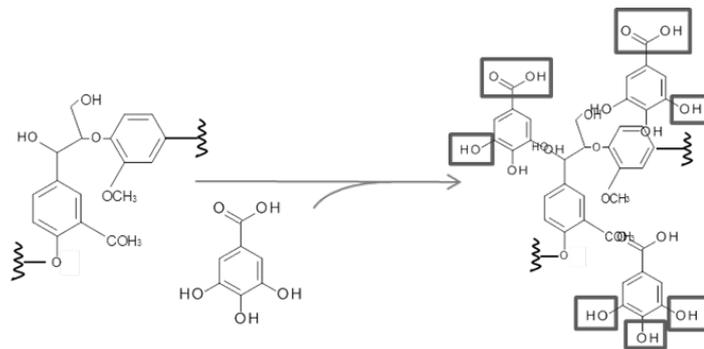


Abbildung 55: Kopplung funktioneller Moleküle an Lignin

Zunächst sollte ein Umsatz der genannten Aromaten mit den Lignin-Modellsubstanzen Dihydroxybiphenyl und Guaiacylglycerol- β -O-4-Guaiacylether gezeigt werden. Für die Kopplungsreaktionen wurden eine Laccase aus *Trametes versicolor* und eine Dyp-type-Peroxidase aus *Pleurotus sapidus* eingesetzt. Als Analytik-Methoden in der ersten Screening-Phase wurde UV/VIS-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie eingesetzt. Veränderungen im UV/VIS-Spektrum ergaben eine erste Auskunft, ob die eingesetzten Enzyme eine Reaktion der eingesetzten Aromaten und Lignin-Modellsubstanzen katalysieren. Über die Dünnschicht-Chromatographie wurde der Nachweis von Koppelprodukten gezeigt. Für genauere Analysen der Co-Polymere wurde im späteren Verlauf NMR-Analysen durchgeführt.

Funktionalisierung von Lignin-Modellsubstanzen mit Aromaten

Für die ersten Untersuchungen wurden die beiden Lignin-Modellsubstanzen Guaiacyl-glycerol- β -Guaiacylether (GGE) und Dihydroxybiphenyl (DHBP) sowie die aromatischen Verbindungen Vanillin, Vanillinsäure, Guajakol, Ethylphenol und Gallussäure eingesetzt. Es wurden jeweils 1 mM der Substrate eingesetzt und die Reaktionen wurden in Natrium-Citratpuffer bei pH 4 für 10 min und 2 h durchgeführt. Als Negativkontrolle wurde ein Ansatz ohne Enzym mitgeführt. Zunächst wurde die Umsetzung der Substrate durch die Dyp-type-Peroxidase und die Laccase per Dünnschichtchromatographie untersucht (Abbildung 56).

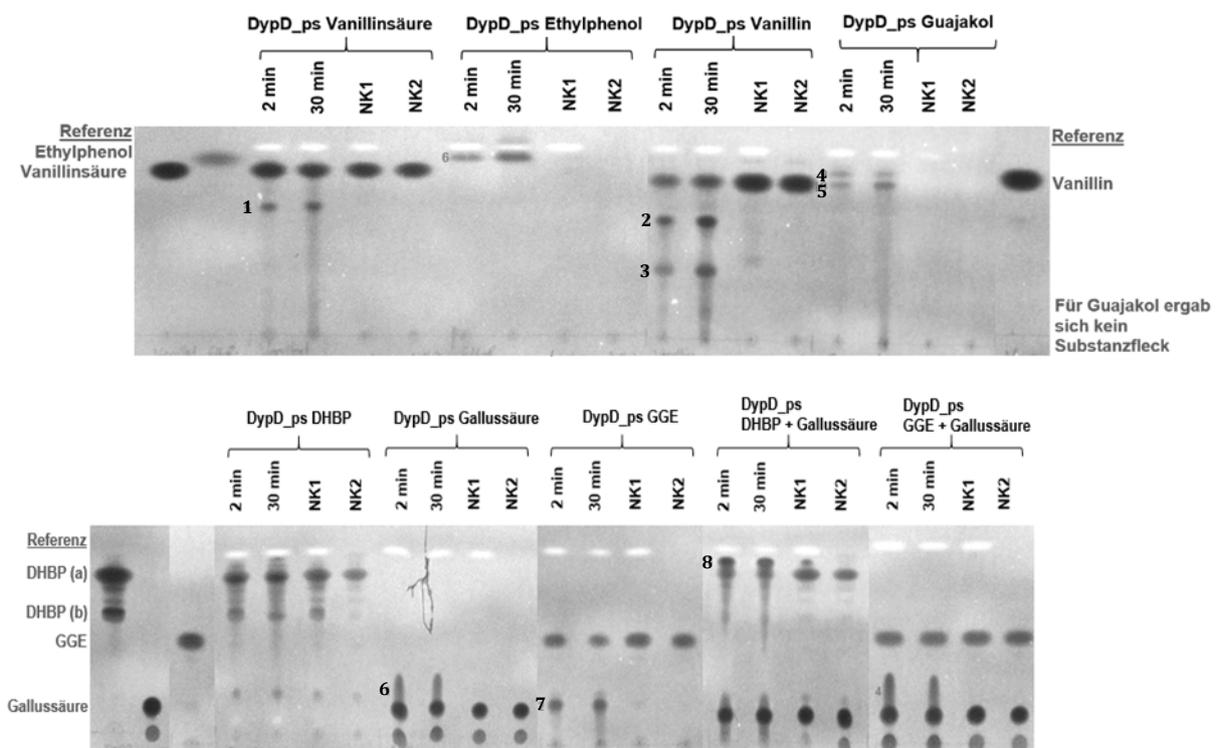


Abbildung 56: Umsetzung verschiedener Aromaten durch die Dyp-type Peroxidase von *P. sapidus*. Die Proben wurden für 30 min oder 2 min bei RT unter Zusatz von 0,2 mM H_2O_2 , Kontrollen: NK1 ohne H_2O_2 , NK2 ohne Enzym, GGE: Guaiacyl-glycerol- β -Guaiacylether, DHBP: Dihydroxybiphenyl, DypD_ps: Dyp-type-Peroxidase aus *P. sapidus* (freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Prof. Holger Zorn, Justus-Liebig-Universität Gießen)

Bei der Umsetzung von Vanillinsäure mit der Dyp-type Peroxidase wurde ein neues Produkt identifiziert (1, Abbildung 56) und bei Vanillin zwei neue Produkte (2,3, Abbildung 56). Für Ethylphenol und Guajakol wurden eine bzw. zwei neue DC-Banden nachgewiesen. Die DC-Analyse der Ansätze mit Laccase und denselben Substraten zeigte annähernd dieselben Ergebnisse (nicht gezeigt).

Es wurden des Weiteren die radikalische Kopplung der Lignin-Modellsubstanzen DHBP und GGE und Gallussäure einzeln und in Kombination untersucht. Mit DHBP alleine konnte keine Umsetzung durch die Peroxidase beobachtet werden. Die aromatische Verbindung Gallussäure zeigte eine zusätzliche Bande (6, Abbildung 2). Auch die Reaktion mit GGE führte zu einem Produkt (7, Abbildung 56). Eine Kopplung von Gallussäure an die Modellsubstanzen konnte im Falle von GGE nicht beobachtet werden (Abbildung 56, keine zusätzliche Bande im Vergleich zur einzelnen Inkubation). Jedoch führte die Umsetzung von DHBP und Gallussäure zu einer Co-Polymerisation (8, Abbildung 56) die bei der Reaktion der einzelnen Substrate nicht auftrat.

Für die Laccase wurden dieselben Beobachtungen gemacht, jedoch zeigten sich bei der Reaktion von Gallussäure und DHBP nicht nur eine sondern zwei neue Banden (9,10, Abbildung 57).

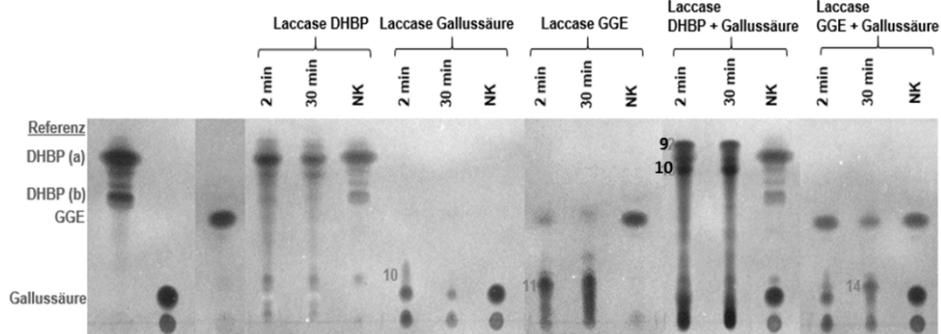


Abbildung 57: Umsetzung verschiedener Aromaten durch die Laccase (*T. versicolor*)

Die Proben wurden für 30 min oder 2 min bei RT unter Zusatz von 0,2 mM H₂O₂ inkubiert, Kontrollen: NK1 ohne H₂O₂, NK2 ohne Enzym, GGE: Guaiacyl-glycerol- β -Guaiacylether, DHBP: Dihydroxybiphenyl

Für eine nähere Charakterisierung der erhaltenen Banden wurde eine LC/MS-Analyse durchgeführt. Dabei konnten gezeigt werden, dass es sich bei den neuen Produkten der Modellsubstanz GGE (2, Abbildung 56) um ein GGE-Dimer (m/z: 637 [M-H]⁻) handelt. Zusätzlich zum Dimer konnte ein GGE-Trimer (m/z: 955 [M-H]⁻) nachgewiesen werden (Abbildung 58).

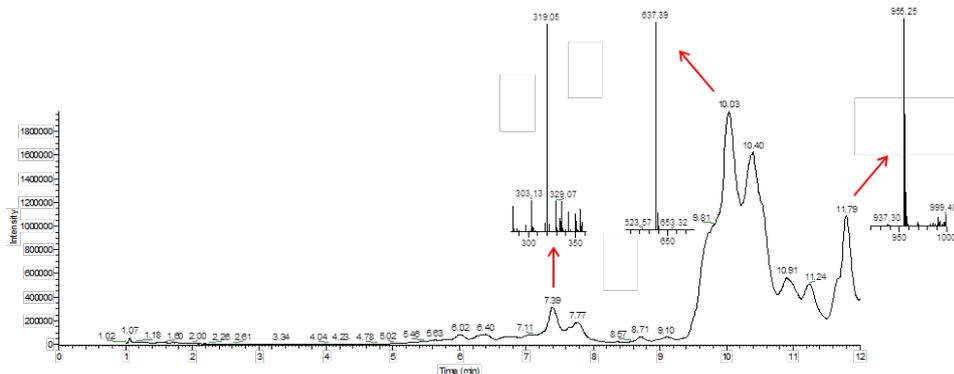


Abbildung 58: Umsetzung von Lignin-Modell-Dimeren und Kopplung mit Gallussäure mittels Dyp-type Peroxidase (*P. sapidus*) und Laccase, Reaktionsdauer jeweils für 30 min oder 2 min, die Reaktionen mit Peroxidase wurden mit 0,2 mM H₂O₂ versetzt, Substrat: Guaiacyl-glycerol- β -Guaiacylether (GGE), (m/z: 319 [M-H]⁻), Produkte: GGE-Dimer (m/z: 637 [M-H]⁻), GGE-Trimer (m/z: 955 [M-H]⁻)

Die Ligninmodellsubstanz GGE hat eine molekulare Masse von 320,34 g/mol. Im Negativ-Ionen-Modus erhält man durch die negative Ionisierung durch die Protonenabspaltung die Massen (m/z) 319, 637 und 955 für das monomere Dimer und Trimer, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass bei der radikalischen Kopplung der Moleküle jeweils 2 Wasserstoffmoleküle verloren gehen.

Auch für die Substrate Vanillinsäure und Vanillin wurden über LC/MS Dimere bzw. Dimere und Trimere nachgewiesen.

Die eingesetzte Laccase und die Dyp-type Peroxidase zeigten mit allen einzeln eingesetzten Substraten mit Ausnahme des Dihydroxybiphenyls (DHBP) eine Reaktion. Eine Co-Polymerisierung konnten zwischen Gallussäure und DHBP beobachtet werden. Die Reaktionsprodukte wurden mit LC/MS näher untersucht. Hierbei konnte für die Reaktionsprodukte der beiden Enzyme mit Vanillin, Vanillinsäure und GGE Produkte

als Dimere und Trimere identifiziert werden. In Tabelle 28 ist eine Übersicht der eingesetzten Substanzen und deren Produkte nach der Inkubation mit Laccase und Dyp-type-Peroxidase dargestellt.

Tabelle 28: Zusammenfassung der Reaktionen der Dyp-type Peroxidase und Laccase mit Aromaten und Lignin-Modellsubstanzen

Substrat	Enzyme	Nachweis HPTLC	Nachweis LC/MS
Vanillinsäure 	Dyp-type Peroxidase+Laccase	1 Produkt 1	Dimer
Ethylphenol 	Dyp-type Peroxidase+Laccase	Keinen Reaktion	-
Vanillin 	Dyp-type Peroxidase+Laccase	2 Produkte 2, 3	Dimer + Trimer
Guaiacol 	Dyp-type Peroxidase+Laccase	2 Produkte 4, 5	-

DHBP 	Dyp-type Peroxidase+Laccase	Keine Reaktion	-
Gallussäure 	Dyp-type Peroxidase+Laccase	1 Produkt 6	-
GGE 	Dyp-type Peroxidase+Laccase	1 Produkt 7	Dimer + Trimer
DHBP+ Gallussäure	Dyp Peroxidase Laccase	1 Copolymer ? 2 Copolymer ? 8,10	-

Die Versuche mit den Modellsubstanzen haben gezeigt, dass eine Kopplung von aromatischen Substanzen wie bspw. Vanillin und der Ligninmodellsubstanzen GGE und DHBP mittels Laccase und Dyp-type-Peroxidase machbar ist. Diese Ergebnisse waren eine wichtige Grundlage für die nachfolgenden Versuche mit Lignin als Substrat

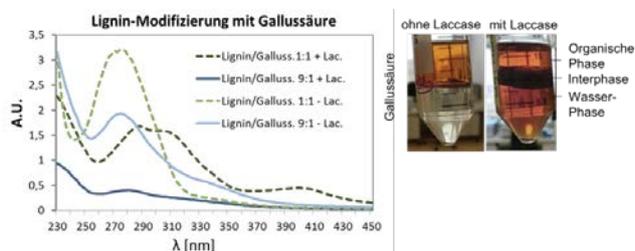
Funktionalisierung von Organosolv-Lignin mit hydrophilen und hydrophoben Aromaten

Des Weiteren wurden über Laccase-katalysierte Reaktionen neben den Lignin-Modellsubstanzen Lignin mit verschiedenen hydrophilen bzw. hydrophoben aromatischen Verbindungen funktionalisiert, um eine Veränderung der Eigenschaften des Lignins zu erreichen. Bei den eingesetzten Aromaten wurde je nach funktionellen Gruppen eine veränderte Löslichkeit des Lignins nach der Co-Polymerisierung erwartet.

Um hydrophilere Lignin Co-Polymere herzustellen wurde Organosolv-Lignin mit Gerbsäure bzw. Gallussäure funktionalisiert. Ein hydrophoberes Lignin wurde bei der Umsetzung mit Kaffeesäure, Ferulasäure und Benzoessäure erwartet.

Die Reaktionen mit Gerbsäure und Gallussäure wurden in 100 % Citratpuffer durchgeführt, die Umsetzungen mit den hydrophoberen Monomeren in 90 % Citratpuffer + 10 % Ethanol, um eine bessere Löslichkeit der Reaktanten zu ermöglichen. Zusätzlich wurde das Lignin-zu-Monomer-Verhältnis im Feststoffanteil (50 g/L) variiert (1:1 bzw. 9:1). Das Ergebnis der Reaktion wurde über das veränderte Absorptionsspektrum der Proben mit einem fotometrischen Wellenlängenscan im UV-Bereich untersucht. Je stärker die Laccase-katalysierte Radikalreaktion die eingesetzten Aromaten umsetzte, desto größer die Abnahme der Absorption am typischen Absorptionsmaximum des Mono- bzw. Oligomers. Zusätzlich wurden die Ansätze mit 1 Vol. Ethylacetat extrahiert und die Massenverteilung des Co-Polymers in Wasser- und organischer Phase beobachtet, um eine Veränderung der hydrophilen Eigenschaften des Lignins zu untersuchen. Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse für Gallussäure (A) und Gerbsäure (B). Die Abnahme der Absorption nach Laccase-Zugabe am Absorptionsmaximum von 275 nm zeigt eine erfolgreiche Umsetzung beider hydrophiler Aromaten mit dem eingesetzten Lignin.

A



B

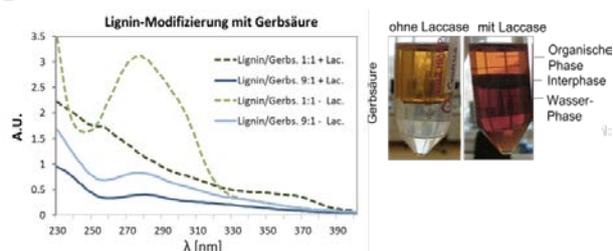


Abbildung 59: Fotometrischer Wellenlängenscan und Extraktionsansätze der Laccase-katalysierten Funktionalisierung von Organosolv-Lignin mit (A) Gallussäure und (B) Gerbsäure

Die Extraktion der Ansätze zeigte eine deutliche Veränderung der Löslichkeit des Polymers. Ein unlöslicher Bodensatz der in den Ansätzen ohne Laccase-Behandlung 9,9 % ausmachte, löste sich während der Reaktion mit Laccase auf, außerdem bildete sich eine Interphase zwischen Wasser- und organischer Phase (Abbildung 60).

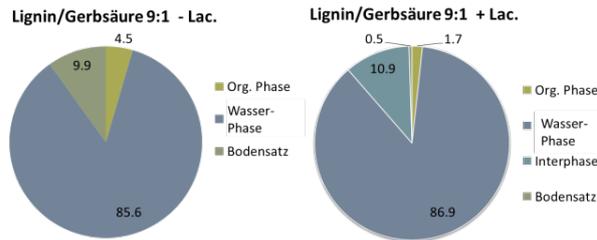


Abbildung 60: Funktionalisierung von Organosolv-Lignin mit Gerbsäure
Die Ansätze wurden nach der Inkubation extrahiert, die verschiedenen Phasen getrennt getrocknet, ausgewogen und die Massenverteilung in % bestimmt, links: Ansatz ohne Laccase, rechts: Ansatz mit Laccase

Während die Funktionalisierung mit Benzoesäure keine vollständige Umsetzung ergab, zeigten die Wellenlängenscans der anderen beiden hydrophoben Monomere, Kaffeesäure und Ferulasäure, eine nahezu vollständige Polymerisation (Abbildung 61 A+B).

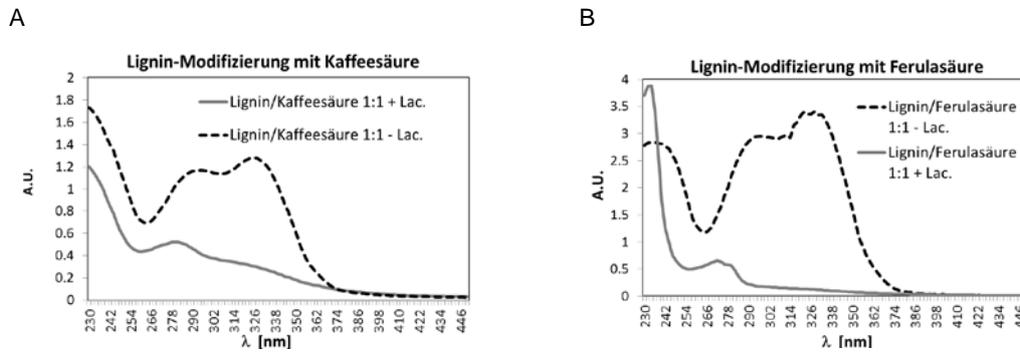


Abbildung 61: Fotometrischer Wellenlängenscan der Laccase-katalysierten Funktionalisierung von Organosolv-Lignin mit (A) Kaffeesäure und (B) Ferulasäure

Die Extraktion der Ansätze mit Kaffeesäure zeigte außerdem eine deutliche Erhöhung des hydrophoben Polymeranteils in der organischen Phase (Abbildung 62).

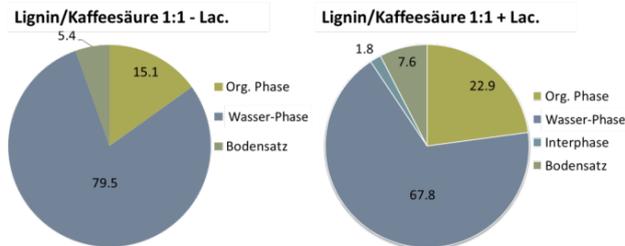
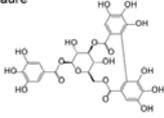
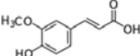
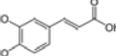


Abbildung 62: Funktionalisierung von Organosolv-Lignin mit Kaffeesäure
Nach Funktionalisierung von Organosolv-Lignin mit Kaffeesäure wurden die Ansätze extrahiert, getrenntgetrocknet, ausgewogen und die Massenverteilung in % bestimmt, links: Ansatz ohne Laccase, rechts: Ansatz mit Laccase

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gibt Tabelle 29 wieder.

Tabelle 29: Zusammenfassung der Reaktionen, die in diesem Abschnitt des Projektes in Bezug auf die Lignin-Funktionalisierung durchgeführt wurden (+erkennbar, ++ signifikant, +++ fast vollständiger Umsatz)

Substrat	Polymerisation	hydrophil./hydrophob. Effekt
Hydrophileres Lignin durch Laccase katalysierte Kopplung		
Gallussäure 	+++	++ hydrophiler
Gerbsäure 	+++	++ hydrophiler
Hydrophoberes Lignin durch Laccase katalysierte Kopplung		
Ferulasäure 	+++	+ unklar
Benzoessäure 	+	++ hydrophober
Kaffeesäure 	++	+ hydrophober

Für die Laccase-katalysierte Polymerisation eignen sich Gallussäure, Gerbsäure und Ferulasäure gut. Kaffeesäure wird zum größten Teil umgesetzt, Benzoessäure nur zu einem geringen Teil, vermutlich aufgrund der beschränkten Löslichkeit im Wasser/Ethanol-Gemisch. In Bezug auf die Beeinflussung der polaren Eigenschaften des Lignins zeigt die Verknüpfung mit Gallussäure und Gerbsäure einen signifikanten hydrophilen Effekt. Der Effekt der Ferulasäure ist nicht eindeutig. Obwohl Benzoessäure nur zu einem kleinen Teil polymerisiert, scheint sie einen hydrophobierenden Effekt auf das Lignin zu haben. Kaffeesäure beeinflusst ebenfalls die Eigenschaften des Lignins.

Trennung der Polymer-Fractionen

Der Ansatz von Lignin mit Gallussäure wurde als vielversprechendste Reaktion ausgewählt, da hier ein starker Effekt auf das Ligninmolekül und höhere Wasserlöslichkeit beobachtet wurde. In den folgenden Versuchen sollte die Co-Polymerfraktion über verschiedene Ausfällungsschritte vom übrigen Substrat getrennt werden.

Bei der Ausfällung zeigte sich zum einen bereits, zu welchem Anteil die eingesetzten Substrate miteinander reagiert haben, zum anderen konnte so die Co-Polymerfraktion für weitere Analysen, z.B. NMR bereitgestellt werden. Um das entstandene Co-Polymer zu untersuchen wurde eine Methodik zur Ausfällung verschiedener Fraktionen für Ansätze mit Lignin und Gallussäure etabliert. Es wurden zunächst erneut Lignin und Gallussäure mittels Laccase gekoppelt. Im Anschluss wurde das modifizierte Lignin auf einen pH-Wert von 2,4 gebracht und die Ansätze zentrifugiert und der Überstand in ein neues Reaktionsgefäß überführt. Dabei sollte das unmodifizierte Lignin im Pellet verbleiben. Nach Zugabe von Natriumchlorid wurde erneut zentrifugiert. Hierbei soll das modifizierte Lignin ausfällen und nicht gekoppelte Gallussäure bzw. deren Oxidationsprodukte in Lösung bleiben. (Methode modifiziert nach Lund und Ragauskas, 2000). Das Schema mit den Verfahrensschritten ist in Abbildung 63 dargestellt.

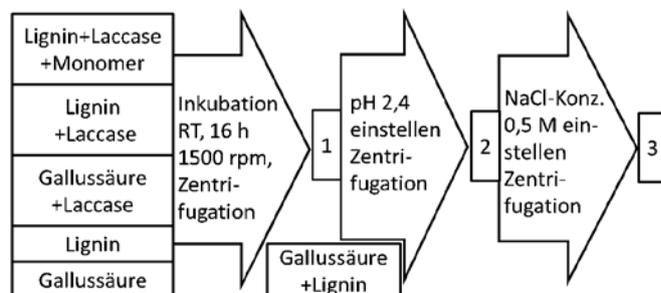


Abbildung 63: Schema der Methode zur Abtrennung der Lignin-Gallussäure-Co-Polymere

Es sind die 3 Stadien (Probenahmezeitpunkte) der Ansätze dargestellt: 1: Nach der Inkubation, 2: nach der pH-Fällung, 3: nach der NaCl-Fällung

Die Versuche wurden mit verschiedenen Ligninen und Gallussäure untersucht. In Abbildung 64 und 65 sind die Ergebnisse der drei aufeinanderfolgenden Schritte der Isolierung des Co-Polymers für Organosolv-Lignin gezeigt. Nach der Inkubation über 16 h bei Raumtemperatur zeigt sich bei Proben mit Laccase eine

Braunfärbung. Nach der Zentrifugation ist in allen Proben ein Pellet zu sehen, was mit hoher Wahrscheinlichkeit vom Lignin stammt, da bei den Proben mit Gallussäure und Laccase und Gallussäure ohne Laccase kein Pellet auftrat. Das Pellet der Proben mit Gallussäure, Lignin und Laccase ist kleiner als die Pellets der Kontrollen. Vermutlich bleibt durch die Kopplung von Gallussäure an Lignin ein Teil des Lignins in Lösung, wohingegen in den Kontrollen mit Lignin und Laccase und Lignin ohne Laccase, jeweils ohne Gallussäure, das Lignin komplett ausfällt. Nach dem anschließenden Schritt dem Ansäuern konnte kein ausgefallenes Material in den Reaktionsgefäßen beobachtet werden. Nach der Einstellung von 0,5 M NaCl lässt sich das zu erwartende Co-Polymer ausfällen. Da bei der Kontrollprobe mit Gallussäure und Laccase kein Präzipitat nach diesem Schritt zu beobachten war, ist davon auszugehen, dass es sich um ein Co-Polymer von Gallussäure und Lignin handelt. Nicht ganz auszuschließen ist eine Adsorption von Gallussäure-Homopolymeren an das Lignin. Der Effekt wäre in diesem Fall wahrscheinlich ebenfalls eine veränderte Löslichkeit des Lignins. Auf Grund der verbesserten Löslichkeit sollte eine Veränderung in der Struktur und/oder chemischen Zusammensetzung des Lignins während des Laccase-Behandlungsschrittes stattfinden. Diese Veränderungen sollten über eine NMR-Analyse näher untersucht werden.

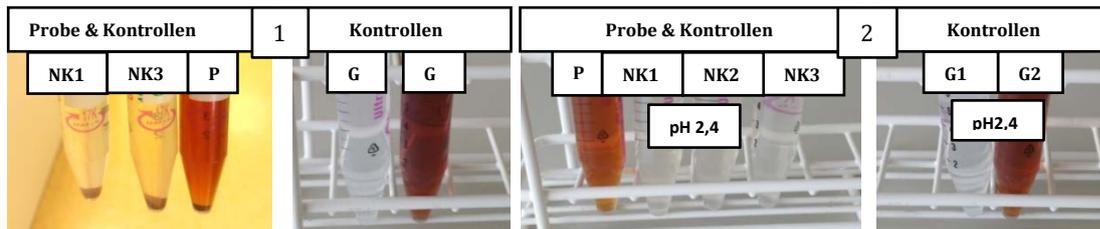


Abbildung 64: Probeninkubation und Säurefällung zur Isolation des Co-Polymers aus Organosolv mit Gallussäure (Schritte 1 und 2), Probe (P): 1 mg/ml Lignin + 1 U/ml Laccase + 4 mM Gallussäure, Negativkontrolle 1 (NK 1): Probe ohne Gallussäure und Laccase, Negativkontrolle 2: Probe ohne Laccase, Negativkontrolle 3 (NK3): Probe ohne Gallussäure, G1: 4 mM Gallussäure, G2: 4 mM Gallussäure + 1 U/ml Laccase. Auf der linken Seite der Abbildung sind die Ansätze nach Inkubation bei RT, nach 16h, nach Zentrifugation dargestellt. Auf der rechten Bildhälfte sind die Überstände der Proben dargestellt, nachdem sie auf pH 2,4 eingestellt und abzentrifugiert wurden

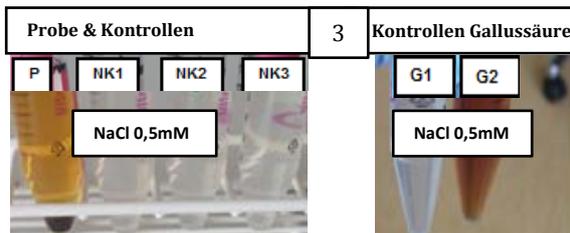


Abbildung 65: NaCl-Fällung zur Isolation des Co-Polymers aus Organosolv mit Gallussäure (Schritt 3) (P) : 1 mg/ml Lignin + 1 U/ml Laccase + 4 mM Gallussäure, Negativkontrolle 1 (NK 1): Probe ohne Gallussäure und Laccase, Negativkontrolle 2: Probe ohne Laccase, Negativkontrolle 3 (NK3): Probe ohne Gallussäure, G1: 4 mM Gallussäure, G2: 4 mM Gallussäure + 1 U/ml Laccase. Die Überstände der Säurefällung wurden auf eine NaCl-Konzentration von 0,5 M eingestellt und zentrifugiert

NMR-Analytik der Kopplungsprodukte

Die Isolierten Fraktionen wurden im Weiteren einer Analyse mit ^{31}P -NMR unterzogen werden, um den Anteil der neue Säure- und OH-Gruppen des neuen Produkts mit den Ausgangsmaterialien Organosolv-Lignin und Gallussäure vergleichen zu können. Da die Laccase-Reaktionen mit Lignin und Gallussäure eine bessere Löslichkeit des Lignins zeigten (siehe oben), wurde eine Erhöhung des OH- oder Carboxyl-Gehaltes durch die Co-Polymerisierung mit Gallussäure erwartet. Es sollte die diesbezügliche Zusammensetzung von Organosolvlignin (orgSL) und von Basen-katalysiertem Kraft-Lignin (BCD-KL) vor und nach der Inkubation mit Laccase und Gallussäure untersucht werden. Die Arbeitsgruppe BioCat unterstützte diese Untersuchungen mit ^{31}P -NMR-Analysen an den Laccase-behandelten Ligninen. In Tabelle 30 sind die Ergebnisse zur NMR-Analyse zusammengefasst.

Tabelle 30: ³¹P-NMR-Analyse der Lignin-Gallussäure Co-Polymerisierung

Proben [mmol/g]	Aliph.- OH gesamt	Carboxyl gesamt	Phenol.- OH gesamt	condensed & Syringol	Guaiacol	Catechol
orgSL*	1,56	0,08	1,76	1,11	0,42	0,23
orgSL+Lac	0,74	0,14	0,47	0,30	0,16	0,01
orgSL+Lac+Gal	1,07	0,28	0,92	0,62	0,18	0,12
BCD-KL	0,24	0,66	2,65	1,06	1,08	0,51
BCD-KL+Lac	0,74	0,14	0,47	0,30	0,16	0,01
BCD-KL+Lac+Gal	0,56	0,29	0,75	0,29	0,28	0,18

Beim Organosolv-Lignin-Ansatz (orgSL) wurde eine geringere Menge an aliphatischen und phenolischen OH-Gruppen als im Ausgangsmaterial gemessen, nachdem eine Behandlung mit Laccase erfolgte. Auch die Ansätze mit Laccase und Gallussäure wiesen eine geringere Konzentration an OH-Gruppen im Vergleich zu unbehandeltem Organosolv-Lignin auf. Dagegen konnte durch die Laccase-Behandlung eine Steigerung der Säure-Gruppen von 0,08 auf 0,14 mmol/g festgestellt werden. Bei Inkubation mit Laccase und Gallussäure war diese Steigerung noch stärker ausgeprägt (0,28 mmol/g).

Die Methodik zur Co-Polymerisierung von Lignin könnte beispielsweise in Anwendungen mit BCD-Kraft-Lignin eingesetzt werden, in welchen eine geringere phenolische und eine erhöhte aliphatische OH-Gruppenkonzentration benötigt werden.

Bei den Ansätzen mit basen-katalysiertem Kraftlignin (BCD-KL) war lediglich eine Steigerung der aliphatischen OH-Gruppen messbar, während die Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen durch die Behandlung abnahmen. Durch die Laccase-Reaktion könnten Chinone entstehen, die bei der NMR-Analyse nicht erfasst werden, jedoch die erhöhte Löslichkeit des isolierten Produktes erklären könnten.

In den Versuchen zur Kopplung von aromatischen Substanzen an Lignin konnte gezeigt werden, dass durch die Enzymreaktion eine signifikante Veränderung der Lignin-Substrate auftritt. Zum einen zeigte sich eine veränderte Löslichkeit, was durch die Massenanteile in Lösemittel, wässriger Phase und Bodensatz gezeigt wurde. Gerbsäure und Gallussäure zeigten eine deutliche Verbesserung der Wasserlöslichkeit des Lignins. Es konnte eine Methode zur Isolierung von Gallussäure-Lignin-Co-Polymer etabliert werden und Reaktionsprodukt für NMR-Messungen bereitgestellt werden. Die NMR-Messung zeigte eine Veränderung der Anteile OH- und Carboxylgruppen in den Ligninen, die durch die Behandlung mit Laccase und Gallussäure hervorgerufen wurden.

Umsetzung von aromatischen Lignin-Abbauprodukten über Bakterien-Lysate und Ganzzell-Katalyse

Bakterielle Umsetzung verschiedener aromatischer Ligninabbauprodukte

Neben Umsetzungen mit kommerziell erhältlicher Laccase wurde zudem die Modifizierung aromatischer Derivate mit Zellysaten (Gemische intrazellulärer Enzyme) untersucht. Für die Versuche wurden die ligninolytischen Bakterienstämme der Abteilung der Aktinobakterien IGB 1, IGB 2 und IGB 3 verwendet.

Als Substrate wurden aromatische Intermediate des natürlichen Ligninstoffwechsels von Bakterien eingesetzt, dazu gehörten Catechol, Protocatechusäure, Vanillin, Vanillinsäure, Vanillylalkohol und Eugenol. Die Machbarkeit folgender Reaktionen sollte mit Hilfe der Zellysate untersucht werden:

- Ringspaltungen der Aromaten zu kurzkettigen Alken-Dicarbonsäuren wie beispielsweise der Plattformchemikalie cis, cis-Muconsäure (vermutlich durch Dioxygenasen)
- Decarboxylierungen der Aromaten durch Decarboxylasen
- Einbringen OH-Gruppen in aromatische Verbindungen wie zum Beispiel die Oxidation von Eugenol und Vanillin

Durch die enzymatische Funktionalisierung können Lignin-Abbauprodukte für Polymeranwendungen nutzbar gemacht werden. Zur Gewinnung der Enzymcocktails wurde der Ligninstoffwechsel der ausgewählten Stämme durch Kultivierung mit Buchenhackschnitzeln induziert. Danach wurden die Zellen aufgeschlossen und die Zelltrümmer durch Zentrifugation entfernt.

