

Qualitative und quantitative Analyse
von Ligninen verschiedener Quellen bzw.
Aufschlussverfahren für einen Einsatz als biobasierten
Chemierohstoff und polymeres Material

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus–Senftenberg zur Erlangung
des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Master of Science

Basma Hansen, geb. El Khaldi
aus Bonn, Nordrhein-Westfalen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. B. Kamm

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. K. Schnitzlein

Gutachter: Prof. Dr.-Ing, P.Ay

Tag der mündlichen Prüfung: 10.03.2015



Danksagung

Ich danke Frau Prof. Dr. rer. nat. B. Kamm für die Bereitstellung und Betreuung dieser interessanten Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Schnitzlein für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Prof. Dr. M. Schulze danke ich sehr für die engagierte Betreuung und Förderung dieser Arbeit, sowie für die mir gewährten Freiheiten bei der selbständigen Organisation meiner Tätigkeiten.

Allen Mitarbeitern des Forschungsinstitutes biopos e.V. sei für die Bereitstellung der Prozesslignine und das freundliche Arbeitsklima gedankt.

Ein großer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Bodo Saake vom Johann Heinrich von Thünen-Institut Hamburg für die Überlassung der Lignin-Chargen.

Den Arbeitskreisen Prof. Dr. S. Mathur und Prof. Dr. R. Strey der Universität zu Köln sei hiermit für die Ermöglichung der kostenlosen DSC und NMR- Analysen gedankt.

Ein großes Dankeschön geht an meine Familie. Insbesondere möchte ich mich bei meinen Söhnen Hafez und Amin für ihr Verständnis und die Geduld bedanken. Meinen Schwiegereltern Thomas und Beate Hansen danke ich für die umfassende Unterstützung. Meinen Eltern danke ich sehr für die moralische Unterstützung. Meine Schwestern Yasmin Hashlamun und Rania Al-Khatib erhalten ebenfalls einen herzlichen Dank für ihre aufbauenden Worte und den Zuspruch.

Abschließend möchte ich meinem Mann Björn Hansen den größten Dank aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	8
Abbildungsverzeichnis.....	9
1 Einleitung und Problemstellung.....	11
2 Zielstellung.....	14
3 Stand der Forschung.....	15
3.1 Lignin.....	15
3.2 Weizenstroh-Lignin.....	20
3.3 LCC-Komplexe.....	21
3.4 Ligningewinnung.....	23
3.4.1 Organosolv-Verfahren.....	24
3.4.2 Steam Explosion-Verfahren.....	24
3.4.3 AFEX-Verfahren.....	25
3.5 Einfluss von Rohstoffquelle und Aufschlussverfahren auf Struktur und Eigenschaften der Lignine.....	26
3.6 Einsatz der Lignine:.....	27
3.7 Ligninanalytik.....	30
3.8 Lignin-Depolymerisation.....	39
3.9 Voraussetzungen für Lignin-Eigenschaften aus Literaturwerten für den Einsatz in Polyurethanen (thermoplastisch/duroplastisch).....	41
3.10 Voraussetzungen für Lignin-Eigenschaften aus Literaturwerten für den Einsatz in PF-Harzen.....	42
3.10 Voraussetzungen für Lignin-Eigenschaften aus Literaturwerten für den Einsatz als chemischen Rohstoff über Degradationsprozesse.....	42
3.12 Voraussetzungen für Lignin-Eigenschaften aus Literaturwerten für den Einsatz als Antioxidans.....	43
4 Material und Methoden.....	45
4.1 Geräte.....	45
4.2 Chemikalien.....	46
4.3 Charakterisierung.....	48
4.3.1 GPC-Analysen.....	48
4.3.2 FT-IR-Spektroskopie.....	48
4.3.3 Pyrolyse-GC/MS.....	49

4.3.4	TGA-Analysen.....	51
4.3.5	DSC-Analysen.....	51
4.3.6	UV-Vis-Spektroskopie	52
4.3.7	³¹ P-NMR-Spektroskopie	52
4.3.8	HPLC-Analysen zur Zuckerbestimmung.....	53
4.3.9	HPLC-Analysen zur Komplexbildung des schwer löslichen Salzes	53
5	Ergebnisse und Diskussion	54
5.1	Charakterisierung von Lignin.....	54
5.2	Charakterisierung AFEX-wässr.- Lignin.....	57
5.3	Charakterisierung LigDampf-Lignin	74
5.4	Charakterisierung Orga_76- und Orga_38L	93
5.5	Charakterisierung LigSäure-Lignin	110
5.6	Zusammenfassende Diskussion.....	120
5.7	Vergleich der praktisch applizierten Lignine mit der in dieser Arbeit untersuchten Proben zur Ableitung eines Protokolls für den Einsatz in Polymeren (PUR/PF-Harz) und als chemischen Rohstoff.....	126
5.8	Ausblick	128
6	Experimenteller Teil	129
6.1.1	Elementaranalyse	129
6.1.2	Löslichkeitsversuche	129
6.1.3	Wassergehalt	129
6.1.4	Acetylierung	129
6.1.5	Hydrothermale Spaltung des LigDampf-Lignins.....	130
7	Literaturverzeichnis	131
8	Anhang	135

Abkürzungsverzeichnis

AFEX	Ammonia Fiber Explosion
MWD	Molecular Weight Distribution (Polydispersität)
DAD	Diodenarraydetektor
DMF	Dimethylformamid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
DTG	Differentielle Thermogravimetrie
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
G	Guaiacyl
Gew. %	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
H	<i>p</i> -Hydroxyphenyl
e-HNDI	endo-N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid
HEPES	2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
LigDampf_Ac	Acetyliertes Lignin aus Dampf-Prozess
LigDampf	Lignin aus Dampf-Prozess
LM	Lösemittel
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
Min	Minute
n.d.	Nicht detektiert
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NOTA	1,4,7-Triazacyclononan-N,N',N''-triessigsäure
NREL	National Research of Energy Laboratories
Orga_76	Lignin aus Organosolv-Prozess (interne Bezeichnung)

Orga_38L	Lignin aus Organosolv-Prozess (interne Bezeichnung)
PF	Phenol-Formaldehyd
PUR	Polyurethan
PS	Polystyren
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
RI	Brechungsindex (Refractive Index)
RID	RI-Detektor
RSI	Radical Scavenger Index
RT	Raumtemperatur
S	Syringyl
T _d	Zersetzungstemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMDP	2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
VWD	Variabler Wellenlängendetektor
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction)

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Lignin-Bindungstypen.....	18
Tabelle 3-2: Einsatz von Ligninen	29
Tabelle 3-3: Analysemethoden zur Lignin-Charakterisierung	31
Tabelle 3-4: FT-IR- Bandenzuordnung für Lignine.....	34
Tabelle 3-5: Übersicht der Lignin-Pyrolysereaktionen und resultierender Produkte.....	37
Tabelle 3-6: Depolymerisationen von Ligninen.....	39
Tabelle 3-7: Vorausgesetzte Eigenschaften der Lignine für den Einsatz.....	44
Tabelle 4-1: Verwendete Geräte.....	45
Tabelle 4-2: Verwendete Chemikalien.....	47
Tabelle 4-3: Einstellungen des Pyrolyse-GC/MS- Temperaturprogramms.....	49
Tabelle 4-4: HPLC- Einstellungen.....	53
Tabelle 4-5: HPLC Einstellungen.....	53
Tabelle 5-1: Überblick der untersuchten Lignine.....	54
Tabelle 5-2: Charakterisierungsmethoden	56
Tabelle 5-3: Elementarzusammensetzung des AFEX-Lignins.....	57
Tabelle 5-4: NREL-Ergebnisse des AFEX-Lignins.....	57
Tabelle 5-5: Löslichkeitsverhalten des AFEX-Lignins.....	58
Tabelle 5-6: Quantitative Anteile der Hydroxylgruppen im AFEX-Lignin.....	61
Tabelle 5-7: FT-IR Bandenzuordnung des AFEX-Lignins.....	63
Tabelle 5-8: qualifizierte Produkte TGA-IR der AFEX-wässr. Probe.....	66
Tabelle 5-9: M_w , M_n und Polydispersität des AFEX-Lignins.....	68
Tabelle 5-10: Identifikation der Pyrolyseprodukte des AFEX-Lignins bei 700 °C.....	70
Tabelle 5-11: Pyrolyseprodukte des AFEX-Lignins bei 550 °C.....	72
Tabelle 5-12: Ergebnisse der CHNS-Analyse des LigDampf-Lignins.....	74
Tabelle 5-13: Zucker- und Aschegehalt im LigDampf-Lignin.....	75
Tabelle 5-14: Löslichkeitsverhalten des LigDampf-Lignins.....	76
Tabelle 5-15: Quantitative Anteile der Hydroxyleinheiten im LigDampf-Lignin.....	85
Tabelle 5-16: FT-IR-Bandenzuordnung des LigDampf-Lignins.....	87
Tabelle 5-17: Ergebnisse der GPC-Analysen der LigDampf- und LigDampf_AC-Proben.....	88
Tabelle 5-18: Zuordnung der Pyrolyseprodukte des LigDampf-Lignins.....	91
Tabelle 5-19: Zuordnung der Abbauprodukte des LigDampf-Lignins.....	92
Tabelle 5-20: Prozentuale Anteile CHNS der Organosolv-Proben Orga_76 und Orga_38L.....	93
Tabelle 5-21: Zucker- und Aschegehalt der Organosolv-Proben.....	94
Tabelle 5-22: Ergebnisse des Löslichkeitstests der Organosolv-Proben.....	95
Tabelle 5-23: Quantitative Auswertung der Hydroxyl-Einheiten in den Organosolv-Ligninen.....	97
Tabelle 5-24: FT-IR-Bandenzuordnungen der Organosolv-Lignine.....	99
Tabelle 5-25: Ergebnisse der GPC-Auswertung der Orga_76- und Orga_38L-Proben.....	102
Tabelle 5-26: Identifikation der Pyrolyseprodukte Orga 76.....	104
Tabelle 5-27: Identifikation der Pyrolyseprodukte des Orga_38L-Lignins.....	106
Tabelle 5-28: Elementarzusammensetzung des LigSäure-Lignins.....	110
Tabelle 5-29: Löslichkeitsverhalten des LigSäure-Lignins.....	110
Tabelle 5-30: Analysenwerte der Zucker- und Ascheanteile LigSäure.....	111
Tabelle 5-31: FT-IR-Bandenzuordnung des LigSäure-Lignins.....	112
Tabelle 5-32: Quantitative Auswertung der Hydroxyl-Einheiten des LigSäure-Lignins.....	114
Tabelle 5-33: Auswertung der GPC- Analyse der LigSäure-Probe.....	117
Tabelle 5-34: Identifikation der LigSäure-Pyrolyseprodukte bei 550 °C.....	119
Tabelle 5-35: FT-IR Bandenzuordnung aller untersuchten Proben.....	122
Tabelle 5-36: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.....	125
Tabelle 5-37: Voraussetzungen und Ergebnisse	127

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schema einer LCF-Bioraffinerie	13
Abbildung 2-1: Arbeitsprozess.....	14
Abbildung 3-1: Monomere Einheiten der Ligninstruktur.....	15
Abbildung 3-2: Mesomere Grenzformeln des Phenoxyradikals.....	16
Abbildung 3-3: Bindungsstrukturen im Lignin.....	17
Abbildung 3-4: Lignin-Struktur nach Freudenberg	19
Abbildung 3-5: Struktur des Weizenstroh-Lignins	20
Abbildung 3-6: Lignin-Kohlenhydrat-Komplex im Weizenstroh	21
Abbildung 3-7: Darstellung der Cellulose, Hemicellulose & Lignin in den Zellwänden der Pflanzen....	22
Abbildung 3-8: Zuckerderivate im LCC-Komplex	23
Abbildung 3-9: Abbauprodukte des Lignins.....	27
Abbildung 3-10: Schema der Lignin- Derivatisierung für ³¹ P-NMR-Analysen	38
Abbildung 3-11: Darstellung der zu derivatisierenden Hydroxylgruppen im Ligninmolekül.....	38
Abbildung 4-1: Auswertung der Fragmente über die NIST-Datenbank.....	50
Abbildung 5-1: UV-Vis-Spektrum des AFEX-Lignins.....	59
Abbildung 5-2: ³¹ P-NMR Spektrum des AFEX-Lignins.....	60
Abbildung 5-3: FT-IR-Spektrum des AFEX-Lignins.....	62
Abbildung 5-4: Thermogramm des AFEX-Lignins.....	64
Abbildung 5-5: DTG-Kurve des AFEX-Lignins.....	64
Abbildung 5-6: TGA-IR-Spektrum von AFEX-Lignin bei 170 °C.....	65
Abbildung 5-7: TGA-IR-Spektrum bei 300 °C.....	66
Abbildung 5-8: DSC-Kurve des AFEX-Lignins	67
Abbildung 5-9: GPC-Chromatogramm des AFEX-Lignins.....	68
Abbildung 5-10: Pyrogramm des AFEX Lignins bei 700 °C.....	69
Abbildung 5-11: Py-GC/MS-Pyrogramm des AFEX-Lignins bei 550 °C.....	71
Abbildung 5-12: Integrierte Peaks der Pyrolyseprodukte des AFEX-Lignins.....	73
Abbildung 5-13: TGA-Thermogramm des LigDampf-Lignins.....	77
Abbildung 5-14: DTG-Kurve des LigDampf-Lignins.....	77
Abbildung 5-15: Acetylierung von Lignin nach Glasser.....	78
Abbildung 5-16: FT-IR-Spektren der acetylierten und nicht-acetylierten LigDampf-Probe.....	78
Abbildung 5-17: TGA-Kurve der LigDampf_Ac-Probe.....	80
Abbildung 5-18: DTG-Kurve der LigDampf_Ac-Probe.....	80
Abbildung 5-19: Diffraktogramm der LigDampf-Probe.....	81
Abbildung 5-20: HPLC-Chromatogramm der reinen NOTA-Lösung.....	82
Abbildung 5-21: HPLC-Chromatogramm der reinen LigDampf-Lösung.....	82
Abbildung 5-22: HPLC-Chromatogramm des Komplex-Gemisches NOTA-Lignin	82
Abbildung 5-23: UV-Vis-Spektrum der LigDampf-Probe.....	83
Abbildung 5-24: DSC-Kurve der LigDampf-Probe.....	84
Abbildung 5-25: ³¹ P-NMR-Spektrum des LigDampf-Lignins.....	85
Abbildung 5-26: FT-IR Spektrum des LigDampf-Lignins.....	86
Abbildung 5-27: GPC-Chromatogramm des LigDampf-Lignins	88
Abbildung 5-28: GPC-Chromatogramm des LigDampf_Ac-Lignins.....	89
Abbildung 5-29: Py-GC/MS-Chromatogramm des LigDampf-Lignins bei 550 °C.....	90
Abbildung 5-30: UV-Vis-Spektren der Organosolv-Proben.....	96
Abbildung 5-31: ³¹ P-NMR-Spektren der Organosolv-Proben.....	97
Abbildung 5-32: FT-IR Spektren der Organosolv-Lignine.....	98
Abbildung 5-33: TGA-Thermogramme der Buchenholz-Organosolv-Lignine.....	100
Abbildung 5-34: DTG-Kurven der Buchenholz-Organosolv-Lignine.....	100
Abbildung 5-35: DSC-Kurve der Orga_76-Probe.....	101
Abbildung 5-36: DSC Kurve der Orga_38L-Probe.....	101

Abbildung 5-37: GPC-Chromatogramme der Orga_76- und Orga_38L-Proben.....	102
Abbildung 5-38: Pyrogramm der Orga_76-Probe.....	103
Abbildung 5-39: Pyrogramm des Orga_38L-Lignins.	105
Abbildung 5-40: REM-Aufnahme der Orga_76-Probe.	108
Abbildung 5-41: REM-Aufnahme der Orga_38L-Probe.	109
Abbildung 5-42: FT-IR Spektrum des LigSäure-Lignins.....	112
Abbildung 5-43: ³¹ P-NMR-Spektrum des LigSäure-Lignins.	113
Abbildung 5-44: TGA-Thermogramm des LigSäure-Lignins.	115
Abbildung 5-45: DTG-Kurve des LigSäure-Lignins.	115
Abbildung 5-46: DSC-Kurve des LigSäure-Lignins.	116
Abbildung 5-47: GPC-Chromatogramm der LigSäure-Probe.....	117
Abbildung 5-48: Pyrogramm des LigSäure-Lignins.....	118
Abbildung 5-49: Thermogramme.....	122
Abbildung 5-50: FT-IR-Spektren.....	122
Abbildung 5-51: ³¹ P NMR- Spektren	124

1 Einleitung und Problemstellung

Der Einsatz und die Nutzung nachwachsender Rohstoffe für die Produktion von Basis- und Feinchemikalien wird immer bedeutender. Im Jahre 2008 erreichte der Rohöl-Preis für ein Barrel erstmals die 100 Dollar-Marke^[1]. Da angenommen werden muss, dass die enormen CO₂-Emissionen für die globale Erwärmung verantwortlich sind, ist die Nutzung bzw. Verarbeitung der fossilen Rohstoffe zu vermindern. Dies kann nur durch Substitution der fossilen Brennstoffe durch alternative Energiequellen, wie Raps-Öl, Bio-Ethanol oder Windenergie geschehen. Ein weiterer Weg CO₂-Emissionen zu senken ist die Produktion der Energie und der Grund- und Feinchemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen, wie z.B. lignocellulosehaltige Biomasse^[2]. Die Gewinnung der industriell eingesetzten Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen würde die Abhängigkeit zum Rohöl mindern. Das Interesse an der Erforschung lignocellulosehaltiger Biomasse ist im letzten Jahrzehnt sehr angestiegen, da sie durchaus Potential als Rohstoffquelle für Grundchemikalien besitzt. In Westeuropa werden jährlich ca. 40.5 Millionen Tonnen Ethylen und Propylen benötigt. Die Weltproduktion von Grund- und Feinchemikalien inklusive der Kunststoffe liegt heute bei mehr als 500 Millionen Tonnen^[3]. Das verdeutlicht den mengenmäßig großen Bedarf an nachwachsenden Rohstoffen.

Die Natur bietet weltweit jährlich ca. 170 Milliarden Tonnen pflanzliche Biomasse, derzeit werden aber nur ca. 3 % ($1.8 \cdot 10^{11}$ t) weltweit aus der jährlichen Produktion im sogenannten Non-Food-Sektor u.a. als Brennstoffe (Methanol, Heizöl, Biodiesel), biobasierte Chemikalien (Phenole, Furfurale, Fettsäuren) sowie Biopolymere (in Farben, Lacken, Reinigungsmitteln, Additiven)^[4,5].

Das Prinzip der Nachhaltigkeit wurde im Jahre 1992 in der Rio Deklaration bzw. der Agenda 21 auf der Konferenz der Vereinten Nationen über Umwelt und Entwicklung eingeführt^[6]. Für die Umsetzung der nachhaltigen Entwicklung beschloss z.B. die amerikanische Chemieindustrie das *Vision 2020 Programm*, welches Empfehlungen zum Erreichen konkreter Nachhaltigkeitsziele beschrieb. Eine Empfehlung weist auf den Einsatz nachwachsender Rohstoffe als Chemikalienquelle hin, speziell Cellulose und Kohlenhydrate^[7].

Auch die EU strebt an, bis 2025 30 % der Chemikalien nachhaltig aus nachwachsenden Rohstoffen zu gewinnen^[8]. Ein möglicher Ansatz dies zu verwirklichen ist der Aufbau von Lignocellulose-Bioraffinerien^[9]. Abbildung 1-1 zeigt den schematischen Aufbau sowie den Produktstammbaum einer Lignocellulose-Bioraffinerie. Lignocellulose-haltige Biomasse enthält Cellulose (40-50 %), Lignin (16-33 %), Hemicellulosen (15-30 %) und extraktive Bestandteile (1-10 %). Cellulose ist ein unverzweigtes Glucosepolymer, welches durch die Verknüpfungsstruktur der linearen β -1,4-glykosidischen Bindungen Mikrofibrillen bildet, die sich zu kristallinen Makrofibrillen bündeln^[10]. Diese Fibrillen verknüpfen sich untereinander durch Hemicellulosen, dadurch entsteht das Rückgrat der Pflanzenzellwände^[11]. Hemicellulose ist ein amorphes, verzweigtes Heteropolymer. Diese Verbindung aus Cellulose und Hemicellulose wird vom Lignin umschlossen, einem dreidimensionalen Netzwerk aus Phenylpropaneinheiten^[12]. Lignin stellt mit ca. 20 % der terrestrischen Biomasse das mengenmäßig zweitgrößte organische Material dar^[13]. Derzeit wird es vorrangig noch als Brennstoff eingesetzt, besitzt strukturell aber großes Potential fossile Kohlenstoffquellen zu ersetzen^[14]. Das ‚US Department for Energy‘ schätzt, dass ca. 1.3 Milliarden Tonnen Biomasse allein in den USA für den Einsatz in Bioraffinerien verfügbar sind^[15]. Die Verwertung dieser Mengen erzeugt wiederum ca. 225 Millionen Tonnen Lignin, welches zur Weiterverwendung genutzt werden kann. Angenommen, 20 % dieses Bioraffinerie-Lignins (ca. 45 Millionen Tonnen) würden für die Verarbeitung zu BTX-Chemikalien und Kohlenwasserstoffen genutzt, bedeutet dies eine Substitution von ca. 10 % fossiler gegen biobasierte Grundchemikalien^[16]. Eine Übertragung von Erdölraffineriesystemen auf Bioraffinerien setzt eine vollständige Separation der Biomasse in ihre Vorläufer Kohlenhydrate, Lignin, Proteine und Fette voraus.

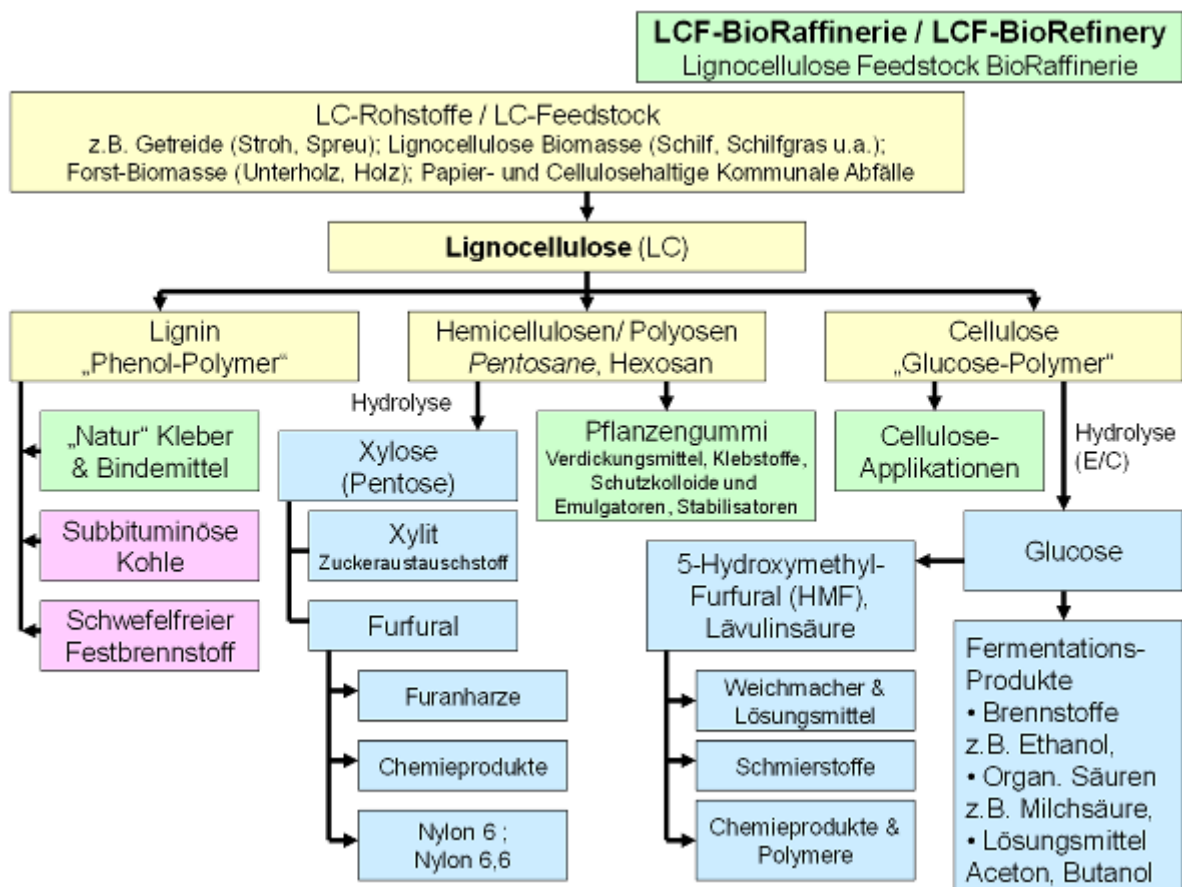

 Abbildung 1-1: Schema einer LCF-Bioraffinerie^[2].

Abbildung 1-1 zeigt schematisch eine Lignocellulose Feedstock (LCF)- Bioraffinerie und deren resultierende Produkte. Vielversprechend ist u.a. die Gewinnung von Furfural, das als Ausgangsstoff für die Produktion von Nylon-6 und Nylon-6,6 eingesetzt wird, sowie die Herstellung von (Bio)-Ethanol durch Hydrolysereaktionen^[17]. Die derzeitige Verwertung des Lignin-Polymers zielt auf den Einsatz als Brennstoff oder Kleber bzw. Füllstoff. Diese Verwertung ist nicht zufriedenstellend, da die Struktur des Lignins Monoaromaten aufweist, die isoliert betrachtet, eine wichtige Grundlage zur Produktion von Grundchemikalien darstellen (z.B. Phenole)^[18]. Es ist bekannt, dass die Lignin-Struktur in Abhängigkeit von der Pflanzenquelle variiert, vor allem aber durch den jeweiligen Aufschlußprozess verändert wird. Lignin fällt derzeit zu 60 Millionen Tonnen pro Jahr als Nebenprodukt in den Ablaugen der Zellstoffindustrien an^[19]. Eine Wertsteigerung dieses anfallenden Lignins ist wünschenswert. Obwohl seit mehr als 100 Jahren an Ligninen geforscht wird, stellt die detaillierte Charakterisierung der heterogenen Ligninstruktur nach wie vor eine große Herausforderung dar.

2 Zielstellung

Lignin fällt heute in erheblichen Mengen als Nebenprodukt an und besitzt strukturell großes Potential, um Plattformchemikalien zu generieren. Voraussetzung für eine stoffliche Nutzung sind detaillierte und umfassende Kenntnisse über Struktur und Eigenschaften der entsprechenden Lignine. In der vorliegenden Arbeit werden Lignine aus Weizenstroh und Buche untersucht, die durch verschiedene Aufschlussverfahren isoliert wurden. Es werden analytische Verfahren angewendet, die ein sehr umfangreiches Bild der isolierten Fraktionen liefern. Die Ergebnisse sollen eine Abschätzung darüber ermöglichen, welches Verfahren bzw. welche Pflanzenquelle für eine stoffliche Verwertung von Lignin geeignet sind. Des Weiteren wird ein Versuch des katalytischen Abbaus mit anschließender Qualifizierung der entstehenden Produkte vorgenommen. Die Charakterisierung der Lignin-Fraktionen umfasst Reinheitsanalysen gemäß des NREL-Protokolles, chromatographische (Pyrolyse GC/MS, GPC), thermische (TGA, DSC), spektroskopische (UV-Vis, FT-IR, ^{31}P -NMR) und weitere Methoden, darunter die Prüfung des Löslichkeitsverhaltens, des Wassergehaltes sowie Elementaranalysen. Weiterhin lassen sich Abbauprodukte der hydrothermalen Spaltung eines Weizenstroh-Lignins (LigDampf), die via GC/MS ermittelt wurden, sowie Abbauprodukte aus der Pyrolyse semi-quantitativ bestimmen.

Die Ergebnisse stellen eine Grundlage dar, um Lignin marktfähig zu machen. Hierbei steht der Einsatz als Rohstoffquelle zur Generierung von Grundchemikalien im Vordergrund, vergleichbar der Produkte, die derzeit noch von der Erdölindustrie produziert werden. Der Fokus der Abbauprodukte liegt vornehmlich auf die Generierung phenolischer Produkte. Die Ergebnisse sollen auch in Bezug auf den Einsatz als polymeres Material betrachtet werden. Hierfür ist insbesondere die Kenntnis des thermischen Verhaltens wichtig.

Ziel der Arbeit ist eine Anleitung über vorzunehmende Schritte bzw. Analysemethoden, zum einen im Falle eines Einsatzes als Rohstoff, zum anderen als polymeres Material. Dafür soll ein allgemein gültiges Protokoll hergeleitet werden.

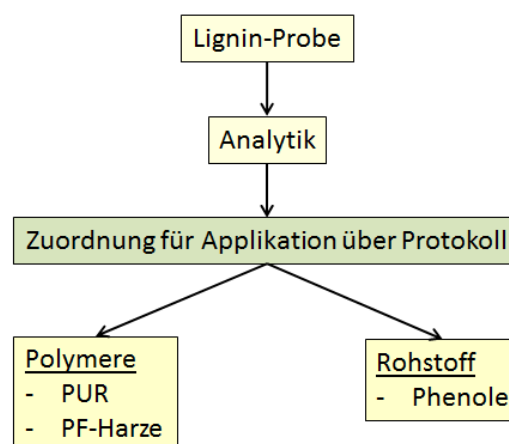


Abbildung 2-1: Arbeitsprozess

3 Stand der Forschung

3.1 Lignin

Lignin ist per definitionem ein polymeres Naturprodukt, das durch enzymatisch initiierte Dehydrierungspolymerisation dreier primärer Vorstufen *p*-Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol entsteht^[20,21,22]. Diese Monomereinheiten, auch Hauptmonolignole genannt, werden eingeteilt in **G**uaiacyl-, **S**yringyl- und **p**-**H**ydroxybenzaldehyd-Typen. Die monomeren Grundbausteine des Lignins leiten sich von den *p*-Hydroxymethylalkoholen ab^[23]. Abbildung 3-1 zeigt die chemische Verwandtschaft, der aus der Biosynthese entstandenen *p*-Hydroxymethylalkoholen mit den Monolignolen. Lignine aus Nadelhölzern (Gymnospermen) unterscheiden sich von Ligninen aus Laubbölzern (Dikotyledonen) bzw. Gräsern bezüglich des Verhältnisses dieser drei Phenylpropaneinheiten und werden entsprechend differenziert in: Guaiacyl-Lignine (G-Lignine), Guaiacyl-Syringyl-Lignine (GS-Lignine) und Guaiacyl-Syringyl-*p*-Hydroxybenzaldehyd-Lignine (GSH-Lignine). Lignine aus Nadelhölzern weisen ein G/S/H-Verhältnis von 90/2/8 auf, Coniferylalkohol stellt hierbei die vorherrschende monomere Untereinheit dar. Diese Lignine gehören zu den G-Ligninen. Lignine aus Laubbölzern werden den GS-Ligninen zugeordnet. Anders als bei den Gymnospermen werden während der Polymerisation mehr Sinapylalkohol-Einheiten eingeführt. Die Monomerzusammensetzung in den Ligninen der Monocotyledonen unterscheidet sich ebenfalls von den anderen Klassen, sie weisen einen erhöhten Anteil an *p*-Hydroxybenzaldehyd (H-Einheiten) auf (30 % und mehr)^[24].

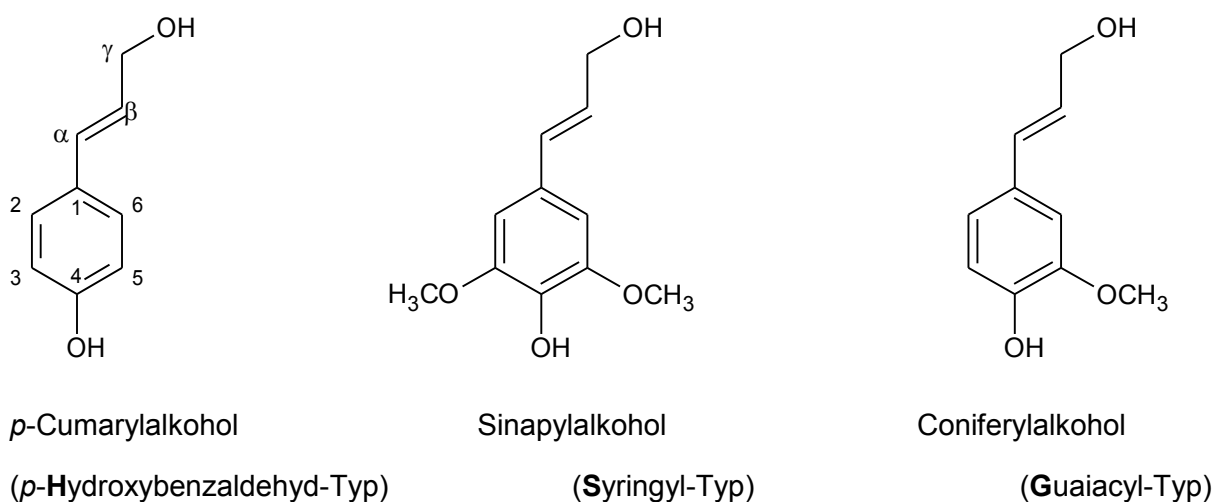


Abbildung 3-1: Monomere Einheiten der Ligninstruktur.

Diese monomeren Untereinheiten sind Phenylpropanoide, also Phenole mit einer Propenolgruppe in *para*-Position. Die makromolekulare Struktur des Lignins ergibt sich in der Natur aus der Oxidation der *p*-Hydroxymethylalkohole zu Phenoxyradikalen^[25]. Durch Dehydrogenierung der Alkohole entstehen die Phenoxyradikale, die in fünf mesomeren Grenzformeln vorliegen, dargestellt in Abbildung 3-2 am Beispiel des Coniferylalkohols:

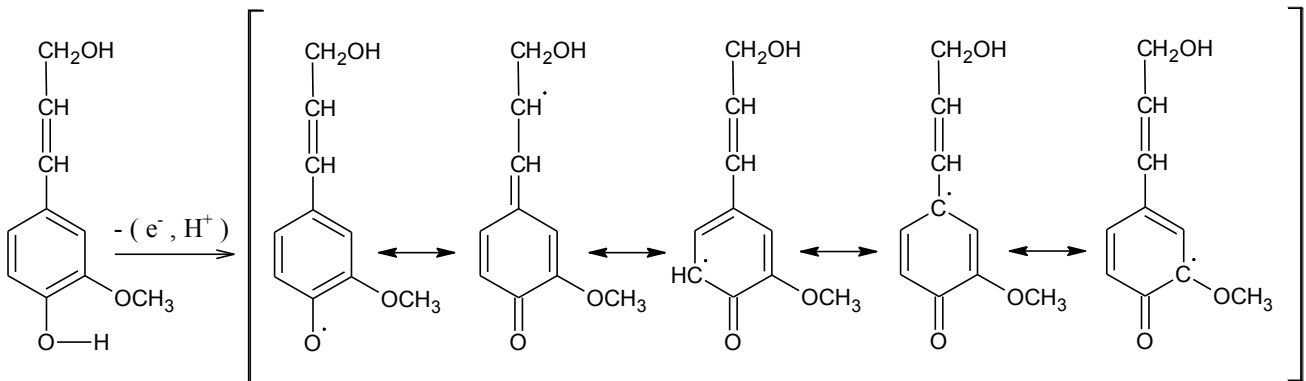


Abbildung 3-2: Mesomere Grenzformeln des Phenoxyradikals.

In Abbildung 3-3 sind die häufigsten Bindungstypen des Lignins dargestellt, in Tabelle 3-1 die relativen Anteile für Fichten- und Buchenholz. Die am häufigsten vorkommenden Bindungen sind Aryletherverknüpfungen (α -O-4 und β -O-4), sie treten mit einer Häufigkeit von ca. 50-65 % als wichtigste Verknüpfungen in den Ligninstrukturen auf^[26]. Laubholzlignine weisen infolge des hohen Anteils der Aryletherbindungen nur wenige freie phenolische Hydroxylgruppen auf. Die S-Einheiten gehen häufiger als G-Einheiten auch β -O-4-Bindungen ein. Im Fichtenlignin kommen fast keine S-Einheiten vor, daher ist der Anteil an β -O-4-Bindungen deutlich geringer. Neben diesen Etherbindungen findet man auch C-C-Verknüpfungen in der Ligninstruktur vor, wie die β -1-Bindung, die zu 15 % im Buchenlignin vorkommt und zu 1,2-Diarylverbindungen führt. Glasser und Adler konnten zeigen, dass Fichtenlignine β -5, 5-5 und α - β -Bindungen zu 10 % beinhalten^[27,28].

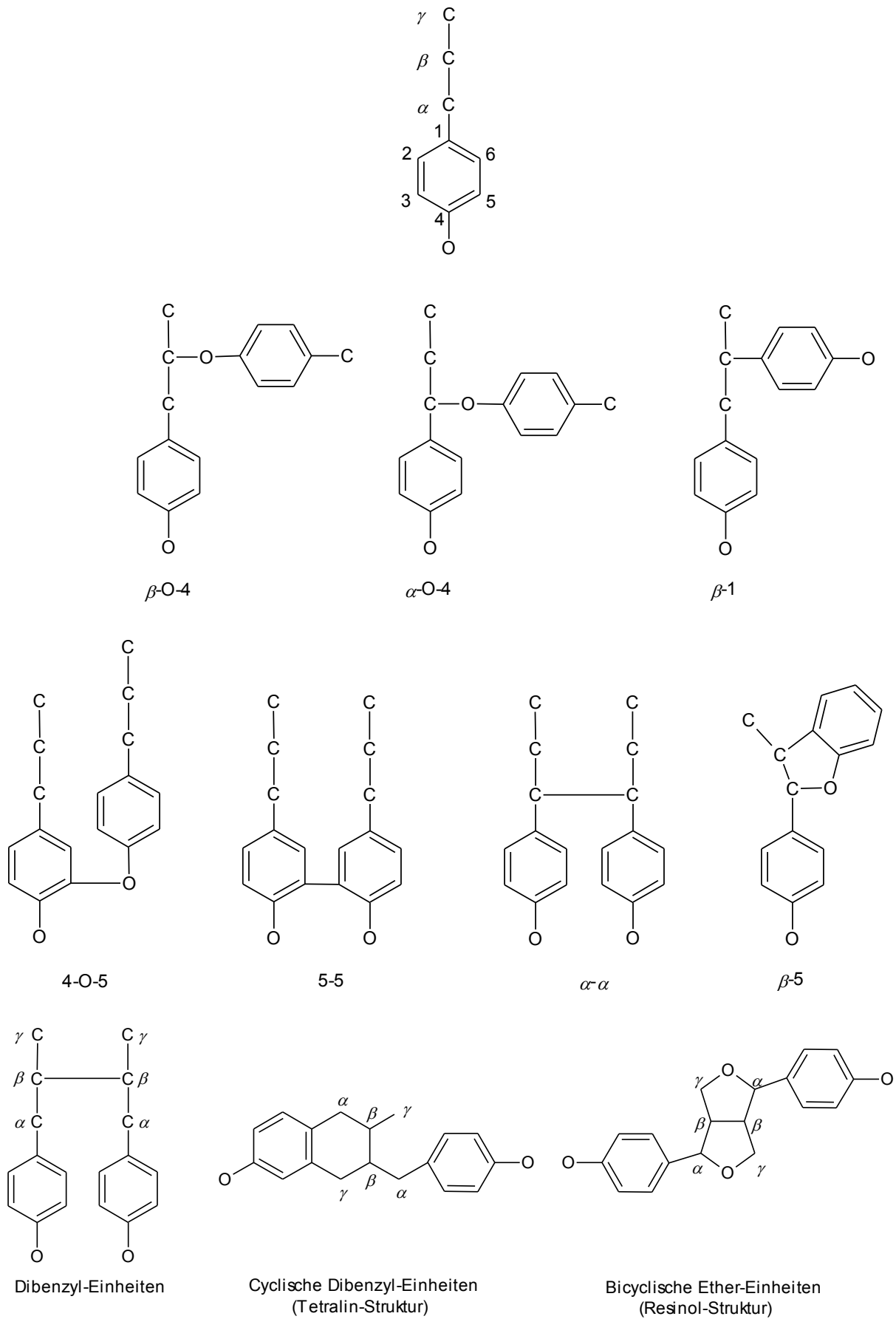
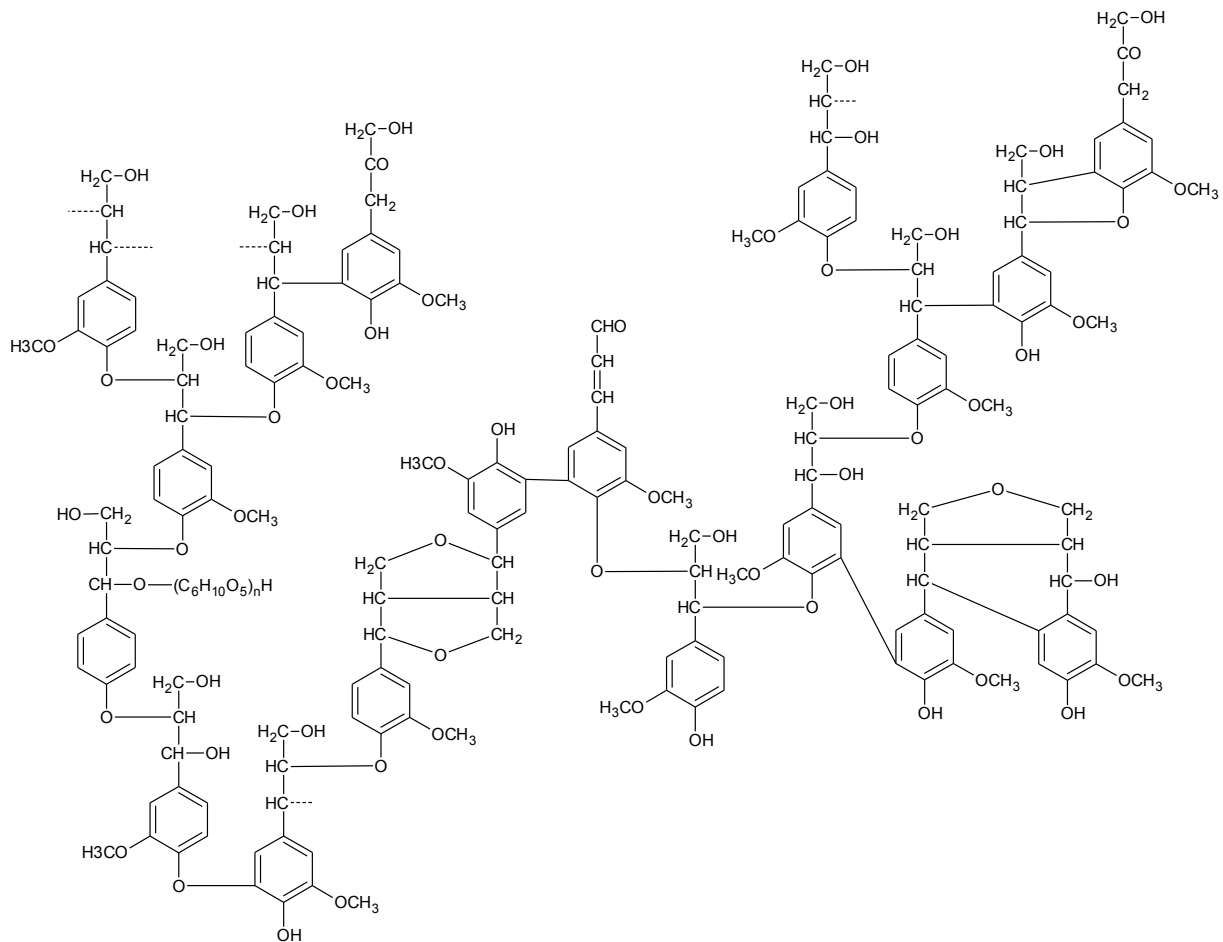


Abbildung 3-3: Bindungsstrukturen im Lignin^[29].

