

Diploma Thesis

Investigation of Lignin solubility for optimization of the production of colloidal lignin particles

submitted in satisfaction of the requirements for the degree of
Diplom-Ingenieur
of the TU Wien, Faculty of Mechanical and Industrial Engineering

Diplomarbeit

Untersuchung der Ligninlöslichkeit zur Optimierung der Herstellung kolloidaler Ligninpartikel

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs
eingereicht an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Christoph Birke, BSc

Matr.Nr.: 01618901

unter der Anleitung von

Univ.Prof. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. **Anton Friedl**

Univ.Ass. Dipl.-Ing. **Johannes Adamcyk, BSc**

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
Forschungsbereich Thermische Verfahrenstechnik und Simulation
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9/166, 1060 Wien, Österreich

Wien, im Dezember 2022



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Kurzfassung

Angesichts des Klimawandels und dessen bereits heute spürbaren Folgen ist die Abkehr von fossilen Rohstoffen unumgänglich. Dadurch rückt auch das Konzept der Bioraffinerie und die höherwertige Verwendung aller Bestandteile von Biomasse in den Fokus, wobei besonders Lignin, das zweithäufigste Biopolymer, im Zentrum der Forschung steht. Dabei ist die Herstellung von kolloidalen Ligninpartikeln ein aussichtsreicher Prozess, da durch die Partikelgröße im Nanometerbereich das Lignin besondere Eigenschaften entfaltet, die neue, hochwertige Anwendungsgebiete erschließen sollen.

Die Herstellung von kolloidalen Ligninpartikeln erfolgt meistens durch Extrahieren des Lignins aus Biomasse mittels eines organischen Lösungsmittels (Organosolv), allerdings können auch kommerziell erhältliche Lignine direkt gelöst werden. Der erhaltene Ligninextrakt wird anschließend mit Wasser als Antisolvent gemischt, sodass kolloidale Ligninpartikel ausfallen. Durch eine Membranfiltration werden diese schließlich von der dispersen Phase abgetrennt und als Produkt gewonnen.

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Löslichkeit von kommerziellen Ligninen in Alkohol-Wasser-Gemischen, um Rückschlüsse auf den Fällungsprozess zu ziehen. Außerdem wurde der Prozess hinsichtlich der Parameter Ligninsorte, Lösungsmittel, volumetrisches Verhältnis bei der Fällung und Ablauf mit Vorfraktionierung und deren Auswirkungen auf die Ausbeute und Partikelgröße untersucht. Des Weiteren wurde ein pseudostationärer Betrieb durchgeführt, um die Machbarkeit einer stationären Prozessführung zu testen.

Dabei wurde gezeigt, dass die Ligninlöslichkeit ein geeigneter Indikator für die Ausbeute bei der Fällung ist und es wurde die optimale Parameterwahl gefunden. Die beste Wahl ist Sweetwoods Lignin als Rohstoff, Ethanol-Wasser als Lösungsmittel und ein Verhältnis bei der Fällung von 1:3, während die Vorfraktionierung optional ist. Beim pseudostationären Betrieb kam es zu keiner signifikanten Akkumulation im Kreislauf, sodass die Machbarkeit eines stationären Betriebs wahrscheinlich gegeben ist.



Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Abstract

In the face of climate change and its already noticeable effects is the departure from fossil raw materials inevitable. Thus, the concept of a biorefinery as well as the higher-value use of all components of biomass gain greater significance and particularly lignin, the second most abundant biopolymer, is the target of current research. Especially the production of colloidal lignin particles is seen as a promising process as nanoscale particles exhibit novel properties, through which new and value-added areas of application could be accessed.

For the production of colloidal lignin particles, lignin is most commonly being extracted from biomass via an organic solvent (organosolv), but the direct dissolving of commercially available lignin is also possible. The obtained lignin extract is subsequently mixed with water as an antisolvent, so that colloidal lignin particles precipitate. After that, the disperse phase is being separated through a membrane filtration and the colloidal lignin particles are obtained as a product.

The aim of this thesis was the investigation of the solubility of commercial lignins in alcohol-water-mixtures in order to predict precipitation behaviour. Additionally, the process was investigated with regard to the lignin type, the solvent, the volumetric ratio at the precipitation and a prefractionation and their effect on particle size and yield. Furthermore, a pseudo-steady-state operation was carried out in order to investigate the viability of a steady-state process.

It was shown that lignin solubility is a suitable indicator for the precipitation yield and the optimal parameters were found. The ideal choice is Sweetwoods lignin, ethanol-water as solvent and a precipitation ratio of 1:3, while the prefractionation is optional. During the pseudo-steady-state operation no significant accumulation in the cycle was detected which suggests that a steady-state process is viable.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	4
Abstract	6
Einleitung	8
1 Einführung und theoretische Grundlagen	9
1.1 Biomasse und Lignin	9
1.1.1 Biomasse	9
1.1.2 Cellulose	9
1.1.3 Hemicellulose	10
1.1.4 Lignin	11
1.2 Bioraffinerie	13
1.2.1 Ganzpflanzen-Bioraffinerie	14
1.2.2 Grüne Bioraffinerie	15
1.2.3 Zwei-Plattform-Konzept	15
1.2.4 Lignocellulose-Bioraffinerie	15
1.3 Aufschluss	16
1.3.1 Sulfatverfahren	16
1.3.2 Sulfitverfahren	17
1.3.3 Sodaverfahren	17
1.3.4 Physikalische Verfahren	17
1.3.5 Organosolv	18
1.4 Theorie der Fällung	19
1.4.1 Übersättigung	19
1.4.2 Keimbildung und Wachstum	20
1.4.3 Fällungs- und Kristallisationsverfahren	21
1.5 Fällung zu kolloidalen Ligninpartikeln	21
1.6 Anwendungen für nanoskaliges Lignin	23
1.6.1 Polymerverstärkung	24
1.6.2 UV-Blocker	25
1.6.3 Biozid	25
1.6.4 Antioxidans und Radikalfänger	25
1.6.5 Pickering-Emulsion	26
1.6.6 Karbonisierung	26
1.6.7 Wirkstoffträger	26
1.7 Messtechnik - Dynamische Lichtstreuung (DLS)	27
2 Materialien und Methoden	30
2.1 Verwendete Materialien	30
2.1.1 Messgeräte	30
2.1.2 Präparative Geräte	30

2.1.3	Laborapparaturen	30
2.1.4	Chemikalien	32
2.2	Anpassung des Gesamtprozesses	33
2.3	Löslichkeitsversuche	34
2.3.1	Praktische Durchführung	34
2.4	Fällungsversuche	35
2.4.1	Praktische Durchführung	35
2.5	Pseudostationärer Betrieb	37
2.5.1	Praktische Durchführung	37
3	Auswertung und Diskussion	38
3.1	Löslichkeitsversuche	38
3.1.1	Ligninlöslichkeit	38
3.1.2	Vorhersage der Ausbeute	40
3.2	Fällungsversuche	42
3.2.1	Fällungsausbeute	42
3.2.2	Gesamtausbeute	47
3.2.3	Partikelgröße	52
3.2.4	Gesamtprozess	57
3.3	Pseudostationärer Betrieb	61
	Zusammenfassung und Ausblick	65
	Literaturverzeichnis	71
	Abbildungsverzeichnis	73
	Tabellenverzeichnis	74
	Abkürzungsverzeichnis	75
	A Geräteeinstellungen und verwendete Daten	77
	B Messdaten	78

Einleitung

Angesichts des fortschreitenden Klimawandels ist die Reduktion von Treibhausgasen und die Abkehr von fossilen Rohstoffen unumgänglich. Die heutige Linearwirtschaft mit Unmengen von Abfall soll in eine Kreislaufwirtschaft transformiert werden, die das Konzept Abfall obsolet macht. (IPCC 2022) Das erstreckt sich auch auf die Gewinnung von Cellulose aus Biomasse, bei der Lignin in großen Mengen anfällt und als Abfallprodukt zur Energiegewinnung verbrannt wird. (Calvo-Flores et al. 2015a) In der Zukunft soll dies einer Bioraffinerie weichen, in der jeder Teil der Biomasse einer möglichst hochwertigen Verwendung zukommt. (Kamm et al. 2016) Ein dafür geeigneter Aufschluss ist der Organosolvprozess, der es nicht nur erlaubt Cellulose, sondern auch Hemicellulosen und Lignin in reiner, schwefelfreier und chemisch unveränderter Form zu gewinnen. (Jung und K. H. Kim 2015) Während die Anwendungsmöglichkeiten für Cellulose bereits zahlreich sind, (Krässig et al. 2004) ist die Verarbeitung von Lignin zu höherwertigen Produkten noch Gegenstand der Forschung. (Kamm et al. 2016) Ein vielversprechender Prozess ist dabei die Fällung von gelöstem Lignin zu kolloidalen Ligninpartikeln. (A. Miltner et al. 2018) Durch deren hohe spezifische Oberfläche verstärken sie die vorhandenen Eigenschaften von Lignin, wie UV-Absorption, hohe mechanische Festigkeit oder biozide und antioxidative Wirkung, was neue, höherwertige Anwendungsgebiete verspricht. (Beisl, Friedl et al. 2017) Damit die Fällung zu kolloidalen Ligninpartikeln und eine Bioraffinerie im Vergleich zu konventionellen Erdölraffinerien und deren Produkten ökonomisch erfolgreich sein können, ist allerdings noch die Optimierung des Herstellungsprozesses notwendig.

Die Optimierung des Herstellungsprozesses soll auch das Ziel dieser Arbeit sein. Dafür soll die Löslichkeit kommerzieller Lignine in verschiedenen Lösungsmitteln experimentell untersucht werden, um auf das Verhalten bei der Fällung rückschließen zu können. Auf deren Basis soll die Auswirkung verschiedener Ligninsorten, der Lösungsmittel und der Mischverhältnisse auf die Fällung sowie eine neuartige Prozessführung mit Lösungsmittelkreislauf, bei der leichtlösliche Ligninbestandteile vorab entfernt werden, untersucht werden. Zuletzt soll die Machbarkeit dieser neuen Prozessführung überprüft werden. Mithilfe der theoretischen Basis sowie der experimentellen Ergebnisse soll schließlich eine konkrete Empfehlung für die Prozessführung abgegeben und versucht werden, das Verhalten des Lignins bei der Fällung zu erklären.

Kapitel 1

Einführung und theoretische Grundlagen

1.1 Biomasse und Lignin

1.1.1 Biomasse

Gemäß einer Definition umfasst Biomasse im engeren Sinn alle Stoffe organischer Herkunft. Das schließt alle lebenden und abgestorbenen (aber noch nicht fossilen) Pflanzen, Pilze und Tiere sowie deren Rückstände (z.B. Exkremente) und Teile (z.B. Laub) ein. (Kaltschmitt et al. 2009) Da Lignin jedoch nur in verholzten Pflanzen vorkommt, wird in dieser Arbeit nur auf diese eingegangen und der Fokus auf deren drei Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin gelegt, die in der folgenden Abbildung 1.1 ausgewiesen sind. (Tokay 2000)

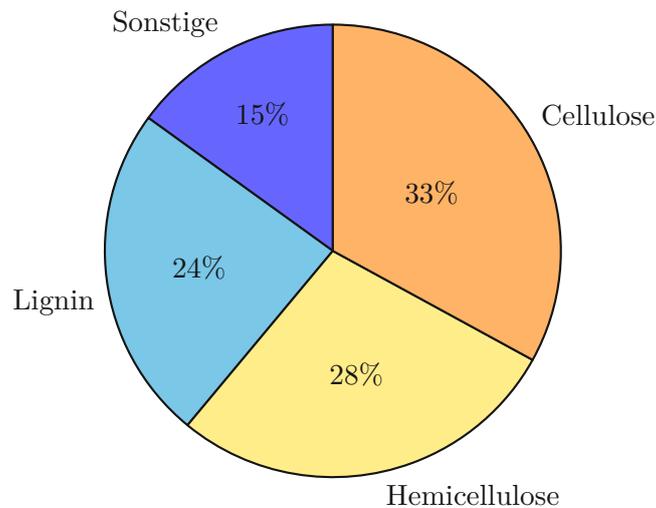


Abb. 1.1: Bestandteile einer Pflanze (Calvo-Flores et al. 2015b)

1.1.2 Cellulose

Cellulose ist ein regelmäßiges, unverzweigtes Polymer aus D-Glucose, die durch eine β -1-4-glycosidische Bindung miteinander verknüpft sind, wobei jede Glucoseeinheit gegenüber der nächsten um 180° verdreht ist, wie in Abbildung 1.2a zu sehen ist. (Heldt und Piechulla 2015a) Die Polymerketten bestehen je nach Pflanzenart aus 1000-9000 Monomeren, die sich länglich aneinander ausrichten und aufgrund von intermolekularen Van-der-Waals-Kräften und Wasserstoffbrückenbindungen zu länglichen, kristallinen Bündeln zusammenschließen, die Elementarfibrillen genannt werden. Mehrere Elementarfibrillen verbinden sich zu Mikrofibrillen, die sich wiederum zu Makrofibrillen und diese dann zu makroskopischen Fasern verbinden, wobei jeweils Cellulose in

amorpher Form als Bindung zwischen den einzelnen Bausteinen fungiert, wie in Abbildung 1.2b zu sehen ist. Diese spezielle Struktur bedingt auch die Eigenschaften von Cellulose, wie eine hohe mechanische Festigkeit, besonders in Faser- bzw. Fibrillenrichtung. Cellulose ist wie die meisten Polymere wasserunlöslich, jedoch ist sie aufgrund der vielen Hydroxygruppen stark hygroskopisch und quillt in Wasser auf. Auch starke Säuren führen zu einem Aufquellen und teilweisem Zersetzen der Cellulose, wobei hierbei vorrangig niedermolekulare Bereiche und Fibrillenenden reagieren. Cellulose schmilzt nicht, sondern zersetzt sich thermisch bei 180 °C, jedoch kann sie auch oxidativ oder alkalisch zersetzt werden. (Krässig et al. 2004)

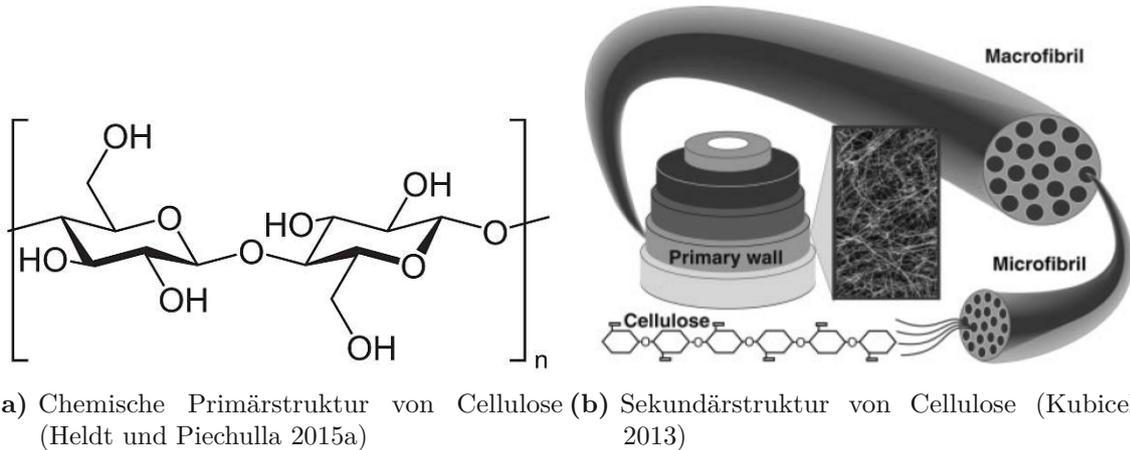


Abb. 1.2: Strukturen von Cellulose

Mit einer jährlichen Produktion von 1,3 Milliarden Tonnen weltweit ist Cellulose ein wichtiger Rohstoff und die Anwendungen sind zahlreich. Abgesehen von den direkten Anwendungen als Bestandteil von Holz, Flachs, Jute oder Baumwolle, beschäftigt sich eine eigene Sparte, die Papier- und Zellstoffindustrie, mit der Gewinnung von Cellulose und Cellulosefasern aus Holz und anderer Biomasse und anschließender Verarbeitung zu einer Vielzahl von Produkten. Diese umfassen Papier, Karton, Filter und Hygieneartikel, aber auch Regeneratfasern wie Viskose, Modal oder Lyocell und Cellulosederivate wie Celluloseester und -ether. (Krässig et al. 2004)

1.1.3 Hemicellulose

Hemicellulose ist ein Sammelbegriff für eine heterogene Gruppe an verzweigten Polysacchariden in Pflanzen (Scheller und Ulvskov 2010), wobei der Name von der falschen Annahme kommt, dass sie eine Vorstufe zur Cellulose darstellen. Es gibt keine einheitliche Definition, wobei sie manchmal als jene Polysaccharide definiert werden, die durch Alkalilaugen extrahiert werden können (Heldt und Piechulla 2015a), manchmal jedoch auch darüber, dass die Hauptketten durch β -1-4-glycosidische Bindung gebildet werden. (Scheller und Ulvskov 2010) Damit ähneln sie zwar der Cellulose sehr stark, sind aber im Gegensatz zu dieser verzweigt und bilden daher keine Fibrillen aus. Innerhalb der Hemicellulosen werden je nach Monomeren und Seitenketten verschiedene Gruppen wie Xyloglucane, Xylane, Mannane und Glucomannane unterschieden, wobei die Zusammensetzung und die genaue Struktur der einzelnen Bestandteile sich je nach Pflanzenart stark unterscheidet und sogar innerhalb einer Pflanze variieren kann. Eine wichtige Funktion der Hemicellulose ist, die einzelnen Mikrofibrillen der Cellulose miteinander zu verbinden und so die Zellwand zusätzlich zu stabilisieren. Es wird auch vermutet, dass Hemicellulosen als Kohlenhydratspeicher für Samen dienen, allerdings sind diese und weitere Funktionen nicht restlos geklärt. (Scheller und Ulvskov 2010) Hemicellulosen fallen in großer Menge als Nebenprodukt bei

der Gewinnung von Cellulose(-fasern) an, wo sie meistens zur thermischen Nutzung verbrannt, manchmal allerdings auch zu Furfural und dessen Derivaten weiterverarbeitet werden. (Tokay 2000)

1.1.4 Lignin

Lignin (von lateinisch *lignum* = Holz) ist ein verzweigtes, polyaromatisches, dreidimensionales, amorphes Polymer, das weder über eine definierte Struktur, noch eine klare Zusammensetzung verfügt. (Saake und Lehnen 2007) Gebildet wird Lignin hauptsächlich aus drei verschiedenen, aber strukturell ähnlichen Phenylpropanoidmonomeren, Monolignole genannt. Alle drei Monolignole bestehen aus einem aromatischen Phenolring und einer aliphatischen Propanylgruppe mit Doppelbindung (α - β) und Hydroxygruppe an der γ -Position, wie in Abbildung 1.3 zu sehen ist. (Tian et al. 2016) Die Benennung der einzelnen Kohlenstoffatome folgt dabei einem von der IUPAC abweichendem Schema, bei dem das Kohlenstoffatom der Seitenkette als Nummer 1 durchgezählt wird, wie ebenfalls in Abbildung 1.3 zu erkennen ist. Die drei Monolignole unterscheiden sich nur um die Methoxygruppen an den Positionen 3 und 5, wobei ohne Methoxygruppen von *p*-Cumarylalkohol (1) gesprochen wird, bei einer Methoxygruppe von Coniferylalkohol (2) und bei zwei Methoxygruppen von Sinapylalkohol (3). (Saake und Lehnen 2007) Der Anteil der einzelnen Monolignole am Lignin unterscheidet sich je nach Pflanzenart, wobei Nadelholzlignin größtenteils aus Coniferylalkohol besteht, Laubholz zu gleichen Teilen aus Coniferyl- und Sinapylalkohol und Gräser alle drei enthalten. (Brunow und Lundquist 2010)

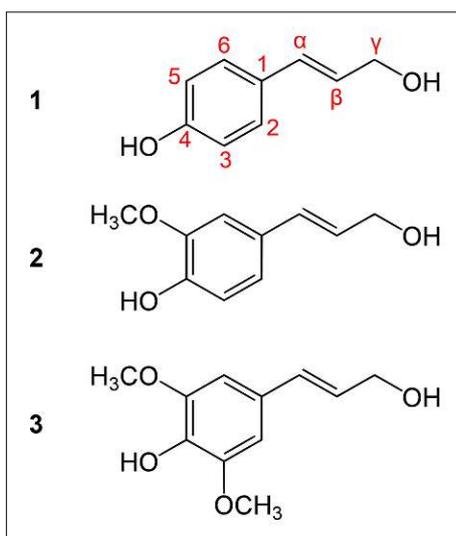


Abb. 1.3: Chemische Struktur und Nomenklatur der Monolignole (1 *p*-Cumarylalkohol, 2 Coniferylalkohol, 3 Sinapylalkohol) (Saake und Lehnen 2007)

Bei der Biosynthese von Lignin werden die Monolignole in Anwesenheit von Peroxidasen mit Wasserstoffperoxid zu Phenolradikalen oxidiert. (Heldt und Piechulla 2015b) Da diese resonanzstabilisiert sind, kann das freie Elektron sich verschieben und an den Positionen O-4, C-1, C-3, C-5 und C- β auftreten, wobei C- β die wahrscheinlichste ist. Dadurch besteht bei der Polymerisation eine Vielzahl an Möglichkeiten, wie die einzelnen Monomere sich miteinander verbinden können. Hierbei sind zwar β -O-4-Etherbindungen am häufigsten, aber es können auch andere Etherbindungen, C-C-Bindungen, Biphenyle oder cyclische Verbindungen auftreten, wie ein Modell der Ligninstruktur in Abbildung 1.4 zeigt. (Dimmel 2010) Die Häufigkeit der einzelnen

z.B. für Kraft-, Soda und Sulfitlignine bei 3000-20 000 g/mol oder für Lignin aus geschliffenem Holz bei 11 000 g/mol, während sie für natives Lignin unbekannt ist. Lignin ist amorph und thermoplastisch, wobei die Glasübergangstemperatur je nach Art, Molmasse und Wassergehalt zwischen 90-195 °C liegt. (Saake und Lehnen 2007) Je nach Molmasse zersetzt es sich bei 181-238 °C (Saake und Lehnen 2007) und hat einen Heizwert von 26,7 MJ/kg. (Calvo-Flores et al. 2015a) Lignin entsteht in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Cellulose, allerdings werden 98 % zur Energiegewinnung verbrannt. (Calvo-Flores et al. 2015a) Der Rest wird hauptsächlich als Füllstoff in Beton oder Ziegeln, als Bindemittel, Dispergiermittel oder Emulgator verwendet. (Saake und Lehnen 2007)

1.2 Bioraffinerie

Eine Bioraffinerie verarbeitet erneuerbare Biomasse durch chemische, physikalische und enzymatische Prozesse zu einer Vielzahl von Produkten wie Chemikalien, Kunststoff, Treibstoff oder Energie. (S.-T. Yang und Yu 2013) Dabei wird die Logik und Effizienz einer Erdölraffinerie, wie die Flexibilität an Ausgangsmaterialien, der Wechsel zwischen klar definierten Produkten, die Energiegewinnung, sowie die Ausnutzung des Produktstammbaums auf Biomasse übertragen. (Kamm et al. 2016)

Im Rahmen der Bioraffinerie wird die Biomasse (z.B. Holz, Getreide, Zuckerrohr, Gras, ...) in mehrere Grundstoffe (z.B. Cellulose, Stärke, Lignin ...) aufgespalten, die jeweils weiter zu Plattformchemikalien (z.B. Synthesegas, Zucker, Öle, ...) oder Energie umgewandelt werden. Die Plattformchemikalien können weiter zu Grundchemikalien (z.B. Ethanol, Glycerin, Furfural, ...) transformiert werden, die als Ausgangsstoffe für weitere Chemikalien (z.B. Ether, Olefine, Furane,...) und Stoffe dienen (z.B. Kraftstoffzusatz, Lösungsmittel, Emulgatoren, ...), die wiederum in einer Vielzahl von Gebieten wie Industrie, Verkehr, Textilien, Nahrungsmittel oder Bauwesen eine Anwendung finden. Dies ist in Abbildung 1.5 zusammengefasst, die erneut die Vielzahl an Grundstoffen, Zwischenprodukten, Produkten und Synthesewegen verdeutlicht. (Kamm et al. 2016)

Je nach verwendeten Rohstoffen und Produkten werden Bioraffinerien grob in drei Entwicklungskategorien eingeteilt: (Castilla-Archilla und Vincent O'Flaherty 2019)

- Die 1. Generation Bioraffinerien verwendet als Rohstoffe Feldfrüchte wie Mais, Getreide, Zuckerrüben oder Zuckerrohr. Diese müssen kaum vorbehandelt werden, sondern sind direkt für die Fermentation zu einem Produkt wie Bioethanol zugänglich, was ein großer Vorteil ist. Der Nachteil ist allerdings, dass Feldfrüchte in direkter Konkurrenz zu Nahrungs- und Futtermitteln stehen, da nur begrenzt Anbaufläche vorhanden ist. Bioraffinerien der 1. Generation wurden bereits in großer Zahl im Industriemaßstab gebaut und sind kommerziell erfolgreich. So gibt es zum Beispiel allein in den USA 199 Anlagen der 1. Generation zur Herstellung von Bioethanol. (Castilla-Archilla und Vincent O'Flaherty 2019)
- Die 2. Generation Bioraffinerien verwendet Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft als Rohstoff. Dadurch stehen sie, anders als die Bioraffinerien 1. Generation, nicht mehr in Konkurrenz zu Nahrungs- und Futtermitteln. (Castilla-Archilla und Vincent O'Flaherty 2019) Der Nachteil ist allerdings, dass Reststoffe nicht immer und in ausreichender Menge verfügbar sind (Castilla-Archilla und Vincent O'Flaherty 2019) und dass der Aufschluss von Lignocellulose sehr energieintensiv ist. (S.-T. Yang und Yu 2013) Bioraffinerien der 2. Generation gibt es schon oft als Pilotanlagen und werden bereits vereinzelt im Industriemaßstab gebaut. Um beim vorherigen Beispiel zu bleiben, gibt es in den USA 15 Anlagen

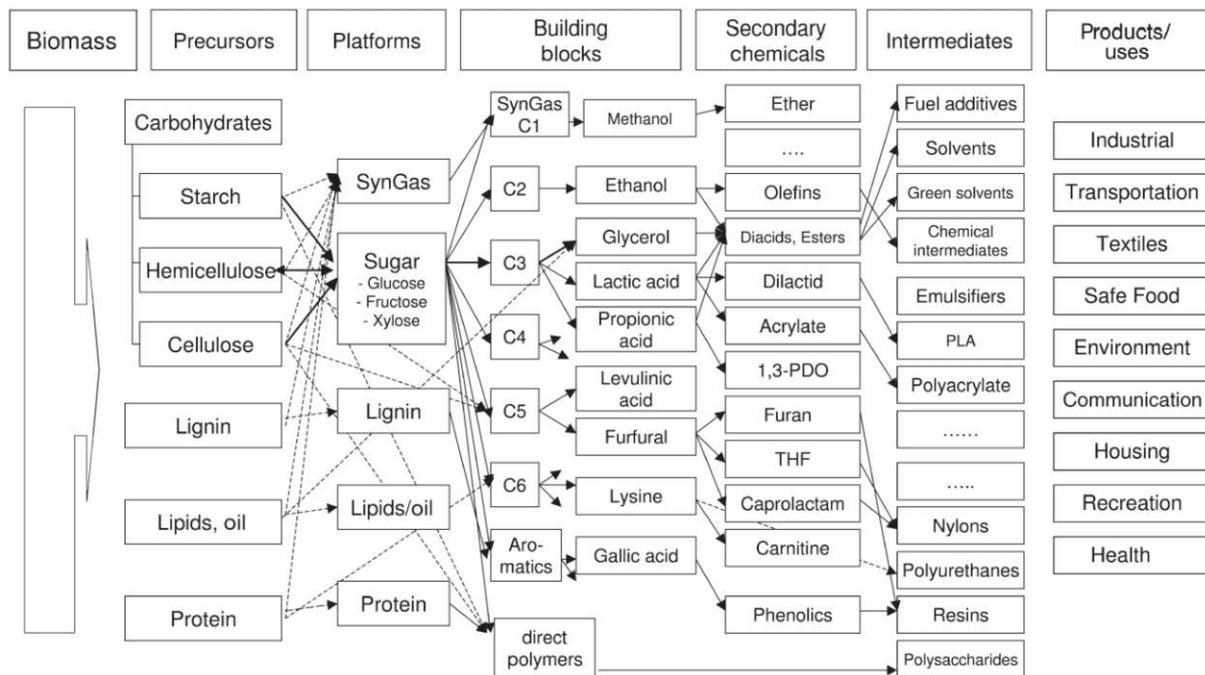


Abb. 1.5: Modellhaftes Fließbild einer Bioraffinerie (Kamm et al. 2016)

der 2. Generation zur Bioethanolherstellung. (Castilla-Archilla und Vincent O'Flaherty 2019)

- Die 3. Generation Bioraffinerien verwendet Algen oder Cyanobakterien als Rohstoff, wodurch ebenfalls keine Konkurrenz zu Nahrungs- und Futtermitteln besteht. Zusätzlich dazu ist die Bioraffinerie eine Kohlenstoffdioxidsenke und Mikroalgen haben ein schnelleres Wachstum als Landpflanzen. Der große Nachteil ist, dass dafür komplexe Technologien zur Isolierung und Aufbereitung der Wertstoffe notwendig sind, die noch weitere Forschung und Entwicklung benötigen. (Castilla-Archilla und Vincent O'Flaherty 2019)

Da Lignin vor allem in Bioraffinerien der 2. Generation eine Rolle spielt, wird im Folgenden auf diese eingegangen. Trotz dieser Eingrenzung gibt es eine Unmenge an möglichen Arten von Biomasse, Synthesewegen, Produkten und dabei eingesetzten Verfahren, jedoch haben sich vier Systeme etabliert, die als vielversprechend angesehen und nun beschrieben werden. (Kamm et al. 2016)

1.2.1 Ganzpflanzen-Bioraffinerie

Eine Ganzpflanzen-Bioraffinerie verwendet Feldfrüchte, wie Getreide, Mais, Weizen oder Triticale, wobei - wie der Name bereits impliziert - die gesamte Pflanze genutzt wird. Dabei wird im ersten Schritt die Pflanze mechanisch in Korn und Stroh aufgeteilt. Das stärkehaltige Korn kann zu Schrot oder Mehl gemahlen und direkt für Nahrungsmittel verwendet, zu Bindemittel, Kleber oder Füllmaterial verarbeitet oder zu Stärke umgewandelt werden. Die Stärke kann entweder als Copolymer genutzt oder weiter verestert oder verethert werden. Eine andere Möglichkeit ist die biotechnologische Depolymerisation zu Glucose, die als Ausgangsstoff für eine Vielzahl von Produkten wie z.B. Ethanol dienen kann. Das Stroh hingegen kann zu Synthesegas vergast werden oder da Stroh Lignocellulose ist, als Ausgangsstoff für eine Lignocellulosebioraffinerie

dienen. Mit denselben Ausgangsstoffen ist außerdem die alternative Prozessführung des "wet milling" möglich, wo das Korn gequollen und anschließend gepresst wird, wodurch die einzelnen Bestandteile wie Stärke, Öle oder Aminosäuren besser gewonnen werden können. Ein großer Nachteil an diesem Konzept sind vor allem die hohen Kosten. (Kamm et al. 2016)

1.2.2 Grüne Bioraffinerie

Eine Grüne Bioraffinerie verwendet hingegen entsprechend ihres Namens verschiedene grüne Pflanzen, wie z.B. Gras, Klee oder unreifes Getreide als Rohstoff. Die Vielfalt der Rohstoffe ermöglicht auch eine große Bandbreite an Produkten. Dafür wird die Biomasse zuerst in einen faserreichen Presskuchen und einen nährstoffreichen Saft getrennt. (S.-T. Yang und Yu 2013) Der Saft kann weiter in Enzyme, Aromen, Pigmente und Kohlenhydrate aufgeteilt oder auch fermentiert und zu Milchsäure und deren Derivate, Aminosäuren, Ethanol oder Enzymen umgewandelt werden. Der Presskuchen hingegen kann zu Futtermittelpellets verarbeitet oder als Ausgangsmaterial für die Synthesegasproduktion genutzt werden. Ein Vorteil dieses Konzepts ist, dass viel Biomasse pro Hektar angebaut werden kann, diese billig ist und auch mit der Landwirtschaft verknüpfbar. (Kamm et al. 2016)

1.2.3 Zwei-Plattform-Konzept

Beim Zwei-Plattform-Konzept wird die Biomasse im Prozess in eine Zuckerplattform und Synthesegasplattform aufgeteilt. Die Zuckerplattform basiert dabei auf biochemischen Prozessen und ermöglicht die Fermentierung und Weiterverarbeitung zu Chemikalien und Polymeren. Die Synthesegasplattform hingegen basiert auf thermochemischen Prozessen wie Vergasung, manchmal auch Pyrolyse oder Verbrennung, und dient zur Energie- und Treibstoffgewinnung. Der Vorteil davon ist, dass die Technologien der jeweiligen Plattformen bereits erforscht sind und flexibel zwischen ihnen gewechselt werden kann. (Kamm et al. 2016)

1.2.4 Lignocellulose-Bioraffinerie

Eine Lignocellulose-Bioraffinerie verwendet lignocellulosische Biomasse und Abfälle als Rohstoff. Die Bandbreite der Rohstoffe ist sehr groß und umfasst Holz und hölzerne Pflanzenteile (Äste, Rinde, Wurzeln), Stroh, Gras und Schilf, aber auch Papier- und Kartonabfälle. Der erste Schritt ist der Aufschluss der Lignocellulose in die drei Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin, deren Eigenschaften bereits in Kapitel 1.1 besprochen wurden. (H. Chen 2015) Die Cellulose kann anschließend direkt für Cellulosederivate verwendet oder durch enzymatische oder chemische Hydrolyse in ihre Glucosebausteine zerlegt werden. Diese dienen als Ausgangsstoff für die Fermentation zu Treibstoffen, wie z.B. Ethanol, Carbonsäuren, wie z.B. Milchsäure oder Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton. Eine Alternative ist die Umwandlung zu Hydroxymethylfurfural und weiter zu Lävulinsäure, die als Plattformchemikalie dient. Die Hemicellulosen können direkt als Pflanzengummi und damit als Verdickungsmittel, Bindemittel, Emulgator oder Stabilisator verwendet, oder mittels Hydrolyse in Xylose zerlegt werden, die weiter zu Furfural und Produkten wie Nylon verarbeitet werden kann. Da Lignin hingegen nur schwer in seine Monomere gespalten werden kann, sind dessen Anwendungsmöglichkeiten beschränkt. Eine Verwendung als Bindemittel, Klebstoff oder Brennstoff wird als Optionen gesehen. Abbildung 1.6 bietet einen Überblick über alle beschriebenen Prozesse und Produkte. Ein wichtiger Vorteil der Lignocellulose-Bioraffinerie ist, dass der eingesetzte Rohstoff sehr billig und in großen Mengen verfügbar ist und sehr variabel sein kann. Ein Nachteil ist allerdings, dass der Aufschluss sehr energieintensiv und die Nutzung

und Verarbeitung von Lignin noch im Forschungsstadium ist. (Kamm et al. 2016) Da Lignin und dessen mögliche Produkte in Lignocellulose-Bioraffinerien eine große Rolle spielen, wird in Folge auf diese eingegangen.

