

Abschlussbericht – Kurzbericht

Projekt: Innovationsraum: Bioball - GlyChem - Glykane und Koppelprodukte als biogene Wertstoffe (Teilprojekt B) - Umsetzungsphase

Förderkennzeichen: 031B0905B
Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2020 bis 30.04.2023
Berichtszeitraum: 01.05.2020 bis 30.04.2023



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Ausführende Stellen seitens der TU Darmstadt:

Fachgebiet Technische Chemie II (UAP 1.1 und 2.1)	Institut IWAR - FG Stoffstrommanagement und Ressourcenwirtschaft (UAP 1.3)
Technische Universität Darmstadt	Technische Universität Darmstadt
Peter-Grünberg-Straße 8	Franziska-Braun-Str. 7
64287 Darmstadt	64287 Darmstadt

Aufgabenstellung und Stand der Technik

Die jährlich weltweit produzierten lignocellulosischen Rohstoffe aus der Natur und der Landwirtschaft haben das Potenzial, fossile Rohstoffe zu ersetzen. Eine Herausforderung besteht darin, diese Rohstoffe aufzuschließen und weiterzuverarbeiten. In den letzten Jahren hat sich die mechanokatalytische partielle Depolymerisation als vielversprechende Methode erwiesen. Mit dieser Methode können wasserlösliche Glycane gewonnen werden, die weiter funktionalisiert werden können. Das Ziel dieser Arbeit war es, die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose, Chitin und lignocellulosischen Rohstoffen systematisch zu optimieren, um wasserlösliche Glycane mit einem Molekulargewicht von 1-10 kDa zu erhalten. Diese Glycane sollten dann durch Aminierung funktionalisiert werden, um sie als Härter für biobasierte Epoxidharze einzusetzen. Außerdem wurden die Extraktionsreste nach der Glycanextraktion als Rohstoff für die Herstellung von Carbonsäuren als Koppelprodukte durch das Verfahren der Ethanolreifung eingesetzt.

Ergebnisse

Für die partielle Depolymerisation der verwendeten Rohstoffe wurde ein Säurekatalysator für die mechanokatalytische Reaktion eingesetzt. Zu Beginn der Studie wurden die anorganischen Säuren Schwefelsäure und Phosphorsäure sowie die organischen Säuren Oxalsäure und Essigsäure getestet.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen erwies sich Schwefelsäure als am besten geeignet und wurde daher für den weiteren Verlauf der Untersuchung verwendet. Der lösliche Anteil des Produkts mit Glycanen betrug bei Verwendung von Schwefelsäure bis zu 100 %, gefolgt von Phosphorsäure mit einem löslichen Anteil von 12 %. Zusätzlich wurde der Einfluss des Mahlens auf die imprägnierte Cellulose untersucht. Dabei wurde mittels Röntgenbeugung eine Amorphisierung der zuvor teilkristallinen Cellulose durch das Mahlen festgestellt, was eine verbesserte Zugänglichkeit des Makromoleküls ermöglicht. Des Weiteren wurde durch eine thermogravimetrische Analyse eine Gewichtsabnahme ab 100 °C festgestellt, was auf eine Veränderung der Probe hinweist. Basierend auf diesen Erkenntnissen und den bekannten Folgereaktionen ab 90 °C wurden die Mahlzyklen so gestaltet, dass eine Temperatur von 90 °C nicht überschritten wird. Durch den Einsatz von Glucose als Substrat konnte mittels HSQC NMR nachgewiesen werden, dass eine Polymerisationsreaktion stattfindet, die sowohl zu β 1,4 glykosidischen als auch zu β 1,6 glykosidischen Bindungen im Produkt führt und die Bildung von Einfachzuckern weitestgehend unterbindet. Ein weiterer untersuchter Parameter war der Säuregehalt. Es wurde festgestellt, dass ein Säuregehalt von 3 % für Cellulose geeignet ist, um eine maximale Ausbeute bei gleichzeitig geringer Bildung von Einfachzuckern zu erzielen. Unter diesen Bedingungen konnte auch das angestrebte Molekulargewicht von 1-10 kDa erreicht werden. Bei Variation der Mahldauer bei 500 rpm und einem Füllungsgrad von 20 % mit Zirkonoxidmahlkugeln wurde ein sprunghafter Anstieg des Glycananteils nach 15 Minuten beobachtet, sowohl für einen Säuregehalt von 3 % als auch für 6 %. Dieser Anstieg ist auf die bevorzugte Bildung von löslichen Oligomeren zurückzuführen, die aufgrund ihres hohen Molekulargewichts zuvor nicht löslich waren. Nach 45 Minuten wurde eine konstante Menge von etwa 2.5 % Glucose beobachtet, was auf das Erreichen eines Gleichgewichts zwischen Polymerisation und Depolymerisation hinweist. Auch das Molekulargewicht der löslichen Oligomere blieb ab diesem Zeitpunkt konstant im angestrebten Bereich von 1-10 kDa. Durch den Vergleich verschiedener Mahlkugelmaterialien (Zirkonoxid, Edelstahl, Wolframcarbid) wurde bestätigt, dass eine höhere Dichte der Mahlkugeln unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen zu einem höheren löslichen Anteil führt. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei Verwendung von Mahlkugeln höherer Dichte eine stärkere Wärmeentwicklung auftritt. Bei Variation des Mahlkugeldurchmessers zwischen 2 mm und 4 mm wurde ein Zusammenspiel zwischen Stoßanzahl und Reaktionswahrscheinlichkeit beobachtet. Größere Mahlkugeln besitzen eine geringere Stoßanzahl bei gleichem Füllungsgrad, aber aufgrund ihrer größeren Masse eine höhere Reaktionswahrscheinlichkeit. Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 430 rpm führte dies zu einer höheren Produktausbeute für die verwendeten 2 mm Mahlkugeln, während die Produktausbeute bei 350 rpm für sowohl 2 mm als auch 4 mm gleich war. Die Variation der Rotationsgeschwindigkeit zeigte, wie erwartet, dass eine erhöhte Rotationsgeschwindigkeit zu höheren Produktausbeuten führte. Diese war jedoch durch die Wärmeentwicklung des Mahlprozesses begrenzt. Zum Abschluss der

systematischen Untersuchungen wurde der Einfluss des Füllungsgrades erforscht. Es wurde ein Optimum zwischen 20 % und 30 % festgestellt. Die Ergebnisse wurden anschließend auf lignocellulose Rohstoffe übertragen.

Die NREL-Vorschriften wurden verwendet, um die heterogene Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe zu bestimmen. Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung und des starren Aufbaus der Biomassen muss die Mahlzeit für Cellulose von 85 min auf 170 - 255 min erhöht werden. Dabei wurden Glycane im Bereich kleiner 1 kDa und größer 10 kDa erhalten, was darauf hinweist, dass bevorzugt einfach zugängliche, nicht strukturgebundene Bestandteile depolymerisiert wurden. Durch geeignete Vorbehandlung mittels Extraktion konnten in weiteren Experimenten erfolgreich die gewünschten Glycane erhalten und gleichzeitig deren Ausbeute erhöht werden. Abschließend wurde die Reproduzierbarkeit der Experimente durch drei identische Versuche belegt. Die Untersuchungen mit Chitin als stickstoffhaltigem Makromolekül bestätigen die Ergebnisse der systematischen Untersuchung und Optimierung basierend auf Cellulose.

Es wurden zwei Syntheserouten für die Aminierung der Glycane untersucht: eine einstufige heterogen katalysierte Route und eine zweistufige Route. Die einstufige heterogen katalysierte Aminierung von Cellobiose mit Ru/C als Katalysator zeigte unter allen getesteten Reaktionsbedingungen keine Umsetzung zu aminierter Cellobiose. Daher wurde eine zweistufige Syntheseroute basierend auf Literaturberichten über Aminierungen von Cellulose durchgeführt. Der erste Schritt der Tosylierung war in allen Syntheserouten identisch und führte zur Bildung von tosylierten Glycanen mit einem Substitutionsgrad (DS) von etwa 0.7. Anschließend wurde eine Aminierung mit Ethylendiamin als Aminierungsreagenz bei 100 °C durchgeführt. Diese Aminierung war sowohl mit Ethylendiamin als Reinsubstanz als auch mit DMSO als zusätzlichem Lösungsmittel erfolgreich, und es wurden aminierte Glycane erhalten. Die Substitution der Tosylgruppen durch Ethylendiamin war jedoch unvollständig, wobei der Substitutionsgrad der Glycane mit Tosylgruppen 0.10 in Reinsubstanz und 0.19 mit DMSO als Lösungsmittel betrug. Der Substitutionsgrad mit Ethylendiamin betrug hingegen 0.86 bzw. 0,61. Die Substitution der Tosylgruppen mit Ammoniak wurde in wässriger ammoniakalischer Lösung durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass die Substitution der Tosylgruppen nahezu vollständig war, wobei der Substitutionsgrad der verbleibenden Tosylgruppen 0.09 – 0.11 betrug. Die gebildeten Amingruppen wiesen einen Substitutionsgrad von 0.67 – 0.77 auf. Die Substitution wurde mittels IR-Messungen, Elementaranalyse und XRF-Messungen analysiert. Ein abschließender Nachweis freier Amingruppen mit TNBS bestätigte die Anwesenheit dieser.

Die hergestellten aminierten Glycane wurden abschließend in einem kommerziellen Epoxidharz getestet. Das Ergebnis zeigte, dass nach 24 Stunden bei Raumtemperatur nur der kommerzielle Härter eine vollständige Aushärtung des Harzes bewirkte. Nach weiteren 24 Stunden bei 60 °C konnte jedoch

festgestellt werden, dass das aminierte Glycan, das in Wasser und DMAc als Lösungsmittel hergestellt wurde, erfolgreich das Harz aushärtete.