Tabelle 3-1: Lignin-Bindungstypen.

	Bindungstyp	Buche [%] (Nimz) G/S/H 45/45/10	Fichte [%] (Adler) G/S/H 90/2/8
Nicht cyclische β -Ether	β -O-4	65	48
Nicht cyclische α -Ether	α -O-4	o. A.	6-8
1,2-Diarylpropan-Einheiten	β -1	15	2
Cyclische Ether (Cumaron)	β -5	6	9-12
Bicyclische Ether-Einheiten (Resinol)	β - β	5	2
α - β -Einheiten	α - β	2.5	6-8
Biphenyl-Einheiten	5-5	2.3	9.5-11
Dibenzyl-Einheiten	β - β	2	--
Diphenylether-Einheiten	4-O-5	1.5	3.5-4
Cyclische Dibenzyl-Einheiten (Tetralin)	β - β	0.5	0.1

Die erste Struktur für Fichtenholz-Lignin wurde im Jahre 1969 von Freudenberg vorgeschlagen, siehe Abbildung 3-4.

Abbildung 3-4: Lignin-Struktur nach Freudenberg^[30].

Die Struktur des Fichtenholz-Lignins nach Freudenberg zeigt siebzehn Guaiacyl-Einheiten, eine Syringyl-Einheit und zwei *p*-Hydroxyphenyl-Einheiten, das zu einem monomeren Verhältnis G/S/H von 85/5/10 führt. Diese Struktur zeigt jedoch nur einen Ausschnitt der Gesamtstruktur, die tatsächliche prozentuale Verteilung der monomeren Einheiten ist damit nicht identisch.

3.2 Weizenstroh-Lignin

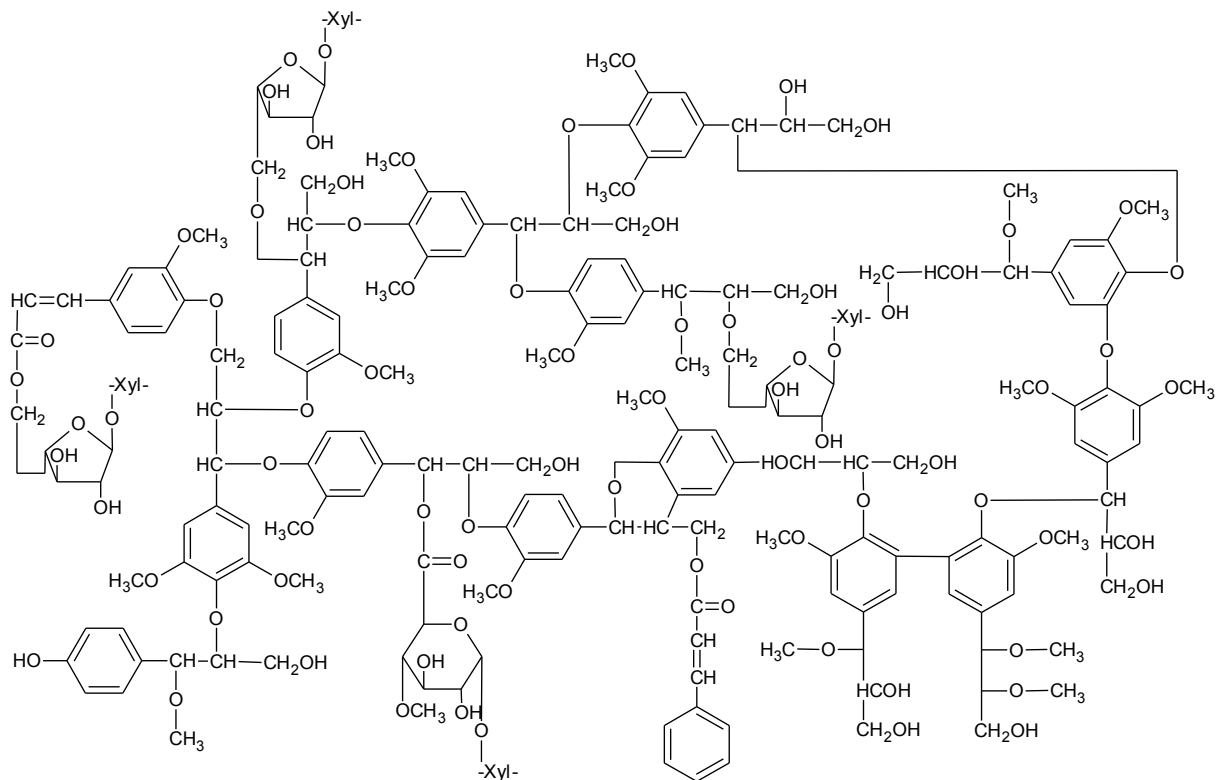


Abbildung 3-5: Struktur des Weizenstroh-Lignins^[31].

Weizenstroh-Lignine gehören zu den HGS-Ligninen, alle monomeren Untereinheiten sind in der Struktur in deutlichen Mengen vertreten. Eine Untersuchung der Abbauprodukte durch Brechung der Ether-Bindungen via Thioacidolyse brachte ein Verhältnis der monomeren Einheiten H/G/S von 5/49/46^[32]. Die Hydroxycimtsäuren (*p*-Coumarsäure und Ferulasäure) in Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen (LCC) wurden weiterhin über alkalische Hydrolyse quantifiziert.

Sun *et al.* schlugen im Jahre 1997 anhand ihrer Untersuchungen eine Struktur des Weizenstroh-Lignins vor, die in Abbildung 3-5 dargestellt ist^[31]. Es wurde beobachtet, dass im Weizenstroh die monomeren Untereinheiten im Vergleich zu Laub- und Nadelholz weniger über β -Arylether-Bindungen miteinander verknüpft sind. Man erkennt hier die Verknüpfungen zu Polysacchariden als Bestandteil der Lignin-Struktur.

3.3 LCC-Komplexe

Zwischen Lignin und den Polysacchariden, wie Cellulose und Hemicellulose, herrscht eine strukturelle Verknüpfung, in der Lignin die membranösen Polysaccharide durchdringen kann. Es entsteht der sogenannte Lignocellulose-Lignin-Kohlenhydrat-Komplex (siehe Abbildung 3-6). Dabei ist das Lignin mit der Cellulose über Wasserstoffbrückenbindungen gekoppelt, die Hemicellulosen sind mit dem Lignin über kovalente Bindungen gebunden. Diese Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe (LCC) unterscheiden sich in den Holzarten. Lignin und Kohlenhydrate sind in Hölzern (z.B. Pappel) über Benzylether, Benzylester oder glykosidische Bindungen verknüpft. Abbildung 3-7 zeigt den schematischen Aufbau in den Zellwänden^[33]. Die LCCs enthalten ca. 85 % Lignin und 15 % Kohlenhydrate, letztere enthalten bis zu 80 % Xylose und geringere Anteile an anderen Zuckern, wie Galactose, Glucose, Mannose und Arabinose (siehe Abbildung 3-8). Die LCCs in Gräsern sind über ferulische Brücken zwischen Lignin und den Kohlenhydraten (Arabionxylane) als Esterbindungen verknüpft^[34]. Bei der Bindung zwischen Ferulasäure und Lignin handelt es sich um eine Etherverknüpfung. Es ist bekannt, dass die Hydroxycimtsäure, *p*-Cumarsäure, über Etherbindungen zum Lignin verlinkt ist^[35]. Daher ist es wichtig, den Anteil an Kohlenhydraten in Lignin zu bestimmen. Die zuvor beschriebenen konventionellen industriellen Aufschlussverfahren produzieren Lignine, die nicht vollständig von den Kohlenhydraten getrennt sind. Sie weisen immer einen Anteil an Hemicellulosen auf. Mit dem AFEX-Verfahren wird eine Methode entwickelt, Lignin möglichst vollständig von Kohlenhydraten zu isolieren^[36]. Durch den Einsatz von Ammoniak werden die Lignin-Hemicellulose-Esterbindungen über Ammonolysereaktionen gespalten. Diese Art der Isolierung und die Struktur des Lignins sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht bzw. analytisch belegt werden. Erwartet werden deutliche Unterschiede zwischen AFEX und konventionellen Aufschlussmethoden insbesondere in Bezug auf die LCCs.

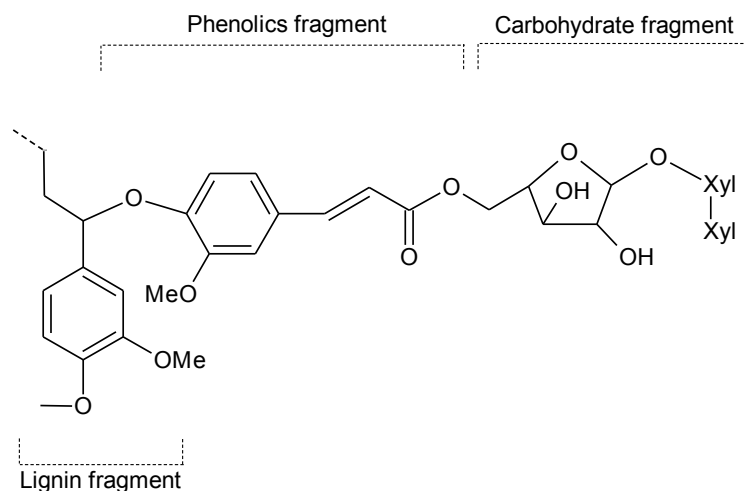


Abbildung 3-6: Lignin-Kohlenhydrat-Komplex im Weizenstroh^[32].

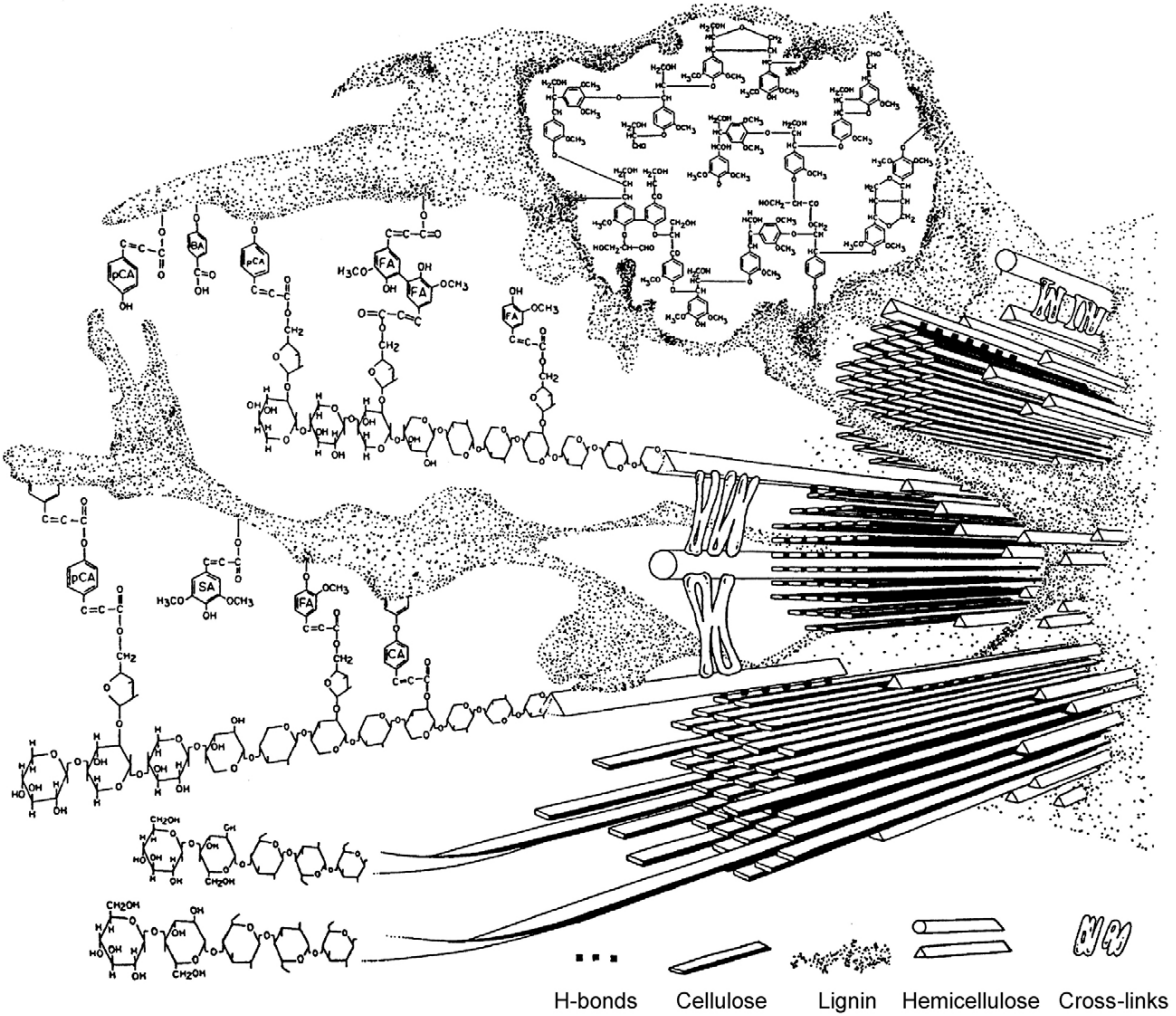
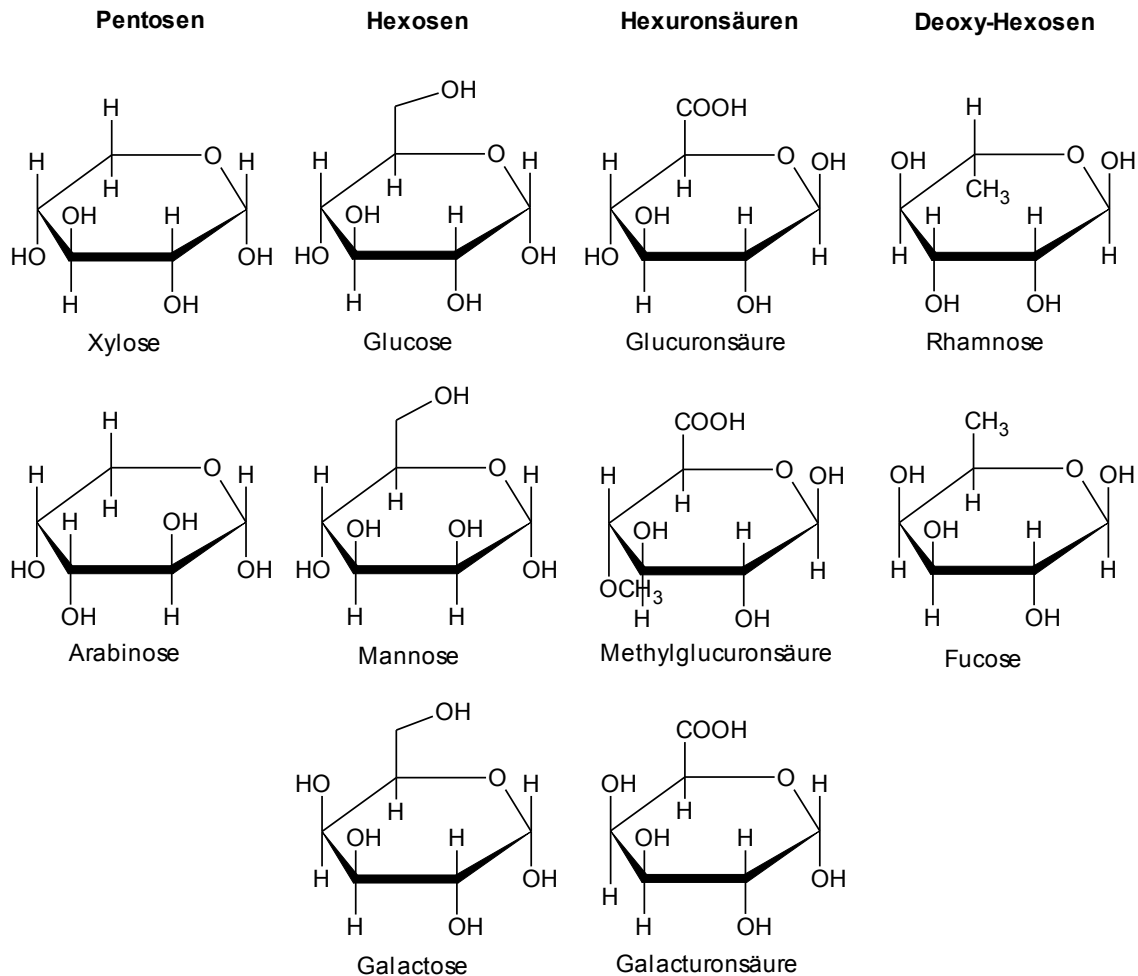


Abbildung 3-7: Darstellung der Cellulose, Hemicellulose & Lignin in den Zellwänden der Pflanzen (entnommen aus[33]).

Abbildung 3-8: Zuckerderivate im LCC-Komplex^[34].

3.4 Ligningewinnung

Der chemische Holzaufschluss liefert jedes Jahr ca. 70 Millionen Tonnen Lignin^[37]. Die verschiedenen industriellen Verfahren dienen zur selektiven Isolierung von Cellulose aus der Zellwandmatrix, das Lignin fällt hierbei als Nebenprodukt an. Die makromolekulare Struktur des Lignins wird unter Spaltung von α -O-4 und β -O-4 Bindungen fragmentiert. Aufschlüsse in wässrigen Medien erfordern eine Einführung hydrophiler Schwefel- oder Sulfonsäuregruppen an den Ligninabbauprodukten zur besseren Löslichkeit. Diese Hydrophilierung entfällt bei Verfahren, die organische Lösungsmittel einsetzen.

Das bedeutendste Verfahren ist der Sulfat-Aufschluss^[38] (Kraft-Aufschluss) mit ca. 76 % Anteil, gefolgt vom Sulfit-Verfahren^[39] mit ca. 8 % Anteil^[3]. Die Suche nach alternativen Verfahren wird immer wichtiger, da die genannten Verfahren die Umwelt sehr belasten. Es gibt eine Reihe alternativer Spezialverfahren, diese zielen vor allem auf die Herstellung hochwertiger Zellstoffe ab (ca. 16 % Anteil). Im Folgenden werden die großtechnischen und die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren vorgestellt.

3.4.1 Organosolv-Verfahren^[40]

Das Organosolv-Verfahren versteht sich als ein Aufschlussverfahren mit einem Einsatz von organischen Lösungsmitteln zur Verbesserung der Ligninlöslichkeit (beim **Alcell-Verfahren**: Ethanol/Wasser-Gemische). Das Lösungsmittel (bzw. Lösungsmittelgemisch) muss die Ligninfragmente vollständig lösen können und einen niedrigen Siedepunkt besitzen, so dass eine leichte Rückgewinnung möglich ist. Das trifft vor allem auf niedrig siedende Alkohole zu, diese werden bereits technisch eingesetzt. Aufgrund der verbesserten Ligninlöslichkeit kann im Unterschied zum Sulfitverfahren auf eine Hydrophilierung des Lignins verzichtet werden. El Hage *et al.* konnten zeigen, dass bei diesem Prozess bevorzugt β -O-4 Bindungen gespalten werden^[41]. Vorteile dieses Verfahrens sind die schwefelfreie Prozessführung und hemicellulosefreie Produkte. Nachteilig ist, dass beim Kochvorgang viele phenolische und aliphatische Hydroxylgruppen verethert werden, was eine spätere Verwertung als Komponente für Polykondensationen erschwert. Ein weiterer Nachteil ist, dass nicht alle Holzarten aufgeschlossen werden können, u.a. Hölzer mit hohem Syringyl-Gehalt aufgrund der Blockierung der ortho-Stellungen. Zu bevorzugen sind Gräser mit hohen *p*-Hydroxybenzaldehyd-Einheiten.

3.4.2 Steam Explosion-Verfahren^[42]

Dieses Verfahren zählt zu einer Vorbehandlung von Holzarten für die enzymatische Hydrolyse. Das zu behandelnde, zerkleinerte Material wird mit gesättigtem Wasserdampf unter Druck und anschließender Entspannung zerfasert. Durch die Dampfbehandlung wird die Lignocellulosestruktur aufgeschlossen, die Hemicellulose hydrolysiert und die Ligninbestandteile depolymerisiert. Die Prozesstemperatur liegt bei ca. 200 °C. Die Vorbehandlung verläuft ohne Katalysatoren, lediglich eine Säurezugabe reicht aus, um die monomeren Zucker der Hemicellulose freizusetzen. Nach einer Wäsche mit destilliertem Wasser und anschließender Fällung durch Zugabe von Natronlauge kann das Lignin in reiner Form gewonnen werden. Li *et al.* konnten zeigen, dass unter der Dampf-Explosion vornehmlich β -O-4-Bindungen gespalten werden^[43]. Außerdem konnte ein hoher Anteil an phenolischen OH-Gruppen nachgewiesen werden.

3.4.3 AFEX-Verfahren^[36]

Beim AFEX-Verfahren wird lignocellulosehaltige Biomasse mit flüssigem Ammoniak bzw. Ammoniumhydroxid versetzt, bei Temperaturen zwischen 50 und 200 °C für 5-30 Minuten inkubiert und durch eine plötzliche Druckentspannung aufgeschlossen. Durch diese physikochemische Behandlung werden kristalline Bereiche der Cellulose dekristallisiert, Hemicellulose teilweise depolymerisiert, Acetylgruppen des Xylan-Rückrats entfernt und Bindungen im Lignin-Kohlenhydratkomplex gespalten^[44]. Dadurch erhöht sich die zugängliche Oberfläche der Biomasse und verbessert die Enzymeffektivität in der anschließenden enzymatischen Hydrolyse^[45]. Aufgrund der verschiedenen Zusammensetzung unterschiedlicher Biomassen müssen je nach verwendetem Rohstoff die Parameter der Vorbehandlung angepasst werden. Die bedeutendsten Parameter sind Reaktionszeit, Temperatur, das Ammoniak-Biomasse-Verhältnis und der Feuchtigkeitsgehalt.

Das AFEX-Verfahren weist im Vergleich zu anderen Methoden Vorteile auf^[46]:

- Der eingesetzte Ammoniak kann nahezu vollständig recycelt und wiederverwendet werden,
- AFEX ist ein trockener Prozess; es gibt keinen Waschstrom und das vorbehandelte Material ist lagerfähig,
- Vor der enzymatischen Hydrolyse ist keine Neutralisation der vorbehandelten Biomasse nötig,
- Milde Reaktionsbedingungen: Lignin, Kohlenhydrate und Nährstoffe bleiben erhalten^[47,48].

3.5 Einfluss von Rohstoffquelle und Aufschlussverfahren auf Struktur und Eigenschaften der Lignine

Wichtige Voraussetzungen für eine stoffliche Verwertung von Lignin als Rohstoff zur Synthese von Basischemikalien und höherveredelten Produkten sind die Rohstoff-Verfügbarkeit sowie eine reproduzierbare Qualität zu günstigen Preisen^[49]. Zudem müssen die Reinheit der Ligninfraktionen, sowie Löslichkeiten in polar-protischen Lösemitteln gewährleistet sein. Ein Nachteil des großtechnischen Sulfit-Verfahrens liegt in der peripheren Anlagerung von Sulfonsäuregruppen. Das erhöht zwar die Löslichkeit in Wasser, setzt aber die Funktionalität der Hydroxylgruppen herab. Beim Kraft-Verfahren ist diese Funktionalität allerdings auch herabgesetzt worden, behält aber im Gegensatz zu den Lignosulfonaten phenolische Hydroxylgruppen. Das macht den Einsatz von Kraft-Ligninen in den Phenolharz-Anwendungen deutlich interessanter. Beide Verfahren haben aber den Nachteil der schwefelhaltigen Reaktionsführung, das ist neben dem Umwelt-Aspekt nachteilig, da die isolierten Fraktionen schwefelhaltig bleiben. Die Wahl des Aufschlußverfahrens und die pflanzliche Herkunft des Lignins sind entscheidende Parameter für die spätere Qualität und folglich dem Einsatz. Bislang kann man sagen, dass Lignine aus Gräsern, die durch schwefelfreie Aufschlußverfahren isoliert wurden, die interessanteste Alternative bieten. Sie zeichnen sich durch eine hohe Funktionalität aus.

3.6 Einsatz der Lignine:

Lignin stellt ein vielseitiges Produkt dar, welches für viele unterschiedliche Anwendungen eingesetzt werden kann. Die Möglichkeiten und Herausforderungen speziell für Bioraffinerie-Lignine wurden in einer ausführlichen Studie von Holladay *et al.* beschrieben. Diese zeigt die Vielfältigkeit des Lignins für potentielle Anwendungen, welche in drei Gruppen unterteilt werden^[16]:

- 1) Energie, Brennstoff, Synthesegas
- 2) Makromoleküle
- 3) Aromaten

In Gruppe 1 wird das Lignin als Kohlenstoffquelle zur Energieproduktion bzw. zur Aufarbeitung als Synthesegas eingesetzt. Die zweite Gruppe macht sich die natürliche makromolekulare Struktur des Lignins zu Nutze. Das Lignin kann in großen Anwendungsgebieten als Bindemittel, Kohlenstofffasern oder Polyurethan-Schäume eingesetzt werden. Die dritte Gruppe benötigt Technologien zur Degradation der makromolekularen Struktur zur Erzielung von monomeren Einheiten, mit Beibehaltung der aromatischen Struktur. Dies ist Voraussetzung für die Produktion von sogenannten *polymer building blocks* Benzen, Toluol und Xylen (BTX), Phenole und Vanillin. Abbildung 3-9 zeigt die Möglichkeiten des Lignin-Abbaus sowie die entstehenden Produkte.

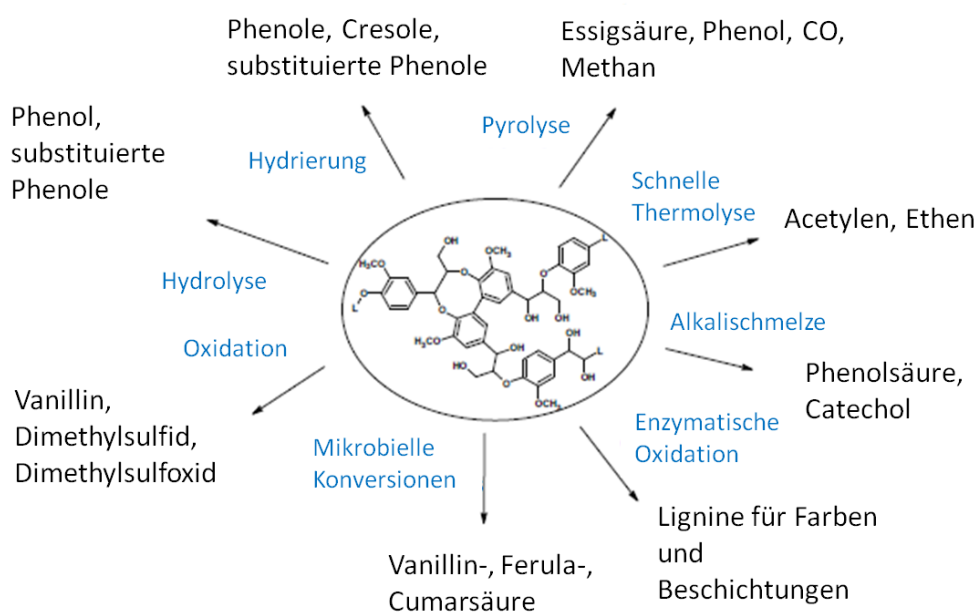


Abbildung 3-9: Abbauprodukte des Lignins^[16].

Tabelle 3-2 zeigt Forschungsbereiche zum Einsatz der Lignine. Es fällt auf, dass bislang nicht immer eine vorherige Charakterisierung der Ligninfraktionen durchgeführt wird, es werden technisch anfallende Fraktionen verwendet u.a. zur Herstellung von Epoxid- und Phenol-Formaldehyd-Harzen. Man fokussiert die Unterschiede im fertigen Polymerprodukt und betrachtet die mechanischen Eigenschaften, wie z.B. Festigkeit und Kerbschlagzähigkeit. Khan *et al.* untersuchten Bagasse-Lignine für den Einsatz als Adhäsive nach Charakterisierung durchgeführt im Rahmen via FT-IR- bzw. UV-Spektroskopie und thermischen Analysen^[54]. Es ist anzumerken, dass die Ergebnisse der Endprodukte im Falle der Studien von Wang, Banu und Feldman zeigen, dass Polymere mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erzielt werden können bei Substitution von Phenol durch Lignin^[52]. Voraussetzung für den Einsatz in Harzen ist eine gute Löslichkeit und die damit verbundene optimale Verteilung im ungehärteten Harzsystem. Ähnliche Ergebnisse konnten auch Cazaku *et al.* vorweisen. Hier wurden Lignosulfonate als Blend-Material eingesetzt^[55]. Im Vorfeld wurde auch hier hauptsächlich auf die Löslichkeit geachtet. Das Endprodukt weist eine verbesserte mechanische Eigenschaften (getestet hier: Bruchdehnung) auf. In den USA gibt es bereits viele patentierte Phenolharzsysteme auf der Basis von Lignin. Hier wurde versucht Phenol durch Lignine zu substituieren. Dabei fanden Peng und Riedl, dass ein Einsatz von bis zu 40 Gew% Lignosulfonaten die Härtingszeiten gegenüber konventionellen Phenol-Formaldehyd-Systemen ansteigen sowie die Viskositäten mit größerem Lignin-Anteil steigen^[57]. Die derzeitige Hauptanwendung von Phenolharzen auf Ligninbasis ist die Verklebung von Spanplatten, wobei auch Polyurethan-Lignin-Systeme für diese Anwendung in Betracht kommen. Auf dem Gebiet der Lignin-Polyurethan-Chemie haben Forschungsgruppen um Feldman^[58-61], Glasser^[62-67] und Hatakeyama^[68-70] viele Untersuchungen durchgeführt. Von Hatakeyama wurden aus einem Kraft-Lignin und verschiedenen Polyethylenglykolen unter Verwendung von bis zu 40 Gew.% Lignin Polyurethane synthetisiert. Die Endprodukte waren weich elastisch bis hart. Polyurethansysteme mit bis zu 20 Gew.% Kraft-Lignin wurden von Feldman untersucht. Die Steifigkeiten stiegen mit höherem Ligningehalt an. Die Materialien hatten bei einem Ligningehalt von 5 Gew.% die besten mechanischen Eigenschaften^[70].

Tabelle 3-2: Einsatz von Ligninen

Quelle / Verfahren	Einsatz	Lignin- charakterisierung	Parameter Endprodukt	Kommentar	Lit.
Lignosulfonate (aus Weichholz), Kraft-Lignin	Vanillin	Ja: UV, IR, NMR			[50]
Organosolv	Phenol- Formaldehyd- Harze	Nein	Festigkeit, Härtezeit, Dichte	Verbesserte Aushärtezeit, gleichbleibende Dichte im Vergleich zum kommerziellen Harz	[51]
Kraft (Hartholz)	Epoxid-Harze	Ja: IR, NMR, TGA, Löslichkeit	Festigkeit (E-Modul), Kerbschlag- zähigkeit	Verbesserte mechanische Eigenschaften mit Lignin als Füllstoff, nur bei guter Löslichkeit im ungehärteten Harzsystem → gute Verteilung	[52]
Organosolv	Epoxid-Harz	Nein	Glaspunkt, Dielektrische Konstante	höherer Glaspunktbereich, gleichbleibende dielektrische Konstante	[53]
Lignin (Bagasse)	Holzleim (Adhäsive)	Ja: IR, UV, DSC, TGA, CHN	Haft-Stärke nach IS 851-1978, Scherverhalten nach ASTM D 2339-94A, IR, T _g	vergleichbare Stabilität im Vergleich zu kommerziellen Harzen bei Substitution von Phenol durch Lignin (50 %), vergleichbare Struktur von kommerziellen und Lignin- Harzen	[54]
Lignosulfonate	Polyolefine (Blend- Polymere)	Ja: CHN, Löslichkeit	DSC, TGA, IR, Bruchdehnung	Verbesserte mechanische Eigenschaften	[55]
Organosolv / Kraft	Kohlenstoff- Faser	¹ H-NMR, DSC, TGA, REM	Festigkeit	Vergleichbare Festigkeit	[56]
Lignosulfonate	Phenol- Formaldehyd- Harze	Nein	Viskosität, Härtungszeit	Höhere Viskositäten, höhere Härtungszeiten	[57]

Kadam *et al.* untersuchten den Einsatz der Lignine in PF-Harzen und fanden heraus, dass die Einsatzmenge auf ca. 30 % limitiert ist^[71].

Es werden hauptsächlich Lignosulfonate für den Einsatz in technischen Produkten verwendet. Lignosulfonate weisen aufgrund ihres Viskositätsverhaltens eine hohe Binde- und Klebekraft auf^[72]. Durch die Besetzung mit hydrophilen Sulfonsäuregruppen ändert sich die Löslichkeit des nativen Lignins erheblich. Lignosulfonate werden heute jährlich bis zu 200.000 Tonnen als Zementadditiv verkauft. Sie tragen zur Deagglomeration der Zementteilchen bei und verflüssigen den Mörtel, indem die Viskosität abgesenkt wird. Auch in der Erdölindustrie finden Lignosulfonate als Fließverbesserer der Wasser-Öl-Emulsion Anwendung^[73]. Der Einsatz technischer Lignine erlaubt deutlich geringere Wassermengen und erleichtert die Wiedergewinnung des Bohrwassers.

3.7 Ligninanalytik

Lignine aus verschiedenen Pflanzenquellen und Aufschlüssen werden in der Holz-Lignin-Forschung oft charakterisiert. Allerdings wird häufig auf das Ziel der direkten Anwendung hin analysiert. Ein Beispiel hierfür ist der Forschungsbereich von Methacanon *et al.*, hier wurden Kraft-Lignine untersucht in Bezug auf ihren direkten Einsatz in Phenol-Formaldehyd-Harzen (PF-Harze). Eingesetzt wurden die IR-Spektroskopie, GPC, TGA und DSC. Mansouri *et al.* untersuchten neben Kraft-Ligninen auch Lignosulfonate und Organosolv-Lignine. Auch hier zielte die Untersuchung auf den Einsatz der Lignine in PF-Harzen ab. Neben der Analyse der Zucker- und Ascheanteile wurde die GPC zur Molekulargewichtsbestimmung angewandt, sowie ¹H-NMR zur Untersuchung der Bindungstypen im Lignin. Der Fokus der Charakterisierung liegt auf dem Nachweis der Hydroxyl-Gruppen. Es wird eine Priorisierung der Merkmale aufgestellt, die die Lignine für den Einsatz in PF-Harzen aufweisen sollten: 1. Anwesenheit von phenolischen Hydroxylgruppen, 2. Anwesenheit von aliphatischen Hydroxylgruppen, 3. Strukturen, die Quinonmethide-Intermediate bilden können, 4. Nicht-substituierte 3- oder 5-Positionen an phenolischen C₉-Einheiten, 5. Niedrige Molmassen (M_w).

Tabelle 3-3: Analysemethoden zur Lignin-Charakterisierung

Lignin	Charakterisierung	Literatur
Lignosulfonate	CHNS, FT-IR, TGA	[74]
Alkalin (Weizenstroh)	FT-IR, phenolische OH-Gruppen	[75]
Alcell (Weizenstroh)	HPLC, FT-IR, ³¹ P-NMR, GPC, TGA, CHNS	[76]
Organosolv (Miscanthus)	¹³ C-NMR, ³¹ P-NMR, UV, GPC	[77]
Kraft (Eucalyptus)	GPC, UV, FT-IR, ¹³ C-NMR, TGA	[78]
Kraft (Weichholz), Lignosulfonate, Organosolv (Miscanthus)	CHNS, Aschegehalt, HPLC, ¹ H-NMR, GPC	[79]
Alkali (Pappel)	UV, FT-IR, ¹³ C-NMR, GPC	[80]
Kraft (Weich-und Hartholz)	TGA, Py-GC/MS	[81]
Organosolv und Kraft (Schlickgras und Espe)	TGA/FT-IR, Py-GC/MS	[82]
Kraft (Eucalyptus)	FT-IR, TGA, DSC, GPC	[83]
Kraft und Organosolv (Pinie und Tamarind)	FT-IR, ¹ H-NMR, GPC, DSC, TGA	[84]
Kraft	FT-IR, HPLC, GPC, XRD	[85]

In den vergangenen Jahren wurden eine Reihe verschiedener Lignine bzw. Lignine aus unterschiedlichen Aufschlussverfahren analysiert und charakterisiert. Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Ausarbeitung einer zuverlässigen, reproduzierbaren Vorgehensweise zur Lignin-Charakterisierung bzw. die Adaption etablierter Methoden auf die Lignine aus den angewendeten Aufschlüssen. Zu den wichtigsten zu ermittelnden Parametern gehören die Molmasse (M_w bzw. M_n) und deren Verteilung (MWD) sowie das thermische Verhalten, insbesondere die Glasübergangstemperatur (T_g). Diese Parameter beeinflussen die spätere Verarbeitung in signifikanter Weise. Das Schmelzverhalten ist für die technische Verarbeitung und Anwendung wichtig. Der Schmelzbereich und die Glasübergangstemperatur sind abhängig von der Art der Isolierung (des Aufschlusses), vom Gehalt an Verunreinigungen bzw. dem (Rest-)Wassergehalt der Probe.

Die Glasübergangstemperatur T_g wird mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (**DSC**) ermittelt. Typische T_g -Werte bislang untersuchter Lignine liegen bei 70-180 °C^[84]. Die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen sind abhängig von der botanischen Herkunft des Lignins und des Aufschlussverfahrens. Softwood-Lignine bestehen größtenteils aus G-Einheiten, die in der Lage sind C-C-Verknüpfungen (β -1, 5-5) einzugehen^[42]. Dadurch entstehen 1,2-Diarylverbindungen mit entsprechend höheren Glasübergangstemperaturen. Hardwood-Lignine bestehen hauptsächlich aus GS-Einheiten. Beide ortho-Stellungen an der S-Einheit sind blockiert, so dass keine weiteren intramolekularen Verknüpfungen ausgebildet werden können. Die Glasübergänge der Hardwood-Lignine liegen insgesamt bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu Softwood-Ligninen^[84].