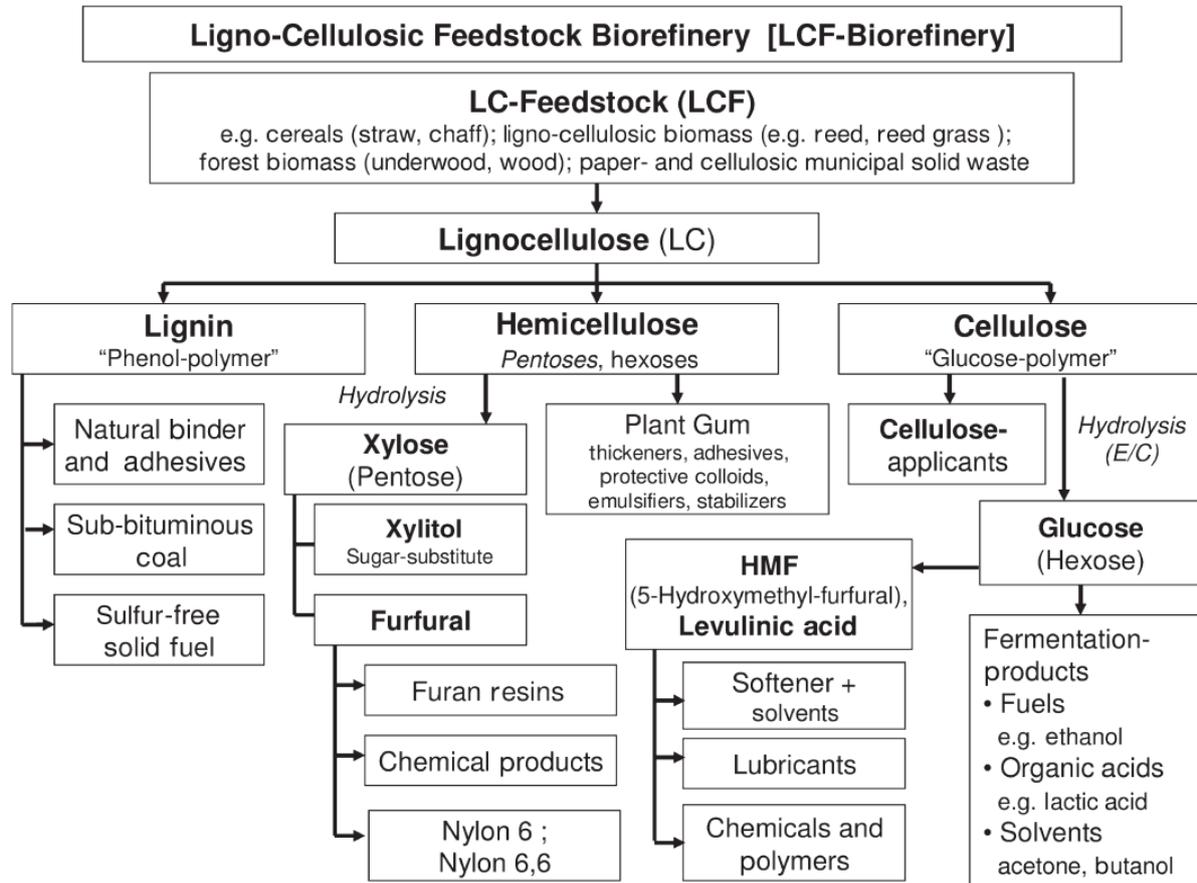


Abb. 1.6: Modellhaftes Fließbild einer Lignocellulose-Bioraffinerie (Kamm et al. 2016)

1.3 Aufschluss

Aufgrund der chemischen, enzymatischen und physikalischen Widerstandsfähigkeit von Lignocellulose ist der Aufschluss ein chemikalien- und energieintensiver Schritt. Zusätzlich dazu werden die Eigenschaften und Form der erhaltenen Cellulose, Hemicellulosen und Lignin wesentlich vom Aufschluss mitbestimmt. Deshalb ist ein optimierter und an die Produkte angepasster Aufschluss essentiell für die Realisierbarkeit einer Lignocellulose-Bioraffinerie. (T. H. Kim 2013)

1.3.1 Sulfatverfahren

Beim Sulfatverfahren (auch Kraftverfahren) wird die mechanisch zerhackte Lignocellulose mit Natriumhydroxid und Natriumsulfid für 2 Stunden bei 170 °C gekocht. (T. H. Kim 2013) Dadurch werden die β -O-4-Verbindungen des Lignins gespalten (Gellerstedt 2009) und das Molekulargewicht reduziert, sodass rund 90-95 % in Lösung gehen. (H. Chen 2015) Dadurch geht die Struktur der Lignocellulose verloren und die Cellulose und Hemicellulosen werden zugänglich für die weitere Verarbeitung. Die entstandene Ligninlösung (Schwarzlauge) wird anschließend zur

Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien und Energiegewinnung verbrannt. (H. Chen 2015) Eine chemische oder höherwertige Nutzung ist hierbei schwierig, da das Lignin als Thiolignin vorliegt und die Schwarzlauge noch Aufschlusschemikalien und andere organische Verbindungen enthält. Zusätzlich sind die Eigenschaften der Schwarzlauge stark vom eingesetzten Rohstoff und der Prozessführung abhängig. (Fatehi und J. Chen 2016) Das Sulfatverfahren wird aufgrund der hohen Ausbeute in großem Maßstab eingesetzt und macht, wie in Abbildung 1.7 zu erkennen ist, 65 % der weltweiten Zellstoffproduktion aus. (Biermann 1996)

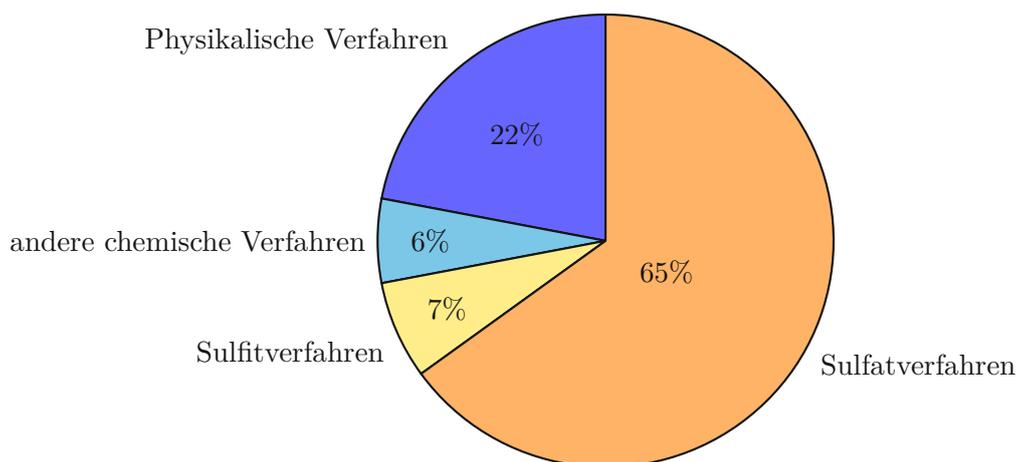


Abb. 1.7: Anteile der verschiedenen Aufschlussverfahren an der Zellstoffproduktion (Biermann 1996)

1.3.2 Sulfidverfahren

Beim Sulfidverfahren wird die Lignocellulose mit verschiedenen Sulfid- bzw. Bisulfidsalzen im sauren oder neutralen Milieu gekocht. Die Sulfitionen substituieren dabei funktionelle Gruppen an den Propanylseitenketten, wodurch die Polymerstruktur von Lignin teilweise zerfällt und das Lignin in Lösung geht. Dadurch können Cellulosen und Hemicellulosen abgetrennt werden. (H. Chen 2015) Das dabei entstehende Lignosulfonat kann anschließend als Klebstoff oder Betonzuschlagsstoff verwendet werden (Fatehi und J. Chen 2016), allerdings sind die Sulfidgruppen hinderlich bei einer eventuellen chemischen Weiterverarbeitung oder Polymerisation. (Westwood et al. 2016) Rund 7 % der weltweiten Zellstoffproduktion erfolgt mittels des Sulfidverfahrens. (Biermann 1996)

1.3.3 Sodaverfahren

Das Sodaverfahren funktioniert ähnlich wie das Sulfatverfahren, jedoch wird kein Natriumsulfid eingesetzt. Dadurch ist die Reaktivität herabgesetzt und das Verfahren eignet sich nur für leicht aufschließbare Pflanzen, wie Gräser oder Stroh. (Biermann 1996) Durch den Verzicht auf Schwefelverbindungen hat jedoch das Lignin keinen Schwefelanteil und kann mit hoher Reinheit gewonnen werden. (H. Chen 2015)

1.3.4 Physikalische Verfahren

Während bei chemischen Verfahren die Struktur der Lignocellulose durch chemische Reaktionen zerstört wird, geschieht dies bei physikalischen Verfahren mittels mechanischer Spannung, Drucks,

Temperatur, Wasser oder Kombinationen davon. Mechanisch erfolgt dies durch einem rotierenden Schleifstein auf den das Holz gepresst und zu Hackschnitzel zerschliﬀen wird. Anschließend wird es im Refiner weiter zerkleinert und die Faserstruktur zerstört. Zur leichteren Zerstörung der Lignocellulosestruktur können eine oder beide Schritte auch unter Druck und/oder bei hohen Temperaturen stattfinden. Ein Nachteil des mechanischen Prozesses ist der hohe Energieverbrauch und die mangelnde Beständigkeit des daraus resultierenden Papiers. (Ragner et al. 2016)

Eine andere physikalische Möglichkeit ist der Aufschluss mittels Heißwasser und Druck oder durch eine Dampfexplosion. Durch die isochore Erhitzung von Wasser auf rund 200 °C erhöht sich dessen Polarität, Diffusivität und Ionenstärke, wodurch es einem organischen Lösungsmittel bzw. einer Säure ähnelt und die Lignocellulosestruktur aufschließen kann. Zwar ist die Ausbeute deutlich niedriger als bei anderen Verfahren, jedoch kommen keine giftigen oder umweltschädlichen Lösungsmittel und Aufschlusschemikalien zum Einsatz. (Cybulska und Mette Thomsens 2019)

Ein spezielleres, physikalisches Verfahren ist die Injektion von Heißdampf, wodurch die Lignocellulose aufquillt. Durch eine anschließende Entspannung explodiert die Struktur und wird zerstört. Der Vorteil dabei ist, dass es weniger energieintensiv als mechanische Verfahren ist und nur Wasser zum Einsatz kommt, allerdings ist die Zerstörung der Lignocellulosestruktur nur unvollständig und unerwünschte Nebenreaktionen treten auf. (Cybulska und Mette Thomsens 2019)

1.3.5 Organosolv

Beim Organosolvverfahren erfolgt der Aufschluss mittels organischer Lösungsmittel (organic solvent, kurz organosolv), die Teile der Lignocellulose lösen. Da Lignin bei Normalbedingungen aber nur eingeschränkt löslich ist, muss zusätzlich Druck und/oder Temperatur aufgebracht oder ein Katalysator, wie z.B. eine starke Säure, zugegeben werden. Die Hemicellulose kann anschließend durch ein wässriges Lösungsmittel abgetrennt werden. (Cybulska und Mette Thomsens 2019) Die Vielfalt an organischen Lösungsmitteln ist dabei sehr groß und umfasst kurzkettige Alkohole (Methanol, Ethanol, aber auch Propanol, Isopropanol und Butanol), Carbonsäuren (Ameisensäure und Essigsäure), Phenole und Kresole, Ethylacetat und Amine. (Muurinen 2000)

Der große Vorteil des Prozesses liegt darin, dass Lignin in hoher Ausbeute und Reinheit gewonnen wird, aber gleichzeitig chemisch kaum modifiziert ist, wodurch es besser zu höherwertigen Produkten verarbeitet werden kann. (Jung und K. H. Kim 2015) Außerdem wird die Kristallinität der Cellulose reduziert, wodurch diese besser für eine enzymatische Weiterverarbeitung zugänglich ist. Deshalb und aufgrund des geringen Umwelteinflusses eignet sich der Organosolvprozess hervorragend als Aufschluss für eine Lignocellulose-Bioraffinerie. (Cybulska und Mette Thomsens 2019) Ein Nachteil ist allerdings, dass organische Lösungsmittel in großen Mengen benötigt werden und die Rückgewinnung energie- und kostenintensiv ist. (H. Chen 2015) Aus der Vielzahl der in der Forschung untersuchten möglichen organischen Lösungsmittel und Kombinationen dieser haben sich zwei als vielversprechend erwiesen, die im Folgenden erläutert werden. (Cybulska und Mette Thomsens 2019)

1.3.5.1 Essigsäure

Da die Delignifizierung beim Aufschluss durch die Anwesenheit von Hydroniumionen katalysiert wird, basieren mehrere Verfahren auf der Verwendung von Essigsäure. Beim Acetosolvverfahren wird zur zusätzlichen Katalyse noch 0,5-3 % Salzsäure hinzugegeben. Durch die Salzsäure kann die Aufschlusstemperatur auf 110 °C gesenkt werden, jedoch verursacht das darin enthaltene

Chlor starke Korrosion. Deshalb erfolgte die Weiterentwicklung zum Acetocellverfahren, bei dem nur Essigsäure eingesetzt wird, aber der Aufschluss bei 190 °C erfolgt. Durch die Zugabe von Essigsäureethylester (Biodyneverfahren) kann außerdem Hemicellulose als eigene wässrige Phase abgeschieden werden. (Cybulska und Mette Thomsens 2019)

1.3.5.2 Ethanol

Beim Alcell- (Calvo-Flores et al. 2015a) oder Lignolverfahren wird als organisches Lösungsmittel Ethanol bzw. ein Ethanol-Wasser-Gemisch verwendet. Der Aufschluss erfolgt bei 185-190 °C für 30-90 min, wobei die Etherbindungen des Lignins gespalten werden und dieses in Lösung geht. Aufgrund der hohen Temperaturen zersetzen sich außerdem die Hemicellulosen teilweise, wobei die dabei entstehende Essigsäure und andere Zerfallsprodukte eine katalytische Wirkung haben. Die Cellulose wird anschließend enzymatisch hydrolysiert und kann zu z.B. Ethanol weiterverarbeitet werden. Das daraus gewonnene Ethanol kann zwar wiederum Lösungsmittelverluste ersetzen und als Treibstoff dienen, ist allerdings nicht das Hauptprodukt. Produkte aus Hemicellulose wie Xylose, Furfural oder Essigsäure tragen ebenfalls zur Wertschöpfung bei. (Cybulska und Mette Thomsens 2019) Auch das Lignin in gelöster Form kann aufgrund seiner Reinheit für höherwertige Produkte verwendet werden. Die Verwendung von Lignin ist jedoch aufgrund dessen struktureller Komplexität und Heterogenität schwierig und die Prozesse befinden sich noch in Entwicklung. (Jung und K. H. Kim 2015) Ein vielversprechender Prozess ist die Fällung des Lignins zu kolloidalen Ligninpartikeln. (A. Miltner et al. 2018)

1.4 Theorie der Fällung

Kristallisation ist das Überführen eines oder mehrerer Stoffe in den kristallinen Zustand. (Gnielinski et al. 1993) Fällung hingegen ist nicht eindeutig definiert und bezeichnet oft eine sehr schnell ablaufende Kristallisation, wird aber auch manchmal über die chemische Reaktion oder Irreversibilität definiert. Obwohl Fällung und Kristallisation keine Synonyme sind, sind die Verfahren sehr ähnlich und lassen sich auf dieselben Gesetzmäßigkeiten zurückführen. (Mullin 2003)

1.4.1 Übersättigung

Eine Lösung ist gesättigt, wenn sie sich (bei bestimmten Bedingungen) im thermodynamischen Gleichgewicht mit der festen Phase ihrer gelösten Stoffe befindet. Jene Konzentration an gelösten Stoffen, bei der eine Lösung gesättigt ist, wird Sättigungskonzentration genannt und ist abhängig von Stoffeigenschaften und der Temperatur. Sind mehr Stoffe darin gelöst als die Sättigungskonzentration, dann wird sie als übersättigt bezeichnet. Trotz Übersättigung kann die Lösung metastabil sein, aber ab einem gewissen Punkt wird die Lösung labil und es kommt zur Keimbildung und Kristallisation. Die Grenze zwischen labilem und metastabilem Zustand ist dabei nicht exakt messbar, sondern von vielen Faktoren wie die Anwesenheit von Kristallen oder Fremdstoffen und dem Rühren abhängig. Um die Fällung bzw. Kristallisation zu starten, muss die Lösung vom ungesättigten oder metastabilen Zustand in den labilen Zustand gebracht werden, was z.B. durch eine Senkung der Temperatur geschehen kann. Abbildung 1.8 verdeutlicht hier nochmals die verschiedenen Zustände einer Lösung und die Temperaturabhängigkeit des Systems. (Mullin 2003)

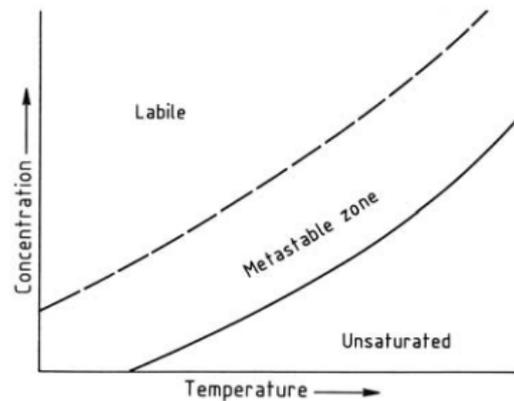


Abb. 1.8: Sättigungsbereiche einer Lösung (Mullin 2003)

1.4.2 Keimbildung und Wachstum

Aufgrund der Übersättigung bilden sich Keime von Kristallen bzw. Feststoffpartikeln, wobei die Keimbildung ein sehr komplexer und unscharf definierter Vorgang ist und nach mehreren Mechanismen ablaufen kann. Dabei werden folgende Unterscheidungen getroffen: (Mullin 2003)

- Primäre, homogene Keimbildung findet in Abwesenheit von Partikeln statt. Damit sich ein Keim bilden kann, muss die freie Gibbsenergie des Phasenübergangs die Oberflächenspannung zwischen den Phasen ausgleichen bzw. überschreiten. (Mullin 2003)
- Primäre, heterogene Keimbildung findet in Anwesenheit von Fremdstoffen statt. Durch Adsorption an den Fremdkörpern ist die benötigte Energie für die Keimbildung herabgesetzt, wodurch die heterogene Keimbildung schneller und bei niedrigerer Übersättigung abläuft als die homogene. Da technische Lösungen (gewollt oder ungewollt) Fremdstoffe enthalten, ist dieser Mechanismus für die Anwendung relevanter. (Mullin 2003)
- Sekundäre Keimbildung findet in Anwesenheit von Kristallen bzw. Feststoffpartikeln des gelösten Stoffes statt. Dadurch tritt derselbe Effekt wie bei der heterogenen Keimbildung ein und zusätzlich begünstigt der Kontakt zwischen existierenden Kristallen und Wänden oder Rührer die Keimbildung. Dieser Zustand kann durch Zugabe eines Kristalls verfrüht herbeigeführt werden. (Mullin 2003)

Bei der Kristallisation spielt aufgrund der langsamen Geschwindigkeit vor allem sekundäre Keimbildung eine Rolle. Da die Fällung jedoch meistens sehr schnell und bei hoher Übersättigung abläuft, dominiert hier die primäre Keimbildung und es bilden sich viele kleine Partikel. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit ist es auch eine große Herausforderung eine uniforme Übersättigung herzustellen, weshalb auch die Mischform, der Rührer und die hydrodynamischen Verhältnisse einen großen Einfluss auf die Fällung haben. (Lewis et al. 2015)

Durch die vielen kleinen Partikeln kommt es oft zu starker Agglomeration zwischen ihnen, was wieder von den Partikelkollisionen und damit hydrodynamischen Einflüssen bestimmt wird. Die Wachstumsrate der Partikel ist hingegen verhältnismäßig klein gegenüber der Keimbildungsrate und Agglomeration, weil die Löslichkeit bei einer Fällung meistens sehr niedrig ist. Somit ist die Zahl der Moleküle in Lösung, die zum Wachstum beitragen können, sehr gering und das Wachstum findet nur langsam statt. Ein weiteres Phänomen ist die (Ostwald-)Reifung. Da die Löslichkeit von der Partikelgröße abhängig ist, lösen sich bevorzugt kleine Partikel wieder auf und lagern sich an größeren an, was zu einem weiteren Wachstum führt. (Lewis et al. 2015) Reifung

ist allerdings nur für kleine Partikel ($< 1 \mu\text{m}$) relevant (Mullin 2003) und extrem langsam, sodass sie nicht während der Fällung selbst, sondern erst anschließend auftritt. (Lewis et al. 2015)

1.4.3 Fällungs- und Kristallisationsverfahren

Die Einteilung der Fällungs- und Kristallisationsverfahren erfolgt nach der Art, wie die Übersättigung hergestellt wird. Folgende Verfahren sind verbreitet: (Gnielinski et al. 1993)

- **Kühlungskristallisation:** Durch Abkühlen der Lösung wird die Löslichkeit gesenkt, was zur Übersättigung führt. Die Voraussetzung dafür ist, dass die Löslichkeit stark temperaturabhängig ist. (Gnielinski et al. 1993)
- **Verdampfungskristallisation:** Das Lösungsmittel wird mittels Wärme und manchmal leichtem Unterdruck (teilweise) verdampft, wodurch die Konzentration an gelösten Stoffen steigt und die Lösung übersättigt wird. (Gnielinski et al. 1993)
- **Vakuumkristallisation:** Durch Druckabsenkung verdampfen Teile des Lösungsmittels, wobei die Verdampfungsenthalpie der Lösung entzogen wird, sodass diese adiabat gekühlt wird. Dadurch sinkt die Löslichkeit und die Konzentration steigt, was zur Übersättigung führt. (Gnielinski et al. 1993)
- **Reaktionsfällung bzw. -kristallisation:** Zwei (oder mehr) Reaktanden werden gemischt, wobei das Produkt der Reaktion eine deutlich niedrigere Löslichkeit als einer (oder beide) der Reaktanden hat, was zur Übersättigung führt. Ein Reaktand liegt meist in Lösung vor, der oder die anderen können allerdings auch gasförmig sein. (Mullin 2003)
- **Verdrängungsfällung/Aussalzen:** Durch Zugabe einer zweiten Substanz (Antisolvent), die mit dem Lösungsmittel mischbar ist, wird die Löslichkeit reduziert und es kommt zur Übersättigung. Hierbei muss der gelöste Stoff im Antisolvent schlecht löslich und das Lösungsmittel wieder abtrennbar sein. Meistens ist dabei die Lösung wässrig und das Antisolvent organisch, aber auch andere Kombinationen sind möglich. (Mullin 2003) Die in dieser Arbeit untersuchte Fällung zu kolloidalen Ligninpartikeln erfolgt nach diesem Verfahren, wobei das Lösungsmittel organisch und das Antisolvent wässrig (bzw. Wasser) ist. (A. Miltner et al. 2018)

1.5 Fällung zu kolloidalen Ligninpartikeln

Die Herstellung von kolloidalen Ligninpartikeln aus Biomasse besteht im Wesentlichen aus drei Prozessschritten. Zuerst erfolgt der Aufschluss der Biomasse mittels Organosolvprozess, wobei ein Ethanol-Wasser-Gemisch eingesetzt und Ligninextrakt gewonnen wird. Aus dem Extrakt werden mittels eines Antisolvents die kolloidalen Ligninpartikeln ausgefällt und liegen in Suspension vor. Die kolloidalen Ligninpartikeln werden anschließend von der dispersen Phase abgetrennt und aufbereitet (Downstream Processing). (Beisl, A. Miltner et al. 2018) Im Folgenden soll nun der aktuelle Stand der Forschung dieser Arbeitsgruppe zusammengefasst und der in dieser Arbeit untersuchte Prozess festgelegt werden.

Wie schon zuvor in Kapitel 1.3 besprochen, haben der Rohstoff und die Parameter beim Aufschluss einen großen Einfluss auf den Extrakt und das spätere Produkt. So lässt sich Lignin aus Weizenstroh bereits bei geringeren Temperaturen in größeren Mengen extrahieren, als Lignin aus Holz. Steigende Temperatur erhöht generell die Ausbeute an Lignin, aber auch die Menge an Zuckerzerfallsprodukten, die das Lignin de facto verunreinigen. Selbst die Molmassenverteilung

des Lignins wird verändert, was in weiterer Folge auch die Fällung beeinflusst. (Adamcyk et al. 2021)

Bei der eigentlichen Fällung zu kolloidalen Ligninpartikeln handelt es sich um eine Verdrängungsfällung mit einem wässrigen Antisolvent. Die Übersättigung wird dabei durch Zugabe von Wasser (bzw. Wasser mit einem durch Schwefelsäure eingestellten pH-Wert) zum Ligninextrakt erreicht, wodurch das Lignin zum Teil als kolloidale Partikel ausfällt und in Suspension geht. (Beisl, Loidolt et al. 2018)

Wie bereits in Kapitel 1.4 erklärt, hat der Mischvorgang großen Einfluss auf die Fällung. Eine große Variabilität besteht bereits in der Form und Ausführung des Mischapparats, weshalb mehrere Optionen untersucht wurden, die auch verschiedene Verfahrensformen repräsentieren. Eine Möglichkeit ist das Einbringen des Antisolvents in einen Rührkessel voller Ligninextrakt mittels einer Antidiffusionsdüse (Batchverfahren). Eine andere Möglichkeit ist die Verwendungen eines T-Mischers, sodass konstante Mischbedingungen vorhanden sind (kontinuierliches Verfahren). Der T-Mischer kann dabei noch um ein statisches Mischelement erweitert werden, um eine bessere Durchmischung zu erzielen. Hierbei stellte sich heraus, dass die Ausbeute an Ligninpartikeln im T-Mischer mit statischen Mischelementen am höchsten ist, auch wenn die Ergebnisse für den T-Mischer (ohne Mischelemente) ähnlich sind. Der Grund hierfür ist, dass der T-Mischer die höchste Mischgeschwindigkeit und damit Übersättigung herstellen kann. (Beisl, Loidolt et al. 2018) Wird nun von einem kontinuierlichen T-Mischer ausgegangen, ist eine weitere, naheliegende Möglichkeit zur Beeinflussung des Mischvorgangs das Verhältnis von Ligninextrakt zu Wasser. Dabei wurde herausgefunden, dass ein Verhältnis von 1:2 bis 1:8 (Extrakt:Wasser) für die nötige Übersättigung sorgt und die Partikelgröße der resultierenden kolloidalen Ligninpartikeln mit steigendem Verhältnis abnimmt. Auch die Strömungsgeschwindigkeit im Mischer kann variiert werden, was wiederum den Mischvorgang beeinflussen kann. So werden die Partikel mit steigender Strömungsgeschwindigkeit von 37,5-112,5 mL/min ebenfalls kleiner, bis der Einfluss nachlässt und die Partikelgröße im Bereich von 112,5-187,5 mL/min unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist. (Beisl, A. Miltner et al. 2018) Der eingestellte pH-Wert des Antisolvents hat ebenfalls einen Einfluss auf die Ausbeute, wobei ein niedriger pH-Wert diese erhöht. Allerdings führt ein niedriger pH-Wert auch zu Agglomeration und damit größeren Partikeln, da das ζ -Potential nur im Bereich von pH-Werten von 5-11 minimal ist. (Beisl, Loidolt et al. 2018)

Aus diesen Resultaten ergibt sich das Mischerdesign und die Parameter für die weitere Forschung. Es wird ein T-Mischer verwendet, allerdings ohne statische Mischelemente, da diese nur wenig Einfluss ausüben. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 112,5 mL/min, damit die Partikel kleiner werden und weil eine weitere Erhöhung keine weiteren Vorteile bringt. Der pH-Wert hingegen wird auf 7 belassen, da so eine Agglomeration der Partikel verhindert werden kann und gleichzeitig der Prozess simplifiziert wird, da keine zusätzliche Säure zur Einstellung des pH-Werts benötigt wird. Allerdings sind das nicht alle Hebel, die zur Beeinflussung des Prozesses zur Verfügung stehen. Zum Beispiel ist unklar, wie sich eine Variation des Rohstoffs auf die Ausbeute und Partikelgröße auswirkt oder die Verwendung eines anderen Lösungsmittels als Ethanol-Wasser. Eine andere offene Frage ist auch, wie das System sich bei sehr niedrigen Fällungsverhältnissen wie z.B. 1:1 verhält. Diese Fragen sollen im Rahmen dieser Arbeit experimentell beantwortet werden.

Die Suspension nach der Fällung enthält zwar kolloidale Ligninpartikel, allerdings ist sie nicht direkt als Produkt geeignet. So enthält sie noch weitere Verunreinigungen, die beim Aufschluss gelöst wurden, wie Zucker und deren Zerfallsprodukte. Aber auch ein Teil des Lignins verbleibt noch in Lösung, was nicht nur eine zusätzliche Verunreinigung ist, sondern auch zu ungewünschter Agglomeration und Reifung führen kann. Außerdem ist die Suspension stark verdünnt und das Lösungsmittel alkoholisch, während für die meisten Anwendungen ein wässriges Konzentrat

benötigt wird. (M. Miltner et al. 2019) Zur Abtrennung des Lösungsmittels kann eine Zentrifuge verwendet werden (A. Miltner et al. 2018), allerdings ist dies sehr kostenintensiv und schlecht skalierbar, weshalb auf eine Ultra- bzw. Diafiltration zurückgegriffen wird. (M. Miltner et al. 2019)

Abbildung 1.9 fasst den eben beschriebenen Prozess zusammen. Lignin wird mittels eines Ethanol-Wasser-Gemisches (60 wt%) aus der Biomasse extrahiert und der Ligninextrakt durch Pressen und Zentrifugation abgetrennt. Mithilfe von Wasser als Antisolvent wird das Lignin aus dem Extrakt in einem T-Mischer ausgefällt und die dabei entstandenen kolloidalen Ligninpartikel durch eine Ultra- bzw. Diafiltration von der Suspension abgetrennt.

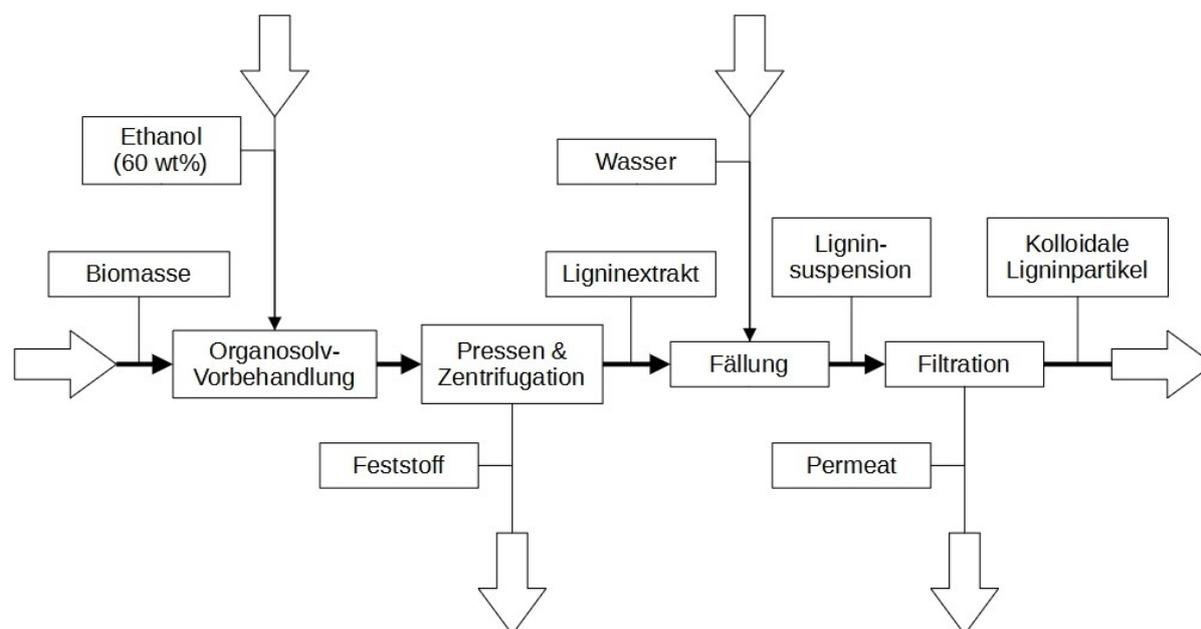


Abb. 1.9: Fließschema des Gesamtprozesses nach (A. Miltner et al. 2018) und (M. Miltner et al. 2019)

1.6 Anwendungen für nanoskaliges Lignin

Die bereits beschriebene Fällung zu kolloidalen Ligninpartikeln öffnet eine Bandbreite an neuen Möglichkeiten, da Nanopartikel und -strukturen aufgrund der großen spezifischen Oberfläche andere Eigenschaften als Makropartikel und -strukturen haben. Die dadurch ermöglichten, höherwertigen Anwendungsbereiche für kolloidale Ligninpartikel und andere Formen wie Fasern oder Kapseln sind in Abbildung 1.10 dargestellt und werden im Folgenden besprochen. (Beisl, Friedl et al. 2017)

Dabei ist zu bedenken, dass der Rohstoff und der Prozess großen Einfluss auf das finale Produkt haben. Dies bedeutet einerseits eine große Herausforderung, da die Flexibilität für ein bestimmtes Produkt hinsichtlich Rohstoffen und Aufschlussverfahren gering ist. Andererseits bedeutet dies auch eine große Chance, da so eine große Bandbreite an Produkten mit den verschiedensten Eigenschaften und Anwendungen möglich ist. (Beisl, Friedl et al. 2017)



Abb. 1.10: Potentielle Anwendungen für nanoskaliges Lignin (Beisl, Friedl et al. 2017)

1.6.1 Polymerverstärkung

Die Zugabe von Nanopartikeln zu Polymeren verbessert die mechanischen Eigenschaften wie Steifigkeit, Zähigkeit und Härte, erhöht die thermische Stabilität und ermöglicht die Herstellung von leistungsstarken Polymer-Nanoverbundwerkstoffen. Deren Eigenschaften übertreffen dabei aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Nanopartikel auch herkömmliche Verbundwerkstoffe. (Beisl, Friedl et al. 2017) So führt zum Beispiel der Einbau von 1 wt% Lignin in Cellulosetriacetat und eine anschließende Acetylierung zu einer verbesserten Homogenisierung und mechanischen Eigenschaften, wie des Elastizitätsmoduls und der Bruchspannung. (Nevarez et al. 2011) Auch Weizengluten, Polyvinylalkohol, Polylactat oder Naturkautschuk können durch Ligninnanopartikel verstärkt werden. Auffällig ist hierbei vor allem, dass selbst die Zugabe einer sehr geringen Ligninmenge von 1-3 wt% bis zur Verdopplung der Zugfestigkeit oder des Elastizitätsmoduls führen kann. (Beisl, Friedl et al. 2017)