Insgesamt betrachtet konnte das Ziel der Arbeit, die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von lignocellulosischen Rohstoffen und die anschließende Aminierung von Glycanen mit Ammoniak als Aminierungsreagenz, erreicht werden. Die Verwendung der aminierten Glycane als Härter in einem kommerziellen Epoxidharz zeigt zudem, dass sie eine umweltfreundliche Alternative auf Basis nachwachsender Rohstoffe darstellen können.

Die Herstellung von Carbonsäuren als Koppelprodukt durch Ethanolreifung ausgehend von den Extraktionsrückständen wurde erfolgreich bearbeitet. Es konnte ein Produktspektrum von Essig- bis Decansäure erhalten werden. Wegen der geringen Konzentrationen wurde über das eigentliche Projekt hinausgehend die Abtrennung der Carbonsäuren als Produktfraktion untersucht.

Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IWKS und deren Expertise im Bereich der Extraktion von lignocellulosischen Rohstoffen wurden die lignocellulosischen Rohstoffe erfolgreich extrahiert und die Glykane gewonnen. Aus der Zusammenarbeit ist eine gemeinsame Veröffentlichung entstanden (<https://doi.org/10.1039/D3SE00111C>).

Abschlussbericht – Eingehende Darstellung

Projekt: Innovationsraum: Bioball - GlyChem - Glykane und Koppelprodukte als biogene Wertstoffe (Teilprojekt B) - Umsetzungsphase

Förderkennzeichen: 031B0905B
Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2020 bis 30.04.2023
Berichtszeitraum: 01.05.2020 bis 30.04.2023



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Ausführende Stellen seitens der TU Darmstadt:

Fachgebiet Technische Chemie II (UAP 1.1 und 2.1)	Institut IWAR - FG Stoffstrommanagement und Ressourcenwirtschaft (UAP 1.3)
Technische Universität Darmstadt	Technische Universität Darmstadt
Peter-Grünberg-Straße 8	Franziska-Braun-Str. 7
64287 Darmstadt	64287 Darmstadt

Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse/wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

UAP 1.1 (TC)

Ziel des UAP1.1 ist die Erhöhung des Glykananteils von lignocellulosischen Rohstoffen durch mechanokatalytische Depolymerisation. Hierzu wird zunächst systematisch die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose zu Glycanen mit einem Molekulargewicht von 1-10 kDa als Wertprodukt untersucht und optimiert. Dabei soll der Einfluss der Prozessparameter auf das Produktspektrum am Modell von Cellulose untersucht und anschließend auf lignocellulosische Reststoffe sowie Chitin übertragen werden. Der Vorteil besteht hierbei darin, dass die Komplexität von Cellulose als Makromolekül weitestgehend beibehalten wird, ohne in die Grundbausteine gespalten werden. Dieser Sachverhalt, sowie das lösungsmittelfreie Arbeiten und die Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen machen die mechanokatalytische partielle Depolymerisation zu einer vielversprechenden Aufschlussmethode für lignocellulosische Rohstoffe. Das zugehörige Reaktionsschema der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose ist in Abbildung 1 dargestellt.

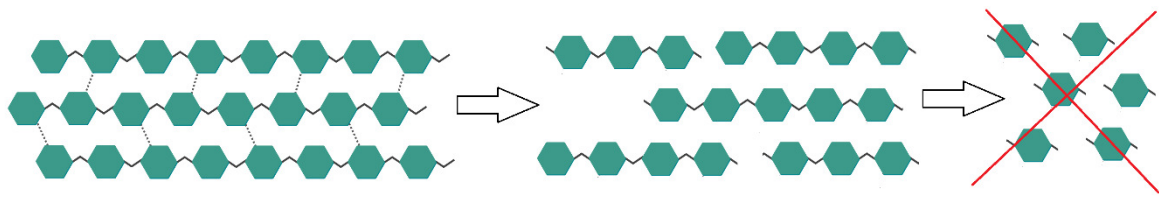


Abbildung 1: Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose zu oligomeren Glycanen ohne die Bildung von Einfachzuckern.^[1]

Als Katalysator für die mechanokatalytische partielle Depolymerisation hat sich Schwefelsäure als geeignet erwiesen. Weitere Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure und Phosphorsäure, zeigten keine bzw. eine deutlich geringere Aktivität. Der Ablauf der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Lignocellulose mit Schwefelsäure ist in Abbildung 2 dargestellt.

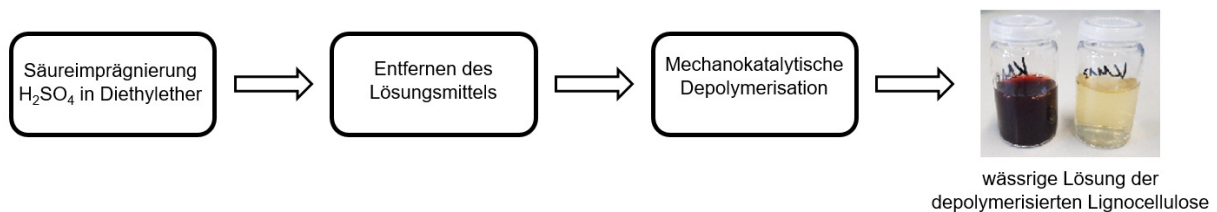


Abbildung 2: Schritte der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Lignocellulose.^[2]

Schwefelsäure benötigt aufgrund ihrer Säurestärke ein zusätzliches Lösungsmittel für die Imprägnierung und ist im Labor einfach zu handhaben. Als Lösungsmittel für die Imprägnierung wird hier Diethylether verwendet. Im zweiten Schritt wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer (IKA RV3 eco) entfernt und mit dem imprägnierten, getrockneten Material weitergearbeitet. Die mechanokatalytische partielle Depolymerisation erfolgt in einer Planetenkugelmühle *Retsch PM 100* mit einem Mahlbecher *Retsch 01.0462.0219* aus Zirkonoxid. Im Anschluss an die mechanokatalytische partielle Depolymerisation wird eine Produktmenge, die 400 mg ohne Säurebeladung entspricht, für 1 h bei Raumtemperatur in 40 mL deionisiertem Wasser extrahiert. Der feste Rückstand wird abfiltriert, über Nacht unter Vakuum bei 40 °C getrocknet und anschließend zur gravimetrischen Bestimmung des unlöslichen Anteils gewogen und das Filtrat wird mittels HPLC analysiert. Weiterhin werden nach dem Mahlprozess GPC-Messungen zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung durchgeführt.

Das Aufbrechen der teilkristallinen Struktur von Cellulose und die damit einhergehende Zugänglichkeit des kompletten Makromoleküls für Schwefelsäure wird mittels Röntgenbeugung nachgewiesen. Das

Röntgendiffraktogramm der verwendeten kommerziellen Cellulose sowie von Referenzdiffraktogrammen ist in Abbildung 3 dargestellt.

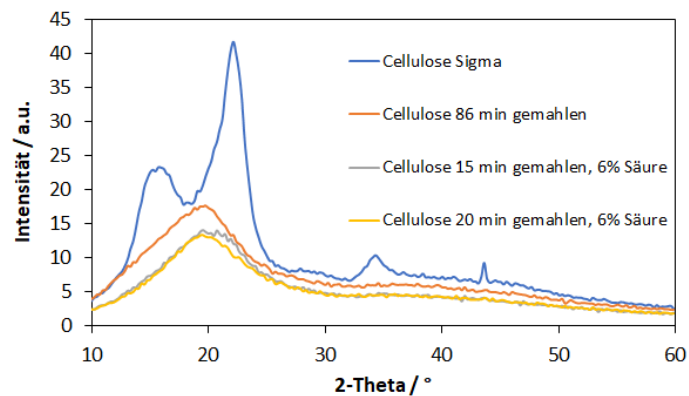


Abbildung 3: Röntgendiffraktogramm der kommerziellen Cellulose mit Referenzdiffraktogrammen nach 15 min, 20 min und 86 min Mahlen in der Planetenkugelmühle bei 500 rpm.^[2]

Die Reflexe bei 2-Theta-Winkeln von 16 ° und 22 ° sind den kristallinen Domänen von Cellulose zuzuordnen. Beim Mahlen mit 6 % Schwefelsäure für 15 min bzw. 20 min bei 500 rpm verschwinden die Reflexe und Cellulose liegt in amorpher Form vor. Eine längere Mahldauer von 86 min besitzt keinen weiteren Einfluss auf die Kristallinität von Cellulose.

Mithilfe der thermogravimetrischen Analyse kann die Gewichtsabnahme von Proben mit steigender Temperatur bestimmt werden. In Abbildung 4 ist die Gewichtsabnahme von Cellulose im Vergleich mit der von mit 6 % Schwefelsäure imprägnierter Cellulose im Bereich von 25 °C bis 600 °C bei einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ dargestellt.