Die DC-Analyse der Ansätze mit Catechol und frisch hergestellten Lysat von IGB 2 und IGB 3 zeigte einen signifikanten Umsatz von Catechol zu zwei verschiedenen Produkten, die über bzw. unterhalb der Bande des Catechols auf der DC erkennbar waren (Abbildung 66 A, Bande 1,2). Die Doppelbande oberhalb des Catechols liegt auf der Laufhöhe der Muconsäure, ein Hinweis für eine Ringspaltungsreaktion durch Dioxygenasen. Ein deutlicheres Signal zeigt Bande 2 unterhalb des Substrates. Diese liegt auf Laufhöhe der Protocatechusäure (siehe Standard Abbildung 66 B), es könnte sich hierbei um eine Carboxylierungsreaktion des Catechols handeln. Eine reverse Carboxylierung von Catechol durch eine

Protocatechusäure-Decarboxylase in Gegenwart von hohen Konzentrationen von Carbonaten wurde bereits in einigen ligninolytischen Mikroorganismen nachgewiesen. Um zu überprüfen, ob sich das Lysat nach der Extraktion der Produkte wiederverwenden lässt, wurde die nach der Extraktion abgetrennte Wasserphase eine Woche später erneut mit Catechol versetzt. Diesmal zeigte sich ein vollständig anderes Bandenmuster (Abbildung 66 B). Die Lysate von IGB 2 und IGB 3 setzten Catechol zu zwei deutlich hydrophileren unbekanntem Produkten mit geringerer Laufhöhe auf der Normalphase der DC um (Bande 3,4). Wurde Eugenol als Substrat eingesetzt, konnte mit wiederverwendetem Lysat aus der Wasserphase der Extraktion von IGB 1 ein vollständiger Umsatz zu zwei neuen Produkte detektiert werden (Abbildung 66 C, Bande 6 und 7). Das Bandenmuster ähnelt einer Referenzprobe von Coniferylalkohol, ein Hinweis für die Aktivität einer Eugenol-spezifischen Oxidase.

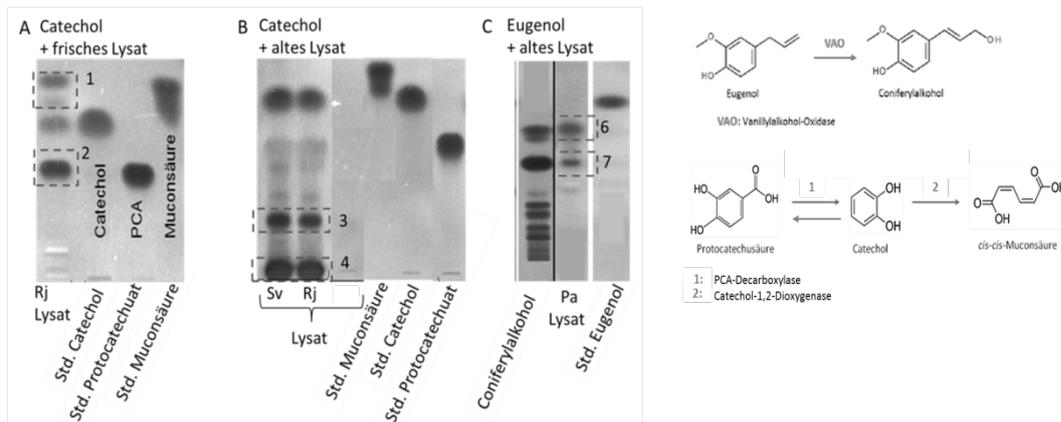


Abbildung 66: DC-Analyse der Umsetzungen von Catechol bzw. Eugenol mit (A) frischen und (B+C) wiederverwendeten Lysaten von IGB 1 (Pa), IGB 2 (Rj) und IGB 3 (Sv) im Vergleich mit Standardsubstanzen möglicher Produkte

Der Stamm IGB 1 setzte Vanillin über Vanillinsäure zu PCA und weiter zu Catechol um (Abbildung 67). Vanillin und Vanillinsäure konnten über diese Dünnschichtchromatographie-Methode nicht getrennt werden, weshalb eine Bildung von Vanillinsäure als Zwischenintermediat nicht nachgewiesen werden konnte. Hier konnte wiederum eine Konversion von PCA zu Catechol beobachtet werden. Zudem katalysierten die IGB 1-Zellen ebenfalls eine weitere Reaktion von Catechol zu Muconsäure.

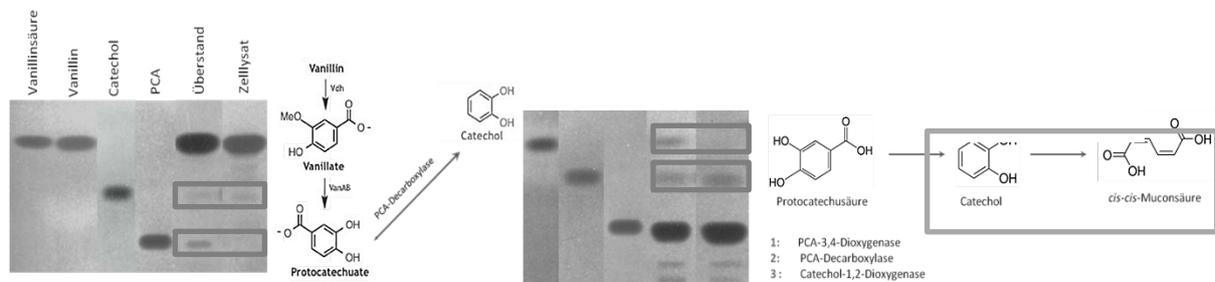


Abbildung 67: Dünnschichtchromatographie zur Darstellung der Umsetzung verschiedener aromatischer Substrate durch IGB 1. A) Umsetzung von Vanillin zu Protocatechusäure und Catechol. B) Konversion von Protocatechusäure zu Catechol und Catechol zu Muconsäure (grauer Rahmen)

Die Versuche mit Zellysaten ligninolytischer Stämme zeigten, dass die Enzyme des oxidativen Ligninkatabolismus als freigesetzter Enzymcocktail verschiedene interessante Reaktionen mit aromatischen Intermediaten katalysieren können. Es konnten Hinweise auf Ringspaltungsreaktionen, Carboxylierungen und Hydroxylierungen festgestellt werden die in folgender Tabelle 31 zusammengefasst sind.

Tabelle 31: Übersicht über die beobachteten Reaktionen, die mit den drei ligninolytischen Lysaten katalysiert wurden

Reaktion	vermutete Enzyme	Produkte	Positive Lysate
Ringspaltung von Catechol	Catechol-1,2-Dioxygenase	Cis-cis-Muconsäure	IGB 2
Ringspaltung Protocatechusäure (PCA)	PCA-4,5-Dioxygenase PCA-3,4-Dioxygenase	4-Carboxy-2-Hydroxy-Muconsäure-Semialdehyd 3-Carboxy-cis,cis-Muconsäure	IGB 2, IGB 3
Carboxylierung von Catechol	PCA-Decarboxylase	Protocatechusäure	IGB 1, IGB 2, IGB 3
Hydroxylierung von Eugenol	Vanillylalkohol-Oxidase	Coniferylalkohol	IGB 1, IGB 2
Demethylierung von Vanillinsäure	Vanillin-Monooxygenase	Protocatechusäure	IGB 1
Decarboxylierung von PCA	PCA-Decarboxylase	Catechol	IGB 1

Optimierung der Umsetzung von Catechol zu Muconsäure

Als interessante Reaktion für die Industrie wurde die Umsetzung von Catechol zu Muconsäure näher betrachtet (siehe Abb. 13 grau umrahmt). Muconsäure kann chemisch zu Adipinsäure hydriert werden. Adipinsäure ist eine Dicarbonsäure die über die beiden funktionellen Gruppen zur Herstellung von Kunststoffpolymeren, wie beispielsweise Nylon eingesetzt werden. Da die Ausbeuten der Umsätze von Catechol zu Muconsäure zunächst nur im Bereich von wenigen Prozent lag und nicht gesteigert werden konnte, wurde der Extraktionsprozess verbessert. Hier zeigte sich, dass eine Ansäuerung des wässrigen Reaktionsgemisches vor Zugabe des Extraktionsmittels (Ethylacetat) eine deutlich bessere Extraktion ermöglicht und somit der Umsatz von Catechol zu Muconsäure richtig erfasst werden kann (Abbildung 68 A).

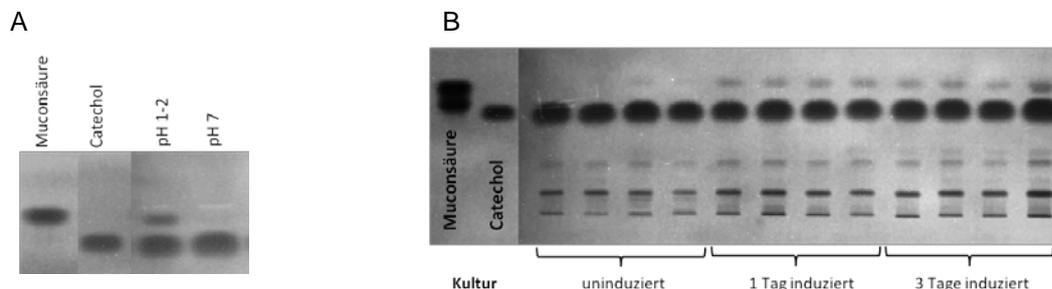


Abbildung 68: A) Verbesserte Extraktion von Muconsäure durch Ansäuerung mit HCl. B) Induktion des Aromatenstoffwechsels von *P. putida* mit Buchenholzschnitteln. Die zuvor angezogenen Zellen wurden für 1 bzw. 3 Tage mit Buchenholz induziert. Die Kontrolle wurde parallel dazu 2 Tage inkubiert („uninduziert“)

Alle Zellen wurden wie in den zuvor beschriebenen Versuchen wieder durch eine Inkubation mit Buchenholzschnitteln aktiviert und anschließend mit dem Substrat inkubiert. Die Anwesenheit der Lignin-Komponenten in Buchenholz sollte den Stoffwechsel für aromatische Substrate induzieren.

Exemplarisch wurde hier an dem ebenfalls ligninolytischen Bakterium *Pseudomonas* sp. gezeigt, dass eine Vorinkubation mit Buchenholz einen positiven Einfluss auf die Effizienz der Umsetzung von Aromaten zeigt. Es wurden 5 g Buchenholzschnittel pro Liter Kultur zugegeben, die Kontrolle enthielt kein Buchenholz. Wie in Abbildung 68 B zu sehen ist, steigert die Induktion mit Buchenholz den Umsatz bereits nach einem Tag gegenüber der nicht induzierten Probe (2 Tage Inkubation ohne Buchenholz). Eine Induktion von weiteren 2 Tagen bringt keine signifikante Steigerung des Umsatzes mit sich. In den folgenden Versuchen wurden die Zellen daher immer für einen Tag induziert.

Um idealen Zeitpunkt für die Entnahme des Produktes zu ermitteln wurden Zelllysate und Substrat inkubiert und Proben zu verschiedenen Zeitpunkten entnommen. Bei 2 ml IGB 2-Zellen je mit 20 mM Catechol in 5 ml Reaktionsvolumen konnte nach 19 h ein kompletter Umsatz von Catechol beobachtet werden (Abbildung 69 A).

Da der Schritt der Zellyse einen hohen Zeitaufwand mit sich bringt, wurde ein Ganzzellumsatz im Vergleich getestet. Bei den Versuchsbedingungen 20 mM Catechol über 3 h konnte kein signifikanter Unterschied von Zelllysate zu ganzen Zellen festgestellt werden, der sich eventuell durch eine erschwerte Diffusion der Substrate in die Zellen ergeben könnte (Abbildung 69 B)

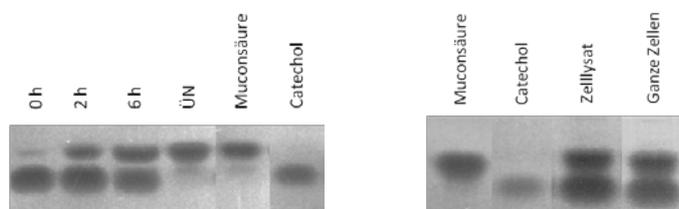


Abbildung 69: A) Umsatz von Catechol (20mM) mit IGB 2-Lysat über 19 h. B) Umsatz von Catechol (20mM) IGB 2- Zellysate und ganzen Zellen über 3 h im Vergleich

Die folgenden Versuche wurden mit ganzen Zellen durchgeführt, was den Gesamtprozess deutlich vereinfacht. Um einen höheren bzw. schnelleren Umsatz von Catechol zu Muconsäure zu erreichen, wurde das Verhältnis von Zellmasse zu Substratmenge variiert. Es zeigte sich bei 10 mM Catechol und doppelter Zellmasse Catechol bereits nach 3 h vollständig verbraucht war (Abbildung 70 A).

Um eine bessere zeitliche Auflösung, d.h. eine direkte Messung der Reaktion zu ermöglichen wurde eine UV/VIS-Assay etabliert (Abbildung 70 B). In beiden Analysen zeigt sich, dass hier bereits nach 3 h ein

annähernd vollständiger Umsatz erfolgt und eine sehr hohe Konzentration an Muconsäure vorliegt. Über Nacht kommt es zum Abbau der Muconsäure durch die Zellen. Im Gegensatz zu der Dünnschicht-Chromatographie-Methode kann mit dem UV/VIS-Assay die Bildung der Muconsäure direkt ohne Zeitverzug verfolgt werden. Somit ist es hiermit möglich den Idealen Zeitpunkt für die Produktentnahme zu bestimmen. Ebenfalls ist eine Quantifizierung der Muconsäure und des Catechols möglich. Die Proben wurden 1:40 verdünnt vermessen. Bei ermittelten Extinktionskoeffizienten von $15 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für Muconsäure und $4 \text{ mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für Catechol ergeben sich Konzentrationen von 3,6 mM für Muconsäure nach 3 h und eine Konzentration von 5,7 mM für Catechol zum Zeitpunkt $t=0$. Eine größere Menge des Catechols (4,3 von 10 mM) scheint hier bereits in die Zellen aufgenommen worden zu sein bzw. daran absorbiert zu haben.

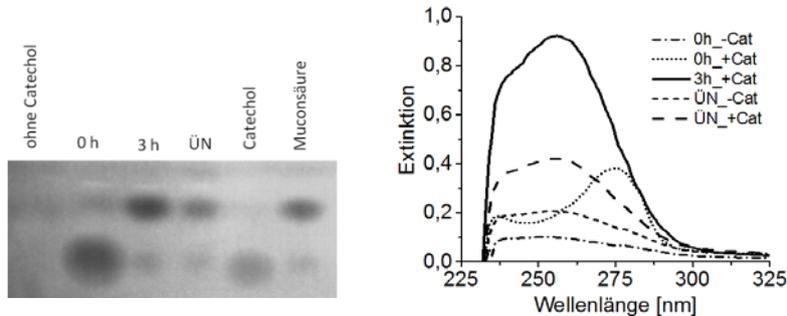


Abbildung 70: A) Dünnschichtchromatographie der Ganzzellkatalyse von Catechol zu Muconsäure nach 0, 3, 19 h. B) Entsprechend zu A UV/VIS-Spektren der Ganzzellkatalyse von Catechol zu Muconsäure zu 0, 3, 19 h mit Kontrollen ohne Catechol 0 h, 19 h, 1: Zunahme Muconsäure in den ersten 3 h, 2: Abnahme Catechol in den ersten 3 h.

Die Umsetzung von Catechol zu Muconsäure konnte durch IGB 2 erfolgreich verbessert und die Muconsäureausbeute gesteigert werden. Des Weiteren wurden die Methodik und die analytischen Werkzeuge etabliert, um die Entwicklung eines effizienten Prozesses voranzutreiben. Somit konnten sehr gute Voraussetzungen für weitere Arbeiten zur Optimierung dieses Prozesses geschaffen werden.

Fazit und Ausblick

In den Arbeiten zur Funktionalisierung von Lignin mittels aromatischer Monomere und Laccase konnte gezeigt werden, dass eine Veränderung der Löslichkeit von Lignin erreicht werden kann, was auf eine Kopplung von Aromaten an Lignin-Modellsubstanzen und Lignin hinweist. In den Versuchen zur Funktionalisierung von Lignin mit Gallussäure konnte eine Methode etabliert werden mit der Lignin und Monomer-Derivative vom Co-Polymer abgetrennt werden können. Dadurch war es möglich das isolierte Produkt mittels ^{32}P -NMR näher zu untersuchen. Es konnten Unterschiede bei den Anteilen an OH- und Säuregruppen bei Lignin mit und ohne Behandlung festgestellt werden. Um ein genaueres Bild der Co-Polymerisierung zu erhalten und einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der veränderten chemischen Zusammensetzung und der veränderte Löslichkeit herstellen zu können, wäre in nachfolgenden Arbeiten eine Untersuchung der Polymergröße über eine Gel-Permeations-Chromatographie und die Messung des Quinone-Anteils über NMR mit vorgeschaltetem Reduktionsschritt interessant. Zudem wäre eine Co-Polymerisierung von Lignin mit Aromaten mit enthaltenen funktionellen Gruppen wie Aminen wie beispielsweise Tyramin vielversprechend. Dieses Co-Substrat wäre über IR-Spektroskopie oder NMR im Co-Polymer nachweisbar.

Die Untersuchungen zur Umsetzung verschiedener aromatischer Substanzen haben ergeben, dass die drei untersuchten Stämme eine Vielzahl an Reaktionen katalysieren, die ein Anwendungspotenzial aufweisen. Beispielsweise könnten die entdeckten Reaktionen zur Demethylierung und zur Decarboxylierung und reverse Carboxylierung von Aromaten in der Produktion von Feinchemikalien und zur Herstellung von Treibstoffen aus CO_2 und Wasserstoff eingesetzt werden [Kourist R, Guterl J-K, Miyamoto K, Sieber V (2014) Enzymatic Decarboxylation - An Emerging Reaction for Chemicals Production from Renewable Resources. *ChemCatChem* 6:689–701], [Nishimura M, Nishimura Y, Abe C, Kohhata M (2014) Expression and Substrate Range of *Streptomyces* Vanillate Demethylase. *Biol Pharm Bull* 37:1564–1568]. Die Umsetzung von Catechol zu Cis-cis-Muconsäure mit Lysaten und ganzen Zellen konnte erfolgreich verbessert werden und eine Methodik zur schnellen Quantifizierung des Produkts etabliert werden. In nachfolgenden Arbeiten könnte die Produktausbeute mit Ganzzellkatalysator über eine Deletion der Cis, cis-Muconsäure-Cycloisomerase weiter gesteigert werden. Eine Erweiterung der aromatischen Substrate könnte weitere Potenziale dieses Prozesses ausschöpfen.

3.1.3 Funktionalisierung von Ligninen mittels enzymatisch hergestellten Epoxiden

Ein weiterer Forschungsbereich des Fraunhofer IGB innerhalb dieses Projektes befasste sich mit der Funktionalisierung von aromatischen Substanzen über chemo-enzymatische Epoxidierung. Es wurde hier insbesondere die Machbarkeit der Epoxidierung des aus der Cashew-Nussschale stammenden Cardanol untersucht.

Epoxidierung des aromatischen Lipids Cardanol

Am Fraunhofer IGB war eine Funktionalisierung von aromatischen Komponenten und Harzen mit unterschiedlichen Fettsäuren und kommerziellen sowie speziellen Ölen vorgesehen. Es wurde das aus der Cashew-Nussschale stammende aromatische Lipid Cardanol ausgewählt. Das Cardanol wurde freundlicherweise von ASK Chemicals GmbH zur Verfügung gestellt. Verbindungen mit epoxidierten Fettsäuren können unter anderem als Spacer eingesetzt werden. Hierbei kommt es zu Öffnung des Oxiranrings und zur Reaktion z.B. der Hydroxygruppe an Aromaten.

Das Ziel war die Machbarkeit der chemo-enzymatischen Epoxidierung von Cardanol (Abbildung 71) zu zeigen. Dazu wurde Cardanol mit Lipase in verschiedenen Lösungsmitteln inkubiert.

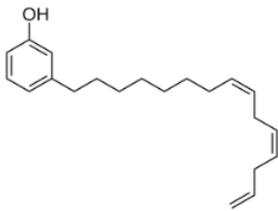


Abbildung 71: Struktur Cardanol

Die dünnschichtchromatographische Analyse der chemo-enzymatischen Epoxidierung von Cardanol in Dimethylcarbonat (Bahn 6 – 11) beziehungsweise in Toluol (Bahn 14/15) ist in Abbildung 72 dargestellt. Zusätzlich wurden Blank-Ansätze in dem jeweiligen Lösungsmittel mit Wasserstoffperoxid aber ohne Enzym inkubiert. Aufgetragen wurden Proben nach 24 und 96 h Inkubation. Bei der Reaktion in Dimethylcarbonat sind nur sehr schwache Banden unterhalb des Hauptsubstrates zu erkennen. Diese Banden werden durch Reaktionsprodukte mit polaren Eigenschaften erzeugt und deuten auf Epoxidbildung hin. Eine von der Laufstrecke vergleichbare Bande wurde bei der Umsetzung in Toluol detektiert. Allerdings sind die Umsätze in DMC und Toluol sehr gering. Außerdem wurde in dem Rohsubstrat eine weitere Bande detektiert, die derzeit keinem Molekül zugeordnet werden konnte.

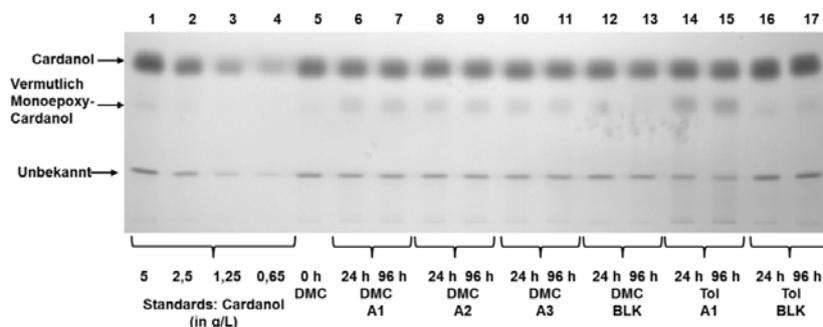


Abbildung 72: Dünnschichtchromatographische Analyse zur Epoxidierung von Cardanol in Dimethylcarbonat beziehungsweise Toluol

Das Ergebnis der Umsetzung von Cardanol in Ethylacetat ist in Abbildung 73 anhand einer DC-Platte gezeigt. Bei der enzymatischen Epoxidierung in EtAc wurde im Vergleich zu DMC oder Toluol ein deutlich höherer Umsatz erzielt, wie anhand der Bahnen 7 bis 12 zu erkennen ist. Das polarere Reaktionsprodukt unterhalb der Cardanol-Bande ist von der Laufstrecke her vergleichbar mit dem Reaktionsprodukt aus der Umsetzung in DMC und Toluol. Anhand der densitometrischen Auswertung der DC-Platte und dem Vergleich mit einer Cardanol-Kalibrierung konnte gezeigt werden, dass circa 50% des Cardanols nach 24 h umgesetzt werden konnten, eine weitere Inkubation bis zu 96 h allerdings nicht zu einer weiteren Umsetzung führte. Bei Inkubation von Cardanol in Ethylacetat mit Wasserstoffperoxid ohne Enzym wurde keine Umsetzung festgestellt, wie in den Bahnen 13 und 14 zu erkennen ist. Auffällig ist, dass bei der Reaktion in EtAc auch die „Verunreinigung“ umgesetzt wird. Eine schwache Bande oberhalb der „Verunreinigung“ deutet

zudem auf ein weiteres Reaktionsprodukt hin, eventuell Diepoxy-Cardanol, Diol oder ein Produkt aus einer Nebenreaktion mit beispielsweise Essigsäure.

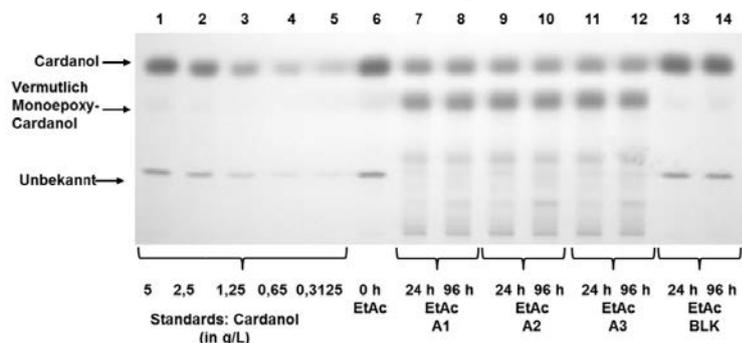
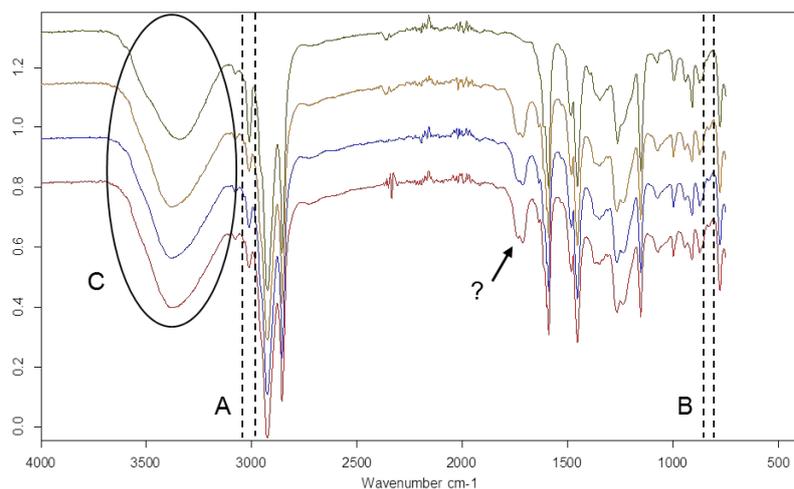


Abbildung 73: Dünnschichtchromatographische Analyse zur Epoxidierung von Cardanol in Ethylacetat

Das Ergebnis der FTIR-Untersuchung der Reaktionsansätze in EtAc ist in Abbildung 74 gezeigt. Es ist bei den enzymatisch umgesetzten Proben (orange, blau, rot) im Vergleich zum Blank-Ansatz (grün) eine Abnahme der Intensität des für die interessanten C=C-Bindungen charakteristischen Peaks (gekennzeichnet mit A) bei $3100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Außerdem wurde bei den Proben nach enzymatischer Umsetzung eine Veränderung des für OH-Gruppen charakteristischen Peaks ($3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, gekennzeichnet mit C) festgestellt. Eine Veränderung im Bereich des für Epoxidgruppen charakteristischen Peaks (bei Pflanzenölepiden erkennbar im Bereich um 825 cm^{-1}) ist nicht eindeutig zu erkennen.



C:\05 Messdaten 2013\ha\140827_Cardanol\Absorption\140827_Cardanol_EtAc_A1.0	140827_Cardanol_EtAc_A1	beliebiger Text	28.08.2014
C:\05 Messdaten 2013\ha\140827_Cardanol\Absorption\140827_Cardanol_EtAc_A2.0	140827_Cardanol_EtAc_A2	beliebiger Text	28.08.2014
C:\05 Messdaten 2013\ha\140827_Cardanol\Absorption\140827_Cardanol_EtAc_A3.0	140827_Cardanol_EtAc_A3	beliebiger Text	28.08.2014
C:\05 Messdaten 2013\ha\140827_Cardanol\Absorption\140827_Cardanol_EtAc_BLK.0	140827_Cardanol_EtAc_BLK	beliebiger Text	28.08.2014

Abbildung 74: FTIR-Analyse zur chemo-enzymatischen Epoxidierung von Cardanol in Ethylacetat

Die titrimetrische Bestimmung des Epoxidsauerstoffgehaltes (OO) ergab für die Umsetzung in EtAc einen OO-Gehalt von etwa 2,1%, was unter Annahme einer Jodzahl von 200 (aus der Literatur) einer Epoxidausbeute von circa 19% entspricht.

Die Chemo-enzymatische Cardanol-Epoxidierung in EtAc war möglich. Es konnten knapp 20% Epoxidausbeute erreicht werden, voraussichtlich bereits nach spätestens 24 h erreicht, da mittels DC nach 24 h kein weiterer Umsatz mehr festzustellen war. Eine densitometrische Auswertung der DC für Umsetzung in EtAc zeigt einen Umsatz des Cardanols von ca. 50%. Der Umsatz von C-C-Doppelbindungen konnte mittels FTIR bestätigt werden.

Fazit und Ausblick

Es konnte eine generelle Machbarkeit der chemo-enzymatischen Epoxidierung mit Lipase gezeigt werden. Die Umsetzung von 50% des Cardanols, die in diesen Versuchen erreicht wurde, kann in Folgeprojekten weiter gesteigert werden. Im Zuge einer Steigerung Ausbeute und einem Scale-up lässt sich das Potenzial des Epoxy-Cardanols als Komponente für Harze, Polyurethane oder Klebstoffe und zur Funktionalisierung von Lignin in anschließenden anwendungstechnischen Arbeiten untersuchen.

3.2 Partielle Hydrierung und Aminierung (BioCat)

Die elektrochemische Reduktion von Lignin führt bei erhöhter Temperatur zu Folgeprodukten der bei milderen Bedingungen detektierten Hauptprodukte Syringaldehyd und Vanillin. Es werden Verbindungen wie p-Methyl- oder p-Ethylguaiacol, p-Methyl- oder p-Ethylsyringol oder auch Guaiacol und Syringol detektiert. Die elektrochemische Umsetzung ermöglicht damit eine vielversprechende reduktive Methode zur Modifikation der funktionellen Gruppen der Ligninspaltprodukte. Die hierbei erzielten Ergebnisse wurden in Arbeitspaket 2 integriert.

Weiter wurde in diesem Arbeitspaket an der Synthese von Monomeren für neue Biopolymere auf Basis von Bisvanillin **1** gearbeitet (siehe Abbildung 75).

Ziel war es, die Aldehydfunktionen von Bisvanillin **1** in zur Polykondensation geeignete funktionelle Gruppen zu überführen. Neben entsprechenden Derivaten mit durch Reduktion gebildeten Alkoholfunktionen beziehungsweise mit durch Oxidation gebildeten Carboxylgruppen die zur Herstellung von Polyestern eingesetzt werden könnten sind besonders Amingruppen interessant.

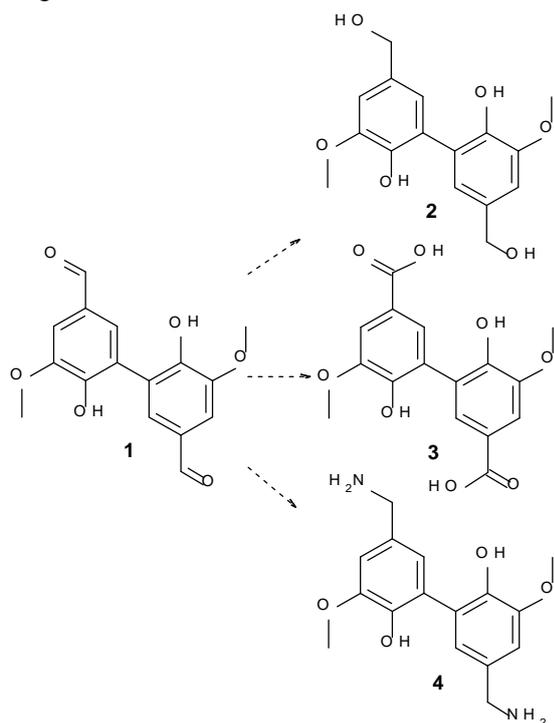


Abbildung 75: Bisvanillin basierte Bausteine für Polyester und Polyamide

Die Reduktion der Aldehydfunktionen von Bisvanillin **1** konnte wie in der Literatur beschrieben durchgeführt und Diol **2** synthetisiert werden.

Statt der Oxidation von Bisvanillin zur Disäure wurde ein alternativer Ansatz gewählt. Allgemein können Phenole in der ortho Position zum Hydroxylsubstituenten dimerisiert werden². Um ein zur Polymerisation geeignetes Disäurederivat von Bisvanillin zu synthetisieren, wurde der Ethylester von Vanillinsäure **5** bei 50°C mit Kaliumpersulfat in Anwesenheit von Eisensulfat als Katalysator zum Diester **6** umgesetzt (siehe Abbildung 76).

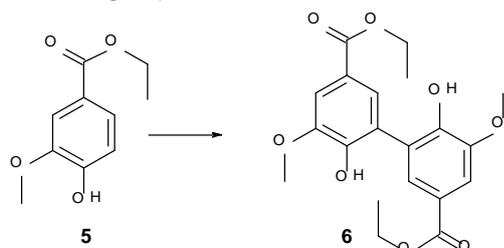


Abbildung 76: Synthese eines Disäure-Derivats von Bisvanillin

Umsetzung von Bisvanillin zum Diamin

Weiter wurde an der Herstellung eines Diamin-Derivats des Bisvanillins gearbeitet.

Wie in den Zwischenberichten beschrieben, waren Versuche zur chemokatalytischen Synthese von Diamin **3** nicht erfolgreich. Bei der Reduktion des als Zwischenprodukt hergestelltem Dioxim **7** entstand stattdessen Dinitril **8** (siehe Abbildung 77).

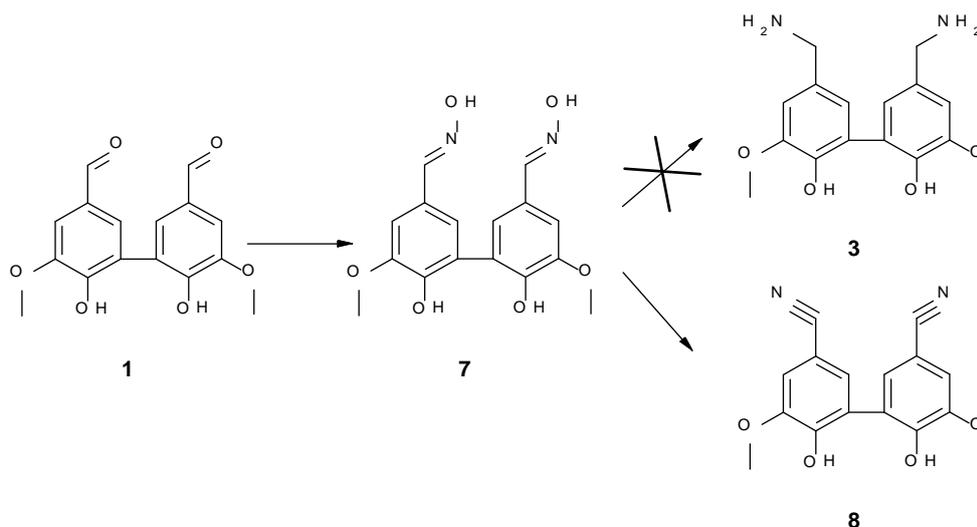


Abbildung 77: Ergebnisse der Umsetzung von Bisvanillin zum Diaminderivat

Da die entsprechende Umsetzung bei dem aus Vanillin hergestellten Oxim problemlos möglich war, wurde vermutet, dass Verunreinigungen in Dioxim **7** möglicherweise als Katalysatorgift wirken. Deshalb wurde eine im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Verfahren deutlich vereinfachte Reinigungsmethode für Bisvanillin **1** entwickelt. Bei Versuchen zur Reduktion von aus sehr reinem Bisvanillin hergestelltem Dioxim wurde allerdings auch nur Dinitril **8** gebildet. Um zu prüfen, ob die schlechte Löslichkeit von Dioxim **7** der Grund für die Reaktionsträgheit war, wurden die Hydroxylfunktionen als Methylether geschützt. Die Reduktion dieser Verbindung zum Diamin war erfolgreich. Da allerdings auch die Ether-geschützten Derivate des Bisvanillins auf Grund der schlechten Löslichkeit schwer zu handhaben waren wurde versucht mit Ethylhexyl eine größere Schutzgruppe anzubringen. Hierbei gelang es allerdings nicht einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Weiter war die Abtrennung des Zielprodukts von nicht umgesetztem Reagenz auch säulenchromatographisch schwierig. Aus dem Grund wurde der Ansatz aufgegeben.