1.6.2 UV-Blocker

Lignin enthält viele chromophore Gruppen, wie Phenol- oder Ketongruppen, die UV-Strahlung absorbieren, weshalb Lignin in Sonnenschutzmittel oder zur Textilimprägnierung genutzt werden kann. (Beisl, Friedl et al. 2017) Der UV-absorbierende Effekt ist dabei von der Partikelgröße abhängig und wird stärker, je kleiner die Partikel sind. Während zum Beispiel bei der Anwendung von Lignin in Makroform auf *E. coli* unter UV-Strahlung 67% überleben, so sind es bei Nanolignin bis zu 97%. (Yearla und Padmasree 2016) Die Zugabe von 2 wt% Lignin zu einer Sonnencreme erhöht den Lichtschutzfaktor von 15 auf 30, während eine Zugabe von 10 wt% ihn auf über 50 erhöht, was den stärksten erhältlichen Sonnenschutzmitteln entspricht. Zusätzlich dazu bleibt die Schutzwirkung auch über längere Expositionsdauern stabil. (Qian et al. 2015) Auch die Behandlung von Leinen erhöht deren UV-Beständigkeit, während es die bestehenden physikalischen und biophysikalischen Eigenschaften des Gewebes bewahrt. (Zimniewska et al. 2008)

1.6.3 Biozid

Lignin enthält auch phenolische Monomerfragmente, was eine Quelle für antibakterielle Stoffe darstellt, wobei dieser Effekt bei Monomeren mit einer Doppelbindung in $\alpha - \beta$ -Position und einer Methylgruppe in γ -Position am ausgeprägtesten ist. Aber auch die polyphenolischen Teile führen zu der Zerstörung der Zellwände von Bakterien. Dieser Effekt wird ebenfalls durch die Größe der Nanopartikel verstärkt, da aufgrund der großen Oberfläche viele funktionelle Gruppen reaktionsfähig sind und die mögliche Kontaktfläche vergrößert ist. (Beisl, Friedl et al. 2017) Die zurzeit für Desinfektion und medizinischen Gebrauch verwendeten Silbernanopartikel haben zwar eine ähnliche antibakterielle Wirkung, (Lara et al. 2011) können jedoch nur mit viel Aufwand deaktiviert und entsorgt werden. (Walser et al. 2012) Die bereits beschriebene Zugabe von Lignin zu Polymeren kann nicht nur die mechanischen Eigenschaften verbessern, sondern auch eine biozide Wirkung entfalten. Zum Beispiel führt der Einbau von 1 wt% Nanolignin und 3 wt% Cellulosenanokristalle in Polylactid zu einer signifikanten Verlangsamung der Bakterienvermehrung von einem ausgewählten Pflanzenpathogen. (W. Yang et al. 2016) Es ist auch möglich, die antibakteriellen, antiviralen und fungiziden Eigenschaften von Silber zu nutzen, indem Lignin-nanopartikel damit beschichtet werden, wodurch die aktive Silberschicht Ionen abgeben kann, was Bakterien abtötet. Im Gegensatz zu einem Silbernanopartikel bleibt jedoch nach Abbau der Schicht ein inerter Ligninkern, der biologisch abbaubar ist. Zusätzlich wird der Silberverbrauch auf ein Zehntel reduziert, da nur die oberste Schicht aus Silber besteht. (Richter et al. 2015) Auch die in Kapitel 1.6.2 beschriebene Behandlung von Leinen erhöht nicht nur deren UV-Absorption sondern verbessert auch die bakteriziden Eigenschaften. (Zimniewska et al. 2008)

1.6.4 Antioxidans und Radikalfänger

Die phenolische Struktur von Lignin ermöglicht auch, freie Sauerstoffradikale zu reduzieren und Oxidationsreaktionen zu inhibieren. Die antioxidative Wirkung wird hierbei von verschiedenen funktionellen Gruppen bestimmt, darunter phenolische Hydroxygruppen ohne Etherbindung, Ortho-Methoxygruppen und aliphatische Hydroxygruppen. (Beisl, Friedl et al. 2017) Die Wirkung ist hierbei ebenfalls stark von der Partikelgröße abhängig. So wird die rund zehnfache Konzentration an Makroligninpartikeln benötigt, um dieselbe antioxidative Wirkung und denselben Radikalfängereffekt zu erzielen. Ein Indikator für diese Eigenschaften sind dabei die Reduktionsstärke und Löslichkeit des Lignins, die für Nanoligninpartikel ebenfalls stark erhöht sind. (Lu et al. 2012) Dieser Zusammenhang ist allerdings noch umstritten. (Yearla und Padmasree

2016) Auffällig ist jedoch, dass Nanoligninpartikel veränderte Eigenschaften im Vergleich zu Makropartikeln aufweisen, obwohl die chemische Struktur unverändert bleibt. (Lu et al. 2012)

1.6.5 Pickering-Emulsion

Emulsionen werden meist durch den Einsatz von Tensiden gebildet, die aus einer polaren Kopfgruppe und einem unpolaren Schwanz bestehen. Dadurch lagern sie sich an der Phasengrenzfläche zwischen wässriger und Ölphase an und stabilisieren diese. Pickering-Emulsionen erhalten hingegen ihre Stabilität durch Adsorption von Feststoffpartikeln an der Phasengrenzfläche. Da die Desorptionsenergie für Feststoffpartikeln im Allgemeinen höher ist als jene für Tenside, sind Pickering-Emulsionen stabiler als Emulsionen, die auf Tensiden basieren. (Beisl, Friedl et al. 2017) Nanoligninpartikel eignen sich für Pickering-Emulsionen und können zum Beispiel eine Wasser-Hexadecan-Emulsion bilden, die auch über den Verlauf einer Woche stabil ist. Dabei hängt die Stabilität von der Partikelgröße ab, wobei größere Partikel zu einer höheren Stabilität führen, allerdings auch zu größeren Tröpfchen der dispergierten Phase. (Nypelö et al. 2015) Mit Ligninnanopartikeln gebildete Pickering-Emulsionen können nicht nur als Produkt, sondern auch in einem Prozess eingesetzt werden. Zum Beispiel kann Styrol in eine saure Ligninlösung hinzugegeben werden, wodurch sich eine Pickering-Emulsion bildet. Die Tröpfchengröße kann hierbei über die Ligninkonzentration gesteuert werden. Danach wird das Styrol polymerisiert und durch Erhöhung des pH-Werts das Lignin wieder gelöst. Nach der Abtrennung des Polystyrols kann das Lignin durch Senkung des pH-Werts erneut ausgefällt werden, was einen geschlossenen Kreislauf ermöglicht und den Emulgatorverbrauch bei der Kunststoffherstellung reduziert. (Wei et al. 2012)

1.6.6 Karbonisierung

Kohlenstoffnanostrukturen haben viele hochwertige Anwendungen, wie Batterien, Superkondensatoren, Brennstoffzellen, Strukturverbundwerkstoffe oder Filter. Eine Möglichkeit zur Herstellung ist es, die Strukturen aus Lignin zu erzeugen und anschließend zu karbonisieren. (Beisl, Friedl et al. 2017) Zum Beispiel kann durch Elektrosponnen von Ligninlösung und anschließender Karbonisierung bei 850 °C unter inerte Atmosphäre Kohlenstofffasern erzeugt werden. Durch Imprägnierung mit Natrium- oder Kaliumhydroxid können diese aktiviert werden und erhalten eine poröse Struktur mit hoher spezifischer Oberfläche. Der Vorteil dabei ist, dass weniger Chemikalien und eine geringere Anzahl an Prozessschritten als bei gängigen Verfahren benötigt werden. (Hu und Hsieh 2013) Danach können die Kohlenstofffasern weiter zu Superkondensatoren verarbeitet werden, die eine außergewöhnlich hohe spezifische elektrische Kapazität aufweisen, welche selbst nach 5000 Ladezyklen nur um 4 % abnimmt. (Hu, Zhang et al. 2014) Auch bei der Herstellung poröser Strukturen durch Karbonisierung spielt die Partikelgröße eine Rolle, da kleinere Ligninpartikel zu einer größeren spezifischen Oberfläche und Porenvolumen führen. (Yiamsawas et al. 2017)

1.6.7 Wirkstoffträger

Eines der am meisten untersuchten Gebiete ist die Anwendung als Wirkstoffträger in der Medizin. Besonders hohle Partikel und Kapseln können für eine kontrollierte und gleichmäßige Abgabe sorgen und das häufig auftretende Problem umgehen, dass Wirkstoffträger direkt nach der Anwendung sehr viel Wirkstoff abgeben. (Beisl, Friedl et al. 2017) Zum Beispiel kann über die Bildung einer Emulsion Cumarin-6 in Nanoligninkapseln mit einer Größe von 50-300 nm

eingeschlossen werden. Die anschließende Wirkstoffabgabe erfolgt kontinuierlich und selbst nach 48 Stunden wurde nur die Hälfte der Wirkstoffmenge abgegeben. Außerdem ist die Abgabe abhängig vom pH-Wert, was zusätzliche Steuerungsmöglichkeiten schafft. (N. Chen et al. 2016) Im direkten Vergleich zwischen Kapseln, porösen und soliden Partikel zeigt sich auch, dass Kapseln deutlich mehr Wirkstoff transportieren und über denselben Zeitraum abgeben können. Die Wirkstoffabgabe wird dabei nicht nur von der Ölphase in den Kapseln beeinflusst, sondern lässt sich auch über das Enzym Laccase beschleunigen und steuern. (Yiamsawas et al. 2017) Aber selbst solide Nanoligninpartikel, die mit Eisenoxid und Resveratrol beschichtet wurden, verstärken die Stabilität, Akkumulation und Tumورهemmung im Vergleich zu freien Wirkstoffen. Zusätzlich dazu besitzen sie eine hohe Biokompatibilität, Wirkstoffbeladung und Stabilität und können aufgrund des Magnetismus von Eisenoxid auch für medizinische Untersuchungen genutzt werden. (Dai et al. 2017)

1.7 Messtechnik - Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Wie bereits dargelegt wurde, sind viele Eigenschaften von kolloidalen Ligninpartikeln von deren Größe abhängig. Da die Messung der Partikelgröße allerdings nicht trivial ist und vielen Einflussfaktoren unterliegt, wird nun das verwendete Messprinzip der Dynamischen Lichtstreuung erklärt.

Beim Auftreffen von polarisiertem Licht als elektromagnetische Welle auf ein Molekül, wird durch die Oszillation des elektrischen Feldes eine oszillierende Polarisation der Elektronen induziert, die sich als veränderliches, elektrisches Dipolmoment äußert. Da ein veränderlicher Dipol elektromagnetische Strahlung emittiert, wird das Molekül zur sekundären Lichtquelle und streut in alle Richtungen. In einem realen System liegt jedoch nicht nur ein einzelnes, ortsfestes Molekül vor, sondern eine große Anzahl an Molekülen, die sich aufgrund der Brownschen Molekularbewegung in zufällige Richtungen bewegen. Deshalb wird ein einfallender Lichtstrahl von allen Molekülen in alle Richtungen gestreut und die einzelnen Wellen interferieren, wodurch eine stark fluktuierende Intensität detektiert wird, wie im unteren Teil von Abbildung 1.11 zu sehen ist. (Wishard und Gibb 2019)

Durch die Fokussierung auf die Änderung der Intensität zwischen einem Zeitpunkt t und einem späteren Zeitpunkt $t + \tau$, wie im oberen Teil von Abbildung 1.11 zu sehen ist, wird die Autokorrelationsfunktion der Intensität $G(\tau)$ erhalten, die in Formel 1.1 dargestellt ist. Hierbei bezeichnet b eine Konstante, die vom Messgerät und den Einstellungen abhängig ist, D_t den translatorischen Diffusionskoeffizienten und q den Streuvektor. Die Autokorrelationsfunktion der Intensität wird hierbei durch Anpassung an die Messdaten errechnet. (Bhattacharjee 2016)

$$G(\tau) = 1 + b * \exp(-2D_t q^2 \tau) \quad (1.1)$$

Der Streuvektor lässt sich mittels Formel 1.2 berechnen, wobei n der Brechungsindex des Lösungsmittels, λ_o die Wellenlänge des Lichts im Vakuum und θ der Streuwinkel ist. (Bhattacharjee 2016)

$$|q| = \frac{4\pi n}{\lambda_o \sin(\theta/2)} \quad (1.2)$$

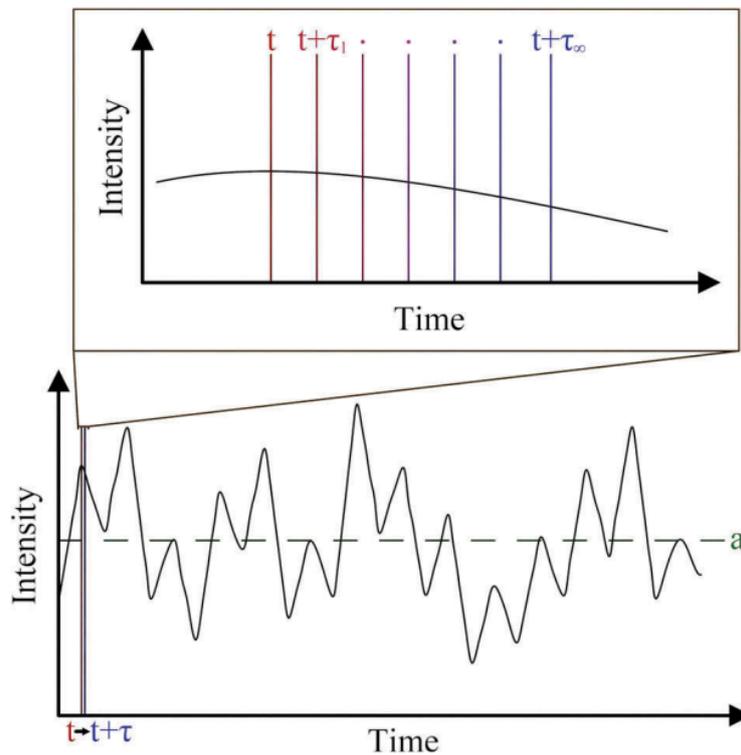


Abb. 1.11: Unten: Intensität des gestreuten Lichts im Zeitverlauf; Oben: Vergrößerung eines Ausschnitts mit mehreren Zeitpunkten (Wishard und Gibb 2019)

Dadurch kann der translatorische Diffusionskoeffizient D_t errechnet werden, über den sich nach Formel 1.3 (Stokes-Einstein-Gleichung) der hydrodynamische Radius R_H für ein solides, kugelförmiges Partikel bei unendlicher Verdünnung berechnen lässt. Hierbei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$), T die Temperatur und η die dynamische Viskosität. (Bhattacharjee 2016)

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (1.3)$$

Daraus folgt, dass die Messungen des hydrodynamischen Radius (oder Durchmessers) von mehreren Variablen, wie dem Messgerät, der Temperatur, der Viskosität und dem Brechungsindex des Lösungsmittels abhängen. (Bhattacharjee 2016)

Um ein präzises und richtiges Messergebnis zu gewährleisten, ist große Sorgfalt bei der Probenvorbereitung wesentlich. DLS-Messungen sind sehr sensibel gegenüber Verunreinigungen, weshalb Staub oder Fingerabdrücke auf den Probeküvetten sowie Gasblasen, Trübung, Agglomerate oder Niederschlag in der Probe vermieden werden sollten. (Wishard und Gibb 2019) Die Konzentration an Partikeln in der Lösung sollte hierbei weder zu hoch sein, um Mehrfachstreuungen zu vermeiden, noch zu niedrig, um eine ausreichend detektierbare Streuintensität zu erreichen. Außerdem kann das Lösungsmittel nicht nur über die Viskosität und den Brechungsindex das Ergebnis beeinflussen; auch eine Hydrat- bzw. Solventhülle kann die Messung verfälschen und Partikel größer erscheinen lassen. Auch farbige oder gar fluoreszierende Proben können die Messung stören. Des Weiteren wird von kugelförmigen Partikeln ausgegangen, was oft nur annähernd den realen Form entspricht. Das bedeutet, dass nicht die wahre Partikelgröße gemessen wird, sondern nur

die jenes hypothetischen, festen, kugelförmigen Partikels, das dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit wie die gemessenen Partikel aufweist. (Bhattacharjee 2016)

Trotzdem ist DLS ein geeignetes Messverfahren, um Rückschlüsse auf die Größe von Partikeln im Nanobereich zu ziehen: Es ist verlässlich, erfordert keine Kalibrierung vor jeder Messung und kann eine große Bandbreite an Partikelgrößen messen. Außerdem ist es zerstörungsfrei, benötigt nur geringe Probenmengen und ist im Vergleich zu anderen Verfahren schnell und billig. (Wishard und Gibb 2019)

Kapitel 2

Materialien und Methoden

2.1 Verwendete Materialien

Im Folgenden werden die verwendeten Geräte in Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 aufgelistet sowie in Abschnitt 2.1.3 erläutert und die verwendeten Materialien in Tabelle 2.3 aufgezählt.

2.1.1 Messgeräte

Tab. 2.1: Verwendete Messgeräte

Bezeichnung	Modell und Hersteller	Präzision
Analysewaage	ABT 320-4NM von KERN	$\pm 0,1$ mg
Laborwaage	Sartorius	± 10 mg
Partikelgrößenmessgerät	Litesizer 500 von Anton Paar	siehe Text

Wann immer möglich und zweckmäßig, wurde bei Wägungen aufgrund der höheren Auflösung die Analysewaage verwendet. In den seltenen Fällen, in denen dies nicht möglich war, wurde auf die Laborwaage zurückgegriffen.

Der Hersteller des Partikelgrößenmessgeräts machte keine konkreten Angaben zur Messpräzision, weshalb jeweils mindestens 3 Einzelmessungen durchgeführt wurden. Von jeder Probe wurden jeweils 2 mL unverdünnt und 20 μ L verdünnt auf 2 mL Wasser gemessen. Die dafür benötigten Stoffdaten für die Messung der Partikelgröße wurden nach Möglichkeit der Datenbank des Messgeräts oder der Literatur entnommen und im Bedarfsfall selbst bestimmt. Eine Auflistung aller verwendeten Daten samt Quelle befindet sich in Tabelle A.1 im Anhang. Der Anhang beinhaltet auch Tabelle A.2, die alle Messeinstellungen detailliert auflistet.

2.1.2 Präparative Geräte

Da Zentrifuge 1 während einer laufenden Versuchsreihe defekt wurde, wurde Zentrifuge 2 verwendet. Als der Einsatz von Zentrifuge 2 aufgrund der großen Volumina nicht mehr zweckmäßig war, wurde auf Zentrifuge 3 zurückgegriffen.

2.1.3 Laborapparaturen

Folgende verwendete Apparaturen wurden nicht kommerziell erworben, sondern eigens für den Forschungsbedarf erbaut. Da das Verständnis ihrer Funktionsweise essentiell ist, aber keine

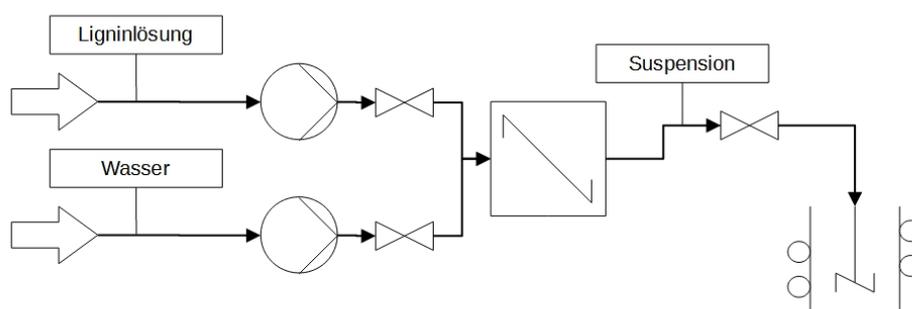
Tab. 2.2: Verwendete präparative Geräte

Bezeichnung	Modell und Hersteller	Einstellungen
Ultraschallbad	Ultrasonic Cleaner von Triton	10 min, 20 °C
Schüttler	von Aigner Laborbedarf	80 %, 20 °C
Zentrifuge 1	4K15 von Sigma	24 104 g, 20 min, 20 °C
Zentrifuge 2	5340R von Eppendorf	5448 g, 20 min, 20 °C
Zentrifuge 3	RC6+ von Sorvall	29 990 g, 20 min, 20 °C
Ultrazentrifuge	WX Ultra Series von Sorvall	207 000 g, 60 min, 20 °C
Trockenschrank	VENTI-Line von VWR	105 °C
Gefriertrockner	Alpha 1-4 LD plus von Christ	1 mbar, -35 °C
Rührplatte	RCT Basic von IKA	20 °C, 300 U/min

entsprechende Referenzen bei einem Hersteller vorliegen, werden diese Apparaturen hier im Detail beschrieben.

2.1.3.1 Fällungsapparatur

Mittels dieser Apparatur wurde das Lignin aus der Lösung als kolloidale Ligninpartikel ausgefällt. Je nach Bedarf wurden hierfür 4 oder 6 Spritzen mit jeweils entweder Ligninlösung oder Deionat befüllt und in eine Spritzenpumpe (Model 540061 von TSE Systems) eingelegt. Wie in Abbildung 2.1 erkennbar förderte die Pumpe die Flüssigkeiten mit gleichbleibendem und einstellbarem Volumenstrom in einen temperierten T-Mischer, wodurch sich die Flüssigkeiten vermischten und in weiterer Folge kolloidale Ligninpartikel ausfielen. Die Ligninsuspension wurde in einem temperierten, gerührten Gefäß aufgefangen. Die Ventile dienten zum Abriegeln bei Füll- und Reinigungsvorgängen und wurden im Fällungsbetrieb nicht benötigt.

**Abb. 2.1:** Fließschema der Fällungsapparatur

2.1.3.2 Dead-End-Filtrationsapparatur

Diese Apparatur dient zum Abtrennen der kolloidalen Ligninpartikel von der Suspension. Die Filterzelle wurde mit einer Membran vom Typ PM UH030 aus Polyethersulfon von NADIR ausgestattet, was einem Cut-Off von 30 kDa entsprach, wobei die Membranfläche 3,8 cm² betrug. Bis zu 30 mL der zu filtrierenden Flüssigkeit bzw. Suspension wurden eingefüllt und, wie auf Abbildung 2.2 erkennbar ist, durch Schließen der Verbindung zur Atmosphäre und Öffnen

der restlichen Ventile Druck in der Filterzelle aufgebaut. Der Druck betrug 10 bar und wurde mittels einer Stickstoffgasleitung aus dem Gasnetz des Gebäudes und des darin eingebauten Drosselventils aufgebaut. Dieses Trennverfahren ist aufgrund von Cut-Off und Prozessführung als eine Dead-End-Ultrafiltration zu charakterisieren.

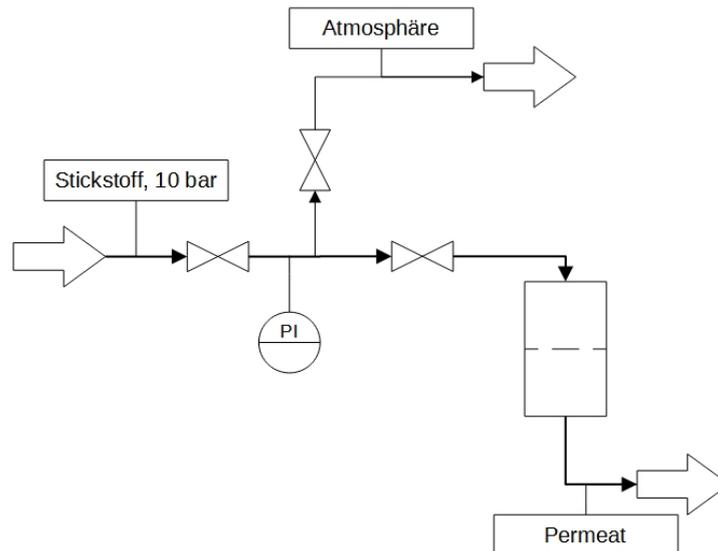


Abb. 2.2: Fließschema der Dead-End-Filtrationsapparatur

2.1.3.3 Tangentialflussfiltrationsapparatur

Diese Apparatur dient ebenfalls zum Abtrennen der kolloidalen Ligninpartikel aus der Suspension, wobei sie deutlich größere Volumina verwendet. Die Suspension wurde in einen Tank gegeben und mittels einer Zahnradpumpe wurde 5 – 8 bar Druck aufgebaut und die Flüssigkeit über drei in Serie geschaltete Membranmodule gefördert, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Ein anschließendes Drosselventil erlaubte es den Druck unabhängig von der Pumpleistung zu regeln, bevor die nun entspannte Flüssigkeit zurück in den Tank floss. Zwei Druckanzeigen ermöglichten die Messung des Gesamtdrucks sowie des Druckabfalls über die Membranmodule. Jedes Membranmodul verfügte über eine Membran mit einer Fläche von 80 cm^2 , was bei drei Modulen einer Gesamtfläche von $0,024 \text{ m}^2$ entsprach. Die eingesetzten Membranen unterschieden sich je nach Versuch und hatten einen Cut-Off von 10 – 50 kDa. Dadurch ist dieses Trennverfahren als eine Tangentialflussultrafiltration zu charakterisieren.

2.1.4 Chemikalien

Da beide Ligninsorten über mehrere Tage im Gefriertrockner gelagert worden waren, wurde angenommen, dass diese kein Wasser mehr enthalten. Der vom Hersteller durchgeführte Aufschluss von verschiedenster Biomasse zu Sweetwoods Lignin erfolgte mit einem neuartigen Verfahren, das in einem Rohrreaktor mit Förderschnecke abläuft. Dabei wurde die Biomasse innerhalb von 20 Sekunden zuerst gemahlen, dann erwärmt und mit einer (nicht näher spezifizierten) verdünnten Säure behandelt. (*Sweetwater Energy 2022*) UPM Lignin hingegen wurde durch die enzymatische Hydrolyse von Holz gewonnen. (*UPM Biochemicals 2022*)

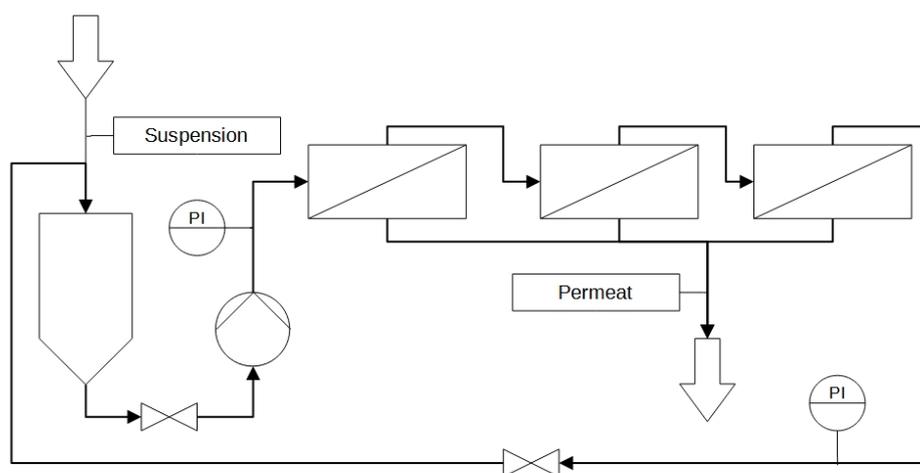


Abb. 2.3: Fließschema der Tangentialflussfiltrationsapparatur

Tab. 2.3: Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Hersteller	Eigenschaften
Deionat	-	Elek. Widerstand: > 18 MΩ/cm
Ethanol	Chem-Lab NV	Reinheit: > 99,8 %
Isopropanol	Carl Roth	Reinheit: > 99,5 %
Lignin "Sweetwoods"	Fibenol	Feuchte: ~ 0 %
Lignin "UPM"	UPM	Feuchte: ~ 0 %

2.2 Anpassung des Gesamtprozesses

Obwohl der Gesamtprozess das Extrahieren des Lignins direkt aus der Biomasse mittels Organosolvprozesses vorsieht, wurde kommerzielles Lignin zugekauft und dieses analog zum Organosolvprozess mittels Alkohols extrahiert. Grund hierfür war die mangelnde Durchführbarkeit des Organosolvprozesses in größerem Maßstab sowie die Erweiterung des Gesamtprozesses auf kommerzielle Lignine als Ausgangsstoff, was zu einer größeren Prozessflexibilität führt. Wie im Vergleich von Abbildung 1.9 und Abbildung 2.4 erkennbar ist, wird dadurch der Prozess dahingehend verändert, dass nun kommerzielles Lignin (anstatt Biomasse) der Ausgangsstoff ist und der aufwendigere Organosolvprozess durch simples Lösen und anschließende Abtrennung des nicht gelösten Lignins ersetzt wird. Die Abtrennung mittels Pressen und Zentrifugation in Abbildung 1.9 wird nur als Zentrifugation durchgeführt, ist allerdings aus Platzgründen nicht mehr in Abbildung 2.4 eingezeichnet. Die ebenfalls in Abbildung 2.4 eingezeichneten Einrahmungen mit verschiedenen Linientypen zeigen hierbei den Umfang der jeweiligen Laborversuche, die im Folgenden beschrieben werden. Dabei wird im Rahmen der Versuche erstmals die Vorfraktionierung bzw. ein gestufter Aufschluss untersucht, der bereits in A. Miltner et al. (2018) angedacht und in Serna-Loaiza et al. (2021) untersucht wurde. Die Vorfraktionierung dient dabei zur Entfernung der Hemicellulosen beim Aufschluss und eventueller Verunreinigungen kommerzieller Lignine.

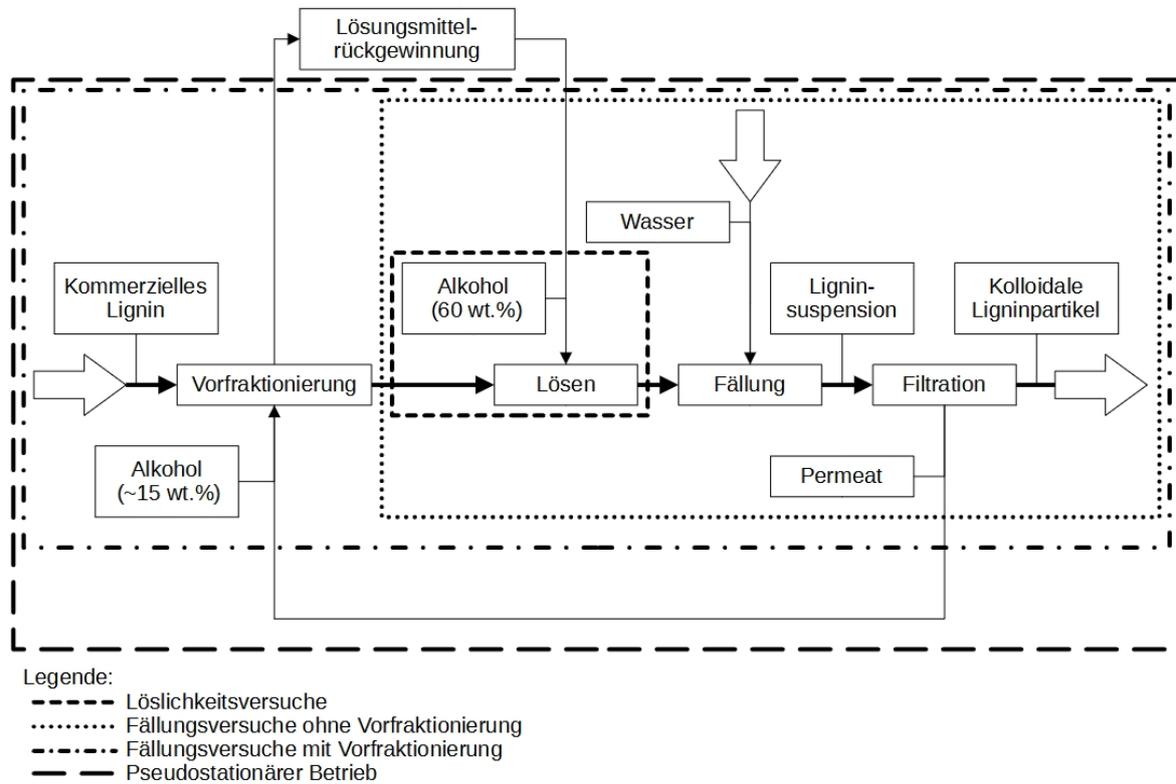


Abb. 2.4: Fließschema des Gesamtprozesses im Labor

2.3 Löslichkeitsversuche

Das Ziel dieser Versuchsreihe war, die Löslichkeitskurve der Ligninsorten UPM und Sweetwoods in einem Ethanol-Wasser-Gemisch und einem Isopropanol-Wasser-Gemisch mit variierender Zusammensetzung für eine fixe Beladung (in g Lignin pro kg Lösungsmittel) bei Umgebungstemperatur zu bestimmen, um eine Basis für eine theoretische Voraussage der Ausbeute bei der Fällung zu schaffen. Hierfür wurde bei der gegebenen Beladung und Temperatur jeweils für beide Ligninsorten und Alkohole in verschiedenen Mischungen mit Wasser eine Reihe von Punkten aufgenommen, um die Löslichkeitskurven zu approximieren, wobei ein besonderes Augenmerk auf den vermuteten Bereich der maximalen Löslichkeit bei Massenanteilen von 50 – 80 wt% Alkohol und den Massenanteilen nach der Fällung im Bereich von 15 – 30 wt% Alkohol gelegt wurde. Damit wurde jener Prozessteil abgedeckt, der in Abbildung 2.4 durch die strichlierte Linie eingerahmt wird.

2.3.1 Praktische Durchführung

Jeweils 0,075 g Lignin und 1,5 g Lösungsmittel wurden in ein 2 mL Mikroreaktionsgefäß eingewogen, was einer Beladung von 50 g/kg entsprach. Das Mikroreaktionsgefäß wurde verschlossen, zehn Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend über Nacht im Schüttler bei 80 % Leistung geschüttelt, sodass möglichst viel Lignin in Lösung geht. Danach war eine Färbung der Flüssigkeit je nach Alkoholanteil und Ligninsorte von fast klar und transparent bis hin zu tief dunkelbraun und opak erkennbar. Hierbei erreichte Sweetwoods im Allgemeinen dunklere

Färbungen und die Färbung wurde mit steigendem Alkoholanteil stärker, bis zu einem Maximum bei rund 50 – 70 % und einem anschließenden Abfall. Außerdem war bei klarer Flüssigkeit ein unlöslicher Bodensatz erkennbar. Da die so hergestellte Lösung eine relevante Menge ungelöster Partikel in Schwebelagung enthielt, wurde das Mikroreaktionsgefäß für 20 min in Zentrifuge 1 bei 24 104 g zentrifugiert. Nach der Zentrifugation war die Färbung der Lösung merklich schwächer und der Bodensatz klar erkennbar. Die Flüssigkeit wurde abgezogen und deren Masse bestimmt, sowie deren Trockensubstanz bei 105 °C.

Diese Vorgehensweise wurde für die Ligninsorten UPM und Sweetwoods sowie jeweils die Lösungsmittel Ethanol-Wasser und Isopropanol-Wasser für die Massenanteile 0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 100 % an Ethanol bzw. Isopropanol wiederholt, was insgesamt 48 Durchläufe entspricht.

Da die Ergebnisse besonders im Bereich des vermuteten Maximums von 50 – 80 % Massenanteil Ethanol bzw. Isopropanol stark schwankten, wurden die Versuche für jeweils beide Ligninsorten und beide Lösungsmittel für die Massenanteile 50, 55, 60, 65, 70, 75 und 80 % an Ethanol bzw. Isopropanol wiederholt und mit einer größeren Menge durchgeführt, um die Ungenauigkeiten durch z.B. Benetzung oder Kapillarwirkung zu verringern. Deshalb wurden jeweils 0,25 g Lignin und 5 g Lösungsmittel in ein Reagenzglas mit Schraubverschluss eingewogen. Darüber hinaus erfolgte die Durchführung der Versuche analog zur bereits beschriebenen Vorgangsweise, wobei für die Zentrifugation ein Transfer der Flüssigkeit in Zentrifugationsröhren aus Kunststoff nötig war.