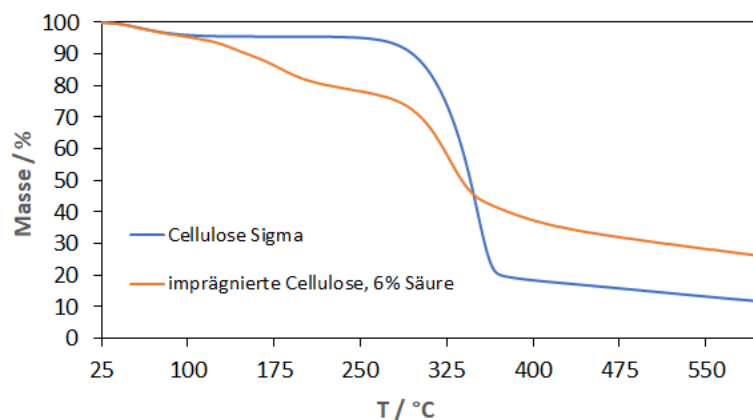


Abbildung 4: Verlauf der thermogravimetrischen Analyse von Cellulose und imprägnierter Cellulose.^[2]

Der Gewichtsverlust bis 100 °C ist auf das Verdampfen von in der Cellulosestruktur gespeichertem Wasser zurückzuführen. Dies wiederum ist für die Cellulosehydrolyse erforderlich. Reine Cellulose verliert bei Temperaturen bis 260 °C kein weiteres Gewicht. Der anschließende starke Gewichtsverlust zwischen 260 °C und 380 °C ist auf die Pyrolyse der Cellulose zurückzuführen. Aus strukturell gebundenem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff entstehen Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Bei Temperaturen über 360 °C kommt es zu einer langsamen Gewichtsabnahme, was typisch für den weiteren Pyrolyseprozess ist. Der Prozess der Imprägnierung von Zellulose zeigt ein anderes Verhalten. Von 120 °C bis etwa 200 °C kommt es zunächst zu einem Gewichtsverlust, gefolgt von einem weiteren Gewichtsverlust ab 280 °C. Oberhalb von 120 °C wirkt Schwefelsäure als Katalysator für die Dehydratisierung von Cellulose. Bei diesen Temperaturen verdunstet das entstehende Wasser unmittelbar nach der Entstehung. Wie bei Cellulose kommt es ab 280 °C zur Pyrolyse und die Schwefelsäure verdampft. Beim Gewichtsvergleich bei 600 °C ist das Restgewicht an imprägnierter Zellulose etwa doppelt so hoch. Der Grund dafür ist die ab 120 °C auftretende Dehydratisierung, die einen Sauerstoffentzug aus der Struktur zur Folge hat. Dadurch wird weniger Kohlenstoff oxidiert, sodass mehr reiner Kohlenstoff zurückbleibt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Polymerisation von Glucose zu Oligosacchariden die Bildung von Monosacchariden während der mechanokatalysierten partiellen Depolymerisation verhindert und wurde in dem in dieser Arbeit verwendeten System untersucht. Hierzu wurde mit Schwefelsäure imprägnierte reine Glucose mit 3 mm Zirkonoxid-Mahlkugeln 85 min und 170 min gemahlen. Das resultierende Produkt ist in Abbildung 5 dargestellt

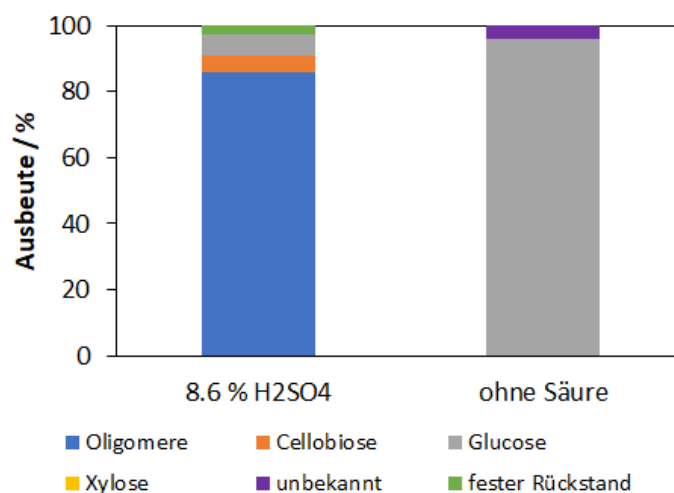


Abbildung 5: Produktzusammensetzung nach mechanischer Behandlung von Glucose in der Planetenkugelmühle mit und ohne Säure.^[2]

Es ist ersichtlich, dass es in dem in dieser Arbeit verwendeten System zu einer Polymerisation ausgehend von Glucose kommt. Dadurch wird die Bildung von Monosacchariden nach der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation des Ausgangsmaterials minimiert. Nach der

Polymerisation waren noch 6 % der Glucose vorhanden und 86 % der Oligomere hatten sich gebildet. Der Referenzversuch ohne Säure weist als bekannte Substanz nur Glucose auf. Eine Polymerisation durch rein mechanische Kräfte kann daher ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der HSQC-Spektroskopie kann die Anwesenheit von Bindungsrückverknüpfung während der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose nachgewiesen werden.

Einfluss des Säuregehalts

Die Wirkung von Schwefelsäure als Katalysator auf die Reaktion wurde durch das Experiment mit einer Mahldauer von 86 min und unterschiedlichen Säuregehalten gezeigt. Wie in Abbildung 6 dargestellt, wurde der Säuregehalt zwischen 0 % und 9,48 % variierte.

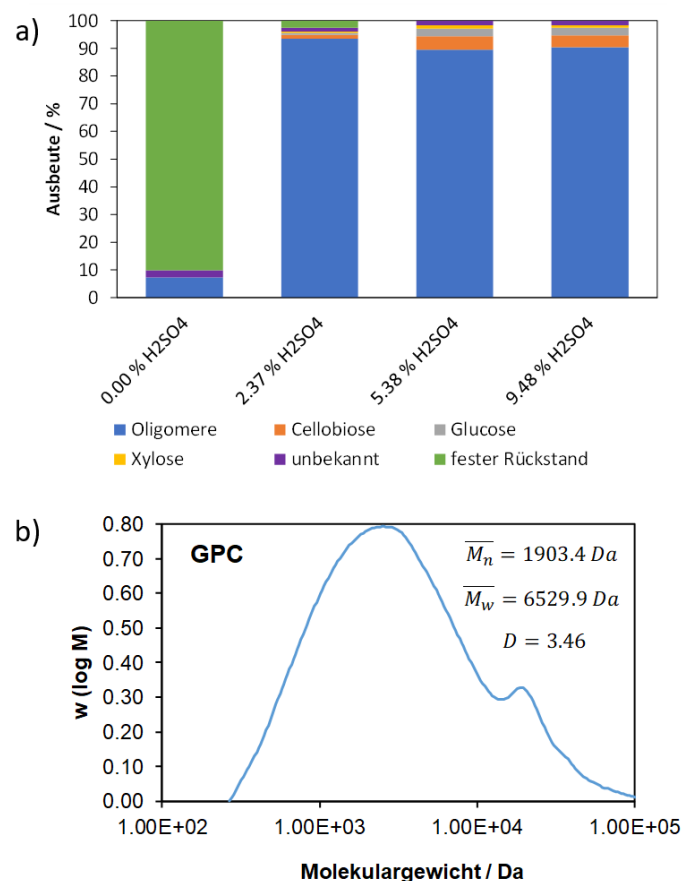


Abbildung 6: (a) Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Säuregehalten; Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm, 86 min Mahldauer. (b) Molekulargewichtsverteilung des Experiments mit 2.37 % Schwefelsäure.^[1]

Die Abbildung zeigt, dass der Säuregehalt einen erheblichen Einfluss auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose hat. Ohne Säure als Katalysator beträgt der Oligomeranteil

weniger als 10 % des Zielprodukts. Mit 2.37 % Schwefelsäure erhöht sich dieser auf mehr als 90 %. Allerdings verringert sich der Oligomeranteil, wenn der Säureanteil weiter erhöht wird. Der Grund dafür ist ein höherer Säuregehalt und eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit, die zu einem höheren Depolymerisationsgrad und einer höheren Menge an Einfachzuckern führt. Neben dem Oligomeranteil ist auch das Molekulargewicht wichtig; In diesem Projekt soll das Molekulargewicht 10 kDa sein, was etwa einer Kettenlänge von 60 Glukoseeinheiten entspricht. Nach der Behandlung wird das Produkt mit 2.37 % Schwefelsäure gemessen, wie in Abbildung 6b dargestellt, um das Molekulargewicht zu bestimmen. Die GPC-Messung zeigt eine breite Molekulargewichtsverteilung im Bereich von 1–10 kDa. Ausgehend von diesen Ergebnissen werden Säuregehalte von 3 % und 6 % im Folgenden untersucht.

Zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose

Die zeitaufgelöste mechanokatalytische teilweise Depolymerisation von Cellulose wird mit einem Füllungsgrad von 20 % mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln und einem Schwefelsäureanteil von 3 % und 6 % durchgeführt. Die Versuche mit 6 % Schwefelsäure benötigen 70 min und die mit 3 % Schwefelsäure 35 min. Die Temperatur, die Produktzusammensetzung und das Molekulargewicht werden jeweils fünf Minuten gemessen, was einem Mahlzyklus entspricht. Für jeden Messpunkt werden die Reaktionen neu durchgeführt, um einen Einfluss der Probennahme auszuschließen. Die Produktzusammensetzung und die Temperatur werden als Mittelwerte aus jedem der drei Experimente angegeben, und die entsprechenden Standardabweichungen werden als Fehlerbalken angegeben. Abbildung 7 zeigt den Temperaturverlauf während der Reaktion für einen Schwefelsäureanteil von 3 % bzw. 6 %.

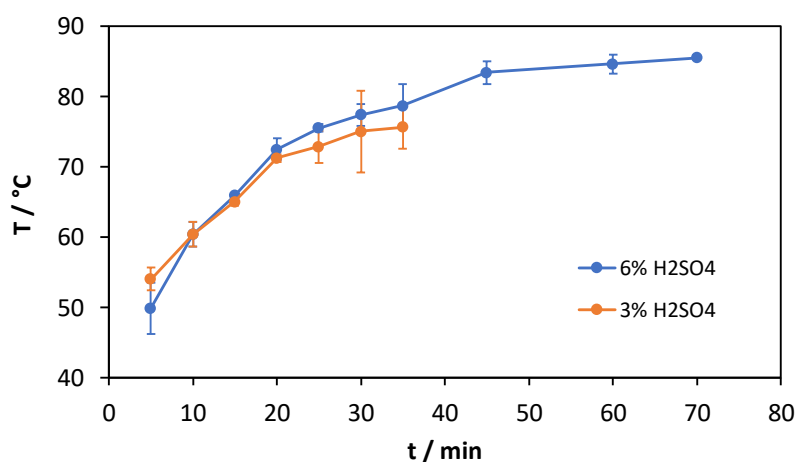


Abbildung 7: Temperaturverlauf während der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.^[2]

Wie zu erwarten, steigt die Temperatur mit zunehmender Mahldauer. Anfangs ist ein starker Temperaturanstieg zu erkennen, der mit zunehmender Mahldauer abnimmt und sich ab 50 min einem Grenzwert von ca. 85 °C nähert.