Elektrokatalytische Reduktion von Oximen

Eine mögliche Alternative zur chemokatalytischen Reduktion von Oximen ist die elektrokatalytische Umsetzung, die beispielsweise in der Literatur [Kulisch, J., Nieger, M., Stecker, F., Fischer, A. & Waldvogel, S. R. Efficient and Stereodivergent Electrochemical Synthesis of Optically Pure Menthylamines. *Angew. Chem., Int. Ed.* 50, 5564-5567, (2011)] am Beispiel der Herstellung von optisch reinen Menthylaminen gezeigt wurde.

Die elektrokatalytische Reduktion des Dioxim-Derivats von Bisvanillin erfolgte an einer Kathode aus Blei. Auf Grund des erforderlichen hohen Stroms ($12,5 \text{ mA/cm}^2$) wurde anodisch ein Grafitnetz eingesetzt, da auch die Korrosionsstabilität von Hastelloy nicht genügte. Als Lösungsmittel wurde Methanol, als Säure Schwefelsäure und als Leitsalz Tetrabutylammoniumchlorid verwendet. Es wurde bei einer Ansatzgröße von 50 mg eine vollständige Umsetzung des Oxims zum Amin beobachtet.

Beim Scale-up zur Umsetzung von 2,0 g Bisvanillinoxim in etwa 2% iger Lösung wurde bis zu vollständigem Umsatz eine Reaktionszeit von etwa 23 Stunden benötigt.

Durch den bereits benötigten hohen Strom ($12,5 \text{ mA/cm}^2$) und der langen Reaktionszeit von 23 Stunden war ein Scale-up ohne Vergrößerung der Elektrodenfläche nicht möglich. Der Bau einer entsprechend größeren Apparatur mit geteilter Zelle war im Rahmen des Projektes nicht möglich.

Versuche zur Polymerisation des Lignin-basierten Diamins

Eine Vorschrift zur Herstellung eines Polyesters durch Umsetzung eines aromatischen mit einem aliphatischen Monomer wurde beispielsweise von Dr. Ulrich Fehrenbacher und Mitarbeiter vom Fraunhofer ICT publiziert [Fehrenbacher, U. et al. Synthesis and characterization of polyesters and polyamides from 2,5-furandicarboxylic acid. *Chem. Ing. Tech.* 81, 1829-1835, (2009)]. Ausgangsverbindungen waren in dem Fall Furandicarbonsäuremethylester und Hexamethyldiamin.

Als Startpunkt zur Ausarbeitung von geeigneten Polymerisationsbedingungen für die Herstellung von Polyamiden aus Bisvanillin wurden die vom Fraunhofer ICT beschriebenen Experimente gewählt. Da ein

aromatisches Diamin eingesetzt wurde, wurde Adipinsäuredimethylester als aliphatisches aktiviertes Derivat einer Disäure ausgewählt. Als Katalysator wurde Dibutylzinnoxid verwendet. Wie auch von der Gruppe um Dr. Fehrenbacher beschrieben, war es das Ziel die Monomere ohne Verwendung eines Lösungsmittels direkt aus der Schmelze zu polymerisieren. Eine vorbereitende thermische Untersuchung des auf Bisvanillin basierenden Diamins mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) (Abbildung 78) zeigte im gemessenen Bereich bis 320°C allerdings keinen Schmelzpunkt. Sollte sich das Diamin in der Diesterkomponente lösen könnte eine Polymerisation doch möglich sein.

Als aktivierte Disäure wurden 2 Äquivalente Adipinsäuredimethylester verwendet. Trotz dieses Überschusses lag das Reaktionsgemisch auch bei einer Temperatur von 150°C als Suspension vor. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden wurde unter Vakuum und einer auf 180°C erhöhten Reaktionstemperatur überschüssiger Adipinsäuredimethylester (Siedepunkt: 215-225°C) abdestilliert. NMR-Analyse des Rückstands zeigte kein Produkt sondern nur das aus Bisvanillin synthetisierte Diamin. Dieses Ergebnis wurde durch die thermische Untersuchung (DSC; siehe Abbildung 78) bestätigt.

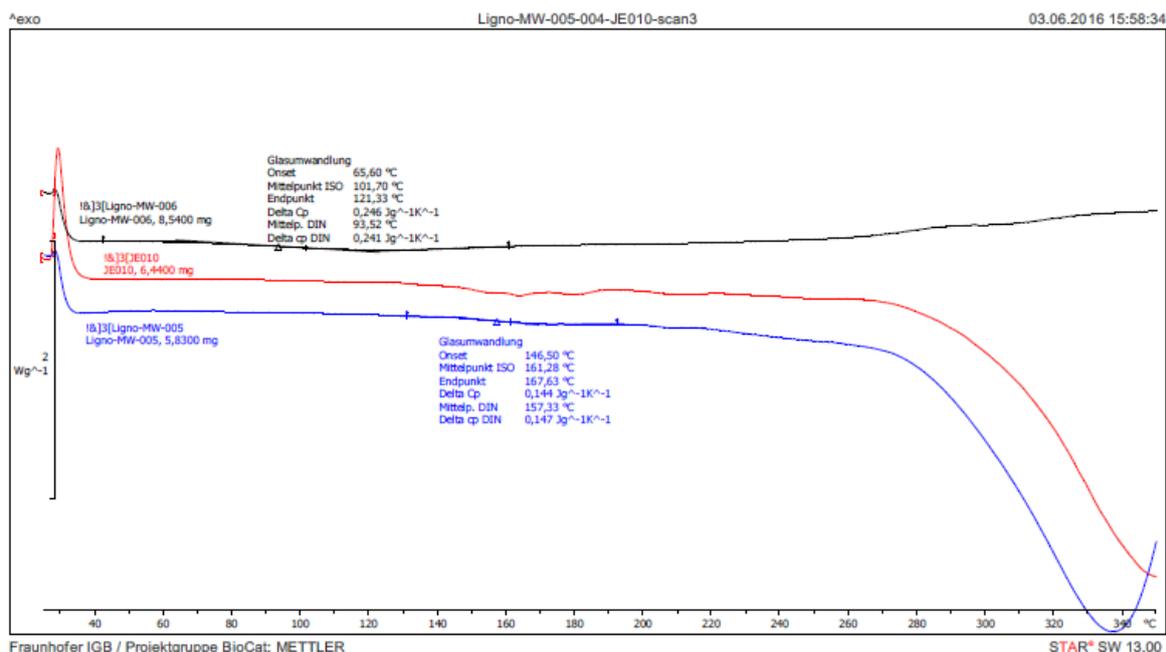


Abbildung 78: DSC (2. Aufheizkurve) der Reaktionsprodukte der Polymerisationsexperimente ohne (blaue Kurve) bzw. mit (schwarze Kurve) Zusatz von Base (Natriummethylat). Zum Vergleich: eingesetztes Diamin (rote Kurve)

Bisvanillindiamin trägt sowohl basische Aminogruppen wie auch saure Phenolfunktionalitäten. Um sicher zu stellen, dass die Amine neutral vorliegen und damit ein nukleophiler Angriff möglich war, wurde die Polymerisation unter Zusatz von Base getestet. Hierfür wurde das Diaminderivat in einer Lösung aus Natriummethanolat in Methanol suspendiert und diese Lösung zu einer Suspension aus Adipinsäuredimethylester und Katalysator in Natriummethanolat in Methanol gegeben. Bei einer von 125 auf 140°C ansteigenden Reaktionstemperatur wurde Methanol abdestilliert und anschließend unter Vakuum zur Nachpolymerisation die Temperatur auf 180°C erhöht. Das Reaktionsgemisch lag als Feststoff vor. Auf Grund des niedrigen Siedepunkts von Adipinsäuredimethylester (215-225°C) war eine weitere Erhöhung der Temperatur nicht möglich. DSC-Untersuchungen (Abbildung 78; schwarze Kurve) zeigen jetzt nicht mehr das thermische Verhalten des eingesetzten Amins was auf die Bildung eines Polymeren oder Oligomeren hindeutet. Die Kurve zeigte bei einer Temperatur von ca. 100°C einen schwachen Glasübergangspunkt. Entsprechendes thermisches Verhalten zeigen amorphe Polymere.

Versuche die Entstehung von Polymeren durch NMR-Untersuchungen zu bestätigen waren jedoch nicht erfolgreich. Sowohl in DMSO wie auch in der üblicherweise für NMR-Untersuchungen von Polyamiden eingesetzten Ameisensäure war das Rohprodukt nur zum Teil löslich.

Die Ergebnisse der bisher beschriebenen Versuche das aus Bisvanillin hergestellte Diamin zum Polyamid umzusetzen deuten darauf hin, dass eine höhere Reaktionstemperatur erforderlich ist. Auf Grund des niedrigen Siedepunkts des Adipinsäuremethylesters wurde hierfür eine andere aktivierte Disäure mit höherem Siedepunkt benötigt. Vielversprechend hierfür war die als Methylester aktivierte Terephthalsäure. Da diese Verbindung ebenso wie das Diamin aromatisch ist, wurde erwartet, dass sie ein besseres Lösungsmittel für das Bisvanillinderivat darstellen.

Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 250°C durchgeführt, wobei das Reaktionsgemisch allerdings ebenfalls als Suspension vorlag. Auf Grund der schlechten Löslichkeit des erhaltenen Rohprodukts war eine NMR-Analyse nicht möglich. Das DSC (Abbildung 79) zeigt auch in diesem Fall einen Glasübergangspunkt bei der Temperatur von etwa 80°C was auf die Bildung eines amorphen Polymeren hindeutet.

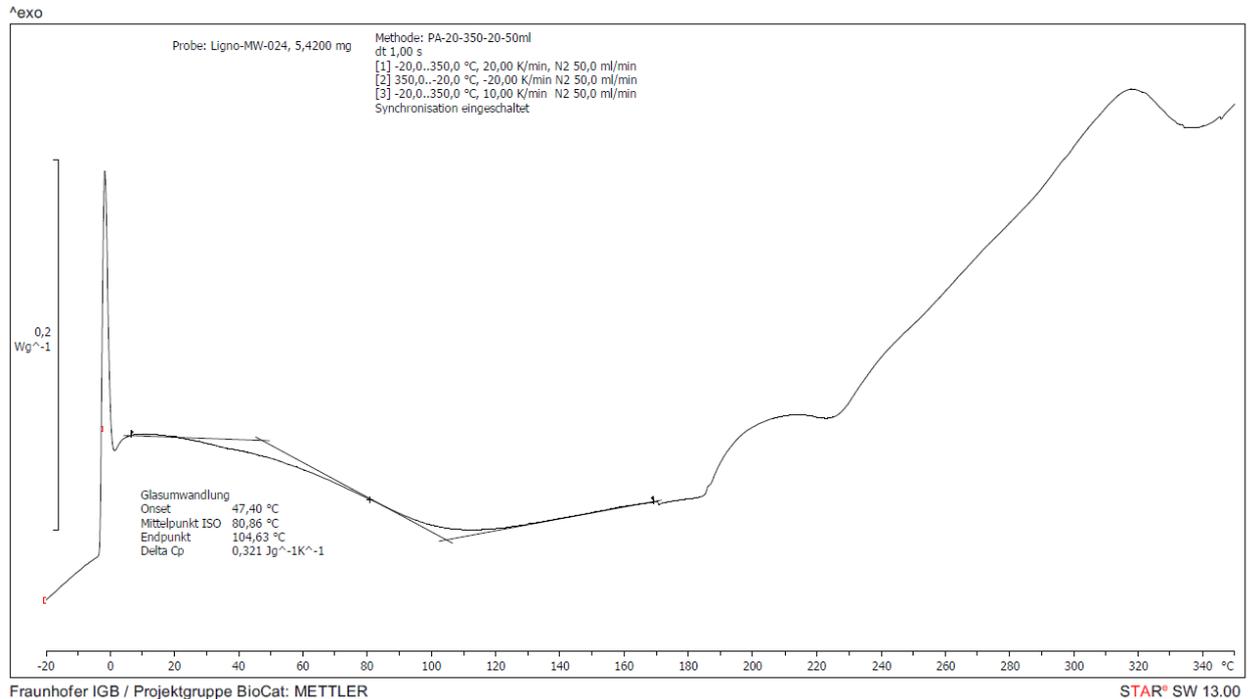


Abbildung 79: DSC-Messung der Polymerisation von Bisvanillinderivaten

3.3. und 3.4 Vinylierung und Herstellung von Acrylaten (WKI, Kraemer)

Basierend auf dem Ziel, der Entwicklung von innovativen aromatischen Synthesebausteinen auf Basis von verschiedenen Lignintypen, wurden seitens Kraemer zunächst die verfügbaren Rohstoffquellen bewertet. Die Ausgangsbausteine für dieses Teilvorhaben, die durch den Abbau der makromolekularen Struktur der Lignine hergestellt werden, waren in der ersten Projektphase noch nicht verfügbar. Daher wurden die Arbeiten im ersten Schritt auf Basis der Modellsubstanzen Guajakol und Syringol durchgeführt.

Zunächst wurden dafür die zusätzlich benötigten Monomerbausteine und Rohstoffe hinsichtlich ihrer Verfügbarkeit und Einsetzbarkeit bewertet und klassifiziert. Insbesondere der Einsatz von Allylglycidylether und Glycidylmethacrylat erschienen demnach für die Synthese geeignet. Beide Reaktanden enthalten eine Doppelbindung, die in den weiteren Anwendungen polymerisiert werden können, sowie einen Epoxidring, der mit der phenolischen Hydroxylgruppe reagieren sollte. Die Reaktion von Glycidylmethacrylat und Guajakol ist in Abbildung 80 beispielhaft aufgeführt. Um eine Polymerisation über die Doppelbindung und die unerwünschte Nebenreaktion mit der entstehenden sekundären Hydroxylgruppe (siehe Abbildung 81) zu unterdrücken, ist ein geeigneter Katalysator notwendig.

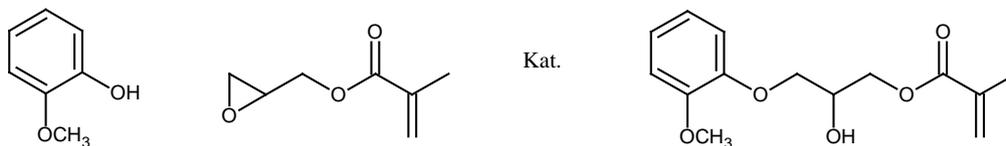


Abbildung 80: Reaktion von Guajakol mit Glycidylmethacrylat

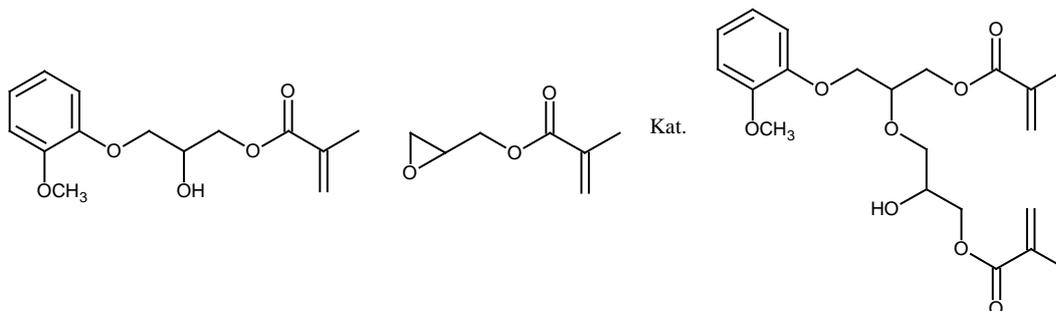


Abbildung 81: Mögliche Nebenreaktion des Zielmoleküls mit Glycidylmethacrylat

Neben einer Blindprobe wurden verschiedene mögliche Katalysatoren gesucht und dann sowohl einzeln als auch in Kombination im Hinblick auf Ihre Aktivität für die Reaktion von Guajakol mit Glycidylmethacrylat über Dynamische Differenzkalorimetrie (siehe Abbildung 82) getestet.

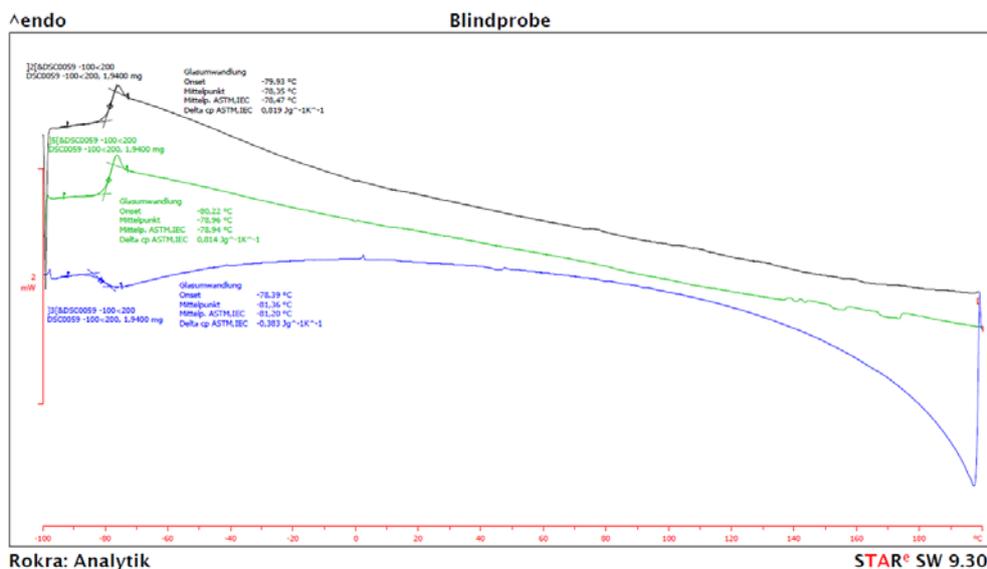


Abbildung 82: DSC-Analytik von der Umsetzung von Guajakol mit Hexandioldiglycidylether, Blindprobe ohne Katalysator

Zunächst wurde das Substanzgemisch ohne Katalysator in der DSC vermessen. In Abbildung 82 ist in den Aufheiz- und Abkühlkurven jeweils nur ein Glasübergangspunkt. Eine Reaktion der Edukte findet nicht statt. In Abbildung 83 ist die Umsetzung der Edukte mit Katalysator S dargestellt.

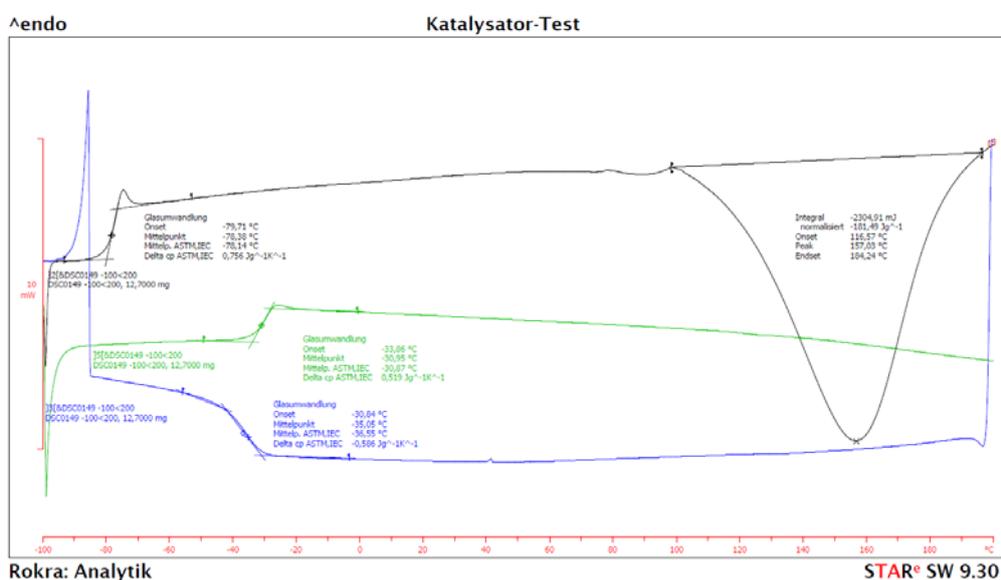


Abbildung 83: DSC-Analytik von der Umsetzung von Guajakol mit Hexandioldiglycidylether; Katalysator: S (schwarz: erste Aufheizphase; grün: zweite Aufheizphase; blau: Abkühlphase)

Im Gegensatz zur Blindprobe ist eine exotherme Reaktion zu erkennen. Die erste Aufheizkurve (schwarze Kurve) zeigt im Wesentlichen, dass die Reaktion bei ca. 117 °C startet und nach dem Aufheizen auf 200 °C vollständig beendet ist. Die zweite Aufheizphase (grüne Kurve) demonstriert, dass dann keine weitere Reaktion mehr stattfindet. Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur von erster zu zweiter Aufheizphase ist ein zusätzlicher Beleg, dass die Reaktion stattgefunden hat.

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Katalysatoren sind in Tabelle 32 zusammen gefasst. Hier zeigt der „Onset“-Wert ab welcher Temperatur der Katalysator zu wirken beginnt und die Reaktion startet. Für die Umsetzungsversuche wurde daher die Katalysatoren O, P, Q und S ausgewählt.

Tabelle 32: Ergebnisse der DSC-Analytik zur Wirksamkeit der untersuchten Katalysatoren

Kat 1	Kat 2	Onset [°C]	Peak [°C]	Endset [°C]	Normalisiertes Integral [Jg ⁻¹]
Ohne		-	-	-	-
A		-	-	-	-
B		110,2	143,8	176,8	-144,6
C		-	-	-	-
D	A	110,5	143,0	174,6	-133,4
E		122,7	158,3	187,7	-113,8
F		149,6	176,8	196,9	-51,0
G		-	-	-	-
H	D	108,7	146,6	191,8	-154,0
I	D	117,8	150,0	168,8	-151,9
J		-	-	-	-
K		-	-	-	-
L		-	-	-	-
M		117,6	157	183,9	-134,4
N		114,1	152,8	180,1	-166,5
O		111,1	146,1	175,1	-212,4
P		116,4	156,1	185	-203,7
Q		122,4	156,1	194,6	-203,8
R		130,3	169	196,2	-138,1
S		116,6	157	184,2	-181,5

Im Folgenden wurde die Umsetzung von Guajakol mit Glycidylmethacrylat im Kilogramm-Maßstab durchgeführt. Dabei wurden in mehreren Versuchsserien die Katalysatoren, verschiedene Temperaturen und Laufzeiten variiert. Die hergestellten Proben wurden dann jeweils vom WKI mittels HPLC-Analytik auf Ihre Zusammensetzung hin untersucht.

Es gelang durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen den Restgehalt an Edukt auf 3,9% zu minimieren. Das erhaltene Produkt wurde als Breinar VP 6462 sowohl Jowat als auch dem WKI für weitere Versuche zur Verfügung gestellt. Wie Polymerisationsversuche bei Jowat gezeigt haben, wirkt der Guajakol Restgehalt Inhibierend. Somit ist ein sinnvoller Einsatz des erhaltenen Reaktionsprodukts als Monomer leider nicht möglich.

Als zweite Versuchsserie wurde die Umsetzung von Guajakol mit Allylglycidylether durchgeführt (siehe Abbildung 84). Auch hier wurden zunächst Katalysator, Temperatur und Laufzeit variiert und die hergestellten Proben wieder vom WKI hinsichtlich des Gehalts an Restmonomer untersucht. Hier gelang es den Restgehalt unter die Nachweisgrenze der HPLC zu senken. Das erhaltene Produkt wurde als Breinar VP 6461 ebenfalls dem WKI und Jowat für weiterführende Versuche zur Verfügung gestellt.

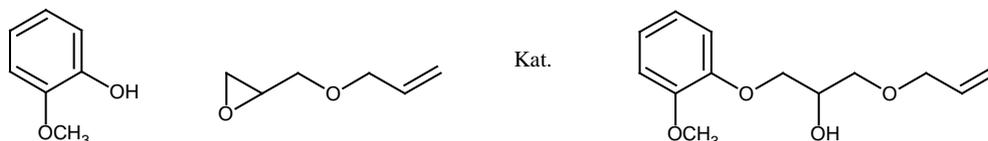


Abbildung 84: Reaktion Guajakol mit Allylglycidylether

Basierend auf den Ergebnissen der HPCL-Untersuchungen und den anwendungstechnischen Prüfungen wurden weitere Umsetzungen basierend auf Guajakol und nun auch mit Syringol durchgeführt. Mittels zwei Versuchsserien mit abgewandelten Reaktanten gelang es monofunktionelle Acrylate herzustellen. Das Produkt Bremar VP 6701, basierend auf Guajakol, wurde mit kleiner 0,1 % Restgehalt an Edukt erhalten und als Muster den Projektpartnern übermittelt. Das Produkt Bremar VP 6702, basierend auf Syringol, wurde nur intern geprüft.

Ein Projektziel, die Herstellung von monofunktionellen aromatischen Bausteinen basierend auf den Modellsubstanzen, war somit erreicht. Sowohl Bremar VP 6701 als auch Bremar VP 6702 zeigen die generelle Durchführbarkeit einer Reaktion von ungesättigten Epoxiden mit phenolischen Ligninspaltprodukten.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde im weiteren Verlauf des Arbeitspaketss die Umsetzung von Bremar VP 6701 bzw. Bremar VP 6702 auf die Ligninölfraction übertragen. Die Reaktionsbedingungen wurden hierbei so angepasst, dass ein möglichst geringer Anteil der Edukte aus den Ligninöl-Bestandteilen im fertigen Produkt verbleibt, da die vorangehenden Versuche eine inhibierende Wirkung auf radikalische Polymerisationen gezeigt haben. Eine Auswertung über HPLC, welche am Fraunhofer WKI durchgeführt wurde, ist jedoch aufgrund des komplexen Substanzgemisches im Ligninöl sehr schwierig. Das erhaltene Produkt Bremar VP 6854 wurde ebenfalls als Muster den Projektpartner zur Verfügung gestellt.

Das hauptsächliche Ziel des Arbeitspaketes, das Einfügen einer acrylischen Doppelbindung an die Ligninspaltprodukte, konnte mit dem Produkt Bremar VP 6854 erreicht werden. Das Einfügen einer allylischen Doppelbindung über Allylglycidylether konnte aufgrund der geringen Mengen an Ligninspaltprodukt und der fortgeschrittenen Projektlaufzeit nicht mehr umgesetzt werden.

Ziel des Fraunhofer WKI war es die Ligninspaltprodukte mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen zu funktionalisieren, um anschließend über eine Emulsionspolymerisation neue Bindemittel für Klebstoffe und Lacke herzustellen. Die Reaktionen wurden zunächst anhand der Modellsubstanzen Catechol, Guajakol (G) und Syringol (S) untersucht, da der Spaltprozess Teil des Projekts war und somit die Spaltprodukte nicht zu einem frühen Zeitpunkt des Projektes in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen. Die entwickelten Reaktionsrouten wurden dann auf die Spaltprodukte übertragen.

Da den angestrebten Bindemitteln Polymere auf Basis von Acrylaten bzw. vinyllischen Monomeren zugrunde liegen, sollten die Spaltprodukte mit den entsprechenden Gruppen funktionalisiert werden. Weiterhin stehen in Ligninen und deren Spaltprodukten eine große Anzahl an phenolischen OH-Gruppen als Ansatzpunkt für die Modifizierung zur Verfügung. So wurden als geeignete Reaktionen Veretherung, zum Beispiel mit Epoxiden oder Hydroxy-Verbindungen, bzw. die Veresterung, z.B. mit Carbonsäuren oder Anhydriden, identifiziert.

Ligninmodellsubstanzen

Die Modellsubstanzen unterscheiden sich im Substitutionsmuster des aromatischen Rings und spiegeln daher die Strukturen und die Reaktivität der phenolischen OH-Gruppen des Lignins gut wieder. Zu Beginn des Vorhabens erfolgte seitens Kraemer eine Klärung von Verfügbarkeit und Preis der Rohstoffe. Als geeignete Rohstoffe wurden für die Vinylierung Allylglycidylether (GAE) und für die Acrylate Verbindungen wie Glycidylmethacrylat (GMA), Acrylsäure (AA), Methacrylsäure (MA) und Methacrylsäureanhydrid (MAA) identifiziert.

Da bei der Umsetzung mit Epoxiden im Gegensatz zur Verwendung von Anhydriden oder Carbonsäuren kein Nebenprodukt (Wasser, bzw. Acrylsäure) gebildet wird, wurde die Epoxidringöffnung vom Fraunhofer WKI bevorzugt eingesetzt. Die hierfür geeigneten Katalysatoren wurden anhand des Screenings durch die

Firma Kraemer identifiziert. Im WKI wurden unter Verwendung geeigneter Katalysatoren jeweils der Katalysator sowie dessen Menge, die Verhältnisse der Reaktanten zueinander und die Temperatur variiert. Sowohl die Temperatur als auch der Katalysator üben einen großen Einfluss auf die Reaktion aus. Hohe Temperaturen und hohe Katalysatorkonzentrationen können vermehrt zu einer Reaktion des Epoxids mit der neu gebildeten sekundären Hydroxylgruppe (siehe Abbildung 85) führen, wodurch es zu keiner vollständigen Umsetzung der phenolischen Hydroxylgruppen kommt. Bei niedrigen Temperaturen sowie geringeren Katalysatormengen kann diese Reaktion unterdrückt werden, allerdings sinkt dafür in der Regel der Gesamtumsatz. Anhand von Guajakol wurden daher verschiedene Reaktionsbedingungen für die Umsetzung mit GMA und GAE getestet (siehe Tabellen 33 und 34).