2.4 Fällungsversuche

Das Ziel dieser Versuchsreihe war, die Auswirkungen der Wahl der Ligninsorte, des Alkohols im Lösungsmittel, des Fällungsverhältnisses und der Vorfraktionierung auf die Ausbeute bei der Fällung sowie die Gesamtausbeute und Partikelgröße des Produkts zu untersuchen. Hierfür fanden folgende Variationen der Parameter statt, die in Tabelle 2.4 aufgelistet sind. In Abbildung 2.4 umrahmt die punktierte Linie den abgedeckten Prozessteil ohne Vorfraktionierung, wohingegen die strichpunktierte Linie den Prozessteil mit Vorfraktionierung einrahmt.

Tab. 2.4: Variationen der Fällungsversuche

	Ligninsorte	Lösungsmittel	Fällungsverhältnis	Fraktionierung
Variationen	Sweetwoods	Ethanol	1:1	ohne Vorfraktionierung
	UPM	Isopropanol	1:2	mit Vorfraktionierung
			1:3	

2.4.1 Praktische Durchführung

2.4.1.1 Ohne Vorfraktionierung

Jeweils 1,5 g Lignin und 30 mL Lösungsmittel (60 wt% Ethanol bzw. Isopropanol) wurden in einem 40 mL Probengefäß vorgelegt, was einer Konzentration von 50 g/L entspricht. Das Probengefäß wurde verschlossen, 10 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend über Nacht auf der Rührplatte bei mindestens 300 U/min gemischt. Danach war eine dunkle, bräunliche Färbung der Flüssigkeit sowie nach kurzem Warten ein brauner Bodensatz zu erkennen. Da die so hergestellte

Lösung eine relevante Menge ungelöster Partikel in Schwebelösung enthielt, wurde die Flüssigkeit in ein Zentrifugenröhrchen transferiert und für 20 min bei mindestens 5448 g in Zentrifuge 1 oder 2 zentrifugiert. Nach der Zentrifugation waren Bodensatz und Flüssigkeit klar zu unterscheiden und die Flüssigkeit gold-orangefarben und transparent. Da der Bodensatz durch die Zentrifugation eine feste Tablette wurde, konnte der Überstand abgegossen und in die Fällungsapparatur eingegeben werden. Die volumetrischen Verhältnisse bei der Fällung betragen 1:1, 1:2 und 1:3 (Lösung:Wasser), was einer Spritzenzahl von 2/2, 2/4 und 1/3 (Lösung/Wasser) entspricht. Um einen gleichbleibenden Volumenstrom von 112,5 mL/min zu gewährleisten, wurde bei 6 Spritzen ein Volumenstrom pro Spritze von 18,75 mL/min und bei 4 Spritzen von 28,13 mL/min gewählt. Das gelöste Lignin wurde mit Wasser als Antisolvent gefällt, wodurch je nach Fällungsverhältnis ungefähr 60 – 120 mL Suspension entstanden, die Farbe auf braun wechselte und die Suspension intransparent wurde. Um verzerrende Effekte durch ein eventuelles Wachsen oder Agglomerieren der Partikel zu minimieren, wurde von der Suspension möglichst zeitnah der hydrodynamische Durchmesser mittels des Partikelgrößenmessgeräts bestimmt. Hierfür wurden sowohl 20 µL Suspension auf 2 mL Wasser verdünnt und dreimal gemessen, als auch 2 mL der unverdünnten Suspension. Rund 20 mL Suspension wurden mittels der Dead-End-Filtrationsapparatur bzw. der Ultrazentrifuge in Lösung und Partikel aufgetrennt, wobei die Ultrazentrifuge nach Fällungen im Verhältnis 1:1 zum Einsatz kam, da diese Suspensionen mit der vorliegenden Membran nicht innerhalb eines sinnvollen zeitlichen Rahmens getrennt werden konnten. Die Filtration wurde bei rund 10 bar Stickstoffdruck im Rahmen von mehreren Stunden bis Tagen bei einem Cut-Off von 30 kDa durchgeführt, wobei ein dunkelbrauner Filterkuchen entstand und das Permeat erneut eine gold-orangefarbene Färbung annahm. Die Zentrifugation wurde bei 207 000 g und für 60 min durchgeführt. Auch hier war eine Aufteilung in braunen Bodensatz und gold-orangefarbene Lösung erkennbar, die mittels Kunststoffpipette abgezogen wurde. Vom Permeat bzw. der zentrifugierten Lösung wurde die Flüssigkeitsmasse und die Trockensubstanz bei 105 °C bestimmt, ebenso wie von der originalen, ungetrennten Suspension.

Dieser gesamte Vorgang wurde für die Ligninsorten UPM und Sweetwoods sowie jeweils für Ethanol-Wasser und Isopropanol-Wasser als Lösungsmittel und für die volumetrischen Verhältnisse bei der Fällung von 1:1, 1:2 und 1:3 (Lösung:Wasser) wiederholt, wie bereits in Tabelle 2.4 aufgelistet. Diese Variationen wurden dreimal wiederholt.

2.4.1.2 Mit Vorfraktionierung

Jeweils 1,5 g Lignin wurden in einem 100 mL bzw. falls notwendig 250 mL Probengefäß vorgelegt und Lösungsmittel hinzugegeben, wobei Menge und Alkoholkonzentration der theoretisch nach der entsprechenden Fällung vorliegenden Flüssigkeit entsprach. Konkret bedeutet dies: Bei einem volumetrischen Fällungsverhältnis von 1:1 wurden 60 mL, ca. 28,2 wt% Alkohol, bei 1:2 wurden 90 mL, ca. 18,4 wt% und bei 1:3 wurden 120 mL, ca. 13,7 wt% verwendet. Das Probengefäß wurde verschlossen, 10 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend über Nacht auf der Rührplatte bei mindestens 300 U/min gemischt. Danach war eine dunkle, bräunliche Färbung der Flüssigkeit, sowie nach kurzem Warten ein brauner Bodensatz zu erkennen. Das Gemisch wurde in Zentrifugenröhrchen transferiert und für 20 min bei 5448 g in Zentrifuge 2 zentrifugiert, sodass ein klarer Bodensatz und eine je nach Lösungsmittelmenge goldene (geringe Menge) bis gelbe (hohe Menge) Flüssigkeit erkennbar war. Die Flüssigkeit wurde abgezogen und mittels Trockenmasse die Ligninbeladung bestimmt. Der verbliebene, feuchte Feststoff wurde über Nacht bei 1 mbar im Gefriertrockner getrocknet und anschließend gewogen. Je nach gewogener Menge wurde aliquot Lösungsmittel hinzugegeben, sodass dasselbe Verhältnis von Lignin zu Lösungsmittel eingestellt

wurde, wie in Abschnitt 2.4.1.1 beschrieben (50 g/L). Der weitere Ablauf erfolgte ebenfalls wie im obigen Abschnitt 2.4.1.1 beschrieben.

2.5 Pseudostationärer Betrieb

Das Ziel dieser Versuchsreihe war, die Auswirkungen eines stationären Betriebs mit einem teilweisen Lösungsmittelkreislauf auf die Parameter des Produkts wie z.B. Partikelgröße sowie eventuelle Akkumulationen im Kreislauf zu untersuchen. Der unvollständige Kreislauf ist auch auf Abbildung 2.4 zu erkennen, wo er von der langstrichlierten Linie eingerahmt ist.

Da keine vorhandene Anlage geeignet war, einen kontinuierlichen stationären Betrieb mit Lösungsmittelkreislauf durchzuführen, mussten die Einzeloperationen diskontinuierlich durchgeführt werden, wodurch jedoch ein stationärer Betrieb simuliert wurde.

2.5.1 Praktische Durchführung

25 g Lignin der Sorte Sweetwoods und 2 L Isopropanol (13,8 wt%) wurden in einem 2 L Probengefäß vorgelegt, was einer Konzentration von 12,5 g/L bzw. der Konzentration nach der Fällung entspricht. Der weitere Ablauf bis zur Filtration erfolgte wie bereits in Kapitel 2.4.1.2 beschrieben, mit den einzigen Unterschieden, dass bei 29 990 g zentrifugiert wurde und die Fällung nur im Verhältnis 1:3 stattfand. Danach wich der Ablauf wieder ab, denn die Suspension wurde in der Tangentialflussfiltrationsapparatur bei einem ansteigenden Druck von 5 – 8 bar, maximaler Pumpleistung und Betrieb aller drei Module in Serienschaltung im Verlauf eines Tages auf rund 300 mL eingedickt. Bei der ersten Wiederholung des Prozesses kamen hierbei Membrane mit einem Cut-Off von 30 kDa (PM UH030 aus Polyethersulfon von NADIR) zum Einsatz, bei der zweiten Wiederholung betrug der Cut-Off aufgrund von Verfügbarkeitsproblemen 50 kDa (PM UH050 aus Polyethersulfon von NADIR) und bei der dritten Wiederholung 20 kDa (PM UP020 aus Polyethersulfon von NADIR). Das resultierende Permeat hatte eine gold-orange Farbe, deren Intensität mit sinkendem Cut-Off stark abnahm. Mittels 20 mL des Permeats und dessen Trockensubstanz wurde die Ligninbeladung bestimmt. Das Gesamtvolumen des verbliebenen Permeats wurde ebenfalls bestimmt und darin erneut Lignin der Sorte Sweetwoods gelöst, sodass die Anfangskonzentration von 12,5 g/L wieder eingestellt wurde.

Danach wurde der gesamte Durchlauf solange wiederholt, bis kein Permeat mehr vorhanden war. Die pro Durchlauf stark reduzierte Menge ist hierbei vor allem auf das Totvolumen von rund 300 mL in der Tangentialflussfiltrationsapparatur, allerdings auch auf die Beprobung sowie allfällige Verluste zurückzuführen.

Dieser gesamte Versuch wurde wiederum dreimal wiederholt.

Kapitel 3

Auswertung und Diskussion

3.1 Löslichkeitsversuche

3.1.1 Ligninlöslichkeit

Die Löslichkeit des Lignins wird als Massenbeladung angegeben. Es ist hierfür erforderlich sowohl die Masse des Lösungsmittels, als auch die Masse des darin gelösten Lignins zu ermitteln, wie Formel 3.1 zeigt.

$$L = \frac{m_L}{m_{Lm}} \quad (3.1)$$

Alle so gemessenen Einzelpunkte der verschiedenen Löslichkeiten lassen sich gegen den Alkoholanteil im Lösungsmittel auftragen, was in Abbildung 3.1 dargestellt ist, wobei in jenen Fällen, in denen zwei Messpunkte vorhanden sind, der arithmetische Mittelwert gebildet wird. Eine extensive Auflistung der einzelnen Datenpunkte findet sich in Tabelle B.1 im Anhang.

In Abbildung 3.1 lässt sich die Tendenz der Löslichkeitskurven klar erkennen, wobei es ein Minimum bei reinem Wasser (bzw. 0 wt% Alkohol) gibt und mit steigendem Alkoholanteil die Löslichkeit stark ansteigt. Etwa im Bereich von 50 – 90 wt% Alkohol lässt sich ein Maximum vermuten und mit höheren Alkoholanteilen fällt die Löslichkeit wieder leicht ab. Es ist außerdem offensichtlich, dass die Löslichkeit von Sweetwoods Lignin höher ist als jene von UPM Lignin. Die Wahl des Lösungsmittels hat hingegen keinen klar erkennbaren Einfluss auf die Löslichkeit, allenfalls bei über 80 wt% Alkohol scheint die Löslichkeit in Isopropanol höher. Bei 0 wt% Alkohol schneiden sich die Kurven jeweils, da in diesem Fall das Lösungsmittel unabhängig vom Alkohol immer reines Wasser ist. Auffällig ist außerdem, dass die Kurven nicht klar monoton sind, sondern immer wieder, aber besonders im Bereich von 50 – 80 wt% Alkohol und bei UPM Lignin, Unregelmäßigkeiten aufweisen.

Generell unterliegen die Datenpunkte der Löslichkeitskurve einer starken Unsicherheit, da meistens nur ein Messpunkt aufgenommen wurde und somit die zufällige Messabweichung nicht quantifiziert werden kann. Eine mehrmalige Wiederholung hätte die Sicherheit der Ergebnisse zwar deutlich erhöht, jedoch wurde aufgrund mangelnder zeitlicher Ressourcen, aber auch wegen eines sehr begrenzten Vorrates an Lignin darauf verzichtet. Eine mögliche Erklärung der Schwankungen ist, dass es für alle Anteile in 10 wt%-Schritten bereits vorgelegte Ethanol-Wasser-Gemische gab, die sich eventuell von den während der Versuche gemischten unterschieden. Trotzdem erklärt dies nicht die Schwankungen bei der Verwendung von Isopropanol-Wasser-Gemischen, da hier bei allen Messpunkten erst während des Versuchs das Lösungsmittel gemischt wurde. Für die Richtigkeit der Ergebnisse spricht, dass die Tendenz der Löslichkeitskurven klar erkennbar ist, bei allen Kombinationen ähnliche Ergebnisse aufweist und die Kurven sich bei jeweils 0 wt% Alkoholanteil schneiden. Auffällig ist außerdem die bereits erwähnte ähnliche Ligninlöslichkeit in beiden Lösungsmitteln, die vermutlich auf die starke strukturelle und funktionelle Ähnlichkeit

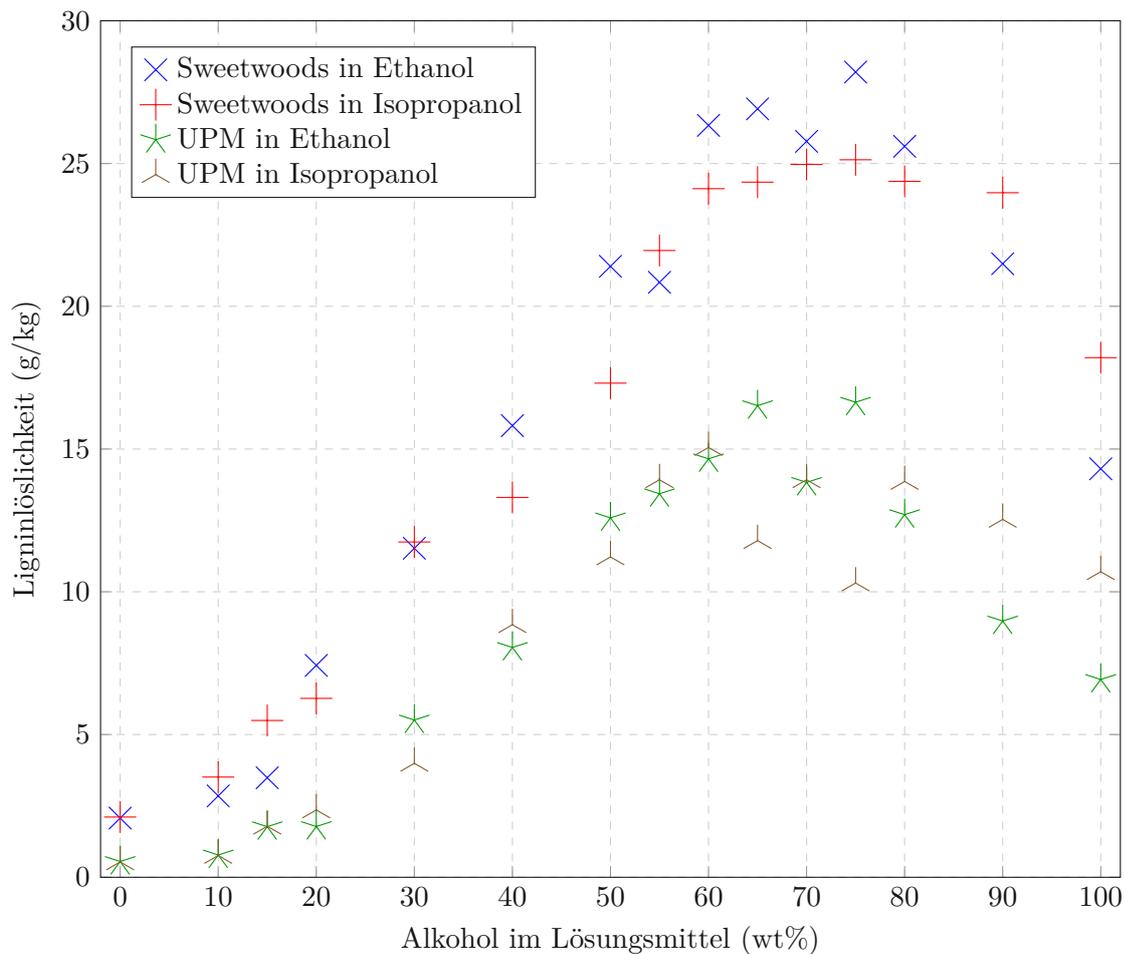


Abb. 3.1: Ligninlöslichkeit je nach Ligninsorte und Alkohol im Lösungsmittel

der Lösungsmittel zurückzuführen ist, wie Abbildung 3.2 nochmals verdeutlicht. Wie zu sehen ist, unterscheiden sich beide Verbindungen nur um eine Methylgruppe. Es lässt sich daher vermuten, dass funktionell ähnliche Verbindungen, wie 1-Propanol, Methanol oder Isomere von Butanol, auch ähnliche Löslichkeitseigenschaften aufweisen, was zumindest beim Aufschluss zutrifft. (Muurinen 2000)

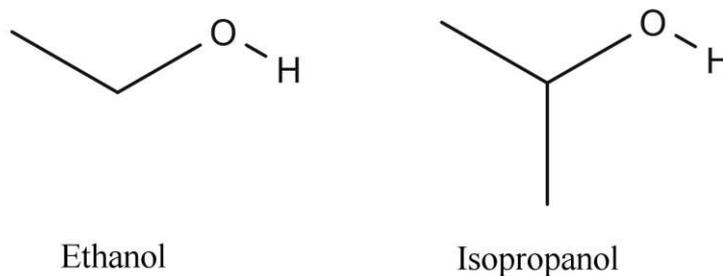


Abb. 3.2: Strukturformeln von Ethanol und Isopropanol

Zur Optimierung des Prozesses ist eine möglichst hohe Gesamtausbeute essentiell, wofür ein möglichst großer Anteil des Lignins in Lösung gehen soll. Es ist daher naheliegend, einen

Alkoholanteil im Bereich des Löslichkeitsmaximums von 50–90 wt% zu wählen. In Anbetracht der Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist es allerdings auch ein Ziel, den Alkoholanteil im Lösungsmittel so gering wie möglich zu halten, sodass weniger Alkohol benötigt wird und die Materialkosten sinken. Auch eine spätere Aufkonzentrierung des Lösungsmittels im Rahmen eines Kreislaufs ist so mit weniger Aufwand durchführbar. Da 50 wt% Alkoholanteil zwar noch im Bereich des Maximums liegt, aber die Löslichkeit tendenziell bereits ein wenig abfällt, wird ein Alkoholanteil von 60 wt% als Kompromiss an beide Anforderungen gewählt. Außerdem ermöglicht dies eine bessere Vergleichbarkeit, da in der vorangegangenen Forschung oft 60 wt% Ethanol verwendet wurden, wie in A. Mitlner et al. (2018), Beisl, Loidolt et al. (2018) oder Beisl, A. Mitlner et al. (2018).

3.1.2 Vorhersage der Ausbeute

Als Basis der Vorhersage der Ausbeute der Fällung werden die jeweiligen Löslichkeiten (in g/kg) bei den Alkoholanteilen vor und nach der Fällung herangezogen. Das ursprüngliche Lösen erfolgt in 60 wt% Alkohol, jedoch ist der Massenanteil an Alkohol nach der Fällung nicht trivial, da die Fällung zwar in einem ganzzahligen volumetrischen Verhältnis erfolgt, jedoch die Dichte der beiden Flüssigkeiten unterschiedlich ist, wodurch das Verhältnis der Massen nicht ganzzahlig ist. Des Weiteren folgt die Dichte, sowohl von Ethanol-Wasser- als auch Isopropanol-Wasser-Gemischen, keinem strikt linearen Verlauf, weshalb auf Literaturdaten zurückgegriffen und falls notwendig zwischen zwei Datenpunkten interpoliert wird. Die folgende Formel 3.2 zeigt hierbei den Zusammenhang zwischen dem Massenanteil an Alkohol nach der Fällung $w_{A,nF}$, der Dichte eines Alkohol-Wasser-Gemischs $\rho_{A,vF}$ bei einem Massenanteil an Alkohol von $w_{A,vF}$, der Dichte von Wasser ρ_W und des volumetrischen Verhältnisses von Wasser zu Lösung F bei der Fällung. Die Dichte von Wasser (Lemmon et al. 2021) sowie von Ethanol-Wasser-Gemischen (Gonzalez et al. 2007) und Isopropanol-Wasser-Gemischen (Fong-Meng et al. 2007) wurde der Literatur entnommen, während beim Fällungsverhältnis alle drei Variationen aus Tabelle 2.4 berücksichtigt wurden ($F = \{1, 2, 3\}$). Die Auflistung aller Variationen und Ergebnisse sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Somit ist der Alkoholanteil nach der Fällung bekannt und die respektive Löslichkeit lässt sich durch lineare Interpolation aus den Messergebnissen errechnen.

$$w_{A,nF} = \frac{\rho_{A,vF} * w_{A,vF}}{\rho_{A,vF} + F * \rho_W} \quad (3.2)$$

Tab. 3.1: Massenanteil an Alkohol nach der Fällung $w_{A,nF}$

Fällungsverhältnis	Massenanteil (wt%)	
	Ethanol	Isopropanol
1:1	28,3	28,1
1:2	18,5	18,4
1:3	13,8	13,6

Im Prozess der Fällung wird die Menge an vorhandenem Lösungsmittel vervielfacht, wodurch mehr Lignin gelöst werden kann, jedoch sinkt auch die Löslichkeit pro Einheit Lösungsmittel, da der Alkoholanteil sinkt. Bei den beiden vorliegenden Ligninsorten und Alkoholen ist jedoch die Abnahme der Löslichkeit größer als die Vergrößerung der Lösungsmittelmenge, sodass eine Übersättigung auftritt und ein Teil des gelösten Lignins als kolloidale Ligninpartikel ausfällt. Zur Berechnung jenes Anteils, der als kolloidale Ligninpartikel ausfällt, lässt sich daher folgende

Formel 3.3 anwenden, wobei L_{vF} und L_{nF} die Löslichkeit vor bzw. nach der Fällung bezeichnen. Hierbei wird die Beladung des ausfallenden Lignins auf die Beladung an gelöstem Lignin vor der Fällung bezogen und im Folgenden als Fällungsausbeute μ_F bezeichnet.

$$\mu_F = \frac{L_{vF} - L_{nF} * (F + 1)}{L_{vF}} \quad (3.3)$$

Bei dieser Berechnung wurde jedoch implizit die Annahme getroffen, dass Lignin ein Stoff mit homogenen Eigenschaften ist, dessen begrenzte Löslichkeit auf eine absoluten Löslichkeitsgrenze zurückzuführen ist. Diese Annahme ist jedoch in Hinblick auf die theoretischen Grundlagen in Kapitel 1.1.4 als falsch einzustufen. Vielmehr ist Lignin ein heterogener Stoff, dessen einzelne, nicht klar voneinander abgegrenzten Bestandteile sich bei unterschiedlichen Alkoholanteilen lösen. Dies bedeutet, dass die Vervielfachung des Lösungsmittels kaum bis keinen Einfluss auf den löslichen Anteil hat und Formel 3.3 dahingehend modifiziert werden muss, woraus Formel 3.4 resultiert. Mittels dieser Formel wird die Fällungsausbeute für beide Ligninsorten und Lösungsmittel berechnet, wodurch die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Ergebnisse erhalten werden.

$$\mu_F = \frac{L_{vF} - L_{nF}}{L_{vF}} \quad (3.4)$$

Tab. 3.2: Vorhersage der Fällungsausbeute μ_F

Fällungsverhältnis	Fällungsausbeute μ_F			
	Sweetwoods		UPM	
	Ethanol	Isopropanol	Ethanol	Isopropanol
1:1	59 %	56 %	67 %	76 %
1:2	74 %	76 %	89 %	86 %
1:3	83 %	81 %	92 %	91 %

Dabei ist erkennbar, dass die vorhergesagte Fällungsausbeute mit steigendem Fällungsverhältnis ansteigt. Dies deckt sich mit der theoretischen Überlegung, dass die Übersättigung die Triebkraft der Fällung ist (Lewis et al. 2015) und mehr Antisolvent zu einer stärkeren Verdünnung und damit Übersättigung führt. Zwischen den beiden Lösungsmitteln lässt sich hingegen kein eindeutiger Unterschied feststellen, was darauf zurückzuführen ist, dass dieser auch bei der Löslichkeit nicht erkennbar war. Auffällig ist jedoch, dass die vorhergesagte Fällungsausbeute von UPM Lignin ein wenig höher als jene von Sweetwoods Lignin ist, obwohl Sweetwoods eine doppelt so hohe Löslichkeit hat. Falls sich die Vorhersage bestätigt, würde das bedeuten, dass die Fällung unabhängig vom unlöslichen Anteil wäre.

Zusätzlich zur Fällungsausbeute, bei der die Beladung an kolloidalen Ligninpartikel auf das gelöste Lignin bezogen wird, lässt sich noch jener Anteil berechnen, den die Beladung an kolloidalen Ligninpartikel bezogen auf die Anfangsbeladung bzw. den Feed ausmacht, im Folgenden als Gesamtausbeute μ_G bezeichnet. Hierfür wird Formel 3.5 verwendet, wobei X_0 die Anfangsbeladung von 50 g/kg bezeichnet. Die Ergebnisse für jede Variation finden sich in Tabelle 3.3.

$$\mu_G = \frac{L_{vF} - L_{nF}}{X_0} \quad (3.5)$$

Tab. 3.3: Vorhersage der Gesamtausbeute μ_G

Fällungsverhältnis	Gesamtausbeute μ_G			
	Sweetwoods		UPM	
	Ethanol	Isopropanol	Ethanol	Isopropanol
1:1	31 %	27 %	20 %	23 %
1:2	39 %	37 %	26 %	26 %
1:3	44 %	39 %	27 %	27 %

Eine klar erkennbare Tendenz ist, dass mit steigendem Fällungsverhältnis die Vorhersage der Ausbeute ansteigt, was wie zuvor auf die stärkere Übersättigung zurückzuführen ist. Auffällig ist außerdem, dass die Vorhersage der Gesamtausbeute bei Sweetwoods Lignin höher ist, was sich mit dessen größerer Löslichkeit erklären lässt, wohingegen die Wahl des Lösungsmittels keinen klar erkennbaren Einfluss zu haben scheint. Inwiefern diese Tendenzen von den Messergebnissen bestätigt bzw. widerlegt werden, wird nun im folgenden Kapitel 3.2 ausführlich diskutiert.

3.2 Fällungsversuche

3.2.1 Fällungsausbeute

Da die Beladung an kolloidalen Ligninpartikeln X_L nicht direkt gemessen werden konnte, muss diese aus der Differenz der Beladung der Suspension vor der Filtration X_S und der Beladung nach der Filtration (des Permeats) X_P errechnet werden. Wird sie nun auf die Beladung der Suspension X_S bezogen, so wird jener Anteil erhalten, der aus der Ligninlösung als kolloidale Ligninpartikel ausgefallen ist - die Fällungsausbeute μ_F . Dieser Zusammenhang ist in Formel 3.6 dargestellt, wobei die Ergebnisse aller Variationen in Tabelle 3.4 aufgelistet sind. Eine detaillierte Auflistung aller verwendeten Daten befindet sich in den Tabellen B.2, B.3, B.4 und B.5 im Anhang.

$$\mu_F = \frac{X_L}{X_S} = \frac{X_S - X_P}{X_S} \quad (3.6)$$

Tab. 3.4: Gemessene Fällungsausbeute μ_F

Fällungsverhältnis	Fällungsausbeute μ_F			
	ohne Vorfraktionierung			
	Sweetwoods		UPM	
	Ethanol	Isopropanol	Ethanol	Isopropanol
1:1	48 %	48 %	48 %	40 %
1:2	72 %	68 %	72 %	71 %
1:3	74 %	69 %	75 %	73 %
	mit Vorfraktionierung			
1:1	74 %	65 %	69 %	53 %
1:2	84 %	81 %	81 %	79 %
1:3	85 %	83 %	83 %	84 %

Zur Beurteilung, ob ein bestimmter Parameter Einfluss auf die Fällungsausbeute hat, werden jeweils jene beiden Datenpunkte paarweise verglichen und auf einen statistisch signifikanten Unterschied hin geprüft, die sich nur um den zu untersuchenden Parameter unterscheiden. Die Überprüfung erfolgt numerisch, jedoch werden die Einflüsse zwecks der Anschaulichkeit anhand von Grafiken diskutiert. Dies geschieht in Abbildung 3.3 in Hinblick auf die Ligninsorte, in Abbildung 3.4 auf den Alkohol im Lösungsmittel, in Abbildung 3.5 auf das volumetrische Fällungsverhältnis und in Abbildung 3.6 auf die Durchführung der Vorfraktionierung. Die Kürzel auf der x-Achse zeigen an, welche Variation der Parameter gewählt wurde. S und U stehen für Sweetwoods Lignin und UPM Lignin, E und I für Ethanol und Isopropanol und 1, 2 und 3 für die Fällungsverhältnisse 1:1, 1:2 und 1:3. K und V stehen für die Vorfraktionierung, wobei K anzeigt, dass *keine* Vorfraktionierung bzw. V, dass eine durchgeführt wurde. Eine statistische Analyse mittels gepaartem t-Test wurde angedacht, kann jedoch nicht durchgeführt werden, da die Differenzen zwischen den einzelnen Datenpaaren nicht normalverteilt sind.

Beim Betrachten von Abbildung 3.3 fallen die großen Schwankungen der einzelnen Datenpaare auf. So ist zum Beispiel die Fällungsausbeute bei den Variationen E1K und I1K deutlich niedriger als bei anderen. Der große Unterschied zwischen den einzelnen Datenpaaren deutet allerdings darauf hin, dass ein anderer Parameter als der betrachtete einen starken Einfluss ausübt. In dieser Abbildung soll allerdings *nur* der Einfluss des zu untersuchenden Parameters Ligninsorte und damit nur der Unterschied innerhalb eines Datenpaars betrachtet werden. Dabei ist ersichtlich, dass sich die Ergebnisse in mehreren Fällen überlagern und damit die Wahl der Ligninsorte keine statistisch signifikante Rolle spielt, während in manchen anderen Fällen ein kleiner Unterschied zu bemerken ist. Hierbei scheint es so, als ob Sweetwoods Lignin zu einer höheren Fällungsausbeute führt, was jedoch im Widerspruch zu Variation I3K steht, bei der UPM Lignin zu einer höheren Fällungsausbeute führt. Generell wirkt es so, als ob die Wahl der Ligninsorte keinen großen Einfluss auf die Fällungsausbeute hat und selbst wenn, ist die Tendenz nicht klar erkennbar. Das ist insofern verwunderlich, als die Löslichkeit von Sweetwoods und UPM Lignin in Alkohol-Wasser-Gemischen stark unterschiedlich ist, wie in Abschnitt 3.1.1 festgestellt wurde. Es könnte daher sein, dass UPM und Sweetwoods Lignin unterschiedliche unlösliche Anteile besitzen, jedoch die Zusammensetzung der löslichen Anteile ähnlich ist und damit immer ähnliche Anteile als kolloidale Ligninpartikel ausgefällt werden. Eine Analyse der Verteilung z.B. nach Molmasse hätte allerdings den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. Allerdings wird die in Kapitel 3.1.2 gemachte Vorhersage, dass die Fällungsausbeute von UPM und Sweetwoods Lignin sich nur wenig unterscheiden, von den Ergebnissen validiert.

In Abbildung 3.4 überlagern sich ebenfalls in einigen Fällen die Ergebnisse, während in anderen Fällen die Wahl von Ethanol zu einer höheren Fällungsausbeute führt. Auch hier ist die bereits in Abschnitt 3.1.1 diskutierte strukturelle und funktionelle Ähnlichkeit von Isopropanol und Ethanol eine Erklärung für die geringen Unterschiede. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wahl des Alkohols im Lösungsmittel nur manchmal einen geringen Einfluss auf die Fällungsausbeute hat und in diese Fällen Ethanol günstiger ist.