Untersuchungen zur Zersetzungstemperatur T_d erfolgen mittels thermogravimetrische Analyse (**TGA**). Typische Werte für Lignin liegen im Bereich T_d : 300-400 °C^[86,87]. Nach Wang *et al.* erfolgt die thermische Zersetzung in drei Schritten: 1) Spaltung der α - und β -Aryl-Alkyl-Ether-Bindungen bei 150-300 °C; 2) Abspaltung der aliphatischen Seitenketten vom aromatischen Ring bei ca. 300 °C; 3) Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen innerhalb der Struktureinheiten des Lignins bei 370-400 °C^[88].

Informationen über die Molmasse (M_w bzw. M_n) und deren Verteilung (MWD der Lignine) werden über die Gelpermeationschromatographie (**GPC**) zugänglich. Die Werte variieren je nach botanischer Herkunft des Lignins und Aufschlussverfahren. Prinzipiell gilt, dass G-Lignine höhere Molmassen aufweisen als GS-Lignine. Kraft-Lignine weisen molare Massen von 2.000-3.000 g mol⁻¹ auf, Lignosulfonate erreichen molare Massen bis zu 50.000 g mol⁻¹. Es konnte zudem gezeigt werden, dass Organosolv-Lignine, darunter auch das Alcell-Lignin, immer niedrigere Molekulargewichte (1.000-2.000 g mol⁻¹) aufweisen im Vergleich zu Kraft-Ligninen oder Lignosulfonaten^[77]. Das ist ein Hinweis auf den stärkeren Abbau der makromolekularen Lignin-Struktur bei diesen Prozessen.

Die GPC dient zudem der Charakterisierung, die Ligninpolymere bezüglich ihrer Molmassenverteilung. Bei der Charakterisierung der Lignine kann anhand der Elugramme gezeigt werden, ob ein Agglomerat oder zwei getrennte Homopolymere vorliegen. Die Trennung beruht auf dem wirksamen hydrodynamischen Volumen der Probe und ist nicht als Absolut- sondern als Relativmethode zu betrachten. Das Prinzip dieser Methode ist eine Trennung der Moleküle über Größenausschluss (im Englischen: Size Exclusion Chromatography), große Moleküle können in die Poren des Gels nicht eindringen ("werden ausgeschlossen") und werden schneller eluiert. Die kleinsten Moleküle können in jede Pore gelangen und werden zuletzt eluiert. Durch Kombination von verschiedenen Porendurchmessern der Gel-Partikel in den Säulen ist es möglich, Moleküle mit Molmassen zwischen 10⁰ und 10⁶ g mol⁻¹ zu fraktionieren. Um die Methode für Polymere mit

unterschiedlichem hydrodynamischen Volumen zugänglich zu machen, wurde anhand von Standardpolymeren (u.a. PS, PMMA) ein universelles Kalibrierungssystem entwickelt. Das Verfahren beruht auf der Annahme, dass das entscheidende Trennkriterium bei der GPC-Messung das hydrodynamische Volumen V_h des untersuchten Polymeren ist. V_h soll proportional zum Produkt aus der intrinsischen Viskosität $[\eta]$ (auch Grenzviskosität, Staudinger-Index) und Molmasse (M_w) sein.

Die Anwendung der GPC Analyse zur Lignincharakterisierung ist essentiell, aufgrund der komplexen Struktur des Lignins nicht trivial. Hinzu kommt die meist begrenzte Löslichkeit der Lignine in GPC-üblichen Lösungsmitteln (u.a. THF, Wasser). Um Lignine einer Charakterisierung via GPC dennoch zugänglich zu machen, werden die Proben derivatisiert z.B. via Acetylierungsreaktionen. Die eingesetzten Detektoren (VWD und RID) sind hauptsächlich konzentrationssensitiv^[89].

Mit Hilfe der **FT-IR-Spektroskopie** können wichtige chemischen Strukturelemente, insbesondere das Vorhandensein bzw. Fehlen funktioneller Gruppen analysiert werden. Diese Methode fungiert in der Ligninanalytik seit den frühen 50er Jahren als eine Routine-Untersuchung. Higuchi und Mitarbeiter konnten bereits 1964 zeigen, dass Lignine unterschiedlicher botanischer Herkunft bzw. Aufschlüsse charakteristische Unterschiede in den IR-Spektren aufweisen^[90]. Lignine verschiedener biologischer Abstammung können entsprechend der Häufigkeit ihrer Grundeinheiten (Syringyl (S), Guaiacyl (G) oder *p*-Hydroxybenzyl (H)) zugeordnet werden. Die IR-Spektren erlauben eine Beurteilung der Lignine aufgrund einiger typischer Absorptionsmaxima^[91]. Neben den Aromatenschwingungen bei 1510 bzw. 1600 cm^{-1} , den CH-Deformationsschwingungen um 1465 cm^{-1} und den Streckschwingungen von Carbonylgruppen (1660-1720 cm^{-1}) sind die Guaiacyl- und Syringylbanden bei 1270 bzw. 1330 cm^{-1} charakteristisch für Lignine^[83].

Tabelle 3-4: FT-IR- Bandenzuordnung für Lignine.

Maximum [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung
3412-3460	OH-Streckschwingung
3000-2930	CH- Streckschwingung in -CH ₂ und CH ₃
2880-2670	O-CH ₃ Streckschwingung
1727-1700	C=O Streckschwingung (nicht konjugiert)
1695-1650	C=O Streckschwingung (konjugiert)
1605-1593	arom. Skelettschwingung S>G
1515-1505	arom. Skelettschwingung S<G
1460-1455	asym. Deformationsschwingung -CH ₂ und -CH ₃
1430-1420	arom. Skelettschwingungen
1370-1365	sym. Deformationsschwingung an aliphatischen -CH ₃
1330-1325	arom. Skelettschwingung des Syringylringes
1272-1266	G-Ring mit C=O Streckschwingung (G)
1230-1221	C-C, C-O und C=O Streckschwingung (G)
1167-1156	C=O in Estergruppen (konjugiert) (HGS)
1140	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (G)
1128-1115	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (S)
1085-1080	C-O Deformationsschwingung in sekundären Alkoholen und aliphatischen Etherbindungen
1038-1028	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (G>S)
990-965	CH=CH- out-of-plane Deformationsschwingung
925-912	C-H arom. out-of-plane Deformationsschwingung
858-853	C-H out-of-plane Deformationsschwingung Positionen 2,5,6 (G)
835-834	C-H out-of-plane Deformationsschwingung Positionen 2,6 (S)
832-817	C-H out-of-Plane Deformationsschwingung 2,5,6 (G)

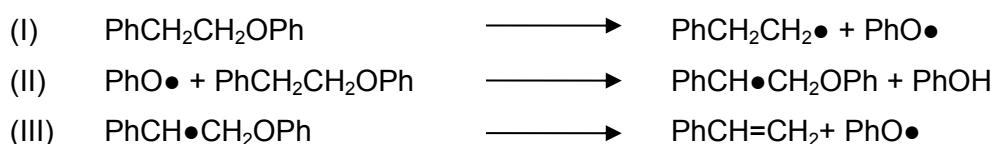
Der Einsatz der **UV/Vis-Spektroskopie** findet hauptsächlich bei der Überwachung von Oberflächengewässern sowie zur Untersuchung des Ligningehalts in Abwässern (z.B. in der Papierindustrie) statt. Die Methode liefert ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 280 \text{ nm}$. Nach Ziechmann *et al.* wird diese intensive Bande durch die Elektronenanregung an freien und veretheren Hydroxygruppen des Benzenringes (Guaiacyl-, Syringyl- und *p*-Cumar-Reste) verursacht^[92]. Gerade in der Abwasseranalytik sollte diese Methode jedoch mit Vorsicht angewendet werden, da es eine Reihe von Verbindungen gibt (Benzaldehyd, Phenol), die ebenfalls bei dieser Wellenlänge elektronisch angeregt werden und es somit zu Verfälschungen durch Bandenüberlagerung kommt.

Die **Pyrolyse-GC/MS** ermöglicht die Bestimmung des Verhältnisses der Monomereinheiten (G/S/H) im Ligninpolymer. Das Multikomponentenpyrolysat wird über eine geeignete Säule aufgetrennt, die Dissoziationsprodukte werden mit Hilfe der Massenspektrometrie identifiziert. Py-GC/MS wird häufig eingesetzt, um die Modifikationen von Ligninpolymeren im Boden^[93,94], in unaufgereinigten^[95] und aufgereinigten Torfproben^[96] zu bestimmen. Mullen und Boateng geben eine ausführliche Auflistung der detektierten Fragmente und Pyrolyseprodukte von katalysierten (Zeolith und Metalloxid-Katalysatoren) und nicht-katalysierten Pyrolyse-Reaktionen. Produkte, wie Benzen, Toluol, Phenol, Guaiacol und Eugenol konnten erfasst werden. Bei dieser Methode entstehen sogenannte „Fingerprint-Chromatogramme“, die Rückschlüsse auf die botanische Herkunft bzw. auf die G/S/H-Verhältnisse geben können^[97].

Die Pyrolyse ist definiert als eine thermische Zersetzung unter Luftausschluss. Die Pyrolyse-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (Py-GC/MS) beschreibt ein analytisches Verfahren, das die Zersetzungsprodukte mittels Gaschromatographie trennt und massenspektrometrisch detektiert. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung des Verhältnisses der Monomereinheiten (G/S/H) im Ligninpolymer.

Während der Pyrolyse von Lignin laufen im Regelfall mehrere Reaktionen gleichzeitig oder aber auch nacheinander ab. Die statistische Hauptkettenspaltung von linearen Polymeren lässt unterschiedliche, kleinere Fragmente entstehen, die wiederum durch weitere pyrolytische Reaktionen abgebaut werden. Man geht somit von einer komplexen Sequenz chemischer Reaktionen aus, die zur Generierung unterschiedlicher phenolischer Abbauprodukte führt^[98].

Die dominierende Pyrolysereaktion ist eine freie Radikalkettenreaktion^[99].



In einer umfassenden Studie von Bredenberg *et al.* wurden die Bindungsspaltungen an Lignin-Modellsubstanzen dargestellt. Vorrangige Reaktionen aller Modelle sind die Spaltungen von aliphatischen und aromatischen Ether-Bindungen. Interessant ist, dass phenolische C-O-Bindungen sehr stabil sind. Die C-C-Verknüpfungen der Seitenketten sind generell stabil, ausgenommen C-C-Bindungen, deren Spaltung zu Benzylradikalen führt^[100]. In den Studien von van der Hage *et al.* wird auch gezeigt, dass Aryletherbindungen unter Pyrolyse am ehesten gespalten werden. Vorher *et al.* fassen die Ergebnisse zur thermischen Konversion des Lignins zusammen (siehe Tabelle 3-5).

Tabelle 3-5: Übersicht der Lignin-Pyrolysereaktionen und resultierender Produkte^[98]

Temperatur [°C]	Reaktion	Pyrolyseprodukte
bis 175	Entzug von Adsorptionswasser führt durch Schrumpfung und Verdichtung zu strukturellen Veränderungen.	Wasser
175-250	Abtrennung randständiger Struktureinheiten durch Spaltung von β -Aryl-Alkyl-Ethern; Intramolekulare Dehydratation schreitet fort.	Ligninfragmente Wasser
250-300	Seitenketten mit α -Hydroxyl- und Carbonylgruppen werden zwischen C_{α} - und C_{β} -Atomen gesprengt.	Phenole, Aldehyde, Aliphaten
300-330	Seitenketten ohne reaktive Gruppen werden sowohl zwischen C_{α} - und C_{β} -Atomen als auch direkt am aromatischen Ring gespalten.	Phenole, Aliphaten
325-330	Die Spaltung von C-C-Bindungen beginnt; Kondensation und Polymerisation der Spaltprodukte setzt ein.	Phenole, Oligomere Produkte
330-400	Die Hauptphase des pyrolytischen Abbaus ist erreicht, das Makromolekül wird fragmentiert und führt zum weiteren Abbau der Phenylpropan-Einheiten; durch Radikalverknüpfungen bilden sich die Hauptbestandteile des Pyrolysats; Biphenylbindungen bleiben stabil bis 385 °C.	Phenole, Aliphate, Organische Säuren
ab 400	Die Abbaurate geht auf einen konstanten Wert zurück; stabile Strukturen bilden sich aus.	Phenole
ab 600	Der Rückstand verkohlt und flüchtige Produkte werden weiter thermisch zersetzt.	Kohle, Gas

Die feste Probe kann direkt ohne vorherige Aufbereitung in den vorgeheizten Ofen eingebracht werden. Die einzelnen Komponenten, die freigesetzt werden gelangen mit dem Trägergasstrom (Helium) auf die analytische Säule, die Chromatographiesäule trennt somit das Multikomponentenpyrolysat auf, die Dissoziationsprodukte werden mittels Massenspektrometer detektiert und identifiziert.

Vorteile der Py-GC/MS sind die einfache Handhabung, die hohe Reproduzierbarkeit und kurze Analysenzeiten.

In Ergänzung zu den erwähnten Methoden wird inzwischen häufig die Kernresonanzspektroskopie (insbesondere ^{31}P -NMR) zur Strukturaufklärung herangezogen. Die Zuordnung der Signale der Ligninproben erfolgt nach Argyropoulos^[101]: im Bereich von 150-145 ppm erscheinen hauptsächlich Signale der aliphatischen Hydroxyleinheiten. Weiterhin lassen sich anhand des Spektrums Syringyl-, Guaiacyl-, und *p*-Hydroxyphenyl-Hydroxyleinheiten qualitativ und quantitativ bestimmen. Abbildung 3-11 zeigt welche Gruppen modifiziert und somit quantitativ gemessen werden:

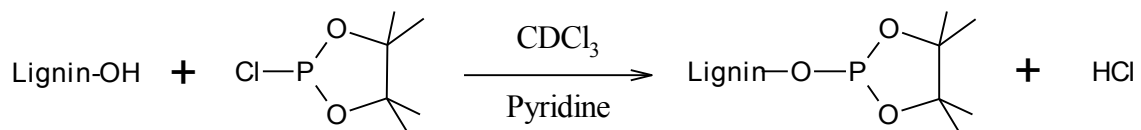


Abbildung 3-10: Schema der Lignin- Derivatisierung für ^{31}P -NMR-Analysen^[101].

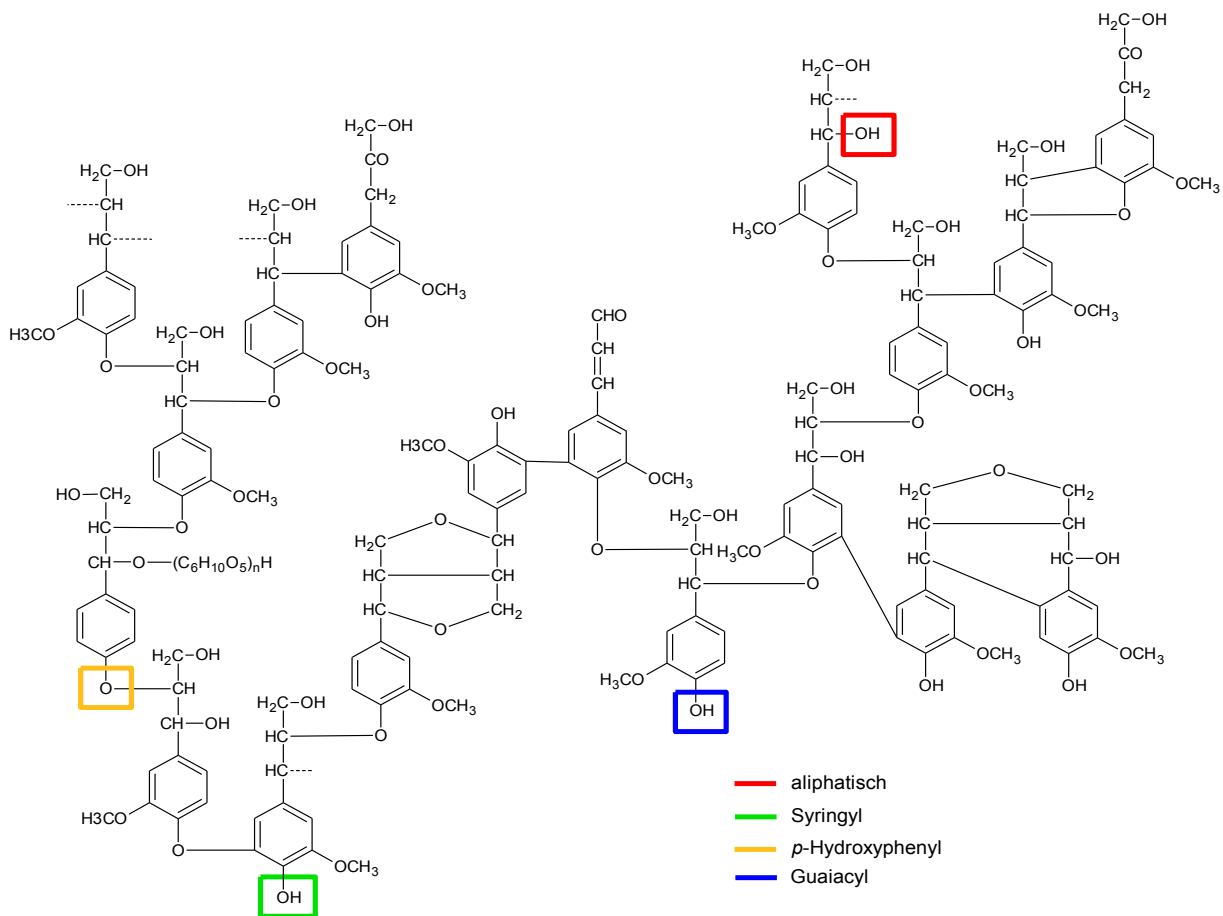


Abbildung 3-11: Darstellung der zu derivatisierenden Hydroxylgruppen im Ligninmolekül.

3.8 Lignin-Depolymerisation

Tabelle 3-6 listet einige Prozesse zum gezielten Lignin-Abbau auf, die basische Katalyse und Pyrolysereaktionen gehören zu den häufigsten. Im Verlauf der basischen Katalysereaktion werden zum größten Teil β -O-4-Bindungen gebrochen. Gleichzeitig finden jedoch Repolymerisationsprozesse der Lignin-Fragmente statt, die zu Kondensationsprodukten wie Methin und Methylen führen. Sauer katalysierte Prozesse führen zur Spaltung der α -O-4-Bindungen, die über Carbonium-Intermediate zu verschiedenen Ketonen führen^[102]. Thermische Abbauprozesse, wie die Pyrolyse von Lignin sind gut dokumentiert.

Tabelle 3-6: Depolymerisationen von Ligninen.

Substrat	Katalysator	Prozess	Literatur
Kraft-Organosolv-Lignin	NaOH/KOH	Basenkatalysierte Spaltung	[103]
Organosolv-Lignin	Co-Mo/Al ₂ O ₃	Thermische Spaltung	[104]
Organocell-Lignin	Pd, Fe ₂ O ₃ , Ni-Mo on SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /Zeolite	Hydrierung	[105]
“Lignol-Innovations”	HZSM-5 Zeolite, CoO/MoO ₃	Pyrolyse	[97]
Kraft-Lignin	TiO ₂ /UV	Fotochemische Spaltung	[106]
Softwood-Lignine	NaOH	Basenkatalysierte Spaltung	[107]
Weizenstroh-Lignin	Ameisensäure	Säurekatalysierte Spaltung	[108]
Organosolv-Lignin	([EMIM][CF ₃ SO ₃])	Spaltung via ionische Flüssigkeiten	[109]

Die Basen-katalysierten Prozesse finden im Allgemeinen bei Temperaturen oberhalb 300 °C und Drücken um 10 MPa statt. Lavoie *et al.* konnten zeigen, dass die Hauptabbauprodukte Catechole und Phenole darstellen^[107]. Die Säure-katalysierten Prozesse finden bei noch höheren Temperaturen statt. Gasson *et al.* arbeiteten bei Temperaturen von 360 °C und einem Druck von 25 MPa. Hier wurden Catechole und Methoxyphenole als Depolymerisationsprodukte identifiziert^[108]. Der Abbauprozess in ionischen Flüssigkeiten ist von Stärk *et al.* gut dokumentiert. Organosolv-Lignin wurde bei 100 °C und einem Druck von 8 MPa in 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluoromethansulfonat depolymerisiert. Bei diesem Prozess konnte 2,6-Dimethoxy-1,4-benzoquinon (DMBQ) als reines Endprodukt gewonnen werden^[109].

3.9 Voraussetzungen für Lignin-Eigenschaften aus Literaturwerten für den Einsatz in Polyurethanen (thermoplastisch/duroplastisch)

Für den in Kapitel 2 beschriebenen Ansatz dieser These soll anhand von ausführlichen charakterisierenden Analysen ein konkreter Einsatz für die untersuchten ligninhaltigen Proben abgeleitet werden. Der Einsatz als polymeres Material wird in Form von thermoplastischen und duroplastischen Polyurethanen und Phenolharzen konkretisiert. Die Gewinnung von Phenolen aus den betrachteten Ligninen wird als zweiter wichtiger Einsatz in Betracht gezogen. Die in dieser Arbeit eingesetzte Analytik gilt somit als das Handwerk zur Kategorisierung der Chargen. Um dieses Ziel zu erreichen wird in folgender Tabelle (s. Tab. 3.7) aus den Literaturwerten eine Richtungsanweisung gegeben, die es mit Hilfe der Analytik zu untermauern gilt. Für diese spezifischen Angaben wurden aktuelle Anwendungen recherchiert. Im Falle des thermoplastischen Polyurethans wurde von Saito *et al.* Alcell-Lignin mit bis zu 65 % wt. erfolgreich zu thermoplastischen Polyurethanen verarbeitet. Hierbei gilt das Lignin als das „hard segment“, das die mechanische Festigkeit maßgeblich beeinflusst. Das Polybutadien ist somit die „soft segment“-Komponente und verantwortlich für die gummiartige Eigenschaft im Gesamtpolymer. Das Lignin muss hierfür zunächst mit Formaldehyd vorbehandelt werden, um das Molekulargewicht und die Glasübergangstemperatur kontrollierbar zu halten. In diesem konkreten Beispiel war die Einstellung des Molekulargewichtes M_w auf über $800\,000\text{ g mol}^{-1}$ und eine Glasübergangstemperatur von T_g : 150 °C optimal für die resultierenden mechanischen Eigenschaften. Die DSC-Analysen des fertigen Polymers zeigte eine zwei-Phasen Morphologie, wie es für thermoplastische Copolymere typisch ist^[110].

Glasser *et al.* konnten Polyether-Addukte nach einer Reaktion von Lignin mit Epoxiden herstellen. Diese Reaktion wird über einen basischen Angriff auf die phenolischen Hydroxylgruppen des Lignins initiiert, so dass Phenoxide entstehen. Durch Alkoxylierung des Lignins verändern sich physikalische Eigenschaften des Moleküls: die Glasübergangstemperatur wird herabgesetzt. Daraus folgt eine niedrige Viskosität in allen Temperaturbereichen. Die Alkoxylierungsreaktion ist ein sehr wichtiger Schritt für die Herstellung von duroplastischen Polyurethanen mit Isocyanaten. Die Modifikation des Lignins liefert primäre Alkohole, die chemisch reaktiver sind als phenolische Hydroxylgruppen. Weiterhin wird durch die notwendige Erniedrigung der Glasübergangstemperatur das Lignin bei relativ niedrigen Temperaturen flüssig. Eine Reaktionsbedingung für die Polymerisation zu Polyurethanen ist der Einsatz von flüssigen Reaktanden bei Temperaturen um 60 °C . Das durch die Alkoxylierung modifizierte Lignin stellt somit den flüssigen Polyol-Anteil der Reaktion dar, der im Spritzgießverfahren verarbeitbar ist. Betrachtet man nun die Struktur des Lignins wird klar, dass solche

Alkoxylierungsreaktionen nur sterisch ungehindert ablaufen können, somit ist die Reaktion erfolgreicher, wenn die Grundstruktur des isolierten Lignins wenig Syringyl-Einheiten aufweist^[111].

3.10 Voraussetzungen für Lignin-Eigenschaften aus Literaturwerten für den Einsatz in PF-Harzen

Wird das Lignin für den möglichen Einsatz als Phenol-Ersatz in Phenol-Formaldehyd-Harzen betrachtet, so muss die Lignincharge bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Hauptanwendung von PF-Harzen auf Ligninbasis ist derzeit die Verklebung von Spanplatten. Bei dieser Anwendung wird die Phenol-Komponente komplett oder teilweise durch Lignin substituiert. Um eine vergleichbare Qualität im Endprodukt zu erlangen muss der eingesetzte Rohstoff frei von Begleitstoffen sein. Fliedner *et al.* konnten 30 % der Phenolmenge durch den Einsatz als Lignin als Komponente substituieren. Die resultierenden Harze wurden aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften über Standardmethoden untersucht (DIN EN 319, DIN EN 312, DIN EN 314, DIN EN 310). Die Ergebnisse sind mit den konventionell hergestellten PF-Harzen gut vergleichbar^[112]. Die Reaktion mit Formaldehyd erfordert auch hier eine Ligninstruktur mit dominierenden H/G-Einheiten. Syringyl-Einheiten wirken als eine sterische Hinderung. Tejado *et al.* konnten gute Ergebnisse für die Herstellung von ligninbasierten PF-Harzen erzielen, mit Lignin-Einsätzen mit Molekulargewichten bis 8000 g mol^{-1} und Glasübergangstemperaturen bis 150 °C und Zersetzungstemperaturen zwischen 300 und 400 °C ^[84].

3.10 Voraussetzungen für Lignin-Eigenschaften aus Literaturwerten für den Einsatz als chemischen Rohstoff über Degradationsprozesse

Der Abbau von Lignin konzentriert sich im Wesentlichen auf die Gewinnung phenolischer Produkte, da somit die Syntheseleistung der Natur genutzt wird.

Für die Depolymerisierung des Lignins zur Erlangung phenolischer Produkte gibt es wie oben beschrieben verschiedene Wege. Eine basenkatalytische Reaktion erfordert eine gute Löslichkeit der Fraktion in polar-protischen organischen Lösemitteln. Auch eine gewisse Reinheit sollte gegeben sein, um effiziente Ergebnisse zu erzielen^[103]. Der in Tabelle 3.7 eingetragene Richtwert ist hypothetisch angesetzt. In der vorliegenden Arbeit soll anhand eines Lignin bzw. einer ligninhaltigen Probe ein Abbau dargestellt werden. Für die Depolymerisierung via Pyrolyse ist eine Löslichkeit unbedeutend, der Prozess erfolgt direkt

am Feststoff^[94]. Eine gewisse Reinheit muss hier auch gegeben sein, um höhere Ausbeuten zu erlangen.

3.12 Voraussetzungen für Lignin-Eigenschaften aus Literaturwerten für den Einsatz als Antioxidans

Eine weitere Anwendung des Lignins ist der Einsatz als Antioxidans. Die Struktur des Lignins ähnelt den konventionell eingesetzten Antioxidantien, wie z. B. Butylhydroxytoluol (BHT) oder Butylhydroxyanisol (BHA), die generell aus Petroleum gewonnen werden. Studien zeigen eine zu Vitamin E vergleichbare antioxidierende Aktivität von Lignin in Maiskeimöl. Die Anwesenheit von freien phenolischen Hydroxylgruppen ist essentiell für die Wirkung als Antioxidans^[113]. Die Einarbeitung von Lignin in synthetischen Polymeren (Polypropylen) zeigt eine Stabilisierung des Materials gegenüber photo- und thermalen Oxidation^[114].

Pan *et al.* untersuchten Pappel-Lignine, die via Organosolv-Prozess gewonnen wurden auf ihre Antioxidans-Aktivität. Hier wird die optimale Aktivität in Bezug zum Molekulargewicht und den Anteilen der aromatischen bzw. aliphatischen Hydroxylgruppen bestimmt. Die optimalen Prozessparameter für den Organosolv-Prozess wurden im Vorfeld bestimmt. Die höchste Reinheit von 98 % w/w (bestimmt gemäß NREL-Standardprotokoll) wurde erreicht bei einer Prozess Temperatur von 190 °C, $T = 190$ °C, $t = 70$ min, 1.4 % H₂SO₄, 60 % EtOH. Dieser Prozessablauf liefert einen hohen Anteil an phenolischen Hydroxylanteilen (2- 4 mmol g⁻¹) und ein niedriges Molekulargewicht (ca. 1900 g mol⁻¹). Die Antioxidansaktivität wurde über die Radikalfänger-Fähigkeit (RSI) gemessen^[115]. Domenek *et al.* untersuchten die Antioxidans-Aktivität zweier kommerzieller Lignine (SARKANDA[®] und Protobind1000[®]) als Additive in biologisch abbaubaren Verpackungsmaterialien. Hier wurde in einer Polymilchsäure (PLA)-Matrix Lignin als Additiv hinzugefügt und die Aktivität über den RSI bestimmt. Auch hier konnte gezeigt werden, dass das Lignin mit dem höheren Anteil an aromatischen Hydroxylgruppen sowie einem Molekulargewicht von 1160 g mol⁻¹ optimale Aktivität aufweisen^[116]. Kosikova *et al.* konnten sogar dieses Potential in medizinischen Anwendungen ausnutzen. Diese Studien zeigten, dass Lignine schützend auf DNA wirken und den Mutagenitätsprozess hemmen^[117]. Auch der Einsatz des Lignins als Antioxidans in Kosmetika ohne Nebenwirkungen auf humane Zellen konnte gezeigt werden^[118]. Garcia *et al.* untersuchten die Antioxidans-Aktivität verschiedener Organosolv-Fractionen, gewonnen aus dem Rohstoff *Miscanthus sinensis*. Die Arbeiten zeigten auch hier, dass der Anteil an phenolischen Gruppen entscheidend ist^[119].

Die hier angewandte Analytik soll dazu genutzt werden, Lignine anhand der dargestellten Richtwerte zu kategorisieren. Somit wird ein Rahmen für nachfolgende Arbeiten gesetzt. Die Überlegungen die Lignine als nachwachsende Rohstoffe einzusetzen beginnt schon mit der Auswahl der Pflanze, des Abbauprozesses und den daraus resultierenden physiko-chemischen Eigenschaften.

Tabelle 3-7: Vorausgesetzte Eigenschaften der Lignine für den Einsatz.

Analytik	PF-Harze	Polyurethane (Thermoplastisch)	Polyurethane (Duroplastisch)	Rohstoff: Phenole über Pyrolyse/basische Katalyse	Antioxidans
Löslichkeit	Gute Löslichkeiten polar- protischen org. LM	Gute Löslichkeiten polar-protischen org. LM	Gute Löslichkeiten polar-protischen org. LM	-	-
Ligningehalt	ab 90 %	ab 90 %	ab 90 %	ab 90 %	Ab 90 %
M_w [g mol ⁻¹]	Zwischen 600 und 8000	Hoch: modifizierbar bis 800 000	Bis 6000	-	Mittel: 1000-2000
T_d [°C]	>200	>200	>200	-	-
T_g [°C]	Bis 150	Zwischen 80 und 150	Bis 120	-	-
H/G/S	Dominierende H/G- Einheiten	Dominierende H/G- Einheiten	Dominierende H/G-Einheiten	H/G bevorzugt	Phenolische OH > aliphatische OH

4 Material und Methoden

Im Folgenden werden alle für diese Arbeit verwendeten Chemikalien und Geräte aufgelistet sowie die Reaktionsansätze beschrieben.

4.1 Geräte

Tabelle 4-1: Verwendete Geräte.

Analysengerät	Firma	Modell
Elementaranalyse	HEKAtech	Euro EA-CHNS
DSC	Perkin Elmer	8000
FT-IR	Jasco	FT/IR 410
GPC	PSS	SECurity GPS System
HPLC	Waters	Alliance HPLC
NMR	Bruker	DRX-400
Py-GC/MS	Pyrolysator: SGE GC: CE Instruments Thermo Quest MS: CE Instruments Thermo Quest	Pyrojector II Trace GC 2000 Series Finnigan Voyager GC/MS
TGA	Netzsch	TGA 209 F1
UV-Vis	Hewlett-Packard	450 Diode Array
REM	Zeiss	SUPRA 55

4.2 Chemikalien

AFEX-Lignin

Das AFEX-Lignin wurde in den Laboren des biopos Forschungsinstitutes e.V. aus Weizenstroh gewonnen.

LigDampf-Lignin

Das LigDampf-Lignin stammt aus einem säurekatalysierten Dampf-Verfahren. Biopos e.V. hat dieses Produkt zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um ein Weizenstroh-Lignin.

Orga_76 und 38L

Diese Buchenholz-Lignine wurden freundlicherweise vom vTi Hamburg überlassen. Die Reaktionsbedingungen waren:

Orga_76: $T = 170\text{ °C}$, $t = 120\text{ min}$, Schwefelsäure 0.94 % w/w;

Orga_38L: $T = 180\text{ °C}$, $t = 240\text{ min}$.

LigSäure-Lignin

Diese Lignin Fraktion wurde via säurekatalysierter Hydrolyse gewonnen. Die Analysen bestätigte die Quelle eines Nadelholzes. Diese Charge stammt ursprünglich aus der ehemaligen Sowjetunion. Ende der 80er Jahre erreichte die Lignin-Produktion über saure Hydrolyse einen Wert von 1.5 Mio t/a. Diese Mengen wurden nicht genutzt und gelagert, da die Hydrolyse der lignocellulosen Biomasse auf die Produktion von Einzellerprotein abzielte, das Lignin musste somit vorher abgetrennt werden. Das konnte über eine Literaturrecherche bestätigt werden^[120,121].

Tabelle 4-2: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Spezifikation	Reinheit
Acetanhydrid	VWR BDH Prolabo	GPR RECTAPUR	100 %
Aceton	Roth	Rotisolv	99.9 %
Acetonitril	VWR	HiPerSolv	99.9 %
2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxapholan	VWR		
Chloroform-D5	Merck	pro analysi	99.0 %
Chromium-acetylacetonat	VWR		99.9 %
Diethyether	Merck	pro analysi	99.5 %
Dioxan	Merck	pro analysi	99.9 %
DMF	Merck	pro analysi	99.9 %
endo- <i>N</i> -hydroxyl-5-norbornen-2,3-dicarboximid	VWR		99.9 %
Ethanol	Merck	pro analysi	99.9 %
2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure (HEPES)	Merck	pro analysi	99.9 %
Basischer Feststoffkatalysator	SüdChemie	-	-
Kaliumbromid	Merck	Für UV-Spektroskopie	-
Methanol	VWR BDH Prolabo	HiPerSolv Chromanorm	99.8 %
NOTA	Macrocyclics		>95 %
Pyridin-D5	VWR BDH Prolabo		99.9 %
Pyridin	VWR BDH Prolabo	SeccoSolv	99.9 %
Tetrahydrofuran	VWR BDH Prolabo	HiPerSolv Chromanorm	99.7 %

4.3 Charakterisierung

4.3.1 GPC-Analysen

Für die GPC-Messungen wurden 5 mg Lignin in einem Messkolben eingewogen und in 5 mL THF gelöst. Die Proben wurden zur besseren Löslichkeit ca. 30 Minuten stehen gelassen. Die Proben, die sich nicht vollständig gelöst haben, wurden vor der Messung mittels 0.45 µm-PFTE-Mikrofilter von den ungelösten Partikeln befreit. Das verhindert eine mögliche Verstopfung der empfindlichen Säule. Die gefilterte Probe wurde anschließend mit Hilfe einer GPC-Kanüle in den 100 µL Probenschleifeninjektor überführt und die Messung mittels manueller Schaltung aktiviert. Das Injektionsvolumen beträgt 20 µL. Die Proben wurden bei 35 °C bei einer Flussrate von 1 mL/min über eine PSS SDV 8x50 mm Vorsäule und zwei PSS SDV 8x300 mm Linear M Styren-divinylbenzen-copolymer-Netzwerk Säulen analysiert. Die UV-Detektion wurde bei 254 nm mittels eines Agilent 1100 Series VWD Detektors aufgenommen. Der Kalibrationsbereich der genutzten PSS ReadyCal-Kit Polystyren-Standards liegt bei 376 – 2.570.000 g mol⁻¹.

Die erhaltenen Elugramme wurden mit Hilfe der PSS Win GPC Software ausgewertet. Die Software berechnet dazu über die Kalibration die Molmassenverteilung, die Molmassen (M_w und M_n) und die Polydispersität. Anhand der Kalibrationsgeraden kann über das Integral unter der Verteilung die Software die Molmassenverteilung berechnen.

4.3.2 FT-IR-Spektroskopie

Alle FT-IR-Messungen wurden mittels KBr-Presslingen durchgeführt. Dazu wurden 3 mg der getrockneten Probe und 300 mg Kaliumbromid in einen Achatmörser abgewogen und anschließend fein zermahlen. Das feine Pulver wurde über eine Hydraulikpresse unter Vakuum für 2 Minuten unter einer Last von 10 t zu Pellets gepresst.

Nach einer Hintergrundmessung der Raumluft wurden die Pellets bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹ und 32 scans im Bereich von 4000-700 cm⁻¹ vermessen. Die Bandenzuordnung erfolgte anhand der in Kap. 3.7 zusammengestellten Tabelle.

4.3.3 Pyrolyse-GC/MS

0.1 mg der getrockneten Ligninproben wurden in die Quarzkapillare gefüllt und mittels einer SGE-Feststoffinjektionsspritze in den 550 °C heißen Flash-Pyrolyseofen überführt. Die angewandte Säule war von J&W Scientific DB-5MS mit einer Länge von 60 m, einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.25 µm. Die Einstellungen des Temperaturprogramms sind der Tabelle 4-3 zu entnehmen.

Tabelle 4-3: Einstellungen des Pyrolyse-GC/MS- Temperaturprogramms.

Temperaturprogramm	Heizrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
Start	0	60	3
Rampe 1	5	140	0
Rampe 2	12	240	0
Rampe 3	39	280	20

Die Ionisation erfolgt über einen Elektronenstrahl (EI), die geladenen Fragmente werden im Hochvakuum durch das elektrische Feld des Quadrupols beschleunigt und aufgetrennt und nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis im Elektronenmultiplier detektiert. Der m/z-Messbereich liegt bei 35-455.

Die erhaltenen MS-Spektren der Chromatogramm-Peaks wurden mit Hilfe des Programms Xcalibur NIST05 Spectra Library ausgewertet (siehe Abb. 4.1)

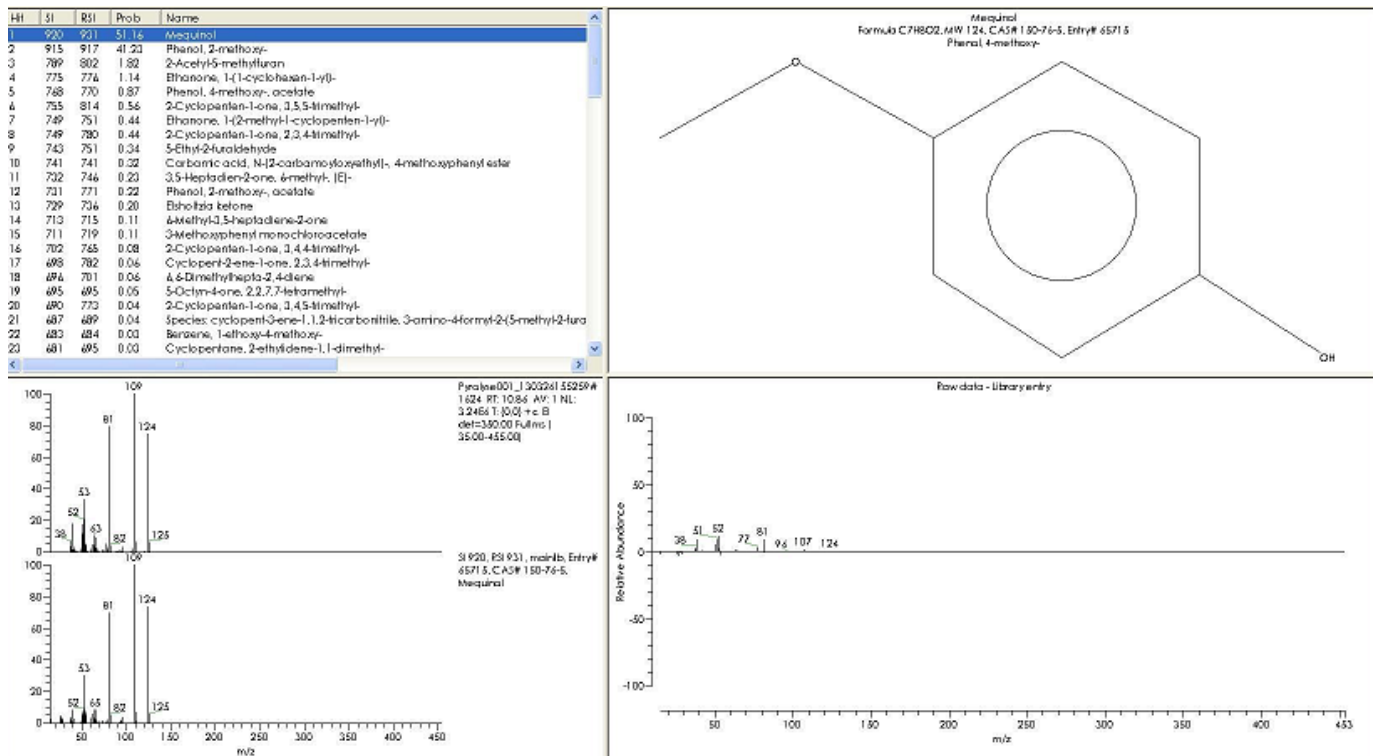


Abbildung 4-1: Auswertung der Fragmente über die NIST-Datenbank.