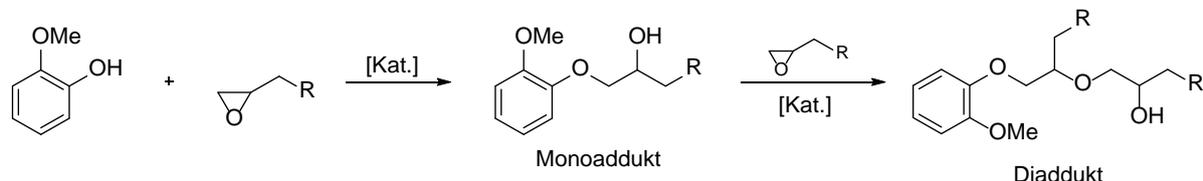


Abbildung 85: Epoxidöffnung und Reaktion zum Diaddukt

Tabelle 33: Übersicht über die hergestellten G-GAE Monomere

Versuch	Kat	GAE/ OH	T	t	Umsatz GAE	Guajakol- gehalt	Selektivität
	Gew.-%		°C	h	%	%	
G-GAE-100-A	DMAP (0,50)	1	120	06:20	98	0,74	98:2
G-GAE-100-B	DMAP (0,20)	1	120	06:45	100	n.b.	97:3
G-GAE-100-B2	DMAP (0,2)	1	120	07:00	100	1,7	>99
G-GAE-102-A	2-MIm (0,067)	1,05	120	06:35	97,8	0,24	>99
G-GAE-103-A	2-MIm (0,084)	1,05	120	06:35	100	n.b.	>99
G-GAE-103-A	2-MIm (0,084)	1,05	120	06:35	104,1	n.b.	>99
G-GAE-104-A	2-MIm (0,034)	1,05	100	04:15	62,0	n.b.	>99
G-GAE-105-A	2-MIm (0,017)	1,05	100	04:15	54,3	n.b.	>99
G-GAE-105-A1	2-Mim (0,035)	1,25	120	06:30	96,0	n.b.	n.b.
G-GAE-106-A1	2-MIm (0,025)	1,05	120	05:30	70,7	n.b.	>99
G-GAE-106-A2	2-MIm (0,021)	1,05	120	06:50	62,2	n.b.	98:2
G-GAE-106-A3*	2-MIm (0,028)	1,05	120	06:50	>98	3,4	>99
G-GAE-106-A4	2-MIm (0,035)	1,05	120	06:50	87,0	10,5	>99
G-GAE-106-A5	2-MIm (0,035)	1,05	120	06:30	80,4	n.b.	>99
G-GAE-106-A6	2-MIm (0,072)	1,05	120	09:50	102,1	n.b.	>99
G-GAE-106-A7	2-MIm (0,035)	1,05	120	06:30	89,0	n.b.	n.b.
G-GAE-106-A8*	2-MIm (0,038)	1,25	120	06:00	98,0	4,4	>99
G-GAE-106-A9*	2-MIm (0,072)	1,05	120	09:00	98,0	0,5	>99
G-GAE-107-A	2-MIm (0,036)	1,1	120	07:30	89,4	n.b.	94:6
G-GAE-108-A1	2-MIm (0,036)	1	120	07:30	85,6	n.b.	>99
G-GAE-108-A2	2-MIm (0,072)	1	120	07:30	96,7	3,1	>99
G-GAE-109-A	DMAP (0,2)	1,1	120	08:25	103,7	0,01	>99

Tabelle 34: Übersicht über die hergestellten G-GMA Monomere

Nr.	Kat	GMA/ OH	T	t	Umsatz GMA	Guajakol- gehalt	Selektivität
	Gew.-%		°C	h	%	%	
G-GMA-100-A	DMAP (0,20)	1	120	03:55	97	1,4	72:28
G-GMA-101-A	DMAP (0,046)	1	120	05:40	96	3,5	78:22
G-GMA-102-A	2-MIm (0,03)	1,05	120	06:35	n.b.	n.b.	83:17
G-GMA-103-A	2-MIm (0,075)	1,05	120	06:35	49	n.b.	61:39
G-GMA-105-A1	2-MIm (0,032)	1,05	120	07:00	78	n.b.	87:13
G-GMA-105-A2	2-MIm (0,025)	1,05	120	07:00	77	n.b.	88:12
G-GMA-105-A3	2-MIm (0,038)	1,05	120	07:00	87	n.b.	78:22
G-GMA-105-A5	2-MIm (0,016)	1,05	120	05:45	91	n.b.	98:2
G-GMA-105-A6	2-MIm (0,019)	1,05	120	05:45	97	2,2	96:4
G-GMA-105-A7	2-MIm (0,013)	1,05	120	07:45	74	n.b.	95:5
G-GMA-105-A8	2-MIm (0,016)	1,02	120	07:50	79	n.b.	93:7
G-GMA-105-A9	2-MIm (0,015)	1,005	120	07:50	88	7,8	94:6
G-GMA-105-A10	2-MIm (0,016)	1,02	100	05:00	32	n.b.	>99
G-GMA-105-A11	2-MIm (0,016)	1,02	100	07:15	43	n.b.	99:1
G-GMA-105-A12	2-MIm (0,010)	1,02	100	07:30	31	n.b.	98:2
G-GMA-105-A13	2-MIm (0,032)	1,02	100	07:20	60	n.b.	96:4
G-GMA-105-A14	2-MIm (0,016)	1,02	100	12:40	62	n.b.	98:2
G-GMA-105-A15	2-MIm (0,016)	1,02	110	07:30	59	n.b.	98:2
G-GMA-105-A16	2-MIm (0,016)	1,02	110	12:30	81	n.b.	94:6
G-GMA-105-A17	2-MIm (0,016)	1,05	100	07:20	45	n.b.	>99
G-GMA-105-A18	2-MIm (0,016)	1,02	140	07:30	89	n.b.	93:7
G-GMA-105-A19	2-MIm (0,016)	1,02	120	24:00	78	n.b.	95:5
G-GMA-105-A20	2-MIm (0,016)	1,01	110	12:30	84	n.b.	96:4
G-GMA-105-A21	2-MIm (0,02)	1,05	120	07:45	67	n.b.	n.b.
G-GMA-105-B1	2-MIm (0,032)	1,05	120	06:00	98	5	83:17
G-GMA-105-B5	2-MIm (0,016)	1,05	120	10:00	90	5,5	90:10
G-GMA-105-C5	2-MIm (0,016)	1,05	120	24:20	96	4,3	78:22
G-GMA-105-D5	2-MIm (0,016)	1,05	120	06:12	80	n.b.	88:12
G-GMA-105-D1	2-MIm (0,016)	1	120	12:05	86	n.b.	92:8
G-GMA-105-E	2-MIm (0,018)	1,05	120	12:30	69	n.b.	n.b.
G-GMA-106-A	1,2-MIm (0,018)	1,02	120	05:40	69	n.b.	93:7
G-GMA-106-A2	1,2-MIm (0,018)	1,02	120	07:45	90	n.b.	89:11
G-GMA-106-B1	1,2-MIm (0,018)	1,02	100	12:00	71	n.b.	98:2
G-GMA-106-B2	1,2-MIm (0,018)	1,02	100	24:25	87	n.b.	88:12
G-GMA-107-A	Vinyl-Im (0,025)	1,02	120	05:20	28	n.b.	>99
G-GMA-108-A	Im (0,025)	1,02	120	04:55	59	n.b.	>99
G-GMA-108-A2	Im (0,025)	1,02	120	12:20	78	n.b.	98:2
G-GMA-108-A3	Im (0,016)	1,02	120	24:30	95	n.b.	83:17
G-GMA-108-B1	Im (0,031)	1,02	120	12:30	96	n.b.	71:29
G-GMA-108-C1	Im (0,016)	1	120	12:00	72	n.b.	92:8

G-GMA-109-A	DMAP (0,023)	1,02	120	07:30	49	n.b.	>99
G-GMA-110-A	KOH (0,24)	1	100	06:45	96	4,3	64:36
G-GMA-112-A	DMAP (0,24)	1,1	120	06:30	97	0,1	73:27
G-GMA-113-A	1,2-MIm (0,02)	1,05	120	06:00	78	11,7	92:8
G-GMA-113-B	TDMAMP (0,053)	1,05	120	06:00	69	16,5	94:6
G-GMA-113-C	Im (0,016)	1,05	120	06:00	84	12,6	94:6
G-GMA-113-C4	Im (0,02)	1,05	120	18:00	84	12,7	95:5
G-GMA-113-C5	Im (0,02)	1,05	110	11:00	72	15,4	93:7
G-GMA-113-D	DMAP (0,022)	1,05	120	06:00	88	7,5	87:13
G-GMA-113-E2	2-MIm (0,016)	1,05	120	07:00	78	12,6	92:8
G-GMA-113-F	TPP (0,048)	1,05	120	06:00	52	29	>99
G-GMA-113-F2	TPP (0,048)	1,05	120	10:00	88	33	>99
G-GMA-113-F3	TPP (0,048)	1,05	120	10:00	86	n.b.	n.b.
G-GMA-113-G	TPP (0,048)	1,05	120	06:00	48	n.b.	n.b.
G-GMA-113-H	K ₂ CO ₃ (0,026)	1	120	06:20	54	42	95:5
G-GMA-113-J	DABCO (0,021)	1	120	05:50	29	32	99:1
G-GMA-113-K	TPP (0,048)	1	120	06:00	29	31	99:1
G-GMA-113-L	TPP (0,048)	1	120	06:00	30	37	99:1
G-GMA-114-A2	1,2-MIm (0,018)	1,05	110	10:00	77	13	92:8
G-GMA-114-A4	1,2-MIm (0,028)	1,05	110	06:00	80	7	87:13
G-GMA-114-B	TDMAMP (0,06)	1,05	110	06:00	75	10	86:14
G-GMA-114-C	Im (0,014)	1,05	110	06:00	58	26,9	96:4
G-GMA-114-E	2-MIm (0,016)	1,05	110	06:00	60	30	99:1
G-GMA-114-F	TPP (0,048)	1,05	110	06:00	35	30	>99
G-GMA-115-A	DMAP (0,10)	1	120	04:30	97	0,1	80:20

Für die Vinylierung von Syringol und Guajakol mit Allylglycidylether erwiesen sich 2-Methylimidazol (2-MIm) und 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) als die am besten geeigneten Katalysatoren. Mit diesen konnte innerhalb von 6-7 h bei 120 °C eine vollständige Umsetzung der Modells-substanzen mit GAE zum gewünschten Monoaddukt erreicht werden.

Die Reaktionen mit Syringol verlaufen analog. Die Reaktionszeit für einen Umsatz von 95 bis 99%, gemessen an der Umsetzung des Epoxids, beträgt hier jedoch ca. 24 Stunden.

Für die anschließende Emulsionspolymerisation der S-GAE und G-GAE Monomere wurden verschiedene Versuche gefahren, bei denen unterschiedliche Parameter (Comonomere, Zulauf-rate des Monomerfeeds, Initiator-konzentration, Emulgator und -konzentration) variiert wurden. Generell wurden die S bzw. G-GAE-Monomere mit den Comonomeren in Wasser emulgiert und über eine Pumpe innerhalb von 4 h in die Vorlage, in der sich Wasser, Emulgatoren und der Initiator (K₂S₂O₈) befanden, zu dosiert. Die Polymerisation fand bei 85°C unter Stickstoffatmosphäre statt.

Bei allen Ansätzen kam es zur Bildung zweier Phasen. Die Analyse ergab, dass die Reaktivität der Allyl-Gruppe nicht für eine Polymerisation ausreicht. Daher wurde dieser Ansatz auch für die Funktionalisierung der Ligninspaltprodukte nicht weiterverfolgt.

Die Darstellung GMA-modifizierten Modells-substanzen führte unabhängig des verwendeten Katalysators auch zur Bildung des Diaddukts. Mit Absenken der Temperatur konnte zwar das Produktverhältnis zu Seiten des Monoaddukts verschoben werden, allerdings mit deutlich geringeren Umsätzen. Unabhängig der Reaktionsführung war daher immer eine Restmenge der Modells-substanzen im Produkt vorhanden. Die

besten Ergebnisse wurden mit 2-Methylimidazol als Katalysator bei 120 °C und einer Reaktionszeit von 6 h erzielt. Es wurden 97% des GMAs mit einer Selektivität von 96:4 umgesetzt.

Auch hier wurden verschiedene Ansätze der Emulsionspolymerisation mit Methylmethacrylat, Butylacrylat und Acrylsäure als Comonomere durchgeführt. Es ergaben sich ähnliche Probleme wie mit den Allyl-substituierten Verbindungen. Hier scheiterte die Polymerisation allerdings nicht an der Reaktivität der G-GMA-Monomere, sondern an den Restmengen der Modellsubstanzen, da diese als Radikalfänger dienen und die Polymerisation inhibieren. Der gängige Zusatz an Inhibitoren in ungesättigten Monomeren liegt im Bereich von wenigen 100 ppm. Die Restmengen von 2-3% in den hergestellten Monomeren ist deutlich höher.

Folglich wurden verschiedene Verfahren (Destillation, Extraktion, Filtration über Aluminiumoxid, Säulenchromatographie) untersucht um diese Restmengen abzutrennen. Lediglich mittels Säulenchromatographie konnte eine ausreichende Abtrennung erreicht werden. Diese Variante ist jedoch für die angestrebte Anwendung nicht wirtschaftlich.

Ein wirtschaftlich vertretbarer Ansatz wurde mit der Behandlung des Emulsionszulaufs durch Laccasen vor Beginn der Polymerisation getestet. Laccasen sind dafür bekannt, dass sie Guajakol zu höheren Phenolen umsetzen, welche keine inhibierende Wirkung zeigen könnten. Die Vorversuche bezüglich der benötigten Menge an Laccase und der Reaktionsbedingungen wurden vom Fraunhofer IGB durchgeführt. Die Laccasen setzten jedoch nicht nur Guajakol, sondern auch das G-GMA-Monomer um, wodurch dieses für die Polymerisation nicht mehr geeignet war.

Es wurden noch drei weitere Varianten für die Anbindung einer Acrylat-Funktion untersucht (siehe Abbildung 86): Einführung einer aliphatischen OH-Gruppe (Variante a), direkte Veresterung mit Methacrylsäure und Methacrylsäureanhydrid (Variante b und c). Die Reaktionen verliefen deutlich langsamer und mit einer geringeren Ausbeute und wurden nicht weiterverfolgt.

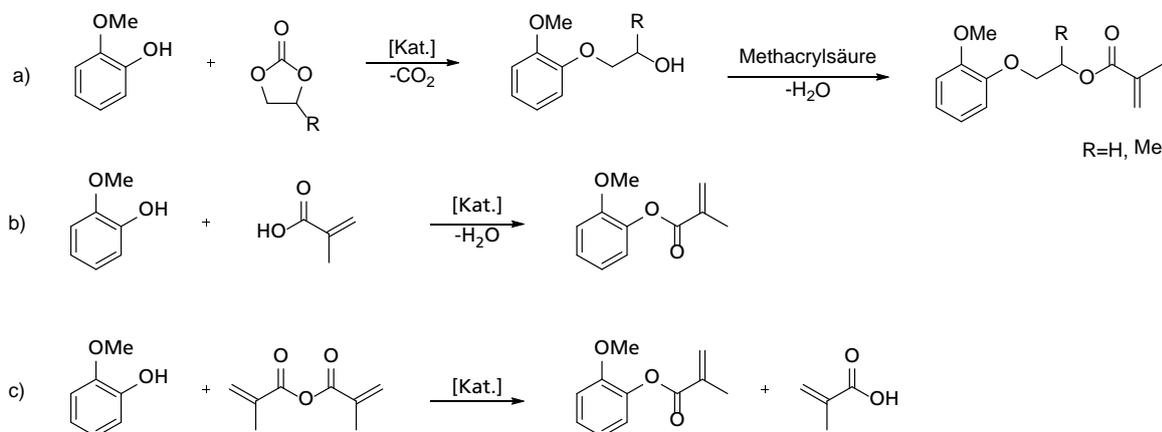


Abbildung 86: a) Umsetzung mit Ethylen- bzw. Propylencarbonat und anschließender Veresterung, b) Umsetzung mit Methacrylsäure, c) Umsetzung mit Methacrylsäureanhydrid.

Ligninspaltprodukte

Vom Fraunhofer CBP wurden zwei verschiedene Proben an Spaltprodukten erhalten: 75 g Öl-Fraktion aus dem basenkatalysierten Spaltprozess von Organosolv-Lignin (im Folgenden als Lignin-Öl bezeichnet, MW≈160 g/mol, Guajakol/Catechol/Syringol = 9/16/7 Gew.-%) und 450 g Teer-Fraktion aus dem basenkatalysierten Spaltprozess von Kraft-Lignin (im Folgenden als BCD-Teer bezeichnet, MW≈1200 g/mol).

Das Lignin-Öl wurde mittels HPLC analysiert. Das Elugramm in Abbildung 87 zeigt die Catechol-Einheiten bei einer Elutionszeit von 5 min, die Guajakol-Einheiten bei 8 min und die Syringol-Einheiten bei 9 min.

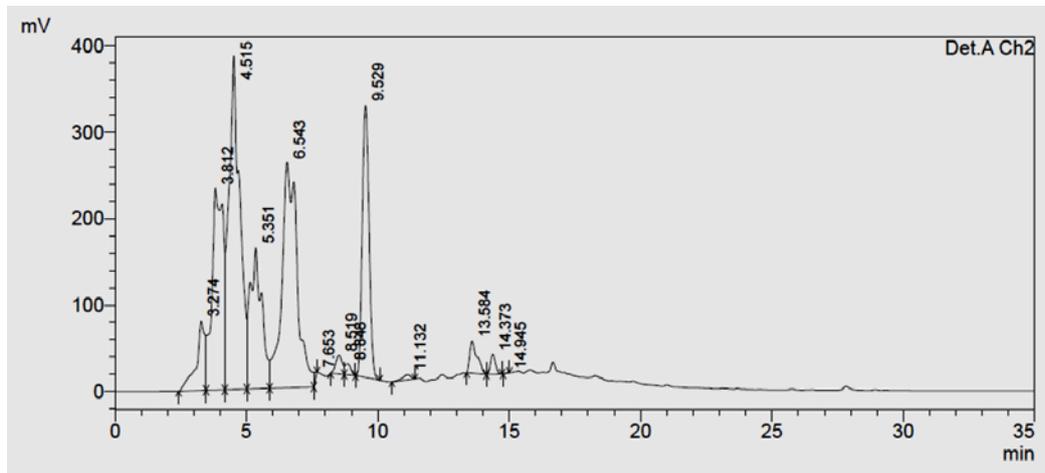


Abbildung 87: HPLC-Elugramm des Lignin-Öls

Aufgrund der zuvor beschriebenen Ergebnisse wurde für die Ligninspaltprodukte nur die Funktionalisierung mit GMA versucht. Die Umsetzung erfolgte jeweils bei 120 °C mit 2-Methylimidazol als Katalysator und die Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie verfolgt. Für das Lignin-Öl konnte nach 6 h Reaktionszeit keine Änderung der OH-Bande im Spektrum festgestellt werden. Die gleichen Reaktionsbedingungen unter Verwendung des BCD-Teers führten zu einer stark exothermen Reaktion (Vernetzung/Polymerisation von GMA), bei der ein harter Feststoff entstand. Bei der Verwendung geringerer Mengen an GMA müsste ein Lösemittel verwendet werden um eine homogene Durchmischen zu gewährleisten. Jedoch erwiesen sich die gängigen Lösemittel als ungeeignet.

Da die Funktionalisierung mit GMA nicht zielführend war, wurde im Anschluss sowohl für das Öl als auch den Teer noch der Ansatz über die Einführung einer aliphatischen OH-Gruppe mittels Ethylencarbonat untersucht. Auch hier zeigte das Lignin-Öl eine zu geringe und der BCD-Teer eine zu hohe Reaktivität.

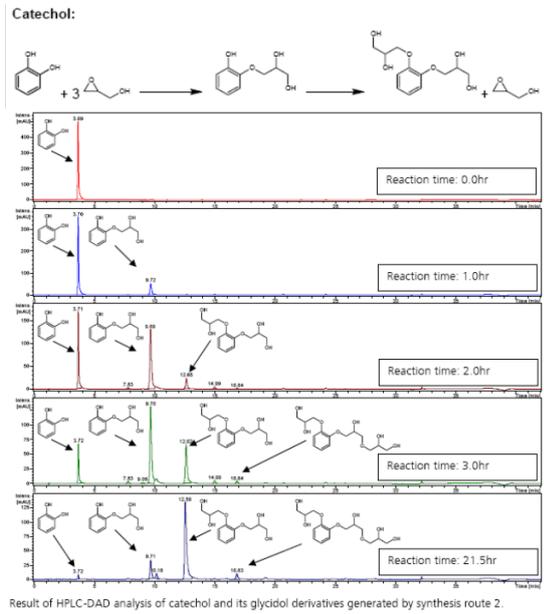
3.5. Glycidolisierung (Fraunhofer ICT)

Im Untersuchungszeitraum wurden am Fraunhofer ICT weiterführende Untersuchungen zur chemischen Modifikation von Standardverbindungen (Mono-hydroxy-alkoxy-Aromaten, Di-hydroxy-alkoxy-Aromaten) realisiert. Ziel ist die Erhöhung der aliphatischen OH-Zahl unter Nutzung der phenolischen OH-Gruppen. Hierfür wurde die Synthesestrategie der katalysierten regioselektiven Epoxid-Ringöffnung durch phenolische OH-Gruppen an 2,3-Epoxy-1-propanol gewählt. Es wurden Katalysatoren ausgewählt, die nach der erfolgten Additionsreaktion im Produkt verbleiben können, da diese Katalysatoren anschließend bei der Verwertung der glycidolisierten Ligninspaltprodukte in Polyurethansystemen, die chemische Reaktion der gebildeten aliphatischen OH-Gruppen mit Di-Isocyanaten katalysieren können.

Es wurde ein Reaktionsmonitoring mit den Katalysatoren Triethylamin (Et_3N) und Triethylendiamin (DABCO) in Ethanol an verschiedenen monomeren phenolischen Verbindungen durchgeführt. Nachfolgend sind die untersuchten chemischen Reaktionen dargestellt.

Reaktionsmonitoring und Katalysator-Screening:

Für das Reaktionsmonitoring wurden HPLC-DAD-MSD-Analysenmethoden entwickelt. In den Abbildungen 88 und 89 sind die HPLC-Ergebnisse für die Edukte und Syntheseprodukte sowie ein zeitlicher Verlauf (zwischen 0 und 22h) exemplarisch dargestellt.



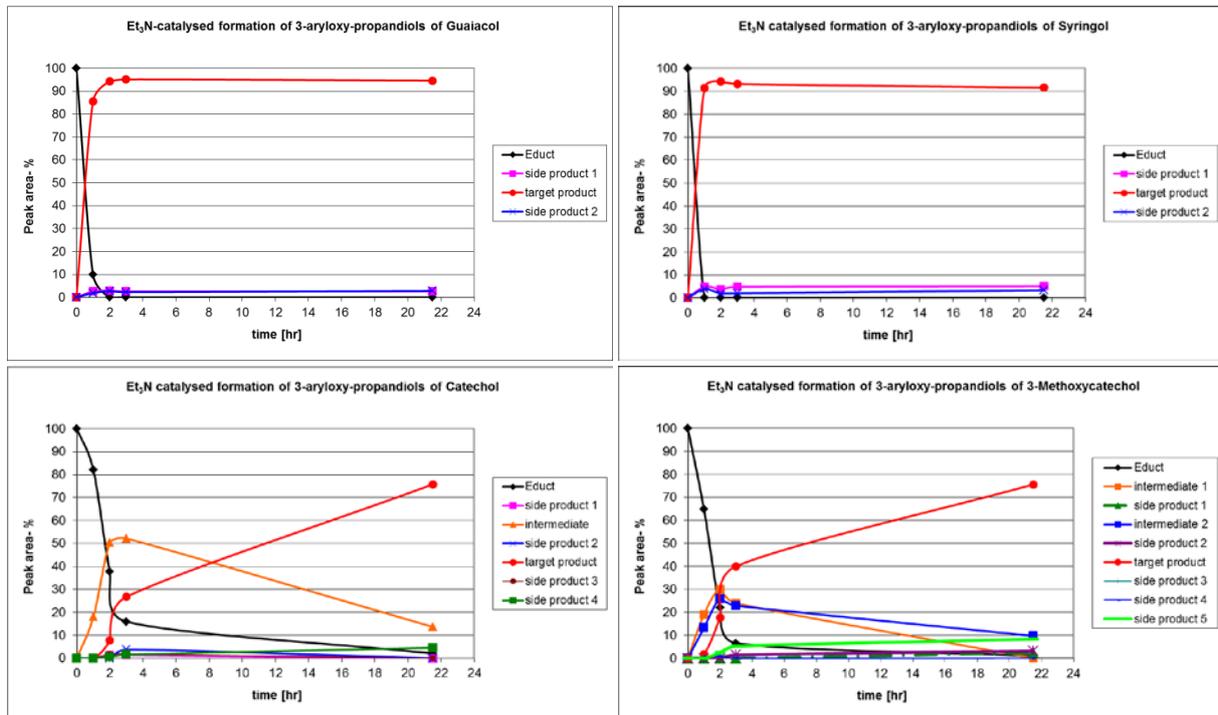


Abbildung 90: Zeitlicher Verlauf der Bildung der 3-Aryloxy-1,2-propandiole von Guaiacol, Syringol, Catechol u. 3-Methoxycatechol in Ethanol, unter Verwendung des Katalysators Et_3N (triethylamine).

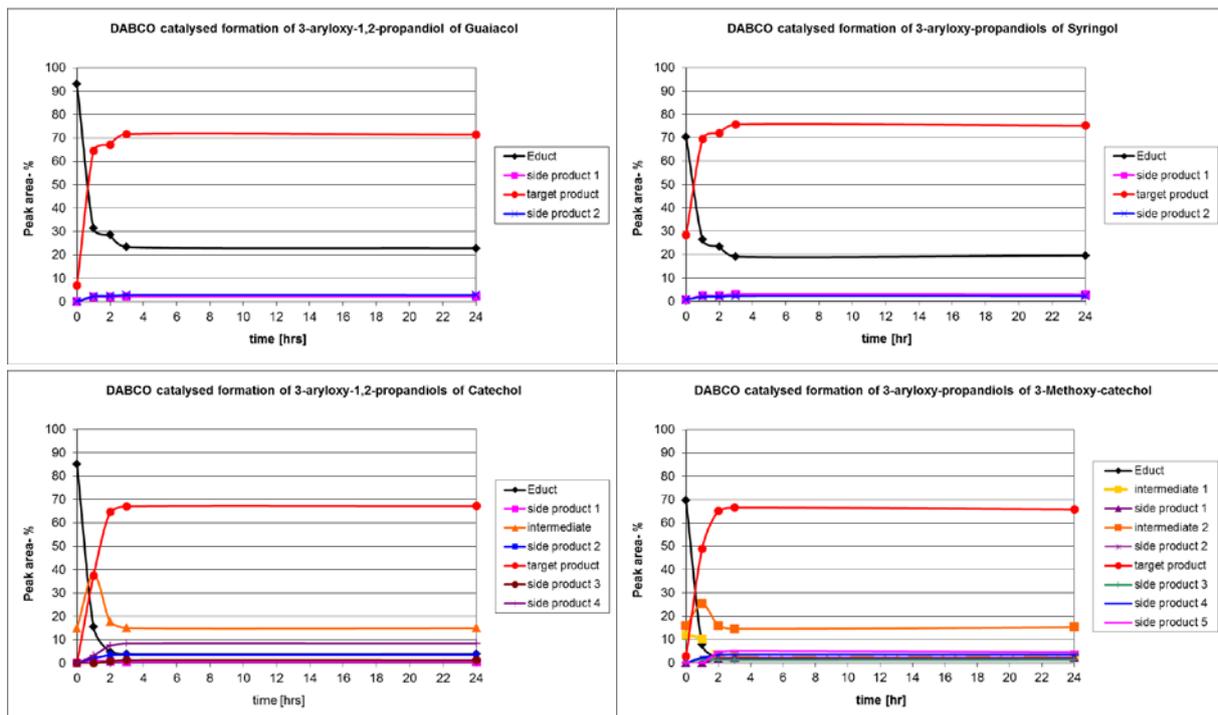


Abbildung 91: Zeitlicher Verlauf der Bildung der 3-Aryloxy-1,2-propandiole von Guaiacol (links oben), Syringol (rechts oben), Catechol (links unten) u. 3-Methoxycatechol in Ethanol, unter Verwendung des Katalysators DABCO (triethylendiamine).

Aus den Abbildungen 80 bis 83 wird deutlich, dass die Wahl des Katalysators einen deutlichen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Produktbildung hat. Während 2-Methoxyphenole in hohen Ausbeuten (~95%) in relativ kurzer Zeit (~3h), durch den Katalysator Et_3N , in Ethanol, zu 3-Aryloxy-1,2-propandiolen umgewandelt werden können, sind für Ausbeuten um rund 70% an entsprechenden, vollständig glycidolisierten Verbindungen aus Catecholen und 3-Methoxy-Catecholen, innerhalb von 3 Stunden andere Katalysatoren, wie Triethylendiamin (DABCO) notwendig.

Es wurden präparative Synthesen der Glycerylderivate mit Guajacol, Syringol, Catechol sowie mit BCD-Öl und BCD-Oligomeren aus Kraft-Lignin (vom Fraunhofer CBP) in Ethanol mit dem Katalysator Et_3N realisiert. Die Proben sind in Abbildung 92 dargestellt.

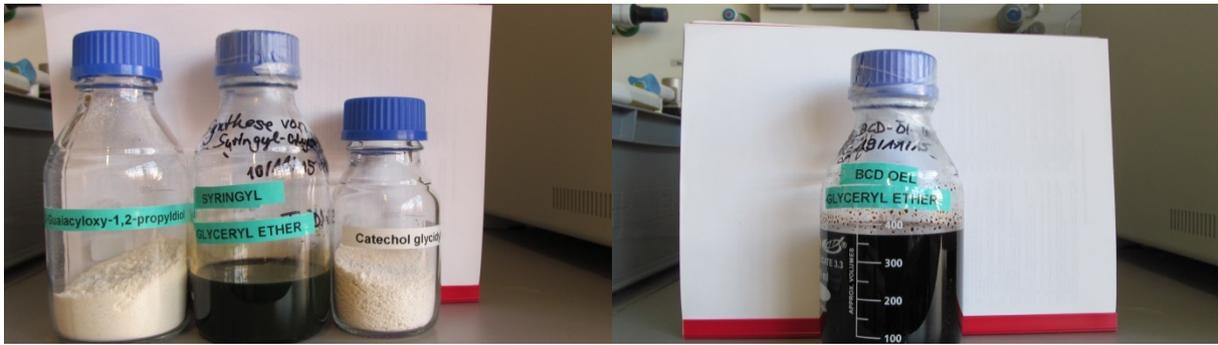


Abbildung 92: Synthesepreparate Guaiacyl-Glycerylether, Syringyl-Glycerylether, Catechol-Diglycerylether und BCD-Öl-Glycerylether.

Die Präparate einschließlich der modifizierten BCD-Oligomere wurden an Rampf Eco Solutions und Rampf Giessharze, für deren Aufgaben in AP 5, ausgeliefert.

3.6 Um- bzw. Veresterung

Auf Basis der Monomere Catechol und der modifizierten Monomere (Glycidolysierungsprodukte) wurden durch Veresterung mit Dicarbonsäuren entsprechende Polyesterpolyole hergestellt. Diese Esterpolyole, die bezüglich der Funktionalität, der Viskosität und der Molmasse maßgeschneidert hergestellt werden können, werden später als Monomer für die Polyurethanherstellung eingesetzt. In Tabelle 35 sind beispielhaft zwei Esterpolyolsynthesen dargestellt.

Tabelle 35: Esterpolyole auf Basis Catechol/Guajacolglycerinether

Bezeichnung	Monomer 1	Monomer 2	OHZ	SZ	Viskosität
			mg KOH/g	mg KOH/g	
F35	Adpinsäure/ Anhydride	Catechol	290-438	48-186	fest
F9	Adipinsäure	Guajacolglycerinether	320	1,2	>50.000

Die Veresterungen auf Basis von Catechol verliefen prinzipiell unvollständig, d.h. die Säurezahlen waren zu hoch und somit der Anteil an nicht reagierter Dicarbonsäure. Trotzdem verschiedene Dicarbonsäuren und Anhydride eingesetzt und die Prozeßparameter variiert wurden, konnte unter den bisherigen Reaktionsbedingungen keine vollständige Veresterung erreicht werden. Die Ursache hierfür ist die niedrige Reaktivität der aromatischen Hydroxylgruppe und gegebenenfalls sterische Effekte.

Im Gegensatz hierzu sind die Hydroxylgruppen der Glycidolysierungsprodukte deutlich reaktiver und damit die Veresterung entsprechend quantitativ. Als Beispiel ist in Tabelle 36 das Esterpolyol auf Basis Guajacolglycerinether aufgeführt, wobei die Veresterung entsprechend den niedrigen Säurezahlen quantitativ verlaufen ist.

Tabelle 36: Esterpolyole auf Basis von Guajacolglycerinether

Charge	Monomere	Konz G-Glyc	Hydroxylzah	Viskosität	Säurezahl
		%	mg KOH/g	mPas/25°C	mg KOH/g
F5	G-Glyc/Adipin	66%	97	25.990	8,2
F8	G-Glyc/Adipin	73%	205	10.940	5,3
F7	G-Glyc/DEG/Adipin	38%	563	1.460	2,3
F10	G-Glyc/DEG/Adipin	24%	404	379	2,3

G-Glyc= Guajacolglycerinether, DEG=Diethylen glykol, Adipin= Adipinsäure



Auch hinsichtlich der Veresterung scheinen die modifizierten Monomere (Glycerinether, Glycidolysierungsprodukte) geeigneter als die entsprechenden Monomere Catechol, Guajacol, Syringol.

Es wurden weitere Versuche durchgeführt, um die neuen Monomere unter anderem auch als Co-Ester in entsprechende Esterpolyole zu integrieren und durch die Veresterung gezielt maßgeschneiderte Esterpolyole zu synthetisieren, die sich hinsichtlich der Molmasse, der Viskosität, der Reaktivität und Funktionalität ideal als Polyole für Polyurethane eignen.

Auf Basis der bisher entwickelten Esterpolyole wurden weitere Esterpolyole auf Basis von Guajacolglycerinether entwickelt und produziert.

Wie in obiger Tabelle dargestellt wurden Esterpolyole auf Basis von Adipinsäure mit unterschiedlichen Molmassen bzw. Hydroxylzahlen (F5/F8) hergestellt. Weiterhin wurden Co-Ester entwickelt, wo zur Viskositätsniedrigung ein zweites Glykol (DEG) eingesetzt wurde.

Im Prinzip können auf Basis des Guajacolglycerinethers maßgeschneiderte Esterpolyole produziert werden, die als Polyolkomponente für Polyurethan-Kunststoffe eingesetzt werden können. Damit ist der Guajacolglycerinether ein geeignetes Monomer für die Esterpolyolherstellung.

Es wurden weitere, optimierte Esterpolyole auf der Basis von Guajacol-Glycidylether und – glycerinether entwickelt und hergestellt und deren Mischbarkeit mit handelsüblichen Polyolen (siehe Abbildung 93) untersucht.



Abbildung 93: Esterpolyol auf Basis Guajacol (Glycerinether)(links) und Abmischungen mit handelsüblichen Polyolen (rechts)

Es konnte festgestellt werden, dass die Guajacol-Esterpolyole sehr gut mischbar sind mit allen handelsüblichen Esterpolyolen und höherfunktionellen, niedermolekularen Etherpolyolen. Damit sind diese Polyole gut mischbar und somit gut einsetzbar in Standardformulierungen und Blends mit mehreren Co-Polyolen.

Die Polyolsynthese wurde in einen größeren Maßstab übertragen (Scale Up auf 1,5 kg Batch) und die Reproduzierbarkeit des Prozesses untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 37.

Tabelle 37: Reproduzierbarkeit der Polyolsynthese anhand 4 Batches (Esterpolyol auf Basis 65% Guajacolglycerinether)

Batch	OHZ	SZ	Viskosität	Aussehen
	mg KOH/g	mg KOH/g	mPas/60 °C	
15-1	141	2,0	1790	braun, homogen
15-2	142	2,2	1850	braun, homogen
15-3	139	2,5	1920	braun, homogen
15-4	142	2,1	1750	braun, homogen



Die Reproduzierbarkeit der Polyolsynthese ist sehr gut, die polyolspezifischen Wertigkeiten liegen innerhalb von engen Grenzen.

Seitens des Projektpartners Fraunhofer ICT wurden Glycerin- bzw. Glycidylether auf Basis von Syringol, Guajacol, Catechol und BCD-Öl zur Verfügung gestellt. Diese Muster wurden analysiert (Hydroxylzahl, Säurezahl) und ebenfalls für die Esterpolyol-Synthese eingesetzt. Bilder und Kenndaten zeigt Abbildung 94.



	Hydroxylzahl	Hydroxylzahl	Viskosität	Säurezahl	pH	Schmelzpunkt
	[mg KOH/g]	theoret.				
BCD-Oil Glycerin Ether	344		30.743	90	3,99	flüssig
Catecholglycidylether	724	870	fest	0	10,93	105,6
Syringylglycerinether	491	492	7.458	0	13,87	60,9
3-Guaiacyloxy-1,2-propyldiol	567	567	fest	0	13,58	100,2
	titrimetrisch	Glycerinether				

Abbildung 94: Catecholglycidylether, 3-Guaiacyl-1,2-propyldiol, Syringylglycerinether und BCD-Oil-Glycerin Ether (Muster von Fraunhofer ICT)

Beim Guajacolglycidylether konnten keine Unterschiede zu der zuvor eingesetzten Modellschubstanz (Chemikalien-Handel) festgestellt werden.

Auch auf Basis der Syringol- und Catecholderivate konnten entsprechende Esterpolyole synthetisiert werden. Aufgrund der sehr geringen Probemenge erfolgte die Umsetzung nur im Kleinstmaßstab (10 g Batch). Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 38: Synthetisierte Esterpolyole (Auszug) auf Basis der modifizierten Lignin-Abbauprodukte (BCD-Prozess)

Batch	Monomer	Funktionalität	Hydroxylzahl	Säurezahl	Viskosität	Molmasse	Anwendung
			[mg KOH/g]	[mg KOH/g]	[mPas]		
F119	Guajacolglycerinether/Adipin	2	100	21*	2689/60°C	1100	Elastomer
F120	Guajacolglycerinether/Adipin	2	70	26*	6479/60°C	1600	Elastomer
F123	Guajacolglycidylether (ICT)/Adipin	2	67	22*	3980/60°C	1670	Elastomer
F121	Guajacolglycidylether/Adipin	2	224	6	12577/25°C	500	Hartschaum (PIR)
F122	Guajacolglycidylether/Triol/Glykol	3	408	3	8440/25°C	275	Hartschaum (PUR)
F124	Catecholdiglycidylether (ICT)/Adipin/Glykol	4	378	4	2280/25°C	590	Vernetzer

Beim Catechol-Derivat sind die hergestellten Esterpolyole nicht linear sondern höherfunktionell. Diese Esterpolyole eignen sich insbesondere für Polyurethan-Hartschäume mit hohen Druckfestigkeiten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sowohl mit den Modellsubstanzen wie auch mit den später von Fraunhofer ICT gelieferten Mustern entsprechende, qualitativ hochwertige Esterpolyole mit unterschiedlichen Molmassen hergestellt werden konnten, die als Rohstoff für die Polyurethan-Herstellung eingesetzt werden können.

AP 4 – Konzeptentwicklung und Scale-up (Linde, IGB, CBP, WKI, ZS, VTA, Kraemer, Jowat, ICT)

AP 4.1 - Scale up der Basenkatalysierten Spaltung

Im Rahmen des Projekts wurde die mehrstufige Prozesskette aus kontinuierlicher basenkatalysierter Spaltung und anschließender Separation und Aufreinigung der organischen und wässrigen Spaltproduktphase in den Pilotmaßstab übertragen. Grundlage dafür lieferten die Voruntersuchungen am Fraunhofer ICT aus AP 2.