Während bei den vorherigen Abbildungen der Einfluss nicht klar erkennbar ist, zeigt sich in Abbildung 3.5 ein ganz anderes Bild. Die Fällungsausbeute von Fällungen im Verhältnis 1:1 ist klar niedriger und in jedem Fall besteht ein großer und statistisch signifikanter Unterschied. Zwischen Fällungen im Verhältnis von 1:2 und 1:3 ist allenfalls bei der Variation UEV ein Unterschied zu erkennen, wobei hier ein Verhältnis von 1:3 günstiger ist. Diese Ergebnisse bestätigen damit zum Teil die in Abschnitt 3.1.2 gemachte Vorhersage, dass ein höheres Fällungsverhältnis (und damit eine stärkere Verdünnung und Übersättigung) zu einer höheren Fällungsausbeute führt. Es sei angemerkt, dass obwohl die gewählten Variationen linear ansteigen (1, 2, 3), der

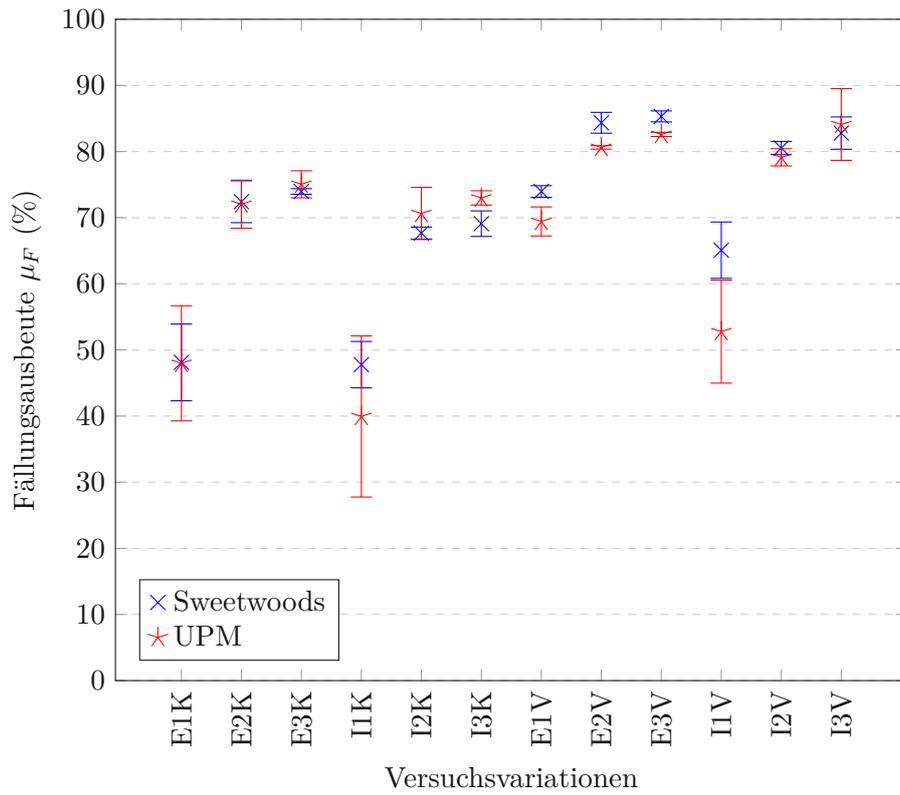


Abb. 3.3: Fällungsausbeute μ_F nach Ligninsorte

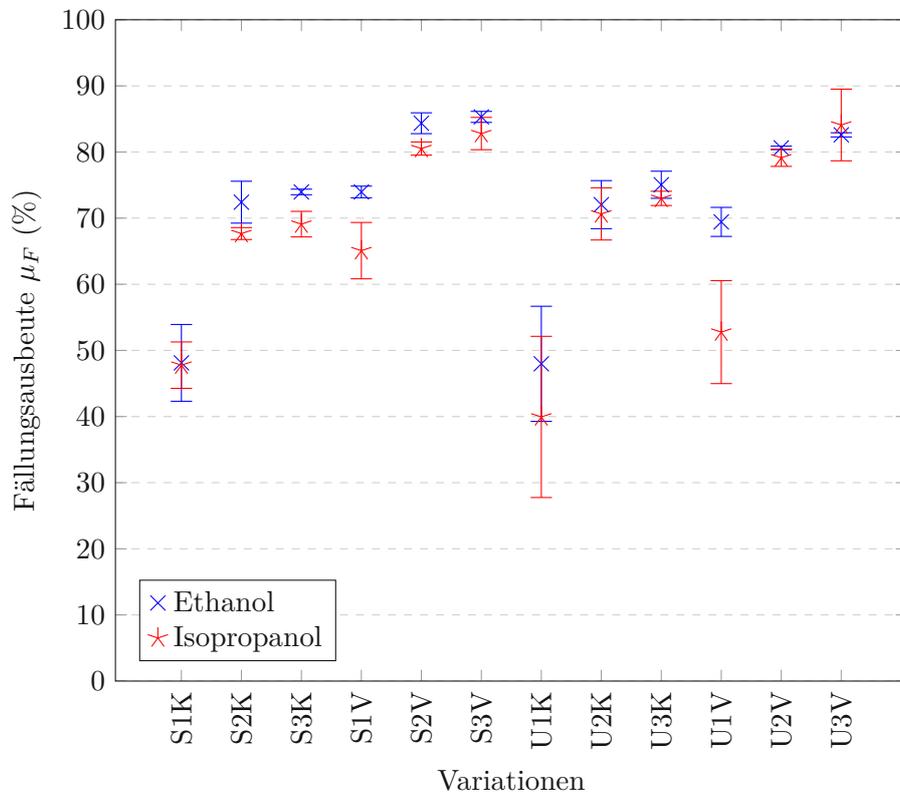


Abb. 3.4: Fällungsausbeute μ_F nach Alkohol im Lösungsmittel

Alkoholanteil in der Suspension nicht linear sinkt. Nur eine Verdopplung des Fällungsverhältnisses bewirkt eine Halbierung des Alkoholanteils, was eine Ursache dafür sein könnte, dass kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Variationen 1:2 und 1:3 festgestellt werden konnte. Auffällig ist außerdem, dass bei Versuchen mit einem Fällungsverhältnis von 1:1 die Fehlergrenzen tendenziell größer sind, was auf schlechte Reproduzierbarkeit schließen lässt. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass aufgrund der hohen Ligninlösungsmenge keine ausreichend homogene Durchmischung im T-Mischer stattfand und innerhalb der kurzen Dauer der Fällung nur instationäre Strömungsverhältnisse vorlagen. Insgesamt lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung des Fällungsverhältnisses von 1:1 auf 1:2 oder 1:3 jedenfalls zu einer Erhöhung der Fällungsausbeute führt, eine Erhöhung von 1:2 auf 1:3 oder sogar darüber hinaus jedoch nur vermutlich.

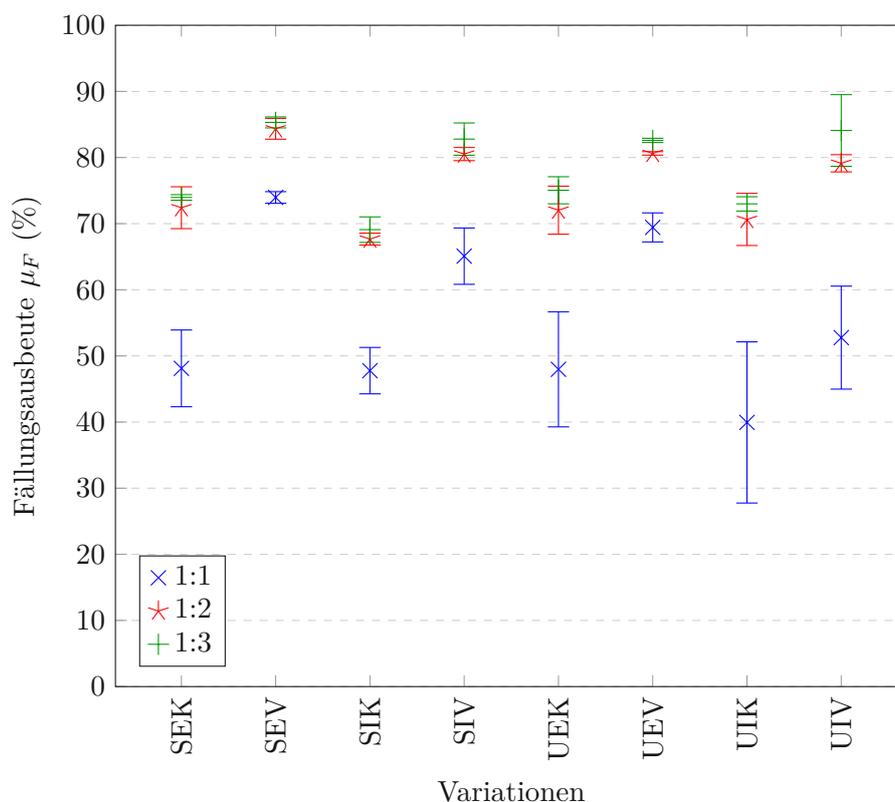


Abb. 3.5: Fällungsausbeute μ_F nach Fällungsverhältnis

Auch in Abbildung 3.6 ist klar erkennbar, dass die Vorfraktionierung einen Einfluss auf die Fällungsausbeute hat. Fast immer ist der Unterschied deutlich und statistisch signifikant, nur bei der Variation UI1 kann er nicht nachgewiesen werden. In Anbetracht der Tatsache, dass die Variation UI1 sowohl mit als auch ohne Vorfraktionierung die größte Unsicherheit und damit die größten Fehlergrenzen aufweist und die Fällungsausbeute für den Versuch mit Vorfraktionierung außergewöhnlich niedrig ist, lässt sich annehmen, dass es sich hierbei um eine teils fehlerhafte Messung handelt. Demnach wirkt sich die Vorfraktionierung sehr positiv auf die Fällungsausbeute aus. Dieser Effekt ist gewünscht und einer der Gründe für die Prozessführung mit Vorfraktionierung. Eine Erklärung für diesen Effekt ist, dass durch die Vorfraktionierung jener Ligninanteil abgetrennt wird, der bei niedrigem Alkoholanteil löslich ist und auch trotz Fällung in Lösung bleibt. Jener Ligninanteil, der im späteren Verlauf als kolloidale Partikel ausfällt, löst sich jedoch nur bei höheren Alkoholanteilen und bleibt deshalb von der Vorfraktionierung

weitgehend unberührt. Dadurch steigt zwar nicht die Menge an kolloidalen Partikeln, jedoch befindet sich weniger Lignin in Lösung, was insgesamt die Fällungsausbeute steigert und auch die Ligninbeladung im Permeat senkt. Das ist auch der Grund, warum die Ergebnisse für die Versuche mit Vorfraktionierung teilweise weit über der ebenfalls eingezeichneten, vorhergesagten Fällungsausbeute liegen. Auffällig ist auch, dass dies hauptsächlich bei Versuchen mit Sweetwoods Lignin auftritt. Da allerdings in Abbildung 3.3 kein Unterschied zwischen den Ligninsorten zu beobachten ist und die Messung der Löslichkeiten und damit die Vorhersagen nicht sehr robust sind, ist wahrscheinlich die Vorhersage fehlerbehaftet. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Vorfraktionierung die Fällungsausbeute de facto immer erhöht.

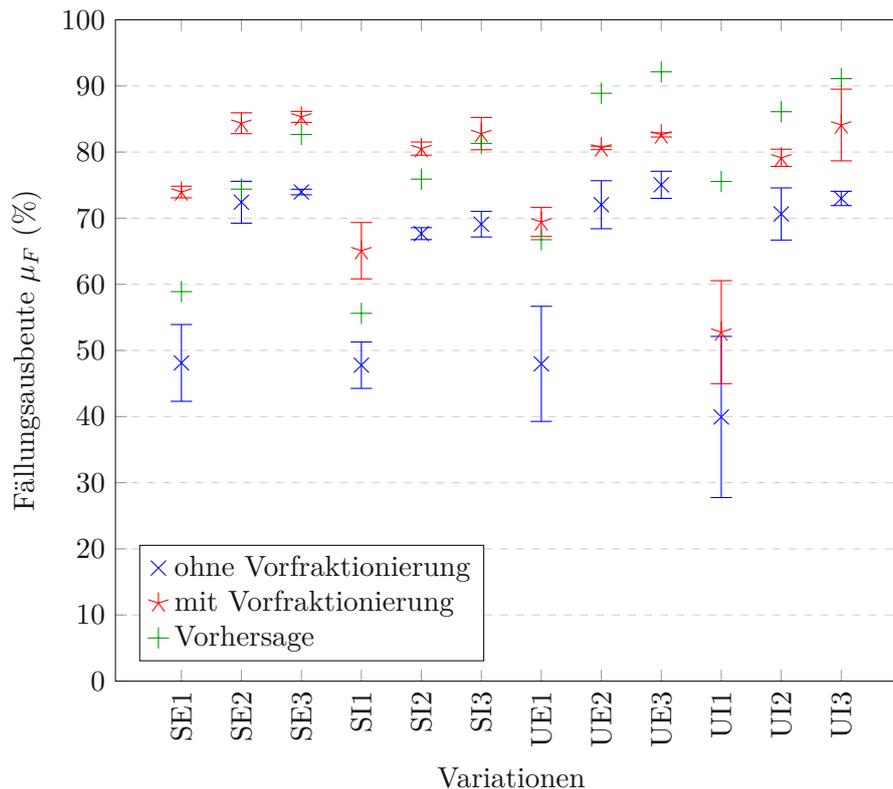


Abb. 3.6: Fällungsausbeute μ_F nach Vorfraktionierung

Eine Zusammenfassung der Auswirkungen aller diskutierten Parameter auf die Fällungsausbeute und eine Beurteilung mittels der statistischen Signifikanz findet sich in Tabelle 3.5, wobei Unterschiede folgendermaßen bewertet wurden:

- +! immer signifikant
- + meistens signifikant (über 75 % der Fälle)
- (+) manchmal signifikant (unter 75 % der Fälle)
- -! niemals signifikant
- ~ uneindeutig

Durch die Aggregation der Daten und die verbale Beurteilung geht zwar ein Teil der Genauigkeit, Schärfe und Differenzierung der Aussagen verloren, jedoch lassen sich dadurch allgemeinere und zusammenfassende Aussagen treffen.

Tab. 3.5: Signifikanz des Einflusses der Parameter auf die Fällungsausbeute μ_F

Parameter	Signifikanz	günstige Variation
Ligninsorte	~	uneindeutig
Alkohol im Lösungsmittel	(+)	Ethanol
Fällungsverhältnis	+!	1:2 und 1:3
Vorfraktionierung	+	mit Vorfraktionierung

3.2.2 Gesamtausbeute

Die Beladung an kolloidalen Ligninpartikeln X_L wird, analog zur Fällungsausbeute, auf die Anfangsbeladung X_0 bezogen und Gesamtausbeute μ_G genannt. Dabei zeigt sich, welche Menge an Produkt aus dem Feed gewonnen werden kann, was eine essentielle Kenngröße für jeden Prozess ist. Selbstverständlich soll die Gesamtausbeute möglichst hoch sein. Bei den Fällungsversuchen wurde am Anfang jedoch nicht eine Beladung (50 g/kg), sondern eine Konzentration (50 g/L) vorgelegt, wodurch über die Dichte der Lösungsmittel $\rho_{A,vF}$ (Gonzalez et al. 2007) (Fong-Meng et al. 2007) wieder in eine Beladung rückgerechnet werden muss. Die Anfangsbeladung beträgt daher 56,1 g/kg für Ethanol-Wasser als Lösungsmittel und 56,8 g/kg für Isopropanol-Wasser. Der Wechsel von Beladung auf Konzentration geschah aus labortechnischen Gründen und wirkt sich negativ auf die Vergleichbarkeit zwischen Vorhersage und Messergebnissen aus, allerdings werden die Auswirkungen als gering angenommen, da der Unterschied nur klein ist. Die dahingehend modifizierte Berechnung der Gesamtausbeute ist in Formel 3.7 dargestellt, wobei die Ergebnisse für alle Variationen in Tabelle 3.6 aufgelistet sind. Eine detaillierte Auflistung aller verwendeten Daten befindet sich in Tabellen B.4 und B.5 im Anhang.

$$\mu_G = \frac{X_L}{X_0} = \frac{X_S - X_P}{c_0 * \rho_{A,vF}} \quad (3.7)$$

Tab. 3.6: Gemessene Gesamtausbeute μ_G

Fällungsverhältnis	Gesamtausbeute μ_G			
	ohne Vorfraktionierung			
	Sweetwoods		UPM	
	Ethanol	Isopropanol	Ethanol	Isopropanol
1:1	22 %	21 %	13 %	10 %
1:2	35 %	30 %	21 %	19 %
1:3	35 %	31 %	22 %	20 %
	mit Vorfraktionierung			
1:1	23 %	15 %	13 %	8 %
1:2	32 %	27 %	20 %	17 %
1:3	36 %	31 %	23 %	20 %

Wie bereits in Kapitel 3.2.1 für die Fällungsausbeute, wird der Einfluss jedes Parameters auf die Gesamtausbeute untersucht, indem jeweils jene beiden Datenpunkte miteinander verglichen werden, die sich nur um den zu untersuchenden Parameter unterscheiden. Die grafische Darstellung hiervon erfolgt in Abbildung 3.7 für den Parameter Ligninsorte, in Abbildung 3.8 für die Wahl

des Alkohols im Lösungsmittel, in Abbildung 3.9 für das volumetrische Verhältnis bei der Fällung und in Abbildung 3.10 hinsichtlich der Vorfraktionierung.

In Abbildung 3.7 ist der starke Einfluss der Ligninsorte auf die Gesamtausbeute klar erkennbar, wobei Sweetwoods Lignin in jedem Fall eine eindeutig höhere Gesamtausbeute erzielt. Dies ist insofern nicht verwunderlich, als die Löslichkeit von Sweetwoods Lignin in Alkohol-Wasser-Gemischen ungefähr doppelt so hoch wie jene von UPM Lignin ist, was sich mit der Vorhersage der Gesamtausbeute in Tabelle 3.3 deckt. Im Allgemeinen setzt eine höhere Löslichkeit jedoch nicht zwingend voraus, dass aus dem gelösten Anteil auch eine größere Menge ausgefällt werden kann. Im Gegenteil, in Kapitel 3.2.1 hat sich gezeigt, dass der aus der Lösung ausgefällte Anteil nicht eindeutig von der Ligninsorte abhängt. Interessant ist dabei auch, dass die beiden Ligninsorten nicht nur auf verschiedenen Rohstoffen, sondern auch verschiedenen Aufschlüssen basieren, was bedeutet, dass der ausgefällte Anteil auch davon nicht abhängig ist. Es ist daher anzunehmen, dass der lösliche Anteil beider Ligninsorten eine ähnliche Zusammensetzung hat, sodass nur der Anteil an unlöslichen Komponenten die Gesamtausbeute bestimmt. Ob die Zusammensetzung des löslichen Anteils bei jeder Ligninsorte ähnlich ist, lässt sich jedoch nur vermuten und könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Sollte dies auch auf andere Ligninsorten zutreffen, würde das bedeuten, dass durch Lösen und Fällern die herausfordernde Diversität des Lignins zumindest vermindert und ein einheitlicher Prozess geschaffen werden kann. Da der lösliche Anteil und somit auch die Gesamtausbeute bei Sweetwoods Lignin eindeutig höher ist, ist dieses jedenfalls zu bevorzugen.

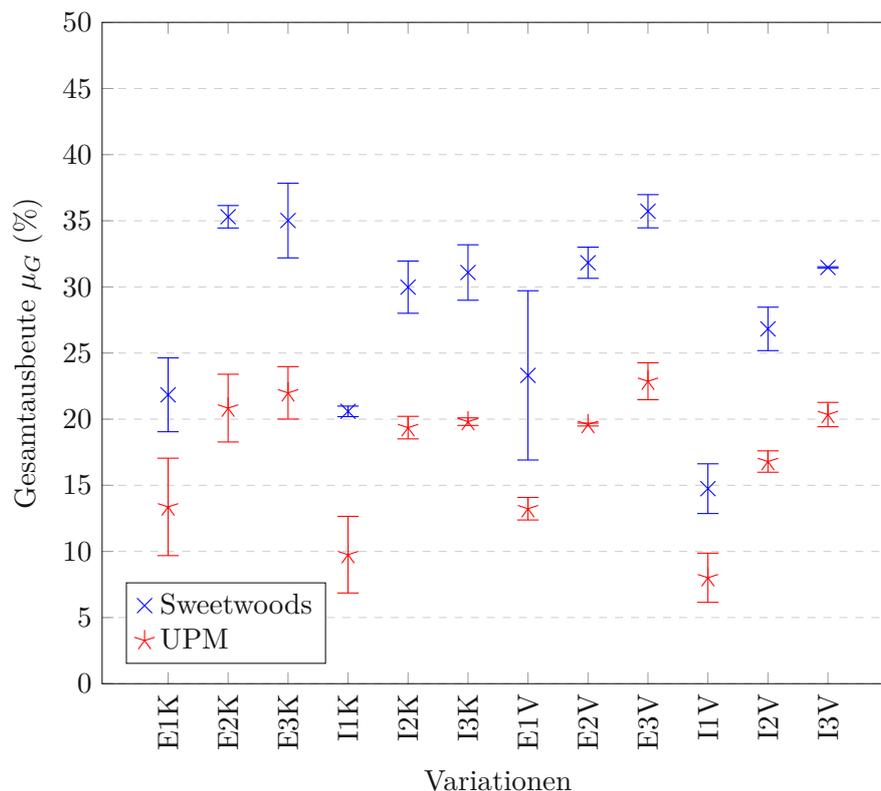


Abb. 3.7: Gesamtausbeute μ_G nach Ligninsorte

Beim Betrachten von Abbildung 3.8 zeigt sich eine Tendenz, die bereits bei der Fällungsausbeute in Abbildung 3.4 zu erkennen war. Die Gesamtausbeute ist trotz verschiedener Alkohole im Lösungsmittel ähnlich, was erneut auf die chemische Ähnlichkeit von Ethanol und Isopropanol

zurückzuführen ist, jedoch führt Ethanol im Lösungsmittel tendenziell zu einer höheren Gesamtausbeute. Auffällig ist jedoch, dass der Unterschied öfter und klarer auftritt als bei der Fällungsausbeute. Eine Ursache hierfür könnte ein kleiner Unterschied in der Löslichkeit sein, sodass mehr Lignin in Ethanol-Wasser-Gemischen gelöst und damit ausgefällt werden kann. Dieser eventuell vorhandene Unterschied konnte in Kapitel 3.1.1 jedoch nicht detektiert werden. Fakt ist jedoch, dass Ethanol manchmal zu einer höheren Gesamtausbeute führt.

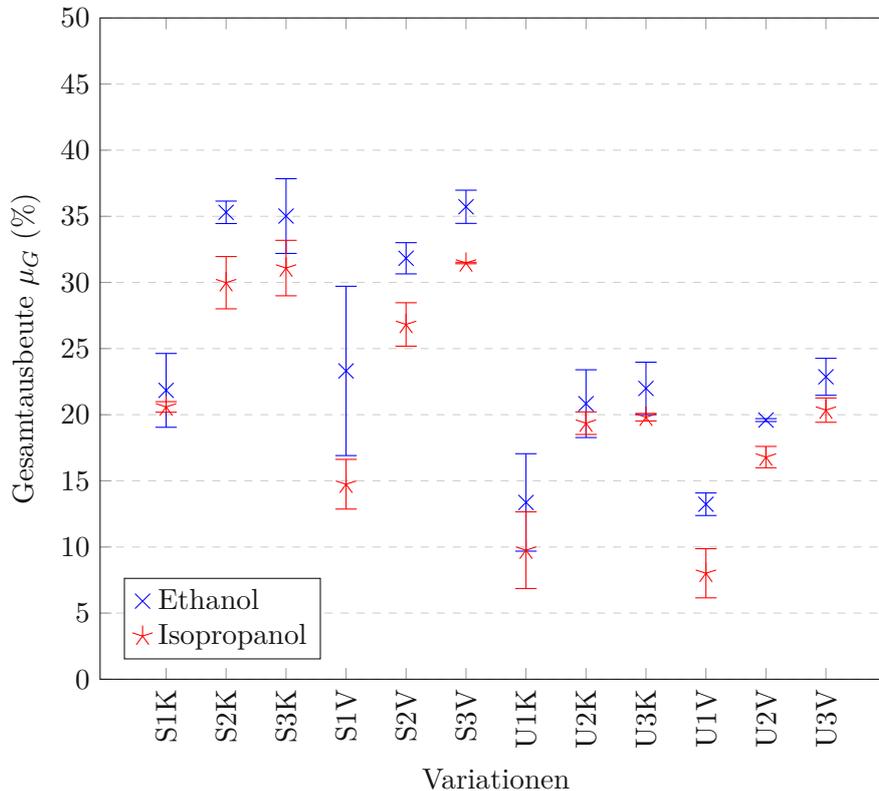


Abb. 3.8: Gesamtausbeute μ_G nach Alkohol im Lösungsmittel

In Abbildung 3.9 wiederholt sich die Tendenz, dass das volumetrische Verhältnis bei der Fällung einen großen Einfluss hat. Fällungen im Verhältnis 1:1 sind klar nachteilig, während der Unterschied zwischen den Fällungsverhältnissen 1:2 und 1:3 nicht eindeutig ist, jedoch in der Hälfte der Fälle 1:3 zu einer höheren Gesamtausbeute führt. Diese Tendenz lässt sich, wie bereits in Kapitel 3.2.1 dargelegt, darauf zurückführen, dass bei einem höheren Fällungsverhältnis die Lösung stärker verdünnt wird, wodurch eine höhere Übersättigung erzielt wird und ein größerer Anteil als kolloidale Ligninpartikel ausfällt. Es ist anzunehmen, dass sich dieser Trend für noch höhere Fällungsverhältnisse wie z.B. 1:5 fortsetzt. Auffällig ist außerdem, dass der signifikante Unterschied zwischen den Fällungsverhältnissen 1:2 und 1:3 immer bei den Variationen mit Vorfraktionierung auftritt. Ein Grund hierfür könnte sein, dass bei den Vorfraktionierungen der Variationen 1:2 aufgrund des höheren Alkoholanteils im Lösungsmittel ein größerer Anteil des Lignins abgetrennt wird. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung des Fällungsverhältnisses von 1:1 auf 1:2 oder 1:3 jedenfalls zu einer großen Steigerung bzw. teilweise sogar Verdopplung der Gesamtausbeute führt, eine Erhöhung von 1:2 auf 1:3 jedoch nur zu einer kleinen Steigerung und auch nur, falls eine Vorfraktionierung durchgeführt wurde.

Abbildung 3.10 zeigt hingegen keine klare Tendenz. Manchmal ist die Gesamtausbeute von Durchläufen ohne Vorfraktionierung höher, aber in den meisten Fällen besteht kein signifikanter

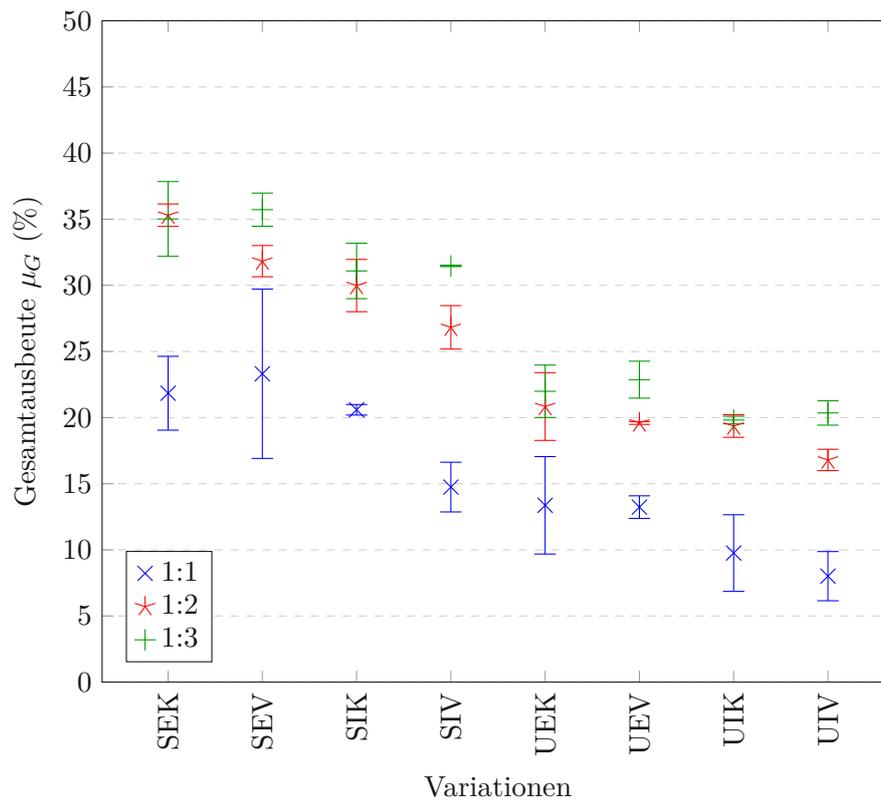


Abb. 3.9: Gesamtausbeute μ_G nach Fällungsverhältnis

Unterschied. Ein auffälliger Trend ist jedoch, dass bei allen Variationen im Fällungsverhältnis 1:3 kein Unterschied auftritt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei einem höheren Fällungsverhältnis die Vorfraktionierung mit einem Lösungsmittel mit niedrigerem Alkoholanteil durchgeführt wird, wodurch sich ein geringerer Anteil löst und abgetrennt wird und der Unterschied zu Variationen ohne Vorfraktionierung geringer ist. Ebenfalls zeigt sich, dass die gemessene Gesamtausbeute immer unter der jeweiligen Vorhersage liegt, was auf die Richtigkeit der Vorhersage hindeutet, und dass im Allgemeinen rund 80 % der vorhergesagten Ausbeute erreicht werden. Nur bei Fällungen im Verhältnis 1:1 wird dies nicht erreicht und die Schwankungsbreite ist sehr groß, was auf die mangelnde Reproduzierbarkeit zurückzuführen ist. Für Fällungen im Verhältnis 1:2 und 1:3 lässt sich daher die theoretische Formel 3.5 um einen empirischen Faktor f ergänzen, woraus Formel 3.8 resultiert.

$$\mu_G = f * \frac{L_{vF} - L_{nF}}{X_0} \quad (3.8)$$

Der empirische Faktor f beträgt 0,8 für Fällungen im Verhältnis 1:2 und 1:3 und den gegebenen Bedingungen. Er entsteht wahrscheinlich dadurch, dass durch die Fällung die Ligninlöslichkeit nur auf die Sättigungskonzentration reduziert wird. Diese ist allerdings höher als die gemessene Löslichkeit, da beim reinen Lösen nicht die Sättigungsgrenze erreicht wird, wie bereits in Kapitel 3.1.2 dargelegt wurde. Die große Bedeutung der empirischen Formel liegt darin, dass nur mittels zwei Löslichkeitswerten auf die Gesamtausbeute der Fällung geschlossen werden kann. In anderen Worten, das Ergebnis der Fällung kann berechnet werden, ohne eine Fällung durchzuführen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in vielen Fällen, darunter alle im Fällungsverhältnis

1:3, die Vorfraktionierung keinen Einfluss auf die Gesamtausbeute hat. In manchen Fällen ist es jedoch günstiger auf die Vorfraktionierung zu verzichten. Außerdem ist die Vorhersage mittels der Löslichkeit ein guter Indikator für die erzielte Gesamtausbeute.

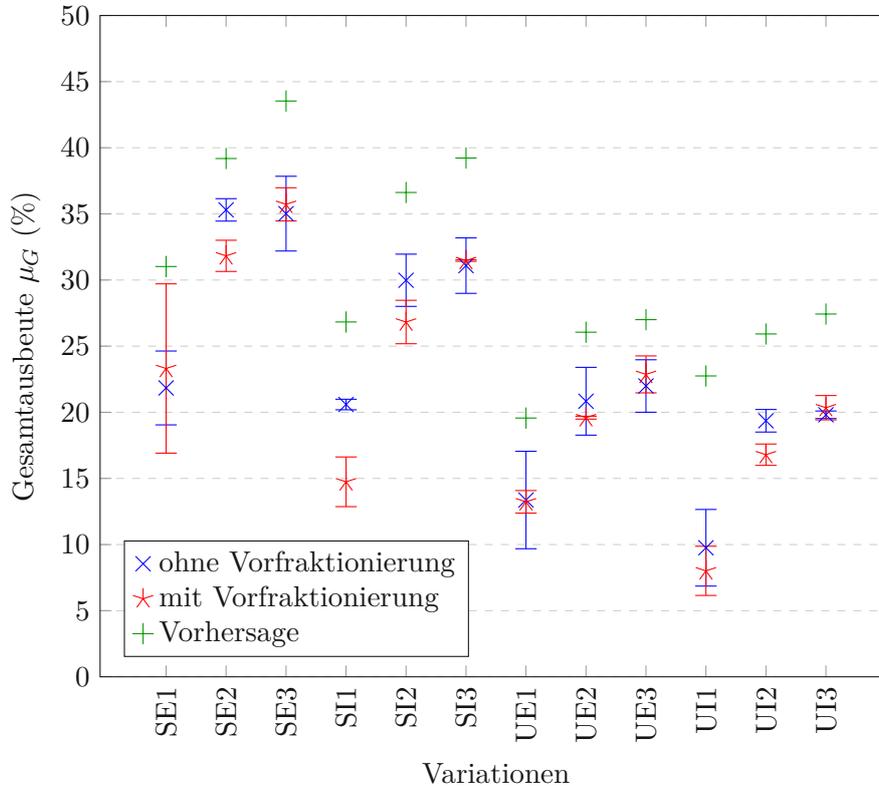


Abb. 3.10: Gesamtausbeute μ_G nach Vorfraktionierung

Eine Zusammenfassung der Auswirkung aller diskutierten Parameter auf die Gesamtausbeute und eine Beurteilung mittels der statistischen Signifikanz findet sich in Tabelle 3.7, wobei die Unterschiede wie bereits in Kapitel 3.2.1 bewertet werden. Durch die Aggregation der Daten und die verbale Beurteilung geht zwar ein Teil der Genauigkeit, Schärfe und Differenzierung der Aussagen verloren, jedoch lassen sich dadurch allgemeine und zusammenfassende Aussagen treffen.

Tab. 3.7: Signifikanz des Einflusses der Parameter auf die Gesamtausbeute μ_G

Parameter	Signifikanz	günstige Variation
Ligninsorte	+!	Sweetwoods
Alkohol im Lösungsmittel	(+)	Ethanol
Fällungsverhältnis	+!	(1:2) und 1:3
Vorfraktionierung	(+)	ohne Vorfraktionierung

Im Laborbetrieb ist es nicht zu vermeiden, dass bei Arbeitsschritten Verluste auftreten. So bleibt zum Beispiel bei jedem Transfer ein kleiner Teil Flüssigkeit am Boden und den Wänden des Gefäßes haften. Da die gesamten Messungen jedoch auf Beladungen basieren, haben solche Verluste keine Auswirkung auf die Gesamtausbeute (oder die Fällungsausbeute). Nur wenn eine Trennoperation nicht vollständig ist, kann dies zu Verfälschungen führen. Zum Beispiel werden

nach der Zentrifugation kleine Teile der Tablette beim Abziehen des Überstands mitgerissen. All diese Fehler treten jedoch nur selten und in geringem Ausmaß auf, sodass sie als vernachlässigbar klein angesehen werden. Die Differenz zwischen Vorhersage und tatsächlicher Gesamtausbeute ist vielmehr auf die Differenz zwischen gemessener Löslichkeit und Sättigungsbeladung zurückzuführen, wie bereits bei der Diskussion von Formel 3.8 erläutert wurde. Da die Löslichkeit mit steigendem Alkoholanteil steigt, ist anzunehmen, dass auch die Sättigungsbeladung analog steigt und die Differenz größer wird. Deshalb ist bei Fällungen im Verhältnis 1:1 (und höchstem Alkoholanteil) die Gesamtausbeute im Vergleich zur Vorhersage am niedrigsten.

Auffällig ist auch, dass die Reproduzierbarkeit bei Fällungen im Verhältnis 1:1 am schlechtesten ist. Dies betrifft dabei nicht nur die Gesamtausbeute, sondern auch alle Einzelwerte der gemessenen Trockenmassen. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass aufgrund der geringen Suspensionsmenge die Fällung nur sehr kurz dauert und keine stationären Strömungsverhältnisse erreicht werden. Besonders bei Variationen mit Vorfraktionierung ist die vorhandene Lösungsmenge noch weiter reduziert. Auch der Effekt, dass die Abtrennung zwischen Spülflüssigkeit und Suspension im Rahmen der eigentlichen Fällung aufgrund des fließenden Farbübergangs schwierig ist, fällt aufgrund der geringen Suspensionsmenge stärker ins Gewicht. Zuletzt sind die generellen Schwankungen der Messergebnisse auch auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Trockenmasse zurückzuführen. Auch hier ist der Fehler bei Variationen im Verhältnis 1:1 am größten, da am wenigsten Suspension und damit Probe vorhanden ist, was ebenfalls die größere Schwankungsbreite erklären könnte. Ein Arbeiten mit größeren Mengen an Lignin hätte diese Fehler zwar vermindert, war aber aufgrund des begrenzten Vorrats nicht möglich.

Abbildung 3.11 veranschaulicht erneut die Zusammenhänge zwischen Versuchen mit bzw. ohne Vorfraktion und zeigt, wie sich die Gesamtausbeute zusammensetzt. Ein großer Verlust ist der Anteil an unlöslichem Lignin, der bei Sweetwoods rund 50 % und bei UPM rund 70 % der Gesamtmasse ausmacht. Von jenem Teil der in Lösung geht, werden rund 80 % ausgefällt (die Fällungsausbeute) und der Rest verbleibt gelöst im Permeat. Wird eine Vorfraktionierung durchgeführt, ist die Permeatbeladung deutlich reduziert, da diese Stoffe vermutlich bereits bei der Vorfraktionierung abgetrennt wurden und wahrscheinlich den Großteil davon ausmachen. Allerdings enthält die Vorfraktion auch Teile, die als Ligninpartikel ausgefällt worden wären, weshalb teilweise die Gesamtausbeute bei Versuchen mit Vorfraktionierung reduziert ist.