4.3.4 TGA-Analysen

Alle Lignin-Proben wurden mit freundlicher Genehmigung an der FH Aachen, Campus Jülich im Labor der angewandten Polymerwissenschaften selbständig durchgeführt.

Die getrockneten Proben wurden in einen TGA-Tiegel überführt, das genaue Gewicht wurde nach Tarierung der internen TGA-Waage, einer Netzsch TGA 209 F1 bei Raumtemperatur ermittelt. Die Proben wurden bei einer Heizrate von 20 °C/min von Raumtemperatur bis 700 °C Endtemperatur analysiert. Der Stickstoff-Strom betrug 20 mL/min. Die Ligninmasse wurde kontinuierlich aufgezeichnet. Zunächst wurden Vorversuche durchgeführt, um die optimale Heizrate zu ermitteln. Die Variation der Heizrate von 10 °C/min auf 20 °C/min ergab einen shift des Zersetzungsprofils zu höheren Temperaturen (ca. 5°C). Da die Kurve ansonsten identisch war, wurde eine Heizrate von 20 °C/min für alle Versuche gewählt.

Die Rohdaten des Zerfalls wurden mit Origin-8 ausgewertet, das Thermogramm wurde mit Auftragung der Masse gegen die Temperatur erhalten. Die erste Ableitung des Massenverlustes gegen die Zeit wurde im Verhältnis zur Temperatur aufgetragen, um die DTG-Kurve zu erhalten.

4.3.5 DSC-Analysen

Die zuvor getrockneten Lignin-Proben wurden in DSC-Aluminiumtiegel abgefüllt, verschlossen und der Deckel mit Hilfe einer Nadel durchstoßen. Die Messung wurde mit Luft als Referenzprobe durchgeführt. Die Wahl des Heizprogrammes konnte nicht aus der Literatur übernommen werden. Hier wurden viele Vorversuche durchgeführt. Das optimale Heizprogramm war wie folgt: Von Raumtemperatur bis 120 °C wurde mit einer Heizrate von 20 °C/min aufgeheizt und 5 min gehalten. Anschließend wurde die Temperatur auf -30 °C abgeschreckt mit einer Heizrate von 10 °C/min. Dieser Zustand wurde 3 min gehalten. Daraufhin wurde die Probe wieder auf Temperaturen von 160 °C bzw. 250 °C aufgeheizt, mit einer Heizrate von 20 °C/min.

Die Rohdaten wurden in Origin-8 exportiert und mittels Tangentenverfahren ausgewertet.

4.3.6 UV-Vis-Spektroskopie

2.5 mg der Organosolv-Proben wurden in eine 95 % (v/v) Dioxan-Wasser-Lösung gegeben. Ein Aliquot von 1 mL wurde mit 10 mL 50 % (v/v) Dioxan-Wasser-Lösung verdünnt. Die Messung der Probe wurde mit reinem Dioxan-Wasser-Gemisch als Referenz in einem Wellenlängenbereich von 250 und 400 nm durchgeführt. Die Rohdaten wurden in Origin-8 exportiert und aufgetragen.

4.3.7 ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Alle NMR- Analysen wurden selbständig an den chemischen Instituten der Univesität zu Köln durchgeführt. Für die ^{31}P -NMR-Messungen wurden 0.04 g der Ligninproben in 0.8 mL Lösungsmittel Pyridin-D₅ und CDCl_3 (1.6:1 v/v) in einem 10 mL Schnappdeckelglas gelöst. Der interne Standard endo-*N*-Hydroxyl-5-norbornen-2,3-dicarboximid wurde mit 0.002 g in 0.2 mL Lösungsmittel (Pyridin-D₅/ CDCl_3 1.6:1 v/v) hinzugefügt. Daraufhin wurden 0.0006 g des Relaxationsmittels Chromium-acetylacetonat in 0.05 mL Lösungsmittel gelöst und hinzugegeben. Das Phosphitylierungsreagenz 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxapholan (0.1149 g) wurde langsam hinzugegeben. Die Mischung wurde 30 min mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Die Messung wurde mit einem DRX-400 Spektrometer der Firma Bruker mit 1024 scans bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Auswertung erfolgte über die Integration der Flächen, dabei wird die Referenzfläche des internen Standards eins gesetzt.

4.3.8 HPLC-Analysen zur Zuckerbestimmung

Der Gehalt an Zucker und Asche im Lignin wurde gemäß der normierten NREL-Verfahren NREL/TP-510-42618 mit Hilfe der HPLC bestimmt.

Tabelle 4-4: HPLC- Einstellungen.

Komponente	Parameter/ Hersteller
Laufmittel	Wasser
Flussrate	0.4 L/min
Probenschleife	20 µL
Säule	300x7.8 mm Machery-Nagel
Säulentemperatur	90 °C
Pumpe	Knauer Smartline 1000
Detektor	RI, Knauer Smartline 2300
Säulenofen	Knauer Smartline 4050

4.3.9 HPLC-Analysen zur Komplexierung des schwer löslichen Salzes

Es wurden drei Lösungen angesetzt: Zuerst wurden 3 mg NOTA (NCS) in 1 mL DMF gelöst (Lösung 1). Die zweite Lösung bestand aus 1 mg Lignin in 1 mL THF (Lösung 2). Die dritte Lösung war das Gemisch aus beiden (Lösung 3). Dazu wurden 200 µL aus Lösung 1 mit 100 µL aus Lösung 2 mit 25 µL HEPES-Puffer vermischt. Das Gemisch wurde zur Reaktion für 15 min belassen.

Tabelle 4-5: HPLC Einstellungen.

Komponente	Parameter/ Hersteller
Laufmittel	Wasser /Acetonitril
Flussrate	1 mL/min: 0 -> 90 % ACN
Probenschleife	550 µL
Säule	250 x 4 mm C-18 RP
Pumpe	Knauer Smartline
Detektor	UV, Fa. Waters bei 254 nm

Die qualitative Auswertung der UV-Signale bei 254 nm erfolgte über die Retentionszeiten.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung von Lignin

Die in dieser Arbeit untersuchten Lignine stammen aus verschiedenen Pflanzenquellen, die unterschiedlich aufgeschlossen wurden. Verwendet wurden Weizenstroh, Buche und ein Nadelholz. Tabelle 5-1 zeigt alle Quellen, Aufschlussverfahren und zugehörige Bezeichnungen im Überblick.

Tabelle 5-1: Überblick der untersuchten Lignine

Quelle	Aufschlussverfahren	Interne Bezeichnung
Weizenstroh	AFEX-wässrig (25 % NH ₃) ungereinigtes Prozesslignin	AFEX-wässr.
Weizenstroh	Steam Explosion, säurekatalysiert ungereinigtes Prozesslignin	LigDampf
Buche	Organosolv, säurekatalysiert Lignin gereinigt	Orga_76
Buche	Organosolv Lignin gereinigt	Orga_38L
Nadelholz	Hydrolyse ungereinigtes Prozesslignin	LigSäure

Es ist bekannt, dass sich die Struktur und somit auch die Eigenschaften des Lignins mit der Quelle und dem angewandten Aufschlussverfahren ändern. Diese Veränderungen werden u.a. spektroskopisch und thermisch untersucht. Tabelle 5-1 fasst alle hier angewandten Methoden zusammen. Die Kenntnis der Elementarzusammensetzung ist wichtig zur Bestimmung eines möglichen Proteingehaltes in der Ligninfraktion. Die Prüfung des Löslichkeitsverhaltens der Lignine in organischen Lösemitteln ist gerade für eine weitere technische Anwendung oder chemische Modifizierung essentiell. Auch für spektroskopische Analysen, z.B. ³¹P-NMR oder aber auch chromatographische Methoden, z.B. Gelpermeationschromatographie zur Bestimmung der Molmasse, ist eine hinreichende Löslichkeit in den anzuwendenden Lösemitteln Voraussetzung. Thermische Eigenschaften

sind abhängig von der Struktur des zu untersuchenden Materials. In Kap. 3-7 wurde bereits dargestellt, in welchem Temperaturbereich Schmelz- bzw. Zerfallsprozesse von verschiedenen technischen Ligninen stattfinden. Die Bestimmung eines Glasüberganges und eines thermischen Zerfallprofils erfolgt mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bzw. Thermogravimetrie (TGA), die zu den wichtigsten Methoden zur Charakterisierung der Lignine im Hinblick auf eine technische Anwendung (z.B. Ausgangsmaterial für Polymersynthesen). Die Reinheitsanalyse wird anhand des Zucker- und Aschegehaltes geprüft, hier wird ein standardisiertes Verfahren angewendet, siehe Kap. 6.3.8. Funktionelle Gruppen lassen sich mit Hilfe der FT-IR Analyse charakterisieren. Die Anteile der aliphatischen und aromatischen Hydroxyl-Gruppen werden nach einer Derivatisierung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie quantifiziert. Weiterhin dient die Pyrolyse GC/MS zur qualitativen und semi-quantitativen Bestimmung der monomeren Einheiten. Jede Fraktion zeigt ein für sich charakteristisches Pyrolyse-Chromatogramm (Pyrogramm) und erlaubt Rückschlüsse auf Quelle und Aufschlussverfahren. In Ergänzung zu den Unterschieden in der chemischen Struktur der Lignine wurden via Rasterelektronenmikroskopie (REM) morphologische Änderungen nachgewiesen.

Tabelle 5-2: Charakterisierungsmethoden

	Methoden	Probenzustand	Erwartete Informationen
Struktur	FT-IR	Feststoff	charakteristische Schwingungsbanden der funktionellen Gruppen im Lignin
	³¹ P-NMR	In Lösung	OH-Einheiten (aliphatisch, H,G,S), daraus abgeleitet das Verhältnis der monomeren Einheiten H/G/S
	Py-GC/MS	Feststoff	charakteristische Struktureinheiten des fragmentierten Lignins, Zuordnung H/G/S, daraus lassen sich die Abbauprodukte, z.B. Phenolanteile (quantitativ) berechnen
Thermische Eigenschaften	TGA	Feststoff	Zersetzungsprofil, T _d , Wassergehalt, abgespaltene Produkte in Kombination mit IR-Spektroskopie
	DSC	Feststoff	Glasübergang T _g , eventl. Wassergehalt
Reinheit	HPLC	In Lösung	Zucker- und Ascheanteil
Molmasse und Molmassenverteilung	GPC	In Lösung	Molmasse, Molmassenverteilung
Elementarzusammensetzung	CHNS	Feststoff	Anteile CHNS
Löslichkeit	Gravimetrie	In Lösung	Verhalten in organischen LM
Morphologie	XRD REM	Feststoff	amorphe/teilkristalline Bereiche, eventuell Nebenprodukte

5.2 Charakterisierung AFEX-wässr.- Lignin

5.2.1 Elementarzusammensetzung (CHNS-Analyse)

Tabelle 5-3 zeigt die gewonnenen Werte der Verbrennungsanalyse.

Tabelle 5-3: Elementarzusammensetzung des AFEX-Lignins.

Element	[%]
C	44.35
H	5.33
N	2.07
S	-
O	48.25

Der Sauerstoffgehalt ergibt sich aus der Differenzbildung. Die Werte zeigen eine schwefelfreie Ligninfraktion. Allerdings ergibt sich ein relativ hoher Anteil an Stickstoff, der sich vermutlich nicht auf den Proteingehalt zurückführen lässt. Das AFEX-Verfahren arbeitet mit flüssigem Ammoniak (NH₃), hier liegt es nahe, dass der Stickstoff-Anteil aus dem Lösemittel herrührt. Die eingesetzte Pflanzenquelle ist Weizenstroh mit einem relativ niedrigen Wert für Kohlenstoff und einem hohen Anteil an Sauerstoff.

5.2.2 Zucker- und Aschegehalt

Tabelle 5-4: NREL-Ergebnisse des AFEX-Lignins.

Spezifikation	Anteil [% w/w im Feststoff]
Feuchtigkeit (bezogen auf die Trockenmasse)	6.07
Asche	-*
Gesamtlignin	25.44
Klason Lignin (AIL)	23.59
Säurelösliches Lignin (ASL)	1.49
Kohlenhydrate	5.61
Kohlenhydrat-Zusammensetzung	
Glucose	3.90
Arabinose	1.36
Mannose	0.35

5.2.3 Löslichkeitsverhalten

Im Folgenden werden die Ergebnisse des Löslichkeitsverhaltens des AFEX-Lignins in organischen Lösemitteln dargestellt. Die Kenntnis dieses Verhaltens ist in erster Linie wichtig für die Anwendung der weiteren Analyseverfahren, die eine Löslichkeit verlangen (z.B. Löslichkeit in Dioxan zur Bestimmung der UV-Absorption). Dazu wurden 2 %-ige Lösungen angesetzt, die 30 min im Ultraschallbad bei Raumtemperatur belassen wurden. Der Feststoffanteil wurde nach Abfiltrieren und Trocknung gravimetrisch bestimmt.

Tabelle 5-5: Löslichkeitsverhalten des AFEX-Lignins.

Lösemittel	Klassifizierung ^{[122][a]}	Sehr gut löslich	löslich	Schwer löslich	unlöslich
Wasser	HBSA				+
Methanol	HB			+	
Ethanol	HB			+	
THF	HB			+	
Pyridin	AHD			+	
Aceton	AD				+
DMSO	AD			+	
1,4-Dioxan	EPD			+	

[a]: HBSA: Hydrogen bonding, strongly associated; HB: Hydrogen bonding; AHD: Aprotic, highly dipolar; AD: Aprotic, dipolar; EPD: Electron pair donor.

Die Klassifizierung der Lösemittel erfolgt nach Reichhardt^[122]. Diese Klassifizierung unterteilt die Lösemittel in insgesamt neun Klassen, die sich hauptsächlich nach deren polaren, protischen und polarisierbaren Verhalten unterscheiden. Im Falle des AFEX-Lignins sieht man eine Tendenz zur besseren Löslichkeit in polar-protisch Medien.

5.2.4 Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehaltes ist notwendig für die thermische Analyse, insbesondere die Anwendung der DSC zur Bestimmung des Glasüberganges. Theoretisch kann man aus dem Thermogramm den Masseverlust bis 120 °C bestimmen und daraus auf den Wassergehalt rückschließen. In dieser Arbeit wurde der Wassergehalt allerdings mittels eines für Biomasse standardisierten Verfahrens bestimmt. Das Verfahren der Ofentrocknung nach DIN CEN/TS 14774-2 ergab einen Wassergehalt von 3.4 % w/w (bezogen auf die Trockenmasse) für die ligninhaltige AFEX-Probe.

5.2.5 UV-Vis-Spektroskopie

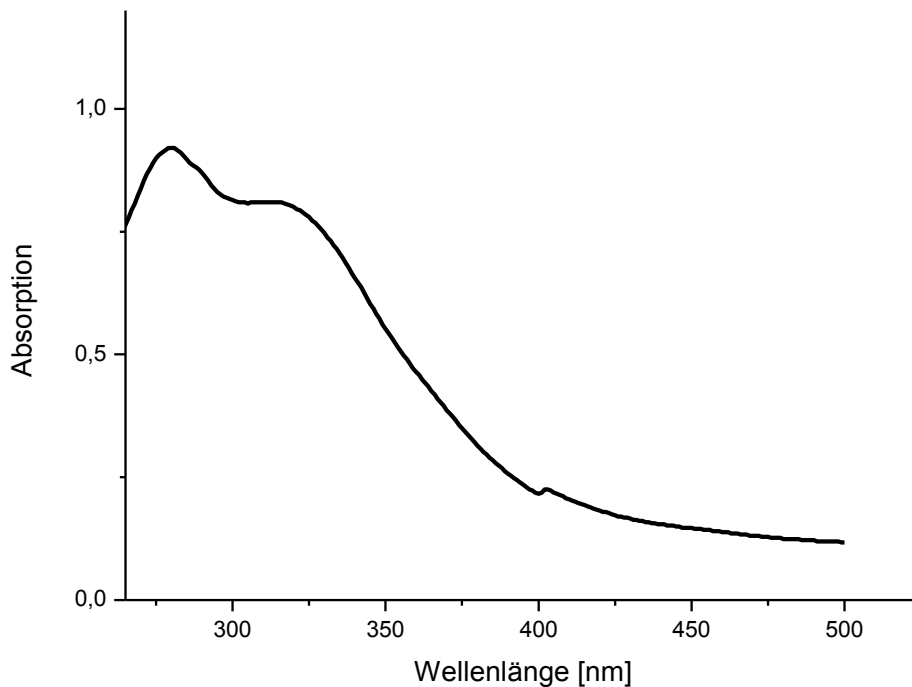


Abbildung 5-1: UV-Vis-Spektrum des AFEX-Lignins.

Das UV-Vis-Spektrum weist zwei signifikante Banden bei Wellenlängen 280 nm und 310 nm auf. Das Absorptionsmaximum bei 280 nm ist den nicht-konjugierten Phenolgruppen im Lignin zuzuordnen. Die Schulter bei 310 nm ist signifikant für die Anwesenheit von Ferulasäure und *p*-Coumarsäure. Das ist ein Hinweis auf die Esterspaltung zwischen Lignin und den Hydroxyzimtsäuren.

5.2.6 ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanz-Spektroskopie wird hier angewendet zur quantitativen Bestimmung der Hydroxylgruppen. Dabei lassen sich aliphatische und aromatische Hydroxylgruppen im Makromolekül unterscheiden. Dazu werden die Ligninproben in Lösung derivatisiert (siehe Kap.6.1.2). Abbildung 5-2 zeigt das ^{31}P -NMR- Spektrum der aus Weizenstroh isolierten ligninhaltigen Probe. Es lassen sich OH-Gruppen aus den monomeren Bausteinen des Lignins deutlich unterscheiden. Tabelle 5-6 zeigt die Zuordnung der Signale nach Argyropoulos^[101]. Es ist jedoch anzumerken, dass die Probe sich nicht vollständig in Lösung bringen ließ, es blieb ein Anteil an Feststoff im Rückstand.

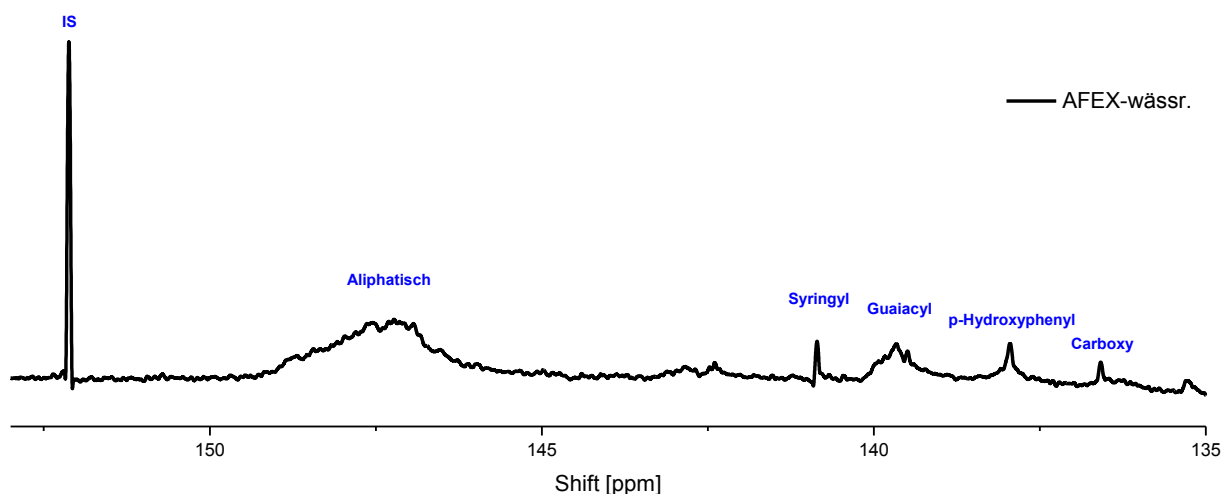


Abbildung 5-2: ^{31}P -NMR Spektrum des AFEX-Lignins.

Tabelle 5-6: Quantitative Anteile der Hydroxylgruppen im AFEX-Lignin.

OH-Einheit	Anteil [mmol/g]
Syringyl	0.02
Guaiacyl	0.17
<i>p</i> -Hydroxyphenyl	0.05
Aliphatisch	1.2
COOH	0.12
H/G/S	20/70/10

Die Ergebnisse der Quantifizierung der Hydroxylgruppen der monomeren Einheiten und der aliphatischen Hydroxyle zeigen ein H/G/S Verhältnis von 20/70/10. Die Probe stammte aus Weizenstroh, Literaturangaben geben ein Verhältnis von 5/49/46 an^[32]. Das AFEX-Lignin weist die Präsenz aller monomeren Einheiten auf. Die ligninhaltige Probe wurde durch den Aufschlussprozess zwar partiell degradiert, wie auch die UV-Analyse bestätigte, aber scheinbar wurde der ‚core‘ der Struktur nicht zerstört. Aufgrund der unvollständigen Löslichkeit ist das quantitative Ergebnis der HGS Einheiten nicht repräsentativ.

5.2.7 FT-IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine der ältesten angewandten Methoden zur Lignin-Charakterisierung. Sie bietet viele Vorteile, wie leichte Probenvorbereitung und Handhabung sowie relativ kurze Analysezeiten. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich charakteristische funktionelle Gruppen (z.B. Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen) charakterisieren. Sie erlaubt ebenfalls die Unterscheidung der monomeren Einheiten Guaiacyl-, Syringyl- und *p*-Hydroxybenzaldehyd. Die typischen Schwingungen für das Lignin liegen bei 1270 bzw. 1330 cm^{-1} für Guaiacyl- bzw. Syringyleinheiten.

Es gibt zahlreiche Studien darüber, dass mit Hilfe der IR-Spektroskopie Harthölzer von Weichhölzern unterschieden werden können. Dies erfolgt mit der Unterscheidung von Banden bei 1325 und 1270 cm^{-1} . Bei Hardwood-Ligninen liegt eine separate Bande bei 1325 cm^{-1} vor. Diese Schwingungsbande ist charakteristisch für die S-Einheit im Lignin. Eine höhere Intensität der Bande um 1270 cm^{-1} ist charakteristisch für Softwood-Ligninen, da diese Bande typisch für die G-Einheiten im Ligninmolekül sind. Somit lassen sich also anhand des IR-Spektrums Aussagen treffen, von welcher botanischen Herkunft das Lignin stammt. Weiterhin unterscheidet man im Wellenzahlbereich 1265 und 1214 cm^{-1} Holztypen. Lignine vom G-Typ weisen einen intensiveren Peak bei 1265 cm^{-1} , GS-Lignine weisen lediglich eine leichte Schulter bei 1214 cm^{-1} auf.

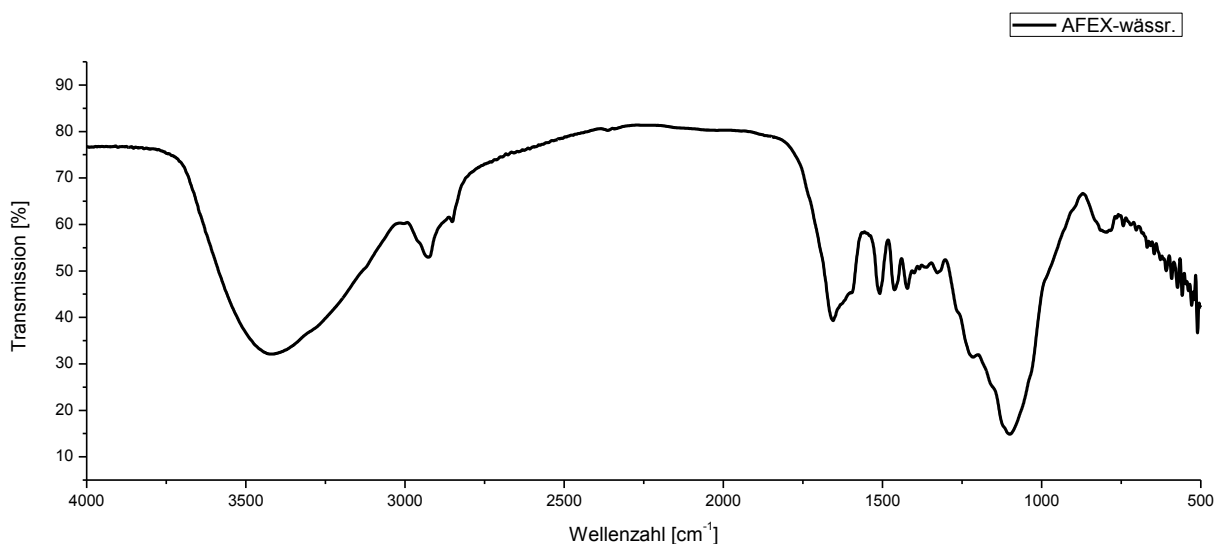


Abbildung 5-3: FT-IR-Spektrum des AFEX-Lignins.

Tabelle 5-7: FT-IR Bandenzuordnung des AFEX-Lignins.

Maximum [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung	Vibration
3411	phenolische OH und aliphatische OH	st O-H
2922	CH ₃ und CH ₂	st O-H
2846		
1657	nicht konjugierte C=O	st C=O
1510	arom. Skelettschwingung S>G	st C-C
1462	CH ₂ und -CH ₃	δ _{asymmetric} C-H
1423	asym. Deformationsschwingung -CH ₂ und -CH ₃	st C-C
1330	arom. Skelettschwingung des Syringylringes	st C-O
1166	C=O in Estergruppen (konjugiert) (HGS)	st C-O
1106	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (G>S)	δ _{ip} Ar C-H
813	C-H out-of-plane Deformationsschwingung Positionen 2,5,6 (G)	δ _{op} C-H

Die Zuordnung der FT-IR-Banden ist der Tabelle 5-7 zu entnehmen. Die ausgeprägte Bande bei einer Wellenzahl von 3411 cm⁻¹ ist der O-H-Streckschwingung zuzuordnen. Die Banden bei 2922 und 2846 cm⁻¹ stammen von den Methylen- und Methylgruppen. Die C=O-Streckschwingung zeigt sich bei einer Wellenzahl von 1657 cm⁻¹. Neben den typischen Banden für die aromatischen Skelettschwingungen zeigt das AFEX-Lignin Schwingungsbanden für H, G und S-Einheiten bei Wellenzahlen von 1166, 1106 und 813 cm⁻¹.

5.2.8 Thermische Analysen (TGA)

Die thermogravimetrische Bestimmung wurde in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. In Abbildung 5-4 ist der Masseverlust der ligninhaltigen Probe gegen die Temperatur aufgetragen. Man erkennt ab 200 °C einen deutlichen Anstieg des Masseverlustes, der ab 400 °C wieder kontinuierlich abnimmt und ab 500 °C näherungsweise konstant bleibt.

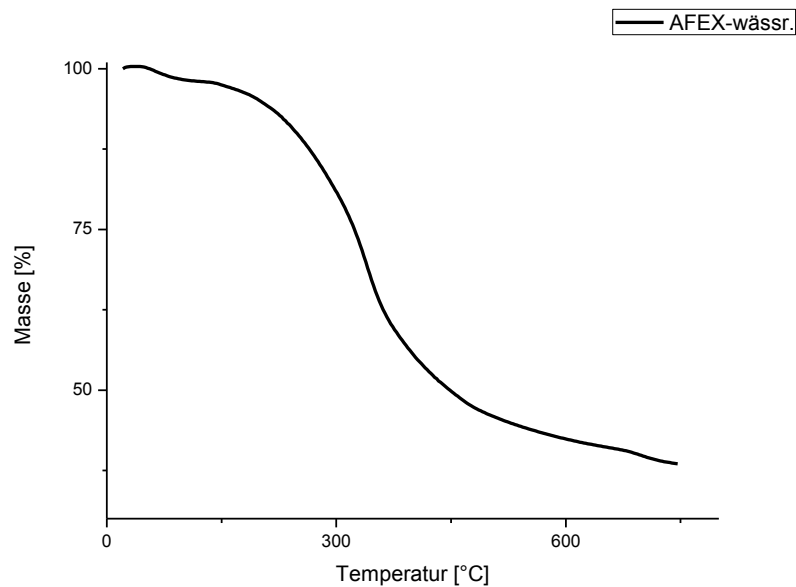


Abbildung 5-4: Thermogram des AFEX-Lignins.

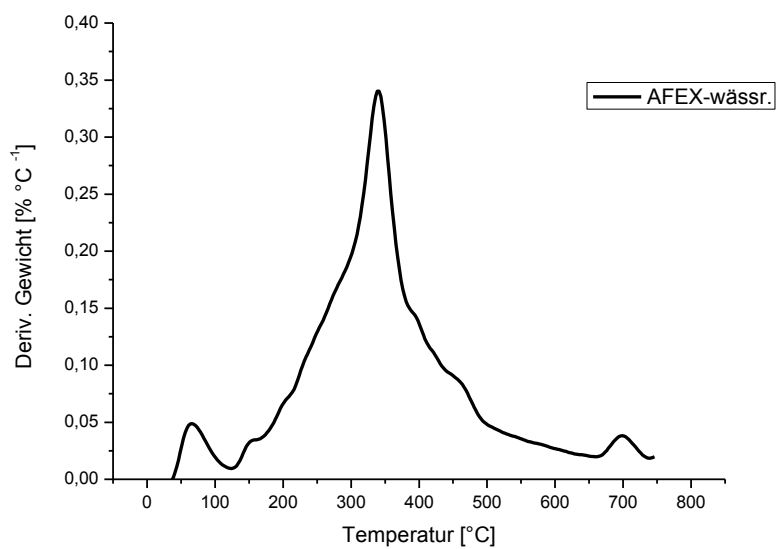


Abbildung 5-5: DTG-Kurve des AFEX-Lignins.

Das Thermogramm in Abbildung 5-4 weist bei einer Temperatur von 341 °C einen deutlichen Wendepunkt auf. Dieser entspricht der Zersetzungstemperatur T_d . Abbaueffekte werden durch die Auftragung der ersten Ableitung gegen die Temperatur, die DTG-Kurve deutlich gemacht (s. Abbildung 5-5). Die ersten thermischen Prozesse beginnen schon um 100 °C, was darauf hindeuten kann, dass Restfeuchtigkeit vorhanden war. Der Massenverlust beträgt in dieser Anfangsphase ca. 3.2 %. Die Restmasse zum Ende der Analyse beträgt 38.5 % w/w, die Verlustrate bei 0.34 % w/w/°C.

Zum besseren Verständnis wurde anhand dieser Analyse die TGA an ein Infrarot-Spektrometer gekoppelt. So konnten die Abbauprodukte, die während der thermischen Analyse entstanden, mittels IR-Spektroskopie qualifiziert werden. Dazu werden zwei Temperaturen gewählt: etwa 170 °C bzw. 300 °C. Abbildung 5-6 zeigt das erste IR-Spektrum mit Banden, die charakteristisch für Wassermoleküle sind:

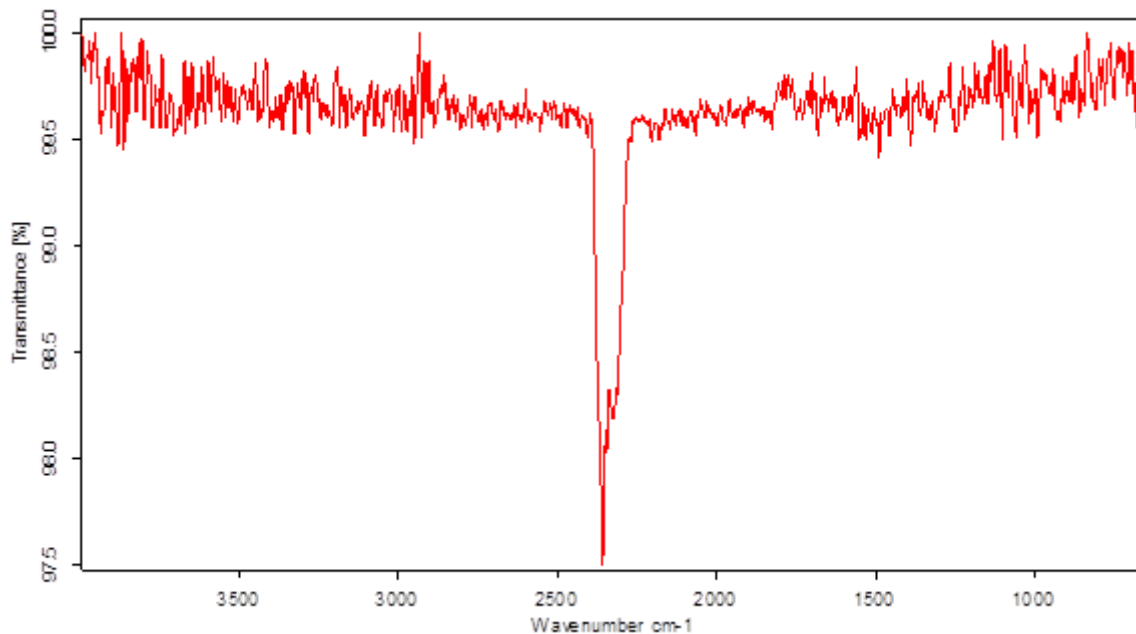


Abbildung 5-6: TGA-IR-Spektrum von AFEX-Lignin bei 170 °C.

Die schwachen Signale oberhalb 3500 cm^{-1} sind Hinweise auf Restwasser, der charakteristische Peak bei 2300 cm^{-1} ist Kohlendioxid zuzuordnen.

Das folgende Spektrum ist bei ca. 300 °C aufgenommen.

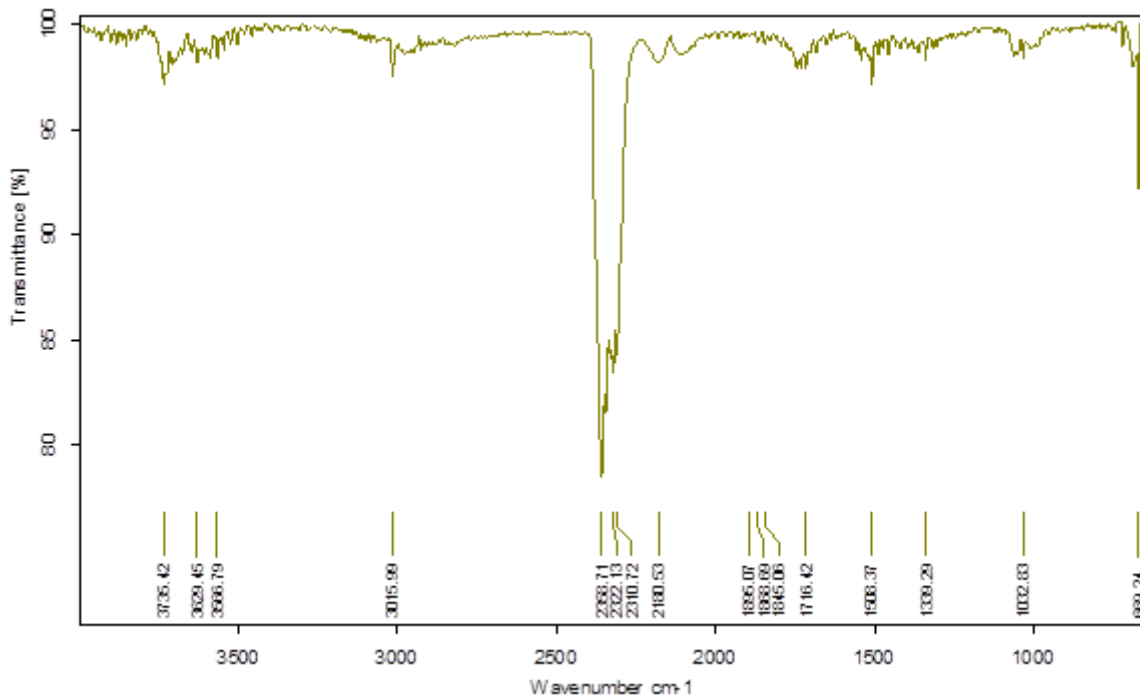


Abbildung 5-7: TGA-IR-Spektrum bei 300 °C.

Man erkennt schon deutlichere Banden, die auf Abbauprodukte zurückzuführen sind. Tabelle 5-8 zeigt die zugeordneten Produkte.

Tabelle 5-8: qualifizierte Produkte TGA-IR der AFEX-wässr. Probe

Banden	Produkte
3566- 3735 cm^{-1}	H_2O
3016 cm^{-1}	CH_4
2310-2358 cm^{-1}	CO_2
2180 cm^{-1}	CO
1845-1895 cm^{-1}	Alkohole, Phenole
1508 cm^{-1} , 669 cm^{-1}	Vanillin, Kresole
1032 cm^{-1}	CH_3OH

Ab 200 °C beginnt die Spaltung der Propanoid-Seitenketten ab ca. 280 °C die Spaltung der β - β -, Aryl-Ether- und C-C-Verknüpfungen, bei noch höherer Temperatur wird das Grundgerüst angegriffen und führt zur eigentlichen Zersetzung des Lignins.

5.2.9 Thermische Analysen (DSC)

Die vakuumgetrocknete Probe wurde mittels DSC analysiert. Die Heizrate betrug 20 °C min^{-1} . Es wurde ein Glasübergangspunkt T_g von 87.6 °C identifiziert. Dieser Wert liegt unterhalb der für technische Lignine bestimmten Glasübergänge^[83].

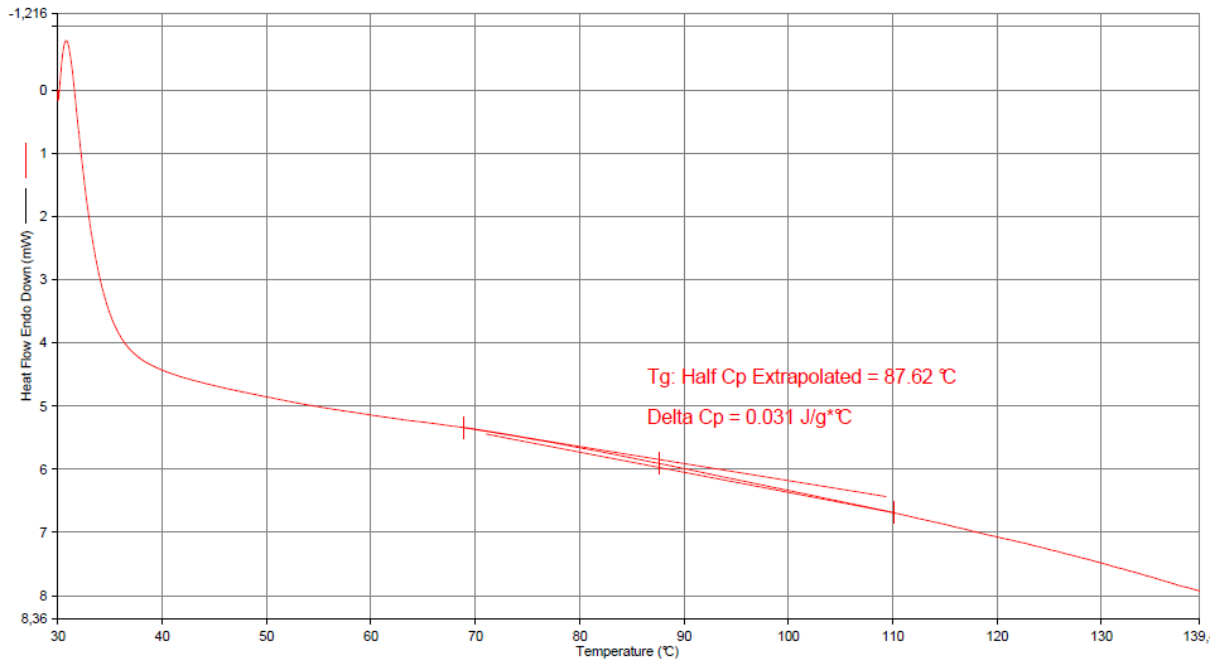


Abbildung 5-8: DSC-Kurve des AFEX-Lignins, Heizrate 20 °C/min .