In Parameterstudien an der im Projekt errichteten Hochdruck-Miniplant-Anlage des Fraunhofer CBP wurde der Einfluss der Prozessparameter (Ligninkonzentration, NaOH-Konzentration, Temperatur und Verweilzeit) auf die basenkatalysierten Spaltungen von Organosolv-Lignin (Fraunhofer CBP) und Kraftlignin (Domtar BioChoice) untersucht und die vom Fraunhofer ICT ermittelten Skalierungsparameter nachgestellt.

Die Spaltproduktausbeuten wurden gravimetrisch bestimmt. Die Molmassen der BCD-Oligomere wurden mit einer HPLC-SEC charakterisiert. Die Gehalte an monomerem Guajacol, Catechol und Syringol im BCD-Öl wurden mittels GC-MS/FID quantifiziert.

Das Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung von Betriebspunkten mit hoher Ausbeute an Spaltprodukten und großem Depolymerisierungsgrad, d.h. geringe molare Massen der BCD-Oligomere und hohe Monomeranteile im BCD-Öl. Aus der Auswertung der (siehe Abbildung 95) zeigte sich, dass im Allgemeinen mit zunehmender Prozessintensität die BCD-Öl-Bildung steigt und die BCD-Oligomer-Bildung sinkt.

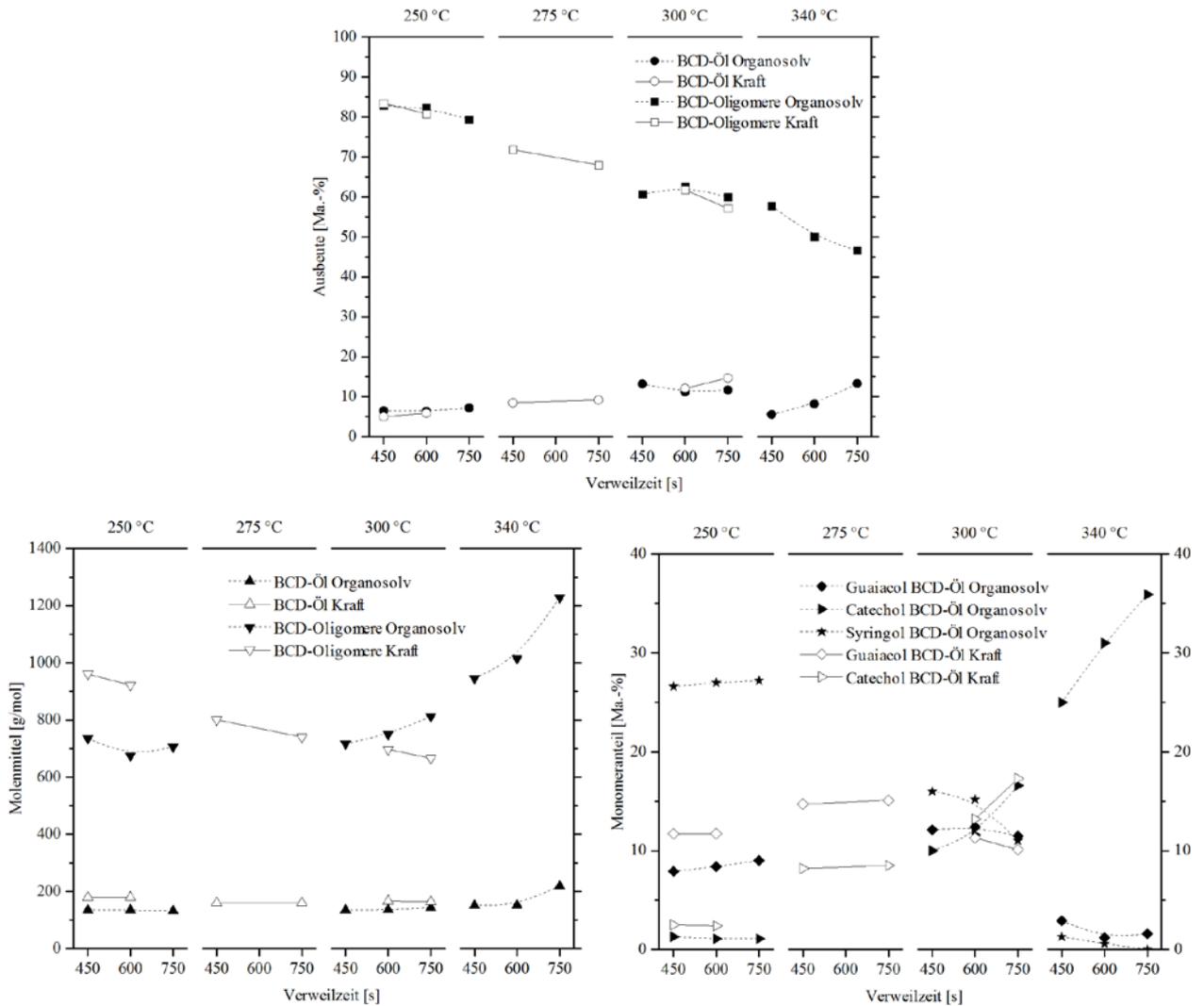


Abbildung 95: Einfluss von Temperatur (250; 275; 300; 340 °C) und Verweilzeit (450; 600; 750 s) auf die Ausbeuten, die Molennittel und den Monomeranteil im BCD-Öl bei der Depolymerisierung einer Kraft- bzw. Organosolv-Lignin-NaOH-Lösung (2,5 Ma.-% Lignin; 2,5 Ma.-% NaOH)

Mit Organosolv-Lignin wurde die höchste Ölausbeute von 13,3 Ma.-% und die geringste Oligomerausbeute von 46,6 Ma.-% bei 340 °C, 750 s und einer Lignin- bzw. NaOH-Konzentration von 2,5 Ma.-% erreicht. Dieses BCD-Öl setzte sich aus 1/36/0 Ma.-% Guaiacol/Catechol/Syringol zusammen. Bei Kraftlignin ist der gleiche Trend zu beobachten. Bei den strengsten Versuchsbedingungen (300 °C, 750 s) wurden die höchsten Ausbeuten mit 14,5 Ma.-% BCD-Öl und 58,8 Ma.-% BCD-Oligomer erreicht. Das BCD-Öl bei diesen Prozessbedingungen enthielt 9/24 Ma.-% Guaiacol/Catechol.

In Bezug auf die BCD-Öl-Zusammensetzung begünstigte eine Erhöhung der Temperatur von 250 auf 340 °C die Bildung von Catechol und reduzierte die Gehalte an Guaiacol und Syringol im BCD-Öl. Im Vergleich zu diesem Temperatureffekt, war der Einfluss der Verweilzeit deutlich geringer. Eine Erhöhung der Verweilzeit von 450 auf 750 s bei 300 °C begünstigte die Bildung von Catechol, reduzierte jedoch die Anteile von Guaiacol und Syringol.

Neben dem Einfluss von Temperatur und Verweilzeit wurde bei der Parameterstudie mit Organosolv-Lignin die Ligninkonzentration im Feed variiert (2,5; 5; 10 Ma.-%) und der Effekt auf die Ausbeuten, die Molmassen und die Monomeranteile im BCD-Öl bei gleichbleibenden Prozessparametern (300 °C; 600 s; 2,5 Ma.-% NaOH) untersucht (siehe Abbildung 96).

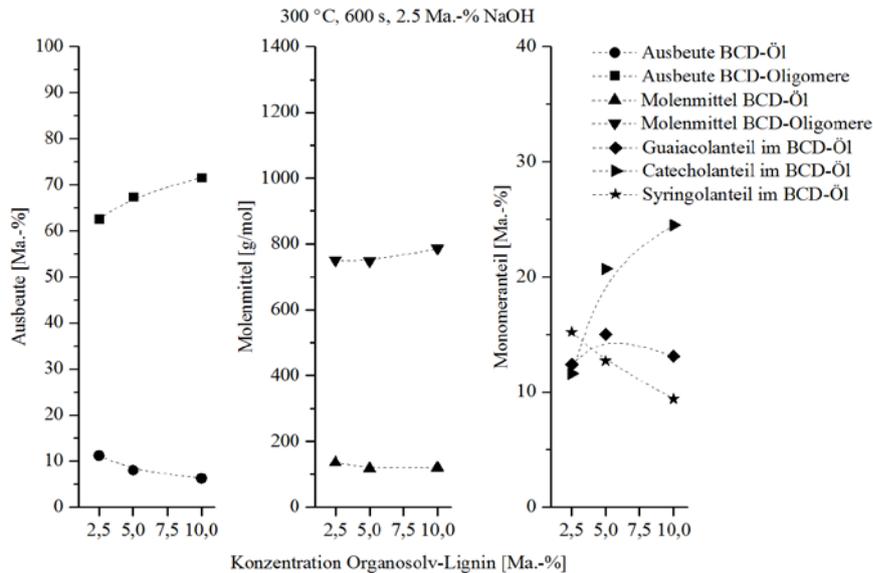


Abbildung 96: Einfluss der Ligninkonzentration (2,5; 5; 10 Ma.-%) auf die Ausbeuten, die Molenmittel und die Monomeranteile im BCD-Öl bei der Depolymerisierung einer Organosolv-Lignin-NaOH-Lösung (300 °C; 600 s; 2,5 Ma.-% NaOH)

Mit steigender Ligninkonzentration sinkt die Ausbeute an BCD-Öl von 12 Ma.-% (2,5 Ma.-% Lignin) auf 8 Ma.-% (10 Ma.-% Lignin). Die Zunahme der Molmasse und der Ausbeute oligomerer Spaltprodukte mit höherer Ligninkonzentration deutet auf eine unvollständige Deprotonierung der Hydroxylgruppen im Lignin durch eine zu geringe NaOH-Konzentration hin.

Aus diesem Grund wurde bei den Versuchen mit Kraftlignin sowohl die Lignin- als auch die NaOH-Konzentration erhöht. Durch das gleichbleibende Lignin:NaOH-Verhältnis konnten die Produktausbeuten über den gesamten Konzentrationsbereich konstant gehalten bzw. der Ausbeuteverlust vollständig kompensiert werden (siehe Tabelle 39). Bei den drastischsten Versuchsbedingungen (300 °C, 7,5 Ma.-% NaOH) wurde eine Agglomeration der BCD-Oligomere während der Fällung beobachtet (siehe Abbildung 97). Die Erhöhung der Eduktkonzentrationen führte jedoch auch zu einer Zunahme der Konzentrationen korrosiver Ionen (Cl^- , OH^-) und zu Werkstoffversagen nach einer Betriebszeit von ca. 130 h.

Tabelle 39: Einfluss der Lignin- und NaOH-Konzentration (2,5; 7,5 Ma.-%) auf die Ausbeuten bei der Depolymerisierung von Kraftlignin bei 300 °C und 750 s

	Ausbeute BCD-Öl (Ma.-%)	Ausbeute BCD-Oligomere (Ma.-%)
2,5 Ma.-%; 300 °C; 750 s	14,7	57,1
7,5 Ma.-%; 300 °C; 750 s	14,8	59,9

250 °C; 600 s; 7,5 Ma.-% Lignin bzw. NaOH



300 °C; 600 s; 7,5 Ma.-% Lignin bzw. NaOH



Abbildung 97: Vergleich der Spaltproduktsuspensionen nach der Fällung und der BCD-Oligomer-Phasen nach der Trennung bei verschiedenen Depolymerisierungsbedingungen

Der Downstream-Prozess zur Isolierung der Depolymerisierungsprodukte in (semi-)kontinuierlicher Fahrweise und industrierelevanter Umgebung wurde mit einer Fraktion (ca. 500 kg) aus der Parameterstudie zur Spaltung von Organosolv-Lignin durchgeführt. Die mechanischen und thermischen Trennverfahren wurden erfolgreich auf die Pilotanlagen des Fraunhofer CBP übertragen. Dabei erfolgte ebenfalls eine Auswahl und Auslegung skalierfähiger Trennoperationen und die Optimierung der Prozessführung. In Abbildung 98 ist das erstellte Verfahrenskonzept der Aufarbeitung im Pilotmaßstab dargestellt.

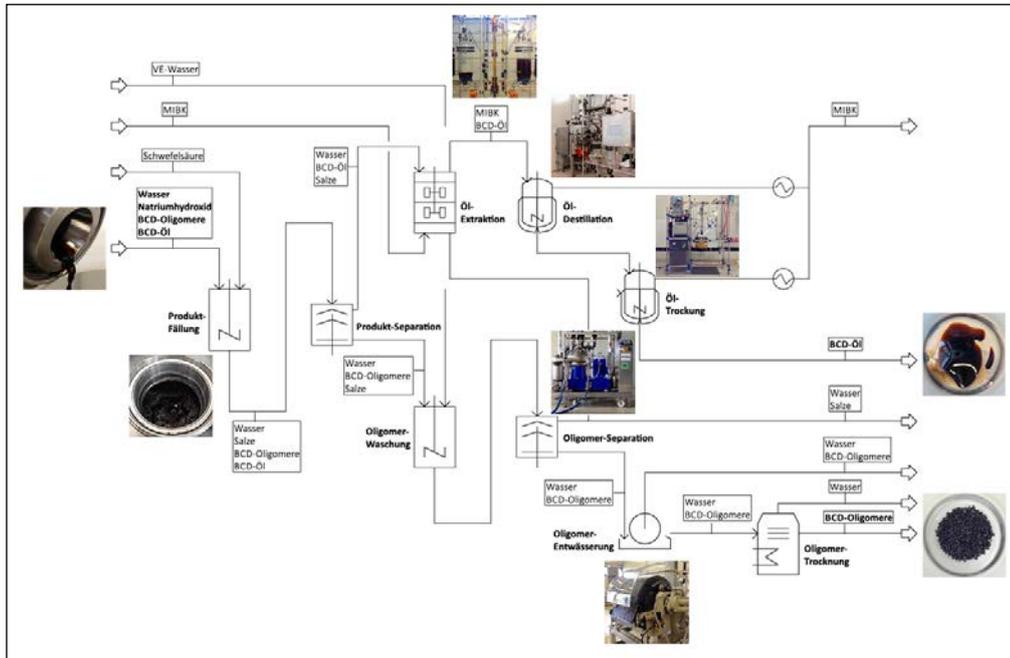


Abbildung 98: Fließschema des Downstream-Prozesses zur Fällung, Separation und Aufreinigung der Spaltprodukte im Pilotmaßstab

Hauptschwerpunkte der notwendigen Weiterentwicklung des Aufarbeitungsprozesses werden bei der Fällung und Separation der Feststoffphase ansetzen. Bei der Fällung ist geplant den Effekt von Temperatur, Säurekonzentration und pH-Wert aber auch der Depolymerisierungsbedingungen auf die Partikelgröße, Partikelmorphologie und Filtrierbarkeit der BCD-Oligomere zu untersuchen. Über die Projektlaufzeit hat das Fraunhofer CBP den Projektpartner diverse Muster, hauptsächlich für anwendungstechnische Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Überarbeitung und Instandsetzung der Pilotanlage

Nach Übertragung des Laborprozesses auf die Pilotanlage des Fraunhofer CBP und Durchführung einiger Versuche wurde Korrosion an Wärmetauscher und Verbindungsstücken beobachtet. Nach intensiver Untersuchung der korrodierten Bauteile anhand von computertomographischen Untersuchungen konnte Spannungsrisskorrosion (stress corrosion cracking SCC) an den Hochdruck-Fittings und am Erhitzer festgestellt werden (Abbildung 99), die durch konstruktive und materialtechnische Ursachen aufgetreten ist. Der Chlorid-/NaOH-Gehalt der technischen Lignine, die Temperatur und der Innendruck reichen nach derzeitigem Erkenntnisstand allein nicht aus, um SCC zu erzeugen. Aber in Verbindung mit der Spannungsüberhöhung im Gewinde aufgrund der Konstruktion der Rohrverbindungen kommt es in diesem Bereich zu trans- und interkristalliner Spannungsrisskorrosion

Es folgte eine systematische Untersuchung der Korrosionseigenschaften verschiedener hochkorrosionsbeständiger Stähle – u.a. Hastelloy, Inconel, Superduplex sowie der Umbau und die Reparatur der Anlage. Die Untersuchungen zur Materialbeständigkeit konnten abschließend nicht im Rahmen des Projekts vollumfänglich behandelt werden und sind Gegenstand weiterer Arbeiten.

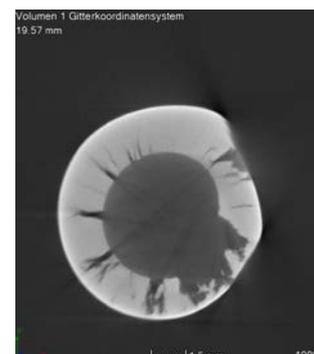


Abbildung 99: Eduktaustritt an der Anlage durch Korrosion, CT-Analyse des Hochdruckrohres

Scale-up der Monomersynthese

Von den im Labormaßstab erhaltenen Produkten der Umsetzungen von Guajakol mit Glycidylmethacrylat (Bremar VP 6462) und Allylglycidylether (Bremar VP 6461) wurden zunächst die wichtigsten makroskopischen Kennwerte wie Viskosität, Säurezahl und Farbzahl durch Kraemer ermittelt und durch Folgeversuche validiert. Die Parameter für Upscaling-Versuche wurden hiernach festgelegt. Als weiterer Schritt wurde in einem 20 l Edelstahlreaktor eine Menge von 15 kg von Bremar VP 6461 erfolgreich hergestellt. Da die Parameter für ein Upscaling von Bremar VP 6461 sehr ähnlich waren, wurde auf einen 15 kg Ansatz verzichtet. Von den acrylatfunktionellen Bindemitteln auf Basis von Guajakol (Bremar VP 6701) und Syringol (Bremar VP 6702) wurden ebenfalls die Upscaling-Parameter ermittelt und exemplarisch in einem 15 kg Ansatz für Bremar VP 6701 im 20 l Edelstahlreaktor umgesetzt.

Aufgrund der geringen Menge an Ligninölfraction die zur Verfügung stand, war der nächste Upscaling-Schritt im 20 l Edelstahlreaktor mit Bremar VP 6854 nicht durchführbar. Die Ergebnisse der Untersuchungen und die ermittelten Prozessparameter lassen jedoch darauf schließen, dass ein Upscaling-Prozess durchführbar sein sollte. Auch eine wirtschaftliche Betrachtung über Rohstoffpreise und Prozesskosten wurde durchgeführt. Hier fehlen lediglich die Kosten für die Ligninölfraction, die während der Projektlaufzeit nicht feststanden.

Verfahrenstechnische Bewertung der basenkatalysierten Depolymerisation sowie der Funktionalisierung

In diesem AP sollten die in den Arbeitspaketen 2 und 3 entwickelten Methoden der Lignin-depolymerisation sowie der Funktionalisierung und Modifikation der Ligninabbauprodukte unter verfahrenstechnischen Aspekten betrachtet werden. Darauf aufbauend sollten Konzepte zur weiteren Skalierung der Verfahren entwickelt werden.

Hinsichtlich der in AP 4.1 geplanten Bewertung der Einzelverfahren lagen Linde bis zum Ende der aktiven Teilnahme am Projekt Ende 2015 keine verwertbaren Ergebnisse anderer Projektpartner vor, weshalb diese Teilaufgabe nicht wie geplant bearbeitet werden konnte.

Auch in AP 4.2, der Konzeptentwicklung für die Skalierung, war es auf Grund der unzureichenden Datenlage nicht möglich, gemeinsam mit den Partnern, Konzepte für eine weitere Skalierung der Prozesse bis zur industriellen Dimension zu entwickeln.

Wie geplant wurde in AP 4.2 das Fraunhofer CBP bei der Inbetriebnahme und dem Probetrieb der Prozessstufe „Ligninspaltung“ unterstützt. In dieser Prozessstufe der Pilotanlage wird bei Temperaturen von bis zu 350 °C und bei maximal 300 bar Druck Lignin zu phenolischen Verbindungen, CO₂ und anderen Gasen umgewandelt. Der als Pulver bereitgestellte Ausgangsstoff Lignin (aus Kraftlignin und Organosolvignin) wurde mit VE-Wasser zu einer alkalischen Lösung angesetzt, von der 5 – 20 kg/h in den Reaktor geführt wurden. Dabei konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Bei Verwendung von Kraftlignin wurde eine höhere Entstehungsrate von Gasen (CO₂, H₂S) als bei Organosolvignin beobachtet.
- Aufgrund der Eigenschaften der Ausgangsstoffe kam es zur Korrosionserscheinungen an der Anlage, die dazu führten, dass die Versuche vorerst abgebrochen werden mussten. Eine abschließende Beurteilung der Skalierbarkeit der Prozessstufe konnte daher nicht durchgeführt werden. Die dafür erforderlichen, zusätzlichen Untersuchungen können erst nach erfolgter Instandsetzung der Anlage beginnen, die zeitlich nach dem Ende der Projektaktivitäten von Linde liegt. Bezüglich der Auswahl geeigneter Materialien für Reaktoren und kritische Anlagenbestandteile, wurden erste Erkenntnisse gewonnen. Diese Erkenntnisse sollen in die weitere Versuchsplanung am Fraunhofer CBP aufgenommen werden.

AP 5 – Polymerisation, Formulierung und Endproduktbewertung (ICT, ASK, Rampf eco, Rampf Gieß, WKI, Jowat, Kraemer)

AP 5.1 Darstellung von Polyurethansystemen (ICT, ASK, Rampf eco, Rampf Gieß)

Untersuchung der Rohstoffe

Bereits beim Vergleich der verschiedenen Lignine wurden große Unterschiede sichtbar. Die Lignine unterschieden sich bezüglich Farbe, Partikelgröße, Konsistenz, Reinheit und Feststoffgehalt.

Während viele kommerziellen Lignine wie das zunächst eingesetzte Kraftlignin (Kraftlignin I) eine dunkelbraune Farbe besitzen und eine sehr homogene und feine Partikelstruktur aufweisen, sind andere nichtkommerzielle Lignintypen wie das Organosolvlignin sehr grobkörnig. Vor dem Einsatz in Polyurethanformulierungen ist hier zunächst ein Mahlvorgang erforderlich, wobei die Feinheit der Ligninpartikel einen direkten Einfluss auf das Reaktionsverhalten (s. Ergebnisse PU-Weichformschaum) hat. Ergebnisse dazu zeigen Abbildungen 100 und 101.



Abbildung 100: Kraftlignin I (Feststoffgehalt: 96%, Schüttdichte tr.: 0,41 kg/m³)



Abbildung 101: Organosolv-Lignin (unterschiedliche Mahlgrade)

Da die Labormahlung zwar eine deutlich kleinere aber leider nicht ausreichend kleine Partikelgröße ergab, wurde die verwendete Organosolv-Lignincharge einer industriellen Mahlung beim Fraunhofer ICT unterworfen. Die Unterschiede sind sowohl visuell als auch anhand der ermittelten Werte für das Schüttdichte erkennbar. Aber auch bei den kommerziellen Ligninen gibt es Besonderheiten. Auffallend ist zum einen der sehr niedrige Feststoffgehalt des Domtar-Lignins (Kraftlignin II), gleichbedeutend mit einem sehr hohen Restwassergehalt. Dies erschwert die Verwendung in der Formulierung von PU-Gießmassen, da das ganze Wasser zunächst „entfernt“ werden muss. Zum anderen sind auch hier große, zum Teil auch harte Partikel zu sehen, die im Dispergiervorgang bei der Herstellung der Gießmassen stören (siehe Abbildung 102).

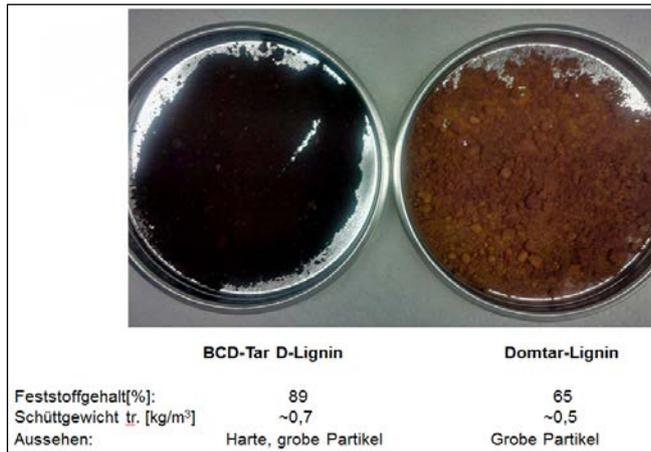


Abbildung 102: Domtar-Lignin und BCD-Tar auf Basis Domtar-Lignin

Wird das Domtar-Lignin zusätzlich einem basenkatalytischen Abbau unterworfen, um entsprechende Lignin-Oligomere herzustellen, entsteht, vermutlich bedingt durch die hohe thermische Belastung beim basenkatalysierten Abbau, ein sehr dunkles Lignin-Derivat.

Letztlich zeigte sich, dass die hier aufgeführten Parameter alle einen Einfluss auf die Dispergierbarkeit und das Reaktionsverhalten der Lignine in den unterschiedlichsten Matrixsystemen haben. Nur die partikelfreien, homogenen Lignine waren letztlich uneingeschränkt für die Nutzung in Weichformschäumen oder Gießharzen geeignet.

Einsatz der verschiedenen Lignine in PU-Weichformschäumen

Die Ligninpulver wurden in die verschiedensten Polyolmatrixsysteme eingebracht und bezüglich Dispergierbarkeit und Reaktionsverhalten verglichen. Es zeigte sich, dass es ungleich schwieriger ist, einen reaktionsfähigen Feststoff homogen einzuarbeiten als einen typischen unreaktiven Füllstoff. Während es nach Formulierungsanpassungen möglich war, einen Weichschaum mit einer homogenen Schaumstruktur zu erhalten, war eine hohe Oberflächengüte ohne agglomerierte Ligninpartikel nur mit den oben beschriebenen feinen Ligninpulvern realisierbar. Durch den Einbau der Lignine (bis 20% in der A-Komponente) reduzierte sich die Reaktivität des Systems. Dennoch war die Reaktivität ausreichend hoch, so dass nur geringe Zusätze an Katalysatoren erforderlich waren. Die Schaumstruktur war sehr gut, es trat nur geringer Schrumpf auf. Das interessanteste Resultat war die sehr gute Rückstellung der Weichschäume. Dies ist ein Hinweis auf den guten Einbau des festen Lignins in die PU-Matrix.

In Abbildung 103 sind der mit Kraftlignin I hergestellte Becherformschaum und die ermittelten Kennwerte dargestellt. Sowohl das Reaktionsverhalten als auch die Oberflächenstruktur sind gut. Lediglich feindisperse Ligninpartikel sind auf der Oberfläche erkennbar.



	Kraft-Lignin I
Abbindezeit [min]:	2-3
Klebfreizeit [min]:	<12
Raumgewicht [g/l]:	300
Shore 00:	75-80
Erscheinungsbild:	feine Partikel auf Oberfläche
Rückstellung:	++

Abbildung 103: Weichformschaum mit Kraftlignin I

Beim Einsatz der verschiedenen gemahlenden Organosolv-Lignine in PU-Schäumen ergeben sich die folgenden Unterschiede (siehe Abbildung 104):

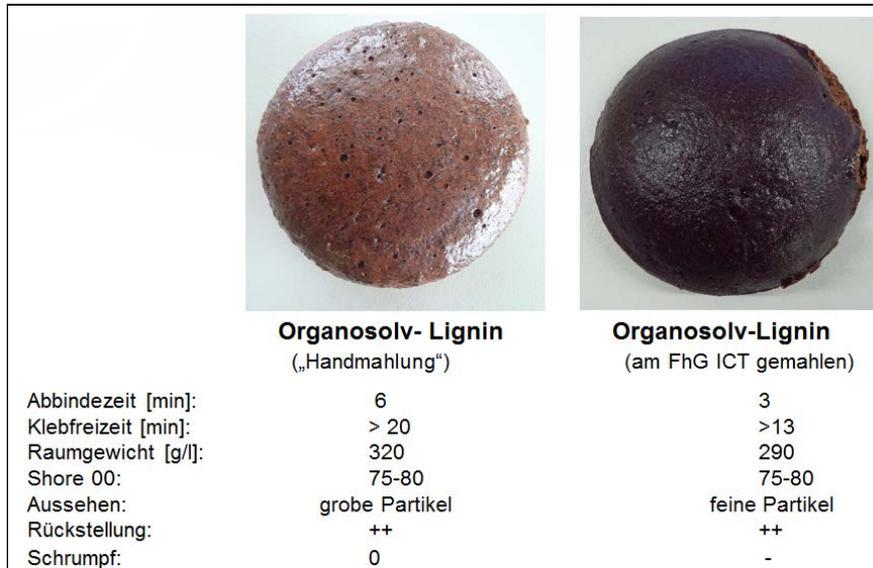


Abbildung 104: Weichformschaum mit Organosolv-Lignin (unterschiedliche Mahlgrade)

Das am Fraunhofer ICT gemahlene Ligninpulver lässt sich wesentlich besser in die PU-Matrix einarbeiten. Trotzdem sind immer noch feine Partikel auf der Schaumoberfläche erkennbar. Das feinere Ligninpulver hat zusätzlich eine deutlich höhere Reaktivität, aber bedingt durch diese höhere Reaktivität tritt auch ein leichter Schwund auf.

Einsatz der verschiedenen Lignine in PU-Gießharzen

Auch bei der Formulierung eines Polyurethangießharzes mit unterschiedlichen Lignintypen zeigte sich, dass die Ligninfeinheit einen erheblichen Einfluss auf die Polyurethaneigenschaften hat. Zum Einsatz kamen das Kraftlignin I und das handgemahlene Organosov-Lignin. Während die Eigenschaften beim Aushärten ähnlich sind (siehe Tabelle 40), zeigen sich die Unterschiede hauptsächlich bei Lagerung der ligninhaltigen Polyolkomponente (siehe Tabellen 41 und 42) und bei der anschließenden Erfassung der Mechanikdaten der Polyurethangießmassen (siehe Tabelle 43).

Tabelle 40: Viskosität Polyolmischung, Topfzeiten und Härteverlauf

	R16/2-3 Kraft-Lignin	R16/2-5 Organosolv-Lignin
Topfzeit (50g A)	00:05:15	00:07:30
Shore A/D 3h	A92/D35	A87/D32
Shore A/D 1d	D49	D53
Shore A/D 3d	D49	D53
Shore A/D 7d	D49	D53
Shore A/D 14d	D49	D53
Shore A/D 7d 85°C und 85%	A92/D33	A93/D33
Viskosität $\gamma=2,5$; 20°C [mPa*s]	2.280	nicht messbar*
Viskosität $\gamma=50$; 20°C [mPa*s]	2.180	nicht messbar*

*durch harte Ligninpartikel keine Messung am Rheometer möglich

Tabelle 41: Lagerstabilität bzgl. Topfzeit (Lagerung bei 50°C)

System:	sofort am 14.01.14	1 Woche am 23.01.14	2 Wochen am 30.01.14	4 Wochen am 13.02.14
R16/2-3	00:05:15	00:05:15	00:05:30	00:05:15
R16/2-5	00:07:30	00:17:00	00:23:00- 00:26:00	00:40:00- 00:50:00

Die Topfzeit ist bei der Formulierung mit Kraftlignin I über die Lagerzeit nahezu konstant, während bei Verwendung von Organosolv-Lignin die Reaktivität des Systems mit der Lagerzeit immer stärker gebremst wird.

Tabelle 42: Lagerstabilität bzgl. Absetzverhalten (Lagerung bei 50°C)

System:	sofort am 14.01.14	1 Woche am 23.01.14	2 Wochen am 30.01.14	4 Wochen am 13.02.14
R16/2-3		cremiger Bodensatz	cremiger Bodensatz	total abgesetzt, starker cremiger Bodensatz
R16/2-5	Lignin setzt sich bereits nach ca. 10 min ab	fester Bodensatz	körniger Bodensatz	körniger Bodensatz

Bei der Lagerung der A-Komponente trennt sich die Formulierung bei Nutzung des Organosolv-Lignins sofort auf und es bildet sich ein fester, körniger Niederschlag, die Formulierung mit Kraftlignin I ist dagegen wesentlich länger stabil, wenngleich auch hier die Homogenität noch nicht ausreichend ist.

Tabelle 43: Zugfestigkeit und Bruchdehnung

R16/2-3: Kraft-Lignin**Statistik:**

Serie	σ_M	ϵ_M	h	b	A_0
n = 3	MPa	%	mm	mm	mm ²
\bar{x}	11,0	39,7	4,11	6,07	24,95
s	0,327	2,3	0,02646	0,01732	0,20
v	2,99	5,85	0,64	0,29	0,78

R16/2-5: Organosolv-Lignin**Statistik:**

Serie	σ_M	ϵ_M	h	b	A_0
n = 3	MPa	%	mm	mm	mm ²
\bar{x}	9,70	23,2	4,243	6,04	25,63
s	0,199	2,7	0,005774	0,01	0,02
v	2,05	11,62	0,14	0,17	0,08

Die Zugfestigkeiten und Bruchdehnungswerte sind bei Verwendung von Kraftlignin I deutlich höher. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich durch die heterogene Mischung bei Verwendung von Organosolv-Lignin entsprechende Fehlstellen im PU-Material ausbilden, die zum vorzeitigen Bruch bei mechanischer Belastung führen. Die weiteren Untersuchungen im Gießharzbereich wurden aufgrund der oben beschriebenen Beobachtungen nur noch mit am Fraunhofer ICT gemahlenem Organosolv-Lignin durchgeführt. In den folgenden Tabellen 44 - 46 sind die Ergebnisse weiterer Untersuchungen mit Kraftlignin I und Organosolv-Lignin aufgeführt.

Tabelle 44: Shorewert nach Raumtemperaturhärtung für 2 Basisformulierungen mit den Füllstoffen Kraftlignin I, Organosolv-Lignin nach maschineller Mahlung und Kreide

	Shorewert (Shore A) nach RT-Härtung
LP_25_5 OSL	75
LP_25_6 KL	75
Referenz zu _5/_6	65
LP_25_7 OSL	45-50
LP_25_8 KL	55
Referenz zu _7/_8	50

Beim PU-Gießharzsystem LP_25_5/_6 nimmt die Shorehärte nach Einsatz von beiden Ligninarten zu. Beim System _7 bewirkt der Einsatz von Organosolv-Lignin dagegen keine Erhöhung des Härtewertes.

Zusätzlich wurden die formulierten A-Komponenten (mit Ligninanteil) einer Lagerstabilitätsbetrachtung unterzogen. Dazu wurden die A-Komponenten 7 Tage bei 50°C gelagert und danach die Viskosität und das Absetzverhalten des Füllstoffs sowie die Reaktivitätsänderung betrachtet (siehe Tabellen 45 und 46):

Tabelle 45: Viskosität und Absetzverhalten nach Temperaturlagerung

	Viskosität (Startwert am 27.11 bei RT in mPas)	Viskosität (am 4.12 nach 7 Tagen bei 50°C in mPas)	Absetzverhalten (am 4.12 nach 7 Tagen bei 50°C in mPas)
LP_25_5 OSL	3.310	3.560	Sedimentation, Aufrühren mögl., grobe Partikel
LP_25_6 KL	1.430	2.020	Sedimentation, Aufrühren mögl., feine Partikel
LP_25_7 OSL	21.500	38.200	Grobe Partikel, keine starke Sedimentation
LP_25_8 KL	12.800	18.700	Feine Partikel, keine starke Sedimentation, Schaum auf Oberfläche

Leider sind beide Dispersionen nicht komplett homogen. Auffällig ist zudem, dass das Organosolv-Lignin zu einer stärkeren Viskositätserhöhung führt und dass trotz der industriellen Nachmahlung große Ligninpartikel nachweisbar sind.