3.2.3 Partikelgröße

Von jeder Variation werden die neun Einzelmessungen des hydrodynamischen Durchmessers jeweils für die unverdünnte Suspension und für die Verdünnung 1:100 durch Bildung eines arithmetischen Mittelwerts zusammengefasst und in Tabelle 3.8 und 3.9 aufgelistet. Eine Auflistung aller dafür verwendeten Daten findet sich in Tabelle B.6 im Anhang. Zwischen den Ergebnissen für verdünnte und unverdünnte Proben besteht hierbei ein (mittels T-Test überprüfter) signifikanter Unterschied, der im Mittel 29 nm beträgt, wobei die verdünnten Proben jeweils größere hydrodynamische Durchmesser aufweisen. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist unbedingt darauf zu achten, dass hierbei nicht direkt die Partikelgröße bestimmt wurde, sondern lediglich der Durchmesser jenes hypothetischen, festen, kugelförmigen Partikels, das dieselbe Diffusionsgeschwindigkeit wie die gemessenen Partikel aufweist. Der gemessene hydrodynamische Durchmesser inkludiert somit auch die Hydrat- bzw. Solventhülle eines Partikels, was eine Erklärung für den Unterschied zwischen den verdünnten und unverdünnten Proben sein könnte. Eine andere Erklärung ist, dass eine zu hohe Konzentration der Probe zu einer Mehrfachstreuung des Lichts führt, wodurch die Partikel kleiner erscheinen. Außerdem wirken sich im Falle der unverdünnten Proben auch die Farbe und Intransparenz ungünstig auf die Messung aus und

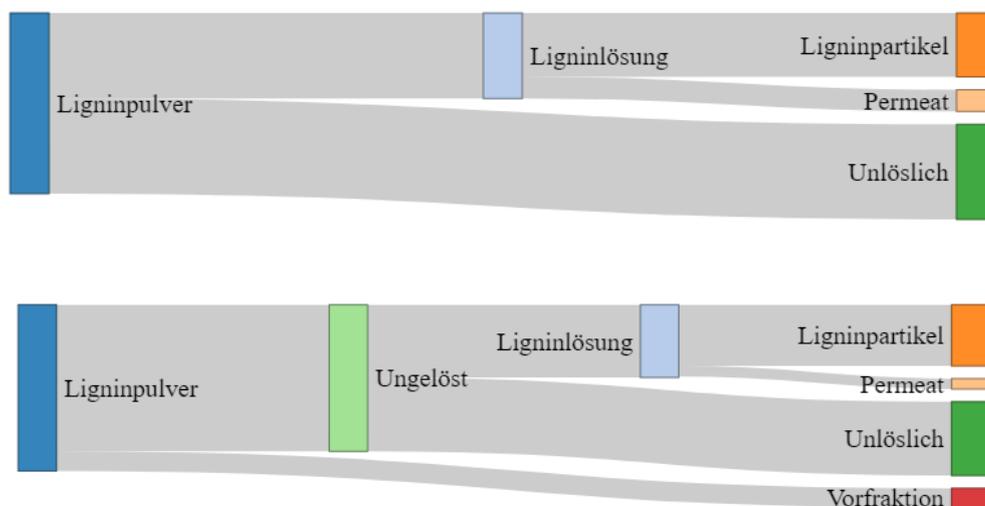


Abb. 3.11: Vergleich der Stoffstromdiagramme für einen Prozess mit (unten) und ohne (oben) Vorfraktionierung (SE3)

die relevanten Kenngrößen wie z.B. der Brechungsindex des Lösungsmittels wurden im Labor bestimmt, da sich diese nicht in der Datenbank des Messgeräts befanden. Es ist außerdem bekannt, dass Partikel bei hoher Konzentration agglomerieren können und das Partikelgrößenmessgerät Einzelpartikel nicht von Agglomeraten unterscheiden kann. (Bhattacharjee 2016) Ein weiterer Effekt könnte sein, dass bei der Verdünnung der Proben weiteres Lignin ausfällt und die Partikel wachsen, was ebenfalls die Messung verfälscht. Die Annahme von kugelförmigen Partikeln ist jedoch gerechtfertigt, wie verschiedene Aufnahmen von Ligninpartikeln, die unter vergleichbaren Bedingungen hergestellt wurden, im Rasterelektronenmikroskop zeigen. (Adamcyk 2018; Beisl 2018; Loidolt 2017) Insgesamt kommt es dadurch zu einer systematischen Abweichung von der wahren Partikelgröße, die jedoch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht beeinträchtigt. Dabei ist jedoch davon auszugehen, dass die Ergebnisse der verdünnten Proben richtiger sind, weil die ihnen zugrunde liegenden Stoffdaten verlässlicher und sie transparent und farblos waren, was den idealen Messbedingungen näher kommt. Zusätzlich stellt der hydrodynamische Durchmesser eine Obergrenze für die Partikelgröße dar und ist somit auch ein Indikator für die wahre Partikelgröße, die möglichst klein sein soll.

Wie bereits im Falle der Ausbeute wird der Einfluss der Parameter auf den hydrodynamischen Durchmesser untersucht, indem jeweils jene beiden Datenpunkte paarweise verglichen werden, die sich nur um den zu untersuchenden Parameter unterscheiden. Die verdünnten und unverdünnten Proben wurden hierbei jeweils zuerst getrennt betrachtet, jedoch zeigen sie immer dieselbe Tendenz, weshalb sie zusammengefasst wurden. Dies untermauert die Annahme, dass der Unterschied zwischen verdünnten und unverdünnten Proben lediglich systematisch ist. Aufgrund der Redundanz der Abbildungen wird der Parameter Alkohol im Lösungsmittel in Abbildung 3.12 und das volumetrische Fällungsverhältnis in Abbildung 3.14 jeweils für verdünnte Proben gezeigt, während die Parameter Ligninsorte und Vorfraktionierung in Abbildung 3.13a und 3.13b nur verkleinert dargestellt werden. Alle Abbildungen unverdünnter Proben befinden sich im Anhang (Abbildungen B.1, B.2, B.3, B.4).

Tab. 3.8: Hydrodynamischer Durchmesser verdünnter Proben

Hydrodynamischer Durchmesser (verdünnt)				
Fällungsverhältnis	ohne Vorfraktionierung			
	Sweetwoods		UPM	
	Ethanol	Isopropanol	Ethanol	Isopropanol
1:1	174 nm	188 nm	173 nm	199 nm
1:2	133 nm	139 nm	145 nm	162 nm
1:3	108 nm	116 nm	123 nm	130 nm
mit Vorfraktionierung				
1:1	168 nm	197 nm	185 nm	196 nm
1:2	137 nm	155 nm	135 nm	149 nm
1:3	125 nm	143 nm	123 nm	125 nm

Tab. 3.9: Hydrodynamischer Durchmesser unverdünnter Proben

Hydrodynamischer Durchmesser (unverdünnt)				
Fällungsverhältnis	ohne Vorfraktionierung			
	Sweetwoods		UPM	
	Ethanol	Isopropanol	Ethanol	Isopropanol
1:1	159 nm	158 nm	155 nm	161 nm
1:2	106 nm	111 nm	118 nm	124 nm
1:3	82 nm	96 nm	96 nm	105 nm
mit Vorfraktionierung				
1:1	143 nm	151 nm	150 nm	154 nm
1:2	111 nm	120 nm	108 nm	114 nm
1:3	98 nm	118 nm	97 nm	106 nm

In Abbildung 3.12 lässt sich erkennen, dass die Wahl des Alkohols im Lösungsmittel manchmal einen Einfluss auf den hydrodynamischen Durchmesser hat, jedoch nicht immer. Da die Partikelgröße und damit der hydrodynamische Durchmesser möglichst klein sein soll, ist Ethanol vorteilhaft. Bei den (hier nicht gezeigten) unverdünnten Proben zeigt sich ebenfalls die Tendenz, dass Ethanol im Lösungsmittel zu kleineren hydrodynamischen Durchmessern führt, auch wenn sich unterscheidet, bei welchen Variationen dies auftritt. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass die Polarität eine Auswirkung auf die Keimbildung hat, wobei Ethanol aufgrund der kürzeren Kette polarer ist. Da der pH-Wert ebenfalls einen Einfluss auf die Partikelgröße hat (Adamcyk 2018), könnte auch der Unterschied zwischen Ethanol (pH: 7,42) und Isopropanol (pH: 8,08) dazu beitragen. Am wahrscheinlichsten ist jedoch eine Kombination aller Einflüsse. Diese zu quantifizieren, könnte das Ziel weiterführender Untersuchungen sein. Trotz der unklaren Ursache kann gesagt werden, dass Ethanol manchmal zu kleineren Partikeln führt und daher zu bevorzugen ist.

Das bereits beobachtete Verhalten tritt auch in Abbildung 3.13a auf, wenn die Auswirkung der Wahl der Ligninsorte auf den hydrodynamischen Durchmesser untersucht wird. In manchen Fällen besteht ein kleiner, wenn auch statistisch signifikanter Unterschied, in den meisten Fällen jedoch nicht. Tendenziell führt hierbei, sowohl bei verdünnten als auch bei unverdünnten

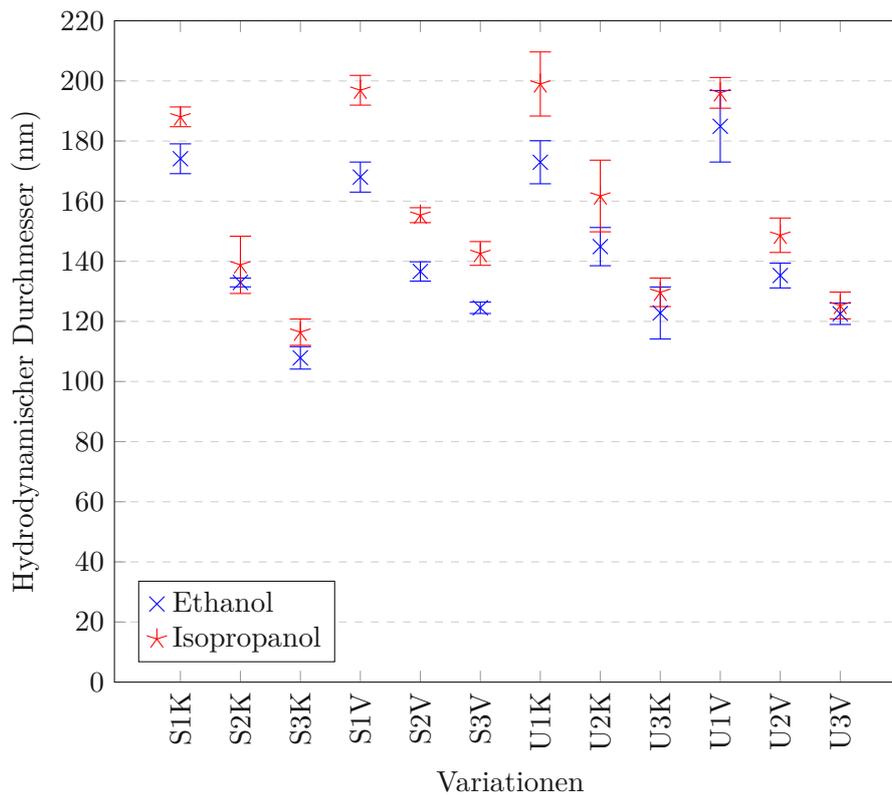


Abb. 3.12: Hydrodynamischer Durchmesser nach Alkohol im Lösungsmittel (verdünnt)

Proben, Sweetwoods Lignin zu kleineren hydrodynamischen Durchmessern, in einem Fall jedoch auch UPM Lignin, wodurch keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Es steht daher die Vermutung, dass die Herkunft des Lignins aufgrund der variablen Eigenschaften zwar die Partikelgröße ein wenig beeinflussen kann, die Richtung der Beeinflussung allerdings sehr von den Prozessbedingungen abhängt. Außerdem ist dieser Effekt so gering, dass er hier nicht ausreichend detektiert werden konnte. Diese Beobachtung deckt sich mit vorherigen Untersuchungen, wo ebenfalls festgestellt wurde, dass die Herkunft des Lignins nur geringen Einfluss auf die Partikelgröße hat. (Adamcyk et al. 2021)

Auch der Einfluss der Vorfraktionierung auf den hydrodynamischen Durchmesser in Abbildung 3.13b verhält sich ähnlich, indem nur manchmal ein statistisch signifikanter Unterschied besteht. Es ist auch hier nicht eindeutig, welche Parameterwahl zu kleineren hydrodynamischen Durchmessern führt. Manchmal sind sie kleiner, wenn keine Vorfraktionierung durchgeführt wurde, teilweise jedoch auch wenn eine Vorfraktionierung durchgeführt wurde. Somit ist auch der Einfluss dieses Parameters uneindeutig. Wahrscheinlich hat die Vorfraktionierung insgesamt keinen relevanten Einfluss auf die Partikelgröße und die gemessenen Unterschiede sind auf mangelnde Reproduzierbarkeit zurückzuführen. Für die Prozessführung wäre dieses Ergebnis jedoch sehr erfreulich, da dies bedeuten würde, dass flexibel zwischen einem Prozess mit bzw. ohne Vorfraktionierung gewechselt werden könnte ohne die Produktqualität zu beeinträchtigen.

Ein ganz anderes Bild zeigt sich jedoch in Abbildung 3.14, wo klar erkennbar ist, dass die Wahl des volumetrischen Fällungsverhältnisses einen starken Einfluss auf den hydrodynamischen Durchmesser hat. Hierbei besteht in allen Fällen ein großer und signifikanter Unterschied zwischen Fällungen im Verhältnis 1:1 und 1:2 bzw. 1:3. Der Unterschied zwischen den Fällungsverhältnissen

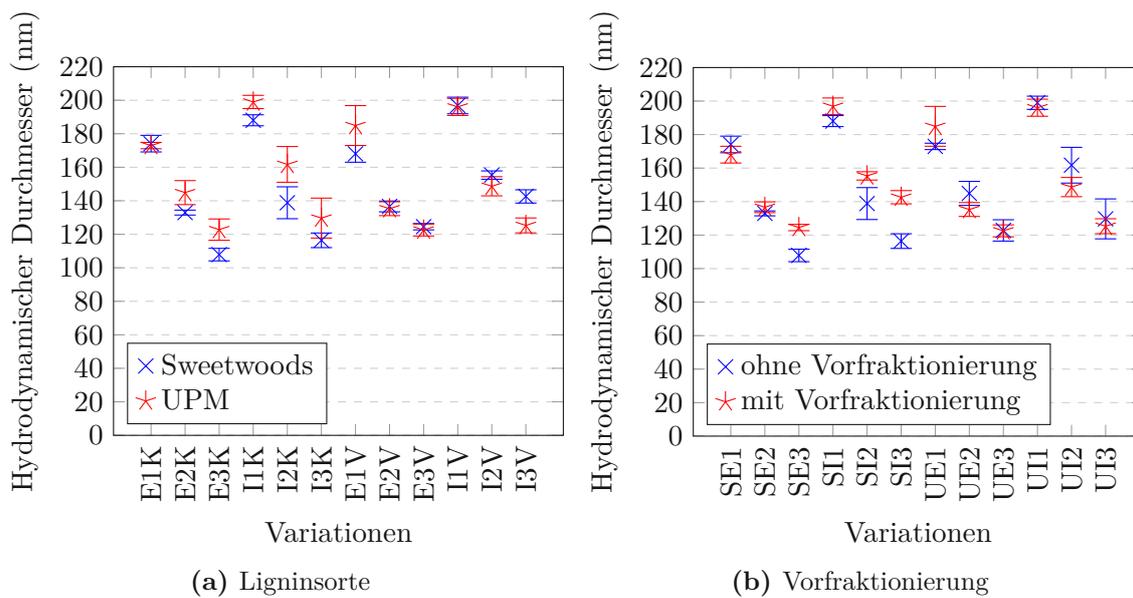


Abb. 3.13: Hydrodynamischer Durchmesser nach Parametern (verdünnt)

1:2 und 1:3 ist zwar immer noch klar erkennbar, jedoch kleiner und im Falle der verdünnten Proben auch immer signifikant, bei den unverdünnten Proben allerdings nur meistens. Die Beobachtung, dass ein größeres Fällungsverhältnis zu kleineren Partikeln führt, deckt sich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten (Adamcyk 2018) und ist darauf zurückzuführen, dass ein höheres Fällungsverhältnis zu einer stärkeren Verdünnung und damit lokalen Übersättigung führt. Durch die große Übersättigung steigt auch die Keimbildungsrate, wodurch sich mehr Keime bilden. Da deren Wachstum aber aufgrund der gelösten Menge begrenzt ist, endet dieses früher und die resultierenden Partikel sind kleiner. Mit steigendem Fällungsverhältnis sollte sich dieser Effekt verstärken, wodurch die Partikel immer kleiner werden. Ab einem gewissen Punkt jedoch führt die sehr hohe Anzahl an kleinen Partikeln zu verstärkter Agglomeration, wodurch die resultierenden Partikel wieder größer werden. Das bedeutet, dass die Partikelgröße wahrscheinlich nicht linear vom Fällungsverhältnis abhängig ist, sondern ein Minimum durchläuft. (Lewis et al. 2015) Vorherige Untersuchungen unter vergleichbaren Bedingungen deuten darauf hin, dass dieses Minimum ungefähr bei einem Fällungsverhältnis von 1:7 auftritt. (Adamcyk 2018) Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wahl des Fällungsverhältnisses einen großen Einfluss auf den hydrodynamischen Durchmesser hat und ein Verhältnis von 1:3 zu bevorzugen ist.

Eine Zusammenfassung der Auswirkungen aller diskutierten Parameter auf den hydrodynamischen Durchmesser und eine Beurteilung mittels der statistischen Signifikanz findet sich in Tabelle 3.10, wobei Unterschiede wie bereits in Kapitel 3.2.1 bewertet wurden.

Tab. 3.10: Signifikanz des Einflusses der Parameter auf den hydrodynamischen Durchmesser

Parameter	Signifikanz	günstige Variation
Ligninsorte	~	uneindeutig
Alkohol im Lösungsmittel	(+)	Ethanol
Fällungsverhältnis	+	1:3
Vorfraktionierung	~	uneindeutig

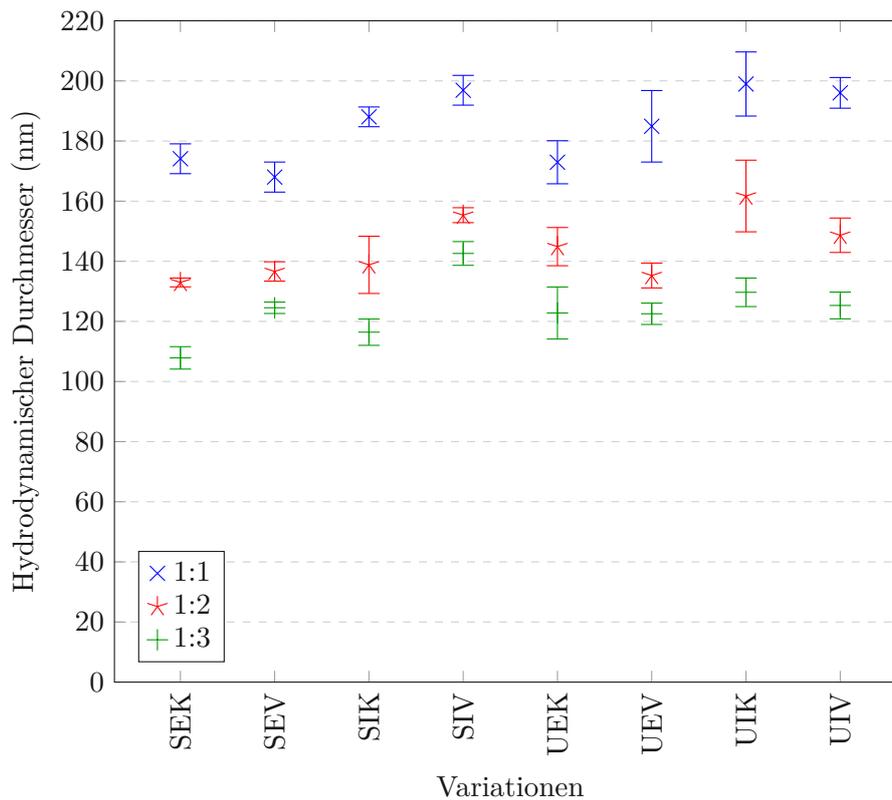


Abb. 3.14: Hydrodynamischer Durchmesser nach Fällungsverhältnis (verdünnt)

Dabei ist das Fällungsverhältnis der einzige Parameter, der einen klaren und starken Einfluss auf die Partikelgröße hat, weshalb nur das Fällungsverhältnis zur Steuerung geeignet ist. Dies ist insofern ein Vorteil, als damit eine größere Flexibilität beim Rohstoff, dem Lösungsmittel und der Prozessführung gegeben ist, da diese ohne größere Auswirkungen auf das Produkt variiert werden können. Der Nachteil ist allerdings, dass die Produkteigenschaft 'Partikelgröße' nur über einen einzigen (der untersuchten) Parameter effektiv gesteuert werden kann.

3.2.4 Gesamtprozess

So wie bereits der Einfluss der Parameter auf je eine einzelne Größe in Tabellen zusammengefasst wurde, lässt sich der Einfluss auf mehrere Größen wiederum in Tabelle 3.11 zusammenfassen. Dabei zeigen die rechten Spalten einen Ausschnitt der Tabellen 3.5, 3.7 und 3.10 und die linken Spalten eine Zusammenfassung der Einflüsse auf die drei Größen. Dadurch werden die Aussagen zwar noch unschärfer, aber auch allgemeiner und lassen so eine direkte Empfehlung für den Gesamtprozess zu.

Dabei ist jedoch zu bedenken, dass diese Einschätzung sich nur auf die drei Größen Fällungs- ausbeute, Gesamtausbeute und Partikelgröße bezieht und damit zwar wichtige Kenngrößen des Prozesses abdeckt, jedoch kein allumfassendes Bild liefert. Auch andere technische Parameter wie zum Beispiel Filtrationsdauer, Permeatbelastung oder Foulingeneigenschaften müssen bedacht werden, sowie sicherheitsrelevante Kenngrößen wie Toxizität, Dampfdruck oder Explosionsgrenze und ökonomische Parameter wie Preis oder Verfügbarkeit. Generell lässt sich sagen, dass Sweetwoods Lignin zu bevorzugen ist, da es eine deutlich höhere Gesamtausbeute erzielt und sich in manchen Fällen positiv auf andere Prozessgrößen auswirkt. Ein mögliches Hindernis

Tab. 3.11: Signifikanz des Einflusses der Parameter auf den Prozess

Parameter	Signifikanz	günstige Variation	μ_F	μ_G	d_H
Ligninsorte	+	Sweetwoods	~	+	~
Alkohol im Lösungsmittel	(+)	Ethanol	(+)	(+)	(+)
Fällungsverhältnis	+	1:3	+	+	+
Vorfractionierung	~	uneindeutig	+	(+)	~

hierbei könnte ein hoher Preis oder eine eingeschränkte Verfügbarkeit darstellen. Eine weitere Schwierigkeit ist, dass die genaue Zusammensetzung und das Verhalten der Ligninsorten nicht ausreichend geklärt ist. Zum Beispiel scheint bei UPM und Sweetwoods Lignin der lösliche Anteil eine ähnliche Zusammensetzung zu haben, was auch zu einem ähnlichen Verhalten bei Vorfractionierung und Fällung führt. In Anbetracht der großen Heterogenität von Ligninsorten ist allerdings fraglich, inwiefern sich diese Erkenntnisse auf andere Ligninsorten übertragen lassen. Die gefundene empirische Formel 3.8 könnte hierbei eine große Stütze sein, um andere Ligninsorten zu untersuchen, jedoch ist unklar, ob sie universell gilt.

Die Wahl des Alkohols im Lösungsmittel hat insgesamt wenig Einfluss auf die untersuchten Größen, auch wenn Ethanol sich leicht positiv auswirkt. Der geringe Einfluss ist, wie bereits öfters erwähnt, wahrscheinlich auf die starke strukturelle und chemische Ähnlichkeit der beiden Alkohole zurückzuführen. Aufgrund der starken Ähnlichkeit unterscheiden sich auch sicherheitsrelevante Kenngrößen, wie z.B. die untere Explosionsgrenze oder der Flammpunkt nicht wesentlich (DGUV 2022), weshalb bei der Auswahl wahrscheinlich der Preis oder behördliche Auflagen bestimmend sind. Vergällter Ethanol (> 99,8 %) kostet zur Zeit rund 10 €/L, was ein wenig günstiger scheint als Isopropanol (> 99,5 %) für 15 €/L. Da das Vergällungsmittel sich jedoch negativ auf den Prozess auswirken könnte und das Produkt verunreinigt, wird unvergällter Ethanol benötigt, der aber aufgrund des speziellen Steuersatzes deutlich teurer ist und rund 70 €/L kostet. (*Carl Roth GmbH + Co. KG* 2022) Eine Befreiung von der Steuer kann eventuell erwirkt werden, ist aber jedenfalls mit zusätzlichem bürokratischem Aufwand verbunden. (*AlkStG* 2022)

Das volumetrische Verhältnis bei der Fällung hat hingegen einen deutlichen Einfluss auf die untersuchten Parameter und ein Fällungsverhältnis von 1:3 ist zu bevorzugen, da es sich positiv auf die Fällungsausbeute, Gesamtausbeute, Partikelgröße und Reproduzierbarkeit auswirkt. In Anbetracht der Tatsache, dass alle Parameter sich mit einem steigenden Fällungsverhältnis verbessern, sollten weiterführende Untersuchungen für die Verhältnisse von 1:4, 1:5 und darüber hinaus durchgeführt werden, um zu überprüfen ob auch da der Zusammenhang gegeben ist oder andere Effekte überwiegen. Ein Argument dagegen ist, dass mit einem steigenden Fällungsverhältnis immer mehr Wasser in den Prozess eingebracht wird, das später bei der Filtration wieder abgetrennt werden muss, was die Filtrationsdauer erheblich erhöhen kann. Außerdem wird durch die vermehrte Wasserzugabe das Lösungsmittel weiter verdünnt, wodurch die Aufkonzentrierung im Lösungsmittelkreislauf deutlich aufwendiger und damit auch energie- und kostenintensiver wird, während die Steigerung der Ausbeute immer kleiner wird. Die Wahl des Fällungsverhältnisses ist damit vermutlich ein Kompromiss zwischen Ausbeute und Partikelgröße auf der einen und Prozess- und ökonomischen Parametern wie Dauer, Energiekosten oder Produktpreis auf der anderen Seite. Hinsichtlich der Steuerung der Produkteigenschaften ist das Fällungsverhältnis essentiell, da es der einzige der untersuchten Parameter ist, der die Partikelgröße klar und eindeutig beeinflusst. Außerdem ist das Fällungsverhältnis eine kontinuierliche Variable, was eine feinere Steuerung ermöglicht. Im aktuellen experimentellen Setup ist das Fällungsverhältnis fast nur auf ganzzahlige Möglichkeiten beschränkt, aber dies könnte leicht erweitert werden (z.B.

mit einer neuen Pumpe), womit das Fällungsverhältnis frei gesteuert werden kann. Generell ermöglicht dies zwar einen variablen Prozess, kann aber auch gleichzeitig sehr restriktiv wirken, wenn Anforderungen an die Partikelgröße und andere (z.B. ökonomische) einander widersprechen.

Eine durchgeführte Vorfraktionierung hat hingegen keinen eindeutigen Einfluss auf die untersuchten Parameter. Das ist einerseits ein Argument, diese nicht durchzuführen, um den apparativen Aufwand zu vermeiden. Ein Vorteil ist hingegen, dass mit der Vorfraktionierung jener Teil des Lignins abgetrennt wird, der bei einem niedrigen Alkoholanteil löslich ist und daher größtenteils auch nicht ausfällt. Dadurch wird nicht nur die Fällungsausbeute erhöht, sondern auch die Ligninbeladung im Permeat deutlich reduziert, wie auf Abbildung 3.15 erkennbar und zumindest qualitativ auch auf Abbildung 3.11 zu sehen ist. Da das Permeat weniger gelöste Stoffe enthält, ist auch anzunehmen, dass die Suspension deutlich weniger gelöste Stoffe und damit Verunreinigungen enthält. Dies verbessert nicht nur die Produktqualität, sondern erleichtert auch die Membranfiltration. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Vorfraktionierung Verunreinigungen aus dem Rohstoff oder durch Aufschlusschemikalien abtrennen kann, was vor allem bei kommerziell zugekauften Ligninsorten notwendig sein kann. So ist zum Beispiel nicht auszuschließen, dass Sweetwoods Lignin noch Reste der Säure vom Aufschluss enthält. Auch bei Anwendung des Organosolvprozesses hat sich gezeigt, dass rund 10 % der gelösten Stoffe nicht Lignin, sondern Kohlenhydrate (hauptsächlich Glucose) sind. (Beisl, A. Miltner et al. 2018) Durch einen gestuften Organosolvaufschluss wäre es damit vielleicht möglich in einem ersten wässrigen Vorfraktionierungsschritt die Kohlenhydrate und Hemicellulosen zu entfernen und in einem zweiten, organischen Lösungsschritt das Lignin zu extrahieren. (Serna-Loaiza et al. 2021) Dies würde nicht nur zu einem Ligninextrakt mit weniger Verunreinigungen führen, sondern auch die Kohlenhydrate und Hemicellulosen als eigene Fraktion nutzbar machen. Es könnte allerdings sein, dass im Falle eines Lösungsmittelkreislaufs mit der Vorfraktionierung wieder Lignin in die Lösung eingetragen wird und somit im Kreislauf akkumuliert. Ob dies der Fall ist, wird in Kapitel 3.3 diskutiert. Generell lässt sich sagen, dass die Vorfraktionierung Vorteile haben kann, jedoch noch ungeklärt ist, ob diese den Mehraufwand aufwiegen oder unerwünschte Nebeneffekte auftreten. Es ist auch möglich, dass es keine generelle Antwort gibt, sondern je nach Aufschluss, Ligninherkunft und Verunreinigungen eine Vorfraktionierung erforderlich sein kann oder nicht.

Doch wie lassen sich diese Ergebnisse erklären? Eine Analyse hat gezeigt, dass die Molmassenverteilung in der Ligninlösung zwar sehr breit ist, die Fällung allerdings zu einer Trennung führt. Dabei werden die Ligninteile mit höheren Molmassen tendenziell ausgefällt, während Ligninteile mit niedrigen Molmassen weiter in Lösung bleiben. (Adamcyk et al. 2021) Es wäre daher möglich, dass Lignin in vereinfachter Sichtweise aus drei Teilen mit unterschiedlichen Eigenschaften besteht:

- Lignin mit niedriger Molmasse. Dieser Anteil löst sich bereits bei einem geringen Alkoholanteil und lässt sich *nicht* ausfällen. Nach dem Fällungsprozess verbleibt er im Permeat, kann jedoch auch mittels einer Vorfraktionierung abgetrennt werden, wodurch er in der Vorfraktion verbleibt.
- Lignin höherer Molmasse. Dieser Anteil löst sich vor allem bei einem Alkoholanteil von 50-90 % und wird später bei der Fällung als kolloidale Ligninpartikel ausgefällt.
- Lignin mit sehr hoher Molmasse oder anderer Struktur. Dieser Anteil ist in Alkohol-Wasser-Gemischen unlöslich.

Dies würde die bei den Löslichkeitsversuchen in Kapitel 3.1.1 gemachte Beobachtung erklären, dass sich Lignin nur teilweise löst. Diese ist nicht auf das Erreichen der Sättigungsbiladung zurückzuführen, sondern dass Lignin einen unlöslichen Anteil enthält. Die Zusammensetzung

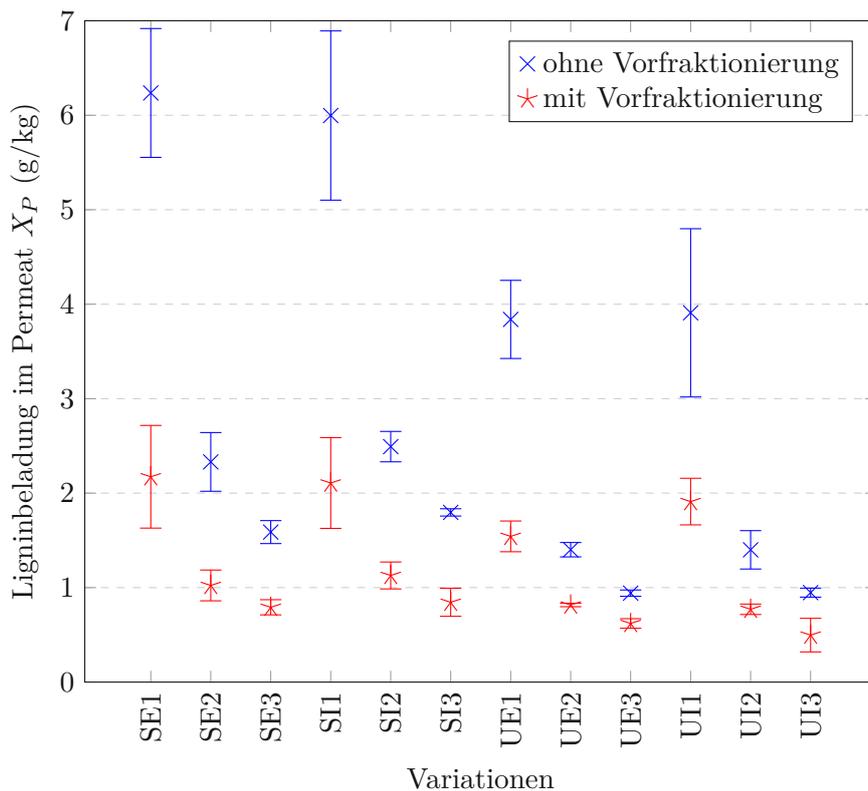


Abb. 3.15: Ligninbeladung im Permeat X_P mit bzw. ohne Vorfraktionierung

der Anteile ist dabei von der Ligninsorte abhängig. So enthält UPM Lignin einen größeren unlöslichen Anteil als Sweetwoods Lignin. Auch der Einfluss der Vorfraktionierung, der in Kapitel 3.2.2 beobachtet wurde, könnte sich so erklären lassen. Bei Vorfraktionierung wird vor allem der Anteil mit niedriger Molmasse gelöst, der allerdings keinen Einfluss auf die Fällung hat, weshalb die Vorfraktionierung die Ausbeute nur wenig beeinträchtigt. Die Aufteilung in drei Teile ist allerdings idealisierend und in der Realität sind die Grenzen vermutlich nicht ganz scharf. Deshalb wird auch bei der Vorfraktionierung ein kleiner Teil des Lignins mit höherer Molmasse gelöst, was sich dann negativ auf die Gesamtausbeute auswirkt. Die Überprüfung dieser Hypothese könnte das Ziel weiterer Versuche sein, da sie ermöglichen würde, mittels der Bestimmung der Molmassenverteilung das Verhalten bei der Fällung vorauszusagen.

Anhand der Ergebnisse der Fällungsversuche wurden die Parameter für den pseudostationären Betrieb gewählt. Sweetwoods Lignin wurde aufgrund der Verfügbarkeit zum Zeitpunkt der Arbeit und höheren Gesamtausbeute verwendet und ein Fällungsverhältnis von 1:3, da es die besten Ergebnisse erzielt und auch mehr Suspensionsvolumen erzeugt, wodurch das Totvolumen der Tangentialflussfiltrationsapparatur und die Beprobung weniger ins Gewicht fällt. Außerdem wurde eine Vorfraktionierung durchgeführt, da der Lösungsmittelkreislauf und die Auswirkungen davon das Hauptziel der Versuchsreihe sind. Da es zwischen Ethanol und Isopropanol nur wenig Unterschiede gibt und in vorherigen Versuchen wie A. Miltner et al. (2018), Beisl, Loidolt et al. (2018) oder Beisl, A. Miltner et al. (2018) immer Ethanol verwendet wurde, wird nun Isopropanol verwendet, um möglichst viele neue Erkenntnisse zu gewinnen. Die Ergebnisse hiervon werden im folgenden Kapitel diskutiert.