Die Ausbeute der Versuchsreihe mit 6 % Schwefelsäure ist in Abbildung 8 dargestellt. Gezeigt werden die gemittelten Ergebnisse mit den Standardabweichungen der Oligomere und des festen Rückstandes.

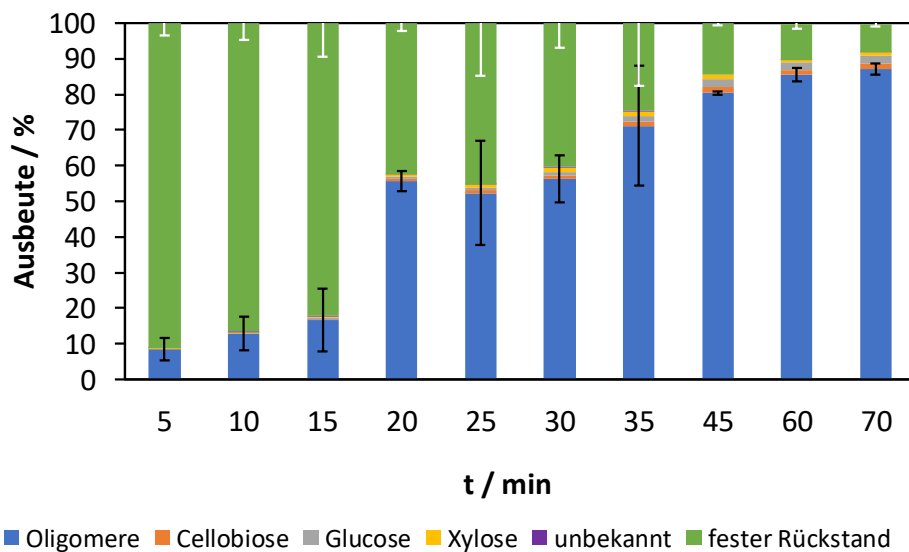


Abbildung 8: Zeitaufgelöste mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose mit 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.^[2]

Wie erwartet steigt der Oligomeranteil mit zunehmender Mahlzeit, während der Feststoffanteil abnimmt. Eine längere Reaktionszeit führt zu mehr Mahlkugelstößen, was zu Reaktionen führen kann. Der Oligomeranteil stieg deutlich von 17 % auf 56 % zwischen 15 min und 20 min. Die Bildung von Oligomerketten, die kurz genug sind, um in Wasser gelöst zu werden, ist eine mögliche Ursache.

Im Folgenden wird auf die Glucoseausbeute, das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht bei steigender Reaktionszeit eingegangen.

Die Glucoseausbeute für beide Versuchsreihen ist in Abbildung 9 dargestellt.

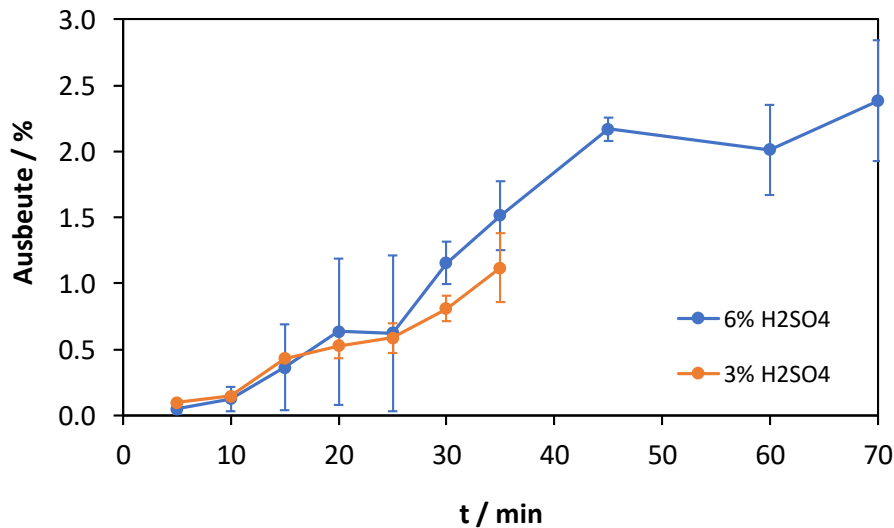


Abbildung 9: Glucoseausbeute der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.^[2]

Es wird beobachtet, dass die Glucoseausbeute mit 6 % Säure und Mahlzeiten von bis zu 45 min steigt. Überraschenderweise stieg die Ausbeute zunächst leicht an und steigerte sich nach 45 min deutlich. Der Grund dafür ist das Vorhandensein durchschnittlich längerer Celluloseketten bei kürzeren Mahlzeiten, was sich im geringeren löslichen Anteil der Proben widerspiegelt. Je länger die Mahlzeit, desto mehr Celluloseketten mit niedrigem Polymerisationsgrad. Dies führt zu einer statistisch erhöhten Spaltung der Kettenenden, die zur Bildung von Glukose führt. Ab einer Mahldauer von 45 min blieb die Glucoseausbeute konstant bei etwa 2.2 %, da sich ein Gleichgewicht zwischen Depolymerisation und Polymerisation einstellte.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte sowie ein Vergleich der GPC-Chromatogramme werden in Abbildung 10 gezeigt.

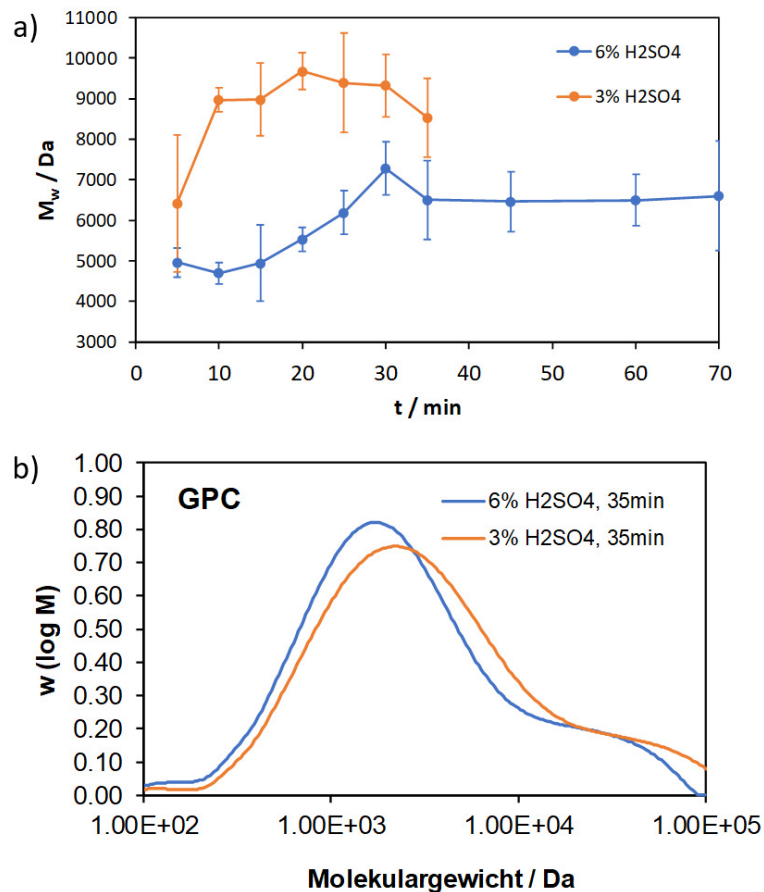


Abbildung 10: a) Gewichtsmittleres Molekulargewicht der zeitaufgelösten mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation und b) Vergleich der GPC-Chromatogramme nach 35 min von Cellulose mit 3 % und 6 % Schwefelsäure. Reaktionsbedingungen: 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 500 rpm.^[2]

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Testreihe mit 3 % Säure steigt nach dem ersten Mahlzyklus an und bleibt innerhalb der Standardabweichungen für nachfolgende Mahlzyklen konstant. Bei 6 %iger Säure steigt das gewichtsmittlere Molekulargewicht von 5000 Da bei 5 min auf 7000 Da bei 30 min und pendelt sich dann auf einen konstanten Wert von etwa 6000 Da ein. Dies steht im Einklang mit der Glucoseausbeute. Ein Vergleich der GPC-Chromatogramme nach 35 min zeigt die Auswirkung eines höheren Säuregehalts hin zu einem niedrigeren Molekulargewicht.

Einfluss des Mahlkelmaterials und des Mahlkelldurchmessers

Das Material der Mahlkelns und der Durchmesser der Mahlkelns beeinflussen den Energieeintrag pro Stoß der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation. Mit zunehmender Mahlkelndichte und zunehmendem Mahlkelndurchmesser erhöht sich die zugeführte Energie aufgrund der kinetischen Energie der Mahlkelns. Abbildung 11 zeigt Diagramme der Ausbeute und des löslichen Anteils im Vergleich zur Mahlkelndichte für verschiedene Mahlkelmaterialien aus Zirkoniumoxid, Edelstahl und Wolframkarbid.

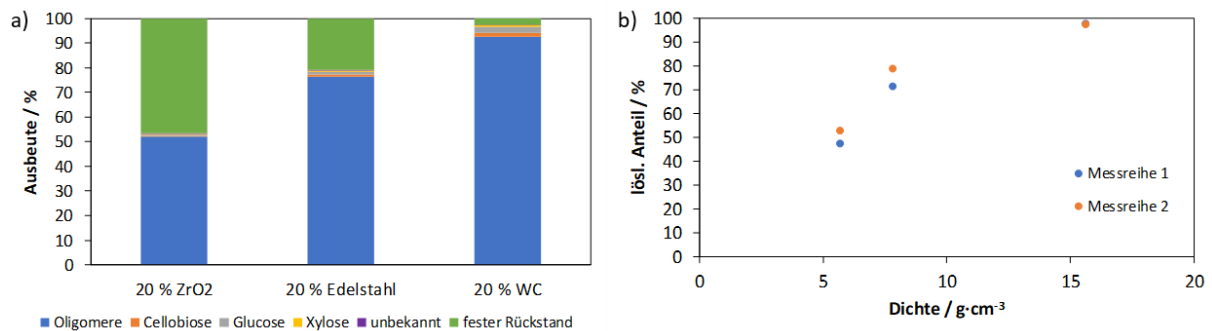


Abbildung 11: a) Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Mahl­kugelmateriale; Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Mahl­kugeln, 350 rpm, 85 min Mahldauer. (b) Auftragung des löslichen Anteils gegen die Dichte der verwendeten Mahl­kugeln.^[2]

Wie erwartet steigt die Oligomerausbeute mit zunehmender Mahl­kugeldichte. Bei Verwendung von Zirkonoxid mit einer Dichte von 5.68 g cm^{-3} beträgt die Oligomerausbeute etwa 50 %, steigt jedoch bei Wolframcarbid mit einer Dichte von 15.8 g cm^{-3} auf nahezu 100 %. Es wurde vermutet, dass der Einfluss der Dichte und der resultierenden Masse auf die kinetische Energie proportional ist und die Ausbeute proportional zunimmt. In der löslichen Fraktion bestätigt sich dies nicht, es ist jedoch ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen. Der Grund dafür ist, dass längere Mahlzeiten und höhere Mahl­kugeldichten bevorzugt lösliche Oligomere mit niedrigerem Molekulargewicht bilden.

Abbildung 12 zeigt den Einfluss des Mahl­kugeldurchmessers auf die mechanokatalytische partielle Depolymerisation von Cellulose anhand zweier Versuchsreihen bei Rotationsgeschwindigkeiten von 350 rpm und 430 rpm.

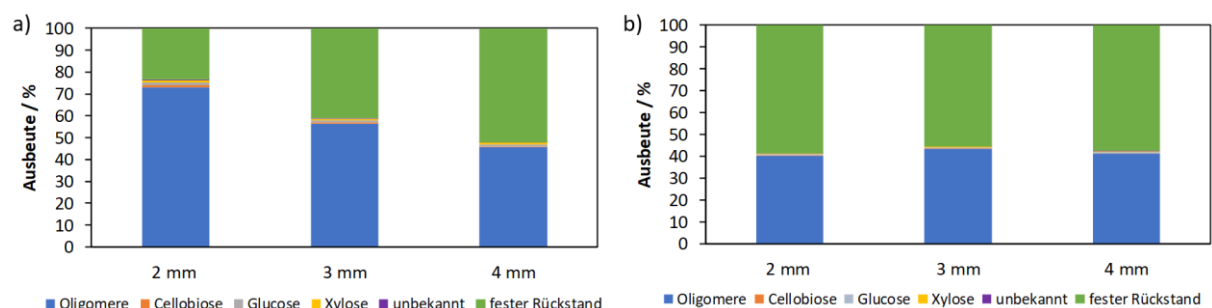


Abbildung 12: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation mit verschiedenen Mahl­kugeldurchmessern. Reaktionsbedingungen: a) 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Ed­elstahlmahl­kugeln, 430 rpm, 40 min Mahldauer. (b) 6 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Ed­elstahlmahl­kugeln, 350 rpm, 40 min Mahldauer.^[2]

Beim Vergleich der beiden Testreihen sind zwei unterschiedliche Trends zu beobachten. Bei einer höheren Rotationsgeschwindigkeit von 430 rpm sinkt die Oligomerausbeute mit zunehmendem

Mahlkugeldurchmesser von 72 % bei 2 mm Mahlku­geln auf 45 % bei 4 mm Mahlku­geln. Bei 350 rpm hingegen bleibt die Oligomerausbeute konstant bei etwa 40 %. Durch die Verwendung von 2 mm gemahlene­n Kugeln erhöht sich bei gleichem Füllungsgrad die Anzahl der Kugeln und damit die Anzahl der Schläge. Bei 430 rpm ist die kinetische Energie der Mahlku­geln hoch. Dies ist wichtig, damit die Reaktion stattfinden kann. Das Produkt aus Stoßanzahl und Reaktionswahrscheinlichkeit ist bei 2 mm Mahlku­geln am höchsten und nimmt bei größeren Mahlku­geln aufgrund des großen Unterschieds in der Stoßanzahl ab. Bei 350 U/min hingegen sinkt die Reaktionswahrscheinlichkeit aufgrund des geringeren Energieeintrags. Eine 4-mm-Mahlku­gel hat die höchste kinetische Energie, aber die geringste Anzahl an Schlägen. Anders verhält es sich bei 2 mm und 3 mm Mahlku­geln, die zwar die Anzahl der Stöße erhöhen, aber die Reaktionswahrscheinlichkeit verringern. Das Ergebnis ist ein annähernd gleiches Produkt aus der Anzahl der Kollisionen und der Reaktionswahrscheinlichkeit, was zu vergleichbaren Oligomerausbeuten führt.

Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit

Der Einfluss der Rotationsgeschwindigkeit wird mit Wolframcarbidmahlku­geln im Bereich zwischen 180 rpm und 430 rpm bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt.

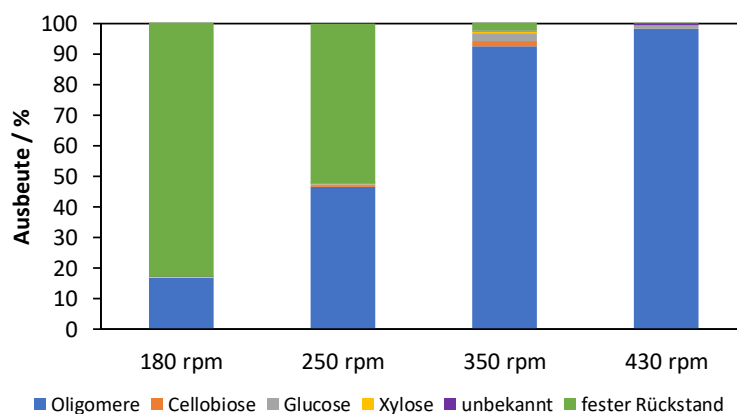


Abbildung 13: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation bei Variation der Rotationsgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 20 % Füllungsgrad mit Wolframcarbidmahlku­geln, 85 min Mahldauer.^[2]

Bei 430 rpm beträgt die Temperatur nach der mechanochemischen Behandlung 115 °C und liegt damit deutlich über der gewünschten Maximaltemperatur von 90 °C, um Folgereaktionen zu verhindern. Dadurch änderte sich die Farbe des Produkts in Dunkelgrau. Dies ist ein typisches Phänomen, das darauf hinweist, dass die Probe begonnen hat zu carbonisieren. Daher ist eine Drehzahl von 430 rpm

nicht geeignet, obwohl sie den höchsten löslichen Anteil aufweist. Bei 180 rpm beträgt der lösliche Anteil 17 % und besteht fast ausschließlich aus Oligomeren. Mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit erhöht sich der lösliche Anteil auf etwa 48 % bei 250 rpm und 97 % bei 350 rpm. Während dieses Prozesses wird mehr Glucose produziert und als Ergebnis nähert sich die Reaktion einem Gleichgewicht zwischen Polymerisation und Depolymerisation an.

Einfluss des Füllungsgrades

Der Einfluss des Füllungsgrades wird auch mit Wolframcarbidmahlkugeln untersucht. Der Füllgrad variiert zwischen 10 % und 40 % in 10 %-Schritten. Die resultierende Produktzusammensetzung ist in Abbildung 14 dargestellt.

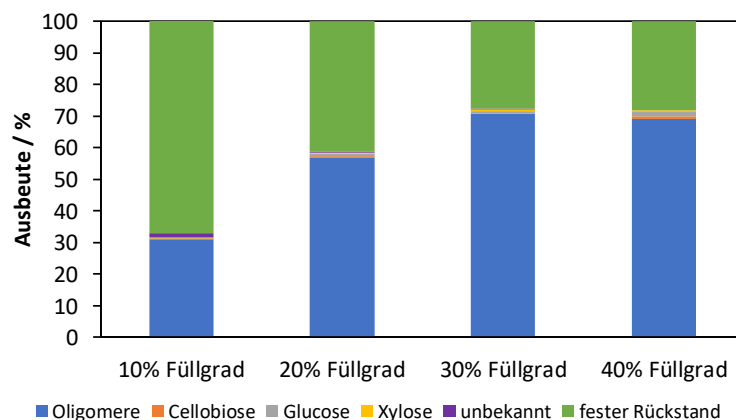


Abbildung 14: Produktzusammensetzung nach mechanokatalytischer partieller Depolymerisation bei Variation der Füllungsgrades mit Wolframcarbidmahlkugeln. Reaktionsbedingungen: 3 % Schwefelsäure, 250 rpm, 85 min Mahldauer.^[2]

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass der Füllungsgrad eine wichtige Rolle bei der mechanokatalytischen partiellen Depolymerisation spielt. Bei einem Füllungsgrad von 10 % und den gegebenen Reaktionsbedingungen beträgt der lösliche Anteil etwa 32 %, steigt bei 20 % Füllungsgrad auf 59 % und bei einem 30 % Füllungsgrad auf bis zu 72 % an. Eine weitere Erhöhung des Füllungsgrads auf 40 % führt zu einem nahezu konstanten löslichen Anteil. Der Grund liegt darin, dass mit zunehmendem Füllungsgrad die Bewegungsfreiheit eingeschränkt wird und die Mahl­kugeln nicht ihre maximale Geschwindigkeit erreichen. Dadurch wird die kinetische Energie reduziert und der Energieeintrag reduziert. Bei weiterer Steigerung des Beladungsgrades ist mit einer Abnahme des löslichen Anteils zu rechnen.