Tabelle 46: Reaktivität nach Temperaturlagerung

	Topfzeit (Startwert am 27.11 bei RT in Sekunden)	Topfzeit (am 4.12 nach 7 Tagen bei 50°C in Sekunden)
LP_25_5 OSL	40	37
LP_25_6 KL	40	33
LP_25_7 OSL	42	85
LP_25_8 KL	14	7
Referenz zu _7/_8	20	15

Auffällig ist hier wiederum die Sonderstellung des Systems LP_25_7. Nur bei dieser Formulierung erhöht sich bei Einsatz des Organosolv-Lignins die Topfzeit deutlich.

Diese Untersuchungen zeigen einerseits, dass sich das Organosolv-Lignin auch nach entsprechender Nachmahlung deutlich anders verhält als das Kraftlignin. Andererseits zeigt sich aber auch, dass bei günstiger Wahl der Basisformulierung die Unterschiede gering sind.

Einsatz von BCD Tar und Domtar-Basislignin im Vergleich zum Referenzsystem mit Kreide

Das Domtar-Lignin und der BCD-Tar auf Basis Domtar-Lignin wurden in zahlreichen PU-Formulierungen getestet. Dabei wurde die Einsatzmenge des Lignins variiert und der Einfluss des Ligningehalts auf die Mechanikwerte ermittelt. Beim Referenzsystem wurde Kreide als Füllstoff eingesetzt.

Die stark mit Partikel durchsetzten Lignine lassen sich nur schwer in die Polyolkomponenten einarbeiten. Bei steigendem Ligningehalt bilden sich Ligninagglomerate, die auch im ausgehärteten PU-Produkt zu erkennen sind. Das Auftreten von Ligninagglomeraten begrenzt somit den maximal möglichen Ligninanteil in der Formulierung. Während dieser Anteil beim Basislignin bereits bei 10% Zusatz zum Polyol erreicht wird, kann der Anteil an BCD-Tar wesentlich höher ausfallen. In nachfolgender Tabelle 47 sind die erreichten Shorewerte nach Raumtemperaturhärtung für eine ausgewählte Basisformulierung aufgeführt.

Tabelle 47: Shorewerte nach Raumtemperaturhärtung

	Füllstoffart / Gehalt[%]	Shorewert (Shore D) nach RT-Härtung
LPL_27_1	Domtar / 10%	40
LPL_27_2	Domtar BCD Tar / 10%	45
LPL_27_3	Domtar BCD Tar / 20%	50
LPL_27_4	Domtar BCD Tar / 30%	50
LPL_27_8	Kreide / 10 %	40

Zunächst ist hier zu erkennen, dass bei der Verwendung des BCD-Tars eine höhere Oberflächenhärte als beim Referenzsystem und bei der Verwendung des Basislignins resultiert. Dies konnte durch weitere Vergleichsversuche in anderen PU-Systemen bestätigt werden. Offensichtlich wirkt der niedrigmolekulare BCD-Tar im Vergleich zum hochmolekularen Basislignin stärker vernetzend. Außerdem ist zu erkennen, dass die Erhöhung von 10 auf 20% BCD-Tar in der Polyolkomponente stärker vernetzend wirkt. Beim Übergang auf 30% BCD-Tar tritt dagegen verstärkt eine Agglomeration der Ligninpartikel auf, daher erfolgt hier keine weitere Erhöhung der Oberflächenhärte.

Glycidolisierungsreaktion zur Erzeugung von zusätzlichen aliphatischen OH-Gruppen

Bei einem Molekulargewichtsabbau durch eine basenkatalytische Depolymerisierung (BCD) werden allerdings auch aliphatische OH-Gruppen abgebaut. Durch die fehlenden aliphatischen OH-Gruppen kann die Härtingsreaktion sehr langsam sein. Beobachtet wurden oft 3-4-mal längere Reaktionszeiten im Vergleich zu den nicht abgebauten Ligninen. Im Projekt ProLignin (FKZ 22021211) war der Unterschied noch größer (siehe Tabelle 48). Dies zeigt deutlich die Notwendigkeit einer nachträglichen Folgereaktion. Um die weniger reaktiven phenolischen OH-Gruppen in hochreaktive aliphatische OH-Gruppen umzuwandeln, sollte generell nach dem basenkatalysierten Abbau eine Umsetzung mit Reagenzien wie z.B. Glycidol erfolgen. Wie in Tabelle 49 zu sehen ist, erhielt man durch die Folgereaktion 2 Fraktionen, eine feste und eine flüssige (honigartige). Beide Fraktionen wurden getrennt betrachtet.

Tabelle 48: Reaktionsverhalten bei Gebrauch unterschiedlicher BCD-Varianten (aus ProLignin-Projekt)

Bezeichnung	Material	Topfzeit [min]
PL_18_3	BCD-Tar	100
PL_21_1	BCD-Tar + Glycidol fest.	10-15
PL_21_2	BCD-Tar + Glycidol fl.	10
PL_18_4	Referenz (Kreide)	7

Auch im Lignoplast-Projekt wurde der Domtar-BCD Tar einer Glycidolisierung unterworfen. Doch hier war der Effekt der Glycidolisierung nicht erkennbar (siehe Tabelle 49). Bei Verwendung des gleichen Polyolmatrixsystems wie im ProLignin-Projekt zeigen die unterschiedlichen BCD-Varianten keine Reaktivitätsunterschiede.

Tabelle 49: Reaktionsverhalten bei Gebrauch unterschiedlicher BCD-Varianten (LIGNOPLAST-Projekt)

Bezeichnung	Material	Topfzeit [min]
LPL_33_1	BCD Tar Domtar	11
LPL_33_2	BCD-Tar D. + Glycidol fest.	11
LPL_33_3	BCD-Tar D. + Glycidol fl.	11

Wie ist dies möglich? Eine mögliche Erklärung ist, dass der Molekulargewichtsabbau in beiden Projekten sehr unterschiedlich verlief. Wenn man die Analyseergebnisse der Projektpartner in beiden Projekten auswertet, erkennt man, dass das Molekulargewicht im ProLignin-Projekt von ca. 8000 g/mol auf ca. 800 g/mol abgebaut wurde, beim LIGNOPLAST-Projekt dagegen von 3000 g/mol auf 1000 g/mol. Gleichzeitig lieferten die Phosphor-NMR-Auswertungen sehr unterschiedliche Gehalte an aliphatischen OH-Gruppen. Beim ProLignin-Projekt ~1,5 mmol/g für das Basislignin und nur ~0,1 mmol/g für den BCD-Tar. Beim LIGNOPLAST-Projekt dagegen mit ~1,5 mmol/g den gleichen Ausgangswert für das Basislignin, aber mit 0,3-0,5 mmol/g deutlich höhere Restgehalte an aliphatischen OH-Gruppen im BCD-Tar. Eventuell sind diese verbleibenden OH-Gruppen ausreichend, um bei der Direktumsetzung des BCD-Tars im Polyurethansystem eine ausreichende Reaktivität zu erhalten. Natürlich sollte der hier beschriebene Erklärungsversuch durch weitere Versuche verifiziert werden.

Nutzung von Polyesterpolyolen vom Fraunhofer WKI für die Formulierung von PU-Gießharzen

In 2016 wurden hauptsächlich vom WKI hergestellte Polyesterpolyole in unterschiedlichen Gießharzformulierungen getestet. Dabei wurde Domtar-Lignin als „Alkoholkomponente“ mit Carbonsäureanhydriden zu Polyesterpolyolen umgesetzt. In Tabelle 50 sind die vom Fraunhofer WKI synthetisierten Polyesterpolyole aufgeführt. Zunächst wurde eine direkte Umsetzung mit PMDI in der Wärme versucht. Durch die zu hohe Reaktivität und die schlechte Handhabbarkeit aufgrund der hohen Viskositäten erfolgte dann aber eine Verdünnung mit gängigen Standardpolyolen (50:50-Mischung).

Tabelle 50: Ligninhaltige Polyesterpolyole

- > PE-LP-129: OHZ = 80, Lignin: 20% [fließfähig ab 60°C](#)
- > PE-LP-130: OHZ = 253, Lignin: 25% [fließfähig > 60°C](#)
- > PE-LP-131: OHZ = 267, Lignin: 25% [fließfähig > 60 °C](#)
- > PE-LP-132: OHZ = 283, Lignin: 30% [fließfähig ab 80°C](#)

Zunehmende
Viskosität

In den Tabellen 51-53 sind die Ergebnisse für 3 Verdünnungspolyole unterschiedlicher Hydrophilie aufgeführt.

Tabelle 51: Verwendung eines hydrophoben Verdünnungspolyols

LPL_28	PE-LP-129	PE-LP-130	PE-LP-131	PE-LP-132
Topfzeit [min]	5	7-10	7-10	15-20
Härtung Oberfl.	1-2 h	1-2 h	1 d	keine
Entformung nach	1 d	keine	keine	keine
Homogenität Gießl.	homogen	inhomogen	inhomogen	stark inhomogen
Shore D (Endh.)	60-65	30	<30	<<30

Tabelle 52: Verwendung eines hydrophilen Verdünnungspolyols

LPL_30	PE-LP-129	PE-LP-130	PE-LP-131	PE-LP-132
<u>Topfzeit</u> [min]	< 5	< 5	< 5	< 5
Härtung <u>Oberfl.</u>	< 30 min	< 30 min	< 30 min	< 30 min
Entformung nach	2-3 h	2-3 h	2-3 h	2-3 h
Homogenität <u>Gießl.</u>	homogen	homogen	homogen	homogen
<u>Shore D (Endh.)</u>	80	80	80	80

Tabelle 53: Verwendung eines sehr hydrophilen Verdünnungspolyols

LPL_29	PE-LP-129	PE-LP-130	PE-LP-131	PE-LP-132
<u>Topfzeit</u> [min]	5-7	5	< 5	< 5
Härtung <u>Oberfl.</u>	1 h	30 min	30 min	30 min
Entformung nach	1 d	1 d	1 d	1 d
Homogenität <u>Gießl.</u>	leicht inhomogen	leicht inhomogen	homogen	homogen
<u>Shore D (Endh.)</u>	75	80	80-85	80

Während anhand der dargestellten Ergebnisse keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Ligninpolyolen erkennbar sind, führt sowohl die Verwendung eines hydrophoben Verdünnungspolyols (siehe Tabelle 52) als auch die Verwendung eines sehr hydrophilen Verdünnungspolyols (siehe Tabelle 53) zu einem stärker abgestuften Aushärteverhalten der unterschiedlichen Ligninpolyole.

Insgesamt lassen sich die Ligninpolyole – vorausgesetzt man nutzt eine geeignete Polyolmatrix – sehr gut verarbeiten. Der große Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass hierbei keine störenden Ligninpartikel auf der Oberfläche der Gießmassen auftreten. Der Nachteil, dass durch die hohen Viskositäten der Ligninpolyole nur eine Verarbeitung bei erhöhter Temperatur (70-80°C) infrage kommt. Dies ist aus Gründen der Arbeitssicherheit und wegen der verstärkten Geruchsbildung der schwefelhaltigen Kraftlignine bei erhöhter Temperatur etwas problematisch. Hier wäre denkbar, dass durch eine Abänderung der Polyolherstellung, z.B. durch Einbringen von langen, flexiblen Ketten, eine Viskositätserniedrigung erzielt werden kann.

Lignin als reaktiver Füllstoff für Polyole

Lignin enthält funktionelle Hydroxyl-Gruppen, die mit Isocyanat reagieren können. Unmodifiziertes Lignin (siehe Abbildung 105) wurde deshalb direkt als reaktiver Füllstoff unter verschiedenen Verfahrensparametern in Polyolkomponenten eindispersiert bzw. gelöst und die Ergebnisse mit früheren Ergebnissen (Projekt Pro Lignin) verglichen.



Abbildung 105: Unmodifiziertes Lignin (rechts) in Polyol eindispersiert bzw. gelöst (Mitte, rechts)

Analysen ergaben, dass bei den eingesetzten Ligninen sowohl Hydroxylzahlen als auch Säurezahlen ermittelt werden konnten. Die analysierten Lignine enthalten somit Hydroxylgruppen und sind somit isocyanatreaktiv. Desweiteren enthalten die Lignine freie Säuregruppen (z.B. Carboxylgruppen).

Bereits geringe Zusätze von Lignin führen zu einem starken Viskositätsanstieg, was den Zusatz von Lignin beschränkt.

Ebenfalls wurden Lignine in Polyolkomponenten bzw. Diolen homogen gelöst. Die hergestellten, homogenen, dunkelbraunen Polyole wurden filtriert und dabei ein unlöslicher Anteil von ca.1% abfiltriert.

Bei den „Lignin-Polyolen“ handelt es sich nicht um Dispersionen sondern um homogene Lösungen.

Insgesamt zeichnen sich die Organosolv Lignine durch niedrigere Säurezahlen aus, was beim Zusatz als Füllstoff vorteilhaft ist. Allgemein haben die Organosolv-Lignine einen deutlich niedrigeren Eigengeruch im Vergleich zu Kraft-Ligninen und können deshalb besser in Polyurethan-Kunststoffe eingesetzt werden.

Polyurethanschäume auf Basis von unmodifiziertem Lignin

Auf Basis der zuvor hergestellten Lignin-Dispersionen bzw. Lignin-Polyole wurden Polyurethan-Hartschäume produziert. Das Lignin wurde zu 30% der Polyolkomponente zugesetzt und die verarbeitungstechnischen Daten ermittelt.

Das ligninhaltige-System zeigte eine höhere Reaktivität als das Standardsystem. Sowohl die Startzeit als auch die Abbinde- und Steigzeit als Maß für die Reaktivität gegenüber Isocyanat waren deutlich niedriger und das System damit deutlich schneller. Die Zellstruktur (Größe, Gleichmäßigkeit und Verteilung der Schaum-Poren) war gegenüber dem Standardsystem deutlich gröber, was prinzipiell nachteilig ist.

Das Raumgewicht des ligninhaltigen Systems ist deutlich niedriger. Dies lässt sich auf den Wassergehalt des Lignins zurückführen. Das Wasser reagiert mit Isocyanat unter CO₂-Freisetzung, welches als Treibmittel wirkt. Das Lignin wurde deshalb getrocknet. Bei Einsatz von getrocknetem Lignin konnte die entsprechende Dichte analog zum Originalsystem erreicht werden.

Auf Basis der ligninhaltigen Hartschaum-Systeme wurden Polyurethane produziert und die Kunststoff-Eigenschaften analysiert (siehe Abbildung 106).

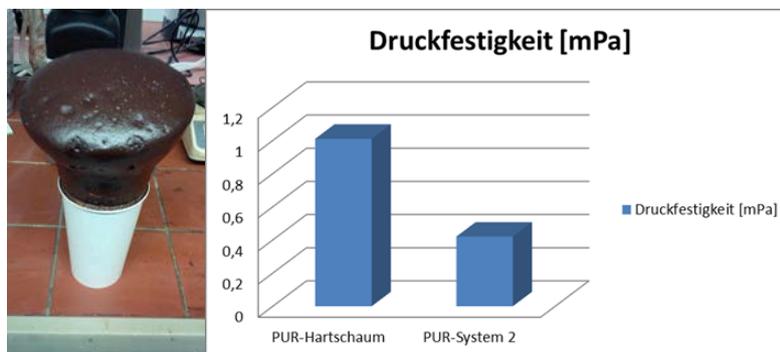


Abbildung 106: Ligninhaltiger Polyurethan-Hartschaum (30% Lignin) und die Druckfestigkeit im Vergleich zum Referenzschaum

Die Analysen ergaben, dass die Druckfestigkeit bei den Hartschäumen mit 30% Lignin deutlich niedriger ist gegenüber dem Vergleichssystem ohne Lignin. Damit bestätigt sich wie bei früheren Lignin-Untersuchungen, dass der Zusatz von unmodifiziertem Lignin zu einer Reduktion der Härte der Hartschäume führt. Lignin wirkt in Hartschäumen als Weichmacher.

Auf Basis früherer Untersuchungen (Pro Lignin) wurde das Lignin vom Fraunhofer CBP in bereits für Lignin optimierte Polyurethan-Formulierungen eingesetzt und halbhartes Integralschaum-Formteile produziert (siehe Abbildung 107).



Abbildung 107: Halbhartes Integralschäume und Formteile auf Basis von 30% Lignin

Das Organosolv-Lignin konnte erfolgreich in Rezepturen eingearbeitet werden, die hinsichtlich des Lignin-Einsatzes optimiert wurden. Der Einsatz von Lignin eignet sich idealerweise in halbhartem Polyurethansystemen. Hier sind höhere Ligninzusätze bis zu 50% möglich. In halbhartem Polyurethansystemen wirkt Lignin als Vernetzer und führt zu deutlich besseren Eigenschaften hinsichtlich Härte und Zugfestigkeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich der Einsatz des Organosolv-Lignins vom Fraunhofer CBP als reaktiver Füllstoff in Polyurethan-Systemen nicht signifikant von den bereits in früheren Projekten untersuchten Ligninen (Kraft/Steam Explosion) unterscheidet. Die ligninhaltigen Polyole sind deutlich höherviskos. Der Lignineinsatz in Hartschäumen führt zu nachteiligen Veränderungen der Schaumeigenschaften, der Einsatz in optimierten halbhartem Polyurethan-Systemen ist möglich.

Einsatz der Lignin-Monomere

a) Catechol, Syringol, Guajakol

Die wichtigsten, niedermolekularen Spaltprodukte aus Ligninen sind die Monomere Syringol, Catechol und Guajakol. Alle Verbindungen enthalten Hydroxylgruppen, die prinzipiell als funktionelle Gruppen mit Isocyanat reagieren und somit (Poly-)Urethane bilden können. Im Rahmen des Projektes wurden auf Basis dieser Monomere neue Polyurethan-Systeme und somit innovative Polyurethan-Kunststoffe entwickelt.

Für die ersten Untersuchungen wurden Modellsubstanzen aus dem Chemikalienhandel eingesetzt und hinsichtlich der polyolrelevanten Spezifikationen analysiert (siehe Tabelle 54).

Tabelle 54: Spezifikationen der Grund-Monomere

Bezeichnung	Struktur	Molmasse	Funktionalität	Hydroxylzahl	Säurezahl	SmP	SdP
				[mg KOH/g]	[mg KOH/g]	°C	°C
Catechol	1	110	2	887(1020)	4	105	245
Guajakol	2	124	1	421(452)	2	28	205
Syringol	3	154	1	356(364)	0,1	57	261

Wie aus Tabelle 54 ersichtlich ist sind die Monomere mit Molmassen von 110-154 niedermolekular, bei Schmelzpunkt über 25° handelt es sich um Feststoffe. Die Hydroxylfunktionalität liegt im Bereich 1-2.

Die Hydroxylzahl als wichtiger Spezifikationswert für Polyurethan-Monomere (Polyole) wurde theoretisch berechnet (Werte in Klammern) und praktisch nach DIN 53240 bestimmt. Bei den beiden Monomeren Guajakol und Syringol stimmen die praktisch ermittelten Hydroxylzahlen mit den theoretischen sehr gut überein, beim Catechol werden deutlich niedrigere Werte mittels der praktischen Bestimmung analysiert. D.h., dass bei der Bestimmung von Catechol bzw. der zwei in benachbarter Position sitzenden Hydroxylgruppen (1,2 –Position) die Hydroxylbestimmung mittels Titration beeinträchtigt wird.

Die Säurezahlen wurden ebenfalls nach DIN 53402 bestimmt, wobei diese erwartungsgemäß in niedrigen Bereichen < 5 mg KOH/g liegen und damit für die spätere Verarbeitung als Polyurethan-Monomer prinzipiell geeignet sind.

Catechol kann als bifunktionelles Monomer mit zwei Hydroxylgruppen höhermolekulare Polymerketten bilden. Die Monomere Guajakol und Syringol haben keine Funktionalität ≥ 2 und erfüllen damit nicht die Voraussetzung für geeignete Monomere bezüglich der Funktionalität. Diese monofunktionellen mit nur einer Hydroxylgruppen führen zum Kettenabbruch und können damit nicht bzw. nur begrenzt als Monomerbaustein eingesetzt werden.

Es hat sich in späteren Untersuchungen gezeigt, dass diese nur in kleinen Konzentrationen als Additiv/Modifizier in Verbindung mit hochfunktionellen Partner eingesetzt werden können um z.B. die Brandeigenschaften von Polyolen bzw. Polyurethanen positiv zu beeinflussen. Bei Einsatz in höheren Konzentrationen bzw. in Verbindung mit bifunktionellen Reaktionspartnern vermindern sich die Polymereigenschaften (z.B. Zugfestigkeit) infolge des Kettenabbruchs drastisch.

Die weiteren Arbeiten konzentrieren sich deshalb auf das Catechol, welches von der Funktionalität als Einzigestes dieser Monomere als Polyurethan-Baustein geeignet ist.

Von der Struktur (siehe Abbildung 108) der Monomere handelt es sich bei den Hydroxylgruppen um aromatische Hydroxylgruppen.

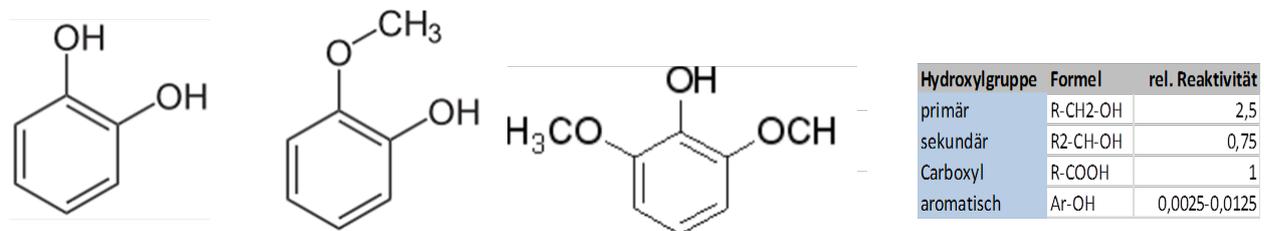


Abbildung 108: Strukturen der Monomere mit der relativen Isocyanat-Reaktivität (Literaturwert)

Wie aus Abbildung 108 ersichtlich ist, handelt es sich bei den Hydroxylgruppen ausschliesslich um phenolische bzw. aromatische Hydroxylgruppen. Anhand der Literaturwerte für die relative Isocyanatreaktivität ist erkennbar, dass diese Hydroxylgruppen extrem reaktionsträge gegenüber Isocyanat sind. Die Reaktivität liegt um den Faktor 1000 niedriger als bei den Hydroxylgruppen (primäre, sekundäre) handelsüblicher Polyole, die für die Polyurethanherstellung eingesetzt werden.

Die aromatischen Hydroxylgruppen sind deutlich weniger reaktiv wie die üblicherweise eingesetzten primären und sekundären Hydroxylgruppen. Die Isocyanatreaktivität wurde untersucht mittels DSC. Die Reaktivität der Monomere muß deshalb über Modifizierung (Prepolymer-/Polyolherstellung) und/oder über Katalyse und Temperatur erhöht werden, um eine ausreichend schnelle und quantitative Vernetzung zu erzielen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die Monomere Catechol, Guajakol und Syringol nur bedingt als Monomere für Polyurethankunststoffe eignen. Die Monomere Guajakol und Syringol eignen sich aufgrund der Monofunktionalität nicht als Monomer für Polymere, da die Funktionalität zu gering ist. Das Catechol als bifunktionelles und damit geeignetes Monomer wurde weiter hinsichtlich des Einsatzes als Polymerbaustein untersucht. Aufgrund der sehr niedrigen Isocyanatreaktivität der phenolischen Hydroxylgruppen sind Modifikationen (Prepolymerherstellung) bzw. Reaktionsbeschleunigungen über Katalyse und/oder Temperatur notwendig.

b) BCD-ÖL und BCD-Teer als Monomer für die Esterpolyol- bzw. Polyurethan-Synthese

Wie bereits in den Vorarbeiten untersucht, enthalten die BCD-Öle auch monofunktionelle Bestandteile, die bei der Polymerherstellung zum Kettenabbruch führen. Ferner reduzieren sich durch den BCD-Prozess der Anteil an reaktiveren, aliphatischen Hydroxylgruppen und es werden vermehrt bzw. ausschliesslich aromatische Hydroxylgruppen gebildet. Wie bereits schon mehrfach beschrieben, sollten die BCD-Produkte deshalb durch Modifizierung (Glycidolysierung, Epoxidierung) in höherfunktionelle Produkte (Funktionalität ≥ 2) mit höheren Anteilen an primären/sekundären Hydroxylgruppen überführt werden.

Es wurden trotzdem auf Basis der Modellsbstanzten und BCD-Produkten erste, orientierende Versuche durchgeführt. Diese Edukte zeigt Abbildung 109.



Abbildung 109: Muster BCD-Teer und BCD-Öl (Lieferant Fraunhofer ICT)

Hierbei wurde die geringe Eigenreaktivität der Produkte durch erhöhte Katalyse angepasst.

Es konnten aus den entsprechenden Monomeren (Guajacol) und BCD-Öl Polyurethane mit höheren Anteilen an Katalysatoren hergestellt werden. Ein Produkt zeigt Abbildung 110. Diese zeigen jedoch aufgrund der monofunktionellen Bestandteile sehr schlechte Produkteigenschaften.



Abbildung 110: Polyurethan auf Basis von reinem Guajacol

Das BCD-Teer ist schlecht mischbar und daher von der Verarbeitung problematisch. Sowohl mit Standard-Polyolen als auch mit Isocyanat ergeben sich Separationen /Phasentrennung, die die Verarbeitbarkeit negativ beeinflussen.

Aufgrund der geringen Probenmenge konnten keine weitergehenden Versuche durchgeführt werden. Für weitere Versuche sind weitere Mustermengen notwendig, die im Rahmen einer Projektverlängerung geliefert werden sollen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich das BCD-Öl aufgrund des hohen Gehalt an monofunktionellen Bestandteilen und das BCD-Öl bzw. BCD-Teer aufgrund der geringen Reaktivität nur bedingt als Monomer für Polyurethan-Kunststoffe eignen. Für einen sinnvollen Einsatz als Monomer sollten die BCD-Produkte in der Form modifiziert werden, dass die Hydroxylgruppen-Reaktivität und –Funktionalität erhöht wird.

Modifizierte Lignin-Monomere

a) Glycidolysierung

Seitens des Projektpartners ICT wurden die Monomere Catechol, Syringol und Guajakol modifiziert, indem diese in einer chemischen Reaktion mit Glycidol zu den entsprechenden Glycerinethern umgesetzt wurden. Dabei wird die phenolische Hydroxylgruppe verbraucht und es entstehen zwei neue Hydroxylgruppen (siehe Abbildung 111).

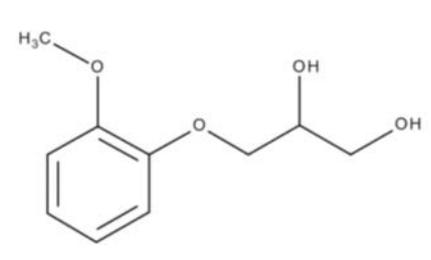


Abbildung 111: Guajakolglycerinether als Reaktionsprodukt von Guajakol und Glycidol

Durch die Glycidolisierung entstehen aus einer sehr reaktionsträgen, phenolischen Hydroxylgruppe zwei neue, wesentlich reaktivere Hydroxylgruppen (primär, sekundär). Damit eignen sich diese Glycerinether von der Funktionalität und Reaktivität wesentlich besser als Monomere für Polyurethan-Kunststoffe.

In Tabelle 55 sind die bisherigen Werte der Glycerinether dargestellt, Abbildung 112 zeigt die Glycidol-Reaktionsprodukte.

Tabelle 55: Wertigkeiten der Glycidol-Reaktionsprodukte (Proben: Fraunhofer ICT)

Bezeichnung	Molmasse	Funktionalität	Hydroxylzahl	Säurezahl	SmP	SdP
			[mg KOH/g]	[mg KOH/g]		
Catecholdiglycidylether	258	4	889 (870)			
Guaiacylglycidylether	198	2	561 (567)		80	
Syringylglycidylether	228	2	517 (492)			



Abbildung 112: Muster der Glycidol-Reaktionsprodukte (Proben: Fraunhofer ICT)

Wie aus Tabelle 55 ersichtlich ist, wurden die ursprünglichen Funktionalitäten durch die Glycidolisierung verdoppelt und die ermittelten Hydroxylzahlen entsprechen den theoretisch berechneten Werten (in Klammern).

Die Glycidolisierung stellt eine sehr wichtige Modifizierung dar, um aus den ursprünglich weniger geeigneten Monomeren Catechol, Syringol und Guajakol entsprechende modifizierte Monomere (Glycerinether) herzustellen, die sich aufgrund der höheren Funktionalität und Reaktivität wesentlich besser für den Einsatz als Monomere für Polyurethan-Kunststoffe eignen.

Im Hause Rampf wurden deshalb auch weitergehende Untersuchungen zur Glycidolisierung durchgeführt mit der Zielsetzung, die Übertragung des Prozesses in einen größeren Produktionsmaßstab (Scale Up) zu erörtern.

Es wurde die Glycidolysierung auf Basis des Verfahrens vom Projektpartners ICT in Ethanol untersucht und mit einem patentiertem Verfahren ohne Lösungsmittel verglichen.

Glycidol ist von den sicherheitstechnischen Belangen (REACH in Anhang XVII gelistet) und von der Verfügbarkeit ein sehr kritischer Rohstoff. Von der Verfahrenstechnik und den Rohstoffkosten (ca. 16,50 €/kg) wird dies die Wirtschaftlichkeit des Prozesses beeinflussen. Parallel werden deshalb alternative Modifikationsmöglichkeiten geprüft.

Damit ist die Glycidolysierung ein sehr interessanter Prozeß um die Lignin-Monomere Catechol, Syringol, Guajakol sinnvoll für Polyurethan-Anwendungen zu modifizieren. Ein industrieller Maßstab scheint aber unter den wirtschaftlichen und sicherheitsrelevanten Voraussetzungen nach dem heutigen Stand der Technik erschwert.

b) Glycidetherherstellung über Epichlorhydrin

Als Alternative zur Glycidolysierung wurde deshalb die Glycidether-Herstellung mittels Epichlorhydrin in Erwägung gezogen. Die Umsetzung von Lignin-Monomeren mit Epichlorhydrin zu Glycidethern ist technisch möglich und wirtschaftlich interessant. Aufgrund der Rahmenbedingungen (REACH) wird die Synthese von Glycidethern erst weiter verfolgt, wenn die Monomere in ausreichenden Mengen und definiert zur Verfügung stehen. Die Bereitschaft bei den Herstellern von Epoxiden ist dabei prinzipiell vorhanden.

c) Prepolymere

Catechol, Syringol und Guajakol eignen sich aufgrund der geringen Reaktivität und Funktionalität nur bedingt als Monomer für Polyurethane. Es wurde deshalb versucht, diese Monomere durch eine Vorreaktion

(Prepolymerisierung) mit Isocyanat zu höhermolekularen, geeigneteren Produkten (Prepolymere) umzusetzen (siehe Abbildung 113)

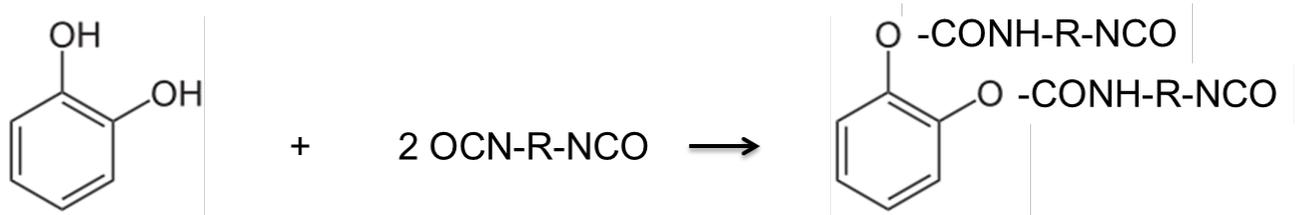


Abbildung 113: Herstellung von Prepolymeren aus Catechol und Isocyanat

Durch die Prepolymerisierung können die weniger reaktiven Hydroxylgruppen durch reaktivere Isocyanatgruppen ersetzt werden. Die hergestellten Prepolymere können dann als Monomer für die Polyurethan-Herstellung eingesetzt werden. In Tabelle 56 sind die Eigenschaften der Prepolymere gezeigt.

Tabelle 56: Eigenschaften der Prepolymere auf Basis MDI und Catechol bzw. Glycerinether

Bezeichnung	% Polyol	% NCO	Isocyanat	Dispersion
Prepo 5	10 (Catechol)	21,3	MDI	homogen
Prepo 12	10 (Guajacolglycerinether)	25,2	MDI	homogen

Die Prepolymerherstellung scheint eine Modifikation darzustellen um das Catechol als Monomerbaustein in Isocyanat-Prepolymere zu integrieren und damit wesentlich reaktivere Catechol-Monomerbausteine zu erhalten. Allerdings ist Catechol extrem reaktionsträge und damit sind auch bei der Prepolymerherstellung hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten und gegebenenfalls Katalysatoren notwendig, die die Prepolymer-Eigenschaften negativ beeinflussen (Lagerstabilität, Vernetzung). Da die Bindung der phenolischen Hydroxylgruppe mit der Isocyanatgruppe (thermisch) instabiler ist, muß untersucht werden, inwieweit sich dies negativ auf die späteren PUR-Eigenschaften auswirkt.

Ideal verlief die Prepolymerherstellung mit den Glycerinethern wie z.B. Guajacolglycerinether. Die Prepolymere konnten unter den normalen Bedingung bei 60-80° C hergestellt werden und es erfolgte eine quantitative Umsetzung der vorhandenen, reaktiveren primären/sekundären Hydroxylgruppen. Muster zeigt Abbildung 114.



Abbildung 114: Isocyanat-Prepolymere auf Basis 10%, 20% und 30% Guajacolglycerinether

Es wurden weitere Prepolymere auf Basis MDI/Guajacolglycerinether entwickelt und produziert. Eingesetzt wurden Konzentrationen bis zu 30% Guajacolglycerinether. Die hergestellten Prepolymere sind absolut klar/homogen und entsprechen in den Viskositäten und NCO-Gehalten typischen Prepolymeren.

d) Esterpolyolherstellung

Die Esterpolyol-Synthese wurde wie unter AP 3.6 beschrieben durchgeführt.

Auf Basis der synthetisierten Esterpolyole wurden Hartschaumsysteme, Integralhartschaumsysteme und Elastomersysteme entwickelt, um einen weiten Applikationsbereich der Polyurethan-Kunststoffe abzudecken (siehe Tabelle 57).

Tabelle 57: Esterpolyole und Polyurethane auf Basis von Guajacol (Glycerin-/Glycidylether)

Monomer	Ausgangsstoff	Esterpolyol			Polyurethan				Typ
		Guajacol	Viskosität	Hydroxylzahl	Dichte	Härte	Druckfestigkeit		
		%	mPas/25°C	mg KOH/g	kg/m ³	Shore	mPa		
Guajacol	Glycerinether	55%	1750	398	600	60/D		Integral-Hartschaum	
Guajacol	Glycerinether	28%	1650	370	80		1,29	Hartschaum	
Guajacol	Glycerinether	55%	1750	398	80		1,36	Hartschaum	
Guajacol	Glycidether	60%	1800/60°C	120	550	70/A		Elastomer	

Beim Integralhartschaum-System (IHS) wurden entsprechende Prüfplatten mit einer Formteildichte von 600 kg/m³ (Standard-System) produziert, die mit einer Shore-D-Härte von 60 hervorragend im Spezifikationsbereich liegen. Ein Produktmuster zeigt Abbildung 115.