3.3 Pseudostationärer Betrieb

Wie bereits in den vorherigen Versuchen wurde die Ligninbeladung der Lösung nach der Vorfraktionierung (Vorfraktion) und nach der Filtration (Permeat) in jedem Durchlauf gemessen und der Mittelwert über alle drei Versuche gebildet. Die Ergebnisse hiervon sind in Abbildung 3.16 dargestellt, wobei die verwendeten Daten in Tabelle B.7 und die Einzelmessungen in Tabelle B.8 im Anhang aufgelistet sind.

Dabei ist erkennbar, dass es trotz vier Durchläufen zu keiner statistisch signifikanten Akkumulation von Lignin im Permeat oder der Vorfraktion kommt. Auffällig ist jedoch auch, dass besonders bei späteren Versuchen und bei der Permeatbeladung die Fehlergrenzen sehr groß sind, was die Aussagekraft der Ergebnisse deutlich schmälert.

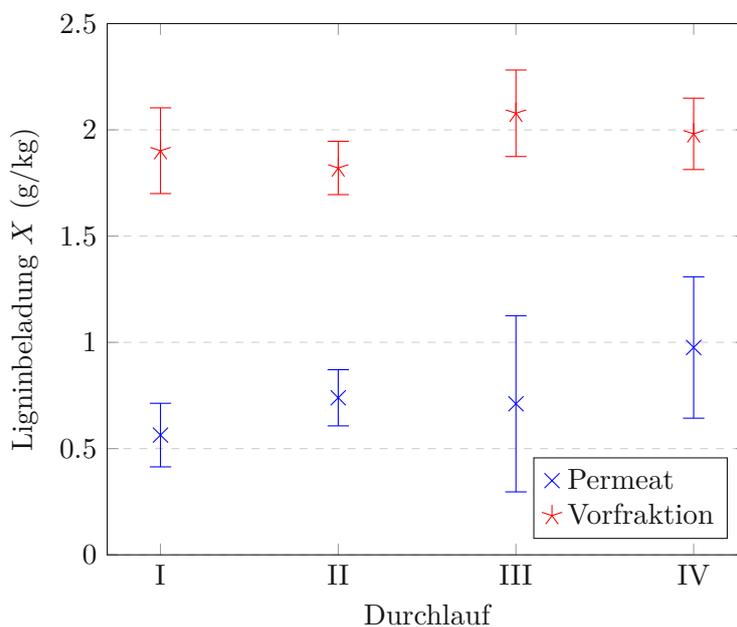


Abb. 3.16: Ligninbeladung X nach Durchlauf

Eine Ursache hierfür könnte sein, dass aufgrund mangelnder Verfügbarkeit bei jeder Wiederholung andere Membranen verwendet wurden. Dies wurde unter der Annahme gemacht, dass die Retention von kolloidalen Ligninpartikeln im Bereich 10-50 kDa fast vollständig und unabhängig vom Cut-Off ist. Außerdem wurde in vorangegangenen Arbeiten kein Zusammenhang zwischen der Abtrennung von Gelöststoffen und dem Cut-Off gefunden. (Gaspar 2018) Während der Versuche hat sich jedoch gezeigt, dass das Permeat je nach Cut-Off eine stark unterschiedliche Farbe hat, wie auf Abbildung 3.17 zu erkennen ist. Mittels Trockensubstanz wurde festgestellt, dass das Permeat bei 20 kDa eine Beladung von 0,45 g/kg aufwies und das Permeat bei 30 kDa eine Beladung von 1,00 g/kg. Dies deutet darauf hin, dass der Cut-Off einen Einfluss auf die Trennleistung hat, was die Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Wiederholungen einschränkt.

Trotzdem lassen sich auch innerhalb einer Wiederholung starke Unterschiede beobachten, die keine klare Tendenz zeigen und auch teilweise größer als die Unterschiede zwischen den Wiederholungen sind. Ein Grund für die starken Schwankungen, selbst innerhalb eines Versuchs, könnte sein, dass die Tangentialflussfiltrationsapparatur ein Totvolumen von ungefähr 300 mL hat, wodurch beim Befüllen mit der Suspension erst das Isopropanol-Wasser-Gemisch (13,8 wt %) zur Membrankonditionierung verdrängt wird. Da es allerdings zu einer teilweisen Vermischung in



Abb. 3.17: Permeate von Membranen mit unterschiedlichem Cut-Off; links: 50 kDa, Mitte: 30 kDa, rechts: 20 kDa

den Rohren kommt und kein klarer Farbübergang besteht, lässt sich nicht exakt beurteilen, wann die Flüssigkeit am Auslass zu verwerfen und wann wieder im Kreislauf zu führen ist. Dadurch kommt es entweder zu einem Eintrag von Konditionierungsmittel in die Suspension oder zu einem vermehrten Verlust an Suspension. Da der Farblauf sich über die finale Rückleitung (Schlauchverbindung) erstreckte, lässt sich der Fehler abschätzen, indem vollständige Durchmischung in dem Volumen des Schlauches angenommen wird. Da dieser ein Volumen von 50 mL aufwies, bedeutet dies bei der minimalen Suspensionmenge von 350 mL im IV. Durchlauf einen Fehler von 7%. Bei den Durchläufen I-III wird dieser Fehler aufgrund der größeren Suspensionmenge entsprechend geringer (1,5-4%). Damit wird die Permeatbeladung zwar tendenziell unterschätzt, der Fehler liegt aber deutlich innerhalb der Fehlergrenzen. Eine Lösung für dieses Problem ist, die Suspension zu verwerfen, bis der Farbverlauf abgeklungen ist. Diese Methode lässt sich ohne großen Aufwand anwenden, bedingt aber auch einen höheren Verlust an Suspension. Eine andere Möglichkeit wäre, die Leitung mittels Druckluft auszublauen, um den Großteil der Waschflüssigkeit zu entfernen. Generell bedingt das Totvolumen der Anlage zusätzlich zur Beprobung einen starken Verlust zwischen den einzelnen Durchläufen, sodass nach vier Durchläufen keine weiteren mehr möglich waren, da zu wenig Substanz vorhanden war. Durch die Verwendung größerer Mengen von Lignin (und damit auch Suspension) hätten sich diese Probleme zwar stark vermindern lassen, was aber aufgrund des begrenzten Vorrats nicht möglich war.

Auch ein Einfluss der Permeatbeladung auf die Vorfraktion ist nicht direkt erkennbar. Dieser wäre besonders zwischen Durchlauf I und II deutlich zu erkennen, da die Vorfraktionierung in Durchlauf I mit einem reinem (unbeladenem) Isopropanol-Wasser-Gemisch durchgeführt wurde. Allerdings müsste der gelöste Anteil im Permeat von Durchlauf I die Vorfraktion in Durchlauf II erhöhen, was offensichtlich nicht der Fall ist. Da es allerdings auch zu keiner Akkumulation im Kreislauf kommt, muss das Lignin den Kreislauf an anderer Stelle verlassen. Eine Vermutung ist, dass durch das Permeat zwar weniger bei der Vorfraktion gelöst wird, diese zusätzlichen Stoffe allerdings später in Lösung gehen, aber nicht ausgefällt werden und bei der Filtration auf der Retentatseite verbleiben. Damit werden sie am Ende der Filtration mit dem eingedickten Rest der Suspension verworfen. Generell wurde bei den Versuchen die Vorfraktion immer verworfen und somit der Schritt der Lösungsmittelrückgewinnung nicht untersucht, wodurch im Gesamtprozess auch dadurch eine Akkumulation möglich wäre. In Anbetracht der Tatsache, dass die Rückgewinnung

wahrscheinlich durch Destillation bzw. Rektifikation erfolgt, ist jedoch davon auszugehen, dass kaum Lignin weitergetragen, sondern mit dem Sumpf abgezogen wird. Auffällig ist außerdem, dass die gemessenen Beladungen im pseudostationären Betrieb (selbst beim I. Durchlauf) deutlich über denen vom Fällungsversuch mit den entsprechenden Parametern (Sweetwoods Lignin, Isopropanol, 1:3, mit Vorfraktionierung) liegen. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass das verwendete Lignin beim pseudostationären Betrieb zwar dasselbe Produkt (Sweetwoods Lignin) vom selben Hersteller (Fibenol) ist, aber aus einer anderen Charge stammte. Besonders in Anbetracht der Auswirkungen verschiedener Rohstoffe auf die Ligninqualität scheint diese Erklärung wahrscheinlich.

Auch beim hydrodynamischen Durchmesser in Abbildung 3.18 lässt sich, unabhängig von der Probenverdünnung, kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den einzelnen Durchläufen feststellen. Die Einzelmessungen, auf denen die Abbildung basiert, sind in Tabelle B.9 im Anhang aufgelistet. Die bereits in Kapitel 3.2.3 diskutierte, systematische Abweichung zwischen verdünnten und unverdünnten Proben ist dabei erneut zu erkennen. Im Vergleich zu den Ergebnissen des entsprechenden Fällungsversuches mit denselben Parametern, erkennt man, dass der hydrodynamische Durchmesser beim pseudostationären Betrieb in manchen Fällen größer ist. Dieser Effekt ist vermutlich ebenfalls auf den Chargenwechsel beim Rohstoff zurückzuführen. Zwar hat das Lignin nur wenig Einfluss auf die Partikelgröße, aber der Unterschied ist ebenfalls nicht groß. Vorrangig ist jedoch die Feststellung, dass sich selbst nach vier Durchläufen die Partikelgröße nicht signifikant ändert.

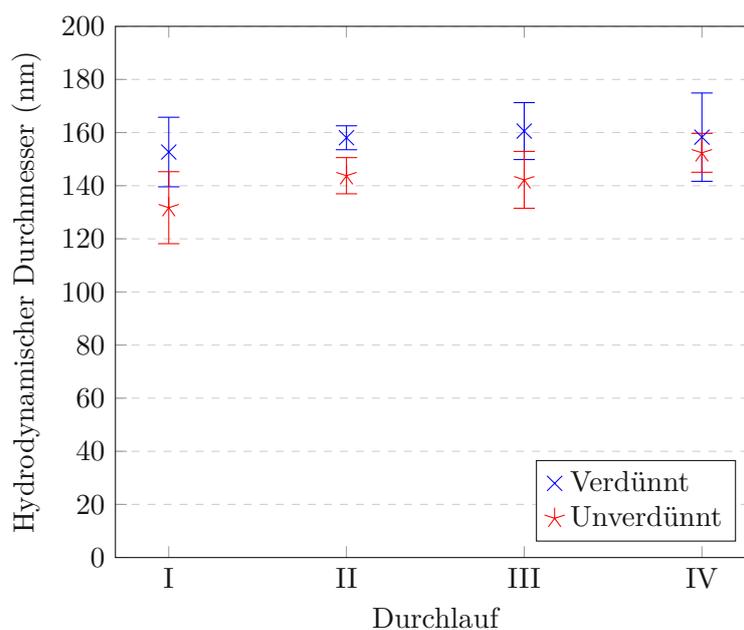


Abb. 3.18: Hydrodynamischer Durchmesser nach Durchlauf

Eine wichtige Beobachtung ist auch, dass der Zeitaufwand der Einzelschritte sehr unterschiedlich war. Während die Fällung maximal eine Stunde dauerte, nahm besonders die Filtration je nach Cut-Off mehrere Stunden bis zu zwei Tage in Anspruch. Umgelegt auf einen industriellen Prozess lässt sich zwar die Membranfläche durch die Verwendung von Wickelmodulen vergrößern, aber der Zeitaufwand wird aufgrund größerer Suspensionsmengen wahrscheinlich in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Da eine Membrananlage eine leistungsstarke Pumpe zur Umwälzung und zum Druckaufbau sowie eine Überwachung benötigt, könnte das erhebliche Kosten verursachen. Trotzdem ist eine Membranfiltration deutlich kostengünstiger als eine thermische Aufkonzentrierung.

trierung, die einen hohen Energiebedarf und damit Kosten hat. (Kemp 2014) Außerdem sollte das fertige Produkt möglichst frei von Verunreinigungen sein, wodurch auch die darin gelösten Stoffe entfernt werden müssen, was allerdings nur mit einer Membranfiltration möglich ist. Auch das Lösen und Mischen nahm einen Tag in Anspruch, allerdings ist dieses deutlich leichter automatisierbar, erfordert kaum Überwachung und Energie und ist auch skalierbar. Da Gefriertrocknen einen hohen Energiebedarf hat, könnte hier die Umlegung auf den industriellen Maßstab problematisch sein. (Haseley und Oetjen 2017) Eine weniger energieintensive, aber auch weniger effektive Alternative wäre zum Beispiel Lufttrocknen. Den Zeit- und Energieaufwand des Prozesses gegeneinander abzuwiegen, ist auf jeden Fall eine große Herausforderung beim Hochskalieren.

Auffällig war auch, dass allein durch den teilweisen Kreislauf (Wiederverwendung des Permeats für die Vorfraktionierung) rund ein Drittel der benötigten Isopropanolmenge eingespart werden konnte. Mit der Aufkonzentrierung der Vorfraktion lässt sich dieser Wert noch stark erhöhen, wobei der Mehraufwand der Aufkonzentrierung die Ersparnis durch den Kreislauf dämpft, sodass das Optimum von Energiekosten und Lösungsmittelpreis bestimmt wird. Sofern ein Prozessablauf mit Vorfraktionierung verwendet wird, ist die Wiederverwendung des Permeats auf jeden Fall anzustreben, da sie mit keinem zusätzlichen Aufwand verbunden ist.

Nur aufgrund dieser Ergebnisse auf die sichere Durchführbarkeit des stationären Betriebs zu schließen ist aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit, dem fehlenden Aufkonzentrieren und offener Fragen *nicht* möglich. Trotzdem konnten in dieser Versuchsreihe auch keine Argumente oder Beweise gefunden werden, die der Durchführbarkeit widersprechen würden. Daher ist die Machbarkeit eines stationären Betriebs wahrscheinlich gegeben und soll das Ziel zukünftiger Versuche sein.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Löslichkeit von kommerziellen Ligninen in Alkohol-Wasser-Gemischen, um Rückschlüsse auf den Fällungsprozess zu ziehen. Außerdem wurde der Prozess hinsichtlich der Parameter Ligninsorte, Lösungsmittel, volumetrisches Verhältnis bei der Fällung und Ablauf mit Vorfraktionierung und deren Auswirkungen auf die Ausbeute und Partikelgröße untersucht. Des Weiteren wurde ein pseudostationärer Betrieb durchgeführt, um die Machbarkeit einer stationären Prozessführung zu testen.

Die Löslichkeitskurven der verschiedenen Ligninsorten in Alkohol-Wasser-Gemischen konnte trotz Unschärfen erfolgreich bestimmt werden, wie Abbildung 3.19 verdeutlicht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Löslichkeit stark von der Ligninsorte abhängt und Sweetwoods Lignin eine deutlich höhere Löslichkeit von bis zu 28,2 g/kg hat, während UPM Lignin maximal 16,6 g/kg erreicht. Die Löslichkeit ist auch stark vom Alkoholanteil abhängig und ein Maximum wird im Bereich von 60-80 wt% Alkoholanteil erreicht. Die Wahl des Alkohols im Lösungsmittel hat hingegen keinen klar erkennbaren Einfluss auf die Ligninlöslichkeit.

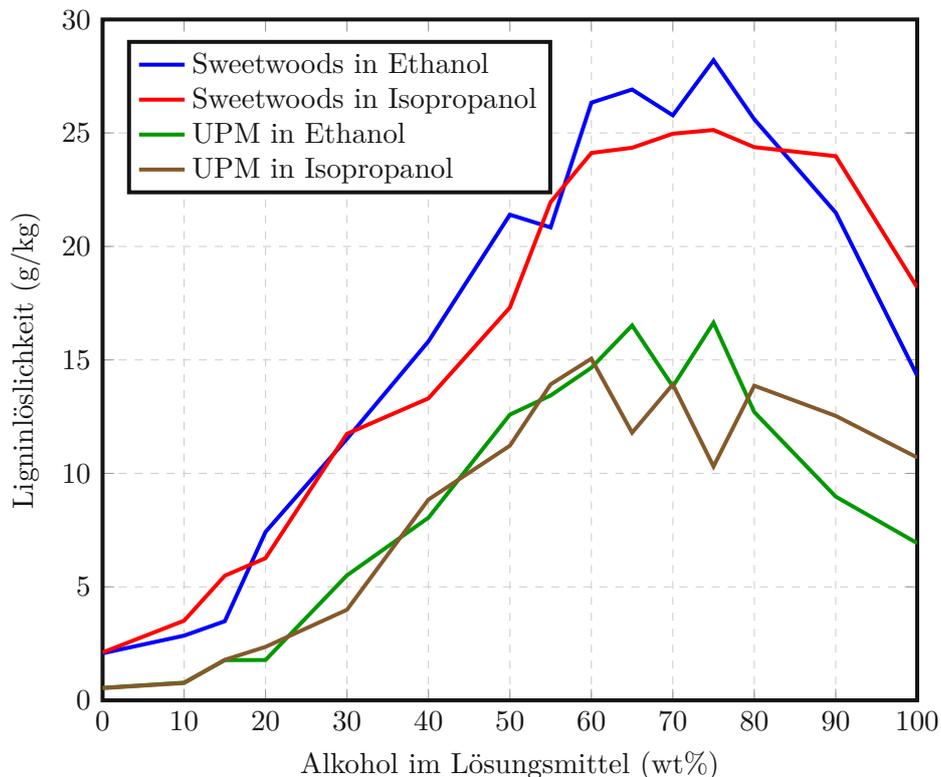


Abb. 3.19: Ligninlöslichkeit je nach Ligninsorte und Alkohol im Lösungsmittel

Anhand der Löslichkeit konnte auch eine Vorhersage der Ausbeute bei der Fällung gemacht werden. Nach dem die Formel im Zuge der Fällungsversuche um einen empirischen Faktor auf Formel 3.9

ergänzt wurde, kann damit die erwartete Gesamtausbeute von Fällungen im Verhältnis 1:2 und 1:3 verlässlich vorausgesagt werden. Dies bedeutet, dass unter den gegebenen Voraussetzungen die Gesamtausbeute einer Fällung nur auf Basis der Ligninlöslichkeit abschätzbar ist, also ohne überhaupt eine Fällung durchzuführen.

$$\mu_G = 0,8 * \frac{L_{vF} - L_{nF}}{X_0} \quad (3.9)$$

Bei der Untersuchung der Auswirkungen der Wahl der Ligninsorte, dem Alkohol im Lösungsmittel, dem volumetrischen Verhältnis bei der Fällung und der Vorfraktionierung auf die Fällungsausbeute, Gesamtausbeute und Partikelgröße konnten einige Trends identifiziert werden.

- Sweetwoods ist jedenfalls zu bevorzugen, da es aufgrund der höheren Löslichkeit zu einer höheren Gesamtausbeute führt.
- Ethanol im Lösungsmittel sollte verwendet werden, da es sich auf alle untersuchten Parameter leicht positiv auswirkt.
- Ein Fällungsverhältnis von 1:1 ist jedenfalls zu meiden, da es zu einer sehr geringen Ausbeute, großen Partikeln, schlechter Reproduzierbarkeit und schwieriger Filtration führt. Ansonsten ist ein Fällungsverhältnis von 1:3 anzustreben, da es aufgrund der größeren Übersättigung zu einer höheren Ausbeute und kleineren Partikeln führt. Das Fällungsverhältnis hat auch von allen untersuchten Parametern den stärksten Einfluss auf das Gesamtergebnis.
- Die Vorfraktionierung hingegen hat keinen klaren Einfluss, aber vermag Verunreinigungen abzutrennen und die Permeatbeladung zu reduzieren. Daher ist sie optional und die Beurteilung erfolgt im Einzelfall je nach Priorität der Produktparameter.

Kurzum, die optimale Fällung ist mit Sweetwoods Lignin, in Ethanol-Wasser gelöst, bei einem Fällungsverhältnis von 1:3 und optionaler Vorfraktionierung. Diese Variationen erzielten in den Versuchen auch die höchste Fällungsausbeute (SE3V: 85 %), die höchste Gesamtausbeute (SE3V: 36 %) und die kleinste Partikelgröße (SE3K verdünnt: 108 nm).

Ein stationärer Betrieb konnte erfolgreich simuliert und trotz schlechter Reproduzierbarkeit und offener Fragen einige Erkenntnisse gewonnen werden. Zum Beispiel wurde entgegen vorheriger Untersuchungen eine Auswirkung des Cut-Offs der Membranen auf die Beladung des Permeats detektiert. Auch die mangelnde Vergleichbarkeit zwischen Fällungsversuchen und pseudostationärem Betrieb sowie die Auswirkung der Permeatbeladung auf die Vorfraktionierung ist ungeklärt. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass selbst ein vierfacher Kreislauf zu *keiner* signifikanten Veränderung der Partikelgröße oder Akkumulation von Lignin im Permeat oder der Vorfraktion führt. Damit ist die prinzipielle Machbarkeit eines stationären Betriebs mit Vorfraktionierung gegeben.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können als direkte Handlungsempfehlung für die Optimierung der Herstellung kolloidaler Ligninpartikel gesehen werden und auch als Basis für weitere Forschungen. Zum Beispiel ist der Zusammenhang der Molmassenverteilung von Lignin und dem Verhalten bei der Fällung noch offen und die gefundene empirische Formel noch nicht für andere und allgemeinere Bedingungen getestet. Da außerdem die Parameter sich mit steigendem Fällungsverhältnis verbessern, liegt es nahe, Untersuchungen mit höheren Fällungsverhältnissen, wie 1:4, 1:5 oder 1:8 durchzuführen. Zuletzt soll auch die schrittweise Erweiterung des pseudostationären Betriebs hin zu einem stationären Betrieb mit vollständigem Lösungsmittelkreislauf das Ziel künftiger Forschung sein.

Literatur

- Adamczyk, Johannes (2018). „Optimierte Ligninfällung in einem statischen Mischer im Rahmen einer Bioraffinerie“. Diplomarbeit. Technische Universität Wien.
- Adamczyk, Johannes, Stefan Beisl, Samaneh Amini, Thomas Jung, Florian Zikeli, Jalel Labidi und Anton Friedl (2021). „Production and Properties of Lignin Nanoparticles from Ethanol Organosolv Liquors—Influence of Origin and Pretreatment Conditions“. In: *polymers* 13. DOI: 10.3390/polym13030384.
- AlkStG (2022). *Bundesgesetz über eine Verbrauchsteuer auf Alkohol und alkoholhaltige Waren*.
- Beisl, Stefan, Anton Friedl und Angela Miltner (2017). „Lignin from Micro- to Nanosize: Applications“. In: *International Journal of Molecular Sciences* 18. DOI: 10.3390/ijms18112367.
- Beisl, Stefan, Petra Loidolt, Angela Miltner, Michael Harasek und Anton Friedl (2018). „Production of Micro- and Nanoscale Lignin from Wheat Straw Using Different Precipitation Setups“. In: *molecules* 23. DOI: 10.3390/molecules23030633.
- Beisl, Stefan, Angela Miltner, Petra Loidolt und Anton Friedl (2018). „Direct Precipitation of Organosolv Liquors Leading to Submicron Lignin Particles“. In: *Chemical Engineering Transactions* 70, S. 331–336. ISSN: 2283-9216. DOI: 10.3303/CET1870056.
- Bhattacharjee, Sourav (2016). „DLS and zeta potential – What they are and what they are not?“. In: *Journal of Controlled Release* 235, S. 337–351. DOI: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- Biermann, Christopher (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2. Aufl. Elsevier. ISBN: 978-0-12-097362-0. DOI: 10.1016/B978-0-12-097362-0.X5000-6.
- Brunow, Gösta und Knut Lundquist (2010). *Functional Groups and Bonding Patterns in Lignin (Including the Lignin-Carbohydrate Complexes)*. Hrsg. von Cyril Heitner, Donald Dimmel und John Schmidt. CRC Press, S. 270. ISBN: 9781574444865.
- Calvo-Flores, Francisco, Jose Dobado, Joaquin Isac-Garcia und Francisco Martin-Martinez (2015a). *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials. Chemistry, Technology and Applications*. 1. Aufl. Wiley. ISBN: 9781118597866.
- (2015b). *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials. Chemistry, Technology and Applications*. 1. Aufl. Wiley, S. 250. ISBN: 9781118597866.
- (2015c). *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials. Chemistry, Technology and Applications*. 1. Aufl. Wiley, S. 24. ISBN: 9781118597866.
- Carl Roth GmbH + Co. KG (2022). URL: <https://www.carlroth.com/de/de/> (Zugriff am 08.09.2022).
- Castilla-Archilla, Juan und Piet Lens Vincent O’Flaherty (2019). *Biorefinery. Integrated Sustainable Processes for Biomass Conversion to Biomaterials, Biofuels, and Fertilizers*. Hrsg. von Juan-Rodrigo Bastidas-Oyanedel und Jens Schmidt. Springer, S. 3–36. ISBN: 978-3-030-10960-8. DOI: 10.1007/978-3-030-10961-5.
- Chen, Hongzhang (2015). *Lignocellulose Biorefinery Engineering*. Bd. 74. Elsevier. ISBN: 978-0-08-100135-6.
- Chen, Nusheng, Luisa Amelia Dempere und Zhaohui Tong (2016). „Synthesis of pH-Responsive Lignin-Based Nanocapsules for Controlled Release of Hydrophobic Molecules“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4, S. 5204–5211. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01209.

- Cybulska, Iwona und Tanmay Chaturvedi and Mette Thomsens (2019). *Biorefinery. Lignocellulosic Thermochemical Pretreatment Processes*. Hrsg. von Juan-Rodrigo Bastidas-Oyanedel und Jens Schmidt. Springer, S. 153–168. ISBN: 978-3-030-10960-8. DOI: 10.1007/978-3-030-10961-5.
- Dai, Lin, Rui Liu, Li-Qiu Hu, Zhu-Fan Zou und Chuan-Ling Si (2017). „Lignin Nanoparticle as a Novel Green Carrier for the Efficient Delivery of Resveratrol“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5, S. 8241–8249. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01903.
- DGUV (2022). *GESTIS-Stoffdatenbank*. URL: <https://gestis.dguv.de/> (Zugriff am 08.09.2022).
- Dimmel, Donald (2010). *Lignin and Lignans. Advances in Chemistry*. Hrsg. von Cyril Heitner, Donald Dimmel und John Schmidt. CRC Press, S. 1–10. ISBN: 9781574444865.
- Fatehi, Pedram und Jiachuan Chen (2016). *Biofuels and Biorefineries*. Bd. 6: *Extraction of Technical Lignins from Pulp Spent Liquors, Challenges and opportunities*. Hrsg. von Zhen Fang und Richard Smith Jr. Springer. ISBN: 978-981-10-1964-7.
- Fong-Meng, Pang, Seng Chye-Eng, Teng Tjoon-Tow und M.H. Ibrahim (2007). „Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K“. In: *Journal of Molecular Liquids* 136, S. 71–78. DOI: 10.1016/j.molliq.2007.01.003.
- Gaspar, Rita Caiado (2018). „Simultaneous separation of impurities and exchange of surrounding media in Nanolignin suspensions“. Diplomarbeit. Technische Universität Wien.
- Gellerstedt, Göran (2009). *Pulp and Paper Chemistry and Technology*. Bd. 2: *Lignocellulose Biorefinery Engineering*. De Gruyter. ISBN: 978-3-11-021341-6.
- Gnielinski, V., A. Mersmann und F. Thurner (1993). *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung*. Vieweg, S. 57–159. ISBN: 3-528-06499-4.
- Gonzalez, Begona, Noelia Calvar, Elena Gomez und Angeles Dominguez (2007). „Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K“. In: *J. Chem. Thermodynamics* 39, S. 1578–1588. DOI: 10.1016/j.jct.2007.05.004.
- Haseley, Peter und Georg-Wilhelm Oetjen (2017). *Freeze-Drying*. 3. Aufl. Wiley, S. 201–215. ISBN: 978-3-527-34306-5. DOI: 10.1002/9783527612482.
- Hatakeyama, Hyoe und Tatsuko Hatakeyama (2010). „Lignin Structure, Properties, and Applications“. In: *Advances in Polymer Science* 232, S. 1–63. DOI: 10.1007/12_2009_12.
- Heldt, Hans-Walter und Birgit Piechulla (2015a). *Pflanzenbiochemie*. 5. Aufl. Springer, S. 6–8. ISBN: 978-3-662-44397-2. DOI: 10.1007/978-3-662-44398-9.
- (2015b). *Pflanzenbiochemie*. 5. Aufl. Springer, S. 415–424. ISBN: 978-3-662-44397-2. DOI: 10.1007/978-3-662-44398-9.
- Hu, Sixiao und You-Lo Hsieh (2013). „Ultrafine microporous and mesoporous activated carbon fibers from alkali lignin“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1, S. 11279–11288. DOI: 10.1039/c3ta12538f.
- Hu, Sixiao, Sanliang Zhang, Ning Pan und You-Lo Hsieh (2014). „High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes“. In: *Journal of Power Sources* 270, S. 106–112. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.063.
- IPCC (2022). *Climate Change 2022. Mitigation of Climate Change*. Cambridge University Press. Kap. Working Group III contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. ISBN: ISBN 978-92-9169-160-9.
- Jung, Young Hoon und Kyoung Heon Kim (2015). *Pretreatment of Biomass. Acidic Pretreatment*. Elsevier. ISBN: 978-0-12-800080-9. DOI: 10.1016/C2013-0-13432-0.
- Kaltschmitt, Martin, Hans Hartmann und Hermann Hofbauer (2009). *Energie aus Biomasse*. 2. Aufl. Springer Berlin. ISBN: 978-3-540-85095-3. DOI: 10.1007/978-3-540-85095-3.

- Kamm, Birgit, Patrick Gruber und Michael Kamm (2016). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Biorefineries-Industrial Processes and Products*. Hrsg. von Matthias Bohnet und Fritz Ullmann. Wiley. ISBN: 9783527303854. DOI: 10.1002/14356007.
- Kemp, Ian (2014). *Modern Drying Technology. Fundamentals of Energy Analysis of Dryers*. Hrsg. von Evangelos Tsotsas und Arun Mujumdar. Wiley. ISBN: 978-3-527-31559-8. DOI: 10.1002/9783527631728.
- Kim, Tae Hyun (2013). *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for sustainable Production of Fuels, Chemicals and Polymers. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass*. Hrsg. von Shang-Tian Yang, Hesham El-Enshasy und Nuttha Thongchul. Wiley, S. 91–109. ISBN: 978-0-470-54195-1.
- Krässig, Hans, Josef Schurz, Robert Steadman, Karl Schliefer, Wilhelm Albrecht, Marc Mohring und Harald Schlosser (2004). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Bd. 7: *Cellulose*. Hrsg. von Matthias Bohnet und Fritz Ullmann. 4. Aufl. Wiley, S. 279–332. ISBN: 9783527303854. DOI: 10.1002/14356007.
- Kubicek, Christian P. (2013). *Fungi and Lignocellulosic Biomass*. Wiley, S. 4.
- Lara, Humberto H, Elsa N Garza-Trevino, Liliana Ixtepan-Turrent und Dinesh K Singh (2011). „Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds“. In: *Journal of Nanobiotechnology* 9:30.
- Lemmon, Eric, Ian Bell, Marcia Huber und McLinden Mark (2021). „Thermophysical Properties of Fluid Systems“. In: Linstrom, Eds. und W. Mallard. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology. DOI: 10.18434/T4D303. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (Zugriff am 08. 10. 2021).
- Lewis, Alison, Marcelos Seckler, Herman Karmer und Gerda van Rosmalen (2015). *Industrial Crystallization*. Cambridge University Press, S. 234–260. ISBN: 978-1-107-05215-4. DOI: 10.1017/CB09781107280427.012.
- Lu, Qi, Minghua Zhu, Yuangang Zu, Wenjun Liu, Lei Yang, Ying Zhang, Xiuhua Zhao, Xiunan Zhang, Xiaonan Zhang und Wengang Li (2012). „Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin“. In: *Food Chemistry* 135, S. 63–67. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.04.070.
- Miltner, Angela, Martin Miltner, Stefan Beisl, Walter Wukovits, Michael Harasek, Daniel Koch, Bettina Mihalyi und Anton Friedl (2018). „Development of an Organosolv Biorefinery Based on Nanolignin as Main Product“. In: *Lenzinger Berichte* 94, S. 15–26.
- Miltner, Martin, Stefan Beisl, Angela Miltner, Johannes Adamczyk, Rita Gaspar, Sofia Capelo, Michael Harasek und Anton Friedl (2019). „Application of Membrane Separation for Cleaning and Concentration of Nanolignin Suspensions in a Biorefinery Environment“. In: *Chemical Engineering Transactions* 76, S. 133–138. ISSN: 2283-9216. DOI: 10.3303/CET1976023.
- Mullin, John (2003). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Bd. 10: *Crystallization and Precipitation*. Hrsg. von Matthias Bohnet und Fritz Ullmann. 4. Aufl. Wiley, S. 581–630. ISBN: 9783527303854. DOI: 10.1002/14356007.
- Muurinen, Eva (2000). „Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping“. Dissertation. University of Oulu. ISBN: 951-42-5661-1.
- Nevarez, Laura Alicia Manjarrez, Lourdes Ballinas Casarrubias, Alain Celzard, Vanessa Fierro, Vinicio Torres Munoz, Alejandro Camacho Davila, Jose Roman Torres Lubian und Guillermo González Sánchez (2011). „Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films“. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 12:4. DOI: 10.1088/1468-6996/12/4/045006.
- Nypelö, Tiina E., Carlos A. Carrillo und Orlando J. Rojas (2015). „Lignin supracolloids synthesized from (W/O) microemulsions: use in the interfacial stabilization of Pickering systems and organic carriers for silver metal“. In: *Soft Matter* 11, S. 2046–2054. DOI: 10.1039/c4sm02851a.