Bevor die lignocellulosischen Rohstoffe verwendet werden, wurden die Rohstoffe anhand der National Renewable Energy Laboratory (NREL)-Vorschrift auf deren Zusammensetzung analysiert. Die Zusammensetzungen sind vergleichend in Abbildung 15 dargestellt.

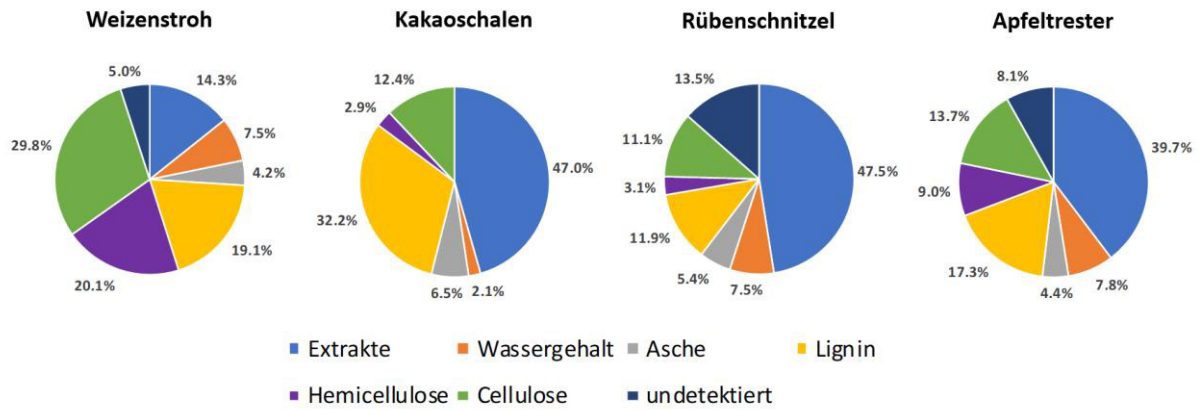


Abbildung 15: Nach den NREL-Vorschriften bestimmte Zusammensetzungen des verwendeten Weizenstrohs, der Kakaoschalen, der Rübenschnitzel und des Apfeltresters.^[1]

Diese Abbildung zeigt, dass die Zusammensetzung des Lignozellulose-Rohstoffs sehr heterogen ist. Es wird zwischen festem Rückstand und löslichem Produkt unterschieden, da die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials komplex ist und das lösliche Produkt nicht zwischen Glucan-, Xylan- und Ligninfragmenten unterschieden werden kann. Der Anteil löslicher Produkte als Funktion des Säuregehalts und der Mahldauer ist in Abbildung 16 für Weizenstroh, Kakaoschalen, Apfeltrester und Rübenschnitzel dargestellt.

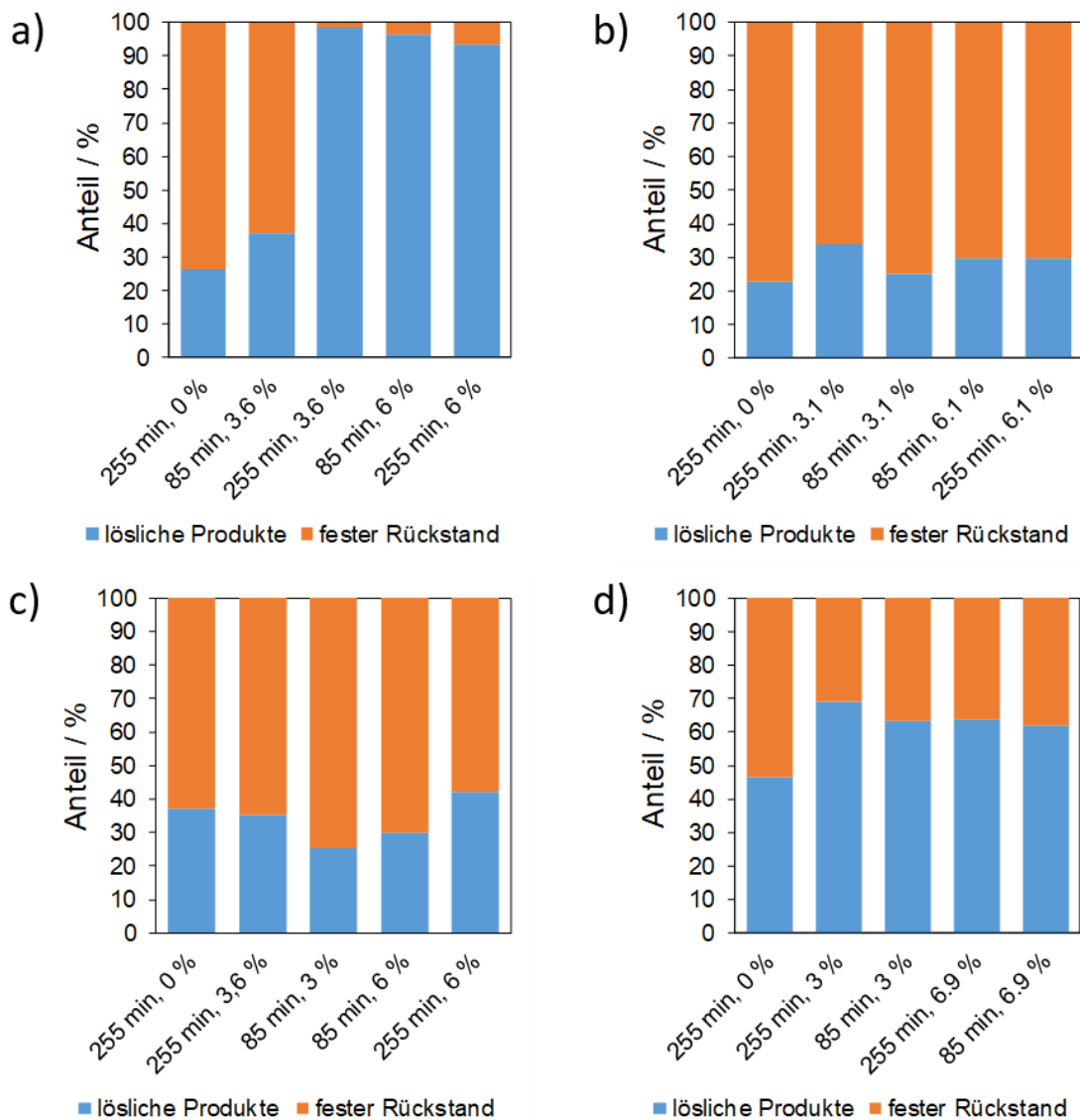


Abbildung 16: Anteil der löslichen Produkte für a) Weizenstroh, b) Kakaoschalen, c) Apfeltrester und d) Rübenschntzel in Abhängigkeit des Säuregehalts und der Mahldauer. Reaktionsbedingungen: 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln.^[1]

Wie zu erkennen, konnte der lösliche Anteil bei allen Rohstoffen erhöht werden, wobei eine vollständige Löslichkeit wie bei Cellulose nicht erreicht wurde.

Einfluss der Vorextraktion

Die Auswirkung von Extrakten oder Vorextraktion auf die Reaktion wird im Folgenden diskutiert. Zu diesem Zweck werden die verwendeten Rohstoffe vor der Imprägnierung gemäß den NREL-Vorschriften extrahiert. Der lösliche Anteil und der feste Rückstand nach 170 min Mahlen sind in Abbildung 17 im Vergleich zu den Ergebnissen ohne vorherige Extraktion dargestellt.

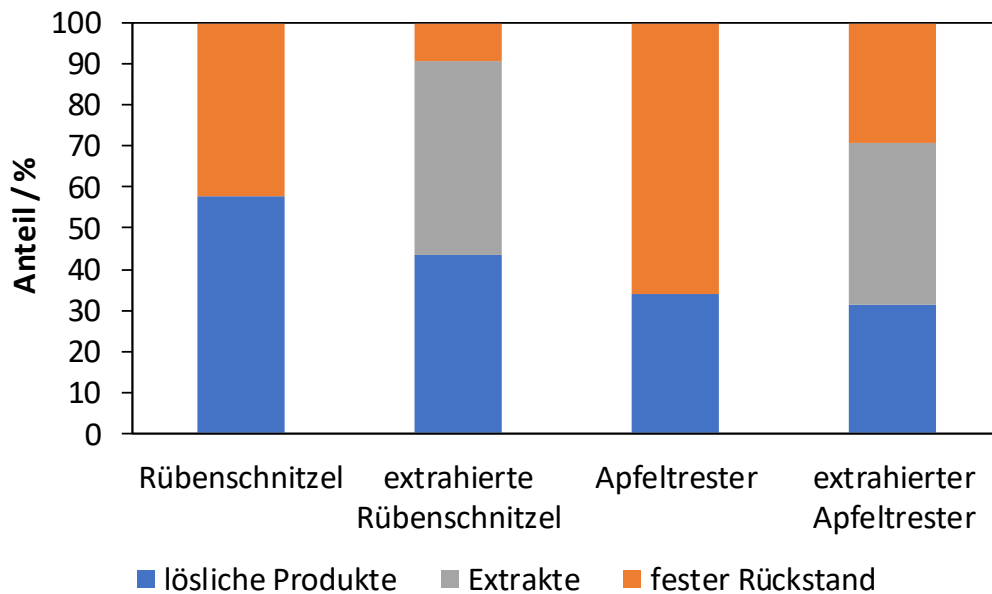


Abbildung 17: Anteil der löslichen Produkte und des festen Rückstands mit und ohne Vorextraktion von Rübenschnitzeln und Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 170 min, 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure.^[1]

Ein Vergleich des vorextrahierten Ausgangsmaterials mit dem nicht vorextrahierten Ausgangsmaterial erfolgt anhand des gesamten löslichen Anteils des Produkts. Dem löslichen Anteil der vorextrahierten Rohstoffe werden Extrakt und lösliche Produkte zugerechnet. Bei beiden Einsatzstoffen erhöht sich dadurch der lösliche Anteil nach der vorherigen Extraktion deutlich.

