

# LIGNINOXIDATION ZUR GEWINNUNG HOCHWERTIGER FUNKTIONELLER BAUSTEINE

Sebastian Reinhardt, Detlef Schmiedl, Detlef Rückert, Jürgen Graf

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie ICT, Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7, 76327 Pfinztal, Germany, Kontakt: @ict.fraunhofer.de

## HINTERGRUND

Bei der Herstellung von Zellstoff in Sulfat-Zellstoffwerken, im sogenannten Kraft-Prozess, fallen schwefel-belastete ligninhaltige Laugen an, die im Regelfall thermisch verwertet werden. Heutzutage werden nur ca. 2 % des Ligninaufkommens stofflich verwertet, so dass viel überschüssiges Lignin aus den Schwarzlauen genutzt werden kann. In modernen Zellstoffwerken wird die Energieautarkie nicht gestört, wenn bis zu 30 % des Lignins aus Schwarzlauen des Kreislaufs entnommen und für andere Zielstellungen verwendet werden.

Im Projekt „LignOx“ wird die oxidative Umsetzung des in Schwarzlauge enthaltenen Lignins untersucht, um daraus funktionelle Bausteine für alternative Anwendungen zu gewinnen.

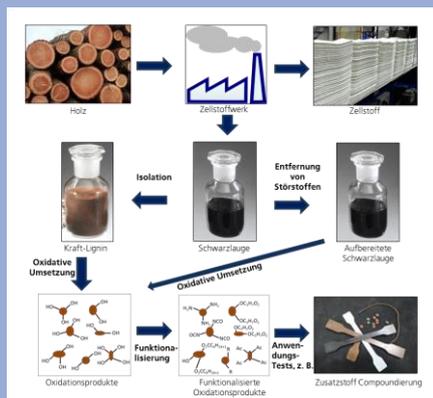


Abbildung 1: Konzept der Wertschöpfung von der Schwarzlauge zum Produkt

## ARBEITEN

### Aufbereitung der Schwarzlauge mit Membranverfahren:

In einer zweistufigen Filtration wird die Schwarzlauge zur oxidativen Umsetzung von Störstoffen befreit. In der ersten Stufe erfolgt die Abtrennung vorhandener Fasern und in der zweiten Stufe werden Störstoffe und Aschebestandteile über das Permeat abgetrennt. Erste Untersuchungen zeigen, dass über 93% Asche (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) über das Permeat abgetrennt werden konnten. Aus dem Retentat gewonnenen Ligninfraktionen zeigen hohe Reinheiten auf.



Abbildung 2: Aufbereitung der Schwarzlauge mit Membranverfahren

### Oxidation im Batch Verfahren:

Die Oxidation der aus der Schwarzlauge gewonnenen Lignine wurde mit den Oxidationsmitteln Ozon und Sauerstoff untersucht. In beiden Versuchskampagnen wurde eine Oxidation der Lignine erzielt unter einer Verringerung der Strukturvielfalt im Py-GCMS und einem deutlichen Anstieg des O/C-Verhältnisses (EA), insbesondere einem Anstieg der Carboxylgruppen (FTIR). Der Schwefelgehalt im Lignin konnte von 2,42% auf 0,93% gesenkt werden.

Die Entwicklung der Molmassen (gemessen mit GPC) hängt bei der Oxidation von gegenläufigen Reaktionsmechanismen ab. Einerseits kann durch Spaltung an Positionen der funktionellen Gruppen eine Depolymerisation

des Naturpolymers entstehen. Durch Anwesenheit radikalischer Intermediate können rekombinante Effekte überwiegen und eine Polykondensation findet statt. Dies zeigt sich in den Versuchen:

Bei Oxidation mit Ozon konnte ein Anstieg der Molmassenverteilung ( $M_w = 7.870 \text{ g/mol}$  zu  $M_w = 54.500 \text{ g/mol}$ ) beobachtet werden. Rekombinante Effekte überwiegen. Es findet eine Polykondensation statt.

Bei Oxidation mit Sauerstoff konnten im Untersuchungsbereich sowohl Bedingungen für die Depolymerisation als auch Polykondensation identifiziert werden. Die Entwicklung der Massenverteilung kann so gezielt gesteu-

ert werden. Mit der Polykondensation wird aus dem Ausgangslignin ( $M_w = 7.870 \text{ g/mol}$ ) eine feste Produktfraktion erhalten ( $M_w = 42.500 \text{ g/mol}$ ), während bei der Depolymerisation eine feste ( $M_w = 5.150 \text{ g/mol}$ ) sowie eine ölige Fraktion gewonnen wird ( $M_w = 1.600 \text{ g/mol}$ ).

Wird die Zielsetzung auf hochmolekulare Produkte gelegt, sind geringe

Verlusten in der Kohlenstoffbilanz zu verzeichnen (95,5% Kohlenstoff bleiben erhalten). Bei den intensiveren Bedingungen der Depolymerisation werden nur 21,0 – 28,4% Kohlenstoff in feste Oxidationsprodukte und 10,5 – 12,9 % in die Ölfraktion umgesetzt.

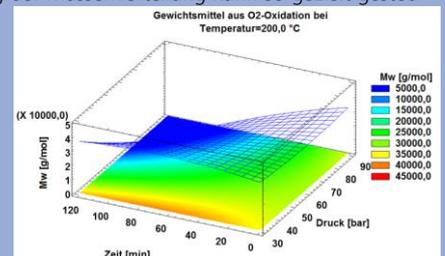


Abbildung 3: Gewichtsmittel der Lignine O<sub>2</sub>-Oxidation

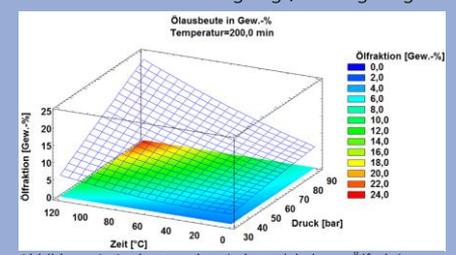


Abbildung 4: Ausbeuten der niedermolekularen Ölfraktion

### Oxidation im kontinuierlichen Verfahren:

Die im Batch Verfahren gewonnenen Ergebnisse konnten bereits in einer kontinuierlichen Versuchsanlage mit Förderratenraten von 35g Lignin/h bestätigt werden.

## AUSBLICK

Die Ligninoxidationsprodukte besitzen sehr gute emulgatorische Eigenschaften und sind durch die Oxidation zahlreich mit Carboxylgruppen funktionalisiert. Derzeit werden verschiedene Anwendungsmöglichkeiten getestet, wie z. B. die guten Mischungseigenschaften in biobasierten Polymeren

### Projektpartner:



### Gefördert durch:

