

Schlussbericht zum Vorhaben

»Intermediate aus industriellem Kaffeesatz«; Akronym: InKa

Förderkennzeichen – 031B0665A

Projektbearbeitung und Berichtsvorlage durch

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.

Ausführende Stelle: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT

Projektlaufzeit:

01.05.2019 bis 31.10.2022

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel InKa - Intermediate aus industriellem Kaffeesatz Teilvorhaben A: Isolierung und Modifizierung vom Kaffeeöl	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Inna Bretz Dr. Philip Mörbitz Dr. Jürgen Grän-Heedfeld	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.10.2022 6. Veröffentlichungsdatum 20.07.2023 7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik UMSICHT Osterfelder Straße 3 46049 Oberhausen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 10. Förderkennzeichen 031B0665A 11. Seitenzahl 24
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 54 14. Tabellen 2 15. Abbildungen 6
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projektträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich	
18. Kurzfassung <p>Ziel des Teilvorhabens A »Isolierung und Modifizierung von Kaffeeöl« war die Separation von Kaffeeöl aus Kaffeesatz sowie die nachgeschaltete Modifikation und hochwertige Verwertung des Kaffeeöls. Aus dem Kaffeesatz als industriellem Reststoff wurden im Rahmen der Primärraffination Alkylesterepoxide und stark entölter Kaffeesatz als Intermediate gewonnen - hierauf lag das Hauptaugenmerk des Vorhabens. Die Alkylesterepoxide wurden anschließend in orientierenden Versuchsreihen bezüglich der Sekundärraffination weiter chemisch modifiziert, und es wurden daraus Funktionsadditive für biobasierte Kunststoffe hergestellt.</p> <p>Der im Kaffeesatz (engl. <i>spent coffee ground</i>, SCG) enthaltene zu FAME umsetzbare Lipid-Anteil betrug 22,8 Gew.-% (Fettsäuremethylester (FAME)-Äquivalent), die hauptsächlich enthaltenen Fettsäuren waren Linolsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Stearinsäure (in absteigender Reihenfolge des Gewichtsanteils). Der zu FAME umsetzbare Lipid-Anteil konnte zu ca. 90 % unter Zuhilfenahme der Soxhlet-Extraktion und des Extraktionsmittels n-Heptan gewonnen werden. Die Ver-/Umesterung des Kaffeeöls erfolgte mittels saurer Katalyse sowie anschließender Extraktion mit n-Heptan. Es konnten maximale Produktausbeuten (Massenverhältnis zwischen Ester-Rohprodukt und Kaffeeöl) von 98 % erzielt werden, mit FAME-Gehalten von ca. 90 Gew.-%. Eine Maßstabübertragung um den Faktor vier gelang in einem 3-Liter-Glasreaktor.</p> <p>Der hergestellte FAME konnte in einem optimierten Verfahren mit Peressigsäure zu epoxidiertem FAME umgesetzt werden. Es konnte eine robuste Synthesestrategie entwickelt werden, bei der die Ausbeute bei ca. 70 % lag. Zudem konnte die Synthese dahin gehend weiterentwickelt werden, dass 25 % des Gesamtproduktgemisches aus zweifach epoxidiertem FAME bestand.</p> <p>Die auf diesen Schritt folgende Polymerisation wurde durch Umsetzung der epoxidierten FAME mit Trimellitsäureanhydrid mit 2-Ethyl-4-methylimidazol als Katalysator durchgeführt. Für die Nutzung als Kunststoffadditiv wurde ein Optimum bezüglich Polymerisations- und Vernetzungsgrad gefunden, für das die Polymerisate noch thermoplastisch verarbeitbar waren und keine Gelpunkte im Blend mit anderen Polymeren aufwiesen. Im Proof of Concept konnte die Einarbeitung der Additive in einem Messkneten durchgeführt und Prüfkörper im Spritzgussverfahren hergestellt werden. Im Vergleich zu nicht additiver Polymilchsäure zeigte ein Blend aus Polymilchsäure und dem Kaffeeöl basierten Additiv eine Verdreifachung der Bruchdehnung.</p>	
19. Schlagwörter Kaffeesatz, Alkylesterepoxide, Funktionsadditive, biobasierte Kunststoffe	
20. Verlag	21. Preis

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report		
3. title InKa - Intermediate from industrial coffee grounds Subproject A: Isolation and modification of coffee oil			
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Inna Bretz Dr. Philip Mörbitz Dr. Jürgen Grän-Heedfeld		5. end of project 31.10.2022	6. publication date 20.07.2023
		7. form of publication Final report	
8. performing organization(s) (name, address) Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheit- und Energietechnik UMSICHT Osterfelder Straße 3 46049 Oberhausen		9. originator's report no.	
		10. reference no. 031B0665A	
		11. no. of pages 24	
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		13. no. of references 54	
		14. no. of tables 2	
		15. no. of figures 6	
16. supplementary notes			
17. presented at (title, place, date) Projekträger Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich			
18. abstract <p>The aim of subproject A »Isolation and modification of coffee oil« was the separation of coffee oil from spent coffee grounds (SCG) as an industrial residue and the subsequent modification of the coffee oil for a high-quality utilization. Alkyl ester epoxides and highly de-oiled coffee grounds as intermediates were obtained from spent coffee grounds in the context of primary refining - this was the main focus of the project. Subsequently, the alkyl ester epoxides were further modified to functional additives for biobased plastics as part of secondary refining.</p> <p>The organic matter of SCG convertible to FAME was 22.8 % by weight (FAME equivalent). The main fatty acids contained were linoleic acid, palmitic acid, oleic acid and stearic acid (in descending order of weight content). Approximately 90% of the lipid fraction convertible to FAME was recovered by Soxhlet extraction and the extractant n-heptane. The esterification / transesterification of the coffee oil was carried out by acid catalysis followed by extraction with n-heptane. Maximum product yields (mass ratio between ester crude product and coffee oil) of 98 % were obtained, with FAME contents of about 90% by weight. A scale-up by a factor of four was achieved in a 3-liter glass reactor.</p> <p>The FAME produced could be converted to epoxidized FAME in an optimized process with peracetic acid. A robust synthesis strategy was developed with a yield of approx. 70 %. In addition, the synthesis could be further developed so that 25 % of the total product mixture consists of doubly epoxidized FAME.</p> <p>The polymerization following this step was carried out by reacting the epoxidized FAME with trimellitic anhydride using 2-ethyl-4-methylimidazole as a catalyst. For use as a plastic additive, an optimum was found in terms of degree of polymerization and cross-linking for which the polymers were still thermoplastically processable and did not exhibit gel dots in the blend with other polymers. In the Proof of Concept, the incorporation of the additives was carried out in a measuring kneader and test specimens were produced by injection molding. Compared to non-additivated polylactic acid, a blend of polylactic acid and the coffee oil-based additive showed a threefold increase in elongation at break.</p>			
19. keywords Spent coffee grounds, alkyl ester epoxides, functional additives, bio-based plastics			
20. publisher			21. price

Inhaltsverzeichnis

I	Kurzdarstellung des Projektes	5
1	Aufgabenstellung	5
2	Vorhabensvoraussetzung	6
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	7
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	12
II	Eingehende Darstellung der Versuchsergebnisse	13
1	Ergebnisse	13
1.1	AP 0: Projektmanagement	13
1.2	AP 2: Extraktion des Kaffeeöls aus dem Kaffeesatz	13
1.3	AP 4: Epoxidierung der Alkylester	14
1.4	AP 5: Verzweigte Polyole auf Basis epoxidierter Alkylester	15
1.5	AP 6: Kompatibilisierung, Konfektionierung und Verarbeitung der Additive	16
1.6	Fazit und Ausblick	18
2	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	19
3	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	19
4	Fortgeschriebener Verwertungsplan	20
5	Veröffentlichungen	21
6	Abbildungsverzeichnis	23
7	Tabellenverzeichnis	23
8	Literaturverzeichnis	24

I Kurzdarstellung des Projektes

1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Vorhabens »InKa« war die Ausarbeitung und Validierung eines industrienahen Ansatzes zur Überführung kommerziell anfallenden Kaffeesatzes in hochwertige Intermediate. Dabei sollte ein besonderer Fokus daraufgelegt werden, dass diese Intermediate nicht einfach eine Senke für ein Recyclingprodukt darstellen, sondern zu bisher nicht erreichbaren Eigenschaftsverbesserungen der Endprodukte führen oder einen bestehenden ernsthaften Rohstoffengpass adressieren.

Für diese Primärraffination, das Kernthema des Projekts, wurde ein effizientes Verfahren zur Separation von Wertfraktionen aus dem Kaffeesatz entwickelt. Die Hauptprodukte sind zwei Intermediate zur weiteren industriellen Verwendung: *entölter Kaffeesatz* und *C18:2-Alkylester-Epoxid*.

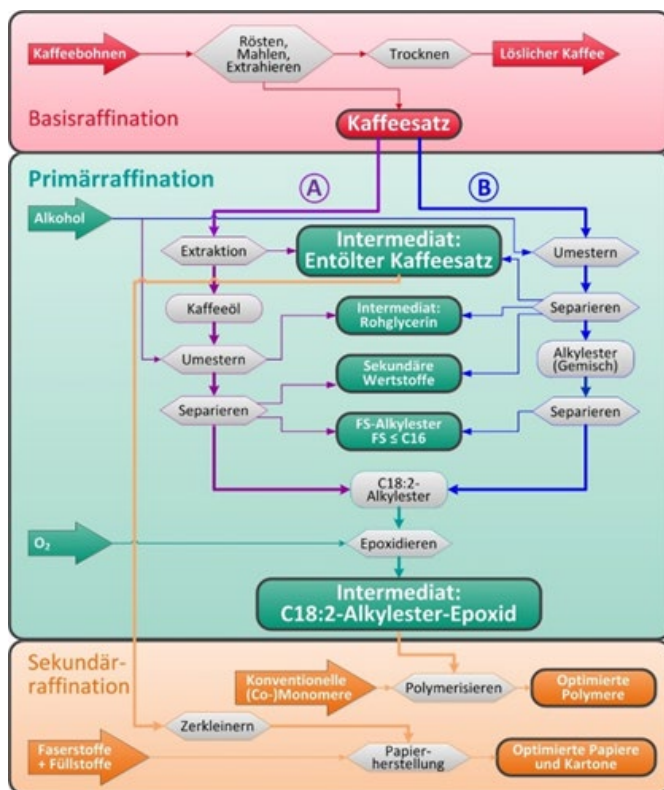


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Raffinationsstufen

Zunächst wurden die Anforderungen der Zielprodukte definiert (AP 1). Nachfolgend wurden Verfahren zur optimierten Extraktion von Kaffeeöl aus Kaffeesatz (AP 2) sowie zu dessen Umesterung (AP 3) entwickelt und die Epoxidierung der gewonnenen Alkylester ausgearbeitet (AP 4). Aus den epoxidierten Alkylestern wurden verzweigte Polyole hergestellt (AP 5), die auf ihre Eignung als Additive untersucht wurden (AP 6). Der entölte Kaffeesatz wurde auf seine Eignung zur Papier- und Kartonherstellung geprüft (AP 7). Anhand von Stoffstromanalysen der verfahrenstechnischen Konzepte wurde eine Kostenabschätzung für die Intermediate bzw. deren Produkte erstellt (AP 8).

Das angestrebte Verfahren als Ganzes ist hoch innovativ und beinhaltet wichtige Beiträge zu aktuellen internationalen Forschungsfeldern (In-situ-Umesterung im Kaffeesatz, Epoxidierung langkettiger Fettsäureester, Entwicklung migrationsarmer Schlagzähigkeitsmodifikatoren). Damit wurden die beiden ersten Stichpunkte aus Modul 1 des Förderprogramms direkt adressiert: »Verfahren und Technologien der Primärraffination«. Der letzte Punkt »Produkte der Primärraffination« wurde durch die erzeugten Intermediate (Alkylesterepoxide, stark entölter Kaffeesatz) abgebildet.

Der wirtschaftliche Wert ergibt sich aus den Endprodukten: langzeitbeständige Biopolymere sowie Verpackungspapiere mit reduzierter Abhängigkeit vom wenig marktvorbereitbaren Einsatzstoff Altpapier. Hiermit wird – je nach Perspektive – einerseits eine integrierte Bioraffinerie »Kaffeeherstellung und Reststoffnutzung« vorbereitet, aber auch die Integration und Wertschöpfung der bestehenden Bioraffinerien »Biopolymerherstellung« und »Papierherstellung« erhöht.

2 Vorhabensvoraussetzung

Das Verbundvorhaben wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Förderung von Forschungsvorhaben der Bioökonomieforschung »Technologie-Initiative Bioraffinerien« im Rahmen der »Nationalen Forschungsstrategie BioÖkonomie 2030« der Bundesregierung gefördert und adressierte innerhalb der Bekanntmachung das Modul 1 »Verfahren, Technologien und Produkte der Primärraffination«.

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt innerhalb eines Konsortiums aus einem Industrieunternehmen und einer Forschungsstelle durchgeführt. Das Projektteam umfasste Experten in allen relevanten Disziplinen: Chemie, Physik, Chemieingenieurwesen, Polymerwissenschaft, Kunststoffverarbeitung, Maschinenbau und Projektmanagement.

Das KMU BellePapier GmbH führte die Materialentwicklung und die Anwendungstests bei der Papierherstellung durch. Die Arbeiten im Labor, die Projektsteuerung und die Ergebnisverbreitung erfolgten durch Fraunhofer UMSICHT. Die Partner brachten einschlägige Erfahrungen in den projektrelevanten Technologien (Verfahrenstechnik, chemische Modifikation, Papierherstellung) ein.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die im Projekt durchgeführten Arbeiten waren sehr komplex und konnten nur durch die enge Zusammenarbeit der am Konsortium beteiligten Partner erfolgreich abgeschlossen werden. Die Projektlaufzeit betrug 36 Monate (01.05.2019 bis zum 30.04.2022). Das Projekt wurde in Abstimmung mit dem Projektträger sowie dem BMBF kostenneutral bis zum 31.10.2022 verlängert.

Das Konsortium bildet die wesentlichen Kompetenzen in jedem der 4 Bereiche des Projektes ab: Anwendungsprofil, Primärraffination, Sekundärraffination und Management. Abbildung 2 zeigt die Arbeitspakete (AP) und deren Verknüpfungspositionen.

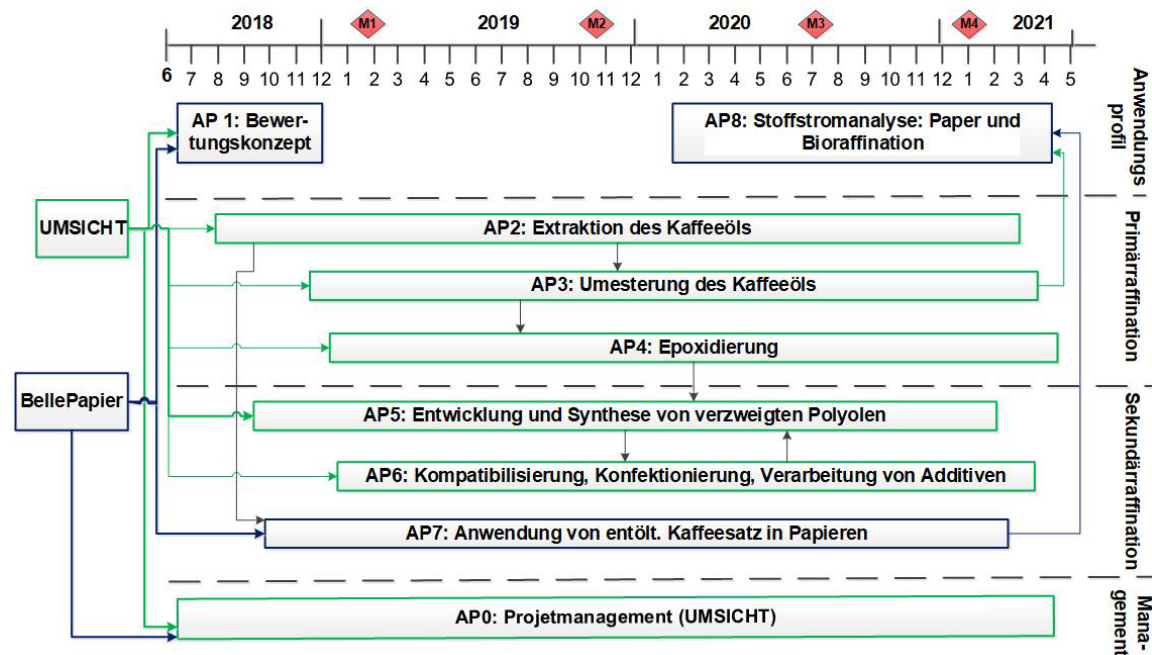


Abbildung 2. Struktur des Projektes

Folgende Meilensteine waren für das Projekt definiert:

Meilenstein M1: »In-situ-Umesterung des Kaffeesatzes erfolgreich durchgeführt« (AP 2)

Meilenstein M2: »Intermediate auf Basis von Kaffeeöl wurden hergestellt und isoliert« (AP 4).

Meilenstein M3: »Additivherstellung aus epoxidierten C18:2-Alkylestern war erfolgreich« (AP 6)

Meilenstein M4: »Anwendung vom entölt. Kaffeesatz in Papieren war erfolgreich« (AP 7).

Alle im Verbundvorhaben vorgesehenen Meilensteine wurden erreicht.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Allgemeines zum Kaffeesatz (engl. *Spent coffee ground, SCG*)

Die Verwendung von Kaffeesatz als wertvolle, nachwachsende Rohstoffquelle wurde in den vergangenen Jahren vielseitig erforscht. Die Gründe für das gestiegene Interesse an industriellem SCG sind naheliegend. Zum einen handelt es sich bei Kaffee um die zweitwichtigste Handelsware nach Erdöl auf der Welt¹. Die Kaffeeproduktion hat sich in den Jahren von 1950 bis 2000 annähernd verdoppelt². Allein in Brasilien werden pro Jahr 2,9 Mio. Tonnen Kaffee produziert³. Diese Zahlen veranschaulichen zum einen die wirtschaftliche Bedeutung von Kaffee, zum anderen die enorme Menge des jährlich anfallenden Kaffeesatzes und das steigende Interesse an einer wirtschaftlichen Verwertung dieses Reststoffstromes.

Während Kaffeesatz aus Privathaushalten aufgrund der Schimmelneigung nur schwer einer gezielten Verwertung zuzuführen ist, bestehen für gesammelten Kaffeesatz aus Gastronomie und Gewerbe bereits Ansätze für hochwertige Verwertungskonzepte, bspw. die Extraktion bioaktiver Substanzen für Nahrungsmittel, Kosmetika oder Pharmazeutika⁴.

Dieses Projekt betrachtete den bei der Herstellung von Instant-Kaffee als Reststoff anfallenden Kaffeesatz ebenfalls als Wertstoff und suchte für diesen geeignete Anwendungsmöglichkeiten als Intermediat in der stoffverarbeitenden Industrie.

SCG besteht vornehmlich aus Lipiden sowie kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen. Eine große Anzahl an wertschöpfenden Produkten, die aus SCG zu gewinnen sind, wurden bereits beschrieben. Darunter fallen insbesondere Biodiesel, aber auch Polyhydroxyalkanoate, Biosorbentien, Aktivkohle, Polyole, Polyurethanschäume, Carotinoide oder phenolische Antioxidantien. Insofern wurde SCG im Rahmen einer Bioraffinerie und eines Kreislaufwirtschaftskonzeptes vielfach diskutiert³.

Kaffeeöl wurde in der Literatur hauptsächlich als »Rohstoff ohne Nahrungsmittelkonkurrenz« für die Biodieselproduktion vorgeschlagen. Es wäre preiswert und hätte durch seinen sehr hohen Gehalt an Antioxidantien eine höhere Stabilität als alternative reststoff-basierte Rohstoffe⁶⁻⁸. Kaffeeöle bestehen überwiegend aus Linol-, Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure¹. High palmitic acid Kaffeeöle stellen eine reichhaltige Palmitinsäure-Quelle für die Seifenherstellung dar. Kaffeeöle wurden auch zur fermentativen Polyhydroxyalkanoat-Produktion (PHA) eingesetzt⁹.

Jenkins et al.¹⁰ beschrieben die Eigenschaften von SCG in Bezug auf Kaffeebohmentyp, Herkunft und vorheriger Prozessierung. Danach lag der über das untersuchte Kaffeesortiment gemittelte Ölgehalt für frischen Kaffeesatz (FCG) zwischen 11-15 Gew.-%. SCG wies für die untersuchten Kaffees leicht reduzierte Lipidwerte zwischen 7-13 Gew.-% auf. Die Lipide enthielten zwischen 0-40 % nicht zu FAME umsetzbares Material, also Bestandteile, die nicht zu Fettsäuremethylester (FAME) umgewandelt werden konnten. Für alle Proben, mit Ausnahme von vietnamesischem Kaffee, war das FAME-Profil des hergestellten Biodiesels konsistent, mit 35-40 % Palmitinsäure (C16:0), 7-8 % Stearinsäure (C18:0), 7-8 % Ölsäure (C18:1) und 44-50 % Linolsäure (C18:2).

Extraktion und Ver-/Umesterung

Campos-Vega et al.¹ führten eine umfassende Charakterisierung von SCG durch. Aufgrund der großen Menge an verwertbaren Verbindungen, wie Fettsäuren, Aminosäuren, Polyphenole, Mineralien oder Polysaccharide, stand die Extraktion verwertbarer Komponenten wie Öl, Terpene, Aromastoffe oder Alkohole zur vollständigen SCG-Nutzung im Vordergrund.

Mussato et al.¹¹ untersuchten die chemische Zusammensetzung von SCG mit dem Ziel, durch saure Hydrolyse Zucker der enthaltenen Hemicellulose zu gewinnen. Mittels statistischer Versuchsplanung wurden die Reaktionsparameter Reaktionszeit, Temperatur, fest/flüssig-Verhältnis und Schwefelsäurekonzentration hinsichtlich der Effizienz der Hydrolyse untersucht. Die Autoren fanden einen hohen Anteil an Hemicellulose (45,3 Gew.-%) bestehend aus Mannose, Galaktose und Arabinose und Glucose-Homopolymer (36,7 Gew.-%). Die optimierte Hydrolyse wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Säuremenge 100 mg/g Trockensubstanz, Gewichtsverhältnis von 10 bezogen auf Flüssigkeit zu Trockensubstanz (für die Extraktion), Reaktionstemperatur 163 °C sowie Reaktionszeit 45 min. Die Effizienz der Hydrolyse betrug dabei 87,4 %.

In sehr vielen Publikationen steht die Gewinnung von Biodiesel aus SCG im Vordergrund. Hierfür bieten sich bekannte Ver- und Umesterungsmethoden unter Verwendung pflanzlicher oder tierischer Fette und Öle an. Zur Gewinnung von Kaffeeöl aus SCG ist zumeist ein vorhergehender Extraktionsschritt erforderlich.

Oliveira et al.⁸ konzentrierten sich auf die Verwertung von Fehlbohnen (engl.: *defective coffee beans*) zur Herstellung von Biodiesel. Dazu wurde Kaffeeöl durch Extraktion gewonnen und anschließend unter

alkalischen Bedingungen zu Methyl- und Ethylestern umgewandelt. Obwohl das aus Fehlbohnen gewonnene Öl bspw. im Vergleich zu Sojaöl schlechtere Eigenschaften bei der Phasenseparation aufwies, sahen die Autoren im verwendeten Kaffeeöl einen potenziellen alternativen Rohstoff für die Herstellung von Biodiesel.

Kondamudi et al.¹² beschrieben ebenfalls ein Verfahren zur Extraktion von Kaffeeöl aus SCG mit anschließender Umesterung der gewonnenen Öle in Biodiesel. Die Autoren konnten aus den Kaffeesorten Arabica und Robusta 10-15 % Öl gewinnen. Das Kaffeeöl ließ sich nach Angabe der Autoren zu 100 % in Biodiesel umwandeln. Die Autoren verwiesen auf eine Lagerstabilität von einem Monat. Es wurde angenommen, dass aus den weltweiten SCG-Abfällen ca. 1.300 Mio. Liter Biodiesel herstellbar seien. Zudem bestünden weitere Verwertungspfade des entölten Kaffeesatzes als Gartendünger, Ausgangsmaterial für Bioethanol oder Brennstoffpellets.

Couto et al.¹³ führten die Extraktion von Kaffeeöl aus SCG mit überkritischen Kohlenstoffdioxid durch. Der Einfluss der Prozessparameter Druck und Temperatur wurde hinsichtlich der Extraktionsrate und Ölzusammensetzung untersucht. Nach 3 h Extraktionszeit konnte eine maximale Ölausbeute von 15,4 g Öl/100 g SCG erzielt werden. Dies entsprach einer Ölausbeute von 85 % bezogen auf das gesamte im Rohmaterial enthaltene Kaffeeöl. Palmitinsäure (C16:0) und Linolsäure (C18:2) lagen mit jeweils 35 Gew.-% im Fettsäurespektrum vor. Zum Vergleich wurde eine Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan durchgeführt, welche eine Ölausbeute von 18,3 g/100 g SCG lieferte.

Deligiannis et al.¹⁴ untersuchten die Gewinnung von Biodiesel aus natürlichen Fetten und Ölen. Die Autoren sammelten SCG aus Kaffeehäusern als einen potenziell neuen, kostengünstigen und alternativen Rohstoff für die Biodieselproduktion. SCG mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 25 Gew.-% wurde zunächst in einem Ofen bei 105 °C getrocknet. Im Anschluss wurde das Kaffeeöl mittels n-Hexan im Soxhlet-Extraktor extrahiert. Der Öl-Gehalt belief sich auf 10-15 Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse des SCG. Das extrahierte Öl wurde anschließend für zwei Stunden bei 65 °C umgeestert. Für die Reaktion wurde Methanol im Molverhältnis Methanol zu Öl von 9:1 und Natriumhydroxid (1 Gew.-%) als Katalysator eingesetzt. Die Ausbeute betrug 92 %. Den Vorteil des gewonnenen Biodiesels aus SCG sahen die Autoren in einer besseren Oxidationsstabilität im Vergleich zu Biodiesel aus anderen Quellen, basierend auf dem endogenen Anteil an Antioxidantien.

Al-Hamamre et al.⁶ untersuchten die Extraktion von Kaffeeöl aus industriellem SCG mit dem Soxhlet-Verfahren sowie den Einfluss verschiedener polarer und unpolarer Lösungsmittel auf die Ölausbeute und die anschließende Umsetzung zu den entsprechenden FAME. Für die Extraktion erwies sich n-Hexan als geeignetes Lösungsmittel. Bereits nach 30 Minuten konnte eine Ölausbeute von 15,3 % erzielt werden. Der Anteil an freien Fettsäuren (FFA) lag bei 3,65%. Die Umwandlung der FFA in FAME wurde säurekatalysiert durchgeführt. Die Ausbeute ließ sich im Rahmen der Arbeit von 55 % auf 85 % steigern. Die Reaktionszeit, Reaktionstemperatur sowie das FFA/MeOH-KOH-Verhältnis wurden hierzu angepasst. Ein vollständiger Umsatz wurde nicht erreicht. Die Autoren schlugen hierfür einen zweistufigen Umesterungsprozess vor.

Kwon et al.¹⁵ beschrieben die sequenzielle Gewinnung von Biodiesel und Bioethanol aus SCG. Die direkte Umwandlung von Bioethanol aus SCG erwies sich als wenig erfolgsversprechend aufgrund des langsamen enzymatischen Verzuckerungsverhaltens, welches durch die Anwesenheit von Triglyceriden (TG) und FFA gehemmt wurde. Die direkte Umwandlung von SCG in Ethanol ohne vorgeschaltete Extraktion der Lipide war ebenfalls nicht zielführend. Hingegen zeigte sich die Extraktion der Lipide aus dem SCG und eine anschließende nicht-katalytische Umsetzung in Methyl- und Ethylester als besonders effizient. Die Ausbeuten für Bioethanol beliefen sich auf 0,46 g/g und für Biodiesel auf 97,5 %.

Abdullah et al.¹⁶ beschrieben eine Extraktions-Methode zur Gewinnung von Kaffeeöl aus SCG mittels ultraschallunterstützter zweiphasiger Lösungsmittelsextraktion. Methanol (150 mL, konst.) und n-Hexan (100, 150, 200 mL) wurden als Extraktionsmittel eingesetzt. Die Restfeuchte des eingesetzten Kaffeesatzes betrug 13 Gew.-%. Der Einfluss des Ultraschalls führte bereits nach 30 Minuten zu einer Ölausbeute von 98 %. Die Autoren begründeten dies mit einer verbesserten Diffusion des n-Hexans in die organische Matrix. Basierend auf einem Zerfall von Blasen in der Nähe von Partikeloberflächen entstünden Mikroexplosionen, welche die Lösungsmittelpenetration verbesserten.

Ahangari et al.¹⁷ untersuchten drei Extraktionsmethoden zur Gewinnung von Kaffeeöl, mittels klassischer Soxhlet Extraktion sowie unter Einfluss von Mikrowellenbestrahlung und Ultraschall. Als Lösungsmittel wurden n-Hexan und Petroleumbenzol verwendet. Des Weiteren wurde die überkritische Fluidextraktion (SFE) mit Kohlenstoffdioxid bei verschiedenen Bedingungen getestet. Die verschiedenen Extraktionsmethoden mit organischen Lösungsmitteln führten zu signifikant unterschiedlichen Ölausbeuten. Kein signifikanter Unterschied konnte ermittelt werden, wenn eine bestimmte Methode mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt wurde. Es konnte bei der Verwendung verschiedener organischer Lösungsmittel kein signifikanter Unterschied der Fettsäurezusammensetzung beobachtet werden. Die Hauptbestandteile ergaben sich in der Reihenfolge Linolsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und

Stearinsäure. Die Fettsäurezusammensetzung änderte sich jedoch mit den veränderten Bedingungen bei der SFE-Methode. In allen Proben waren Palmitinsäure (C16:0) und Linsäure (C18:2) immer die Hauptbestandteile.

Caetano et al.¹⁸ verwendeten für die Herstellung von Biodiesel Kaffeeöle, die mit verschiedenen Extraktionsmitteln gewonnen wurden. Als beste Extraktionsmittel erwiesen sich n-Hexan sowie Mischungen aus n-Hexan und Isopropanol im Verhältnis 50:50. Die Verwendung von trockenem SCG war für die Extraktion vorteilhaft. Zudem wurden verschiedene Umesterungsverfahren getestet (alkalische sowie die Kombination aus saurer und alkalischer Katalyse). Die Estergehalte in den Produkten lagen bei 47 % bis 86 %, was weder den gängigen Biodieselnormen noch den typischen Qualitäten für FAME in der Chemie entspricht. Das beste Ergebnis hinsichtlich der FAME-Ausbeute wurde mit konventionellen Methoden (kommerzielles Extraktionsmittel n-Hexan, alkalische Katalyse) erzielt.

Haile et al.^{19, 20} untersuchten die Biodiesel- und Bioethanol-Gewinnung aus industriellem PLC, Addis Abeba, Äthiopien. Der gesammelte SCG wurde im Ofen getrocknet und das Öl im Anschluss mittels Soxhlet-Extraktion extrahiert. Die Ölausbeute belief sich auf 19,7 % bezogen auf die Trockenmasse des Kaffeesatzes. Das extrahierte Öl wurde in einem zweistufigen Verfahren durch saure Veresterung und anschließende basische Umesterung in Biodiesel umgesetzt. Die Autoren bezifferten die Ausbeute mit 73,4 %. Die Gaschromatographische Analyse des Fettsäurespektrums ergab 39,8 % Linolsäure, 37,6 % Palmitinsäure, 12,7 % Ölsäure und 7,6 % Stearinsäure. Der entölte Kaffeesatz wurde einer weiteren Verwertung zugeführt. Durch saure Hydrolyse des Feststoffes und anschließende Fermentation wurde Bioethanol mit einer Ausbeute von 8,3 Vol.-% erhalten. Zudem eignete sich der entölte Kaffeesatz für die Verwendung als Kompostmaterial sowie als fester Brennstoff (20,8 MJ/kg).

Pichai und Krit²¹ untersuchten die Extraktion von SCG mittels der Response Surface Methode (RSM) und berechneten mit ihrem aufgestellten Modell eine maximale Ausbeute von 14,8 Gew.-% bei einem Verhältnis von getrocknetem Kaffeesatz (DSCG) zu n-Hexan von 1:22,5 g/g, einer Extraktionszeit von 30,4 min und einer Temperatur von 30 °C. Die experimentelle Ausbeute belief sich auf 14,7 Gew.-% und bestätigte den zuvor ermittelten theoretischen Wert. Das extrahierte Kaffeeöl wurde nach dem Entfernen des n-Hexans mittels Dünnschichtchromatographie und Flammenionisationsdetektion (TLC/FID) analysiert. Das Öl setzte sich zusammen aus 81,2 Gew.-% Triglyceride, 5,9 Gew.-% Diglyceride, 11,4 Gew.-% Monoglyceride, 1,1 Gew.-% Ester und 0,4 Gew.-% FFA.

Somnuk et al.²² untersuchten die Extraktion von SCG hinsichtlich der Optimierung der Parameter Extraktionszeit und Verhältnis von DSCG zu Lösungsmittel. Vier verschiedene Lösungsmittel kamen zum Einsatz. Die beiden unabhängigen Größen wurden im Batch-Modus optimiert (Extraktionszeit 0,2-39,8 min, Verhältnis DSCG zu Solvent 5,1-24,9 g/g). Die erzielten experimentellen Ausbeuten betrugen 14,7 Gew.-% mit n-Hexan, 13,1 Gew.-% mit wasserfreiem Ethanol, 11,8 Gew.-% mit wasserhaltigem Ethanol und 7,5 Gew.-% unter Verwendung von Methanol. Die Autoren konnten eine maximale Ölausbeute von 11,8 Gew.-% in einer Prototyp-Anlage erzielen. Die Extraktionszeit belief sich dabei auf 30,4 min, bei einem Verhältnis von DSCG zu n-Hexan von 22,5 g/g.

Efthymiopoulos et al.²³ untersuchten den Einfluss des Lösungsmittels sowie der Extraktionstemperatur auf die Ausbeute und die Zusammensetzung der aus SCG extrahierten Fettsäuren. Die Autoren konnten keinen systematischen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und dem Molekulargewicht feststellen. Die beschleunigte Lösungsmittlextraktion (ASE) wurde bei Temperaturen zwischen 100 °C bis 200 °C und erhöhten Drücken nahe dem kritischen Punkt des Lösungsmittels durchgeführt. ASE führte zu erheblich höheren Ölmengen, die in kurzer Zeit extrahiert werden konnten. Die Wahl des Lösungsmittels hatte einen Einfluss auf die relativen Anteile an Mono-, Di- und Triglyceriden sowie FFA. Der FFA-Gehalt im extrahierten Öl stieg mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels und wurde durch NMR sowie titrimetrische Methoden bestätigt. Höhere Gehalte an Mono- und Diglyceriden wurden bei Verwendung langkettiger Alkohole beobachtet.

In einer weiteren Studie untersuchten Efthymiopoulos et al.²⁴ die Auswirkungen der Prozessparameter Verweilzeit, Mengenverhältnis von SCG zu Lösungsmittel und den Einfluss der Restfeuchte auf die Ölausbeute bei der Extraktion von SCG. Der Ölgehalt aus Instant-SCG lag bei 24,2-30,4 Gew.-% und damit deutlich über dem Ölgehalt von SCG aus dem Einzelhandel mit 13,4-14,8 Gew.-%. Die Restfeuchte in den SCG-Proben variierte zwischen 54 und 70 Gew.-%. Der Trocknungszeitraum für die Proben betrug 5 h bei jeweils 100 °C bis 200 °C. Der Einsatz von SCG mit einer Restfeuchte von 2 Gew.-% führte zu besseren Ölausbeuten als vollständig getrockneter SCG. Die Autoren beschrieben den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und dem Feuchtigkeitsgehalt. Größere Partikel wiesen einen größeren Feuchtigkeitsgehalt auf. Eine hohe Ölausbeute konnte mit einer Mischung verschiedener Partikelgrößen erreicht werden. Die optimale Extraktionszeit lag bei 8 h. Das Fettsäureprofil zeigte Linol-, Palmitin-, Öl- und Stearinsäure als Hauptbestandteile.

Dang et al.²⁵ führten eine physikochemische Charakterisierung von gemahlenem Robusta Kaffeeöl (RCB) und seine Anwendung für die Biodieselproduktion durch. Beschrieben wurde von den Autoren

ein zweistufiger Prozess zur Gewinnung von Biodiesel aus Kaffeeölen. Als effizienteste Methode zur Gewinnung des Kaffeeöls erwies sich die Soxhlet-Extraktion mit n-Hexan. Es folgte die Umesterung mit Methanol (v/v 30 %) und NaOH (w/v 1 %) als Katalysator mit einer Ausbeute von 89,2 %.

Phimsen et al.²⁶ griffen die Diskussion um die Biodiesel-Gewinnung aus SCG als erneuerbare Energiequelle mit hohem Potential auf und schlugen eine alternative Methode vor. Da das von ihnen mittels n-Hexan und Soxhlet-Extraktion mit einer Ausbeute von 13 % gewonnene Kaffeeöl einen hohen Anteil an FFA (6,14 %) enthielt, verzichteten sie auf eine einstufige basenkatalysiert Umwandlung in Esterkomponenten. Das Kaffeeöl wurde stattdessen katalytisch mit Wasserstoff hydriert, unter Verwendung zweier heterogener Katalysatoren, NiMo/γ-Al₂O₃ und Pd/C. Für dieses bio-Hydrotreatment erwiesen sich als günstige Betriebsparameter eine Reaktionszeit von 2 h und eine Reaktionstemperatur von 400 °C. Das flüssige Produkt, welches mittels Pd/C gewonnen wurde, zeigte einen hohen Olefinanteil (22,3 Gew.-%), während das Produkt mit NiMo/γ-Al₂O₃ einen hohen Anteil an Isoparaffinen aufwies (10,8 Gew.-%). Die physikalisch-chemischen Eigenschaften stimmten mit den Spezifikationen aus kommerziellem biohydriertem Diesel überein.

in-situ Veresterung

Eine Alternative zum konventionellen sequenziellen Biodiesel-Herstellungsverfahren aus Öl-Extraktion und anschließender Umesterung stellt die in-situ-Umesterung (engl. *In-Situ-Transesterification*, IST) dar. Dieses Verfahren wird nicht allein für SCG diskutiert. Go et al.²⁷ betrachteten in einer Übersicht IST für verschiedene Biomasse-Rohstoffe, die sich für die Biodiesel-Produktion eignen. Die Autoren sehen in dieser Prozessvariante eine vielversprechende wirtschaftliche Alternative zum konventionellen sequenziellen Prozess, da auf einige kostenintensive Prozessschritte, wie Biomasse-Vorbehandlung, Lipidextraktion und Raffination, verzichtet werden kann. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, dass die stoffspezifischen Eigenschaften der Rohstoffe entscheidend für die Anwendbarkeit des in-situ-Verfahrens sind. Hierzu gehören insbesondere Fettgehalt der Biomasse und der Gehalt an freien Fettsäuren, aber auch Partikelgröße der Biomasse und deren Wassergehalt. Die Autoren sehen zudem weiteren Forschungsbedarf hinsichtlich der Wahl von Prozessparametern. Hierzu gehören Art und Beladung des Katalysators, Lösungsmittel-Biomasse-Verhältnis, Lösungsmittel-Öl-Verhältnis sowie über- oder unterkritische Prozesszustände. Zudem sollte sich zukünftige Forschung auf nicht-essbare-Biomasseressourcen, Aspekte des Reaktor-Designs, der Wärmeübertragung und des Scale-up konzentrieren.

Zur in-situ-Umesterung von SCG liegen verschiedene Veröffentlichungen vor.

Calixto et al.²⁸ untersuchten die IST von SCG in überkritischem Methanol bei Temperaturen zwischen 200-330 °C und Drücken zwischen 10-30 MPa. Dabei konnte ein maximaler FAME-Umsatz von 84,9 % erreicht werden. Kohlenstoffdioxid wurde dem Reaktionssystem beigemischt, um Betriebsdruck und -temperatur zu senken. Die Autoren erreichten so eine FAME-Ausbeute 93,4 %, bei einer Temperatur von 300 °C, einem Druck von 10 MPa und einem CO₂/MeOH-Molverhältnis von 0,11.

Park et al.²⁹ untersuchten die IST von feuchten SCG zu Biodiesel. Ihre IST erfolgte mit Methanol, sauren Katalysatoren und unter Beteiligung eines Co-Solvents als One-pot-Synthese. Variationen wurden bezüglich der Temperatur, der Art des Katalysators und der Menge an Feuchtigkeit, Methanol sowie Co-Solvent durchgeführt. Die maximale FAME-Ausbeute betrug 16,8 Gew.-% (bezogen auf SCG) bei einer Reaktionstemperatur von 95 °C. Mäßig polare und alkoholmischbare organische Lösungsmittel eigneten sich für hohe FAME-Ausbeuten. Ungesättigte FAME unterlagen einer oxidativen Spaltung durch Salpetersäure, während unter Verwendung von Schwefelsäure langkettige ungesättigte FAME stabil blieben.

Spätere Arbeiten der Autoren adressierten die „solvothermale“ IST von SCG³⁰. Dieses Verfahren bezeichnet einen autokatalytischen Prozess unter Beteiligung von 1,2-Dichlorethan bei Temperaturen oberhalb von 160 °C. Ein höherer Wassergehalt im SCG hatte dabei einen positiven Effekt, da hydrolytische Spaltungen kurzkettige Säuren aus der Biomasse freisetzen, welche die Umesterung der Lipide katalysierten. Die maximale FAME-Ausbeute betrug für diese Verfahrensvariante 11,8 Gew.-%, bezogen auf die Masse des getrockneten SCG, bei einer Reaktionstemperatur von 197 °C.

Tuntiwiwattanapun et al.^{31, 32} setzten sich bei dem von ihnen entwickelten IST-Verfahren mit dem hohen Gehalt freier Fettsäuren in dem verwendeten industriellen SCG auseinander. Die Säurezahl wurde bestimmt zu 5,9 mg KOH/g Öl, wobei der Öl-Anteil im SCG 18,8 Gew.-% betrug. SCG wurde zunächst einer Methanolwäsche unterzogen, die den Anteil an FFA auf 0,8 mg KOH/g Öl herabsetzte. Der Verlust an Kaffeeöl wäre durch die Vorbehandlung vernachlässigbar, schließlich betrug der Ölgehalt im SCG 11,4 Gew.-%. Die anschließende in-situ-Umesterung wurde mit dem vorbehandelten SCG und einer Kaliummethoxid-Lösung (2,5 g KOH in 100 mL aus MeOH und 25 Vol.-% Isopropanol) durchgeführt. Für den Versuch wurden 2,7 mL der Lösung und 1 g SCG verwendet und die Reaktion bei 30 °C für 2 h durchgeführt. Es konnte eine FAME-Ausbeute von 88,8 % erreicht werden. Die breite Partikelgrößen-

verteilung des SCG stellte sich als signifikanter Parameter heraus. Die Reduzierung der SCG-Partikelgröße (0,25–1,68 mm) und eine Anhebung der Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöhte die Biodiesel- ausbeute. Ein Scale-up gelang für die Verarbeitung von 4 kg SCG pro Charge.

Die von Tuntitiwattanapun et al.³³ veröffentlichte Ökobilanz lieferte einen Vergleich zwischen einem konventionellen sequenziellen Prozess und dem von ihnen entwickelten IST-Verfahren. Nach Berechnungen erforderte die Herstellung von Biodiesel aus SCG nach einem konventionellen Verfahren 43 % weniger Energie in Bezug auf das in-situ-Verfahren und verursachte weniger Umweltauswirkungen. Zurückzuführen war dieses Ergebnis auf den Energiebedarf für die Rückgewinnung des Methanols im in-situ-Verfahren, er betrug 73 % des gesamten Energieverbrauchs. Dennoch sahen die Autoren Vorteile für das in-situ-Verfahren in Bezug auf eine effektive Flächennutzung. Dieses gelte insbesondere, wenn entsprechende Anlagen vor Ort an der SCG-Quelle gebaut und somit hohe Energieverbräuche durch große Transportentfernungen vermieden würden.

Liu et al.³⁴ verwendeten SCG aus handelsüblichem Kaffee für den von ihnen vorgeschlagene IST-Prozess. Dieser erfolgte in einem Soxhlet-Extraktor, wobei SCG zunächst getrocknet und mit Schwefelsäure als Katalysator imprägniert wurde. Der Säurewert des Kaffeeöls betrug im Mittelwert 6,5 mg KOH/g Öl. Variiert wurden die Schwefelsäurebeladung des SCG, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur in Bezug auf die FAME-Ausbeute. Diese erreichte unter optimalen Bedingungen 17,1 Gew.-% (bezogen auf SCG) was einem Umsatz von 98,6 % bezogen auf den Öl-Anteil des SCG entspricht. Hierzu waren 12 h Reaktionszeit bei einer Temperatur von 70 °C und einem Methanol-Überschuss von 28,9 mL Methanol/g Öl erforderlich.

In der Arbeit von Najdanovic-Visak et al.³⁵ stand zunächst die kinetische Untersuchung der Ölextraktion aus SCG im Vordergrund mit dem Ziel, den Prozessschritt der Extraktion zu beschleunigen und einen Prozess zur Umwandlung des extrahierten Öls in Fettsäureester zu integrieren. Die maximale Ölausbeute gaben die Autoren an mit 13,6 g pro Gramm DSCG bei 60 °C, wobei der maximale Ölgehalt im SCG 14,1 g/g betrug. Die gewonnenen Daten zur Kinetik des Ölextraktionsprozesses wurden mit einem modifizierten Fickschen Gesetz und mit Pelegs empirischem Modell angepasst, wobei die absoluten durchschnittlichen Abweichungen unter 0,8 % lagen. Die berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten variierten von $2,14 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 19,5 °C und $-3,97 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 60 °C. Die Aktivierungsenergie wurde auf 12,7 kJ mol⁻¹ geschätzt. Die Autoren konnten im Rahmen ihrer Studie auch aufzeigen, dass die IST als einstufiger Prozess zur Herstellung von Biodiesel zu erheblichen Kosteneinsparungen führe. Mittels der in-situ-Umesterung konnte bei einem Molverhältnis Methanol zu Öl von 400 mol/mol bei 333K und einer NaOH-Katalysatorkonzentration von 0,2 mol*L⁻¹ eine maximale Ausbeute von 96 % erreicht werden.

Tarigan et al.³⁵ entwickelten ein IST-Verfahren in einer Soxhlet-Apparatur, um Biodiesel aus feuchtem SCG herzustellen. Dabei zeigten homogene basische Katalysatoren in einer molaren Konzentration von 0,75 eine bessere Aktivität als saure. n-Hexan wurde als Co-Solvent eingesetzt. Bei einem Methanol/n-Hexan -Verhältnis von 1:2 und einer Reaktionszeit von 30 min konnte eine FAME-Ausbeute von 97 % erreicht werden. Die Autoren schätzen die Energieeinsparung ihres reaktiven Extraktionsprozesses auf 38-99 % im Vergleich zu konventionellen Methoden.

Kim und Yeom³⁶ setzten SCG mit geringem freien Fettsäuregehalt (2,3 %) ein, so dass ein alkalischer Katalysator verwendet werden konnte. Eine Mischung aus Methanol und n-Hexan war die beste Kombination für den entwickelten IST-Prozess. Eine Optimierung der Prozessparameter wurde mit statistischen Methoden erreicht. Es wurde eine FAME-Ausbeute von 10,8 % erzielt (bezogen auf g SCG), bei Verwendung von 3 Gew.-% Katalysator, 3 mL Methanol/g SCG, 4,5 mL n-Hexan/g SCG, einer Reaktionstemperatur von 45 °C und 9 h Reaktionszeit. Im Vergleich zu einem sequenziellen Prozess sparte das IST-Verfahren nach Erfahrungen der Autoren 70 % Methanol und 67 % n-Hexan ein. Die FAME-Ausbeuten waren in beiden Verfahren vergleichbar.

Epoxidverbindungen in Polymeranwendungen

Epoxide finden kommerziell Anwendung als Edukte für die Synthese von Glykolen, olefinischen Verbindungen, Schmiermitteln, Weichmachern, Stabilisatoren und Polymeren^{38, 39}. Aufgrund der Enthalpieabnahme durch den Verlust der hohen Ringspannung von ca. 116 kJ/mol⁴⁰ kann der Oxiranring, z. B. durch einen nucleophilen Angriff der Hydroxylgruppe einer Carbonsäure⁴¹, geöffnet werden. Dabei entsteht ein β-Hydroxyester, dessen Hydroxylgruppe als Nucleophil in Folgereaktionen wie einer Polymerisation fungieren kann. Durch die Vernetzung eines Epoxids, beispielsweise mit einem Säureanhydrid, können Polyole mit modifizierten chemischen und physikalischen Eigenschaften wie einer hohen Zähigkeit synthetisiert werden^{42, 43}.

Ein natürlicher Rohstoff, aus dem Epoxide synthetisiert werden können, ist das Sojabohnenöl⁴⁴. Allein in den USA wird davon ein Überschuss von einer Milliarde Litern produziert⁴⁵, der für industrielle Zwecke eingesetzt wird. Anwendung findet epoxidiertes Sojabohnenöl beispielsweise als Weichmacher in

Poly(vinyl)chlorid-Compounds für Lebensmittelverpackungen, in denen es die erdölbasierten und gesundheits- sowie umweltschädlichen Phthalat-Weichmacher ersetzt⁴⁶. Zudem kann es als Edukt für die Polymersynthese dienen. So konnten Chen et al. mittels Polymerisation von epoxidiertem Sojabohnenöl ein biobasiertes Polyol herstellen⁴⁷. Das hierfür verwendete aromatische Trimellitsäureanhydrid vernetzt dabei aufgrund seiner Trifunktionalität⁴⁸ die Epoxide besonders gut miteinander. Das entstehende Polyol weist in der thermogravimetrischen Analyse und in differenzialkalorimetrischen Messungen eine hohe thermische Stabilität auf.

Auch Palmöl dient häufig als Ausgangsstoff für die Epoxidsynthese⁴¹ und findet Anwendung in der Polymerherstellung⁴⁹. Polymere auf Palmölbasis geraten allerdings zunehmend in die Kritik, weil die Gewinnung von Palmöl aus in Monokultur angebauten Ölpalmen ökologisch stark umstritten ist⁵⁰. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach biobasierten Polymeren⁵¹ werden, neben der Verwertung von im Überschuss produzierten Rohstoffen wie Sojabohnenöl oder Palmöl auch Abfallstoffe wie Kaffeesatz für die Polymersynthese in Betracht gezogen. Der Kaffeesatz enthält große Mengen an organischen Verbindungen wie z. B. Fettsäuren, sodass er u. a. als Ausgangsstoff für die Herstellung von Biodiesel⁵² und von Biopolymeren wie Polyhydroxyalkanoaten⁵³ dienen kann. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass auch die Synthese eines Epoxids aus dem aus Kaffeesatz gewonnenen Kaffeeöl möglich ist⁵⁴.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Laufe des Verbundvorhabens wurde das Konsortium auf weitere Unternehmen aufmerksam, die Interesse an der Verwertung von Kaffeesatz oder dem in »InKa« dargestellten Lösungsweg haben. So führten Diskussionen mit HOBUM Oleochemicals GmbH dazu, dass das Unternehmen Teil des PbA wurde. Ihre Expertise bei der Umwandlung von Fettsäure-basierten Rohstoffen half dem Konsortium, die eigenen Produkte besser wirtschaftlich einzuordnen. Auch die Zusammenarbeit mit der DEK war für die ökonomische Einordnung des Produkts Kaffeeöl sehr wichtig. So konnte auf Grundlage mehrerer gemeinsamer Gespräche ein abgestimmtes Business Model Canvas für das Kaffeeöl erstellt werden.

Weitere Interessenten würden Produkte auf Basis von Kaffeesatz gern in der Land- und Forstwirtschaft oder für die Beleuchtungsindustrie nutzen. Des Weiteren sind einige Anbieter von Kaffeeprodukten auf das Konsortium zugekommen. Eine Agentur aus Zürich hat großes Interesse an einer Umsetzung mit einem Industriepartner bekundet. Zuletzt ist das Konsortium noch mit einem Logistik-Dienstleister in Gesprächen, um die Entwicklung in größere zirkuläre Wirtschaftszweige einzuspeisen. Darüber sind bereits Ideen für Folgeforschung entstanden.

II Eingehende Darstellung der Versuchsergebnisse

1 Ergebnisse

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 031B0665A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

1.1 AP 0: Projektmanagement

In der Tabelle 1 sind die durchgeführten Treffen und Telefonkonferenzen zusammengefasst.

Tabelle 1. Übersicht durchgeführter Treffen sowie Telefonkonferenzen im Projekt »InKa«.

Datum	Zweck des Treffens	Art des Treffens
25.07.2019	Kick-Off-Meeting, Oberhausen	Projekttreffen
28.11.2019	Stand der Bearbeitung der Arbeitspakete	TelKo/MS TEAMS
21.01.2020	Stand der Bearbeitung der Arbeitspakete und Vorbereitung der HannoverMesse 2020	TelKo/MS TEAMS
15.04.2020	Stand der Bearbeitung der Arbeitspakete	TelKo/MS TEAMS
28.04.2020	1. PbA-Treffen	Projekttreffen/WebEx
05.05.2020	Stand der Bearbeitung der Arbeitspakete	TelKo/MS TEAMS
30.10.2020	2. Projekttreffen, Online via MS TEAMS	Projekttreffen
20.11.2020	Verwertungsmöglichkeiten für das Kaffeeöl	TelKo/MS TEAMS
15.04.2021	3. Projekttreffen, Online via MS TEAMS	Projekttreffen
24.06.2021	2. PbA-Treffen, Online via MS TEAMS	Projekttreffen/WebEx
07.04.2022	4. Projekttreffen, Online via MS TEAMS	Projekttreffen
28.10.2022	5. Projekttreffen, Online via MS TEAMS	Abschlusstreffen

Das erste Treffen mit den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses (PbA) fand im April 2020 online via MS TEAMS statt. Das zweite PbA-Treffen fand im Juni 2021 ebenfalls online via MS TEAMS statt.

Im November 2020 wurde ein Treffen zwischen Fraunhofer UMSICHT und DEK zum Status und zu Verwertungsmöglichkeiten für das Kaffeeöl durchgeführt. Im November 2020 fand ein Gespräch mit der Firma HOBUM Oleochemicals GmbH statt. Firma HOBUM Oleochemicals GmbH trat während des Projekts dem projektbegleitenden Ausschuss bei und unterstützte das »InKa«-Projekt durch Beratung hinsichtlich der Konversion von Kaffeeöl zu Intermediaten.

Im Laufe des Projekts fanden weitere bilaterale arbeitspaketbezogene Telefonkonferenzen statt.

1.2 AP 2: Extraktion des Kaffeeöls aus dem Kaffeesatz

Die Extraktion des Kaffeesatzes erfolgte mit Soxhlet-Extraktoren verschiedener Größe (150 mL, 500 mL) und einem Rührreaktor (1000 mL). Die durchgeführten Extraktionsversuche dienten dem Ziel, geeignete Prozessparameter zu identifizieren, Prozesskontrolle während der Extraktion zu gewinnen (Beprobung und offline-Messung des Brechungsindex), sowie dem Projektpartner Belle entölten Kaffeesatz zur Verfügung zu stellen.

Vorzugsweise kam der 500 mL Soxhlet-Extraktor zum Einsatz, wobei pro Versuch ca. 115 g Kaffeesatz extrahiert werden konnten. Das Extraktionsmittel Heptan wurde im Mengenverhältnis von 4,5 bis 6 Gramm Heptan pro Gramm Kaffeesatz eingesetzt. Die Extraktionstemperatur lag bei 97 °C.

Es konnten bezogen auf die eingesetzten Kaffeesatzmenge zwischen 19 % und 26 % Kaffeeöl als Extrakt gewonnen werden, wobei der Mittelwert bei ca. 22 % lag. Die Ausbeute an Fettsäuremethylestern (FAME) betrug zwischen 72 % und 80 %, bei einem Mittelwert von ca. 75%. Diese Ausbeute beschreibt den Anteil der aus dem Kaffeesatz maximal extrahierbaren Fettsäuren (gebunden oder frei vorliegend). Durchschnittlich kann somit ca. 16 g FAME aus 100 g Kaffeesatz extrahiert werden.

Insgesamt konnten ca. 6250 g Kaffeesatz extrahiert werden, woraus sich ca. 1500 g Kaffeeöl und ca. 3800 g entölter Kaffeesatz ergaben. Eine ausführliche Beschreibung des Arbeitspakets findet sich im Anhang.

AP 3.1. Umesterung von extrahiertem Kaffeeöl

Die entwickelte Methode zur Ver- und Umesterung von Kaffeeöl lehnte sich an eine analytische Vorschrift zur Bestimmung des Fettsäurespektrums in Biomasse mittels saurer Katalyse an. Dabei handelte

es sich um eine etablierte Analysenmethode mittels Gaschromatographie, bei der alle zu FAME umsetzbaren Bestandteile reagieren.

Insgesamt wurden im Projekt ca. 3800 g Kaffeeöl aus extrahiertem Kaffeesatz und Kaffeepressöl verbzw. umgeestert, woraus sich ca. 3100 g Rohester ergaben. Eine ausführliche Beschreibung des Arbeitspakets findet sich im Anhang.

AP 3.2. In-situ Umesterung von SCG

Im Rahmen des Arbeitspakets wurde die In-situ-Umesterung von Kaffeeöl aus industriellem Kaffeesatz mittels statistischer Versuchsplanung untersucht. Die Reaktion wurde sowohl in einer Soxhlet- als auch in einer Reflux-Apparatur durchgeführt.

Das Ziel der Untersuchung war eine möglichst hohe Ausbeute an Fettsäuremethylestern (FAME-Ausbeute) bei möglichst geringem Einsatz an Reaktionspartnern und Hilfsstoffen (Methanol, Schwefelsäure, n-Heptan, Sole).

Insgesamt wurden im Projekt ca. 1400 g Kaffeetester einer In-situ-Ver-/Umesterung unterzogen. Daraus wurden ca. 350 g Rohester gewonnen. Eine ausführliche Beschreibung des Arbeitspakets findet sich im Anhang.

AP 3.3. Trennung der Produktfraktionen

Das Rohprodukt der Umesterungsreaktion aus AP 3.1 war ein Gemisch aus verschiedenen Fettsäuremethylestern (FAME). Das Fettsäurespektrum entsprach annähernd dem Spektrum des im Kaffeesatz enthaltenen Kaffeeöls als auch dem des extrahierten oder durch Kaltpressung gewonnenen Kaffeeöls. Für die im Projekt vorgesehenen nachfolgenden Syntheseschritte war besonders der Linolsäuremethylester (18:2-Ester) von Interesse. Dieser Ester hatte mit ca. 45 Gew.-% den größten Anteil im Fettsäurespektrum des Kaffeeöls, gefolgt vom Palmitinsäuremethylester (16:0-Ester). Mehrfach ungesättigte FAME, wie bspw. 18:2-Ester, bieten die Möglichkeit der Funktionalisierung an den ungesättigten Bindungen der Kohlenwasserstoffketten, gesättigte FAME, wie bspw. 16:0-Ester, sind für diesen Zweck nicht geeignet. Ziel des AP 3.3 war daher eine Trennung der durch Umesterung von Kaffeeöl erhaltenen FAME-Fraktionen zu erzielen. Die stofflichen Eigenschaften der vorliegenden Fettsäuren bzw. derer Methylester ließen aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte die Möglichkeit einer destillativen Trennung erwarten.

Insgesamt wurden im Projekt ca. 1600 g Rohester destilliert, woraus ca. 500 g einer C18:2-reichen FAME-Fraktion gewonnen wurde. Eine ausführliche Beschreibung des Arbeitspakets findet sich im Anhang.

AP 3.4. Analytik

Der Fettsäuregehalt und das Fettsäurespektrum im Kaffeesatz sowie im extrahierten Öl wurden mittels Gaschromatographie (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Massenspektrometer (MS) analysiert. Die verestert vorliegenden und freien Fettsäuren wurden zuvor in Fettsäuremethylester (FAME) umgesetzt. Die Identifizierung der einzelnen Fettsäuren wurde anhand ihrer Massenspektren durchgeführt. Die Quantifizierung erfolgte über den FID.

Der Wassergehalt des Kaffeesatzes wurde durch Trocknung im Trockenschrank bestimmt.

Die Säurezahl des extrahierten Kaffeeöls wurde nach DIN EN ISO 660 mit einer methanolischen Lösung von Kaliumhydroxid titriert.

1.3 AP 4: Epoxidierung der Alkylester

AP 4.1. In-situ Verfahren

Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit von niedrig konzentrierter Peressigsäure (Peressigsäuregehalt von 15 %) war bereits bei Antragstellung das ex-situ-Verfahren favorisiert worden. Im Projektverlauf wurden anstelle der ursprünglich vorgesehenen Versuche nach der in-situ-Methode (Bildung der Peressigsäure im Versuchsverlauf) die Arbeiten nach dem ex-situ-Verfahren ausgeweitet und sowohl eine Reaktionsführung mit vorgelegter Peressigsäure und Zudosierung des Kaffeeöls als auch Vorlage des Kaffeeöls und Ergänzung der Peressigsäure untersucht (vgl. AP 4.2).

AP 4.2. Ex-situ Verfahren

Zur Epoxidierung der Fettsäuremethylester (FAME) aus dem Kaffeeöl wurde der Fettsäuremethylester mit kommerziell erhältlicher 15 %iger Peressigsäure (PES) umgesetzt. Aufgrund der starken Exothermie der Epoxidierungsreaktion wird dabei typischerweise ein Edukt vorgelegt und das zweite Edukt zeitkontrolliert zudosiert. In Versuchsreihen wurde dementsprechend zum einen das FAME enthaltende Kaffeeöl im Reaktionskolben vorgelegt und die verdünnte Peressigsäure zugetropft. Zum anderen

wurde das Kaffeeöl in die vorgelegte Peressigsäurelösung dosiert. Über gaschromatografische Untersuchungen (GC-MS) wurde für die Versuche der Umsatz und die Ausbeute bestimmt. Aufgrund von höheren Ausbeuten nach der Methode des Zutropfens der Peressigsäure wurde verstärkt diese Methode experimentell betrachtet.