Der niedrige T_g -Wert steht jedoch im Einklang mit der via TGA ermittelten relativ niedrigen Zersetzungstemperatur des AFEX-Lignins.

5.2.10 GPC

Die GPC-Untersuchungen erfolgten in THF. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit des AFEX-Lignins in THF lassen sich die Ergebnisse nicht quantitativ interpretieren.

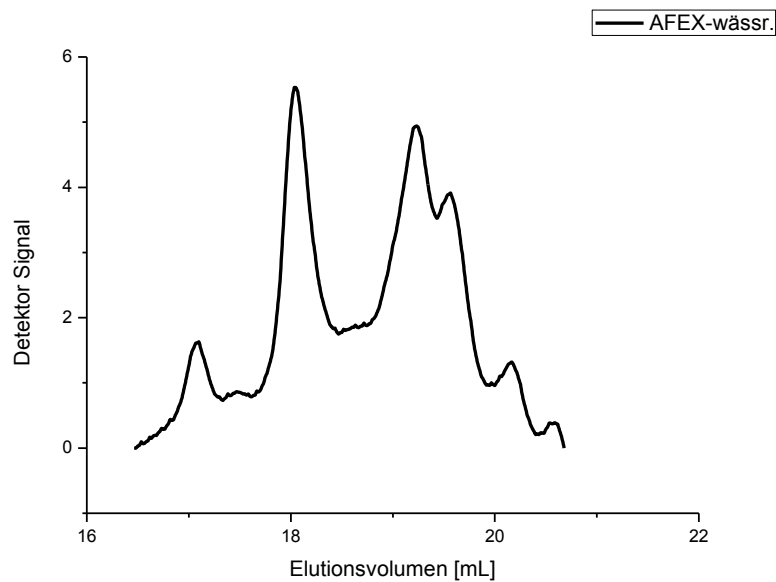


Abbildung 5-9: GPC-Chromatogramm des AFEX-Lignins.

Tabelle 5-9: M_w , M_n und Polydispersität des AFEX-Lignins.

Probe	M_w [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
AFEX-wässr.	535	392	1.36

Sehr auffällig ist aber die Form der Kurve, die darlegt, dass die ligninhaltige Fraktion nicht homogen vorliegt, viel mehr gibt es scheinbar oligomere Bestandteile. Der M_w -Wert liegt bei 535 g mol⁻¹.

5.2.11 Pyrolyse GC/MS

Die Pyrolyse ist eine schnelle und reproduzierbare Methode zur Dissoziation des Ligninpolymers in thermisch flüchtige Produkte, die chromatographisch getrennt und massenspektroskopisch identifiziert werden können. Im Ergebnis entsteht ein charakteristischer „Fingerabdruck“ der zu untersuchenden Probe. Anhand der Fragmentierung bzw. der detektierten Massesignale der Pyrolyseprodukte lassen sich die monomeren Untereinheiten bzw. die Struktur des Lignins erkennen. Die Pyrolyse-GC/MS erlaubt eine Aussage zum Verhältnis der H/G/S-Einheiten sowie eine semiquantitative Bestimmung der Pyrolyseprodukte. Letzteres ist interessant für die stoffliche Verwertung des Lignins als chemische Rohstoffquelle, z.B. als Phenol-Substitut. Abbildung 5-10 zeigt das charakteristische Pyrogramm des AFEX-Lignins, die Zuordnung der Pyrolyseprodukte ist in Tabelle 5-10 aufgeführt inklusive der Quelle der entstandenen Produkte sowie der daraus abgeleiteten Verhältnisse der Untereinheiten.

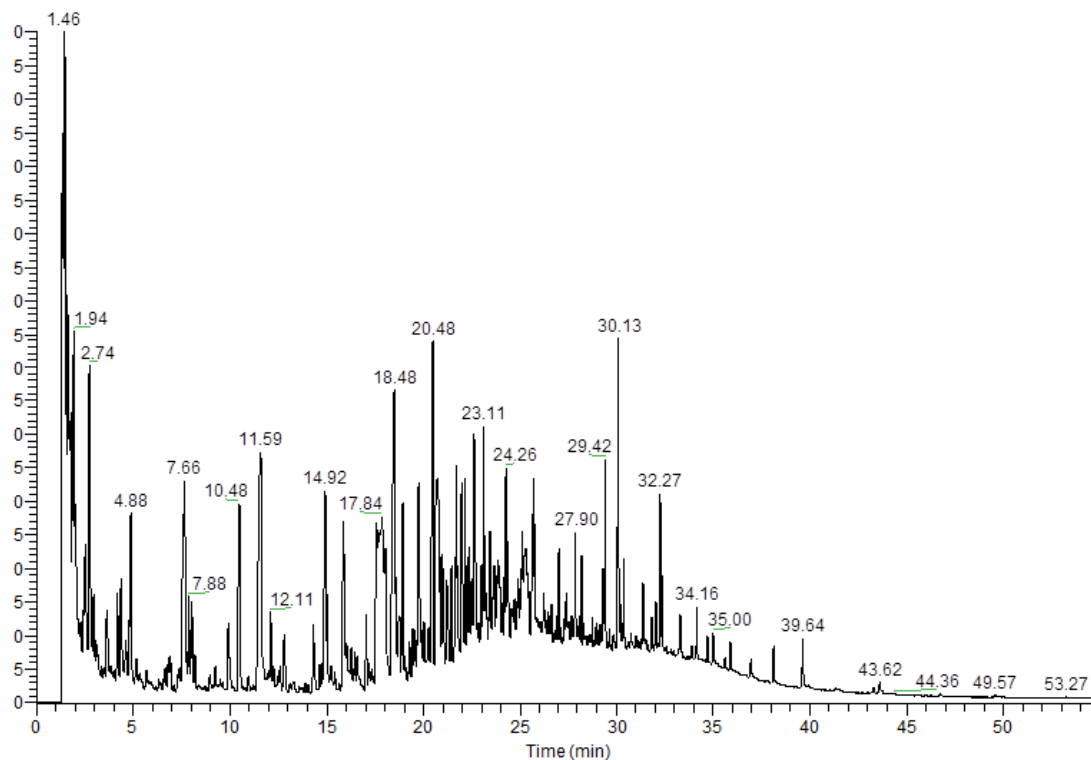


Abbildung 5-10: Pyrogramm des AFEX Lignins bei 700 °C.

Tabelle 5-10: Identifikation der Pyrolyseprodukte des AFEX-Lignins bei 700 °C.

Komponente	M _w (g mol ⁻¹)	Herkunft
CO ₂	44	
5-Methyl-2-hexen	98	C
Benzen	78	C
Toluen	92	C
Ethylbenzen	106	C
<i>p</i> -Xylen	106	C
2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	96	C
Styren	104	C
1-Ethyl-3-methylbenzen	120	C
Phenol	94	H
2-Propenylbenzen	118	H
2-Methylphenol (<i>o</i> -Cresol)	108	H
3-Methylphenol (<i>m</i> -Cresol)	108	H
2,6-Dimethylphenol	122	H
4-Ethylphenol	122	H
2,4-Dimethylphenol	122	H
1,2-Dihydroxybenzen (Pyrocatechol)	110	H
4-Vinylphenol	120	H
4-Ethyl-3-methylphenol	136	G
4-Methylcatechol	124	H
4-(2-Propenyl)-phenol	134	H
1H-Indenol	132	H
4-Ethylcatechol	138	H
2-Allyl-4-methylphenol	148	G
<i>p</i> -Coumarylalkohol	150	H

Zuerst wurde bei einer Temperatur von 700 °C pyrolysiert. Das Pyrogramm zeigt deutliche Peaks, die dazugehörigen Strukturen sind in Tabelle 5-10 benannt. Es fällt auf, dass keine Produkte aus den S-Einheiten detektiert wurden. Die FT-IR- und Kernresonanz-Spektroskopie zeigte aber vorhandene Anteile der Syringyl-Einheiten in der Makrostruktur. Somit wurde der Versuch wiederholt, allerdings bei einer Pyrolysetemperatur von 550 °C.

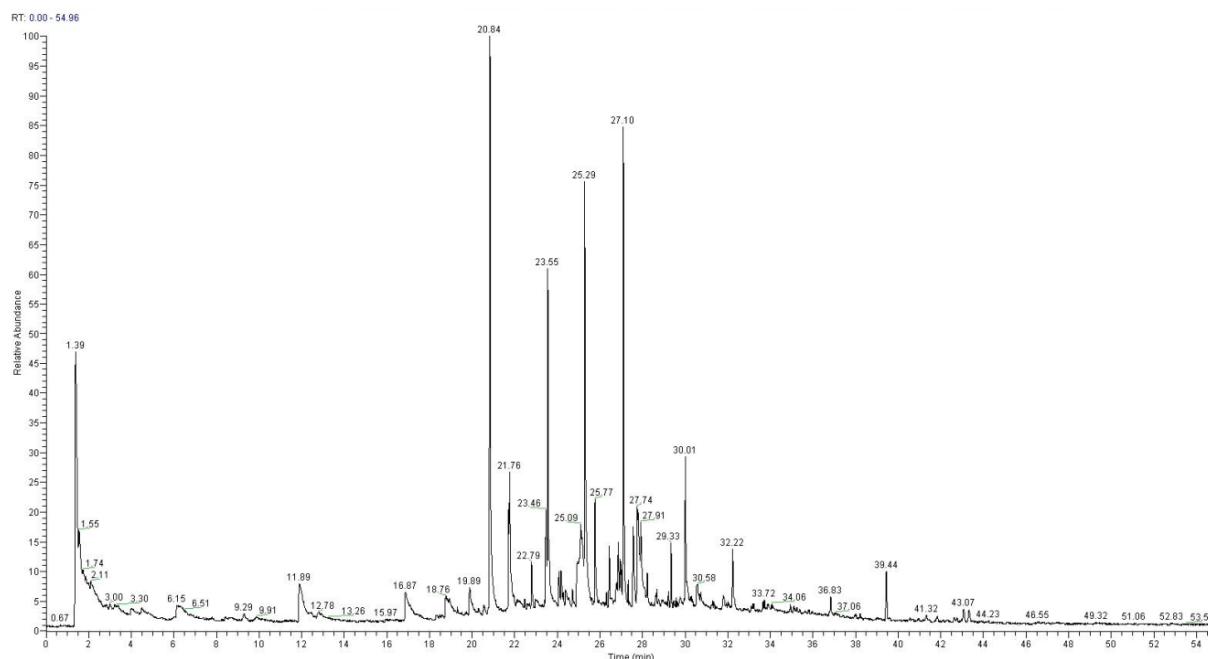


Abbildung 5-11: Py-GC/MS-Pyrogramm des AFEX-Lignins bei 550 °C.

Diese Temperatur scheint für die Pyrolyse der Ligninproben optimal zu sein. Die Peaks sind gut getrennt und die Produkte weisen in Übereinstimmung mit den FT-IR- und NMR-Ergebnissen Anteile aus allen drei monomeren Einheiten auf. Die Pyrolyse GC/MS bestätigt das AFEX-Lignin als HGS-Lignin. Die Pyrolyse führt zu einer Depolymerisation der Ligninstruktur. Von Interesse sind Art und Anteil der Pyrolyse-Produkte. Eine Integration der gesamten Peak-Flächen erlaubt eine semiquantitative Aussage für jedes einzelne Produkt, dies soll anhand des Phenols bei 7.66 min bzw. 4-(2-Propenyl)-phenols bei 20.48 min gezeigt werden: Das Verhältnis der einzelnen Flächen der betrachteten Komponente zu dem Gesamtwert ergibt einen Gewichtsanteil von 0.08 mg Phenol und 0.09 mg 4-(2-Propenyl)-phenol.

Tabelle 5-11: Pyrolyseprodukte des AFEX-Lignins bei 550 °C.

Komponente	M _w (g mol ⁻¹)	Herkunft
CO ₂	44	
1-Methyl-5-(1-methylethenyl)-cyclohexen	136	C
Benzen	78	C
Toluen	92	C
Ethylbenzen	106	C
p-Xylen	106	C
2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	96	C
Styren	104	C
1-Ethyl-3-methylbenzen	120	C
Phenol	94	C
2-Methylphenol (<i>o</i> -Cresol)	108	H
3-Methylphenol (<i>m</i> -Cresol)	108	H
2,6-Dimethylphenol	122	H
Mequinol (4-Methoxyphenol)	124	G
2-Methoxy-6-methylphenol	138	G
4-Ethyl-2-methoxyphenol (<i>p</i> -Guaiacol)	138	G
2-Methoxy-4-vinylphenol	150	G
3,4-Dimethoxyphenol	154	G
2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol, (Isoeugenol)	164	G
3-Hydroxy-4-methoxybenzoesäure	168	G
1-(4-Hydroxybenzylidene)-aceton	162	G
3',5'-Dimethoxyacetophenon	180	S
,2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol (4-Allylsyringol)	194	S
2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)- phenol		S
2-Allyl-1,4-dimethoxy-3-methyl-benzen	192	S
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-		S
1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone, (4-Acetylsyringol)	196	S
4-((1 <i>E</i>)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol	180	G
4-(3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy-phenol, (Coniferyl-alkohol)	180	G
3,4-Dimethoxyzimtsäure	208	S

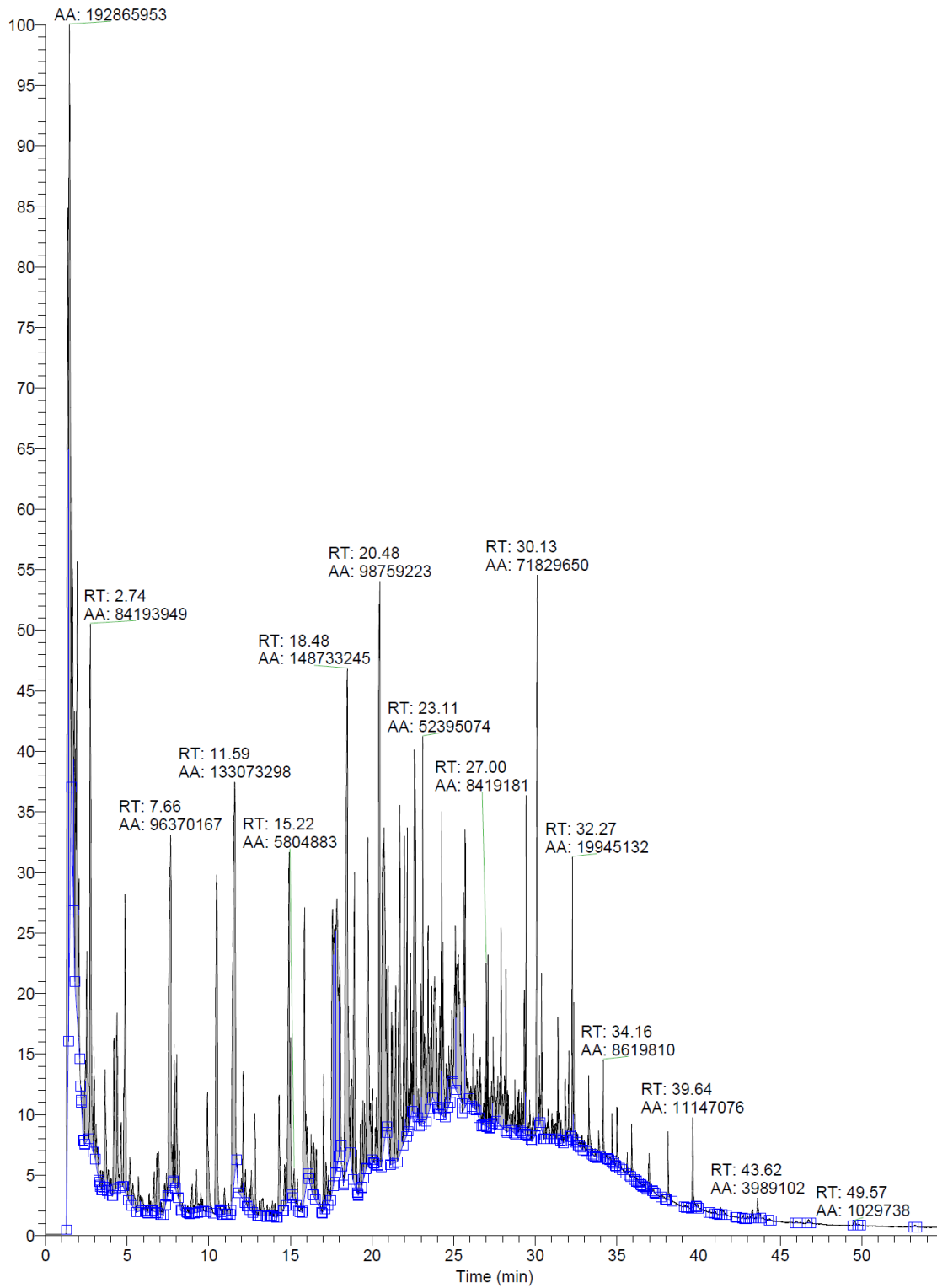


Abbildung 5-12: Integrierte Peaks der Pyrolyseprodukte des AFEX-Lignins.

5.3 Charakterisierung LigDampf-Lignin

5.3.1 Elementarzusammensetzung

Analog zur AFEX-wässr.-Lignin-Probe handelt es sich um eine Weizenstroh-Probe, die im Unterschied zur AFEX-Probe sauer katalysiert aufgeschlossen wurde. Tabelle 5-12 zeigt die Werte der Elementaranalyse.

Tabelle 5-12: Ergebnisse der CHNS-Analyse des LigDampf-Lignins.

Element	[%]
C	49.22
H	5.81
N	0.76
S	-
O	44.21

Ähnlich des AFEX-Lignins liegt der Kohlenstoff-Anteil niedriger als Lignine aus anderen Pflanzenquellen, wie z.B. Buchenholz-Lignin, siehe Kap 5.4.1. Da hier nicht mit Ammoniak oder anderen stickstoffhaltigen Lösemitteln gearbeitet wurde, kann man davon ausgehen, dass der ermittelte Stickstoff-Anteil von 0.76 % auf den Proteingehalt zurückzuführen ist.

5.3.2 Proteine

Der Proteingehalt lässt sich über den Anteil des Stickstoff-Gehaltes, das mittels der CHNS-Analyse ermittelt wurde, bestimmen:

$$\% \text{ Protein} = \% \text{ Stickstoff} * 6.25^{[123]}$$

Nach Philipps erklärt sich der Faktor 6.25 aus der Zusammensetzung des ursprünglichen Proteins ab. Allerdings ist dies nur eine Näherung, da die Zusammensetzung der Proteinfragmente im Lignin variiert^[124].

Es ergibt sich ein Proteingehalt von 4.75 %. Weitere Verunreinigungen werden anhand der Zucker- und Aschebestimmung bestimmt.

5.3.3 Zucker- und Aschegehalt

Tabelle 5-13 fasst die Ergebnisse zusammen:

Tabelle 5-13: Zucker- und Aschegehalt im LigDampf-Lignin.

Spezifikation	Anteil [% w/w im Feststoff]
Feuchtigkeit (bezogen auf die Trockenmasse)	4.92
Asche	16.95
Gesamtlignin	51.95
Klason Lignin (AIL)	51.75
Säurelösliches Lignin (ASL)	0.2
Kohlenhydrate	21.14
Kohlenhydrat-Zusammensetzung	
Glucan	17.68
Xylan	3.46
Galactan	-
Arabinan	-

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Aschegehalt, sowie der Zuckergehalt sehr hoch sind. Das bedeutet also, dass das resultierende Lignin, das aus dem Dampf-Aufschlussverfahren isoliert wurde, viele Verunreinigungen enthält. Es lässt sich an diesem Punkt schon festhalten, dass das angewandte Verfahren, sowie die Reinigung nicht optimal für eine effiziente Ligningewinnung sind.

5.3.4 Löslichkeitsverhalten

Tabelle 5-14 gibt das Löslichkeitsverhalten des LigDampf-Lignins wieder.

Tabelle 5-14: Löslichkeitsverhalten des LigDampf-Lignins.

Lösemittel	Klassifizierung	Sehr gut löslich	löslich	Schwer löslich	unlöslich
Wasser	HBSA				+
Methanol	HB			+	
Ethanol	HB			+	
THF	HB			+	
Pyridin	AHD			+	
Aceton	AD				+
DMSO	AD			+	
1,4-Dioxan	EPD			+	

Die Löslichkeit dieses LigDampf-Lignins ist vergleichbar mit AFEX-wässr.-Probe. Es gibt auch hier nur eine leichte Tendenz zu einer besseren Löslichkeit in polar-protischen Lösemitteln.

5.3.5 Thermische Analysen (TGA)

Das Thermogramm (siehe Abbildung 5-13) zeigt das Temperaturprofil des LigDampf-Lignins. Der Wendepunkt dieser Kurve bzw. das Maximum der ersten Ableitung in Abbildung 5-14 liegen bei 367 °C.

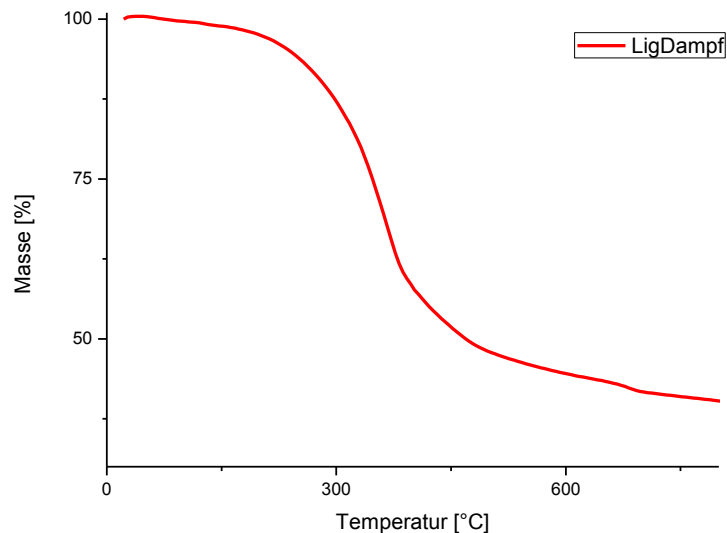


Abbildung 5-13: TGA-Thermogramm des LigDampf-Lignins.

Die DTG-Kurve zeigt Abbauprozesse bis 100 °C bedingt durch Restfeuchte, der Masseverlust bis zu diesem Punkt ist sehr gering, er liegt unter 3 % w/w. Dieser Wert stimmt mit dem gravimetrisch ermittelten Wassergehalt überein. Die Restmasse nach der Veraschung beträgt 38,6 % w/w, die Verlustrate liegt bei 0,37 % w/w.

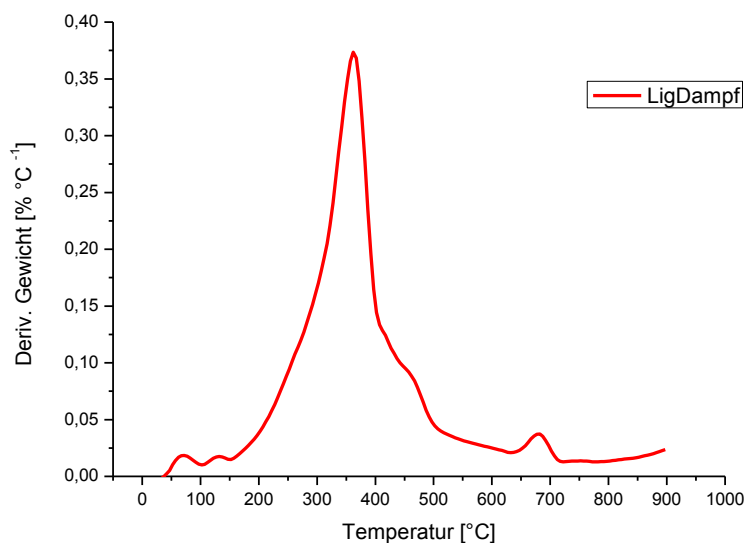


Abbildung 5-14: DTG-Kurve des LigDampf-Lignins.

Aufgrund der relativ schlechten Löslichkeit wurde diese Probe acetyliert, um die Löslichkeit zu erhöhen.

5.3.6 Acetylierung

Die Acetylierungsreaktion ist schematisch in Abbildung 5-15 dargestellt, durchgeführt mit gleichen Teilen (w/w) Pyridin und Essigsäureanhydrid^[125]. Die Reaktionsdauer betrug 24 h, das Produkt wurde durch Zugabe von Ethanol bei 50 °C unter Vakuum eingengt und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

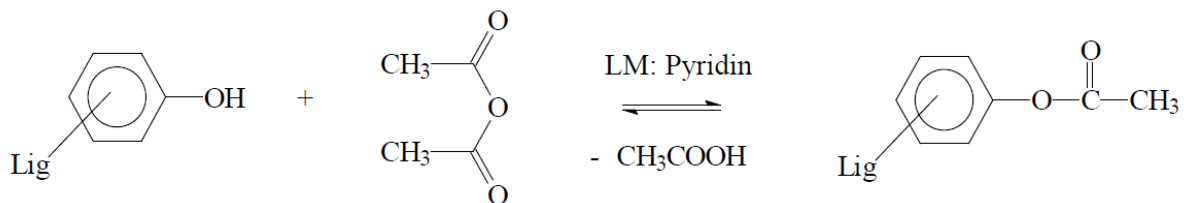


Abbildung 5-15: Acetylierung von Lignin nach Glasser^[125]

Das in THF lösliche acetylierte Lignin wurde zur Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie eingesetzt. Die Substitution der Hydroxygruppen durch Acetoxygruppen führt zur Absenkung der Polarität. Das vermindert mögliche Wechselwirkungen der Probe mit den Chromatographie-Säulen.

Abbildung 5-16 stellt die FT-IR-Graphen vor und nach der Acetylierung dar.

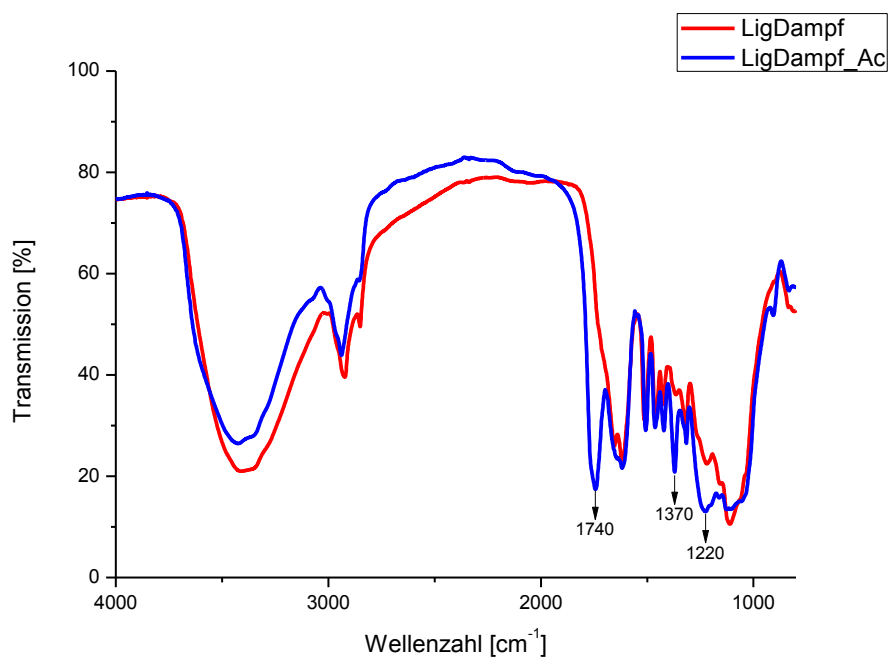


Abbildung 5-16: FT-IR-Spektren der acetylierten und nicht-acetylierten LigDampf-Probe.

Das Ergebnis der Acetylierungsreaktion ist deutlich an den neuen Banden bei 1740, 1370 und 1220 cm^{-1} zu erkennen. Diese Signale stammen nach Faix *et al.* von den entstandenen Acetotoxygruppen^[126].

Die Bande um 3500 cm^{-1} ist auch nach der Acetylierung noch auffällig präsent, das bedeutet, dass nicht alle OH-Einheiten acetyliert wurden. Nach Faix entspricht eine neue Bande um 1760 cm^{-1} dem Signal der aromatischen acetylierten Hydroxyl-Einheiten, die Bande um 1740 cm^{-1} ist der Schwingung der aliphatischen Acetoxygruppen zuzuordnen. Somit erlaubt sich die Aussage, dass phenolische OH-Gruppen kaum derivatisiert wurden.

5.3.7 TGA von LigDampf-AC

Durch den Einsatz der TGA wurde das Temperaturprofil der acetylierten Probe ermittelt. Die Zersetzungstemperatur ist von 367 °C auf 375 °C angestiegen.

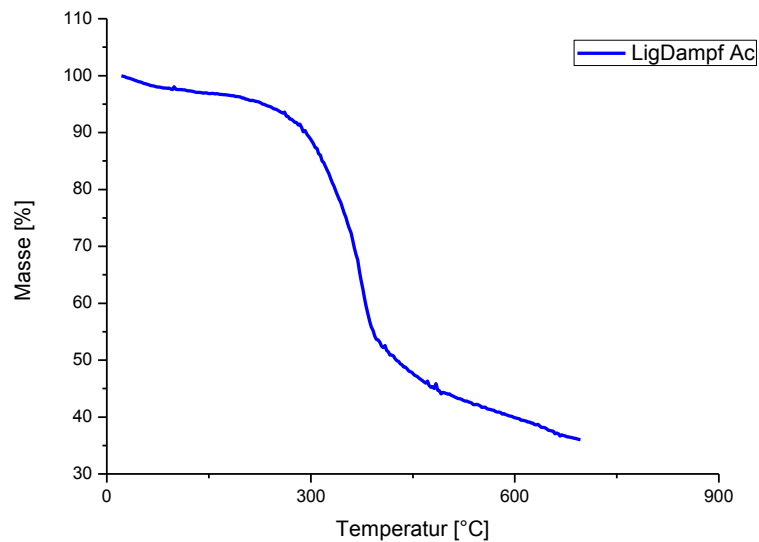


Abbildung 5-17: TGA-Kurve der LigDampf_Ac-Probe.

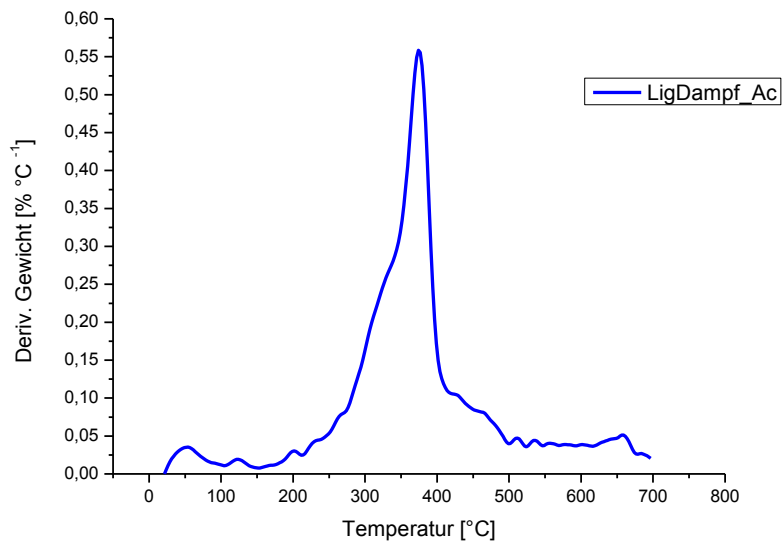


Abbildung 5-18: DTG-Kurve der LigDampf_Ac-Probe.

Die DTG Kurve in Abb. 5-18 zeigt ein Abbauverhalten zwischen 100 und 200 °C, bedingt durch die hinzugefügte Acetoxygruppe.

5.3.8 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die LigDampf-Probe zeigte vergleichsweise hohe Anteile an Verunreinigungen in Form der Zucker- und Aschegehalte, daher wurde die Morphologie dieser Probe mittels Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Abbildung 5-19 zeigt das Diffraktogramm der LigDampf-Probe.

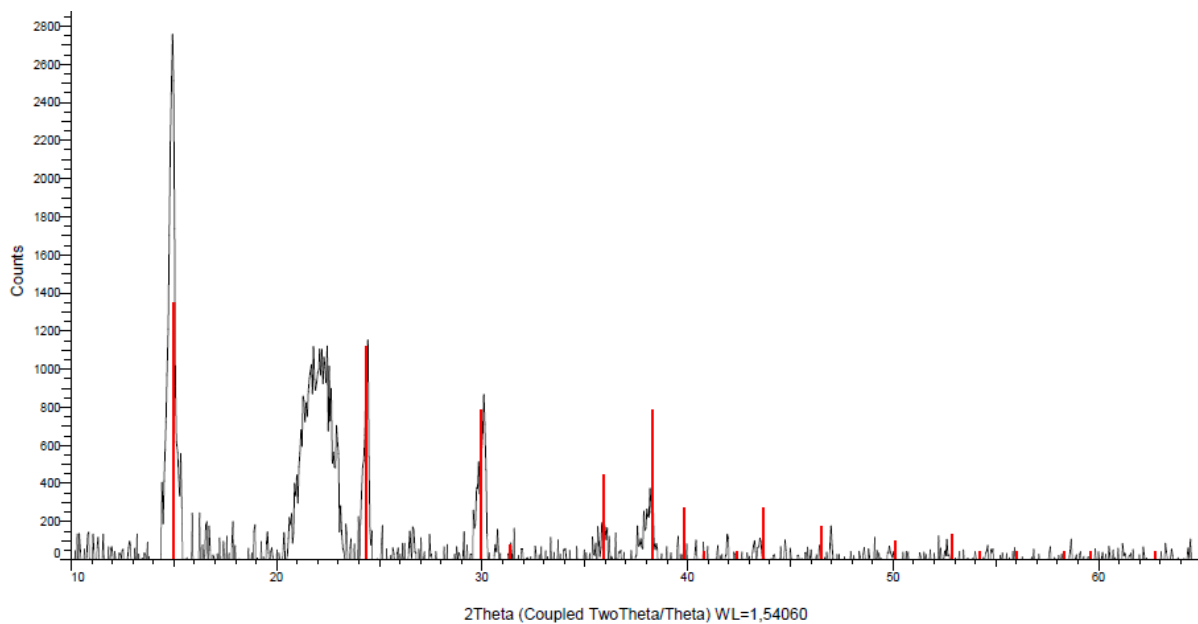


Abbildung 5-19: Diffraktogramm der LigDampf-Probe.

Die Reflexe können der Verbindung eines schwer löslichen Salzes zugeordnet werden. Das lässt vermuten, dass Additive als Katalysator im Verlaufe des Aufschlussprozesses angewendet wurden, die zur Bildung des Salzes führten. Die Zugabe des Additivs im Vergleich zu konventionell sauer-katalysierten Verfahren (z.B. Zugabe von Schwefelsäure) hat das Ziel, die Zugänglichkeit der Hydrolyse-Enzyme zur Cellulose erheblich zu erhöhen. Im Folgenden wurden Versuche zur Extraktion des Salzes durchgeführt. Das UV-aktive Chelat-Reagenz 1,4,7-Triazacyclononan-N,N',N''-triacetic acid (NOTA), wurde zur Salz-Extraktion eingesetzt, die Reaktion wurde über HPLC beobachtet. Zunächst wurden die Retentionszeiten der isolierten ermittelt. Für NOTA ergibt sich eine Retentionszeit von 19 Minuten, das Lignin weist einen Peak bei ca. 6 Minuten auf. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde das Gemisch NOTA-Lignin analysiert. Man erkennt neben den Edukten NOTA und Lignin bei 12 Minuten schwache Signale, die auf eine Komplexierung des Salzes mit NOTA hindeuten.

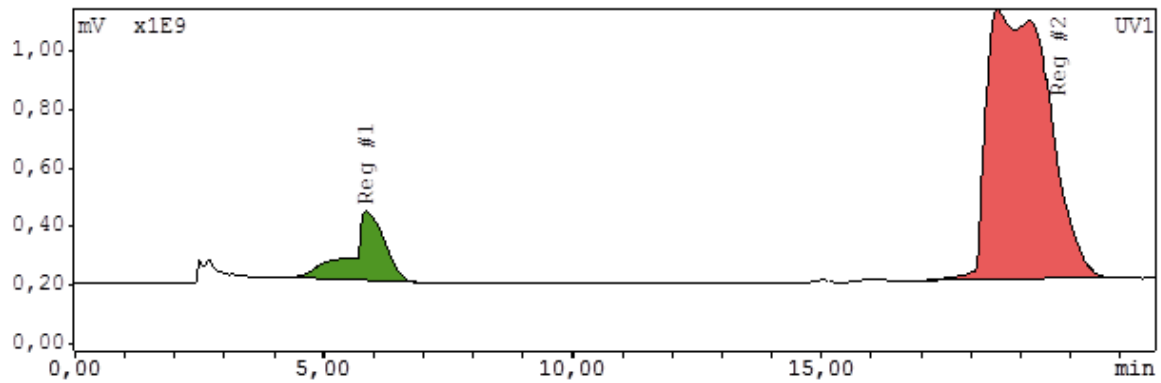
NOTA (NCS)

Abbildung 5-20: HPLC-Chromatogramm der reinen NOTA-Lösung, UV-Detektion bei 254 nm.

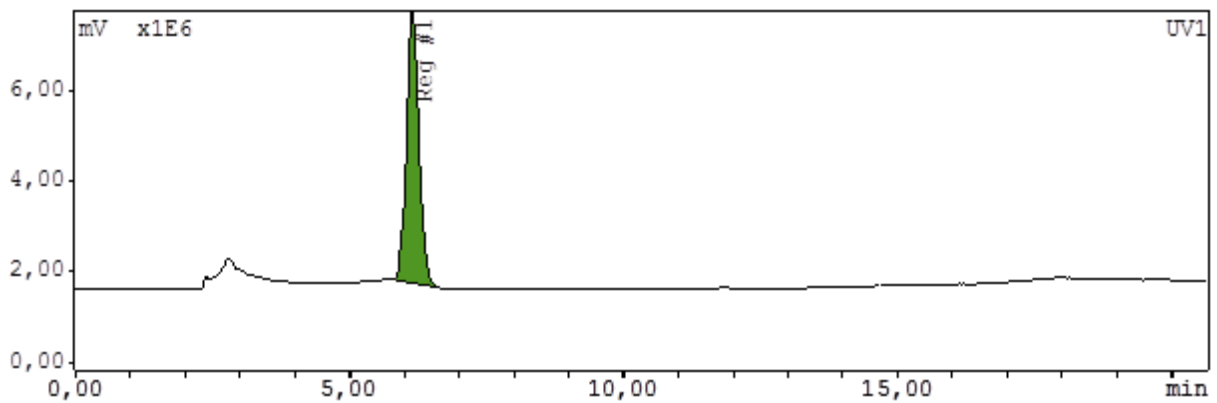
Lignin:

Abbildung 5-21: HPLC-Chromatogramm der reinen LigDampf-Lösung, UV-Detektion bei 254 nm.

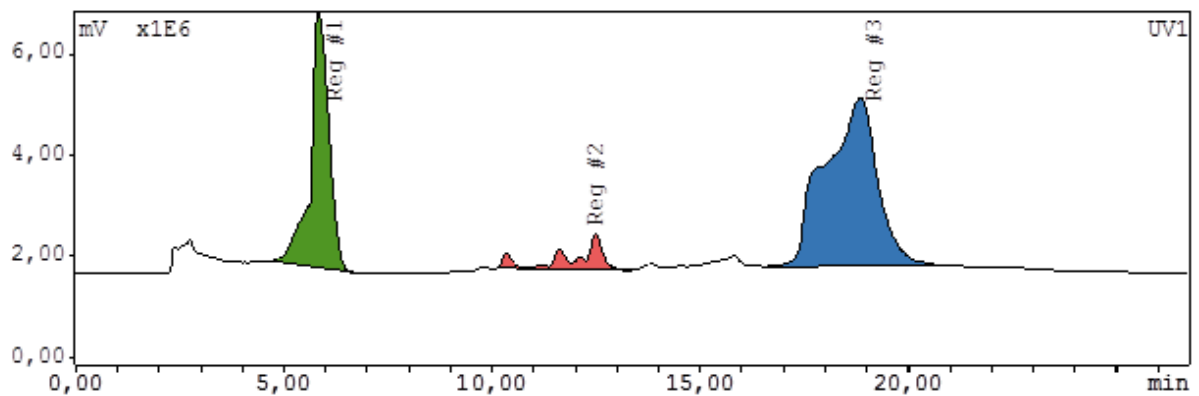
Lignin + NOTA

Abbildung 5-22: HPLC-Chromatogramm des Komplex-Gemisches NOTA-Lignin, UV Detektion bei 254 nm.

Das UV-Vis-Spektrum der Mischung aus NOTA und Lignin zeigt einen Peak bei 12 min sowie die Peaks für Lignin bei 6 min bzw. NOTA bei 19 min. Das weist auf eine Komplexierung des Salzes an den Chelator NOTA hin. Es ist aber auch erkennbar, dass die Ausgangsprodukte Lignin und NOTA in hoher Konzentration nicht umgesetzt vorliegen. Der Versuch sollte zeigen, dass es prinzipiell möglich ist das schwerlösliche Salz des Additivs zu entfernen, wenn man die vorliegende Ligninfraktion einer stofflichen Verwertung zuführen will.