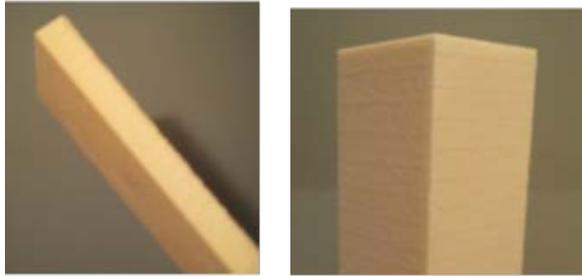


Abbildung 115 : Integralhartschaum-Prüfplatte(links) und Hartschaum auf Basis Guajacol-Glycerinether (55% im Polyolanteil)

Die Polyurethan-Hartschäume mit bis zu 55% Guajacolglycerinether im Polyolanteil weisen eine hohe Druckfestigkeit auf, die eine sehr wichtige Kenngröße von Hartschäumen darstellen. Im Gegensatz zum reinen Lignin, welche eine Reduktion der Druckfestigkeit bewirken, werden bei den Esterpolyolen auf Basis von Guajacol-Glycerinether die hohen Anforderungen an die Druckfestigkeit erfüllt.

Desweiteren wurden auf Basis von Guajacol-Glycidether entsprechende Esterpolyole mit höheren Molmassen produziert und daraus Elastomere hergestellt, die niedrige Härte (Shore A 70) und flexible Materialeigenschaften aufzeigen. Damit scheint auch ein Einsatz von Guajacol-Glycidethern im Elastomer-Bereich möglich zu sein.

Es konnte somit gezeigt werden, dass das Monomer Guajacol in Form der modifizierten Varianten (Glycidether, Glycerinether) über die Esterpolyol-Synthese in zahlreichen Polyurethan-Applikationen eingesetzt werden kann und damit ein hohes Potential als Monomer für die Kunststoffindustrie hat.

PIR-Hartschäume auf Basis von Guajacol-Derivaten

Durch einen höheren Isocyanat-Anteil bildet sich in den PIR-Schäumen Isocyanurat, welches zu einer höheren Druckfestigkeit und zu einem verbesserten Flammenschutz beiträgt. Esterpolyole auf Basis von Guajacol (AP 3.6) wurden deshalb für neu entwickelte PIR-Systeme eingesetzt und die Eigenschaften der daraus hergestellten PIR-Hartschäume (Isolation, Bau-Industrie) ermittelt (siehe Abbildung 116).



Abbildung 116: PIR-Hartschaum auf Basis Guajacol mit den entsprechenden Wertigkeiten

Die PIR-Schäume auf Basis von Guajacol sind in den Wertigkeiten (Druckfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Brandverhalten) etwas schlechter wie die Referenzschäume, aber noch deutlich in den üblichen Spezifikationsgrenzen. Durch weitere Optimierungen in der Esterpolyol-Synthese und in der PIR-Formulierung stecken hier noch Potentiale, so dass auch diese Esterpolyole in den bedeutenden Markt der PIR-Hartschäume (Bauindustrie, Isolationsschaum) eingesetzt werden können.

Einsatz von Ligninen / Ligninderivaten in Düngemittelbeschichtungen

In den ersten Versuchsreihen wurde seitens ASK ein standardisiertes Beschichtungs- und Abprüfungsverfahren erarbeitet um die Gebrauchseigenschaften der ligninmodifizierten Polyolkomponente mit dem derzeitigen Stand der Technik zu vergleichen.

Dazu wurde handelsüblicher NPK-Dünger in einer Beschichtungstrommel mit 10 % Polyurethan, bestehend aus genanntem Polyol- und der Isocyanatkomponente beschichtet. Polyol und Isocyanat wurden vorgemischt und in der rotierenden Trommel gleichmäßig auf dem Dünger verteilt. Die Härtung wurde durch einen gasförmigen Katalysator (tert. Amin) ausgelöst. Dabei entstand ein gleichmäßig beschichtetes, rieselfähiges und klebfreies Granulat. Ein Foto des Versuchsaufbaus zeigt Abbildung 117.



Abbildung 117: Foto der Beschichtungsapparatur

Die Abgabe der Wirkstoffe bei Langzeitdüngern lässt sich bestimmen, indem man den Dünger in Wasser gibt und die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Dies kann bei Raumtemperatur oder in einem beschleunigten Verfahren unter Rückfluss bei 100 °C erfolgen. Die Versuchsaufbauten sind in Abbildung 118 gezeigt.



Abbildung 118: Versuchsaufbauten zur Prüfung der Wirkstoffabgabe

In den Versuchsreihen wurde in der Polyolkomponente bestehend aus Phenolharz, Cardanol und Rizinusöl, das Phenolharz durch Lignin – modifizierte Harze ganz oder teilweise ausgetauscht.

Um eine ausreichende Vernetzung mit Isocyanaten zu erreichen, müssen das Phenolharz oder der Ersatzstoff mindestens bifunktionell sein, d.h. es müssen mindestens zwei Hydroxylgruppen in einem Molekül vorhanden sein. Diese Voraussetzung wird auch von den oligomeren Komponenten aus dem Spaltprozess grundsätzlich erfüllt. Bei der Ligninspaltung fallen neben den monomeren Phenolen diese „oligomer compounds“ nach unserem Kenntnisstand in einem Anteil von ca. 50 % an. Leider ist dieser Rückstand in den Bestandteilen der Polyolkomponente, z.B. Rizinusöl, Cardanol, Phenol, usw. unlöslich. Um den Rückstand verwenden zu können, müsste ein anderes vorzugsweise hydroxyfunktionelles Lösemittel gefunden werden. In allen bisher getesteten Lösemitteln ist der Rückstand unlöslich. Lediglich in N-Methylpyrrolidon wurde eine klare Lösung erreicht, welches bei der Verwendung in der Polyolkomponente aufgrund seiner Toxizität ausscheidet.

Es bietet sich deshalb an, die monomeren Spaltprodukte aus der Ligninspaltung bei der Herstellung des Phenolharzes einzusetzen und damit Phenol ganz oder teilweise zu ersetzen. Da die Spaltprodukte aus dem Prozess nicht zur Verfügung stehen, wurde mit den analogen „Modellsubstanzen“ gearbeitet. Zur Reaktion mit Formaldehyd sollten die Monomeren vorzugsweise mindestens zwei freie Valenzen in ortho oder para Stellung aufweisen, damit aus der Reaktion mit Formaldehyd ein Polymer gebildet werden kann.

Aus diesem Grund wurden die ersten Versuche mit Guajacol und Catechol durchgeführt.

In der Standardrezeptur des Phenolharzes wurden 20 % der Phenolmenge durch die stöchiometrische Menge Guajacol und Catechol ersetzt. Der Herstellungsprozess wurde beibehalten.

Der Versuch mit Catechol führte aufgrund der höheren Reaktivität zur Gelierung des Ansatzes.

Durch Änderung der Reaktionsbedingungen sollte sich jedoch ein handhabbares Phenolharz herstellen lassen. Der Versuch mit Guajacol führte zu einem einsetzbaren Produkt, welches mit den beschriebenen anderen Komponenten zur Polyolkomponente gemischt wurde.

Im nächsten Arbeitspaket sollte erreicht werden, die Menge an Guajacol und damit den Gehalt an erneuerbaren Rohstoffen deutlich zu erhöhen und gleichzeitig die anwendungstechnischen Eigenschaften der Düngerbeschichtung zu bestimmen und zu optimieren.

Dazu wurde ein Phenolharz synthetisiert, in dem das Phenol durch 40 % Guajacol ersetzt wurde. In einer Versuchsreihe wurden die Herstellungsparameter angepasst und es wurde ein Phenolharz erhalten, welches sich in Kombination mit Rizinusöl und Cardanol zu einer geeigneten Polyolkomponente formulieren ließ. Damit läge der Gehalt an nachwachsenden Rohstoffen in der Polyolkomponente bei etwa 70 %. Da das monomere Guajacol aus dem Spaltprozess noch nicht zur Verfügung stand, wurde allerdings mit Modellsubstanz aus dem Chemikalienhandel gearbeitet.

Diese Polyolkomponente wurde anwendungstechnisch geprüft und mit dem derzeitigen Stand der Technik verglichen. Dazu wurde handelsüblicher NPK in einer Beschichtungstrommel mit 10 % Polyurethan, bestehend aus genanntem Polyol- und der Isocyanatkomponente beschichtet. Polyol und Isocyanat wurden vorgemischt und in der rotierenden Trommel gleichmäßig auf dem Dünger verteilt. Die Härtung wurde durch einen gasförmigen Katalysator (tert. Amin) ausgelöst. Dabei entstand ein gleichmäßig beschichtetes, rieselfähiges und klebfreies Granulat.

Die Abgabe der Wirkstoffe bei Langzeitdüngern lässt sich bestimmen, in dem man den Dünger in Wasser gibt und die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Die kann bei Raumtemperatur oder in einem beschleunigten Verfahren unter Rückfluss bei 100 °C erfolgen.

Die folgende Kurve (siehe Abbildung 119) zeigt die Zunahme der Leitfähigkeit in siedendem Wasser. Die blaue Kurve zeigt ein aktuelles Verkaufsprodukt. Die rote Kurve zeigt das Polyol mit 20% Guajacol und bei der grünen Kurve handelt es sich das Material mit 40 % Guajacol.

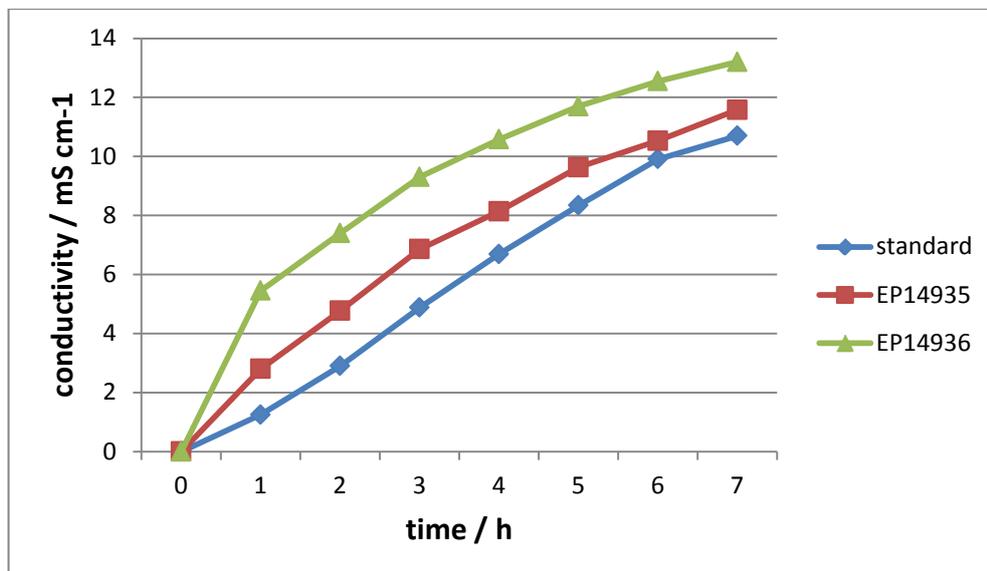


Abbildung 119: Wirkstoffabgabe der Beschichtungen auf Guajacol-Basis (Leitfähigkeit als Meßgröße)

Demnach zeigen die mit Guajacol modifizierten Langzeitdünger eine leicht höhere Wirkstoffabgabe als das Standardprodukt. Die Werte liegen aber in einem Bereich gängiger Langzeitdünger.

Die Ergebnisse belegen, dass sich auf Basis Guajacol Phenolharze zur Beschichtung von Langzeitdüngern herstellen lassen.

Die Ligninspaltprodukte stehen aktuell nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung. Der Spaltprozess ist technisch aufwendig und die Ausbeute an geeigneten Phenolen ist begrenzt. Aus diesem Grund wurde in den folgenden Schritten versucht die monomeren Phenole teilweise oder ganz durch Kraft Lignin zu ersetzen. Durch die Einsparung des Arbeitsschritts Spaltung, verbessert sich auch Wirtschaftlichkeit des Verfahrens deutlich.

Im ersten Schritt wurde in dem Ausgangsphenolharz 10, 20, und 50 % der Phenolmenge durch Kraft Lignin ersetzt. Dabei zeigte sich, dass die Löslichkeit von Kraft Lignin in den anderen Phenolharz-Komponenten begrenzt ist und die Endprodukte feste Bestandteile enthielten. Diese Inhomogenität nimmt naturgemäß mit steigendem Gehalt an Lignin zu und führt bei der Beschichtung des Düngers zu Fehlern im Coating. Deshalb wurden zunächst keine weiteren Versuche mit höheren Ligningehalten nach dieser Verfahrensweise durchgeführt.

Zur Verbesserung der Löslichkeit von Kraft Lignin in den Rohstoffen des Phenolharzes wurden verschiedene Cosolventien geprüft. Dabei zeigte sich, dass bei Verwendung von Methanol in Kombination mit Alkali wie Natronlauge eine nahezu komplette Löslichkeit des Lignins erreicht wurde. Dadurch wird es möglich Phenol zu 100 % gegen Kraft Lignin auszutauschen, das heißt es entsteht ein Kondensationsprodukt aus Lignin und Formaldehyd anstelle von Phenol / Formaldehyd. Synthetisches Phenol wird gegen den nachwachsenden Rohstoff Lignin ausgetauscht.

Aus den Phenolharzen mit 10, 20 und 50 % Lignin, sowie dem Kondensationsprodukt aus Lignin Formaldehyd wurden die übliche Polyole, bestehend aus Phenolharz, Rizinusöl und Cardanol formuliert.

Mit diesen Polyolen in Kombination mit der Isocyanatkomponente wurde handelsüblicher NPK-Dünger nach dem bekannten Verfahren mit einer Aufwandmenge von 10 % Harz beschichtet.

Die Langzeitwirkung des Düngers wurde nach dem bekannten Verfahren über die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit geprüft. Das heißt der Dünger wird in kochendes Wasser gegeben und der Leitfähigkeitsverlauf über die Zeit bestimmt. Je schneller die Leitfähigkeit zunimmt desto höher ist auch die Wirkstoffabgabe des Düngers. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 120.

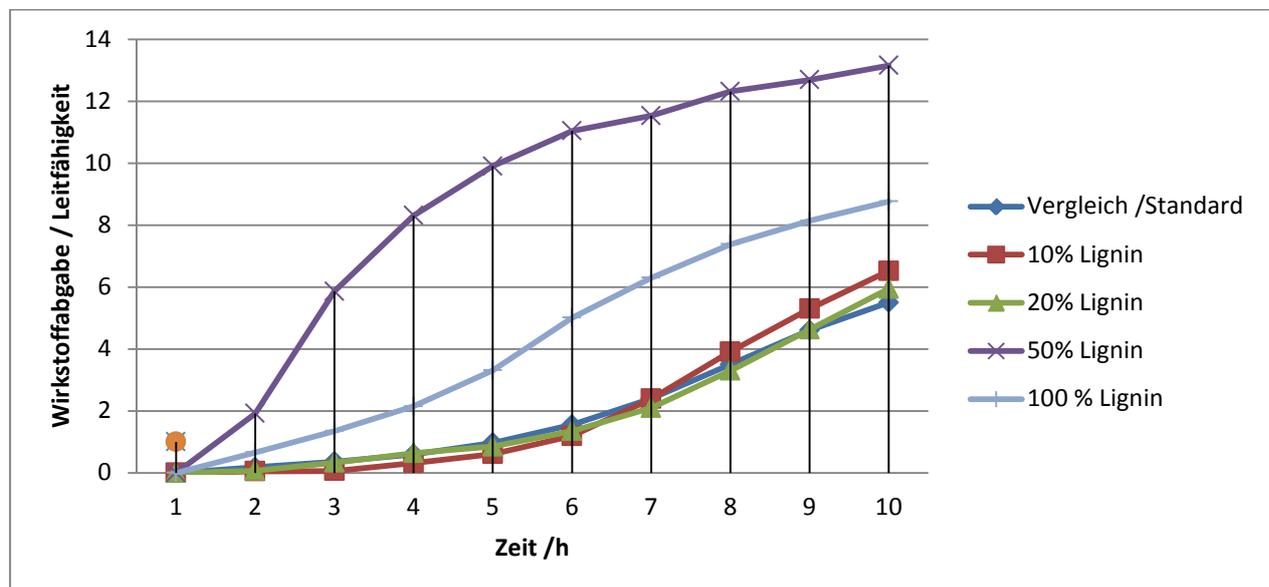


Abbildung 120: Wirkstoffabgabe der Beschichtungen auf Lignin-Basis (Leitfähigkeit als Meßgröße)

Effiziente Beschichtungssysteme sollen eine langsame Wirkstoffabgabe mit möglichst geringer Menge an Beschichtungsmaterial sicherstellen.

Die Abgaberaten der Dünger mit 10 und 20 % Lignin zeigen einen nahezu identischen Verlauf zum Vergleich auf Basis des reinen Phenolharzes. Die Probe mit 50 % Lignin im Phenolharz zeigt eine deutlich schnellere Abgabe der Wirkstoffe. Die geringere Effizienz wird durch die Inhomogenität der Beschichtung verursacht. Diese Inhomogenität entsteht durch ungelöste Lignin-Bestandteile.

Durch Modifizierung des Herstellprozesses durch Einsatz von Lösungsmittel wurde die Homogenität der Beschichtung soweit verbessert, dass sich 100 % des synthetischen Phenols durch Lignin ersetzen lassen. Die Wirkstoffabgabe ist allerdings etwas schneller als bei der Version auf Basis auf Phenol. Aus diesem Grund wurde versucht die Rezeptur der Polyolkomponente durch den Austausch von Kraft Lignin gegen

Organosolv Lignin weiter zu verbessern. Kraft Lignin hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 – 3000 g / Mol. Organosolv Lignin liegt mit 1000 – 2000 deutlich niedriger. Daraus sollte sich eine bessere Löslichkeit in der Polyolkomponente und damit verbunden eine bessere Homogenität und Barriere Wirkung ergeben. Diese Annahme wurde durch die ersten Versuchsergebnisse nicht bestätigt (siehe Abbildung 121).

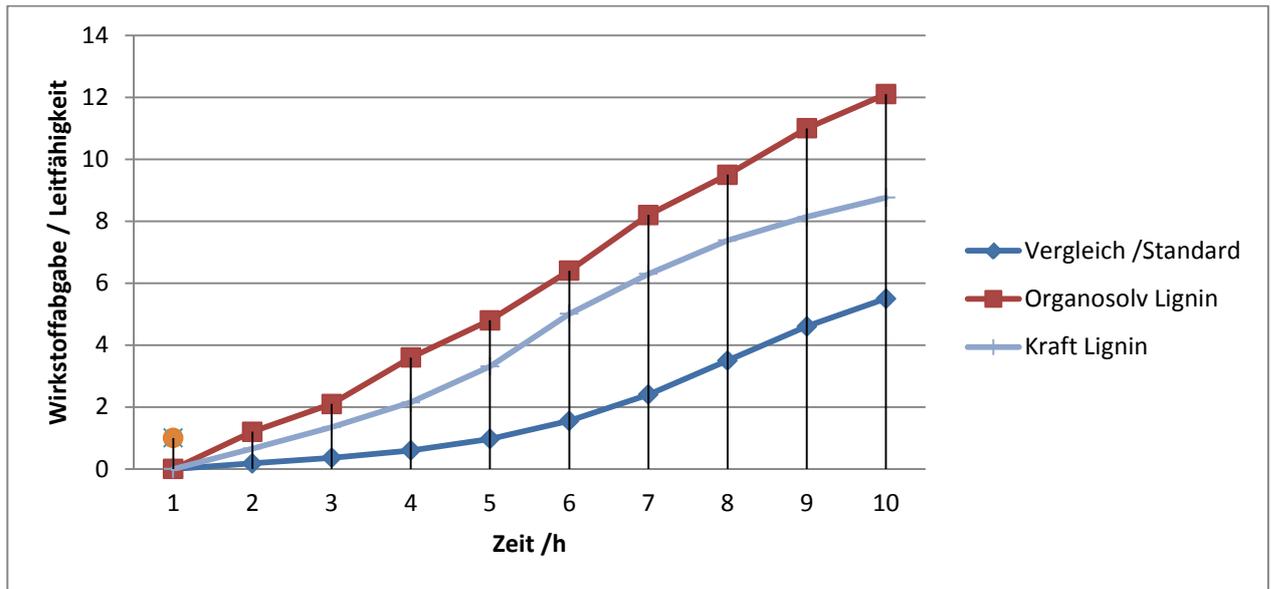


Abbildung 121: Wirkstoffabgabe der Beschichtungen aus verschiedenen Ligninen (Leitfähigkeit als Meßgröße)

AP 5.2 Darstellung von Klebstoff-, Lack- und Harzsystemen (WKI, Jowat, ASK, Kraemer)

In diesem Arbeitspaket wurden mit der BCD-Teer Fraktion mehrere Versuche der Substitution von Rohstoffen in Spezialharzen der Firma Robert Kraemer durchgeführt. Dazu wurden von WKI und Kraemer diverse funktionalisierte Muster zur Verfügung gestellt.

Einsatz in der Emulsionspolymerisation

Die Versuchsmuster zeigten eine gute Mischbarkeit mit Vinylacetatmonomer und erfüllten damit eine der Grundvoraussetzungen für die nachfolgenden Versuche. Im Weiteren wurden die Muster dann anteilmäßig in einer radikalischen Emulsionspolymerisation mit Vinylacetat umgesetzt. Da für die neuen Rohstoffe keine Copolymerisationsparameter bekannt sind, wurden die Versuchsmuster zunächst in einem Standardverfahren eingesetzt um das Reaktionsverhalten zu testen. Ein Reaktionsverlauf ist beispielhaft in Abbildung 122 gezeigt.

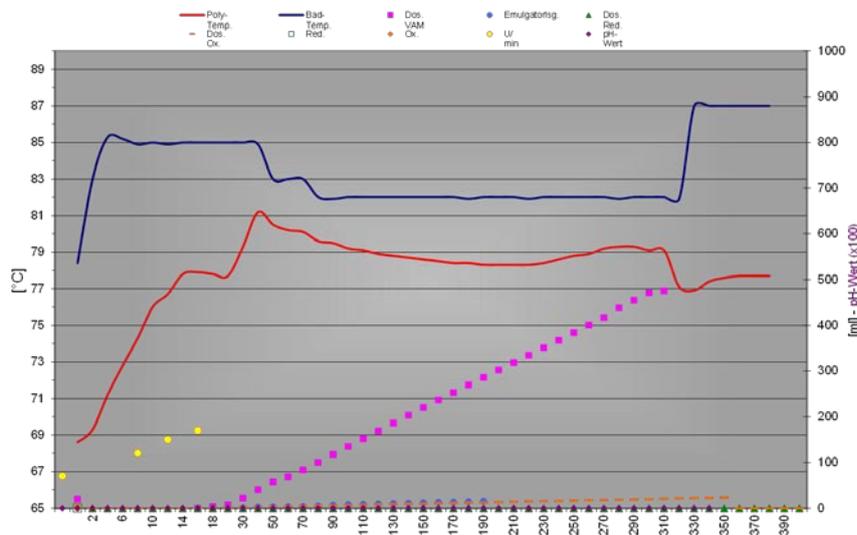


Abbildung 122: typischer Temperaturverlauf einer radikalischen Emulsionspolymerisation (rot: Polymerisationstemperatur; blau externe Heizbadtemperatur)

Bei einer Einsatzkonzentration von 10% auf Vinylacetat wurde die Emulsionspolymerisation so nachhaltig gestört, dass die Versuche abgebrochen werden mussten. Bei den reinen Ausgangsrohstoffen ist die inhibierende Wirkung zum Teil bekannt. Bei den Umsetzungsprodukten zu den entsprechenden Methacrylaten und den Allylethern kann die Verunreinigung mit Eduktmaterial verantwortlich für das Misslingen der Polymerisationsversuche sein. Ein repräsentativer Reaktionsverlauf ist in Abbildung 123 dargestellt.

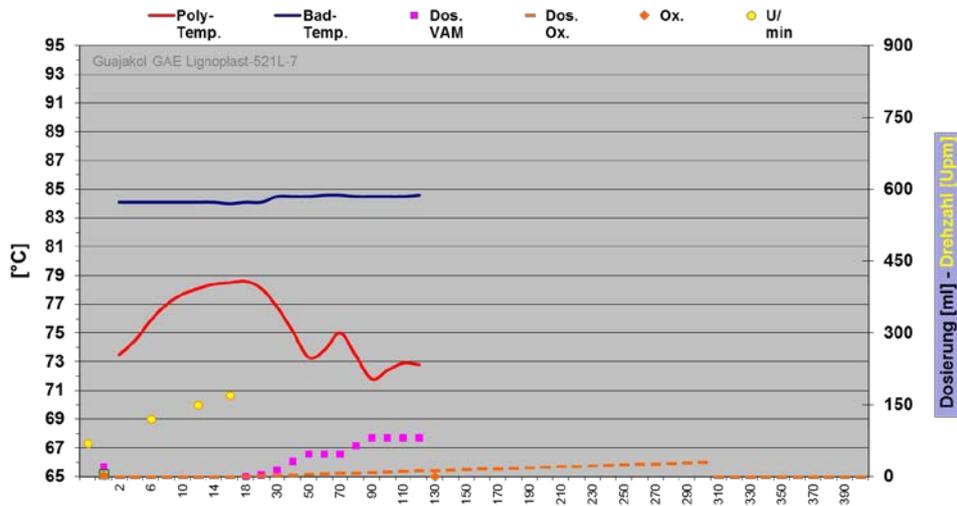


Abbildung 123: typischer Polymerisationsverlauf der Muster 1-4 mit Abbruch

Einsatz in UV-härtenden Systemen (Hochglanzüberdrucklacke, OVP's)

In einem weiteren Anwendungsgebiet wurden die Muster auf die Einsatzmöglichkeit in UV-vernetzenden Systemen geprüft. Die Verträglichkeit mit ausgesuchten Rohstoffen in Konzentrationen bis zu 20% wurde untersucht. In den gängigen Epoxy- und Polyesteracrylaten (mit TPGDA als Reaktivverdünner) ist die Verträglichkeit gut. Dieses äußerte sich auch in einer guten Lagerstabilität der Formulierungen bei 50°C über mindestens 6 Wochen. Bei gelösten Festacrylaten in TPGDA war nur eine eingeschränkte Verträglichkeit festzustellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 58 aufgelistet.

Tabelle 58: Formulierungen UV: Viskosität und Stabilität

2(2014)-24 Lignoplast-Muster

	Standard OVP-Lack	2(2014)-24-1	2(2014)-24-2	2(2014)-24-3	2(2014)-24-4	2(2014)-24-5	2(2014)-24-6	2(2014)-24-7	2(2014)-24-8	2(2014)-24-9	2(2014)-24-10	2(2014)-24-11	2(2014)-24-12
Standard-OVP-Lack	100	98	95	90	98	95	90	98	95	90	98	95	90
Syringol-GAE-100A		2	5	10									
Syringol-GAE-100B					2	5	10						
Guajacol-GAE-100-B								2	5	10			
Bremar VP 6462											2	5	10
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Viskosität Haake 20U [mPas]	315	305	302	285	312	196	275	312	281	281	342	372	388
Stabilität RT (35 Tage)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Stabilität 50°C (35 Tage)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Mit den gut verträglichen Rohstoffen gab es bei Zugabemengen ab 10% Defizite in der Aushärtung, was insbesondere im Acetontest (siehe Tabelle 59) festgestellt werden konnte. Weiterhin zeichneten sich alle Formulierungen auch nach der UV-Belichtung durch einen deutlich wahrnehmbaren Geruch aus, was eine Umsetzung in eine praktische Anwendung erheblich behindern würde.

Tabelle 59: Anwendungstechnische Prüfungen: Glanzwinkel, Acetontest

2(2014)-24 Lignoplast-Muster													
	Standard OVP-Lack	2(2014)-24-1	2(2014)-24-2	2(2014)-24-3	2(2014)-24-4	2(2014)-24-5	2(2014)-24-6	2(2014)-24-7	2(2014)-24-8	2(2014)-24-9	2(2014)-24-10	2(2014)-24-11	2(2014)-24-12
Standard-OVP-Lack	100	98	95	90	98	95	90	98	95	90	98	95	90
Syringol-GAE-100A		2	5	10									
Syringol-GAE-100B					2	5	10						
Guajacol-GAE-100-B								2	5	10			
Bremar VP 6462											2	5	10
6µm Spiralkel, 30m/min (200 W/cm) schwarzes Papier											riecht stark!	riecht stark!	riecht stark!
Aushärtung UV-C	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.								
Glanzwinkel 60°	92,3 GP	91,8 GP	91,7 GP	92,3 GP	91,6 GP	91,6 GP	92,3 GP	91,2 GP	91,9 GP	92,0 GP	92,4 GP	91,7 GP	91,7 GP
Acetontest (2ml, 10sec)	0	0	0	2	0	0	2	0	0	2	0	0	0
Gitterschnitt & Tesatest	Gt 5 105% Abriss	Gt 5 100% Abriss	Gt 5 110% Abriss	Gt 5 110% Abriss	Gt 5 110% Abriss	Gt 5 105% Abriss	Gt 5 110% Abriss	Gt 5 105% Abriss	Gt 5 110% Abriss	Gt 5 90% Abriss	Gt 5 80% Abriss	Gt 5 100% Abriss	Gt 5 110% Abriss

Weiterhin wurden die Formulierungen auf mögliche haftungsverbessernde Eigenschaften auf für UV-Lacke schwierig zu benetzende Substrate geprüft. Hierbei wurde keine adhäsionsfördernden Eigenschaften gefunden (siehe Tabelle 60, Gitterschnitt).

Tabelle 60: Haftung auf verschiedenen Substraten (Gitterschnitt)

2(2014)-24 Lignoplast-Muster													
	Standard OVP-Lack	2(2014)-24-1	2(2014)-24-2	2(2014)-24-3	2(2014)-24-4	2(2014)-24-5	2(2014)-24-6	2(2014)-24-7	2(2014)-24-8	2(2014)-24-9	2(2014)-24-10	2(2014)-24-11	2(2014)-24-12
Standard-OVP-Lack	100	98	95	90	98	95	90	98	95	90	98	95	90
Syringol-GAE-100A		2	5	10									
Syringol-GAE-100B					2	5	10						
Guajacol-GAE-100-B								2	5	10			
Bremar VP 6462											2	5	10
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Haftung auf...													
Melamin	Gt 5	-	Gt 5	-	-	Gt 5	-	-	Gt 5	-	Gt 5	Gt 5	Gt 5
CPL	Gt 5	-	Gt 5	-	-	Gt 5	-	-	Gt 5	-	Gt 5	Gt 5	Gt 5
Aluminium	Gt 5 100% Abriss	Gt 5 70% Abriss	Gt 5 100% Abriss	Gt 5 90% Abriss	Gt 5 70% Abriss	Gt 5 70% Abriss	Gt 5 100% Abriss	Gt 4 60% Abriss	Gt 5 110% Abriss	Gt 5 110% Abriss	Gt 5 110% Abriss	Gt 5 105% Abriss	Gt 5 110% Abriss

Die Polymerisierbarkeit in der Emulsionspolymerisation mit Vinylacetat zur Herstellung von Weißleimen, sowie die Einsetzbarkeit in UV-härtenden Lackrezepturen wurden seitens Jowat untersucht. In allen Untersuchungen wurde im Drop-in-Verfahren gearbeitet, wobei in zunächst in einer bestehenden Rezeptur ein Teil der Hauptkomponente durch die entsprechenden Muster ersetzt wurde.

Im Bereich der Emulsionspolymerisation wurde bereits bei einer Einsatzkonzentration von 10% der Muster (bezogen auf Vinylacetat als Hauptmonomer) der Reaktionsverlauf so stark inhibiert, dass die Versuche abgebrochen werden mussten.

Im UV-Lackbereich konnten bis zu 5% der Muster auf Gesamt Rezeptur eingesetzt werden, ohne dass ein Einfluss auf das Aushärteverhalten beobachtet werden konnte. Ab 10 % wurde eine deutliche Reduzierung der Reaktivität / Vernetzungsdichte festgestellt, die vor allem in der Beständigkeit der ausgehärteten Lackoberfläche gegen über Lösungsmitteln sichtbar wurde (Acetontest). Weitere Untersuchungen zu haftungsverbessernden Eigenschaften der o.g. Muster auf schwierig zu benetzenden Untergründen zeigten keine in die Richtung gehenden Eigenschaften.

Die Bemühungen gingen dann weiter in die Richtung die störenden Restmonomere zu entfernen, z.B. mit Hilfe einer Laccase-katalysierten Oxidation. Diese Umsetzungen waren jedoch nicht sehr spezifisch, d.h. es wurden nicht nur die gewünschten Hydroxylgruppen umgewandelt (Arbeiten beim Fraunhofer WKI unter Zuarbeit vom Fraunhofer IGB).

Alles in allem ist es nicht gelungen die verfügbaren Muster so einzusetzen, dass erfolgsversprechende Ansätze erkennbar gewesen wären. Somit sind die Projektziele hier nicht erreichbar gewesen.

Einsatz in NCO-Präpolymer-Klebstoffen

Die wichtigsten, niedermolekularen Spaltprodukte aus Ligninen sind die Monomere Syringol, Catechol und Guajacol. Alle Verbindungen, auch die höhermolekularen Spaltprodukte, enthalten Hydroxylgruppen, die prinzipiell als funktionelle Gruppen mit Isocyanat reagieren und somit (Poly-)Urethane bilden können. Im Rahmen des Projektes sollte bei Jowat die Eignung dieser Substanzen für neue Polyurethan-Präpolymer Klebstoffe untersucht werden. Anschließend sollten die Lignin-MDI Präpolymere zu 1K-Feuchtigkeitsvernetzenden PU Klebstoffen weiterformuliert werden.

Hierzu wurden verschiedene Lignin-Fractionen, die vom Fraunhofer CBP erhalten wurden zunächst mit MDI versetzt, um die Reaktivität einzuschätzen.

Lignin Rückstand LF 27

OS-Lignin Rückstand nach Extraktion mit i-Propanol M = 3961

Lignin Rückstand LF 26

OS-Lignin Rückstand nach Extraktion mit i-Propanol M = 3631

Lignin Extrakt LF 27

OS-Lignin Extrakt nach Extraktion mit i-Propanol M = 688

Leider zeigte sich, dass mit keinem Muster eine Reaktion überhaupt nachgewiesen werden konnte. Weder bei Raumtemperatur, noch bei leicht erhöhter Temperatur noch bei Katalysatorzugabe konnte eine Reaktion beobachtet werden. Nur nach Katalysatorzugabe wurde beim Erwärmen eine leichte Blasenbildung durch freigesetztes CO₂ aus einer Reaktion der Isocyanate mit vorhandener Restfeuchtigkeit gesehen, aber keine Umsetzung der Isocyanatgruppen mit den Hydroxyfunktionalitäten festgestellt.