- Qian, Yong, Xueqing Qiu und Shiping Zhu (2015). „Lignin: a nature-inspired sun blocker for broad-spectrum sunscreens“. In: *Green Chemistry* 17, S. 320–324. DOI: 10.1080/17458080.2015.1055842.
- Ragner, Martin, Gunnar Henriksson, Mikael Lindström, Martin Wimby, Jürgen Blechschmidt und Sabine Heinemann (2016). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Pulp*. Hrsg. von Matthias Bohnet und Fritz Ullmann. Wiley. ISBN: 9783527303854. DOI: 10.1002/14356007.
- Richter, Alexander P., Joseph S. Brown, Bhuvnesh Bharti, Amy Wang, Sumit Gangwal, Keith Houck, Elaine A. Cohen Hubal, Vesselin N. Paunov, Simeon D. Stoyanov und Orlin D. Velev (2015). „An environmentally benign antimicrobial nanoparticle based on a silver-infused lignin core“. In: *Nature nanotechnology* 10, S. 817–823. DOI: 10.1038/nnano.2015.141.
- Saake, Bodo und Ralph Lehnen (2007). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Bd. 21: *Lignin*. Hrsg. von Matthias Bohnet und Fritz Ullmann. 4. Aufl. Wiley, S. 21–36. ISBN: 9783527303854. DOI: 10.1002/14356007.
- Scheller, Henrik Vibe und Peter Ulvskov (2010). „Hemicelluloses“. In: *Annual review of plant biology* 61, S. 263–289.
- Serna-Loaiza, Sebastian, Florian Zikeli, Johannes Adamcyk und Anton Friedl (2021). „Towards a wheat straw biorefinery: Combination of Organosolv and Liquid Hot Water for the improved production of sugars from hemicellulose and lignin hydrolysis“. In: *Bioresource Technology Reports* 14. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100667.
- Sweetwater Energy* (2022). URL: <https://www.sweetwater.us/> (Zugriff am 10.12.2022).
- Tian, Xiaofei, Zhen Fang, Richard Smith Jr., Zhenqiang Wu und Mingyou Liu (2016). *Biofuels and Biorefineries*. Bd. 6: *Properties, Chemical Characteristics and Application of Lignin and Its Derivatives*. Hrsg. von Zhen Fang und Richard Smith Jr. Springer. ISBN: 978-981-10-1964-7.
- Tokay, Barbara (2000). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Biomass Chemicals*. Hrsg. von Matthias Bohnet und Fritz Ullmann. 4. Aufl. Wiley. ISBN: 9783527303854. DOI: 10.1002/14356007.
- UPM Biochemicals* (2022). URL: <https://www.upmbiochemicals.com/> (Zugriff am 10.12.2022).
- Walser, Tobias, Ludwig K. Limbach, Robert Brogioli, Esther Erismann, Luca Flamigni, Bodo Hattendorf, Markus Juchli, Frank Krumeich, Christian Ludwig, Karol Prikopsky, Michael Rossier, Dominik Saner, Alfred Sigg, Stefanie Hellweg, Detlef Günther und Wendelin J. Stark (2012). „Persistence of engineered nanoparticles in a municipal solid-waste incineration plant“. In: *Nature Nanotechnology* 7, S. 520–524. DOI: 10.1038/NNANO.2012.64.
- Wei, Zengjiang, Yu Yang, Rui Yang und Chaoyang Wang (2012). „Alkaline lignin extracted from furfural residues for pH-responsive Pickering emulsions and their recyclable polymerization“. In: *Green Chemistry* 14, S. 3230–3236. DOI: 10.1039/c2gc36278c.
- Westwood, Nicholas, Panovic und Lancefield (2016). *Biofuels and Biorefineries*. Bd. 6: *Chemical Modification of Lignin for Renewable Polymers or Chemicals*. Hrsg. von Zhen Fang und Richard Smith Jr. Springer, S. 195. ISBN: 978-981-10-1964-7.
- Wishard, Anthony und Bruce Gibb (2019). „Dynamic light scattering – an all-purpose guide for the supramolecular chemist“. In: *Supramolecular Chemistry* 31.9, S. 608–615. DOI: 10.1080/10610278.2019.1629438.
- Yang, Shang-Tian und Mingrui Yu (2013). *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for sustainable Production of Fuels, Chemicals and Polymers. Integrated Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers*. Hrsg. von Shang-Tian Yang, Hesham El-Enshasy und Nuttha Thongchul. Wiley, S. 1–26. ISBN: 978-0-470-54195-1.
- Yang, W., E. Fortunati, F. Dominici, G. Giovanale, A. Mazzaglia, G.M. Balestra, J.M. Kenny und D. Puglia (2016). „Synergic effect of cellulose and lignin nanostructures in PLA based systems for food antibacterial packaging“. In: *European Polymer Journal* 79, S. 1–12. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.04.003.

- Yearla, Srinivasa Rao und Kollipara Padmasree (2016). „Preparation and characterisation of lignin nanoparticles: evaluation of their potential as antioxidants and UV protectants“. In: *Journal of Experimental Nanoscience* 11:4, S. 289–302. DOI: 10.1080/17458080.2015.1055842.
- Yiamsawas, Doungporn, Sebastian J. Beckers, Hao Lu, Katharina Landfester und Frederik R. Wurm (2017). „Morphology-Controlled Synthesis of Lignin Nanocarriers for Drug Delivery and Carbon Materials“. In: *ACS Biomaterials* 3, S. 2375–2383. DOI: 10.1021/acsbomaterials.7b00278.
- Zimniewska, M., R. Kozłowski und J. Batog (2008). „Nanolignin Modified Linen Fabric as a Multifunctional Product, Molecular Crystals and Liquid Crystals“. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 484, S. 43–50. DOI: 10.1080/15421400801903395.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bestandteile einer Pflanze (Calvo-Flores et al. 2015b)	9
1.2	Strukturen von Cellulose	10
	a Chemische Primärstruktur von Cellulose (Heldt und Piechulla 2015a)	10
	b Sekundärstruktur von Cellulose (Kubicek 2013)	10
1.3	Chemische Struktur und Nomenklatur der Monolignole (1 <i>p</i> -Cumarylalkohol, 2 Coniferylalkohol, 3 Sinapylalkohol) (Saake und Lehnen 2007)	11
1.4	Modellhafte chemische Struktur von Nadelholzlignin nach Adler (Calvo-Flores et al. 2015c)	12
1.5	Modellhaftes Fließbild einer Bioraffinerie (Kamm et al. 2016)	14
1.6	Modellhaftes Fließbild einer Lignocellulose-Bioraffinerie (Kamm et al. 2016)	16
1.7	Anteile der verschiedenen Aufschlussverfahren an der Zellstoffproduktion (Biermann 1996)	17
1.8	Sättigungsbereiche einer Lösung (Mullin 2003)	20
1.9	Fließschema des Gesamtprozesses nach (A. Miltner et al. 2018) und (M. Miltner et al. 2019)	23
1.10	Potentielle Anwendungen für nanoskaliges Lignin (Beisl, Friedl et al. 2017)	24
1.11	Unten: Intensität des gestreuten Lichts im Zeitverlauf; Oben: Vergrößerung eines Ausschnitts mit mehreren Zeitpunkten (Wishard und Gibb 2019)	28
2.1	Fließschema der Fällungsapparatur	31
2.2	Fließschema der Dead-End-Filtrationsapparatur	32
2.3	Fließschema der Tangentialflussfiltrationsapparatur	33
2.4	Fließschema des Gesamtprozesses im Labor	34
3.1	Ligninlöslichkeit je nach Ligninsorte und Alkohol im Lösungsmittel	39
3.2	Strukturformeln von Ethanol und Isopropanol	39
3.3	Fällungsausbeute μ_F nach Ligninsorte	44
3.4	Fällungsausbeute μ_F nach Alkohol im Lösungsmittel	44
3.5	Fällungsausbeute μ_F nach Fällungsverhältnis	45
3.6	Fällungsausbeute μ_F nach Vorfraktionierung	46
3.7	Gesamtausbeute μ_G nach Ligninsorte	48
3.8	Gesamtausbeute μ_G nach Alkohol im Lösungsmittel	49
3.9	Gesamtausbeute μ_G nach Fällungsverhältnis	50
3.10	Gesamtausbeute μ_G nach Vorfraktionierung	51
3.11	Vergleich der Stoffstromdiagramme für einen Prozess mit (unten) und ohne (oben) Vorfraktionierung (SE3)	53
3.12	Hydrodynamischer Durchmesser nach Alkohol im Lösungsmittel (verdünnt)	55
3.13	Hydrodynamischer Durchmesser nach Parametern (verdünnt)	56
	a Ligninsorte	56
	b Vorfraktionierung	56
3.14	Hydrodynamischer Durchmesser nach Fällungsverhältnis (verdünnt)	57

3.15	Ligninbeladung im Permeat X_P mit bzw. ohne Vorfraktionierung	60
3.16	Ligninbeladung X nach Durchlauf	61
3.17	Permeate von Membranen mit unterschiedlichem Cut-Off; links: 50 kDa, Mitte: 30 kDa, rechts: 20 kDa	62
3.18	Hydrodynamischer Durchmesser nach Durchlauf	63
3.19	Ligninlöslichkeit je nach Ligninsorte und Alkohol im Lösungsmittel	65
B.1	Hydrodynamischer Durchmesser nach Ligninsorte (unverdünnt)	84
B.2	Hydrodynamischer Durchmesser nach Alkohol im Lösungsmittel (unverdünnt) . .	84
B.3	Hydrodynamischer Durchmesser nach Fällungsverhältnis (unverdünnt)	85
B.4	Hydrodynamischer Durchmesser nach Vorfraktionierung (unverdünnt)	85

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Messgeräte	30
2.2	Verwendete präparative Geräte	31
2.3	Verwendete Chemikalien	33
2.4	Variationen der Fällungsversuche	35
3.1	Massenanteil an Alkohol nach der Fällung $w_{A,nF}$	40
3.2	Vorhersage der Fällungsausbeute μ_F	41
3.3	Vorhersage der Gesamtausbeute μ_G	42
3.4	Gemessene Fällungsausbeute μ_F	42
3.5	Signifikanz des Einflusses der Parameter auf die Fällungsausbeute μ_F	47
3.6	Gemessene Gesamtausbeute μ_G	47
3.7	Signifikanz des Einflusses der Parameter auf die Gesamtausbeute μ_G	51
3.8	Hydrodynamischer Durchmesser verdünnter Proben	54
3.9	Hydrodynamischer Durchmesser unverdünnter Proben	54
3.10	Signifikanz des Einflusses der Parameter auf den hydrodynamischen Durchmesser	56
3.11	Signifikanz des Einflusses der Parameter auf den Prozess	58
A.1	Verwendete Lösungsmitteldaten im Partikelgrößenmessgerät	77
A.2	Einstellungen des Partikelgrößenmessgeräts	77
B.1	Gemessene Ligninlöslichkeiten L in (g/kg)	78
B.2	Aggregierte Beladungen aller Fällungsversuche	79
B.3	Gemessene Beladungen aller Fällungsversuche	80
B.4	Aggregierte Ausbeuten μ aller Fällungsversuche	81
B.5	Gemessene Ausbeuten μ aller Fällungsversuche	82
B.6	Aggregierte hydrodynamische Durchmesser aller Fällungsversuche	83
B.7	Aggregierte Beladungen des pseudostationären Betriebs	83
B.8	Gemessene Beladungen des pseudostationären Betriebs	86
B.9	Aggregierte hydrodynamische Durchmesser des pseudostationären Betriebs	86

Abkürzungsverzeichnis

	Variation
S	Sweetwoods Lignin
U	UPM Lignin
E	Ethanol-Wasser als Lösungsmittel
I	Isopropanol-Wasser als Lösungsmittel
1	Fällungsverhältnis 1:1 (Lösung:Wasser)
2	Fällungsverhältnis 1:2 (Lösung:Wasser)
3	Fällungsverhältnis 1:3 (Lösung:Wasser)
K	keine Vorfraktionierung durchgeführt
V	Vorfraktionierung durchgeführt
A	1. Wiederholung
B	2. Wiederholung
C	3. Wiederholung
I	1. Durchlauf
II	2. Durchlauf
III	3. Durchlauf
IV	4. Durchlauf

	Größe	Einheit
b	Gerätekonstante	
c	Konzentration	g/L
d	Durchmesser	nm
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
f	empirischer Faktor	–
F	Fällungsverhältnis	–
G	Autokorrelationsfunktion der Intensität	
L	Löslichkeit	g/kg
n	Brechungsindex	–
q	Streuvektor	1/m
R	Radius	nm
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
w	Massenanteil	–
X	Beladung	g/kg
η	dynamische Viskosität	Pa * s
θ	Streuwinkel	rad
λ	Wellenlänge	m
μ	Ausbeute	–
ρ	Dichte	kg/m ³
τ	Zeit	s
	Konstante	Zahl und Einheit
π	Kreiszahl	3,141 592 653
k_b	Boltzmannkonstante	1,38 * 10 ⁻²³ J/K
	Indices	
A	Alkohol	
F	Fällung	
G	Gesamt	
H	hydrodynamisch	
L	Lignin	
Lm	Lösungsmittel	
n	nach	
o	Vakuum	
P	Permeat	
S	Suspension	
t	translatorisch	
v	vor	
W	Wasser	
0	Anfang, Initial	

Anhang A

Geräteeinstellungen und verwendete Daten

Name	Daten		Quellen	
	Brechungsindex	Viskosität	Brechungsindex	Viskosität
Wasser	1,3303	0,8903 mPas	Hersteller	
Ethanol 13,8 wt%	1,3418	1,710 mPas	Messung	(Gonzalez et al. 2007)
Ethanol 18,5 wt%	1,3454	1,882 mPas	Messung	(Gonzalez et al. 2007)
Ethanol 28,3 wt%	1,3522	2,222 mPas	Messung	(Gonzalez et al. 2007)
Isopropanol 13,6 wt%	1,3420	1,629 mPas	Messung	(Fong-Meng et al. 2007)
Isopropanol 18,4 wt%	1,3459	1,942 mPas	Messung	(Fong-Meng et al. 2007)
Isopropanol 28,1 wt%	1,3533	2,495 mPas	Messung	(Fong-Meng et al. 2007)

Tab. A.1: Verwendete Lösungsmitteldaten im Partikelgrößenmessgerät

General		Series Configuration	
Measurement cell	Disposable	Type	Repetition
Measurement angle	Automatic	Keep focus position	no
Target Temperature	25 °C	Keep filter	no
Equilibration time	1 min	Repetitions	3
Analysis model	General	—	—
Cumulant model	Advanced	—	—
Quality		Material	
Mode	Automatic	Name	Lignin
Max. number of runs	60	Refractive Index	1,5300
Time for each run	10 s	Absorbance coefficient	0,1 l/m
Filter		Focus	
Mode	Automatic	Mode	Automatic
Optical density	—	Position	—

Tab. A.2: Einstellungen des Partikelgrößenmessgeräts

Anhang B

Messdaten

Tab. B.1: Gemessene Ligninlöslichkeiten L in (g/kg)

Alkoholanteil (wt %)	Sweetwoods		UPM	
	Ethanol	Isopropanol	Ethanol	Isopropanol
0	2,07	2,11	0,55	0,54
10	2,85	3,51	0,78	0,76
15	3,49	5,49	1,77	1,79
20	7,42	6,27	1,78	2,36
30	11,52	11,74	5,51	3,99
40	15,82	13,30	8,05	8,85
50	21,40	17,31	12,59	11,22
55	20,84	21,95	13,43	13,92
60	26,34	24,12	14,66	15,05
65	26,91	24,35	16,52	11,79
70	25,78	24,97	13,83	13,92
75	28,20	25,13	16,64	10,31
80	25,60	24,37	12,70	13,86
90	21,49	23,98	8,98	12,53
100	14,31	18,23	6,93	10,70

Tab. B.2: Aggregierte Beladungen aller Fällungsversuche

Variationen	Beladung (g/kg)					Einsatz (g)
	Ohne Vorfraktionierung		Mit Vorfraktionierung			
Mittelwerte	Suspension	Permeat	Suspension	Permeat	Vorfraktion	Einsatz
SE1	12,02	6,24	8,35	2,17	6,67	1,09
SE2	8,45	2,33	6,54	1,02	2,46	1,23
SE3	6,10	1,59	5,39	0,79	1,45	1,27
SI1	11,48	6,00	6,04	2,11	7,42	1,07
SI2	7,71	2,49	5,80	1,13	2,61	1,25
SI3	5,81	1,80	4,91	0,85	1,44	1,28
UE1	7,38	3,84	5,05	1,54	3,70	1,21
UE2	5,01	1,40	4,21	0,82	1,18	1,36
UE3	3,77	0,94	3,57	0,62	0,63	1,35
UI1	6,51	3,91	4,05	1,91	4,26	1,25
UI2	4,77	1,40	3,69	0,77	1,32	1,35
UI3	3,51	0,95	3,13	0,50	0,64	1,38
Abweichung	Suspension	Permeat	Suspension	Permeat	Vorfraktion	Einsatz
SE1	0,25	0,68	2,23	0,54	0,21	0,01
SE2	0,17	0,31	0,37	0,16	0,11	0,02
SE3	0,48	0,12	0,24	0,08	0,08	0,01
SI1	0,94	0,90	0,84	0,48	1,22	0,08
SI2	0,48	0,16	0,43	0,14	0,54	0,02
SI3	0,23	0,04	0,15	0,15	0,23	0,03
UE1	0,95	0,41	0,33	0,16	0,05	0,07
UE2	0,38	0,08	0,04	0,02	0,03	0,04
UE3	0,25	0,03	0,23	0,05	0,04	0,01
UI1	0,48	0,89	0,44	0,25	0,78	0,05
UI2	0,06	0,20	0,16	0,06	0,29	0,02
UI3	0,06	0,05	0,07	0,18	0,13	0,02

Tab. B.3: Gemessene Beladungen aller Fällungsversuche

Variationen	Beladung (g/kg)					Einsatz (g)
	Ohne Vorfraktionierung		Mit Vorfraktionierung			
Durchlauf A	Suspension	Permeat	Suspension	Permeat	Vorfraktion	Einsatz
SE1A	12,02	7,02	10,90	2,78	6,47	1,09
SE2A	8,53	2,54	6,96	1,21	2,47	1,21
SE3A	6,42	1,64	5,64	0,88	1,41	1,26
SI1A	12,55	6,99	6,80	2,66	6,28	1,11
SI2A	8,08	2,66	6,28	1,29	2,22	1,26
SI3A	5,92	1,79	5,09	1,02	1,34	1,28
UE1A	6,36	3,94	5,42	1,69	3,66	1,13
UE2A	4,57	1,47	4,17	0,80	1,17	1,40
UE3A	3,49	0,95	3,82	0,68	0,66	1,33
UI1A	6,56	4,85	4,30	2,16	3,78	1,29
UI2A	4,81	1,56	3,85	0,83	1,18	1,36
UI3A	3,57	0,98	3,20	0,63	0,63	1,40
Durchlauf B	Suspension	Permeat	Suspension	Permeat	Vorfraktion	Einsatz
SE1B	12,27	5,80	7,36	2,00	6,66	1,10
SE2B	8,57	2,47	6,37	0,96	2,34	1,24
SE3B	6,33	1,67	5,38	0,78	1,40	1,28
SI1B	11,11	5,75	6,17	1,89	7,26	1,12
SI2B	7,88	2,47	5,48	1,02	2,39	1,26
SI3B	5,97	1,76	4,82	0,76	1,27	1,31
UE1B	7,54	3,38	4,87	1,37	3,67	1,24
UE2B	5,23	1,32	4,24	0,83	1,14	1,32
UE3B	3,90	0,97	3,51	0,60	0,59	1,36
UI1B	6,01	3,07	4,30	1,67	3,84	1,26
UI2B	4,80	1,46	3,70	0,72	1,12	1,37
UI3B	3,49	0,97	3,12	0,57	0,52	1,39
Durchlauf C	Suspension	Permeat	Suspension	Permeat	Vorfraktion	Einsatz
SE1C	11,77	5,88	6,77	1,74	6,88	1,07
SE2C	8,25	1,97	6,29	0,90	2,57	1,24
SE3C	5,54	1,45	5,16	0,72	1,54	1,26
SI1C	10,79	5,25	5,13	1,78	8,71	0,98
SI2C	7,17	2,35	5,63	1,07	3,23	1,22
SI3C	5,54	1,84	4,82	0,76	1,70	1,25
UE1C	8,24	4,19	4,85	1,57	3,76	1,26
UE2C	5,24	1,41	4,22	0,82	1,21	1,35
UE3C	3,93	0,91	3,37	0,58	0,65	1,35
UI1C	6,96	3,81	3,54	1,90	5,16	1,20
UI2C	4,70	1,17	3,53	0,77	1,65	1,32
UI3C	3,46	0,89	3,06	0,30	0,77	1,36

Tab. B.4: Aggregierte Ausbeuten μ aller Fällungsversuche

Variationen Mittelwerte	Fällungsausbeute μ_F (%)		Gesamtausbeute μ_G (%)	
	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.
SE1	48,12	73,96	21,84	32,17
SE2	72,41	84,35	35,30	38,84
SE3	73,96	85,31	35,02	42,29
SI1	47,77	65,09	20,59	20,66
SI2	67,67	80,53	29,98	32,28
SI3	69,10	82,79	31,09	36,95
UE1	47,97	69,43	13,37	16,36
UE2	72,04	80,63	20,84	21,63
UE3	75,05	82,59	21,99	25,41
UI1	39,94	52,77	9,76	9,64
UI2	70,64	79,13	19,36	18,70
UI3	72,99	84,09	19,81	22,08
Abweichung	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.
SE1	5,80	0,88	2,79	8,69
SE2	3,17	1,58	0,85	2,07
SE3	0,42	0,83	2,83	1,57
SI1	3,51	4,26	0,40	1,17
SI2	0,90	0,99	1,97	1,90
SI3	1,93	2,44	2,10	0,82
UE1	8,70	2,20	3,68	2,02
UE2	3,63	0,26	2,56	0,74
UE3	2,05	0,32	1,98	1,78
UI1	12,19	7,79	2,90	2,03
UI2	3,94	1,30	0,85	0,59
UI3	1,08	5,42	0,29	1,26

Tab. B.5: Gemessene Ausbeuten μ aller Fällungsversuche

Variationen Durchlauf A	Fällungsausbeute μ_F (%)		Gesamtausbeute μ_G (%)	
	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.
SE1A	41,57	74,47	18,87	42,17
SE2A	70,16	82,63	34,53	41,25
SE3A	74,41	84,42	37,11	43,99
SI1A	44,30	60,91	20,87	21,09
SI2A	67,03	79,46	31,13	34,22
SI3A	69,76	80,02	31,95	37,00
UE1A	37,98	68,84	9,12	18,65
UE2A	67,76	80,93	17,89	20,86
UE3A	72,88	82,24	19,75	27,41
UI1A	26,17	49,72	6,45	9,35
UI2A	67,46	78,47	18,63	19,19
UI3A	72,64	80,32	20,06	21,36
Durchlauf B	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.
SE1B	52,69	72,87	24,41	27,68
SE2B	71,14	84,97	35,17	37,61
SE3B	73,58	85,57	36,14	41,98
SI1B	48,28	69,43	20,13	21,45
SI2B	68,69	81,36	31,11	30,42
SI3B	70,52	84,29	32,61	36,13
UE1B	55,13	71,89	15,70	15,94
UE2B	74,69	80,46	22,52	22,33
UE3B	75,04	82,84	22,70	24,87
UI1B	48,82	61,16	11,00	11,75
UI2B	69,47	80,62	19,15	18,85
UI3B	72,14	81,81	19,50	21,36
Durchlauf C	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.
SE1C	50,04	74,31	22,24	26,60
SE2C	76,07	85,63	36,21	37,71
SE3C	73,88	86,03	31,81	40,91
SI1C	51,29	65,39	20,77	19,27
SI2C	67,26	80,90	27,70	32,19
SI3C	66,86	84,21	28,70	37,77
UE1C	49,14	67,63	15,29	14,71
UE2C	73,14	80,49	22,10	21,75
UE3C	76,98	82,73	23,52	23,99
UI1C	45,28	46,28	11,82	7,71
UI2C	75,07	78,28	20,30	18,04
UI3C	74,21	90,36	19,87	23,55

Tab. B.6: Aggregierte hydrodynamische Durchmesser aller Fällungsversuche

Variationen Mittelwerte	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)			
	Verdünnt		Unverdünnt	
	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.
SE1	174,10	168,01	159,50	143,27
SE2	132,95	136,62	105,55	111,28
SE3	107,86	124,53	82,27	98,02
SI1	188,05	196,89	158,32	151,26
SI2	138,81	155,33	110,68	119,69
SI3	116,41	142,60	95,55	118,35
UE1	172,94	184,91	154,94	149,67
UE2	144,87	135,27	117,54	107,68
UE3	122,79	122,53	96,19	97,36
UI1	198,97	196,03	161,06	153,72
UI2	161,72	148,66	124,12	114,29
UI3	129,67	125,29	104,99	106,25
Abweichung	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.	Ohne Vorfrak.	mit Vorfrak.
SE1	4,96	5,00	5,19	1,48
SE2	1,47	3,21	3,05	2,22
SE3	3,73	1,90	0,98	0,97
SI1	3,29	4,95	3,80	6,93
SI2	9,52	2,48	3,42	8,21
SI3	4,37	3,95	3,43	12,42
UE1	7,16	11,90	13,64	9,53
UE2	6,36	4,14	5,25	1,76
UE3	8,65	3,56	5,26	3,21
UI1	10,66	5,10	17,57	18,11
UI2	11,92	5,73	9,46	8,76
UI3	4,75	4,45	2,85	5,01

Tab. B.7: Aggregierte Beladungen des pseudostationären Betriebs

Durchlauf	Beladung (g/kg)			
	Mittelwert		Abweichung	
	Vorfraktion	Permeat	Vorfraktion	Permeat
I	1,90	0,20	0,56	0,15
II	1,82	0,13	0,74	0,13
III	2,08	0,20	0,71	0,41
IV	1,98	0,17	0,98	0,33

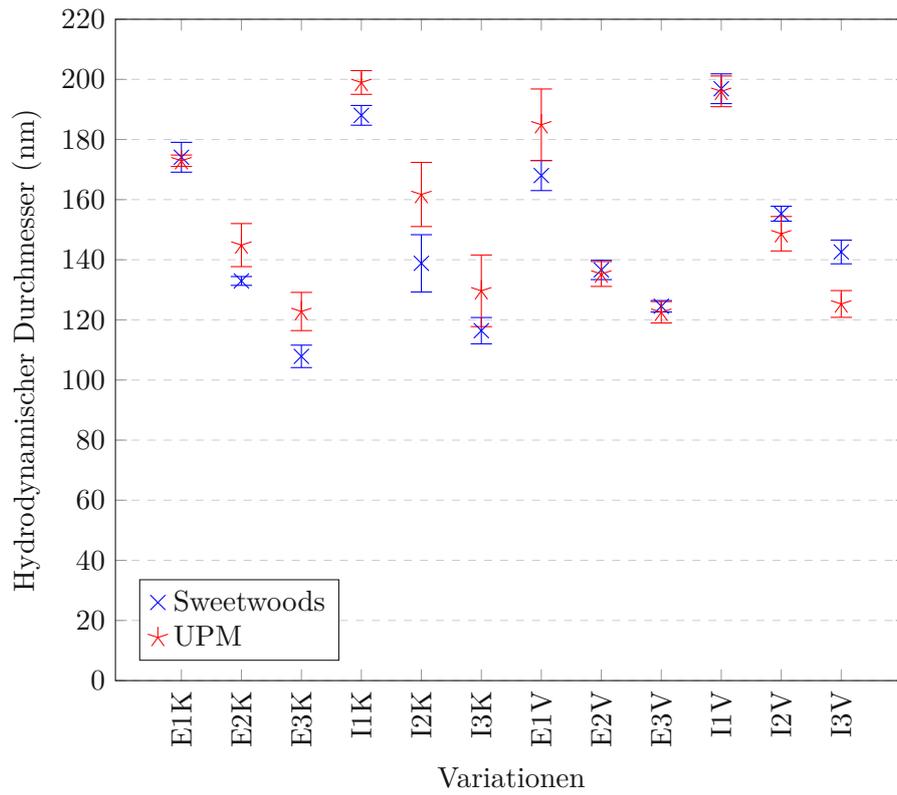


Abb. B.1: Hydrodynamischer Durchmesser nach Ligninsorte (unverdünnt)

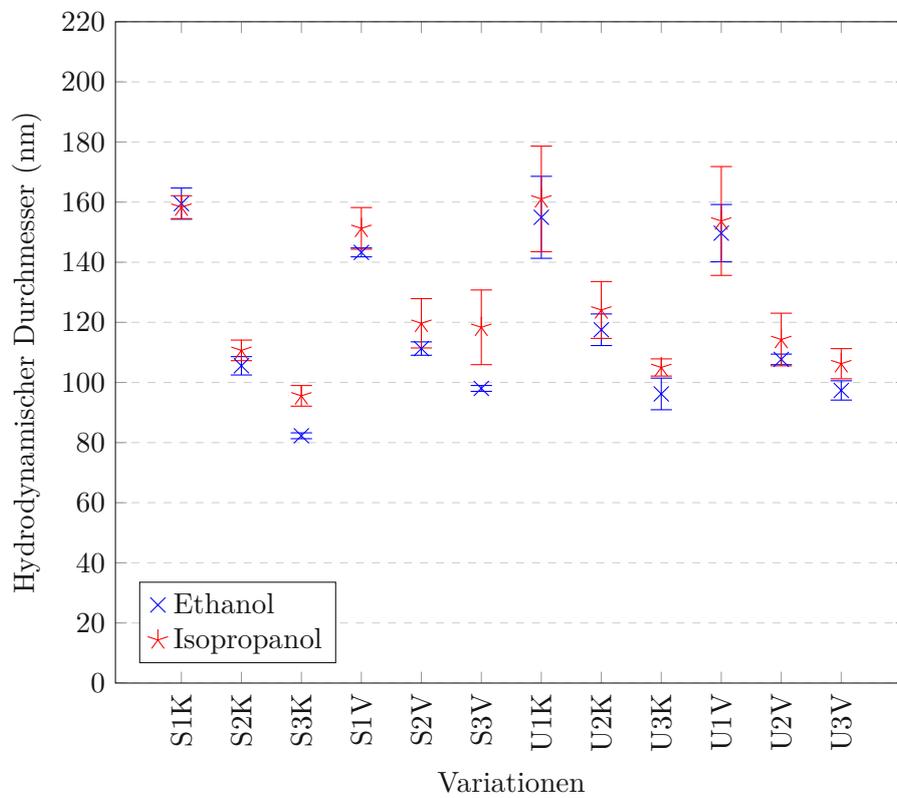


Abb. B.2: Hydrodynamischer Durchmesser nach Alkohol im Lösungsmittel (unverdünnt)

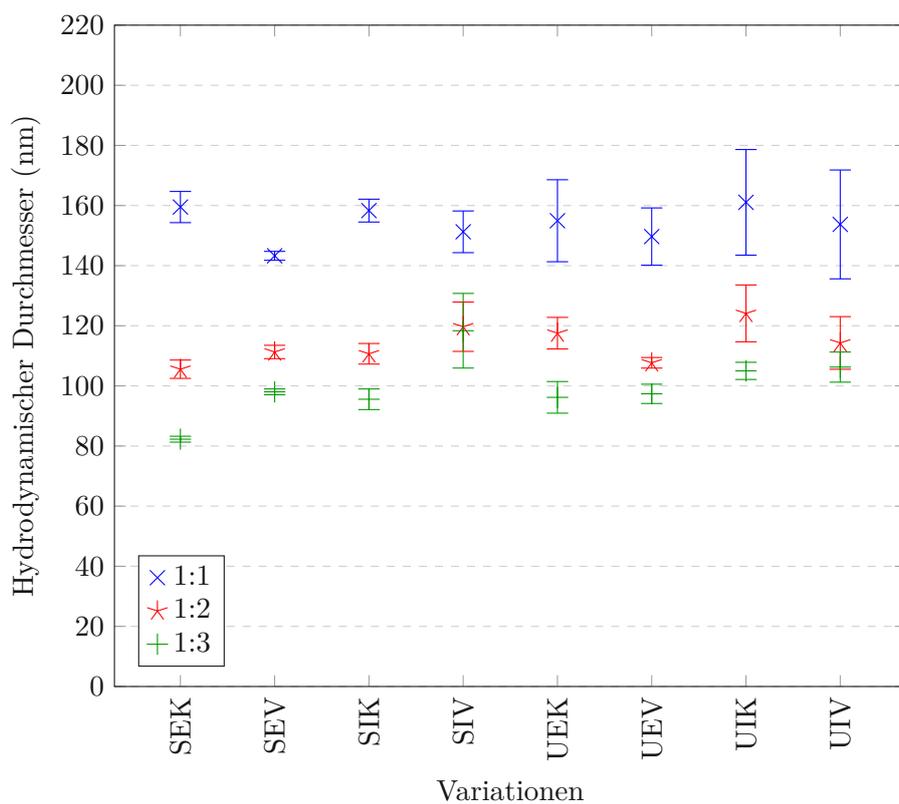


Abb. B.3: Hydrodynamischer Durchmesser nach Fällungsverhältnis (unverdünnt)

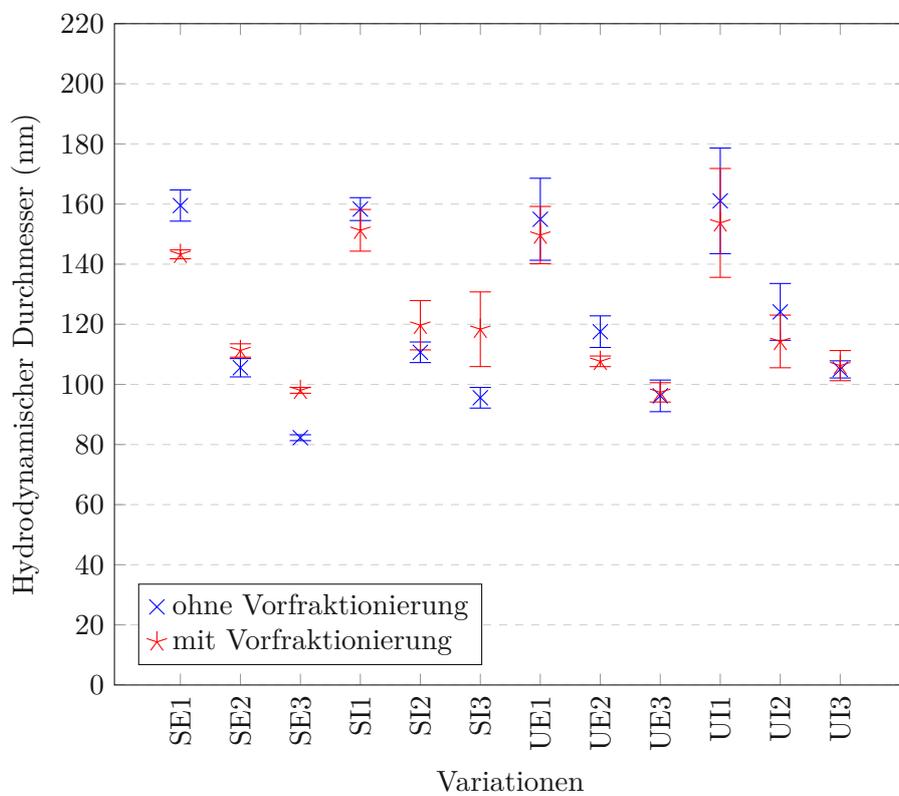


Abb. B.4: Hydrodynamischer Durchmesser nach Vorfraktionierung (unverdünnt)

Tab. B.8: Gemessene Beladungen des pseudostationären Betriebs

Wiederholung Durchlauf	Beladung (g/kg)					
	A		B		C	
	Vorfraktion	Permeat	Vorfraktion	Permeat	Vorfraktion	Permeat
I	2,01	2,03	0,49	0,74	1,67	0,47
II	1,87	1,92	0,79	0,84	1,68	0,59
III	2,27	2,10	0,48	1,19	1,86	0,46
IV	2,10	0,00	1,00	1,29	1,86	0,63

Tab. B.9: Aggregierte hydrodynamische Durchmesser des pseudostationären Betriebs

Durchlauf	Hydrodynamischer Durchmesser (nm)			
	Mittelwert		Abweichung	
	Verdünnt	Unverdünnt	Verdünnt	Unverdünnt
I	152,67	131,72	13,10	13,55
II	158,05	143,76	4,50	6,81
III	160,56	142,21	10,71	10,70
IV	158,28	152,38	16,62	7,32