5.3.9 Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehaltes mittels Ofentrocknung ergab einen Wert von 3.6 % w/w bezogen auf die Trockenmasse.

5.3.10 UV-Vis Spektroskopie LigDampf

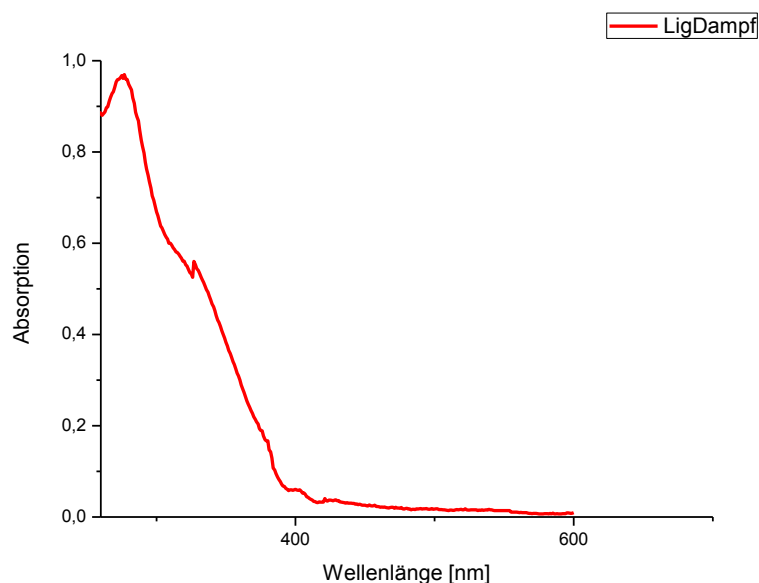


Abbildung 5-23: UV-Vis-Spektrum der LigDampf-Probe.

Das UV-Spektrum des LigDampf-Lignins weist wie das AFEX-wässr.-Lignin gleiche Absorptionsmaxima-Werte bei 280 nm bzw. 310 nm auf.

5.3.11 Thermische Analysen (DSC)

Das Ergebnis der DSC Messung ist in Abbildung 5-24 dargestellt. Die Analyse dieser Probe ergab eine Glasübergangstemperatur T_g von 75 °C.

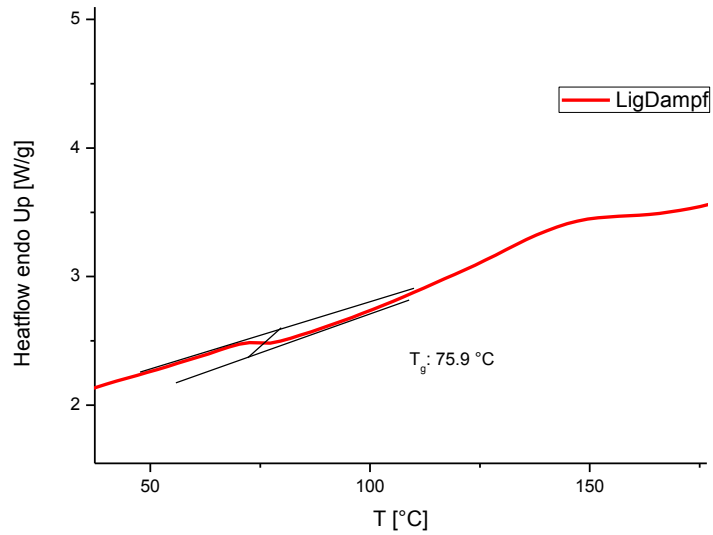


Abbildung 5-24: DSC-Kurve der LigDampf-Probe.

5.3.12 ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Die Hydroxyleinheiten in der Ligninstruktur wurden mittels ^{31}P -NMR quantifiziert. Das Ergebnis ist Tabelle 5-15 zu entnehmen.

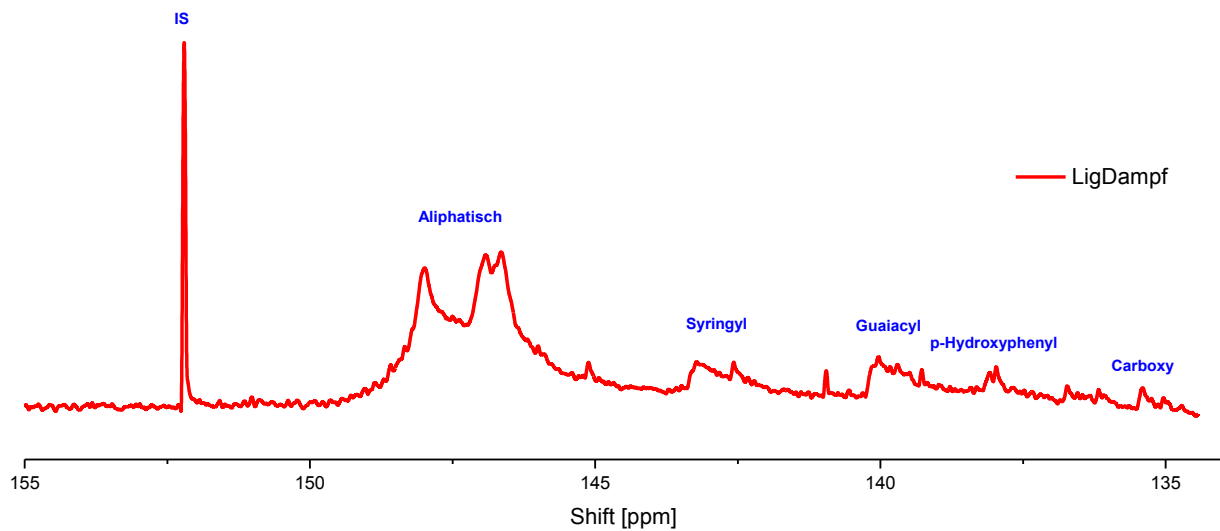


Abbildung 5-25: ^{31}P -NMR-Spektrum des LigDampf-Lignins.

Tabelle 5-15: Quantitative Anteile der Hydroxyleinheiten im LigDampf-Lignin.

OH-Einheit	Anteil [mmol/g]
Syringyl	0.48
Guaiacyl	0.44
<i>p</i> -Hydroxyphenyl	0.14
Aliphatisch	2.85
COOH	0.02
H/G/S	13/42/45

Das LigDampf-Lignin liegt demnach als HGS-Lignin vor und kommt dem Literaturwert für Weizenstroh-Lignin sehr nahe.

5.3.13 FT-IR-Spektroskopie

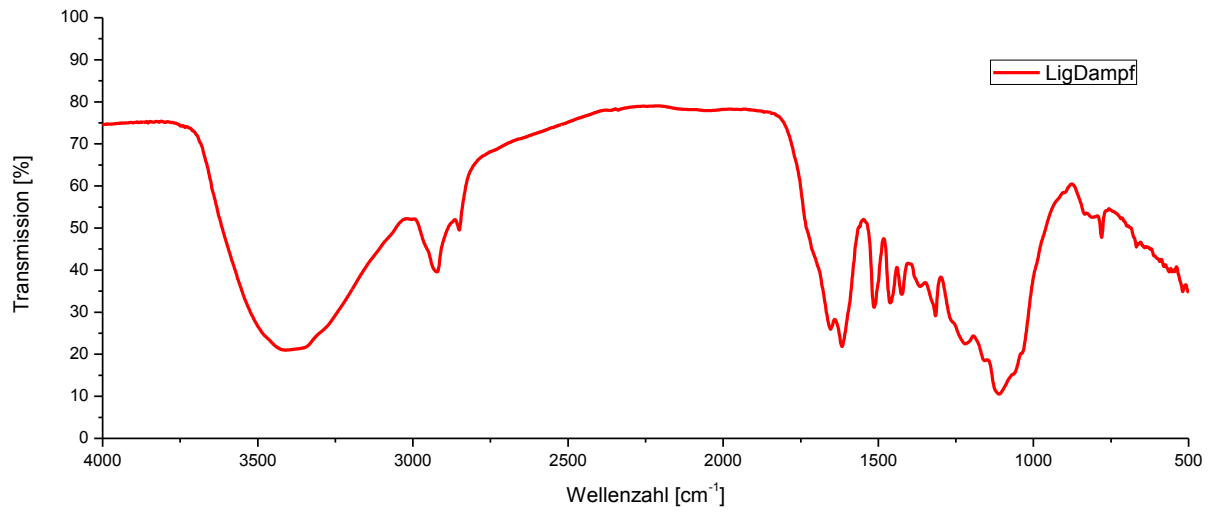


Abbildung 5-26: FT-IR Spektrum des LigDampf-Lignins.

Tabelle 5-16: FT-IR-Bandenordnung des LigDampf-Lignins.

Maximum [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung	Vibration
3334	phenolisch OH + aliphatisch OH	st O-H
2931	CH ₃ und CH ₂	st C-H
2849		
1654	nicht konjugiert C=O	st C=O
1617	arom. Skelettschwingung S>G	st C-C
1510	CH ₂ und CH ₃	st C-C
1455	asym. Deformationsschwingung CH ₂ und CH ₃	$\delta_{\text{asymmetisch}} \text{C-H}$
1429	arom. Skelettschwingung des Syringylringes	st C-C
1367	C=O in Estergruppen (konjugiert) (HGS)	st C-O
1316	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (G>S)	$\delta_{\text{ip}} \text{Ar C-H}$
1217	C-C, C-O	st C-C
1160	C=O in Estergruppen (konjugiert) (HGS)	st C-O
1110	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (S)	$\delta_{\text{ip}} \text{Ar C-H}$
1060	C-O Deformationsschwingung in sekundären Alkoholen und aliphatischen Etherbindungen	$\delta \text{C-O}$
812	C-H out-of-plane Deformationsschwingung 2,5,6 (G)	$\delta_{\text{op}} \text{C-H}$

Die Zuordnung der FT-IR-Banden ergibt analog zum AFEX-Lignin Signale aus allen monomeren Einheiten, die HGS-Struktur im Lignin hat somit das Hauptstützgerüst, den ‚core‘ beibehalten.

5.3.14 GPC-Analysen

Die GPC-Analyse der nicht-acetylierten Probe (siehe Abb. 5-27) ergab eine Molmasse von 705 g mol^{-1} . Die Acetylierung erhöhte die Löslichkeit in THF geringfügig, eine erneute Analyse ergab einen Wert von 1902 g mol^{-1} . Es ist anzumerken, dass sich die Probe trotz Modifizierung nicht vollständig in Lösung bringen ließ.

Tabelle 5-17: Ergebnisse der GPC-Analysen der LigDampf- und LigDampf_AC-Proben.

Probe	M_w [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
LigDampf	705	429	1.62
LigDampf_Ac	2096	949	2.20

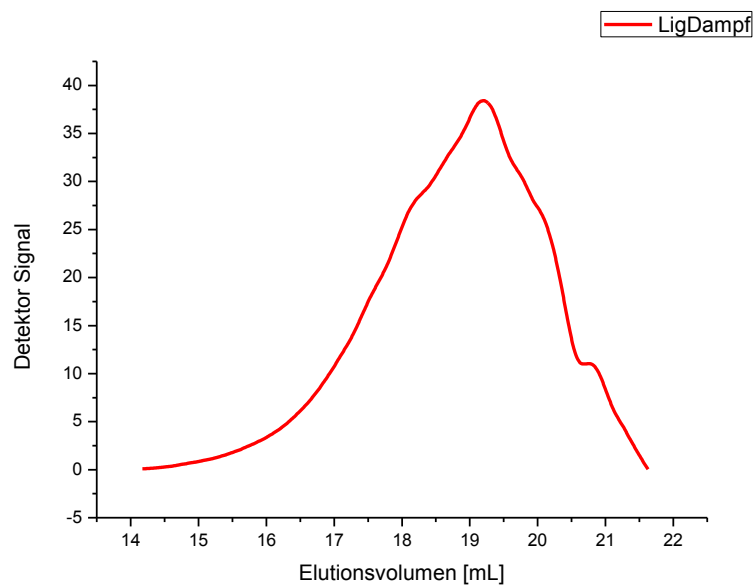


Abbildung 5-27: GPC-Chromatogramm des LigDampf-Lignins

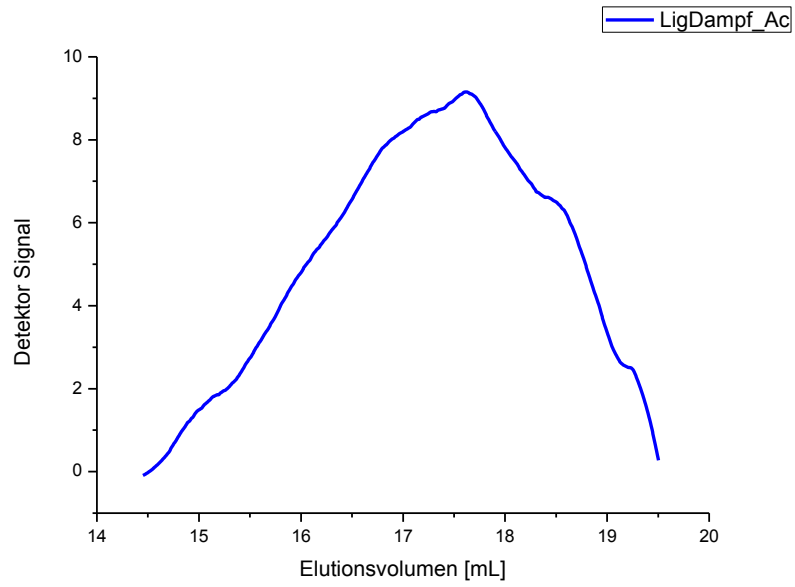


Abbildung 5-28: GPC-Chromatogramm des LigDampf_Ac-Lignins.

5.3.15 Pyrolyse-GC/MS-Analysen

Die LigDampf-Probe wurde bei 550 °C pyrolysiert (siehe Abbildung 5-29). Die Abbauprodukte sind in Tabelle 5-16 aufgelistet.

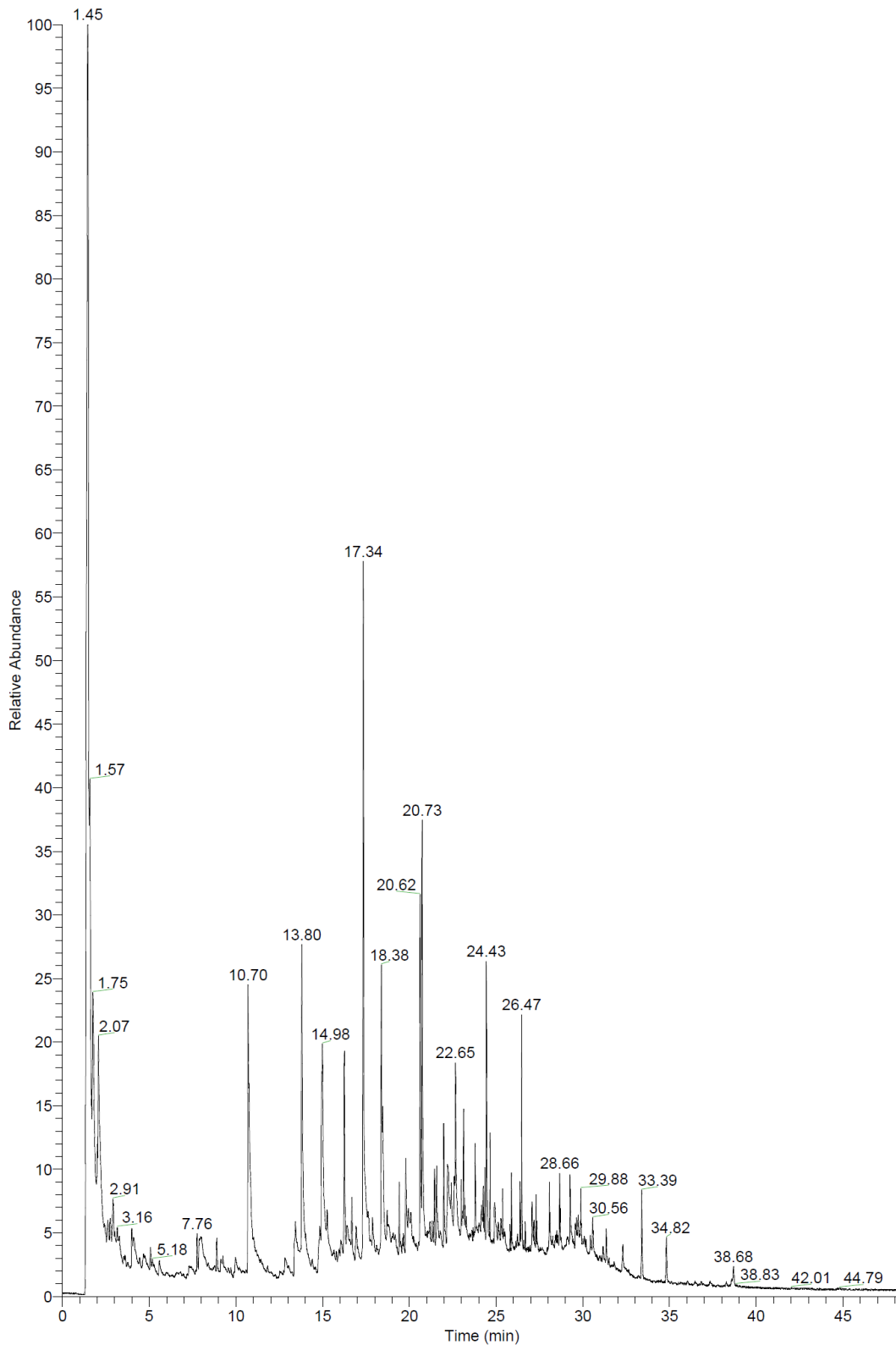


Abbildung 5-29: Py-GC/MS-Chromatogramm des LigDampf-Lignins bei 550 °C.

Tabelle 5-18: Zuordnung der Pyrolyseprodukte des LigDampf-Lignins.

Komponente	M _w (g mol ⁻¹)	Herkunft
CO ₂	44	
Benzen	78	C
Toluen	92	C
Ethylbenzen	106	C
p-Xylen	106	C
5-methyl-2-furalaldehyd	110	C
Phenol	94	H
2-Propenylbenenl	118	H
2-Methylphenol (o-Cresol)	108	H
3-Methylphenol	108	H
Mequinol	124	G
2,4-Dimethylphenol	122	H
3-Ethyl-5-methyl-phenol	136	G
2-Methoxy-4-methylphenol (4-Methylguaicol)	138	G
1,2-Dihydroxybenzen (Pyrocatechol)	110	H
3-Methoxypyrocatechol	140	H
p-Ethylguaicol	152	G
4-Allylphenol	134	H
2-Methoxy-4-vinylphenol (4-Vinylguaicol)	150	G
2,6-dimethoxyphenol (Syringol)	154	S
4-Ethylcatechol	138	H
Vanillinsäure	168	G
2-Methoxy-4-propenyl-phenol (Isoeugenol)	164	G
4-Ethylsyringol	182	S
4-Vinylsyringol	180	S
2,6-Dimethoxy-4-allylphenol	194	S
Syringaldehyd	182	S

Das Chromatogramm weist gut getrennte Signale auf. Die Pyrolyseprodukte zeigen, dass das Lignin, wie auch durch die NMR- Analyse zuvor bestätigt, den HGS-Ligninen zuzuordnen ist.

5.3.16 Hydrothermale Spaltung des LigDampf-Lignins

Die Abbauprodukte der hydrothermalen Spaltung wurden mittels GC/MS ausgewertet, siehe Tabelle 5-19.

Tabelle 5-19: Zuordnung der Abbauprodukte des LigDampf-Lignins.

Peak	Identifikation	M_w (g mol ⁻¹)	m/z	Ausbeute [% w/w]
1	1,2- Benzendiol	110	110	1.02
2	3-Methoxy-1,2- benzendiol	140	97/140	2.41
3	2-Methoxy-1,2- benzendiol	140	97/140	32.91
4	2,6-Dimethoxyphenol (Syringol)	122	154/139	51.09
5	3-Hydroxy-4- methoxybenzoesäure	168	154/139	0.53
6	2,5-Dimethoxybenzoesäure	182	168/153	9.41
7	4-Hydroxy-3,5- dimethoxyacetophenon	196	167/182	2.20

Bei dieser Methode entstehen vorwiegend phenolische Produkte, Syringol ist das quantitativ meist entstehende Produkt (51 % w/w). Sturgeon *et al.* führten ähnliche Depolymerisationsversuche anhand Organosolv-Lignine durch. Bei diesen Arbeiten wurde ein Ni/HTC-Katalysator eingesetzt bei Temperaturen von 270 °C. Die Abbauprodukte wurden via GC/MS identifiziert. Es wurden Phenole, Syringol und Acetophenon als Abbauprodukte identifiziert^[127].

Zuckerderivate konnten anhand dieser Analysemethode nicht ermittelt werden. Ein Grund dafür könnten Polymerisationsprozesse sein. Abbauprodukte, wie z.B. Furfural sind nicht beständig. Da die Öle nicht unter Schutzgas gelagert wurden und mit Verzögerung analysiert wurden ist dies nicht auszuschließen.

5.4 Charakterisierung Orga_76- und Orga_38L

5.4.1 Elementarzusammensetzung

Tabelle 5-20 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalysen der isolierten Buchenholz-Lignine.

Tabelle 5-20: Prozentuale Anteile CHNS der Organosolv-Proben Orga_76 und Orga_38L.

Element	Anteil [%]
C	62.52
H	6.82
N	-
S	-
O	30.66

Beide Lignin-Fractionen weisen weder Stickstoff noch Schwefel auf. Der Gehalt an Kohlenstoff liegt höher als bei den zuvor betrachteten Ligninen (AFEX-wässr. und LigDampf).

5.4.2 Zucker- und Aschegehalt

Die Ergebnisse nach NREL sind in Tabelle 5-21 aufgeführt.

Tabelle 5-21: Zucker- und Aschegehalt der Organosolv-Proben.

	Anteil Orga_76 [% w/w im Feststoff]	Anteil Orga_38L [% w/w im Feststoff]
Feuchtigkeit (bezogen auf die Trockenmasse)	3.48	3.81
Asche	0.22	0.47
Gesamtlinin	94.32	91.71
Klason Lignin (AIL)	92.71	87.77
Säurelösliches Lignin (ASL)	1.61	3.95
Kohlehydrate	ND	ND
Kohlenhydratzusammensetzung		
Glucan	ND	ND
Xylan	ND	ND
Galactan	ND	ND
Arabinan	ND	ND

ND: Nicht detektiert

Beide Lignin-Proben haben einen relativ hohen Ligninanteil und folglich geringe Verunreinigungen, wobei der Gesamtligningehalt der mittels Säurekatalyse isolierten Probe Orga_76 etwas höher liegt als bei der Orga_38L-Probe. Zuckeranteile wurden nicht detektiert, der Gehalt an Kohlenhydraten im Lignin liegt demnach unterhalb der NREL-Nachweisgrenze. Garcia *et al.* beschrieben ein Ultrafiltrations-Verfahren zur Fraktionierung von Organosolv-Ligninen, die aus Olivenbaum-Abfällen gewonnen wurden. Durch die Fraktionierung mittels verschieden großer Ausschlussgrenzen (5 kDa - 300 kDa) konnten Fraktionen mit Molekulargewichten zwischen ca. 12000 und 4000 g mol⁻¹ erreicht werden. Die jeweiligen Chargen erreichten Reinheitswerte bis zu 82 %, der Zuckeranteil lag bis zu 0.6 %. Die hier untersuchten Buchenholz-Lignine weisen eine höhere Reinheit auf und wie nachfolgend gezeigt wird niedrigere Molekulargewichte^[128].

5.4.3 Löslichkeitsverhalten

Tabelle 5-22: Ergebnisse des Löslichkeitstests der Organosolv-Proben.

Lösemittel	Klassifizierung	Sehr gut löslich	löslich	Schwer löslich	Unlöslich
Wasser	HBSA			+	
Methanol	HB	+			
Ethanol	HB	+			
THF	HB	+			
Pyridin	AHD	+			
Aceton	AD	+			
DMSO	AD	+			
1,4 Dioxan	EPD	+			

Beide Lignine zeigen sehr gute Löslichkeiten in polar-protischen und polar aprotischen Lösemitteln und sind in Wasser praktisch unlöslich. Für die weitere Charakterisierung bedarf es keiner zusätzlichen Derivatisierung.

5.4.4 Wassergehalt

Der Wassergehalt der Probe Orga_76 beträgt 2.6 %, der Gehalt für Orga_38L beträgt 3.4 %.

5.4.5 UV-Vis-Spektroskopie

Abbildung 5-30 zeigt beide Buchenholz-Lignine.

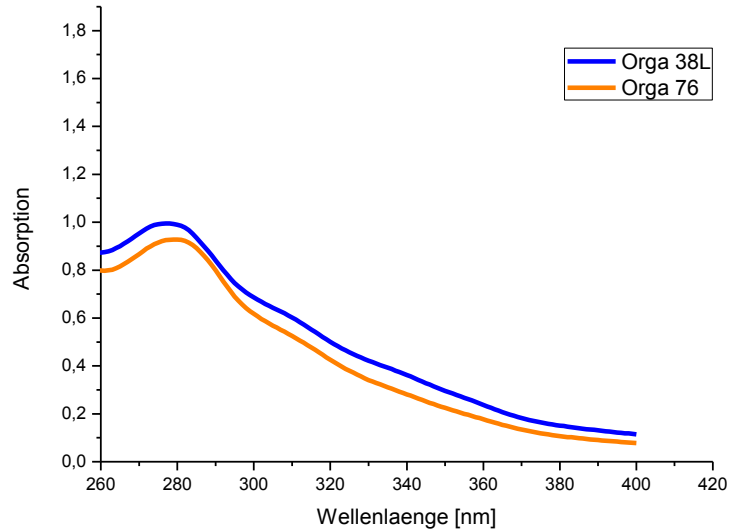


Abbildung 5-30: UV-Vis-Spektren der Organosolv-Proben, $\lg \epsilon = 5,0$ (Orga_76) und $5,2$ (Orga_38L).

Der Verlauf beider Kurven ist sehr ähnlich, die Absorptionsmaxima sind leicht verschoben. Orga_76 absorbiert bei 280 nm, Orga_38L bei einer Wellenlänge von 276 nm ohne Schulter bei 310 nm.

5.4.6 ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Abbildung 5-31 zeigt die ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Organosolv-Proben; in Tabelle 5-23 sind die Zuordnungen der Signale aufgelistet.

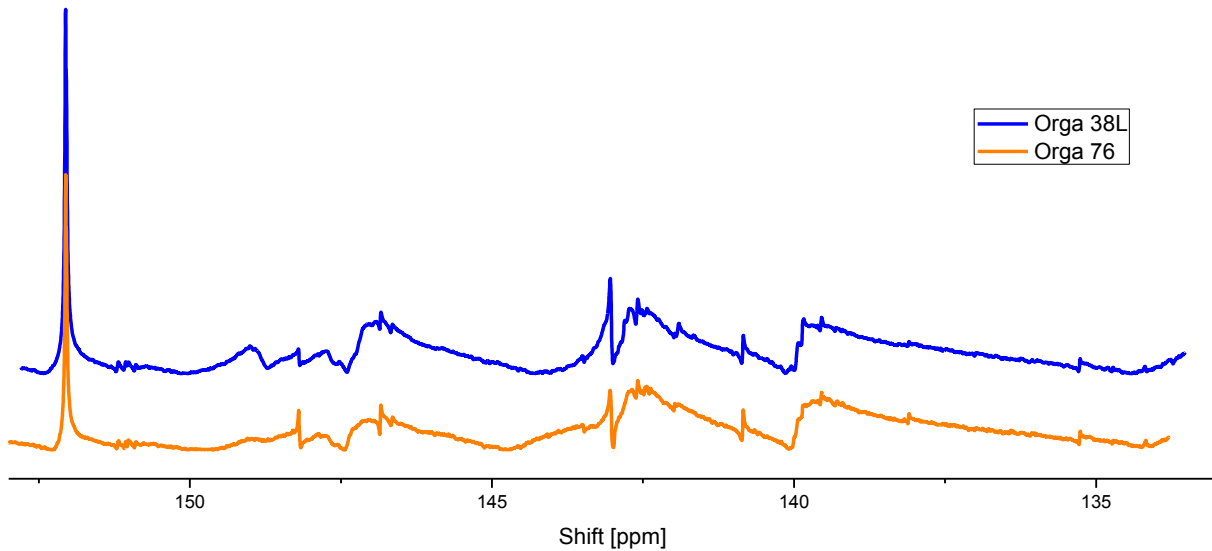


Abbildung 5-31: ^{31}P -NMR-Spektren der Organosolv-Proben.

Tabelle 5-23: Quantitative Auswertung der Hydroxyl-Einheiten in den Organosolv-Ligninen.

OH-Einheit	Orga_76 Anteil [mmol/g]	Orga_38L Anteil [mmol/g]
Syringyl	0.14	0.10
Guaiacyl	0.38	0.24
<i>p</i> -Hydroxyphenyl	0.25	0.26
Aliphatisch	0.50	0.38
COOH	0.02	0.01
H/G/S	32/49/19	43/40/17

Demnach ergeben sich HGS-Verhältnisse von 32/49/19 für Orga_76 und 43/40/17 für Orga_38L.

5.4.7 IR

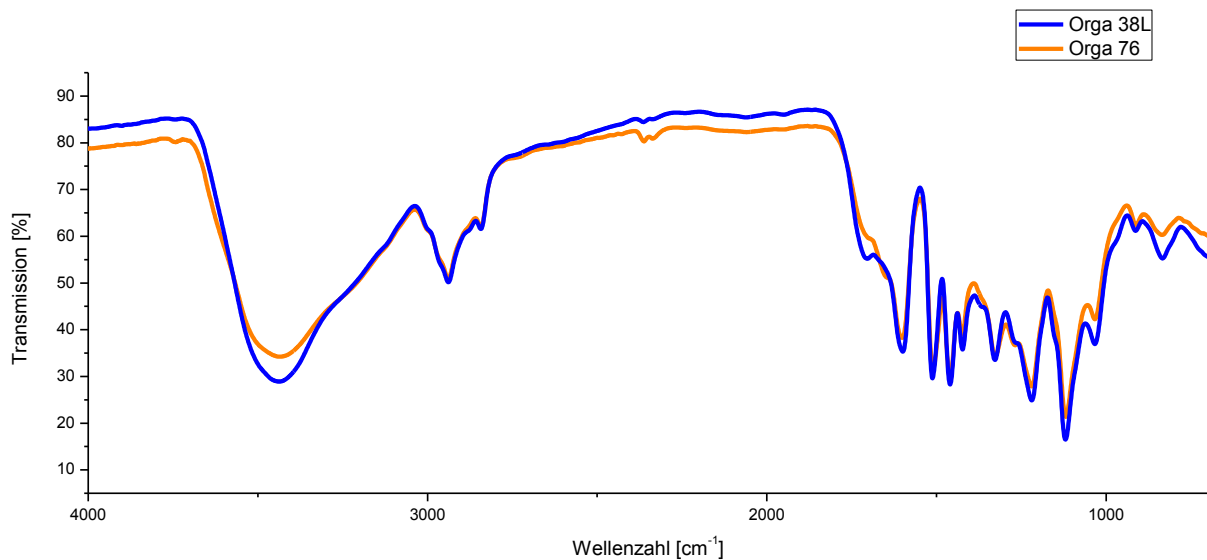


Abbildung 5-32: FT-IR Spektren der Organosolv-Lignine.

Die Banden bei 1330 und 1365 cm⁻¹ ist den phenolischen OH-Gruppen zuzuordnen, die Einzelbande um 1030 cm⁻¹ kommt von primären Alkoholen. Die Banden um 1330, 1220 und 834 cm⁻¹ stammen von den Syringyl-Einheiten, wohingegen die Signale bei Wellenzahlen von 1270, 1120 und 1153 cm⁻¹ von den Guaiacyl-Einheiten kommen. Durch die Spaltungen der β -O-4-Bindungen innerhalb des Aufschlussprozesses entstehen phenolische Gruppen, (1365 cm⁻¹) sowie Carbonyl-Gruppen (1700 cm⁻¹). Die FT-IR-Spektren zeigen die Zugehörigkeit der beiden Proben zur Gruppe der GS-Lignine, die typisch für Buchenholz-Lignine sind.

Tabelle 5-24: FT-IR-Banden zuordnungen der Organosolv-Lignine.

Maximum [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung	Vibration
3435	phenolisch OH und aliphatisch OH	st O-H
2938	CH ₃ und CH ₂	st C-H
2841	CH ₃	st C-H
1699	nicht konjugierte C=O	st C=O
1595	arom. Skelettschwingung (S>G)	st C-C
1514	arom. Skelettschwingung (S<G)	st C-C
1459	CH ₃ und CH ₂	δ _{asym.} C-H
1423	arom. Skelettschwingung	st C-C
1369	phenolisch OH	δ _{ip} O-H
1327	arom. Skelettschwingung (S)	st C-O
1268	Guaiacyl-Einheit	st C-O
1218	C-C, C-O	st C-C
1152	C=O in Estergruppen (konjugiert) (HGS)	st C-O
1120	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (S)	δ _{ip} Ar C-H
1032	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (G>S)	δ _{ip} Ar C-H
970	CH=CH	δ _{op} C-C

5.4.8 Thermische Analysen (TGA)

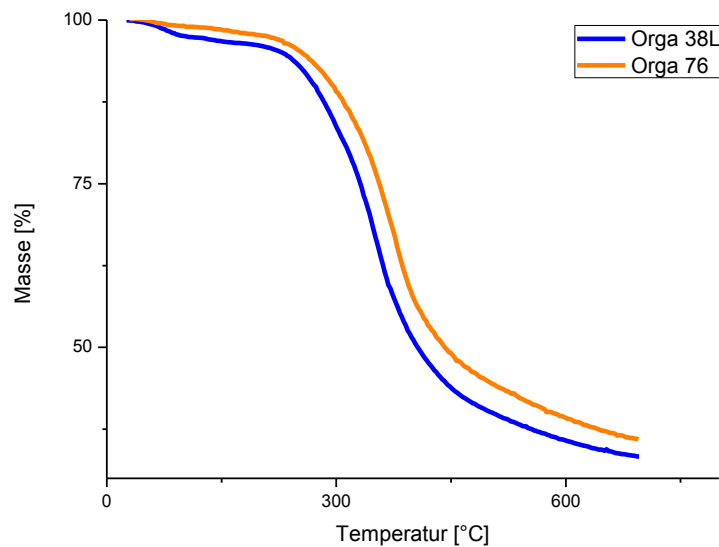


Abbildung 5-33: TGA-Thermogramme der Buchenholz-Organosolv-Lignine.

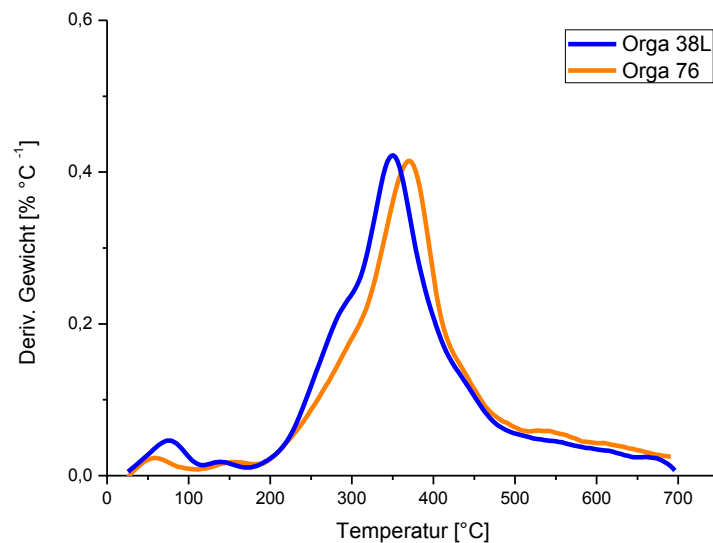


Abbildung 5-34: DTG-Kurven der Buchenholz-Organosolv-Lignine.

Der Verlauf der TGA- bzw. DTG-Kurven ist für beide Lignine nahezu identisch. Die Wendepunkte in Abb. 5-33 bzw. die Maxima der DTG-Kurven sind leicht verschoben. Das Lignin aus Orga_38L hat eine Zersetzungstemperatur von 346 °C, das Orga_76 zersetzt sich bei 381 °C. Beide Verlustraten liegen bei 0.4 % °C⁻¹. Das erste Maximum knapp unter 100 °C ist für das Lignin Orga 38L deutlicher zu erkennen. Das deckt sich mit dem im Vergleich zu Orga 76 etwas höheren Wassergehalt dieser Probe, der zuvor berechnet wurde. Die Werte der Restmassen nach der Analyse lagen bei 35 % w/w für Orga_76 und 33 % w/w für Orga_38L.

5.4.9 Thermische Analysen (DSC)

Die Differenzkalorimetrie ergab Glasübergangstemperaturen, die mit T_g 124.3 °C für Orga_76 und T_g 123.6 °C für Orga_38L sehr nah beieinander liegen. Das liegt vermutlich auch an der komplex-heterogenen Struktur, die eine Analyse erschwert und somit keinen definierten Glaspunkt ergibt.

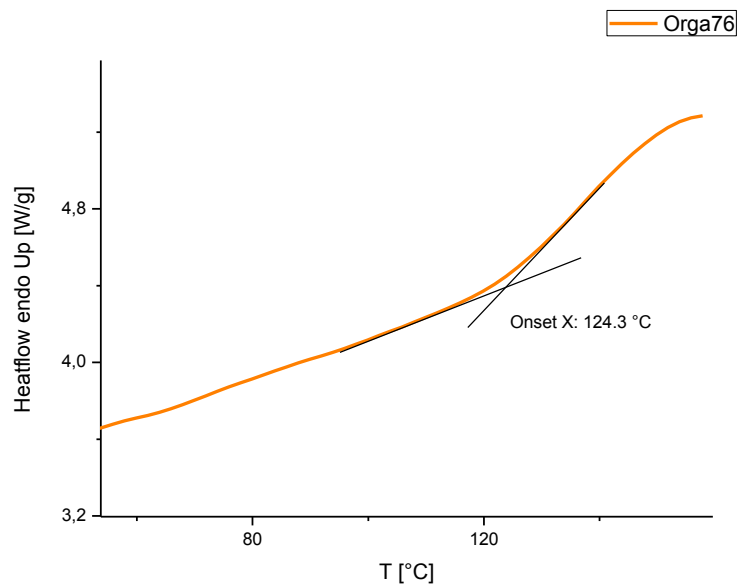


Abbildung 5-35: DSC-Kurve der Orga_76-Probe.

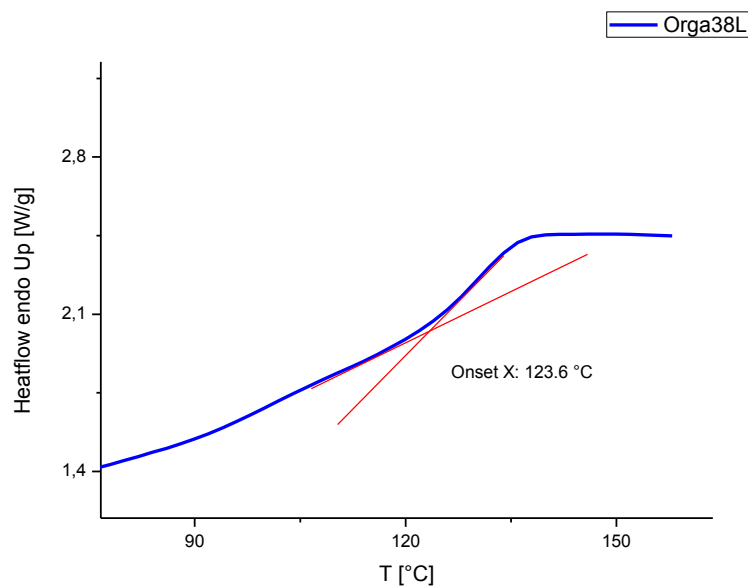


Abbildung 5-36: DSC Kurve der Orga_38L-Probe.

5.4.10 GPC-Analysen

Die Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie lassen auf eine homogene Lignin-Fraktion schließen (siehe Abbildung 5-37). Die Werte der Molmassen und der Polydispersität sind Tabelle 5-25 zu entnehmen.