In Versuchen wurden die Reaktionsparameter Zeit, Temperatur und das Verhältnis PES zu FAME variiert und ihre Wirkung auf den Umsatz und die Ausbeute der Reaktion ermittelt. Als versuchsbegleitende Analysetechnik zur Verfolgung des Umsatzes wurde die Methode der IR-Spektroskopie genutzt.

Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz eines Überschusses an PES von 3:1 bei einer Temperatur von 65 °C die Epoxidierung beschleunigt wird. Die Epoxidierung weist eine Ausbeute von ca. 70 % auf und konnte reproduzierbar durchgeführt werden. Außerdem konnte durch die Parametervariation und -optimierung eine Erhöhung des Anteils an zweifach epoxidierten FAME von bis zu 25 % der gesamten FAME-Menge erreicht werden.

AP 4.3. Epoxid-Analytik

Die Charakterisierung der Produkte aus der Epoxidierung stützt sich im Wesentlichen auf die Analytik mittels GC-MS und die IR-Spektroskopie. Im GC-Chromatogramm wurden die Peaks der verschiedenen Fettsäuremethylester und der epoxidierten Fettsäuremethylester gefunden und zugeordnet. In der IR-Spektroskopie kann die Analyse sowohl die zum Epoxid zugehörigen Banden, als auch die der Doppelbindung erfolgen. Es konnte ein Umsatzverlauf der Reaktion mithilfe der IR-Spektroskopie aufgenommen werden, sodass auf eine Umsatzkontrolle mittel GC-MS verzichtet werden konnte.

1.4 AP 5: Verzweigte Polyole auf Basis epoxidierter Alkylester

AP 5.1. Laborsynthese verzweigter Strukturen

Epoxidierte Fettsäuremethylester aus AP 4.2 wurden mit Trimellitsäureanhydrid unter Katalyse durch 2-Ethyl-4-methylimidazol umgesetzt. Es erfolgte eine systematische Untersuchung des Anteils an difunktionalem Epoxid und den Eigenschaften des resultierenden Polymers. Die optischen Eigenschaften variieren mit dem Gehalt an difunktionalem Epoxid. Während das Polymerisat aus epoxidiertem FAME ohne zweifach epoxidierten Doppelbindungen flüssig bleibt, entsteht bei Polymerisation von epoxidiertem FAME mit zweifach epoxidierten Doppelbindungen eine zähe, pastöse Flüssigkeit, siehe Abbildung 3.



Abbildung 3. Polymerisat von epoxidiertem FAME mit ca. 9 % Diepoxidgehalt

Bei einem Diepoxidgehalt der FAME von über 20 % sind die Polymerisate zwar noch klebrig, aber fest. Auch der Temperatureinfluss der Polymerisation konnte festgestellt werden. Die optimierten Bedingungen wurden für ein zweistufiges Syntheseverfahren mit zunächst 135 °C und anschließend 165 °C Reaktionstemperatur ermittelt.

Das Molekulargewicht der synthetisierten Polymere steigt mit steigendem Diepoxidgehalt im FAME. Dabei weist das Polymerisat mit epoxidiertem FAME ohne zweifach epoxidierte Doppelbindungen ein Molekulargewicht von ca. 800 g/mol auf, während mit Diepoxidgehalt von 24 % ein Molekulargewicht von 14.300 g/mol erreicht werden kann. Auch die thermischen Eigenschaften werden durch den Diepoxidgehalt beeinflusst. Es zeigt sich die Tendenz, dass die Produkte aus FAME mit höherem Diepoxidgehalt eine erhöhte Schmelztemperatur aber verringerte Schmelzenthalpie aufweisen. Auch das spricht dafür, dass längere Molekülketten gebildet werden konnten, weist gleichzeitig aber auch daraufhin, dass Verzweigungspunkte eingebaut werden und die Enthalpie sinkt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass ausgehend von epoxidierten FAME mit Diepoxidgehalten größer 20% erfolgreich verzweigte Polymere synthetisiert werden konnten. Die thermischen Analysen zeigen zudem, dass die Produkte bis ca. 240 °C stabil sind und sich daher potenziell für den Einsatz in biobasierten Polyestern wie Polymilchsäure eignen. Daher wurde die entwickelte Synthesevorschrift in den Scale-Up überführt.

AP 5.2. Scale-up der Synthese

Die zunächst im Labormaßstab mit jeweils 20-30 g FAME durchgeführten Synthesen konnte für ein vielversprechendes Produkt im 300 g-Maßstab reproduziert werden. Die thermischen Eigenschaften liegen in sehr guter Übereinstimmung mit den Entwicklungen im Labormaßstab.

AP 5.3. Charakterisierung der hergestellten Strukturen

Die thermische Analyse der Produkte aus der Polymerisation wurden zur Nachweisführung hinsichtlich eines Kettenaufbaus genutzt. Die Abhängigkeit des thermischen Verhaltens vom Epoxidgehalt des Eduktes geht einher mit der optischen Bewertung der Polymerisate hinsichtlich ihrer Viskosität, die mit steigendem Epoxidgehalt im Edukt steigt. Zudem konnte durch die Molekulargewichtsbestimmungen auch direkt nachgewiesen werden, dass das Molekulargewicht der Produkte mit steigendem Diepoxidgehalt der Edukte steigt.

1.5 AP 6: Kompatibilisierung, Konfektionierung und Verarbeitung der Additive

AP 6.1. Konfektionierung der Materialien

Die hergestellten Polymere aus AP 5 sind zum Teil bei Raumtemperatur fest. Bei erhöhter Temperatur (55 °C) sind die Polymerisate über eine Mikrozahnradpumpe pumpfähig. Eine Dosierfähigkeit des Materials für den Labormaßstab ist damit gegeben und eine weitergehende Konfektionierung nicht erforderlich.

AP 6.2. Kompatibilisierung der Materialien

Die vernetzten Strukturen aus AP 5.1 wurden zur Kompatibilisierung mit L-Lactid-Ketten gepfropft. Ziel war es, ein Kern-Hülle-Additiv herzustellen, das im inneren aus den verzweigten Polymerisaten der epoxidierten Fettsäuremethylester besteht und eine Polymilchsäure-Hülle besitzt. Da die Funktionalität der verzweigten Strukturen nicht ausreichend genau bestimmt werden konnte, wurden die Pfropfungen im konstanten Massenverhältnis Polyol:L-Lactid von 50:50 durchgeführt. Die Syntheseprodukte sind deutlich härter als die verzweigten Strukturen ohne Polymilchsäure-Pfropfung, siehe Abbildung 4. Diese Beobachtung stützt die Annahme, dass sich eine äußere harte Polymilchsäure-Hülle gebildet hat, die bei einer Verarbeitung mit Polymilchsäure zu einer verbesserten Kompatibilität führen sollte. Die Kompatibilisierung wurde für alle in AP 5 aufgeführten Polymere erprobt.



Abbildung 4. L-Lactid-gepfropfte InKa-Polymerisate

AP 6.3. Verarbeitung der Materialien

Sowohl die Polymere aus AP 5 als auch die gepfropften Copolymere wurden mit Polymilchsäure im Massenverhältnis Polymilchsäure:Additiv von 80:20 vermischt und Folien aus diesen Mischungen erzeugt. Für Mischungen mit Polymeren aus epoxidierten FAME mit geringem Diepoxidgehalt und entsprechend geringerem Molekulargewicht (unter 2.000 g/mol) konnte nach Pfropfung mit L-Lactid eine Verringerung der Glasübergangstemperatur von Polymilchsäure um bis zu 17 °C beobachtet werden. Für Polymere aus FAME mit mittlerem Diepoxidgehalt (15-20 %) zeigt sowohl die thermische Analyse als auch die optische Bewertung nur geringe Unterschiede zwischen Polymilchsäure Folien mit gepfropften und nicht gepfropften Polymerisaten aus den epoxidierten FAME. Zum Teil wird jedoch ein

großer Unterschied in der Zähigkeit verglichen zur nicht additivierten Polymilchsäure beobachtet. So zeigen die Mischungen mit InKa-Polymer teilweise ein zäheres Weiterreissverhalten auf. Die Folien mit gepföpftem InKa-Polymer aus AP 6.2 wiesen entgegen den Erwartungen aus der thermischen Analyse eine erhöhte Sprödigkeit auf.

Ein weiterer optischer Effekt ist, dass die Folien in denen Polymerisate aus FAME mit hohem Diepoxidgehalt (über 20 %) enthalten sind, zum Teil vergelte Partikel in der Folie aufweisen, siehe Abbildung 5, rechts.



Abbildung 5. Folien aus Polymilchsäure und InKa-Polymer (Mengenverhältnis 80/20)

Aus der Kombination von thermischen und haptischen/optischen Eigenschaften konnte ein Optimum hinsichtlich der Rezeptur für ein Additiv abgeleitet werden, das eine potenziell weichmachende Wirkung aufweist und eine ausreichende Kettenlänge hat, ohne zu stark vernetzte Partikel aufzuzeigen. Nicht ausreichend polymerisierte FAME weisen insbesondere mit Lactid-Pfropfung eine Absenkung der Glasübergangstemperatur auf und sind demnach im klassischen Sinne als Weichmacher zu werten. Die Folien werden jedoch nach einer Lagerung deutlich spröder, was durch eine Migration der Additive zu erklären ist. Die längeren Polymerisate zeigen keine Auswirkungen auf die Glasübergangstemperatur der Polymilchsäure. Allerdings ist die Folie aus diesen Komponenten zum Teil deutlich zäher und sie reißt weniger schnell. Eine Erklärung hierfür könnte das Konzept des Rubber Toughening sein. Inkompatible InKa-Polymerisate führen demnach nicht zur Erhöhung des freien Volumens der Polymilchsäure (entsprechend keine Absenkung der Glasübergangstemperatur), können aber aufgrund ihrer eigenen Zähigkeit Kräfte wie beim Riss der Folie aufnehmen und wirken dadurch positiv auf die Zähigkeit. Diese Polymerisate wurden als potenziell geeignet für den Einsatz in Polymilchsäure bewertet und entsprechend in einem Scale-Up hergestellt und verarbeitet.

Das Polymerisat aus dem Scale-Up konnte erfolgreich in einem Laborknetzer mit Polymilchsäure vermischt und im Anschluss in einer Schneidmühle zu Flakes verarbeitet werden. Die Flakes konnten in einer Spritzgussanlage zu Normprüfkörpern geformt werden, siehe Abbildung 6.



Abbildung 6. Prüfkörper aus Polymilchsäure und 20 % InKa-Polymer

Die Prüfkörper wurden an einer Universalprüfmaschine charakterisiert und mit den mechanischen Eigenschaften nicht additiver Polymilchsäure verglichen. Dabei zeigt sich wie bei der haptischen Begutachtung der Folien eine Erhöhung der Zähigkeit. Die Bruchdehnung konnte im Vergleich zur Polymilchsäure von 6 % auf ca. 18 % verdreifacht werden. Die Zugfestigkeit wird von 68 MPa auf 44 MPa reduziert. Das E-Modul sinkt ebenfalls von 3.510 MPa auf 3.000 MPa.

AP 6.4. Werkstoffprüfung

Die hergestellten Gießfilme wurden mithilfe der Methode der dynamischen Differenzkalometrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht. Eine mechanische Charakterisierung konnte nur an dem Polymilchsäure-Blend aus dem Knetter erfolgen, die hergestellten Folien waren nicht ausreichend homogen.

1.6 Fazit und Ausblick

Im Verbundvorhaben »InKa« wurde Kaffeesatz (SCG) aus der industriellen Herstellung von Instant-Kaffee für die Nutzung in der stoffverarbeitenden Industrie untersucht. Die Ziele lagen in der chemischen Modifikation des im SCG enthaltenen Kaffeeöls zur Bereitstellung von Mono- und Polymeren für biobasierte Kunststoffe mit verbesserten Eigenschaften, sowie in der Anwendung von entöltem Kaffeesatz in der Papier- und Kartonherstellung.

SCG wurde von einem deutschen industriellen Instant-Kaffee-Hersteller zur Verfügung gestellt. Der in diesem SCG enthaltene zu FAME umsetzbare Lipid-Anteil betrug 22,8 Gew.-% (FAME-Äquivalent). Die Säurezahl des extrahierten Kaffeeöls betrug 61 mg KOH/g Öl. Das Fettsäurespektrum des Kaffeeöls wurde mittels GC-FID/GC-MS Analytik bestimmt. Die hauptsächlich enthaltenen Fettsäuren waren Linolsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Stearinsäure (in absteigender Reihenfolge des Gewichtsanteils). Der zu FAME umsetzbare Lipid-Anteil konnte zu ca. 90 % mittels Soxhlet-Extraktion und dem Extraktionsmittel n-Heptan gewonnen werden.