Für die geplante Anwendung dieser Studie sind neben einer hohen löslichen Fraktion auch Molekulargewichte zwischen 1 kDa und 10 kDa wichtig. Die Molekulargewichtsverteilung der im Versuch mit Apfeltrester erhaltenen glycanhaltigen löslichen Produkte ist in Abbildung 18 dargestellt.

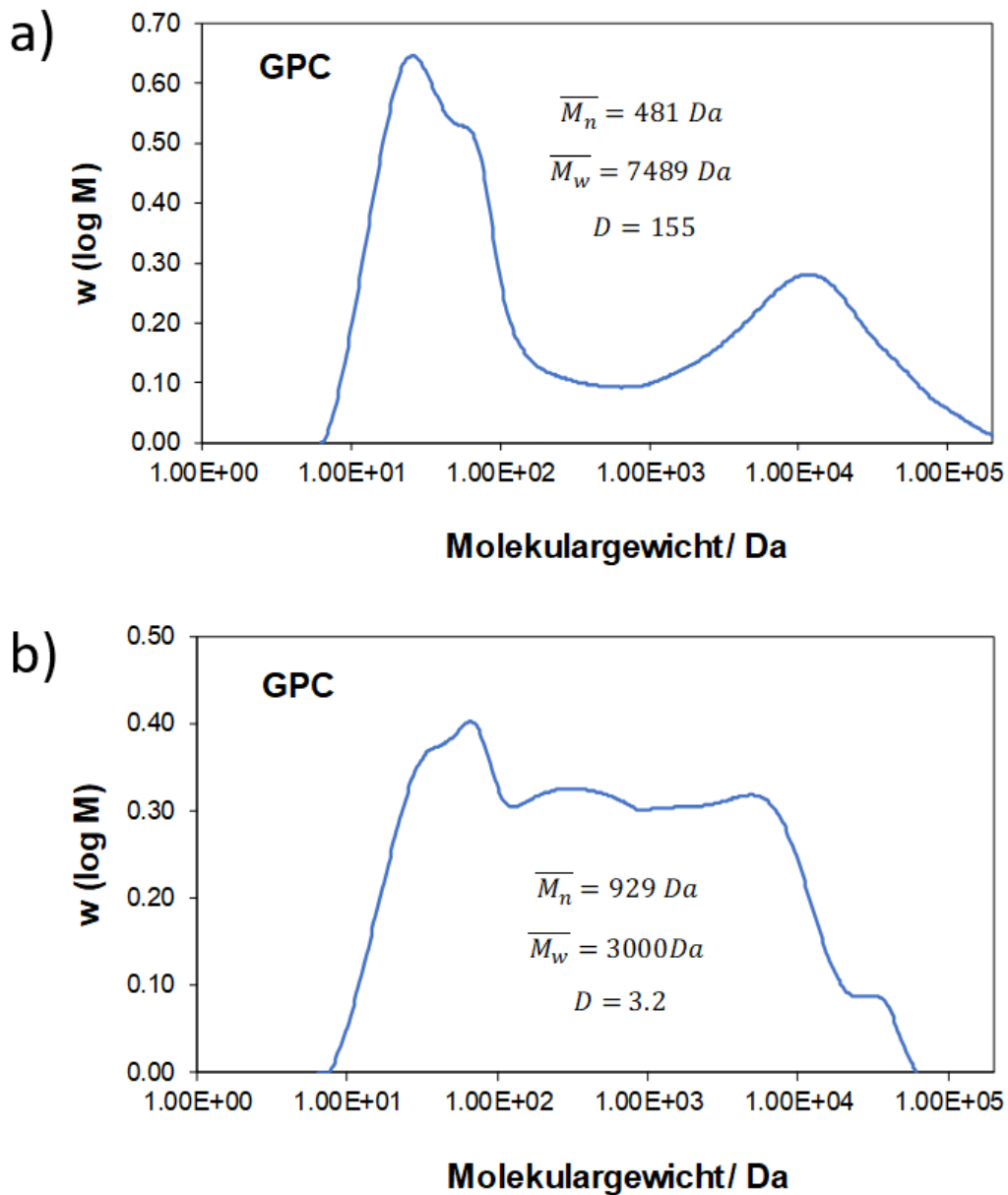


Abbildung 18: Molekulargewichtsverteilung der Versuche mit a) nicht extrahiertem Apfeltrester und b) vorextrahiertem Apfeltrester. Reaktionsbedingungen: 500 rpm, 20 % Füllungsgrad mit 3 mm Zirkonoxidmahlkugeln, 6 % Schwefelsäure.^[1]

Nicht extrahierter Apfeltrester weist eine bimodale Molekulargewichtsverteilung im Bereich kleiner 1 kDa und über 10 kDa auf. Dies stützt die Vermutung, dass nicht strukturegebundene Substanzen die Reaktion behindern und bevorzugt depolymerisieren, wohingegen langkettige strukturegebundene Einheiten später oder gar nicht depolymerisieren. Andererseits weist vorextrahierter Apfeltrester eine breite Molekulargewichtsverteilung im gewünschten Bereich von 1 kDa bis 10 kDa auf. Dies ist auf die Vorextraktion zurückzuführen, bei der nicht strukturegebundene Bestandteile wie Zucker und kurzkettige Glycane bereits extrahiert werden.

UAP 1.3 (IWAR) Unpolare Carbonsäuren als Koppelprodukte der Glykan-Extraktion

Im Unterarbeitspaket 1.3 untersuchte das IWAR der TU Darmstadt die Extraktionsreste von Apfeltrestern und Kakaoschalen hinsichtlich des Bildungspotenzials an kurz- bis mittelkettigen Carbonsäuren (Essig- bis Dekansäure). Die Extraktionsreste wurden dabei vom Fraunhofer Institut IWKS nach erfolgter Pektin- und Glykanextraktion zur Verfügung gestellt. Durch die Behandlung der Apfeltrester und Kakaoschalen beim Fraunhofer IWKS, bei entsprechend hohen Temperaturen, ist zunächst von einer Hygienisierung des Substrats auszugehen. Das bedeutet, dass die vorhandenen Mikroorganismen durch die Behandlung abgetötet wurden. Dies wiederum hat, auf die Bildung von Carbonsäuren, die unter anaeroben Bedingungen stattfindet, ebenfalls eine hemmende Wirkung. Es ist daher zunächst erforderlich die notwendigen Reaktionsbedingungen für die Mikroorganismen herzustellen und die Säurebildung, eine Reverse- β -Oxidation, zu initiieren.

Voruntersuchungen zur Identifizierung des Carbonsäurebildungspotenzials:

Zunächst wurden die Proben einer grundlegenden Substratanalytik unterworfen, um das vorhandene Potenzial zur Säurebildung zu identifizieren. Hierfür wurden die Substrate getrocknet bei 105°C und anschließend verglüht bei 550°C. Dadurch konnten der Trockenrückstand und Wassergehalt sowie die mineralische und organische Substanz der Substrate bestimmt werden. Insbesondere die organische Substanz ist für die Säurebildung von Interesse, da diese von den Mikroorganismen abgebaut und zu Carbonsäuren umgewandelt wird.

Weiterhin wurden die beiden Substrate hinsichtlich des vorhandenen Gasbildungspotenzials in 21 Tagen untersucht. Hierbei kann bestimmt werden, wieviel Biogas aus den Proben unter optimalen anaeroben Bedingungen gewonnen werden kann.

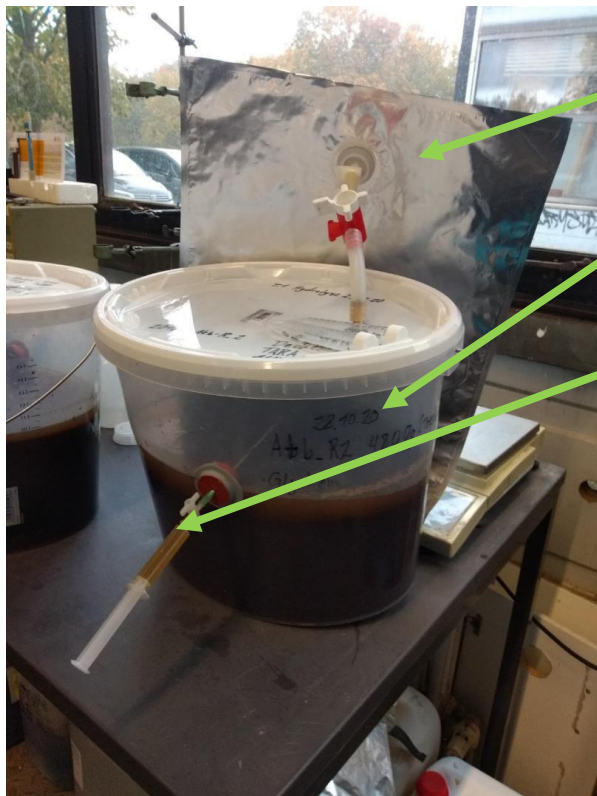
In Bezug auf die grundlegende Analytik haben beide Substrate genügend Potenzial, um für eine Carbonsäurebildung von Interesse zu sein. Hierbei lag die Trockensubstanz der Substrate bei 16,3 Gew.-% ($\pm 0,25$ Gew.-%) bei den Apfeltresterextraktionsrückständen und 17,5 Gew.-% ($\pm 0,01$ Gew.-%) bei den kakaoextraktionsrückständen. Der Wassergehalt beträgt dementsprechend 83,7 Gew.-% bei den Apfeltrestern und 82,5 Gew.-% bei den Kakaoschalenextraktionsrückständen. Die organische Substanz betrug zwischen 93,3 ($\pm 0,45$) Gew.-% bei den Apfeltrestern und 98,6 ($\pm 0,1$) Gew.-% bei den Kakaoschalen. Die vorhandene Trockensubstanz bestand daher bei beiden Substrate fast vollständig aus organischen Komponenten, die zur Carbonsäurebildung herangezogen werden können. Auch die Ergebnisse der Gasbildungspotenziale mit 235 l/kg Trockenrückstand bei den Kakaoschalenextraktionsrückständen und 290 l/kg bei den Apfeltresterextraktionsrückständen, weisen auf ein entsprechendes Carbonsäurepotenzial hin.