Da anfangs keine Möglichkeit bei Jowat direkt OH-Zahlen zu bestimmen und diese Daten auch nicht zeitnah erhalten werden konnten, ist eine HPLC-Methode entwickelt worden um die Zahl der für NCO-Reaktionen zugänglichen OH-Gruppen zu bestimmen.

Idee/Ansatz: Reaktion von Monoisocyanat mit Ligninextrakten/Rückständen und Rückbestimmung des nicht reagierten Isocyanates zur Berechnung der für Isocyanate zugänglichen OH-gruppen im Lignin (NBDPZ-Reagenz Derivatisierung) (siehe Abbildung 124).

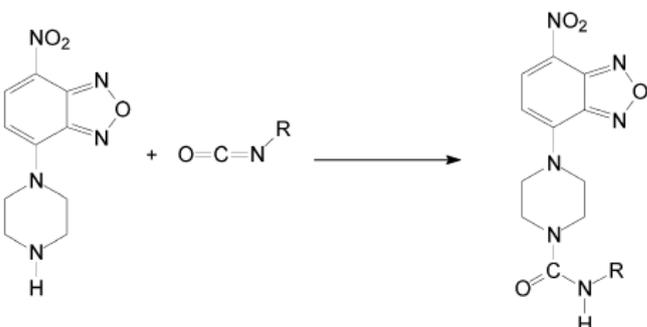


Abbildung 124: Umsetzung des NBDPZ Reagenzes mit einem Monoisocyanat

Dazu wurde bei Jowat ein Derivatisierungsreagenz aus einem kommerziell erhältlichen NBD-Chlorid und Piperazin synthetisiert (NBDPZ), welches mit Phenylisocyanat umgesetzt wurde (Monoisocyanat). Die so erhaltene Verbindung wurde als Kalibrierstandard für die HPLC Analytik eingesetzt. Die Idee war es nun, die Ligninproben mit einem Überschuss Phenylisocyanat zu versetzen. Da das Isocyanat rein monofunktionell ist, sollte keine Vernetzung möglich sein und aus dem Restgehalt an Phenylisocyanat (bestimmt über HPLC) kann die Zahl der reaktiven OH-Gruppen errechnet werden.

Aus den nachfolgenden Beispielchromatogrammen ist ersichtlich, dass mit dieser Methode keinerlei reaktive OH-Gruppen nachgewiesen werden konnten (siehe Abbildung 125). Es konnte keine Abnahme des Phenylisocyanatpeaks (bei ca. 2,7 min) nach der versuchten Umsetzung mit den verschiedenen Ligninfraktionen und Extrakten beobachtet werden.

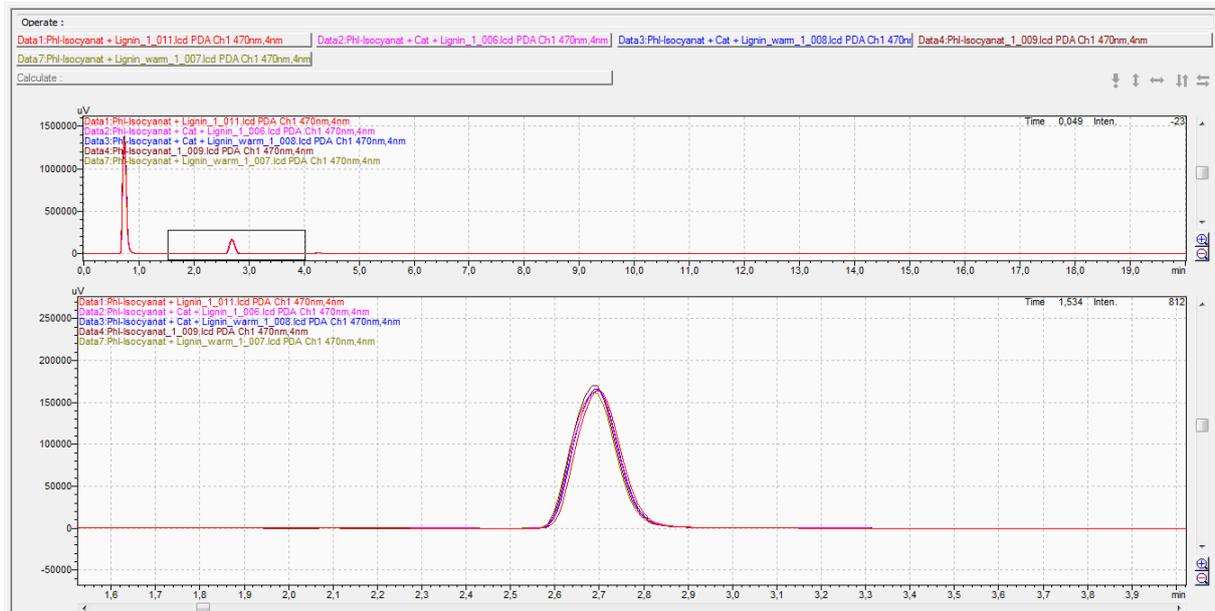


Abbildung 125: Beispielchromatogramme aus der HPLC-Methode zur OH-Gruppenbestimmung

Schlussfolgerung ist es, dass die Reaktivität der vorhandenen OH-Gruppen zu niedrig ist, um bei den anzuwendenden Bedingungen (Raumtemperatur/max. leichte Erwärmung) eine messbare Umsetzung zu Isocyanat-Präpolymeren zu ergeben.

Mit MDI basierten Isocyanatmonomeren konnte weder bei Raumtemperatur, noch bei leichter Erwärmung irgendeine Reaktion nachgewiesen werden- auch nicht nach Katalysatorzugabe. Somit sind die zur Verfügung gestellten Ligninfraktionen nicht für die Verwendung als Hydroxylkomponenten in solchen raumtemperaturhärtenden Systemen geeignet.

Einsatzmöglichkeiten als reaktive Abmischkomponenten

Eine Untersuchung der verfügbaren Muster in Bezug auf eine Verwendung als reaktive Füllstoffe hat sich mit den vorherigen Ergebnissen damit ebenfalls erübrigt, da keinerlei Reaktivität bei den Anwendungsbedingungen nachgewiesen werden konnte.

Einsatzmöglichkeiten in reaktiven Polyurethanhotmelts

Reaktive PUR-Hotmelt-Klebstoffe versprechen, zumindest von den Reaktionsbedingungen her, eine theoretische Einsatzmöglichkeit, da in der Schmelze und damit bei deutlich erhöhten Temperaturen gearbeitet wird, wo eine ausreichende Reaktivität vorhanden wäre. Da es aufgrund der Natur des Lignins und der sehr aufwendigen Aufarbeitungstechnologien nicht möglich ist streng difunktionelle OH-Komponenten für die Formulierung zu erhalten, konnten hier keine Versuche durchgeführt werden.

Daher lässt sich für die Arbeiten von Jowat feststellen, dass die Projektziele teils bereits in einem frühen Stadium nicht ansatzweise erreicht werden konnten. Eine Verwendung der zugänglichen Ligninkomponenten scheint keine einfach erreichbaren und damit wirtschaftlich umsetzbaren Vorteile in den untersuchten Klebstoffsystemen zu versprechen.

Einsatz in Spezialharzen

Des Weiteren wurden mit der BCD-Teer Fraktion mehrere Versuche der Substitution von Rohstoffen in Spezialharzen der Firma Robert Kraemer durchgeführt. Hier zeigt sich leider eine absolute Unverträglichkeit der im BCD-Teer enthaltenen Strukturen. Eine Substitution bestehender Rohstoffe ist somit auch anteilig nicht möglich.

Einsatz in UV-Lacksystemen der Fa. Kraemer

Zusätzlich wurde das Harz Bremar VP 6462, welches durch die hohen Restmonomergehalte für die Polymerisationsversuche nicht geeignet war durch die Fa. Kraemer in UV-Lack Systemen getestet. Dazu wurden zunächst einfache Vorabtests durchgeführt, die eine generelle radikalische Polymerisation (Aushärtung) sowohl als Alleinbindemittel als auch in Kombination mit Reaktivverdünnern (z.B. Dipropylenglycoldiacrylat) und Hauptbindemitteln gezeigt haben. Im zweiten Schritt wurde das Harz sowohl als Haftharz und als Hauptbindemittel in fünf verschiedenen Richtrezepturen der Firma Robert Kraemer getestet. Generell zeigt sich eine zu schwache Reaktivität für den Einsatz als Hauptbindemittel, welche wahrscheinlich in der Monofunktionalität von Bremar VP 6462 und dem hohen Restgehalt an Guajakol begründet liegt. Der Einsatz als Haftadditiv liefert Ergebnisse, die nur leicht schlechter sind als vergleichbare Referenzharze.

Mit den beiden Harzen Bremar VP 6701 und Bremar VP 6702 wurden ebenfalls Vorabtests durchgeführt, die eine generelle Aushärtung sowohl als Alleinbindemittel als auch in Kombination mit Reaktivverdünnern und Hauptbindemitteln gezeigt haben. Im nächsten Schritt wurden beide Harze als Haftharze und als Hauptbindemittel in verschiedenen Richtrezepturen der Firma Robert Kraemer getestet. Bremar VP 6702 liefert dabei sowohl als Haftharz als auch als Hauptbindemittel leicht schlechtere Ergebnisse im Hinblick auf Haftung und Reaktivität als vergleichbare Standardharze und liegt somit im ähnlichen Bereich wie Bremar VP 6462. Bremar VP 6701 schneidet in allen Richtformulierungen deutlich besser ab als die anderen beiden Harze und erreicht sowohl im Hinblick auf die Haftung als auch für die Reaktivität fast vergleichbare Ergebnisse zu Standardharzsystemen. Somit scheint für dieses Anwendungsfeld Guajakol besser geeignet zu sein als Syringol.

Auch das auf Basis der Ligninölfraction erhaltene Produkt Bremar VP 6854 wurde intern bei der Firma Robert Kraemer anwendungstechnisch geprüft. Hierbei waren insbesondere die sehr dunkle Farbe und der starke Geruch problematisch. Die anderen Eigenschaften wie Haftung auf Metall und Reaktivität sind merklich schlechter als diejenigen der Modellschubstanzen.

In diesem Arbeitspaket hat sich gezeigt das der Einsatz von Lignin basierenden Produkten noch Probleme mit sich bringen, die vor einer Industriellen Anwendung gelöst werden müssen. Genauere Untersuchungen, insbesondere basierend auf der Ligninölfraction konnten aber aufgrund der geringen Mustermenge nicht durchgeführt werden.

Von der Firma Kraemer erhielt das Fraunhofer WKI zwei Muster mit modifizierten Spaltprodukten (Bremar VP 6854 und Bremar VP 6896). Die HPLC-Analyse ergab, dass beide Muster noch unfunktionalisierte G-, S- und C-Einheiten aufweisen. Es waren aber auch Signale modifizierter Substanzen bei höheren Elutionszeiten zu sehen, was zumindest für eine Teilumsetzung spricht.

Für eine radikalische Umsetzung in Emulsion ist der Anteil an nicht-funktionalisierten Bestandteilen, die die Polymerisation inhibieren, zu hoch. Daher wurden Bremar VP6854 und Bremar VP6896 am Fraunhofer WKI in Lösung radikalisch mit verschiedenen Comonomeren umgesetzt. Mit Bremar VP6854 konnten keine isolierbaren Polymere erhalten werden. Bremar VP 6896 dagegen reagierte mit Methylmethacrylat und Butylacrylat zu Polymeren, die in Methanol gefällt werden konnten. Die GPC-Analyse ergab mittleren Molmassen M_w von 46.000 und 70.000 g/mol mit einer Polydispersität von 1,6 bzw. 2,1.

Das nur Polymere mit geringen Molmassen erhalten wurden, lässt sich auf die unfunktionalisierten Spaltprodukte zurückführen. Diese fungieren aufgrund ihres phenolischen Charakters ebenso wie die Modellschubstanzen als Radikalfänger. Geeignete Comonomere sind hier vor allem andere Acrylate, Vinylacetat hat sich als weniger geeignet herausgestellt. Bei den Umsetzungen bereiteten vor allem die geringe Reaktivität der Spaltprodukte sowie die zähviskose Konsistenz Schwierigkeiten. Letztere und die Tatsache, dass die Substanzen in den gängigen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind, erschwerte vor allem die Reaktionsführung.

Ligninpolyester und –polyether

Neben den Versuchen die niedermolekularen Depolymerisationsprodukte umzusetzen wurde am Fraunhofer WKI auch Lignin direkt mit Dicarbonsäuren und Dialkoholen zu Polyestern bzw. mit verschiedenen Alkoholen zu Polyethern umgesetzt. Diese Verbindungen sollten als Makropolyole für die Umsetzung mit Isocyanaten dienen. Durch Variation der Zusammensetzung wurden die Eigenschaften des Produktes, wie OH-

Funktionalität, Viskosität oder Hydrophilie, eingestellt. Generell weisen Ligninpolyether eher hydrophile Eigenschaften auf, wohingegen Ligninpolyester eher hydrophob sind.

Für die Lignin-Polyole wurden sowohl Kraft-Lignin als auch Organosolv-Lignin verwendet. Für die hier durchgeführten Reaktionen wurden keine Unterschiede zwischen den beiden Ligninen festgestellt. Es wurden Muster an die Firmen Rampf und ASK zur Weiterverarbeitung geschickt und dort auf ihre Kompatibilität mit den dortigen Verfahrensschritten und eingesetzten Chemikalien geprüft wurden.

Tabelle 61 und Tabelle 62 zeigen die Zusammensetzung der Lignin-Polyester und Polyether-Muster, die der Firma Rampf überlassen wurden. Die Ergebnisse hierfür finden sich unter AP 5.1.

Tabelle 61: Übersicht Lignin-Polyester-Muster Firma Rampf

Menge in g	PE-LP-129-A	PE-LP-130-A	PE-LP-131-A	PE-LP-132-A	PE-LP-137-A
Lignin	100,0	125,4	125,0	150	125,9
Phthalsäureanhydrid	285,1	267,3	263,4	245,8	187,8
Ethylenglykol	149,4	140,4	143,5	133,9	79,75
PEG 400	-	-	-	-	153,9
OHZ in mg KOH/g	80	445	432	435	195
SZ in mg KOH/g	176	179	165	159	49

Tabelle 62: Zusammensetzung des Lignin-Polyether-Musters für die Firma Rampf

Menge in g	Lignin	PEG 200	PEG 300	PEG 1000
Lignin-PE-100-A	188,2	94,1	141,1	47,1

Tabelle 63 enthält die Zusammensetzung der Lignin-Polyester-Muster, die vom Fraunhofer WKI an die Firma ASK versandt wurden. Alle Muster zeigten allerdings eine Inkompatibilität mit dem Verfahren der Firma ASK aufgrund einer zu geringen Reaktivität bzw. Unverträglichkeit mit den anderen Reaktanden. Hier wurde auch keine zufriedenstellende Alternative gefunden und der Ansatz daher nicht weiterverfolgt.

Tabelle 63: Lignin-Polyester-Muster für die Firma ASK

Menge in g	PE-Lignin-100-A	PE-Lignin-102-A	PE-Lignin-103-A	PE-Lignin-104-A	PE-Lignin-105-A
Lignin	200,3	200,0	200,0	200,3	200,8
Adipinsäure	-	73,0	34,1	-	71,8
Phthalsäureanhydrid	71,6	-	-	-	-
Dodecansäure	111,4	115,1	161,4	202,2	113,3
1,6-Hexandiol	142,9	147,7	138,0	129,7	150,8
OHZ in mg KOH/g	201	218	212	n.b.	432
SZ in mg KOH/g	6	2	3	n.b.	165

2. Verwertung

Das Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT wird die erzielten Ergebnisse des Teilprojektes 2, zur Weiterentwicklung der chemo-katalytischen Prozesse und Entwicklung von Verfahren, die Lignine als nachwachsenden Rohstoff verwenden, nutzen. Die Projektergebnisse des Fraunhofer-ICT dienen als Grundlage für weitere Projekte und werden über dies durch Lizenzvergabe an Dritte genutzt und verwertet. Sie bilden die Basis für weitere Aufträge aus der Wirtschaft und damit zur konkreten Umsetzung in neue Produkte oder Verfahren. Die entwickelten, Spaltprozesse und chemischen Funktionalisierungsprozesse an Ligninen und Ligninspaltprodukten werden nach Beendigung der Projektlaufzeit am Fraunhofer ICT weiterhin im Rahmen von neuen Forschungs- und Entwicklungsprojekten betrieben. Die Anlagensysteme sowie die erarbeiteten Ergebnisse werden zur Weiterführung und Stärkung der Forschungsaktivitäten des Fraunhofer-ICT auf den Gebieten der Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Screening, Chemo-Katalyse, und Downstream-Processing sowie als Grundlage für anschließende Industrieprojekte in diesen Bereichen benötigt und ggf. in Kooperationen weiterentwickelt.

Für das Fraunhofer CBP sind die Erfahrungen und Projektergebnisse zur Skalierung des BCD Grundlage für weiterführende wissenschaftliche Arbeiten. Dies begründen die bei der Pilotierung des Verfahrens aufgetretenen materialtechnischen Schwierigkeiten und die zu aufwendige Aufarbeitungsprozedur, welche zunächst ansatzweise aus dem Laborprozedere übernommen wurde. Die Auswahl geeigneter Trennapparate brachte zwar eine Verbesserung, hier ist jedoch weiterer Entwicklungsaufwand notwendig. Diese Aspekte werden im Rahmen einer angelaufenen Dissertation bearbeitet. Folgeprojekte im Bereich Lignindepolymerisation und Aufarbeitung der Produkte wurden dazu bereits konzipiert und beantragt. Das aufgebaute Know-how im Bereich der Apparateauslegung und Anlagentechnik wird weiterführend für aktuelle und zukünftige Projekte zur Pilotierung von Hochdruckprozessen genutzt. Ebenso wurden bereits erfolgreich Industrieprojekte akquiriert, in denen Mustermengen an Lignin-Depolymerisationsprodukte für firmenspezifische Anwendungsuntersuchungen mit selektiven Eigenschaften dargestellt werden. Dazu werden alle Erkenntnisse zur Prozessauslegung der Spaltung, der Anlagentechnik zur effizienten Produktaufarbeitung und -aufreinigung genutzt, welche in diesem Verbundvorhaben aufgebaut wurden.

Die Ergebnisse die aus den Arbeiten des Fraunhofer IGB hervorgingen, können wissenschaftlich und wirtschaftlich verwertet werden. Die Herstellung von Lignin mit veränderter Löslichkeit soll noch in Journals veröffentlicht und zur Akquise neuer Projekte genutzt werden. In einem Folgeprojekt wäre ein Scale-up der enzymkatalysierten Reaktionen notwendig, um genug Probenmaterial für anwendungstechnische Untersuchungen zu generieren. Dazu muss aber die Enzymbereitstellung gesichert sein. Mittelfristig kann eine veränderte Ligninlöslichkeit in einem polymerchemischen Anwendungsgebiet zu einem wirtschaftlichen Prozess beitragen. Nebenergebnisse zum Einsatz von Laccase zur Ausfällung von Guajakol zeigen eine effiziente Methode zur Entfernung von phenolischen Substanzen aus wässrigen Lösungen auf. Das Fraunhofer IGB arbeitet in nachfolgenden F&E-Aufträgen zusammen mit Industriepartnern an der enzymatischen Entfernung verschiedener Substanzen aus Abwasser. Die Erkenntnisse zu Laccasen-Reaktionen können in diesen Arbeiten und nachfolgenden F&U-Projekten eingebracht werden.

Die Erkenntnisse aus der Ganzzellumsetzung und der Umsetzung von Catechol zu cis-cis-Muconsäure über Zelllysate kann als Grundlage für weitere wissenschaftliche Untersuchungen genutzt werden. So wäre eine Isolierung der Catechol-Dioxygenase aus *Rhodococcus sp.* von Interesse, sowie die Aufklärung des Catecholabbauweges in diesem Organismus. Die Ergebnisse sollen für die Akquise neuer Projekte genutzt werden. Ausgehend von den etablierten Methodabben wären ein Scale-up des Prozesses und eine Deletion von Enzymen, die für einen weiteren Abbau von Muconsäure verantwortlich sind, Inhalt für ein vielversprechendes Folgeprojekt. Mittelfristig ist eine wirtschaftliche Durchführung eines Ganzzellprozesses möglich. Durch eine Erweiterung der Substrate kann langfristig eine effiziente Verwertung von Ligninabbauprodukten mit diesem Prozess erreicht werden.

Cardanol fällt bei der Verarbeitung von Cashewnüssen an und wird zur PU-Synthese verwendet. In diesem Projekt wurde zunächst die Machbarkeit der enzymatischen Epoxidierung dieses Moleküls getestet. Die Ergebnisse von 50 % Umsatz des Cardanols sind vielversprechend. In folgenden Projekten kann auf diesen erzielten Umsätzen aufgebaut und weitere Anwendungsfelder erschlossen werden. Das Fraunhofer IGB will weitere Projekte zur enzymatischen Epoxidierung durchführen und kann die im in diesem Projekt erzielten Erfolge für die Akquise weiterer Projekte nutzen. Das Potenzial des Epoxy-Cardanols als Komponente für Harze, Polyurethane oder Klebstoffe und zur Funktionalisierung von Lignin kann in weiteren anwendungstechnischen Arbeiten durch Projekt-Partner in nachfolgenden F&E-Aufträgen oder

Nachfolgeprojekten untersucht werden. Mittelfristig kann eine Verwertung dieses epoxidierten Cardanols in einer der genannten Anwendungen etabliert werden.

Das synthetisierte biobasierte Diamin ist bei den Projektpartnern auf großes Interesse gestoßen. Leider hatte sich bei den Arbeiten gezeigt, dass bei der chemokatalytischen Reduktion nicht das gewünschte Diamin, sondern ein Dinitril gebildet wurde. Die dann erfolgreiche elektrochemische Synthese erfordert eine geteilte Zelle, die bei Fraunhofer IGB, Institutsteil BioCat nur im kleinen Labormaßstab zur Verfügung steht. Daher war es nicht möglich die Industriepartner mit für Tests ausreichenden Mengen der Verbindung zu versorgen. In einem Folgevorhaben sollte daher eine größere Zelle realisiert werden, in der die Umsetzung zu Mustermengen in ausreichendem Maßstab für Polymeruntersuchungen möglich ist. Bei der elektrochemischen Reduktion von Lignin bei höherer Temperatur werden Produkte gebildet, die vielversprechende Anwendungen ermöglichen. Auch in diesem Fall war es aus apparativen Gründen nicht möglich ausreichend große Substanzmengen für Tests bei den Industriepartnern herzustellen. Im Rahmen der weiteren Entwicklung des Institutsteils wird die Elektrochemokatalyse ein signifikantes Themenfeld darstellen. Für diesen Ausbau ist das im Vorhaben gewonnene Know-How sehr wertvoll.

Die vom IGVP (Universität Stuttgart) erzielten Ergebnisse sind kurz- und mittelfristig insbesondere wissenschaftlich verwertbar. Es sind Publikationen über die erzielten Ergebnisse zu den Enzymen DypC und VAO geplant. Die Umsetzung von Lignin-Modellsubstanzen und Aromaten durch DypC und die Oxidation von aliphatischen Seitenketten über die Vanillyl-Alkohol-Oxidase zeigen, dass diese Enzyme für eine Funktionalisierung von Lignin geeignet sind. Für die Umsetzung von Lignin werden mehrere Enzyme benötigt. Um einen wirtschaftlichen Prozess zur enzymatischen Ligninverwertung zu entwickeln müssen diese Enzymreaktionen weiter untersucht und die Herstellung der Enzyme optimiert werden. Die Ergebnisse aus diesem Projekt sollen auch für eine Anwerbung neuer wissenschaftlicher aber auch Industrie-Partner genutzt werden. Wenn das bakterielle Enzymsystem zum Abbau von Lignin weiter erforscht wird und die Schlüsselenzyme bereitstehen, ist langfristig ein System zur Ligninverwertung umsetzbar. Dieser Prozess könnte aus reinen Enzymen oder aus Ganzzellmischungen (z.B. E. coli mit verschiedenen überexprimierten Enzymen) bestehen. Auch die neu identifizierten Enzyme, die nicht im Rahmen dieses Projektes untersucht wurden können für andere wissenschaftliche Arbeiten am Fraunhofer IGB genutzt werden. Teile der Erkenntnisse zu den identifizierten Enzymen werden in eine Dissertation einfließen.

Auf Grund der bis zum Ende der Beteiligung von Linde am Projekt zum 31.12.2015 bekannten Arbeitsergebnisse ist zu den wirtschaftlichen Erfolgsaussichten, aus Sicht von Linde, keine abschließende Aussage möglich. Da Teilaspekten deutlich hinter dem ursprünglichen Projektplan zurücklagen konnten die gesteckten Ziele in AP 4, in der verfügbaren Zeit nur teilweise erreicht werden. Basierend auf den zum Jahresende 2015 vorliegenden Ergebnissen für eine erfolgreiche wirtschaftliche Verwertung noch große Anstrengungen, insbesondere bei der Gesamtprozessgestaltung, notwendig um mit kommerziellen Produkten konkurrieren zu können.

Die Erwartung für RAMPF Polymer Solutions beim Start dieses Verbundprojektes war es, dass mit dem positiven Abschluss dieses Projektes die prinzipielle Eignung der Lignine, Ligninfraktionen und -derivate für die Herstellung von Gießharzen aufgezeigt werden kann. Diese Erwartung wurde erfüllt. Auch sind durch dieses Projekt erste Hinweise dahingehend bestätigt, dass einige Produkteigenschaften durch den Lignineinsatz verbessert werden können. Letztlich ist durch dieses Projekt – wie zu Beginn bereits erwartet – der Grundstein für eine zu entwickelnde neue Produktgruppe bei RAMPF Polymer Solutions gelegt worden. In Folgeaktivitäten wird dieses Themenfeld weiter ausgebaut und potenzielle Märkte weiter beleuchtet.

Im Rahmen des Projektverlaufes hat sich für ASK ergeben, dass der Austausch des Phenolharzes in der Düngerbeschichtung technisch aufwändiger ist, als bei Einsatz von synthetischem Phenol. Darüber hinaus dauert die Herstellung deutlich länger. Dieser Mehraufwand wird bei derzeitigen Rohstoffpreisen für fossile Komponenten nicht kompensiert. Dies bedeutet, die biobasierte Version bedingt einen höheren Endpreis als das synthetische Produkt, der am Markt aktuell kaum akzeptiert wird. Diese Situation kann sich verbessern, wenn sich der Preis für erdölbasierende Rohstoffe wieder erhöht. Bei der Verwendung von Lignin kann sich die biologische Abbaubarkeit der Düngerbeschichtung verbessern, wodurch die Wettbewerbsfähigkeit deutlich verbessert würde. Diese Aspekte müssen in einem Folgeprojekt eruiert werden. Für die verbesserten Eigenschaften sind dann wahrscheinlich auch leicht höhere Produktpreise akzeptabel.

Das ursprüngliche Ziel der Arbeiten des Fraunhofer WKI war die Nutzung der Ligninspaltprodukte in Klebstoffen und Beschichtungen. Hier ist die Entwicklung noch weit von der Markteinführung entfernt, da bisher nur wenige Untersuchungen gemacht werden konnten. Grundsätzlich konnte geueigt werden, dass die Funktionalisierung und radikalische Polymerisation von derivatisierten Ligninspaltprodukten möglich ist. Die geringen Molmassen der Spaltprodukte reichen bereits aus, um eine gute Wasserbeständigkeit zu erreichen. Da die Spaltprodukte eine sehr dunkle Färbung aufweisen, ist die Anwendung für eine dekorative Oberflächenbeschichtung eher ungeeignet. Funktionale Beschichtungen sind aber durchaus denkbar. Da die im Lignin natürlich vorhandenen und in den BCD-Fractionen verbleibenden Hydroxyphenole inhibierend auf die Polymerisation wirken, muss zunächst eine effektive Abtrennung dieser Substanzen vor der Verarbeitung zu Acrylaten erarbeitet werden. Versuche zeigten, dass chromatographische Methoden durchaus zum Erfolg führen können.

Die Verwendung von Ligninen als Makropolyol in Polyestern und Polyethern ist vielversprechend. Untersuchungen zeigten, dass eine Anwendung in Gießmassen möglich ist. Hier eignete sich das Fraunhofer WKI während des Projekts wissenschaftliches und technisches Know-How für die Synthese dieser Substanzklassen an. Dieses Fachwissen wird in weiteren Projekten weiter ausgebaut, da die Synthesen komplexer sind als zunächst angenommen. Hierzu gibt es bereits zwei thematisch anknüpfende Kooperationsprojekte: Zum einen das ebenfalls durch die FNR geförderte Projekt Lignoglue, in dem sich mit der Herstellung von Dispersions- und 1K-PU-Klebstoffen auf Basis Polyol-funktionalisierter Ligninen beschäftigt wird; zum anderen einem Projekt in dem aus Polyol-funktionalisierten Ligninen Hartschäume hergestellt werden sollen. Teile der Projektarbeiten wurden bereits im Rahmen eines BioSC-Spotlight Vortrages am 01.02.2017 in Aachen vorgestellt (Vortragstitel: „Lignin-sourced Polyurethane Adhesives“).

Die gewonnenen Erkenntnisse sind für alle Beteiligten noch nicht direkt in Verkaufsprodukte umsetzbar. Allerdings konnten einige Basissysteme identifiziert werden, mit denen Produktentwicklungen starten können. Nach Abschluss dieses Projektes wird von einigen Partnern die Weiterentwicklung von neuen Ligninbasierten Produkten weitergeführt. So stehen Gießharzsysteme oder Schäume, abgestimmt auf die entsprechenden Bedürfnisse der Industrie und die Einhaltung der gültigen und zukünftigen Normen, klar im Fokus der Rampf-Firmengruppe. Gerade im Polyurethanbereich sind die Erfolgsaussicht, modifizierte Lignin-Abbauprodukte als Monomere einzusetzen als hoch und aussichtsreich einzustufen.

Die industriellen Partner des Verbundvorhabens Lignoplast sehen Monomere auf Basis von Holz/-Resten weiterhin als besonders interessant an, da diese in großen Mengen verfügbar sind und den Food-Sektor nicht berühren. Die wirtschaftliche Erfolgsaussicht ist prinzipiell gut, da der Input in Form von z.B. Holzreststoffen verfügbar ist. Allerdings hängt die Wirtschaftlichkeit letztendlich von der Wirtschaftlichkeit der Lignin-Bereitstellung, der -Abbau- und Modifizierungsprozesse ab. In diesem Projekt konnten einige Grundlagen für eine Etablierung dieser nötigen Prozesskette geschaffen werden.

Wie bereits im Antrag beschrieben, werden daher die allgemeinen wirtschaftlichen Erfolgsaussichten positiv eingeschätzt, da die zu verwendeten Rohstoffe als Koppelprodukte anfallen und nicht im Nahrungsmittelbereich eingesetzt werden. Somit ist auch zu erwarten, dass die stoffliche Nutzung der Rohstoffquelle Lignin gesellschaftlich unterstützt werden wird.

3. Erkenntnisse von Dritten

Innerhalb der Bearbeitung des Verbundprojektes sind den Projektpartnern durch das Alleinstellungsmerkmal der Kombination aus basenkatalysierter Spaltung und der Verarbeitung weiter funktionalisierter Produkte daraus keine für das Vorhaben relevanten Ergebnisse Dritter bekannt geworden, die die Durchführung behindern oder sogar stoppen könnten.

4. Veröffentlichungen

Das Verbundvorhaben Lignoplast wurde auf folgenden Messen auf den Fraunhofer-Gemeinschaftsständen mit Ausstellungsstücken präsentiert:

Internationale Grüne Woche – nature.tec, Berlin, 2014 (inkl. Pressemitteilung)
Internationale Grüne Woche – nature.tec, Berlin, 2015
Hannover Messe - Industrial GreenTec, Hannover, 2015
Internationale Grünen Woche – nature.tec, Berlin, 2016
Internationale Grünen Woche – nature.tec, Berlin, 2017

Ebenso wurde das Projekt auf folgenden Fachtagungen durch Vorträge und/oder Poster Fachpublikum vorgestellt:

ProcessNet-Jahrestagung, Aachen 2014
Novel Enzymes, Ghent, 2014
naro.tech, Erfurt, 2014
EPNOE, Warschau, 2015
H.F. Mark Symposium 2015, Wien, 2015
Polykum – Workshop: Bioökonomie und Biokunststoffe, Merseburg, 2015
ProcessNet-Jahrestagung, Aachen, 2016
Dechema-Himmelfahrtstagung, Koblenz, 2016
Statusworkshop zum Förderschwerpunkt, Frankfurt, 2016
HTP Fachforum, Leipzig, 2016
GdCh Jahrestagung der Fachgruppe Nachhaltige Chemie, Karlsruhe, 2016
Kooperationsforum Biopolymere, Straubing, 2016

Folgende Publikationen basieren (zum Teil) auf den Ergebnissen des Vorhabens:

Dr. Daniela Pufky-Heinrich, Gerd Unkelbach;
Herstellung biobasierter umweltfreundlicher Klebstoffe Aromatische Molekülbausteine aus Lignin;
adhäsion 4/2014, Seite 16-19

Pufky-Heinrich D, Rößiger B, Röver R, Unkelbach G;
Process scale-up for the production of bioaromatic compounds from lignin, Chem. Ing. Tech. 88, 1229-1230 (2016).

D. Rais, S. Zibek, S. Rupp, T. Hirth;
Neue Verfahren für die Ligninmodifikation am Beispiel der Natur - Wohin mit dem Lignin?;
Labor&more, Ausgabe L&M 7 / 2014 Succidia AG, Rösslerstraße 88, 64293 Darmstadt laborundmore.com;
Available at: <http://www.laborundmore.com/archive/303834/Neue-Verfahren-fuer-die-Ligninmodifikation-am-Beispiel-der-Natur.html>. (Accessed: 27th June 2016)

Grumaz C, Rais D, Kirstahler P, et al;
Draft Genome Sequence of *Pseudonocardia autotrophica* Strain DSM 43083, an Efficient Producer of Peroxidases for Lignin Modification.;
Genome Announc. doi: 10.1128/genomeA.01562-16(2017)

Insgesamt sind in der Bearbeitungszeit 5 Bachelorarbeiten und 3 Masterarbeiten an den wissenschaftlichen Einrichtungen zu einzelnen Themenkomplexen angefertigt und erfolgreich verteilt worden.

Nach Abschluss des Verbundvorhabens sind seitens Fraunhofer ICT nach Abschluss der erforderlichen Prüfung zu Patentfragen, zwei Publikationen geplant. Eine Publikation wird sich mit dem Abbauverhalten von Laubholzligninen (Kraft- u. Organsolv) sowie strukturellen Eigenschaften der Ligninspaltprodukte befassen. Die zweite Publikation wird das Abbauverhalten von Nadelholzligninen (Kraft-Lignin u. Ligninsulfonat), sowie deren Ligninspaltprodukte diskutieren. Beim Fraunhofer CBP befindet sich noch eine Publikation im Review-Prozess (Rößiger B, Röver R, Unkelbach G, Pufky-Heinrich D. Scale-up of base-catalyzed depolymerization of lignin, für Bioresource Technology im Review) und das Fraunhofer IGB plant in Zusammenarbeit mit dem IGVP noch einen Journalartikel: „Characterization of a Dyp-type Peroxidase from *Sphingobium* sp.“. Ebenso wird noch das im Rahmen von „Lignoplast“ durchgeführte Dissertationsvorhaben: „Identifizierung und Untersuchung bakterieller Lignin-Modifizierender Enzyme“ abgeschlossen werden.