Die Ver-/Umesterung des Kaffeeöls erfolgte mittels saurer Katalyse sowie anschließender Extraktion mit n-Heptan. Es konnten maximale Produktausbeuten (Massenverhältnis zwischen Ester-Rohprodukt und Kaffeeöl) von 98 % erzielt werden, mit FAME-Gehalten von ca. 90 Gew.-%. Eine Maßstabsübertragung um den Faktor 4 gelang in einem 3-Liter-Glasreaktor.

Der in-situ-Prozess der Ver-/Umesterung von SCG bzw. Kaffeeöl wurde mittels eines zweistufigen vollfaktoriellen statistischen Versuchsplans (DoE) untersucht. Variiert wurden die Faktoren »molarer Methanol-Überschuss« (A), »molarer Katalysator-Überschuss« (B) und »Co-Solvent-Verhältnis zur Kaffeesatzmasse« (C).

Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass ein hoher molarer Methanol-Überschuss die FAME-Ausbeute erhöhte. Maximale FAME-Ausbeuten konnten jedoch nur mit einer ausreichenden Quantität an Katalysator erzielt werden. Der vermutete prozessintensivierende Einfluss des Co-Solvents n-Heptan ließ sich nicht bestätigen. Vielmehr wirkte sich die Beteiligung einer lipophilen Komponente im betrachteten Reaktionssystem negativ auf die FAME-Ausbeute aus. Die experimentellen Ergebnisse des DoE wurden statistisch ausgewertet. Ein lineares Modell einschließlich der Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Faktoren und eines quadratischen Anteils des Faktors A lieferte die besten Abbildungseigenschaften. Eine Maßstabsübertragung des Prozesses um den Faktor 10 gelang ebenfalls in einem 3-Liter-Rührreaktor.

Eine Investitionskostenschätzung für die industrielle Implementierung der zwei entwickelten FAME-Herstellungsrouten aus SCG wurde gemäß der „Process Step Scoring“ Methode nach Taylor durchgeführt. Wenn auch die Methode mit großen Fehlern behaftet ist, zeigte ein Vergleich beider Verfahren, dass die Investitionsausgaben für einen in-situ-Prozess nahezu doppelt so hoch wären im Vergleich zu einem sequenziellen Prozess. Dieses begründet sich aus dem notwendigen hohen Methanol-Überschuss im in-situ-Verfahren. Dennoch können in Abhängigkeit von der gegebenen Infrastruktur am Industriestandort beide entwickelten Prozessvarianten vielversprechend für die Herstellung von wertschöpfenden Intermediaten aus SCG für die stoffverarbeitende Industrie sein.

Der hergestellte FAME konnte in einem optimierten Verfahren mit Peressigsäure zu epoxidiertem FAME umgesetzt werden. Durch Umsatzkontrolle mittel IR-Spektroskopie konnte die Reaktionsgeschwindigkeit unter Variation der Reaktionsbedingungen Peressigsäureanteil, Zeit und Temperatur bestimmt und optimiert werden. Es konnte eine robuste Synthesestrategie entwickelt werden, bei der die Ausbeute bei ca. 70 % und der Anteil an Diepoxiden bei 25 % des Gesamtproduktgemisches liegt.

Die auf diesen Schritt folgende Polymerisation wurde durch Umsetzung der epoxidierten FAME mit Trimellitsäureanhydrid unter Katalyse durch 2-Ethyl-4-methylimidazol durchgeführt. Für die Nutzung als Kunststoffadditiv wurde ein Optimum bezüglich Polymerisations- und Vernetzungsgrad gefunden, für das die Polymerisate noch thermoplastisch verarbeitbar sind und keine Gelpunkte im Blend mit anderen Polymeren aufweisen. Im Proof of Concept konnte die Einarbeitung der Additive in einem Messknetter durchgeführt und Prüfkörper im Spritzgussverfahren hergestellt werden. Im Vergleich zu nicht additivierter Polymilchsäure zeigt ein Blend aus Polymilchsäure und dem Kaffeeöl-basierten Additiv eine Verdreifachung der Bruchdehnung.

2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die größten Positionen waren Personalmittel, die bei allen Partnern aufgewendet wurden. Darüber hinaus entstanden noch Kosten für Rohmaterialien (im Wesentlichen Chemikalien) sowie Reisekosten.

Der zahlenmäßige Nachweis wurde gesondert durch jeden Verbundpartner an den Projektträger übermittelt. Auf eine Darstellung der jeweiligen Verwaltungsvorgänge der Verbundpartner wird im Rahmen des Schlussberichts verzichtet.

3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in Verbindung mit den entsprechenden zeitlichen und finanziellen Ressourcen waren angemessen und notwendig, um dem im Projektantrag dargestellten Vorgehen folgen zu können und die geplanten Meilensteine zu erreichen. Die folgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Meilensteinplanung im Projekt. Die Meilensteine wurden erfüllt.

Tabelle 2. Übersicht über die projektbezogenen Meilensteine.

	Meilenstein	Projektmonat	Ergebnis
M1	»In-situ-Umesterung des Kaffeesatzes erfolgreich durchgeführt« Zu diesem Zeitpunkt kann der Kaffeesatz in-situ umgeestert und die gewünschten Ester erfolgreich isoliert werden (AP 2).	9	Der Meilenstein wurde erreicht.
M2	»Intermediate auf Basis von Kaffeeöl wurden hergestellt und isoliert« Zu diesem Zeitpunkt können die gewünschten Intermediate epoxidiert und isoliert werden (AP 4).	18	Der Meilenstein wurde erreicht.
M3	»Additivherstellung aus epoxidierten C18:2-Alkylestern war erfolgreich« Zu diesem Zeitpunkt ist eine Methode zur Darstellung von Additiven entwickelt. Lösungen für die Konfektionierung der Produkte sind entwickelt und es stehen ausgewählte Additive in verarbeitbarer Form zur Verfügung (AP 6).	26	Der Meilenstein wurde erreicht.
M4	»Anwendung vom entölten Kaffeesatz in Papieren war erfolgreich« Zu diesem Zeitpunkt lässt sich der Einsatz von entöltem Kaffeesatz prinzipiell im Labor bei verschiedenen Papier- und Kartonsorten und flächenbezogenen Massen darstellen (AP 7).	32	Der Meilenstein wurde erreicht.

Die durchgeführten Arbeiten wären ohne die beantragte Zuwendung nicht möglich gewesen, da in jeder Raffination (Primärraffination, Sekundärraffination) nicht unerhebliche Risiken bestanden.

Für die Primärraffination lagen für die meisten Herausforderungen Ausweichpläne vor. So konnte Route (A) gewählt werden, falls die Umesterung direkt im Kaffeesatz in Route (B) sich als nicht machbar herausgestellt hätte (Abbildung 1); es konnte falls notwendig auf andere Katalysatoren zur Umesterung oder auch auf Methanol statt Ethanol als Alkohol zurückgegriffen werden; bei der Epoxidierung sind verschiedene Synthesewege (über Persäuren und über reinen Sauerstoff) möglich gewesen. Die meisten der Alternativwege stellten aber mindestens einen der genannten Verfahrensvorzüge in Frage.

Bei der Sekundärraffination war das Risiko noch höher: Hätten sich die postulierten Einsatzmöglichkeiten der erzeugten Intermediate wider Erwarten als nicht durchführbar erwiesen, hätte auf andere (möglicherweise minderwertige) Verwertungswege zurückgegriffen werden müssen, die im Projekt-rahmen jedoch höchstens in der Theorie abzubilden waren.

Ein möglicher Misserfolg in der gezielten Synthese der migrationsresistenten sekundären Weichmacher und Schlagzähigkeitsmodifikatoren stellte das Hauptrisiko dar. Weitere Risiken ergeben sich aus den Ansprüchen an das Produkt sowie aus seinen Verarbeitungsmöglichkeiten.

Bei der ausführenden wissenschaftlichen Einrichtung – Fraunhofer UMSICHT – handelt es sich um eine gemeinnützige Einrichtung. Da diese in der Regel nicht als Produzent oder wirtschaftlicher Endnutzer der entwickelten Technologie auftritt, verfolgt sie in dieser Hinsicht keine kommerziellen Interessen. Vielmehr stellt sie ihre Ergebnisse im Rahmen des wissenschaftlichen Dialogs der Allgemeinheit zur Verfügung. Demzufolge verfügte Fraunhofer UMSICHT nicht über die notwendigen finanziellen Ressourcen zur Ausführung der beantragten Arbeiten und war auf die Zuwendung des Bundes angewiesen.

4 Fortgeschriebener Verwertungsplan

Die Verwertung der Ergebnisse aus dem Verbundvorhaben wird auf unterschiedliche Weise erfolgen.

Für die Primärraffination als Kernthema des Vorhabens bestehen die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten in der Separation von SCG in Intermediate für stoffliche Verwertungspfade mit hoher Wertschöpfung (C18:2-Alkylester-Epoxide, entölter Kaffeesatz) sowie in Produktfraktionen für konventionelle Anwendungen (Rohglycerin bspw. für Futtermittel, Fettsäurealkylester bspw. für Biodiesel). Für Fraunhofer UMSICHT in der Abteilung »Bioraffinerie/-treibstoffe« liegt die wissenschaftliche Verwertung der Forschungsergebnisse der Primärraffination in der Generierung des Know-how in den Bereichen der Extraktion, Umesterung und Epoxidierung. Die Abteilung erforscht und gestaltet den Prozess der Primärraffination so, dass er skalierbar wird. Weiterhin werden mit dem assoziierten Rohstoffpartner DEK die chemische und physikalische Konsistenz (Korngröße, Ölgehalt, chemische Verteilung der Haupt- und Nebenkomponten) untersucht und die zu entwickelnden Verfahrensschritte als auch eine geeignete Rohstoffqualitätskontrolle entsprechend abgestimmt. Hierdurch soll der Wert der Technologie erhöht, die Zeitspanne für eine spätere Vermarktung gekürzt als auch bisher nicht bekanntes Innovationspotential gehoben werden.

Aus dem in den vergangenen Jahren aufgebauten Know-how zur chemischen Verfahrenstechnik und zur analytischen Charakterisierung von biobasierten Zwischen- und Endprodukten werdeb von der Abteilung »Bioraffinerie/-treibstoffe« direkt nach Abschluss des Verbundvorhabens in weiterführenden Forschungsprojekten, zum größten Teil mit Industriepartnerbeteiligung, genutzt werden. Die gewonnenen Erkenntnisse werden auf andere Anwendungsbereiche transferiert, womit sich neue Branchen erschließen.

Bei Fraunhofer UMSICHT in der Abteilung »Zirkuläre und Biobasierte Kunststoffe« werden die Forschungsergebnisse aus der Sekundärraffination – Nutzung des intermediates »epoxidierte Alkylester« für die Herstellung von optimierten Polymeren - wissenschaftlich verwertet. Für die Entwicklung von Additiven auf Basis epoxidierter Alkylester ist das Verständnis der Struktur/Eigenschafts-Beziehungen zwischen Art und Größe der Additive und dem Verarbeitungsverhalten des resultierenden Werkstoffes notwendig. Ein derartiger Erkenntnisgewinn ist aus wissenschaftlicher Sicht ein deutlicher Schritt hin zur theoretisch abgeleiteten Herstellung definierter Additive und Materialien. Das dadurch generierte Wissen wird genutzt, um die wissenschaftliche Konkurrenzfähigkeit zu steigern und weitere Ideen im Bereich der Polymerchemie zu entwickeln.

Das dadurch generierte Wissen steigert die wissenschaftliche Konkurrenzfähigkeit und wurde bei Fraunhofer UMSICHT bereits während der Laufzeit des Verbundvorhabens in weiterführenden Forschungsprojekten, zum größten Teil mit Industriepartnerbeteiligung, genutzt.

Des Weiteren werden die Ergebnisse auf verschiedenen Veranstaltungen (z. B. u. a. European Biomass Conference and Exhibition, Congress for Biobased Materials) vorgestellt und die Projektergebnisse in akademischen Fachzeitschriften (u. a. Journal Applied Polymer Science, Journal Polymer Engineering & Science, CiT) veröffentlicht.