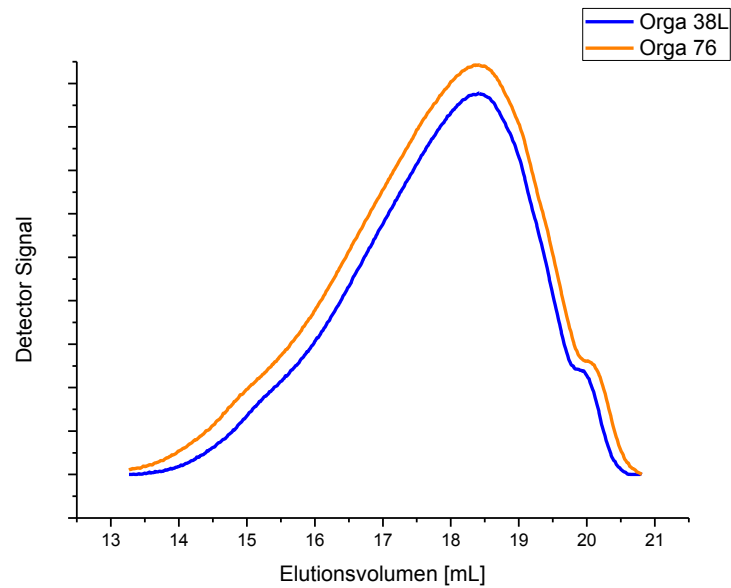


Abbildung 5-37: GPC-Chromatogramme der Orga_76- und Orga_38L-Proben.

Tabelle 5-25: Ergebnisse der GPC-Auswertung der Orga_76- und Orga_38L-Proben.

Probe	M_w [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Orga_76	1936	667	2.89
Orga_38L	1502	558	2.69

5.4.11 Py-GC/MS-Analysen

Orga_76-Lignin:

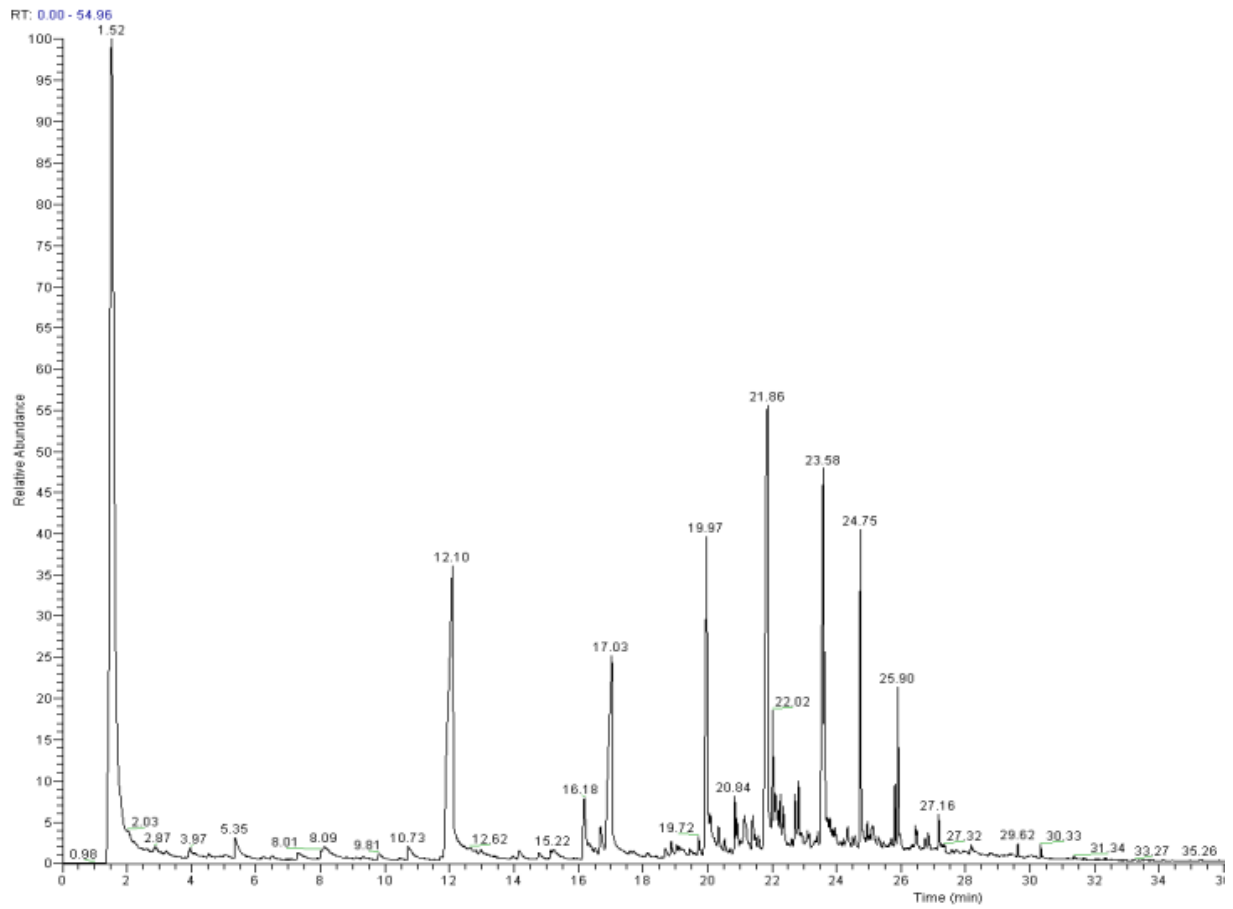


Abbildung 5-38: Pyrogramm der Orga_76-Probe.

Tabelle 5-26: Identifikation der Pyrolyseprodukte Orga 76.

Komponente	M _w (g mol ⁻¹)	Herkunft*
CO ₂	44	
Ethylbenzen	106	C
Phenol	94	C
1-Ethyl-3-methylbenzen	120	C
Inden	116	C
2-Methylphenol	108	H
3-Methylphenol	122	H
2,3-Dimethylhydrochinon	138	H
4-Ethylcatechol	138	H
4-Ethylphenol	168	G
2,3-Dimethylphenol	122	G
2-Methylphenol	152	G
4-Ethyl-2-methylphenol	136	G
4-Ethyl-3-methylphenol	136	G
2-Methoxy-4-vinylphenol	150	G
Vanillin	152	G
2-Methoxy-4-propylphenol, (4-propylguaiacol)	166	G
2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol	164	G
2,6-Dimethoxyphenol (Syringol)	154	S
2-Methoxy-4-propenyl-phenol (Isoeugenol)	164	G
3,5-Dimethoxyacetophenon	180	G
2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol (4-Allylsyringol)	194	S
4-Propyl-1,1'-diphenyl	180	G
4-Hydroxy-2-methoxyzimtaldehyd	178	G
3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtaldehyd	208	S

*C: Carbohydrate, H: p-Hydroxyphenyl, G: Guaiacyl. S: Syringyl

Orga_38L-Lignin:

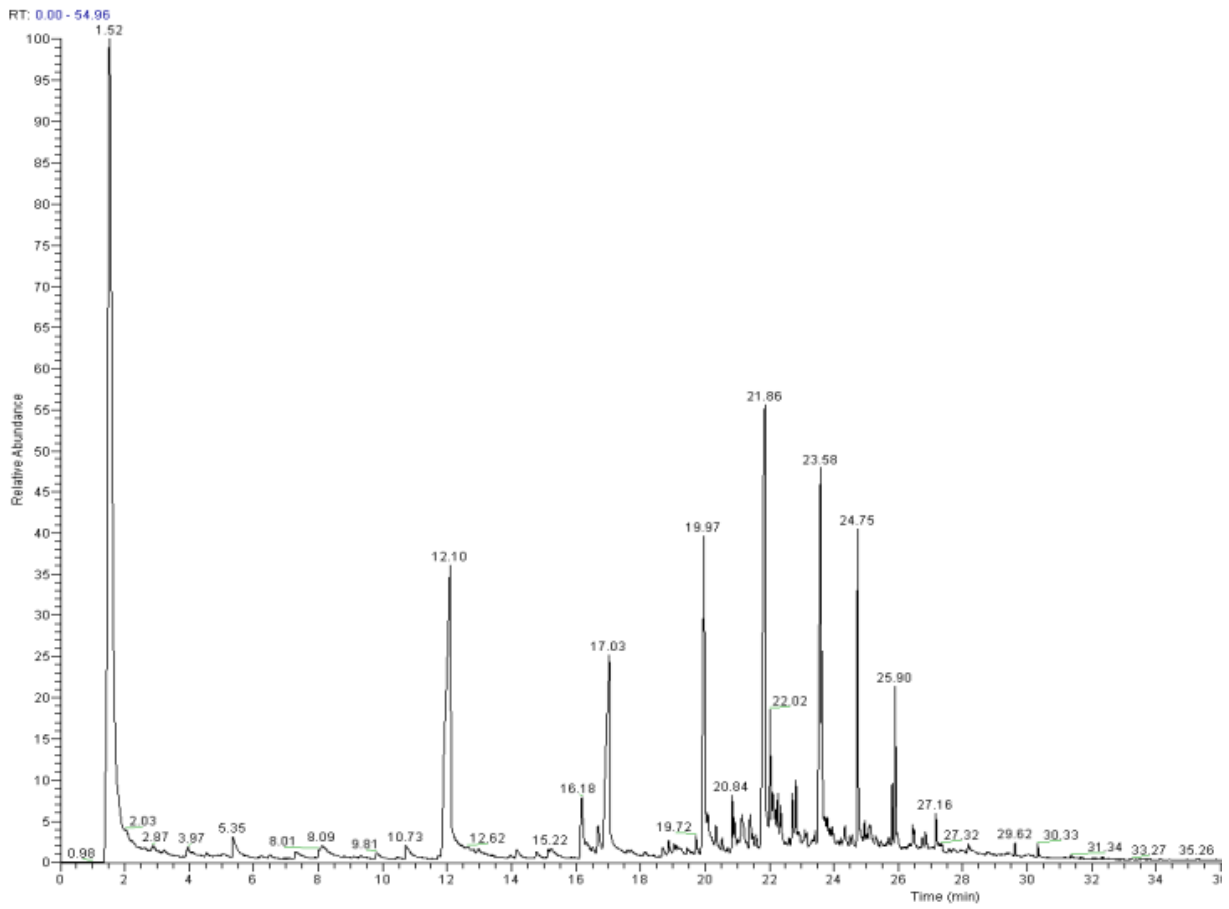


Abbildung 5-39: Pyrogramm des Orga_38L-Lignins.

Tabelle 5-27: Identifikation der Pyrolyseprodukte des Orga_38L-Lignins.

Komponente	MW	Herkunft*
CO ₂	44	
2-Methyl 2-cyclopenten-1-on	96	C
Phenol	94	C
2,3-dimethylphenol	96	C
2-Methoxy-4-methylphenol (4-Methylguaiacol)	138	G
4-Ethyl-2-methylphenol	124	H
4-Ethyl-2-methoxyphenol	122	H
2,3-Dimethoxybenzylalkohol	138	G
2,3-Dimethylhydrochinon	138	G
2-Methylphenol	108	H
4-Ethylphenol	108	H
4-Ethylcatechol	138	H
2,3-Dimethylhydrochinon	138	H
2-Methoxy-4-propenyl-phenol (Isoeugenol)	164	G
2-Methoxy-4-propyl-phenol, (4-Propylguaiacol)	138	H
2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol	138	H
3-Methoxy-5-methylphenol	164	G
4-(3-hydroxy-1-propenyl)-2-methoxy-phenol	164	G
2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol,(4-Allylsyringol)	194	S
(Z)-1,2,4-trimethoxy-5-(1-propenyl)-benzen,	208	S
2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	194	S
1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)-ethanon	182	G
1,2-Dimethoxy-4-n-propylbenzen	180	S
2,6-Dimethoxyphenol (Syringol)	154	S
1,2-Dimethoxy-4-n-propylbenzen	180	S

*C: Carbohydrate, H: p-Hydroxyphenyl, G: Guaiacyl. S: Syringyl

Pyrolyseprodukte wie Phenol oder Inden stammen sehr wahrscheinlich von Kohlenhydrat-Rückständen, die über die Zucker- und Ascheanalyse aufgrund der Nachweisgrenze nicht nachgewiesen werden konnten. Die Nachweisgrenze der Pyrolyse-GC/MS liegt bei 1 ppb (entspricht 1 µg/L) und damit deutlich niedriger liegt als die HPLC-Methode, mit der quantitative Mengen bis 10 ppb (entspricht 0.01 mg/L) detektiert werden können. Es handelt sich auch hier um sehr geringe Mengen an Kohlenhydraten. Die Pyrolyse führt trotz gleicher Analysenbedingungen nicht zu identischen Pyrolyseprodukten: Orga_38L-Lignin weist mehr Fragmente aus G- und H- Einheiten auf. Die NMR-Analysen zeigten auch quantitativ höhere Werte für diese monomeren Einheiten.

5.4.12 REM-Untersuchungen

In Ergänzung zu den analytischen Verfahren zur Erfassung der chemischen Struktur und der damit verbundenen Eigenschaften wurden vergleichende REM-Untersuchungen der beiden Buchenholz-Lignine durchgeführt. An dieser Stelle sind diese Untersuchungen besonders interessant, da die beiden Lignin-Proben derselben Rohstoffquelle entstammen.

Orga_76-Probe:

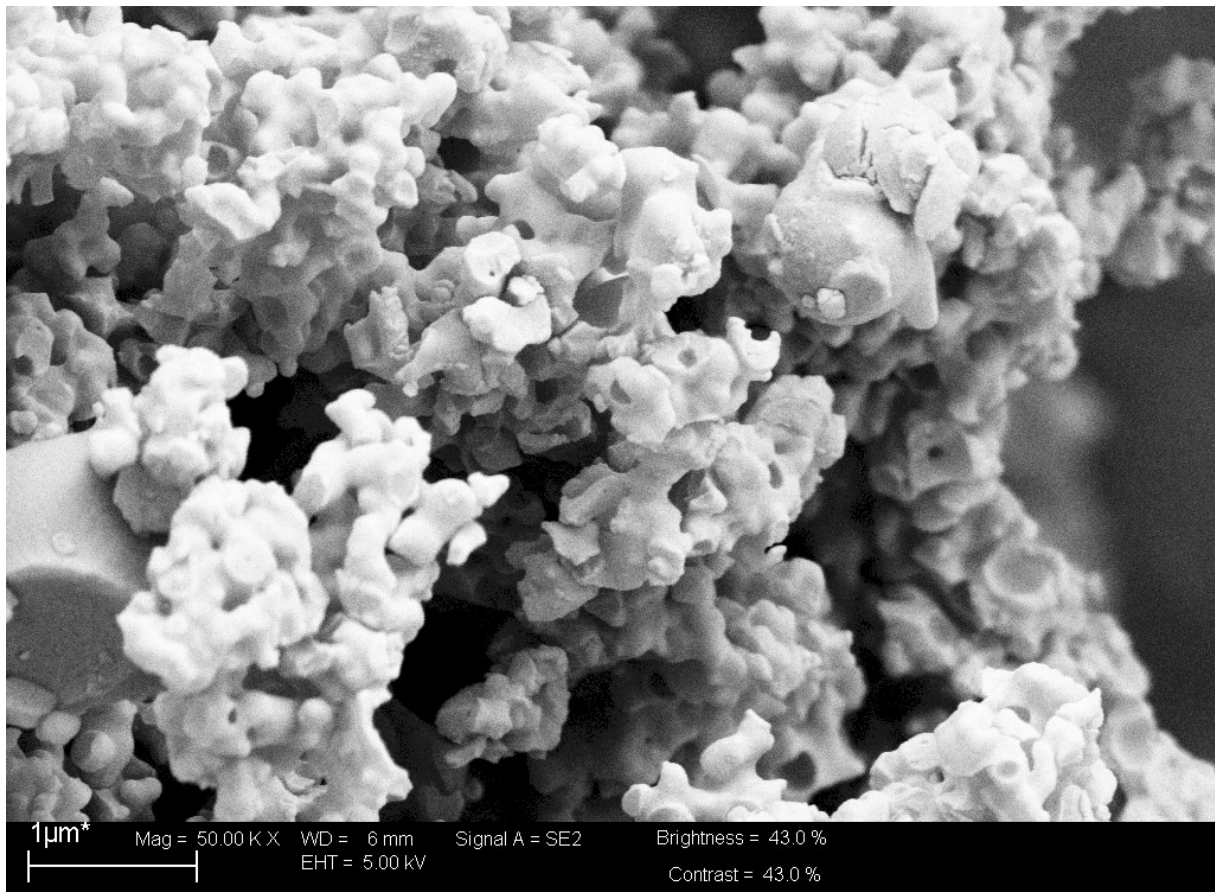


Abbildung 5-40: REM-Aufnahme der Orga_76-Probe.

Orga_38L-Probe:

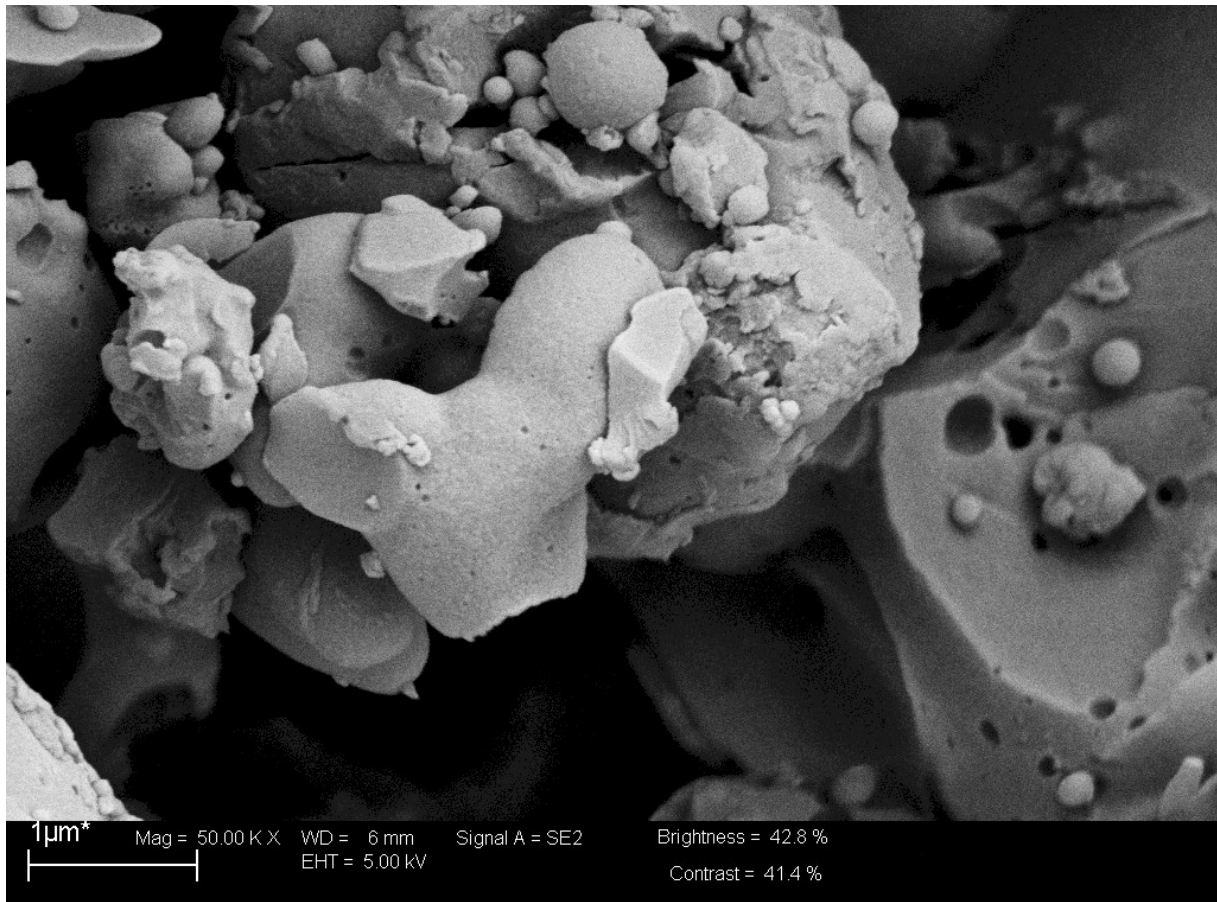


Abbildung 5-41: REM-Aufnahme der Orga_38L-Probe.

Das Orga_76-Lignin zeigt eine homogene Struktur mit Lufteinschlüssen. Die Morphologie ist gekennzeichnet durch runde semisphärische Strukturen. Die Struktur des Orga_38L-Lignins erscheint eher heterogen. Die Unterschiede in den Oberflächen-Strukturen sind vermutlich auf die verschiedenen Reaktionsbedingungen im Aufschlussverfahren zurückzuführen.

5.5 Charakterisierung LigSäure-Lignin

5.5.1 Elementaranalyse

Die CHNS-Analyse ergab einen relativ hohen Kohlenstoffwert im Vergleich zu den Weizenstroh-Ligninen. Das lässt die Vermutung zu, dass es sich hier, wie bei den Organosolv-Ligninen um ein Laubholz (hardwood GS-Lignin) oder um ein Nadelholz (softwood G-Lignin) handelt. Der Prozess zur Isolierung gehört zu den schwefelfreien Aufschlussverfahren, da die Analysenwerte keinerlei Schwefelrückstände aufweisen.

Tabelle 5-28: Elementarzusammensetzung des LigSäure-Lignins.

Element	Anteil [%]
C	58.27
H	7.31
N	0.32
S	-
O	34.10

Der Proteingehalt errechnet sich mit der in 5.3.2 beschriebenen Gleichung 5.1 zu 2 % w/w.

5.5.2 Löslichkeitsverhalten

Das LigSäure-Lignin lässt sich schwer in den organischen LM lösen. Tabelle 5-29 zeigt dies im Überblick.

Tabelle 5-29: Löslichkeitsverhalten des LigSäure-Lignins.

Lösemittel	Klassifizierung	Sehr gut löslich	löslich	Schwer löslich	unlöslich
Wasser	HBSA				+
Methanol	HB			+	
Ethanol	HB			+	
THF	HB			+	
Pyridin	AHD			+	
Aceton	AD				+
DMSO	AD			+	
1,4 Dioxan	EPD			+	

5.5.3 Zucker-und Aschegehalt

Tabelle 5-30: Analysenwerte der Zucker-und Ascheanteile LigSäure.

Spezifikation	Anteil [% w/w im Feststoff]
Feuchtigkeit (bezogen auf die Trockenmasse)	7.92
Asche	16.90
Gesamtlinin	71.14
Klason Lignin (AIL)	69.56
Säurelösliches Lignin (ASL)	1.59
Kohlenhydrate	12.98
Kohlenhydratzusammensetzung	
Glucan	12.98
Xylan	-
Galactan	-
Arabinan	-

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ligninfraktion sehr viele Zuckerrückstände aufweist. Ähnlich wie das LigDampf-Lignin liefert das Aufschlussverfahren keine reinen Lignine, die ohne Aufarbeitung weiterverwendet werden könnten.

5.5.4 Wassergehalt

Der gravimetrisch ermittelte Wassergehalt liegt bei 11.4 % w/w.

5.5.5 FT-IR-Spektroskopie

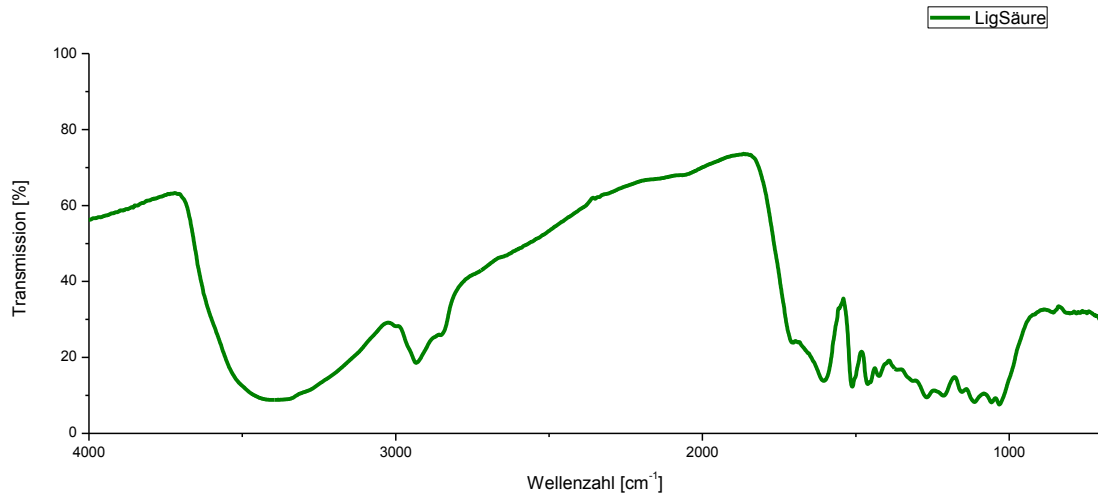


Abbildung 5-42: FT-IR Spektrum des LigSäure-Lignins.

Tabelle 5-31: FT-IR-Bandenordnung des LigSäure-Lignins.

Maximum [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung	Vibration
3385	phenolisch OH und aliphatisch OH	st O-H
2934	CH ₃ und CH ₂	st C-H
1654	konjugiert C=O	st C=O
1604	arom. Skelettschwingung S>G	st C-C
1511	arom. Skelettschwingung S>G	st C-C
1461	CH ₃ und CH ₂	st C-C
1424	arom. Skelettschwingung	st C-C
1268	G-Ring mit C=O Streckschwingung (G)	st C-O
1112	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (S)	δ _{ip} Ar C-H
1031	C-C, C-O C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (G>S)	st C-C
859	C-H out-of-plane Deformationsschwingung Positionen 2,5,6 (G)	δ _{op} Ar C-H

Das FT-IR-Spektrum weist die typischen Banden auf, die auch für das AFEX-Lignin schon beschrieben wurden. Auffällig ist jedoch, dass die Signale aus den S-Einheiten entweder ganz fehlen (1330 cm^{-1}), bzw. sehr schwach vorhanden sind (1112 cm^{-1}). Hier wird deutlich, dass die Struktur des Lignins quantitativ wenige Mengen an S-Einheiten beinhaltet. Das gibt Hinweise auf die Quelle des Lignins, es kann sich weder um ein HGS- (z.B. Weizenstroh, Gräser), noch um ein GS-Lignin (Buche) handeln. Weitere Erkenntnisse darüber werden via NMR-Spektroskopie und Pyrolyse-GC/MS gewonnen.

5.5.6 ^{31}P NMR-Spektroskopie

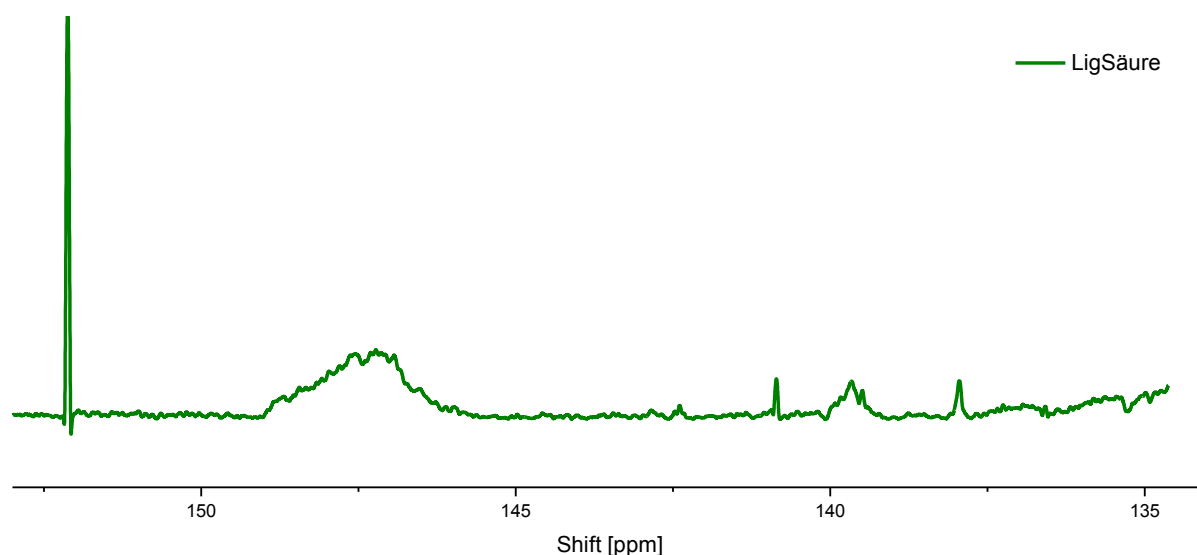


Abbildung 5-43: ^{31}P -NMR-Spektrum des LigSäure-Lignins.

Die quantitative Auswertung des NMR-Spektrums zur Bestimmung der Hydroxyl-Einheiten ergibt ein Verhältnis der monomeren Einheiten von 17/75/8 für HGS. Tabelle 5-32 zeigt die berechneten Konzentrationen der Hydroxyl-Einheiten. Auch hier sei darauf hinzuweisen, dass das Material sich schlecht in Lösung bringen ließ und somit quantitativ nicht repräsentativ ist.

Tabelle 5-32: Quantitative Auswertung der Hydroxyl-Einheiten des LigSäure-Lignins.

OH-Einheit	Anteil [mmol/g]
Syringyl	0.10
Guaiacyl	0.74
<i>p</i> -Hydroxyphenyl	0.20
Aliphatisch	4.0
COOH	0.01
H/G/S	17/75/8

5.5.7 Thermische Analysen (TGA)

Das TGA-Thermogramm der LigSäure-Probe zeigt zwei deutliche Übergänge, siehe Abbildungen 5-44 und 5-45. Neben der Zersetzungstemperatur bei 374 °C ist das Maximum um 69 °C restlichen Lösemitteln und Feuchtigkeit zuzuschreiben.

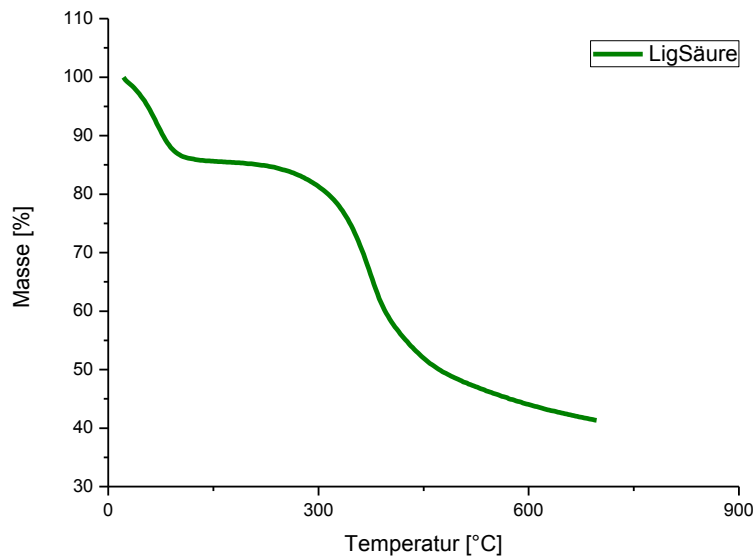


Abbildung 5-44: TGA-Thermogramm des LigSäure-Lignins.

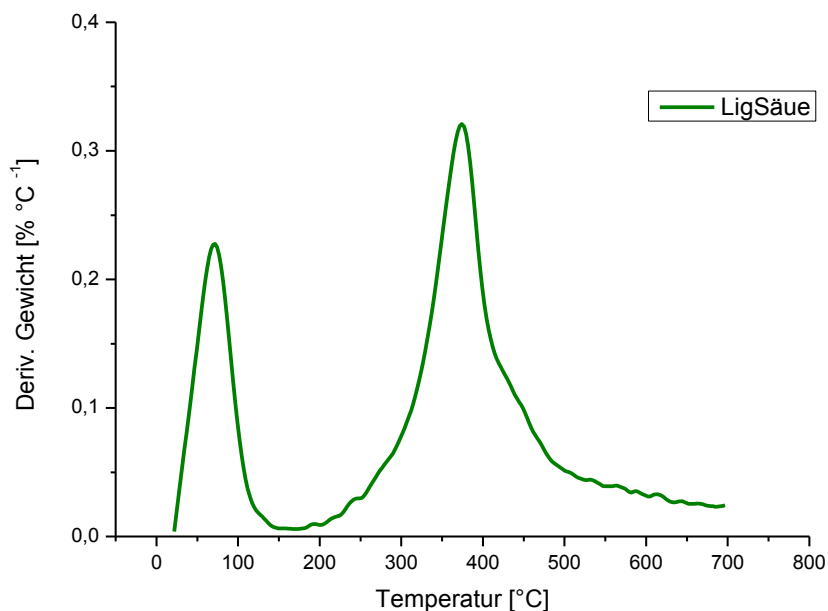


Abbildung 5-45: DTG-Kurve des LigSäure-Lignins.

Die Restmasse bei 700 °C liegt bei 41 % w/w.

5.5.8 Thermische Analysen (DSC)

Die Glasübergangstemperatur T_g dieser Lignin-Probe liegt bei 113.9 °C. Der Wert ist vergleichbar mit dem Glasübergang der Organosolv-Proben.

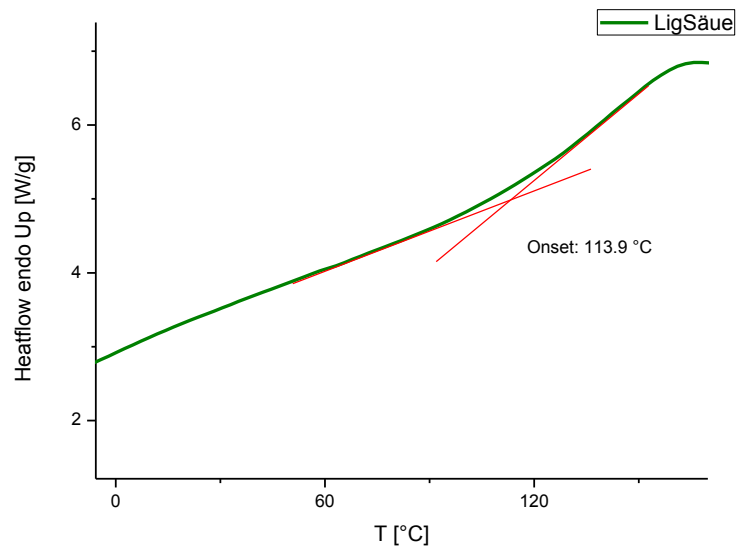


Abbildung 5-46: DSC-Kurve des LigSäure-Lignins.

5.5.9 GPC-Analysen

Abbildung 5-47 zeigt das Chromatogramm der LigSäure-Probe. Die Löslichkeit der acetylierten Probe war jedoch nicht ausreichend, um die gesamte Lignin-Probe in THF zu lösen. Die Werte sind in Tabelle 5-33 aufgelistet.

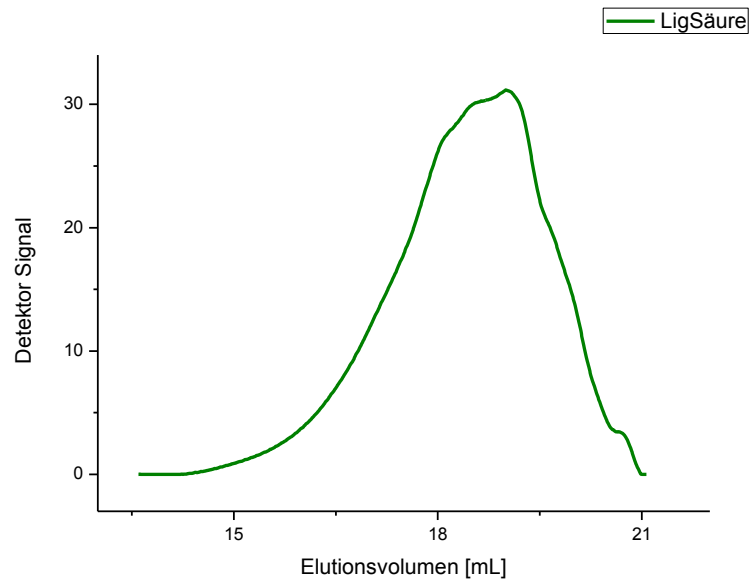


Abbildung 5-47: GPC-Chromatogramm der LigSäure-Probe.

Tabelle 5-33: Auswertung der GPC- Analyse der LigSäure-Probe.

Probe	M_w [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
LigSäure	1053	558	1.89

5.5.10 Pyrolyse-GC/MS

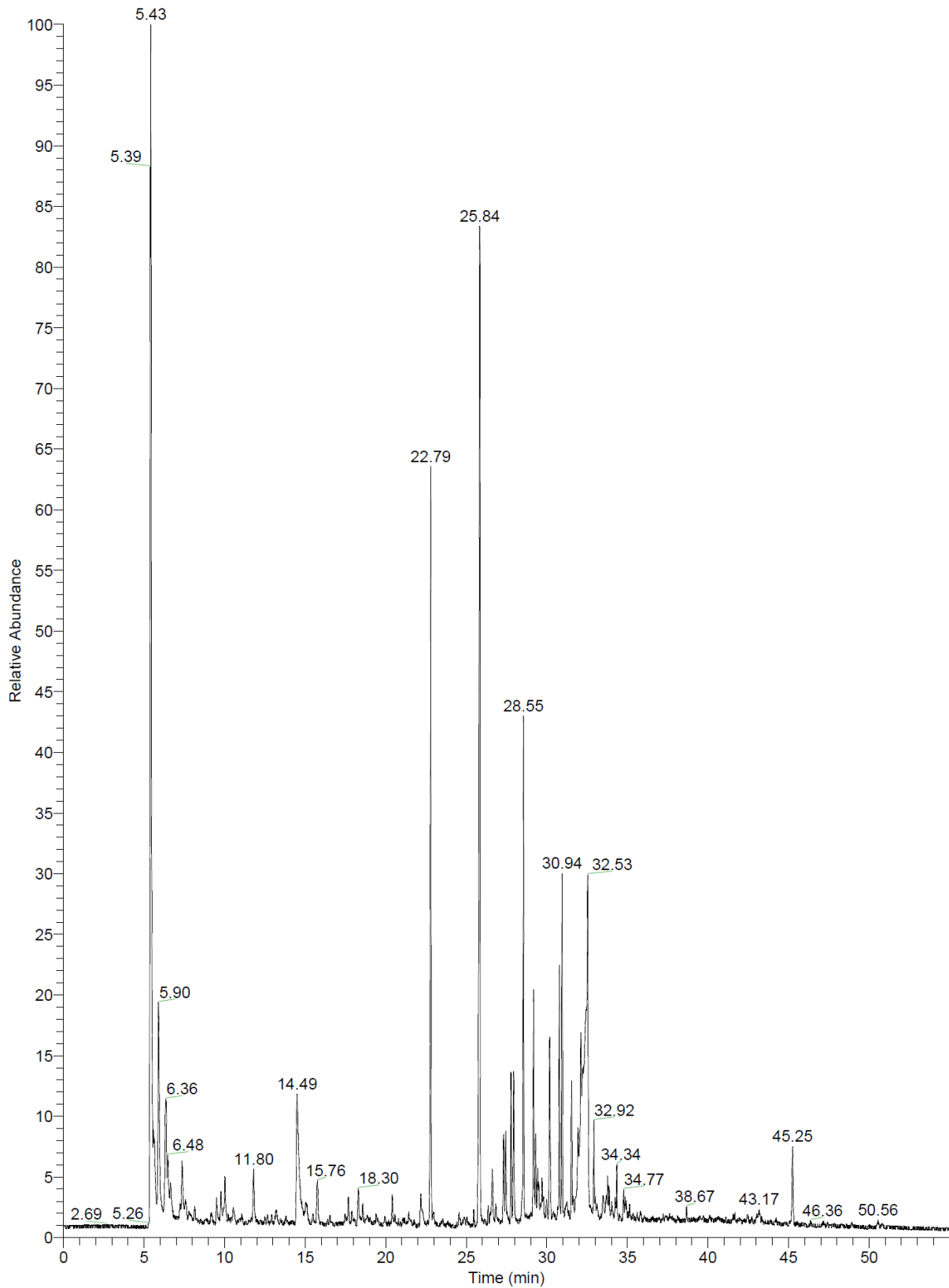


Abbildung 5-48: Pyrogramm des LigSäure-Lignins.

Tabelle 5-34: Identifikation der LigSäure-Pyrolyseprodukte bei 550 °C.

Komponente	M _w (g mol ⁻¹)	Herkunft
CO ₂	44	
Benzen	78	C
Essigsäure	88	C
Toluen	92	C
3-Furaldehyd	196	C
Styren	104	C
Phenol	94	H
4-Hydroxy-2-cyclohexen-1-on	112	H
3-Methylphenol (<i>m</i> -Cresol)	108	H
4-Methoxyphenol (Mequinol)	124	G
2-Methoxy-6-methylphenol	138	G
Salicylalkohol	124	
3-Methoxy-1,2-benzendiol	140	G
4-Ethyl-2-methoxy-phenol (<i>p</i> -Ethylguaiacyl)	152	G
4-Methyl-1,2-benzendiol	124	H
2-Methoxy-4-vinylphenol	150	G
2,6-Dimethoxyphenol	154	S
2-Methoxy-4-propenyl-phenol	164	G
Vanillin	152	G
3-Hydroxy-4-methoxybenzoesäure	168	S
1,4-Dihydroxy-3-methoxy-phenol	166	G
2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	194	S
2-Methoxy-4-propenyl-phenol (Isoeugenol)	164	G

Die Pyrolyseprodukte bei 550 °C zeigen eindeutig, dass sich es um ein G-Lignin, also einem Nadelholz-Lignin handelt. Damit werden die Ergebnisse der FT-IR- und ³¹P-NMR-Spektroskopie bestätigt.

5.6 Zusammenfassende Diskussion

Die Ergebnisse der fünf untersuchten Lignine zeigen, dass nicht alle Aufschlussmethoden Ligninfraktionen liefern, die für eine stoffliche Verwertung geeignet sind. Das **AFEX-wässr.-Lignin** wurde bislang noch nicht untersucht, obwohl es in der Literatur Hinweise gibt, via AFEX ligninfreie Cellulose zu erhalten. Der Gesamtgehalt an Lignin liegt bei nur 25 %. Der geringe Wert ist dem Aufschlussverfahren zuzuschreiben. Dieser muss weiter optimiert werden, um effizientere Fraktionen zu erhalten. Die gewonnene AFEX-ligninhaltige Charge weist eine schlechte Löslichkeit in den organischen Lösemitteln auf, so dass weitere Modifikationen zur Erhöhung der Handhabbarkeit und Weiterverwendung erforderlich sind. Die GPC-Ergebnisse zeigen, dass kein Homopolymer, sondern verschiedene oligomere Bestandteile vorliegen. Das erklärt auch die relativ niedrige Glastemperatur von 87 °C sowie den Verlauf der DTG-Kurve mit Maxima zwischen 100 und 200 °C Maxima, welche dem Abbauverhalten niedermolekularer Produkte zuzuweisen sind. Die Pyrolyse bei 550 °C liefert Hinweise auf die Struktur der monomeren Einheiten, das Weizenstroh-Lignin enthält HGS-Einheiten. Weiterhin zu erkennen sind Abbauprodukte aus den Restzuckern, wie Toluol, Benzen und Styren.

Das über einen Säure-Aufschluss isolierte **LigDampf-Lignin** zeigt einen Ligningehalt von 51 % w/w und Restzucker von 21 % w/w. Außerdem konnten anhand der CHNS-Analyse Proteine von 4.75 % w/w berechnet werden, d.h. es handelt sich um ein relativ unreines Produkt, das Verfahren dieses Aufschlusses müsste weiter optimiert werden. Das Löslichkeitsverhalten der LigDampf-Probe ist vergleichbar mit dem AFEX-wässr.-Lignin, beide zeigen in allen eingesetzten LM eine schlechte Löslichkeit. Aufgrund der quantitativ ausreichenden Menge konnte eine Acetylierung durchgeführt werden, die die Löslichkeit erhöhen sollte. Die FT-IR-Spektren weisen jedoch darauf hin, dass nicht alle phenolischen Hydroxyl-Gruppen maskiert wurden. Die Löslichkeit in THF, die besonders für GPC-Analysen wichtig ist, wurde quantitativ von 40 % auf 60 % erhöht. Die via GPC bestimmte Molmasse des acetylierten LigDampf liegt bei 2096 g mol⁻¹. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die für die GPC-Analysen eingewogene Menge Lignin von 1 mg pro 1 mL THF nicht vollständig gelöst war. Anzunehmen sind somit noch höhere Molekulargewichte. Der Glasübergang liegt mit einem Wert von 75 °C niedrig, die technischen Lignine liegen wie in Kap. 4.2.8 beschrieben mit Werten bis zu 180 °C weitaus höher. Die XRD-Untersuchung konnte die Anwesenheit eines schwer löslichen Salzes nachweisen. Versuche, das Salz mit Hilfe eines UV-aktiven Chelators zu komplexieren und somit zu entfernen, waren erfolgreich. Die ³¹P-NMR-Analyse ergab ein HGS-Verhältnis von 13/42/45, das dem in der Literatur beschriebenen Verhältnis für Weizenstroh-Lignine sehr nahe kommt. Die Abweichungen sind auf den Aufschlussprozess zurückzuführen. Der hydrothermale Abbau des LigDampf-Lignins

ergab phenolische Produkte, Abbauprodukte der vorhandenen Kohlenhydrate (wie z.B. Furfurale) konnten nicht ermittelt werden.

Die Buchenholz-Lignine aus dem Organosolv-Prozess **Orga_76** und **Orga_38L** weisen mit bis zu 94 % Gesamtlignin die reinsten Fraktionen auf. Es konnten mit Hilfe der HPLC bzw. der standardisierten NREL-Methode keine Zucker identifiziert werden. Auch die Untersuchungen des Löslichkeitsverhaltens ergaben eine sehr gute Löslichkeit in den gängigen polar-protischen und polar-aprotischen LM. Eine weitere Derivatisierung musste nicht mehr erfolgen. Die beiden Fraktionen unterscheiden sich in den Prozessbedingungen. Das Orga_76-Lignin wurde katalytisch mit Hilfe von Schwefelsäure aufgeschlossen bei einer Temperatur von 170 °C und einer Reaktionsdauer von 120 min. Orga_38L wurde ohne Katalysator aufgeschlossen, jedoch bei 180 °C und einer doppelt so langen Reaktionszeit von 240 min. Die GPC-Analyse ergab Molmassen von 1936 g mol⁻¹ für Orga_76 und 1502 g mol⁻¹ für Orga_38L. Die Polydispersität zeigt relativ niedrige Werte von 2.89 für Orga_76. Thermische Analysen ergaben Zersetzungstemperaturen von 381 °C für Orga_76 und 346 °C für Orga_38L. Das korreliert mit den Molmassen der beiden Proben. Die DSC-Analyse ergab für beide Lignine Glasübergänge von 123 °C. Diese Werte liegen über den Werten der zuvor betrachteten Lignine. Die Literatur beschreibt für Organosolv-Lignine ähnlich niedrige Werte. Informationen zu den OH-Gruppen der HGS-Einheiten konnten mittels NMR-Spektroskopie ermittelt werden und lieferten Verhältnisse von 32/49/19 für Orga_76 und 43/40/17 für Orga_38L. Die Pyrolyse ergab Produkte, die Kohlenhydraten zuzuweisen sind, allerdings im ppb-Bereich, so dass diese quantitativ als Spuren betrachtet werden können.

Das aus der Hydrolyse erhaltene **LigSäure**-Lignin weist ähnliche Eigenschaften wie das LigDampf-bzw. AFEX-wässr.-Lignin auf. Da es sich um eine Probe unbekannter Pflanzenquelle handelt, konnten anhand der Ergebnisse Rückschlüsse auf die Quelle des Lignins als Nadelholz gezogen werden. Die LigSäure-Fraktion lässt sich, wie die aus Weizenstroh extrahierten ligninhaltigen Proben (LigDampf und AFEX-wässr.) schlecht in organischen LM lösen. Auch zeigen die NREL-Analysen, dass es sich nicht um reine Ligninproben handelt. Der Gesamtligningehalt liegt bei 71 %, der Zuckergehalt beträgt 12 %. Der Ligningehalt liegt ca. 20 % w/w höher der Zuckeranteil ca. 10 % w/w niedriger als das Lignin aus dem LigDampf-Aufschluss. Die Ergebnisse aus FT-IR-bzw. ³¹P-NMR-Spektroskopie und Pyrolyse-GC/MS konnten zeigen, dass es sich bei der LigSäure-Probe um ein Nadelholz-Lignin handelt. Die typische Doppelbande bei 850 und 820 cm⁻¹, sowie die Einzelbande bei 1268 cm⁻¹ bestätigen das Lignin als G-Lignin. Die Bestimmung der Molmasse anhand der GPC ergab einen Wert von 1053 g mol⁻¹. Jedoch muss auch hier erwähnt werden, dass sich die acetylierte Probe nicht vollständig gelöst hat und somit

vermutlich real noch höhere Werte aufweist. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 5-35, sowie in den Abbildungen 5.49 (Thermogramme), 5.50 (FT-IR-Spektren), und 5.51 (^{31}P NMR- Spektren) zusammengefasst.

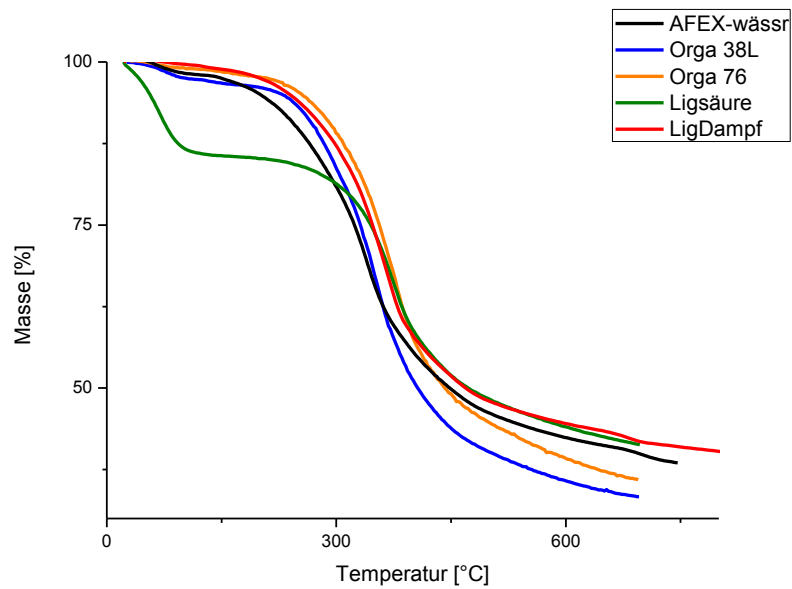


Abbildung 5-49: Thermogramme

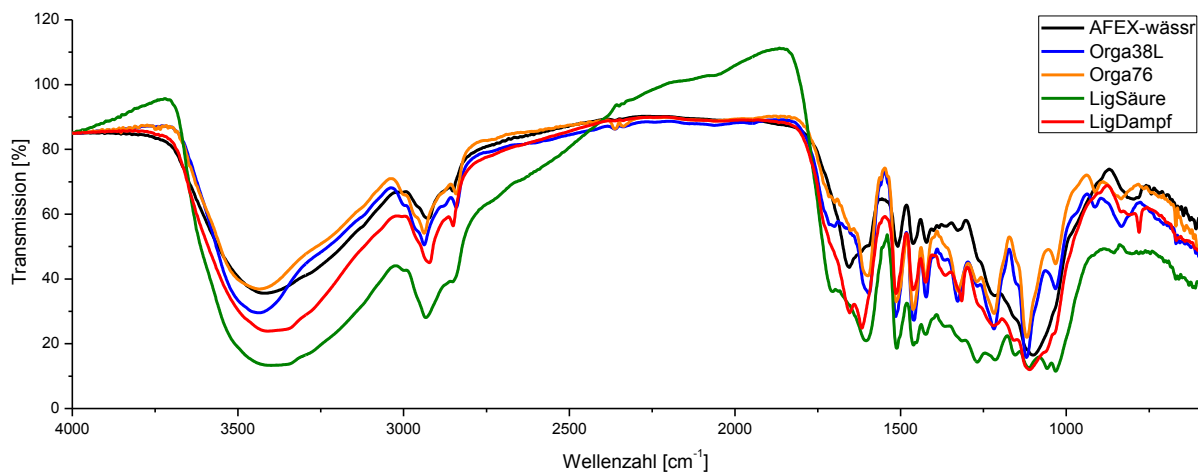


Abbildung 5-50: FT-IR-Spektren

Maximum [cm ⁻¹]	Bandenzuordnung	Vibration	AFEX	LigDampf	Orga	LigSäure
3435-3334	phenolisch OH und aliphatisch OH	st O-H	+	+	+	+
2938-2922	CH ₃ und CH ₂	st O-H	+	+	+	+
2849-2846	CH ₃ und CH ₂	st O-H	+	+	+	-
1690-1654	nicht konjugierte C=O	st C=O	+	+	+	+
1617-1510	arom. Skelettschwingung S>G	st C-C	+	+	+	+
1462-1459	CH ₂ und -CH ₃	$\delta_{\text{asymmetric C-H}}$	+	+	+	+
1424	arom. Skelettschwingung	st C-C	+	+	+	+
1327-1330	arom. Skelettschwingung des Syringylringes (S)	st C-O	+	-	+	-
1268	Guaiacyl-Einheit (G)	st C-O	-	-	+	+
1218	C-C, C-O	st C-C	-	+	+	-
1166-1152	C=O in Estergruppen (konjugiert) (HGS)	st C-O	+	+	+	-
1120-1106	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (S)	$\delta_{\text{ip Ar C-H}}$	+	+	+	+
1060	C-O Deformationsschwingung in sekundären Alkoholen und aliphatischen Etherbindungen	δ C-O	-	+	-	-
1030	C-H arom. in-plane Deformationsschwingung (G>S)	$\delta_{\text{ip Ar C-H}}$	-	+	+	+
970	CH=CH	$\delta_{\text{op C-C}}$	-	-	+	-
859-813	C-H out-of-plane Deformationsschwingung Positionen 2,5,6 (G)	$\delta_{\text{op Ar C-H}}$	+	+	-	+

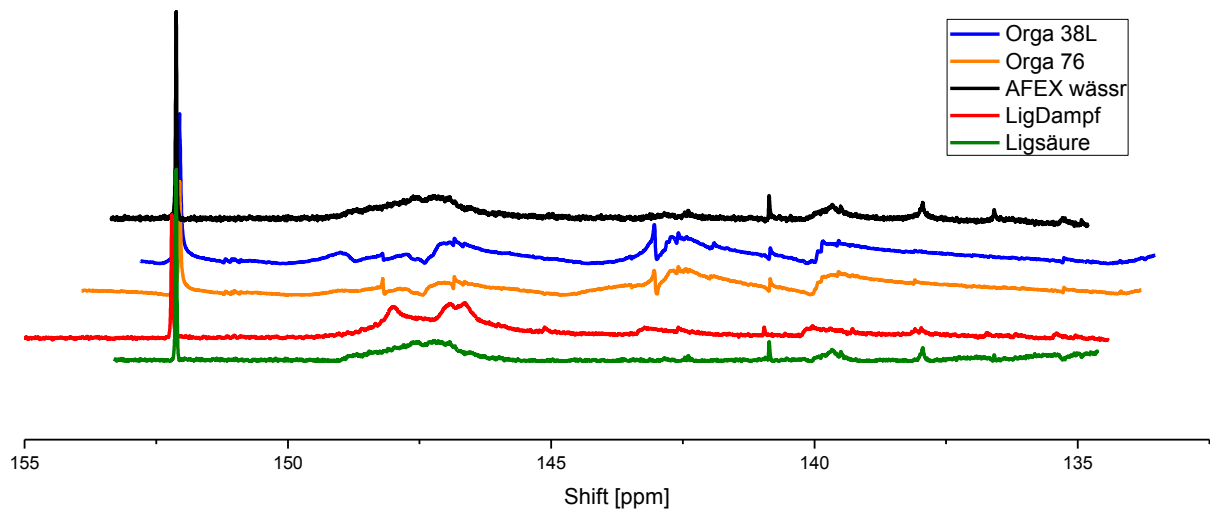
Abbildung 5-51: ^{31}P NMR- Spektren

Tabelle 5-36: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

	AFEX-wässr.	LigDampf	Orga (76/38_L)	LigSäure
Gesamtlinnin [% w/w]	25.44	51.95	94.32 91.71	71.14
Zuckergehalt [% w/w]	5	21	Nicht gefunden	12
Löslichkeit	Schlecht in allen organischen LM	Schlecht in allen organischen LM	Sehr gut in allen organischen LM	Schlecht in allen organischen LM
T_g [°C]	87	75	123	113
T_d [°C]	341	367	381 346	374
M_w [g mol ⁻¹]	535 *	2096 *	1502 1936	1053 *
H/G/S	20/70/10*	13/42/45*	32/49/19 43/40/17	17/75/8*

*nicht vollständig gelöst

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Lignine aus den Organsolv-Prozessen sehr vielversprechende Spezifikationen aufweisen. Ein sehr wichtiger Faktor ist die Reinheit der Proben. Beide untersuchten Fraktionen weisen keinerlei Zucker auf, der Ligningehalt liegt mit bis zu 94 % w/w sehr hoch im Vergleich zu anderen in dieser Arbeit untersuchten Proben und auch im Vergleich zu vielen in der Literatur beschriebenen Ligninen. Eine weitere Aufreinigung ist nicht mehr notwendig. Die physiko-chemischen Eigenschaften dieser Proben zeigen, dass keine Modifikationen bzw. Derivatisierungen erforderlich sind. Die sehr gute Löslichkeit, das Schmelzverhalten, sowie eine mögliche Kontrolle der Molmassen durch Veränderungen der Prozessparameter sind gute Voraussetzungen zur Verwendung dieser Lignine als Rohstoff. Die anderen in dieser Arbeit untersuchten Proben beinhalten mehr oder weniger große Gehalte an Verunreinigungen, die Löslichkeiten konnten trotz Acetylierung nicht wesentlich verbessert werden.

5.7 Vergleich der praktisch applizierten Lignine mit der in dieser Arbeit untersuchten Proben zur Ableitung eines Protokolls für den Einsatz in Polymeren (PUR/PF-Harz) und als chemischen Rohstoff

Sollte wie in Kap. 3.1 erwähnt das Lignin als Rohstoff zur Herstellung von Feinchemikalien oder als polymeres Material eingesetzt werden, muss dies auch ökonomisch effizient geschehen. Aufreinigungs- und Modifikationsprozesse sollten durch eine optimale Einstellung der Parameter des Aufschlussverfahrens vermieden werden. In dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass der **Organosolv-Prozess** sowohl ohne als auch mit Einsatz eines Katalysators, zu sehr guten Ergebnissen in Bezug auf die erzielbaren physikochemischen Eigenschaften führt. Die wichtigste Voraussetzung zur Gewinnung eines reproduzierbaren Chemierohstoffes ist eine reine Ligninfraktion, d.h. es dürfen keinerlei Kohlenhydratrückstände enthalten sein. Außerdem ist eine mittlere bis niedrige Molmasse von Vorteil, sowie eine gute Löslichkeit in polar-protischen (Methanol, Ethanol, THF) organischen Lösemittel. Diese Eigenschaften eignen sich ebenfalls zum Einsatz in polymeren Materialien. Die Literaturrecherche in Kap. 3.1. zeigte, dass allgemein auch Organosolv-Lignine in Harzen eingesetzt wurden, allerdings ohne eine Durchführung umfassender Analysen. Das thermische Verhalten zeigt, dass diese Fraktionen in thermoplastischen Polymeren verarbeitet werden kann. Die Anwesenheit phenolischer Hydroxylgruppen führt dazu, dass die Organosolv-Lignine auch zur Anwendung in Phenol-Formaldehyd-Harzen in Betracht gezogen werden können. Alle anderen untersuchten Lignin-Chargen (AFEX-wässr., LigDampf und LigSäure) sind für den Einsatz als Chemierohstoff als ungereinigte Prozesslignine nicht geeignet und müssen von Begleitstoffen, wie Kohlenhydraten und Asche separiert werden. Die Abbildung 5.52 weist auf die allgemeine Vorgehensweise für die Kategorisierung des Lignins als Chemierohstoff bzw. polymerem Material anhand der durchgeführten Analysen. Hier wird nochmal Bezug auf die in Kapitel 3 aufgestellten Werterahmen für einen potentiellen Einsatz Bezug genommen.

Tabelle 5-37: Voraussetzungen und Ergebnisse

Analytik	Theorie: Soll-Werte					Praxis: Ist-Werte			
	PF-Harze	Polyurethane (Thermoplastisch)	Polyurethane (Duroplastisch)	Rohstoff: Phenole über Pyrolyse	AFEX-wässr.	LigDampf	Orga (76/38_L)	LigSäure	
Löslichkeit	Gute Löslichkeit polar-protischen org. LM	Gute Löslichkeit polar-protischen org. LM	Gute Löslichkeit polar-protischen org. LM	-	Schlecht in allen org. LM	Schlecht in allen org. LM	Sehr gut in allen org. LM	Schlecht in allen org. LM	
Ligningehalt [% w/w]	ab 90	ab 90	ab 90	ab 90	25.44	51.95	94.32 / 91.71	71.14	
M_w [g mol⁻¹]	Zwischen 600 und 8000	Hoch: modifizierbar bis 800 000	Bis 6000	-	535	2096	1502 / 1936	1053	
T_d [°C]	>200	>200	>200	-	341	367	381 / 346	374	
T_g [°C]	Bis 150	Zwischen 80 und 150	Bis 120	-	87	75	123	113	
H/G/S	Dominierende H/G-Einheiten	Dominierende H/G-Einheiten	Dominierende H/G-Einheiten	H/G bevorzugt	20/70/10	13/42/45	32/49/19 / 43/40/17	17/75/8	

5.8 Ausblick

Für eine Standardisierung des Organosolv-Aufschlußprozesses bis zum gewünschten industriellen Endprodukt empfehlen sich Versuche mit Veränderungen der Parameter Katalysatormenge, Temperatur, Reaktionsdauer unter Einsatz derselben lignocellulosehaltigen Biomasse. Intensive Studien zum Zusammenhang von Reaktionsparametern und Eigenschaften der erhaltenen Ligninfraktionen müssen durchgeführt werden. Wenn Lignine als Rohstoffbasis dienen sollen, müssen diese Ergebnisse eine Reproduzierbarkeit aufweisen. Wird das Lignin als polymeres Material eingesetzt, wie z.B. in Phenol-Harzen, so sind Analysen der mechanischen Eigenschaften des polymeren Endproduktes vorzunehmen. Auch hier sollten Prüfungen der Reproduzierbarkeit stattfinden, um ein stabiles Produkt zu vermarkten. Erhält man wie in der vorliegenden Arbeit gute, reproduzierbare Ergebnisse, kann eine Rohstoff-Standardisierung angestrebt werden. Weiterhin sollten weitere Abbauersuche durchgeführt werden mit direkter analytischer Erfassung der Abbauprodukte. Auch hier empfehlen sich Variationen der Versuchsparameter (Katalysator, Temperatur) und Prüfung auf Reproduzierbarkeit.

6 Experimenteller Teil

6.1.1 Elementaranalyse

Die Bestimmung der CHNS Elemente wurde mittels HEKAtech Euro EA-CHNS Analyser bestimmt. Der Sauerstoffanteil wurde durch Differenzbildung ermittelt.

6.1.2 Löslichkeitsversuche

Es wurden 0.1 g Ligninpulver in 5 mL Meßkolben abgewogen und mit den jeweiligen Lösemitteln aufgefüllt. Die Gefäße wurden für 30 min im Ultraschallbad belassen und anschließend filtriert (Whatman No.1) und in Ofenschränken getrocknet. Der Feststoffanteil wurde gravimetrisch bestimmt. Der prozentuale Anteil des verbliebenen Feststoffanteils zur Ersteinwaage gibt die quantitative Löslichkeit an.

6.1.3 Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte nach DIN CEN/TS 14774-2, ein standardisiertes Verfahren der Ofentrocknung.

6.1.4 Acetylierung

1 g der getrockneten Lignin-Probe wurde in einen 100 mL Rundkolben eingewogen. Unter Rühren wurden 10 mL wasserfreies Pyridin hinzugegeben. Die Mischung wurde ca. 10 min gerührt bis anschließend 10 mL Acetanhydrid der Lösung hinzupipettiert wurde. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit dem Gemisch 25 mL Ethanol hinzugeführt und weitere 30 min unter Rühren belassen. Anschließend wurden Lösemittel im Rotationsverdampfer unter Vakuum bei 50 °C abgezogen. Die acetylierte Komponente wurde für 24 h bei 50 °C vakuumgetrocknet.

6.1.5 Hydrothermale Spaltung des LigDampf-Lignins

20 g der getrockneten Lignin-Probe wurden mit 200 g Wasser und 4 g eines basischen Feststoffkatalysators in einem Parr-Hochdruckreaktor (600 cm³) versetzt. Die Temperatur wurde für eine Stunde bei 300 °C gehalten. Nach beendeter Reaktion wurden Lignin-Rückstände abfiltriert, das Reaktionsgemisch unter Vakuum eingeeengt. Die Abbauprodukte wurden in einer 3 %-igen Lösung des Öles in Methanol mittels GC/MS (Temperaturprogramm s.o.) identifiziert.

7 Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.nymex.com/>, 17.04.2014.
- [2] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, Biorefineries-Industrial Processes and Products; Status Quo and Future Directions, Wiley-VCH: Weinheim, Vol. 1, 441, **2006**.
- [3] Chemiewirtschaft in Zahlen, Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt, **2004**.
- [4] Industrial Biotechnology and Sustainable Chemistry, Royal Belgian Academy Council of Applied Science, Brüssel, **2004**.
- [5] R. Froböse, *Nachr. Chem.*, 52, 660, **2004**.
- [6] Development, R.o.t.U.N.C.o.E.a., Rio de Janeiro, June 3-14, **1992**.
- [7] The US Chemical Industry, <http://www.industrytoday.com>, Vol. 9, Issue 2, **1992**.
- [8] European Technology Platform for Sustainable Chemistry, Industrial Biotechnology Section, Brüssel, www.suschem.org, **2005**.
- [9] B. Kamm, P.R. Gruber, M. Kamm, Biorefineries- Industrial Processes and Products, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [10] H. A. Krässig, Cellulose Structure, Accessibility and Reactivity, Polymer Monographs, Gordon and Breach Science Publishers, 11, **1993**.
- [11] G. Jayme, G. Hunger, *Das Papier*, 11, 4, 140-145, **1957**.
- [12] D. Fengel, G. Wegener, *Wood*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, **1989**.
- [13] A. Blazei, *Chemie des Holzes*, VEB- Fachbuchverlag, Leipzig, **1979**.
- [14] P. Tomani, P. Axegard, LignoBoost Kraft Lignin- A New Renewable Fuel and A Valuable Fuels Additive, Intern. Bioenergy & Bioproducts Conference, Atlanta, USA, **2011**.
- [15] R. Perlack, L.Wright, Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply, **2005**.
- [16] J. E. Holladay, J. F. White, J.J. Bozell, D. Johnson, Top value-Added Chemicals from Biomass, Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin, Vol. 2, Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and the National Renewable Energy Laboratory (NREL), **2007**.
- [17] B. Kamm, M. Kamm, Das Konzept der Biorefinerie- Produktion von Plattformchemikalien und Finalprodukten, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 79, 5, **2007**.
- [18] M. Ringfeil, Biobased Industrial Products and Biorefinery Systems- Industrielle Zukunft des 21. Jahrhunderts?, Berlin, **2002**.
- [19] J. Lora, Utilization Opportunities for Biorefinery Lignins: An Industrial Perspective International Lignin Biocemicals Conference, Toronto, Canada, **2010**.
- [20] Y. Z. Lai, K.V. Sarkanen, *Isolation and structural studies*, In: *Lignins, occurrence, formation, structure and reactions*, Editors: Sarkanen and Ludwig, Wileyinterscience, New York, 165-240, **1971**.
- [21] M. Bunzel, H. Steinhart: *Strukturmerkmale von Ballaststoffkomponenten*, *Chem. Unserer Zeit*, 37, 188-196, **2003**.
- [22] M. Bunzel, A. Seiler, H. Steinhart: *Characterization of dietary fiber lignins from fruits and vegetables using the DFRC method*, *J. Agric. Food Chem.*, 53, 9553-9559, **2005**.
- [23] H. Nimz, O. Faix, M. Nemr, *Holzforschung*, 35, 1, 12-26, **1981**.
- [24] E. Adler, *Wood Sci. Technol.*, 11, 169-217, **1977**.
- [25] K. Freudenberg, *Holzforschung*, 18, 3-9, **1965**.
- [26] W.G. Glasser., In: *Lignin – Pulp and Paper. Chemistry and chemical technology*, Ed.: Casey J.P., Wiley – Interscience, New York, 39-111, **1980**.
- [27] H. Nimz, *Angew. Chem.*, 9, 86-88, **1974**.
- [28] W.G. Glasser, *Paperi ja Puu*, 63, 71-83, **1981**.
- [29] G. Henriksson, G. Li, L. Zhang, Lignin Utilization. In: *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Ed. M. Crocker, Royal Society of Chemistry. pp. 223-262, **2010**.

- [30] K. Freudenberg, A.C. Neish, In: *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1968**.
- [31] R. Sun, J.M. Lawther, W.B. Banks, *Industrial Crops and Products*, 6, 1-8, **1997**.
- [32] C. Lapierre, Application of new methods for the investigation of lignin structure, *American Society of Agronomy*, Madison, 133–166, **1993**.
- [33] J. Bidlack, M. Malone, R. Benson, *Proc Okla Acad Sci*, 72, 51-56, **1992**.
- [34] R.-C. Sun, J.M. Lawther, W.B. Banks, *Carbohydr. Polym.*, 29, 325-331, **1996**.
- [35] J.M. Lawther, R.-C. Sun, W.B. Banks, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1827-1837, **1996**
- [36] M. Holtzapfle et al., *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 28-29, 59-74, **1991**.
- [37] Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [38] E. Sjöström E, in: *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York, **1981**.
- [39] Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**.
- [40] H. H. Nimz, et al., Organosolv Pulping with Chlorethanol, *Holzforschung*, 40, 125-132, **1986**.
- [41] R. El Hage, , *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1632–1638, **2009**.
- [42] J. Lindorfer, et al. , *Chemie Ingenieur Technik*, 82, 8, **2010**.
- [43] J. Li, G. Gellerstedt, K. Toven, *Bioresource Technology* 100, 2556–2561, **2009**.
- [44] R. Kumar, G. Mago, V. Balan, *Bioresource Technology*, 100, 3948-3962, **2009**.
- [45] V. Balan, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 35, 293-301, **2008**.
- [46] V. Balan, et al., *Methods Mol. Biol.*, 581, 61-77, **2009**.
- [47] B.-Z. Li, et al., *Bioresour. Technol* 101, 1285-1292, **2010**.
- [48] M. Lau, C. Gunawan, B.E. Dale, *Biotechnology for Biofuels* 2, 30, **2009**.
- [49] D. Feldman, et al., Recycling lignin for engineering applications, *Materials research society symposiums proceedings*, 266, 177-192, **1992**.
- [50] D.P. Araújo, C.A. Grande, A. E. Rodrigues , *Chem. Eng. Res. Des.*, 88, 8, 1024-1032, **2010**.
- [51] N.S. Cetin, N. Özmen, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 422, 481-486, **2002**.
- [52] J. Wang, D. Banu, D. Feldman, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6,5, 587-598, **1992**.
- [53] L.L. Kosbar et al., *Ind. Ecol.* 4, 93-98, **2001**.
- [54] M. A. Khan, S.M. Ashraf, V.P. Malhotra, *Intern. J. of Adhesion and Adhesives* 24, 485-493, **2004**.
- [55] G. Cazacu et al., *Polyolefin/Lignosulfonate Blends*, *Macromol. Mater. Eng.*, 9, 289, 880–889, **2004**.
- [56] J.F. Kadla et al., *Carbon* 40, 40, 15, 2913–2920, **2002**.
- [57] W. Peng, B. Riedl, *Polymer*, 35, 6, 1280-1286, **1994**.
- [58] D. Feldman, M. A. Lacasse, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 701-709, **1994**.
- [59] D. Feldman, M. Lacasse, J. Manley, *Journal of Applied Polymer Science*, **1988**, 35, 247-257
- [60] D. Feldman, M. Lacasse, Morphology of Lignin-Polyurethane Blends, *Materials research society symposiums proceedings*, 153, 193-198, **1989**.
- [61] D. Feldman, M. Lacasse, *Journal of adhesion science and technology*, 8, 957-969, **1994**.
- [62] A. Toffey, W. Glasser, *Holzforschung*, 51, 71-78, , **1997**.
- [63] S. S. Kelley, W. Glasser, T. Ward, *Journal of Applied Polymer Science*, 36, 759-772, **1988**.
- [64] S. Kelley, T. Ward, T. Rials, W. Glasser, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 2961-2971, **1989**.
- [65] V. Saraf, W. Glasser, G. Wilkes, *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 3809-3823, **1985**.
- [66] S. Kelley, W. Glasser, T. Ward, Effect of Soft-Segment Content on the Properties of Lignin-Based Polyurethanes, 402-413 in „Lignin - Properties and Materials“, ACS Symposium Series 397, Washington, **1989**.
- [67] W. G. Glasser, V. P. Saraf, W. H. Newman, *The journal of adhesion*, 14, 233-255, **1982**.
- [68] S. Hirose, S. Yano, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, Heat resistant Polyurethanes from Solvolysis Lignin, 382-389 in „Lignin - Properties and Materials“, ACS Symposium Series 397, Washington, **1989**.

- [69] H. Yoshida, R. Mörck, K. Kringstad, *Journal of Applied Polymer Science*, 40, 1819-1832, **1990**.
- [70] A. Reimann, R. Mörck, H. Yoshida, H. Hatakeyama, *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 39-50, **1990**.
- [71] K. Kadam, C. Chin, L. Brown, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35, 5, 331 – 341, **2008**.
- [72] E. Windeisen, G. Wegener, Lignin as Building Unit for Polymers, Technische Universität München, München, Germany, **2012**.
- [73] Booregaard Lignotech USA, Homepage: www.ltus.com
- [74] S. Sahoo et al., *Biomass and Bioenergy*, 35, 4230-4237, **2011**.
- [75] R.J.A. Gosselink et al., *Industrial Crops and Products*, 19, 271-281, **2004**.
- [76] F. Monteil-Rivera et al., *Industrial Crops and Products*, 41, 356-364, **2013**.
- [77] R.E. El Hage et al., *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1632-1638, **2009**.
- [78] K. Wang, F. Xu, R. Sun, *Int. J. Mol. Sci.*, 11, 2988-3001, **2010**.
- [79] N. El Mansouri, J. Salvadó, *Industrial Crops and Products*, 24, 8-16, **2006**.
- [80] R. Sun et al., *Polymer* 41, 8409-8417, **2000**.
- [81] I. Brodin, E. Sjöholm, G. Gellerstedt, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70-77, **2010**.
- [82] M. Zhang et al., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 65-71, **2012**.
- [83] P. Methacanon et al., *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 44, 680-690, **2010**
- [84] A. Tejado et al., *Bioresource Technology*, 98, 1655-1663, **2007**.
- [85] P.S.B. dos Santos, X. Erdocia, D. A. Gatto, *Industrial Crops and Products*, 55, 149-155, **2014**.
- [86] R.A. Fenner, J.O. Lephardt, *J. Agric. Food Chem.*, 29, 846-849, **1981**.
- [87] D.J. Gardner, T.P. Schultz, G.D. McGinnis, *Polym. Degrad. Stab.*, 68, 111-119, **2000**.
- [88] K. Wang, F. Xu, R. Sun, *Int. J., Mol. Sci.*, 11, 2988-3001, **2010**.
- [89] J. Porath, *J Protein Chem.*, 16, 5, 463-468, **1997**.
- [90] T. Higuchi, I. Kawamura, *Chim. Biochim. Symp. Intern.*, 439-456, **1964**.
- [91] D. Fengel, G. Wegener, In: *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, 157-163, **1983**.
- [92] W. Ziechmann, T. Weichelt, *Chemische Veränderungen am Lignin bei dessen Isolierung*, Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd. 140, 645 -655, **1976**.
- [93] H.R. Schulten, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 49, 385-415, **1999**.
- [94] G. Guggenberger, W. Zech., *Forest Ecol. Management* 124, 93-104, **1999**.
- [95] A. Rodriguez et al., *Fems Microbiol. Ecol.* 21, 32-46, **1996**.
- [96] N.J. Ryan, *Int. J. Coal Geol.* 8, 85-98, **2006**.
- [97] C.A. Mullen, A.A. Boateng, *Fuel Processing Technology*, 91, 11, 1446-1458, **2010**.
- [98] W. Vorher, Entwicklung eines kontinuierlichen Pyrolyseverfahrens zum Abbau von Phenollignin mit dem Ziel der Ligninverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Rückgewinnung von Phenol aus Ablaugen eines Phenolzellstoffprozesses; Dissertation, Universität Hamburg, **1976**.
- [99] P.F. Britt et al., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 33. 1-19, **1995**.
- [100] J.B. Bredenberg, C.P. Masuku, A. Vuori, *Holzforschung*, 43, S. 115-120, **1989**.
- [101] A. Granata, D. S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.* 43, 1538-1544, **1995**.
- [102] H. Wang, M. Tucker, Y. Li, *Journal of Applied Chemistry*, Art. ID: 838645, **2013**.
- [103] J.S. Shabtai, W.W. Zmierczak, E. Chornet, US Patent 5959167, **1999**.
- [104] M.A. Ratcliff et al., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 17, 151, **1988**.
- [105] D. Meier, R. Ante, O. Faix, *Bioresour. Technol.*, 40, 171, **1992**.
- [106] M. Ksibi et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry* 154, 211-215, **2003**.
- [107] J.M. Lavoie, W. Bard, M. Blodeau, *Bioresource Technology*, 102, 4917-4920, **2011**.
- [108] J. R. Gasson, D. Forchheim, T. Sutter, U. Hornung, A. Kruse, T. Barth, *Ind. and Eng. Chemistry Research*, 51, 32. 10595-10606, **2012**
- [109] K. Stärk, N. Taccardi, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *ChemSusChem*, 3, 6, 719-723, **2010**.
- [110] T. Saito, J.H. Perkins, D.C. Jackson et al., *RSC Adv.*, 3, 21832, **2013**.
- [111] W.G. Glasser, R.H. Leitheiser, *Polymer Bulletin*, 12, 1-5, **1984**.

- [112] E. Fliedner, H.W.G. van Herwijnen, *Stoffliche Nutzung von Organosolv-Lignin zur Herstellung von Phenolharzen*, 11. Schwarzheider Kunststoffkolloquium, 5. KuvBB Berlin Brandenburg, S. 44, **09/2011**.
- [113] G.L. Catignani, M.E. Carter. *J. Food Sci*, 47, 1745-1748, **1982**.
- [114] C. Pouteau, P. Dole, B. Cathala et al., *Polym. Degrad. Stab*, 81, 9-18, **2003**.
- [115] X. Pan, J.F. Kadla, K. Ehara et al., *J. Agric. Food Chem.*, 54, 5806-5813, **2006**.
- [116] S. Domenek, A. Louaifi, A. Guinault et al., *Journal of Polymers and the Environment* 21, 3, 692-701, **2013**.
- [117] B. Kosikova, D. Slamenova, M. Mikulasova et al, *Biomass Bioenergy*, 23, 153-159, **2002**.
- [118] V. Urgatondo, M. Mitjans, M.P. Vinardell, *Bioresource Technol*, 99, 6683-66687, **2008**.
- [119] A. Garcia et al., *Process Biochemistry*, 45, 935-940, **2010**.
- [120] M.L. Rabinovich, *Cellulose Chemistry and Technology*, 44, 173-186, **2010**.
- [121] A. Berlin, M. Balakshin, Bioenergy Research: Advances and Applications, *Industrial Lignins: Analysis, Properties and Applications*, Chapter 18, 315-333, **2014**.
- [122] C. Reichhardt in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley VCH Weinheim, **2010**
- [123] L. Paloheimo, *Biochem. Z.*, 165, 463-467, **1925**.
- [124] M. Phillips, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 22, 422-426, **1939**.
- [125] Glasser W.G., Jain R.K., *Holzforschung*, 47, 225-233, **1993**.
- [126] O. Faix, O. Beinhoff, *J. Wood Chem. Technol.*, 8, 502-522, **1988**.
- [127] M.R. Sturgeon et al., *Green Chem.*, 16, 824, **2014**.
- [128] A. Garcia et al., *Process Biochemistry*, 45, 935-940, **2010**.

8 ANHANG

Quantitative Auswertung der Löslichkeitsversuche (2 % w/w, RT, 30 min Ultraschallbad)

AFEX-wässr.-Lignin

LM	Anteil des Feststoffes nach Lösen in %
Wasser	71
Methanol	60
Ethanol	60
THF	70
Aceton	81
1,4 Dioxan	62

LigDampf-Lignin

LM	Anteil des Feststoffes nach Lösen in %
Wasser	73
Methanol	50
Ethanol	50
THF	63
Aceton	70
1,4 Dioxan	60

LigDampf-AC

LM	Anteil des Feststoffes nach Lösen in %
Wasser	70
Methanol	48
Ethanol	47
THF	40
Aceton	64
1,4 Dioxan	52

Orga_76-Lignin

LM	Anteil des Feststoffes nach Lösen in %
Wasser	75
Methanol	28
Ethanol	40
THF	4
Pyridin	3
Aceton	29
1,4 Dioxan	3

Orga_38L-Lignin

LM	Anteil des Feststoffes nach Lösen in %
Wasser	73
Methanol	27
Ethanol	40
THF	3
Pyridin	2
Aceton	27
1,4 Dioxan	2

LigSäure-Lignin

LM	Anteil des Feststoffes nach Lösen in %
Wasser	73
Methanol	46
Ethanol	45
THF	39
Aceton	63
1,4 Dioxan	51