5 Veröffentlichungen

1. Öffentlichkeitsarbeit

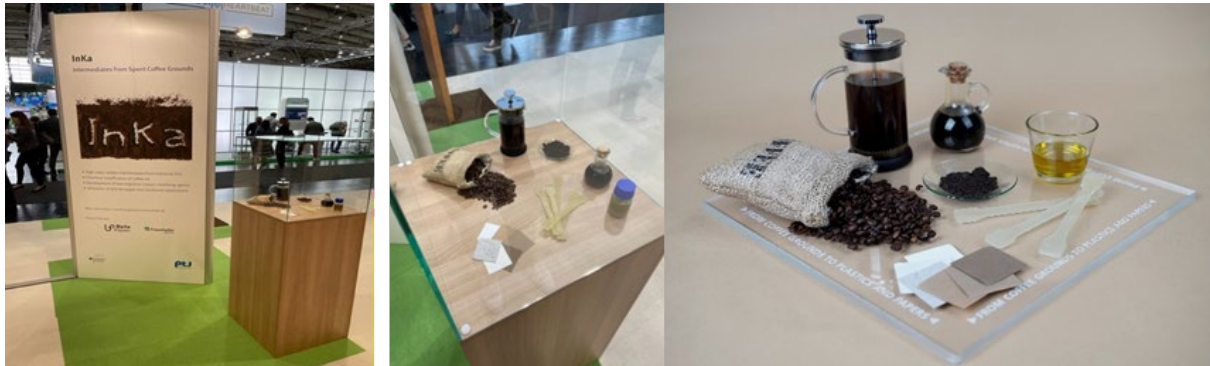
- Pressemitteilungen:
 - <https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/presse-medien/pressemitteilungen/2020/inka.html>
 - <https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/referenzen/inka-kaffeesatz-als-rohstoff.html>
 - <https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/forschung-fuer-den-markt/transformation-circular-economy.html>

Die Pressemitteilungen wurden an die folgenden Print- und Onlinemedien versandt (Pressespiegel vom April 2020):

- Vielseitige Verbundwerkstoffe aus Kaffeesatz, BIOÖKONOMIE.DE | 30.03.2020
- Rohstoffquelle Kaffeesatz, Wochen-Anzeiger Oberhausen 6343 Samstag | 25.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, <https://biooekonomie.de> | 24.03.2020 |
- Forscher sehen hochwertige Rohstoffquelle im Kaffeesatz, PROCESS | 18.03.2020
- KAFFEESATZ IN WERTVOLLE ROHSTOFFE UMWANDELN, Industr | 18.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, SOLARIFY - Energie für die Zukunft | 16.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, WR Westfälische Rundschau Dortmund | 14.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, NRZ Neue Ruhr Zeitung Essen | 14.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, Recklinghäuser Zeitung | 14.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, Westdeutsche Allgemeine Essen | 14.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, innovations-report.de | 13.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, FOCUS Online | 13.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoffquelle, bild der wissenschaft online | 13.03.2020
- Kaffeesatz als Rohstoff, National Geographic | 01.06.2020
- Beitrag im Jahresbericht 2019/2020 des Fraunhofer UMSICHT (<https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/publikationen/jahresberichte.html>)
- Beitrag im Fraunhofer-Magazin: »Zweiter Aufguss« (<https://www.fraunhofer.de/s/ePaper/Magazin/2022/02/index.html#30>)
- Beitrag im Wissenschaftsjahr 2020|21 zum Thema Bioökonomie »Köpfe des Wandels« (<https://www.wissenschaftsjahr.de/2020-21/aktuelles/koepfe-des-wandels/nachhaltige-produkte-fuer-die-biooekonomie.html>)
- Fraunhofer Gesellschaft Podcast »Kaffeesatz als Rohstoff« (<https://www.fraunhofer.de/de/media-thek/podcasts/podcasts-2022/podcast-kaffeesatz-als-rohstoff.html>)
- Video der Deutschen Welle »Nutzung von Reststoffen für hochwertige Produkte«
- Beitrag in ARD Quizshow »Wer weiß denn so was« am 13. März 2023 (<https://www.ardmedia-thek.de/video/wer-weiss-denn-sowas/axel-milberg-und-richy-mueller-oder-13-maerz-2023/das-erste/Y3JpZDovL2Rhc2Vyc3RILm-RIL3dlci13ZWlzcY1kZW5uLXNvd2FzLzlwMjMtMDMtMTNfMTgtMDAtTUVA> ab min 34:36)

2. Messen

- Hannovermesse vom 29.05 bis 02.06.2022 auf dem »Schaufenster Bioökonomie«
<https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/presse-medien/pressemitteilungen/2022/hannover-messe-inka.html>
<https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/messen-veranstaltungen/2022/hmi.html>



- K-Messe 2022 vom 19. bis zum 26. Oktober 2022 in Düsseldorf (Halle 6, Stand D76 (Gemeinschaftsstand Kunststoffland.NRW))
<https://www.umsicht.fraunhofer.de/de/presse-medien/pressemitteilungen/2022/messe-k-biobasierte-und-zirkulaere-kunststoffe.html>



3. Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Folgende Veröffentlichungen befinden sich in Vorbereitung:

- Jürgen Grän-Heedfeld, Axel Kraft, Anna Fastabend, Fabian Kahl. »Gewinnung von Fettsäuremethylestern aus industriellem Kaffeesatz mittels eines in-situ-Prozesses«
- Jürgen Grän-Heedfeld, Axel Kraft, Anna Fastabend, Fabian Kahl. »Gewinnung von Fettsäuremethylestern aus industriellem Kaffeesatz«

4. Studentische Abschlussarbeiten

- Fabian Kahl: In-situ Umesterung von Kaffeeöl aus industriellem Kaffeesatz, Bachelorarbeit, Westfälische Hochschule Gelsenkirchen Bocholt Recklinghausen, 2021
- Dennis Filipp: Untersuchung eines zweiphasigen exothermen Reaktionssystems mittels multivariater Datenanalyse, Bachelorarbeit, Westfälische Hochschule Gelsenkirchen Bocholt Recklinghausen, 2022
- Rene Schmitz: Entwicklung einer Methode zur Epoxidierung von aus Kaffeeöl extrahierten Fettsäuremethylestern zur Verwendung in Polymeren, Masterarbeit, HHU Düsseldorf, 2021

6 **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1.	Schematische Darstellung der Raffinationsstufen	5
Abbildung 2.	Struktur des Projektes	6
Abbildung 3.	Polymerisat von epoxidiertem FAME mit ca. 9 % Diepoxidgehalt.....	15
Abbildung 4.	L-Lactid-gepfropfte InKa-Polymerisate	16
Abbildung 5.	Folien aus Polymilchsäure und InKa-Polymer (Mengenverhältnis 80/20).....	17
Abbildung 6.	Prüfkörper aus Polymilchsäure und 20 % InKa-Polymer.....	17

7 **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1.	Übersicht durchgeführter Treffen sowie Telefonkonferenzen im Projekt »InKa«	13
Tabelle 2.	Übersicht über die projektbezogenen Meilensteine.....	19

8 Literaturverzeichnis

- 1 Campos-Vega, R. et al., Trends in Food Science & Technology 45 (2015) 1, S. 24–36.
- 2 Salomone, R., Food, Agriculture & Environment Vol.1(2) (2003), S. 295–300.
- 3 Karmee, S. K., Waste management (New York, N.Y.) 72 (2018), S. 240–54.
- 4 van Dam, J. E., & Harmsen, P. F. H., Wageningen UR-Food & Biobased Research. (2010).
- 5 Silva, M. A. et al., Biomass and Bioenergy 14 (1998) 5-6, S. 457–67.
- 6 Al-Hamamre, Z. et al., Fuel 96 (2012), S. 70–76.
- 7 Oliveira, L. S. et al., LWT - Food Science and Technology 39 (2006) 3, S. 235–39.
- 8 Oliveira, L. S. et al., Biorefineries 99 (2008) 8, S. 3244–50.
- 9 Obruca, S. et al., Process Biochemistry 49 (2014) 9, S. 1409–14.
- 10 Jenkins, R. W. et al., Energy & Fuels 28 (2014) 2, S. 1166–74.
- 11 Mussatto, S. I. et al., Carbohydrate Polymers 83 (2011) 2, S. 368–74.
- 12 Kondamudi, N. et al., of Agricultural and Food Chemistry 56 (2008) 24, S. 11757–60.
- 13 Couto, R. M. et al., The Journal of Supercritical Fluids 51 (2009) 2, S. 159–66.
- 14 Deligiannis, A. et al., Proceedings of the Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, Skiathos, June 19-24, 2011. Book of Abstracts of the Third International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2011) & SECOTOX Conference, Skiathos, June 19-24, 2011. Thessaloniki 2011.
- 15 Kwon, E. E. et al., Biorefineries 136 (2013) Supplement C, S. 475–80.
- 16 Abdullah, M. et al., Renewable Energy 50 (2013), S. 965–70.
- 17 Ahangari, B., Sargolzaei, J., Journal of Food Processing and Preservation 37 (2013) 5, S. 1014–21.
- 18 Caetano, N. S. et al., Clean Technologies and Environmental Policy 16 (2014) 7, S. 1423–30.
- 19 Haile, M. et al., International Journal of Renewable Energy Research, Vol.3, No.4, 2013 (2013).
- 20 Haile, M., Biofuel Research Journal 1 (2014) 2, S. 65–69.
- 21 Pichai, E., Krit, S., ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences 2015 (2015) VOL. 10, NO. 16, SEP-TEMBER 2015, S. 7049–52.
- 22 Somnuk, K. et al., Agriculture and Natural Resources 51 (2017) 3, S. 181–89.
- 23 Efthymiopoulos, I. et al., Industrial Crops and Products 119 (2018), S. 49–56.
- 24 Efthymiopoulos, I. et al., Waste and Biomass Valorization 10 (2019) 2, S. 253–64.
- 25 Dang, C.-H., Nguyen, T.-D., Waste and Biomass Valorization 10 (2019) 9, S. 2703–12.
- 26 Phimsen, S. et al., Energy Conversion and Management 126 (2016) Supplement C, S. 1028–36.
- 27 Go, A. W. et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews 60 (2016), S. 284–305.
- 28 Calixto, F. et al., Green Chemistry 13 (2011) 5, S. 1196.
- 29 Park, J. et al., Biorefineries 221 (2016) Supplement C, S. 55–60.
- 30 Park, J. et al., Bioresource technology 249 (2018), S. 494–500.
- 31 Tuntiwattananapun, N. et al., Industrial Crops and Products 102 (2017) Supplement C, S. 23–31.
- 32 Tuntiwattananapun, N., Tongcumpou, C., Industrial Crops and Products 117 (2018), S. 359–65.
- 33 Tuntiwattananapun, N. et al., Energy for Sustainable Development 40 (2017) Supplement C, S. 50–58.
- 34 Liu, Y. et al., Fuel 199 (2017) Supplement C, S. 157–61.
- 35 Najdanovic-Visak, V. et al., Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 3, S. 2611–16.
- 36 Tarigan, J. B. et al., RSC advances 9 (2019) 60, S. 35109–16.
- 37 Kim, J. Y., Yeom, S. H., Biotechnology and Bioprocess Engineering 25 (2020) 2, S. 320–26.
- 38 Yadav, G., Satoskar, D., Journal of the American Oil Chemists' Society 1997, 74, 397–407.
- 39 Campanella, A., Baltanás, M. A., Catalysis today 2005, 107, 208–214.
- 40 Nuyken, O., Pask, S. D., Polymers 2013, 5, 361–403.
- 41 Sienkiewicz, A. et al., Express Polymer Letters 2021, 15.
- 42 Gerbase, A. E. et al., Journal of the American Oil Chemists' Society 2002, 79, 797–802.
- 43 Samper, M. et al., Journal of the American Oil Chemists' Society 2012, 89, 1521–1528.
- 44 Liu, Z., Erhan, S. Z., Journal of the American Oil Chemists' Society 2010, 87, 437–444.
- 45 Liu, Z. et al., Journal of agricultural and food chemistry 2006, 54, 2134–2137.
- 46 He, W. et al., Chemical Engineering Journal 2020, 380, 122532.
- 47 Chen, Y. et al., European Polymer Journal 2016, 84, 435–447.
- 48 Liu, X. et al., Green Chemistry 2009, 11, 1018–1025.
- 49 Chuayjuljit, S. et al., Journal of Reinforced Plastics and Composites 2010, 29, 218–225.
- 50 Teng, S. et al., Journal of Cleaner Production 2020, 274, 122901.
- 51 Siracusa, V., Polymers 2019, 11, 1066.
- 52 Park, J. et al., Bioresource technology 2016, 221, 55–60.
- 53 Obruca, S. et al., Applied microbiology and biotechnology 2014, 98, 5883–5890.
- 54 Williamson, K., Hatzakis, E., Food Research International 2019, 119, 683–692.