Versuchsaufbau und -Durchführung zur Bildung und Extraktion von Carbonsäuren aus den Substraten:

Zur Vorbereitung der anaeroben Carbonsäurebildung, wurden die beiden Substrate zunächst einer Hydrolyse zugeführt. Hierbei wurden jeweils 4,8 kg beider Substrate in Versuchsreaktoren eingebracht und im Mischverhältnis von 1:1 mit Wasser vermischt. Es wurden dabei jeweils zwei Versuchsansätze durchgeführt, um eine Repräsentativität der Versuche zu erhalten. Die Extraktionsrückstände verweilten zunächst elf Tage unter anaeroben und mesophilen Bedingungen (etwa 35 °C) in der hergestellten Suspension. Anschließend wurde der pH-Wert der Suspension auf 6,5 eingestellt. Dieser hat sich als optimal für die Carbonsäurebildung herausgestellt. Diese Behandlung dauerte erneut elf Tage.

Da das entwickelte Bildungs- und Extraktionsverfahren auf flüssige Substrate abgestimmt ist, wurde in einem nachfolgenden Schritt, durch Nutzung eines Siebturms, der speziell für die Trennung der festen und flüssigen Phase von der Jager Biotech GmbH angefertigt wurde, diese beiden Phasen bei beiden Substraten voneinander getrennt. Die flüssige Phase wurde für die weitere Behandlung genutzt.

Das erzeugte flüssige Substrat wurde anschließend mit Ethanol versetzt. Durch die Zugabe von Ethanol, bei einem pH-Wert von etwa 6 – 6,5 und unter anaeroben sowie mesophilen Reaktionsbedingungen, kann die beabsichtigte Reverse- β -Oxidation, bei der kurzkettige Carbonsäuren in mittelkettige umgewandelt werden, initiiert werden. Diese Versuchsbedingungen wurden für die nächsten elf Tage gehalten. In der nachfolgenden Abbildung ist der Versuchsaufbau dargestellt.



Gassack zum Auffangen des Biogases

Versuchsreaktor (Fassungsvolumen etwa 15 Liter)

Probenahmesystem

Abbildung 19: Aufbau Versuchsreaktoren

Die Reaktoren wurden in einer Klimakammer gelagert, die die entsprechenden mesophilen Versuchsbedingungen sicherstellen konnte. Nach Abschluss dieses elftägigen Reifeprozesses, wurde dem flüssigen Substrat das Extraktionsmittel (Ölsäuremethylester) zugeführt und in der Klimakammer unter anaeroben Reaktionsbedingungen weiter behandelt. Hierbei wurden auf etwa zehn Liter des flüssigen Substrats ein Liter an Extraktionsmittel zugegeben. Weiterhin wurden die Substrate in regelmäßigen Abständen einer Probenahme unterzogen. Die Proben wurden anschließend hinsichtlich des Säurespektrums und des vorhandenen Ethanolgehalts im Substrat untersucht. Da die Reverse- β -Oxidation nur stattfindet, wenn im Substrat ausreichend Ethanol vorhanden ist, wurde dieses bei Bedarf erneut zugegeben.

In den ersten beiden Versuchsphasen (Hydrolyse und Anpassung des pH-Wertes) konnten zunächst nur sehr geringe Konzentrationen von Carbonsäuren im Substrat nachgewiesen werden. Hauptsächlich waren hierbei die Säuren Essig- bis Butansäure zu definieren. Nach der ersten Zugabe von Ethanol, konnte die Konzentration dieser Säuren deutlich erhöht werden. Hierbei ist ein Zuwachs um den Faktor drei nachweisbar. Hauptsächlich ist hierbei jedoch das zugeführte Ethanol in Essigsäure umgewandelt worden. Erst durch Zugabe des Extraktionsmittels, ist ein erheblicher Zugewinn an mittelkettigen Säuren, insbesondere Hexansäure nachzuweisen. Bei beiden Substraten lag die anfängliche Säurekonzentration nach der Hydrolyse und Ethanolzugabe bei etwa 3.000 mg/l. Diese konnten im

Laufe der Versuche auf bis zu 18.000 mg/l erhöht werden. In der nachfolgenden Abbildung ist beispielhaft die Entwicklung der Carbonsäuren im Reaktor dargestellt.

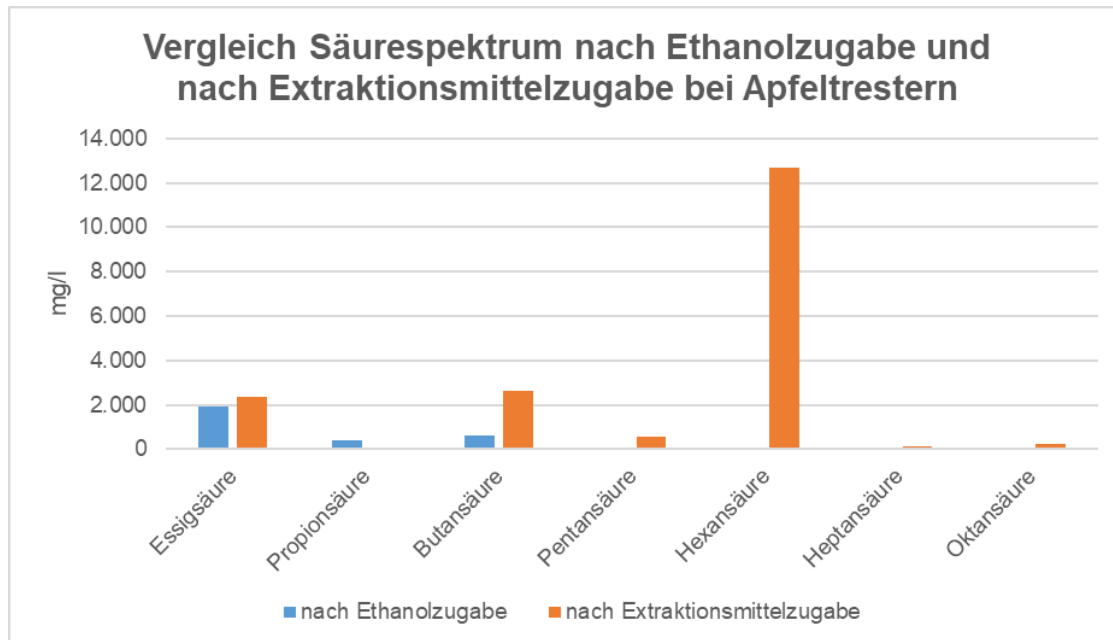


Abbildung 20: Entwicklung der Carbonsäuren im flüssigen Substrat am Bsp. von Apfeltrestern

Neben den flüssigen Substratproben wurden ebenfalls das angereicherte Extraktionsmittel untersucht. Hierbei konnten zwischen 29.000 – 48.900 mg/l an Carbonsäuren im Extraktionsmittel der Apfeltresterrückstände und bis zu 31.600 mg/l bei den Kakaoextraktionsrückständen nachgewiesen werden.

Auf der genannten Datengrundlage ist ein entsprechend hohes Potenzial zur Erzeugung und Abtrennung kurz- bis mittelkettiger Carbonsäuren abzuleiten. Es muss jedoch erwähnt werden, dass gerade der Extraktionsprozess bei zwei Versuchsansätzen etwa neun bis zehn Monate gehalten wurde und dadurch derart hohe Konzentrationen erreicht werden konnten. Bei sehr kurzen Verweilzeiten wird diese Ausbeute nicht realisierbar sein. Zu erklären ist dies mit der mikrobiologischen Aktivität, die zunächst aufgebaut werden muss, was allein etwa vier Wochen benötigt. Erst danach startet die Reverse- β -Oxidation mit der Bildung mittelkettiger Säuren, insbesondere Hexansäure. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktionszeiten deutlich verkürzt werden können, wenn entsprechende biotechnologische Maßnahmen umgesetzt werden. Die Züchtung der entsprechenden Mikroorganismen in einem Biofilm innerhalb eines UASB oder EGSB-Reaktors wäre bspw. denkbar.

Versuche zur Abtrennung der Carbonsäuren aus dem Extraktionsmittel:

Im Rahmen des Vorhabens wurden auch Untersuchungen mit Ammoniumhydroxid (NH_4OH), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3), Natriumhydroxid (NaOH) und Calciumoxid (CaO) zur Abtrennung der Carbonsäuren aus dem Lösemittel durchgeführt. Die Laugen NH_4OH , NaHCO_3 und NaOH , wurden jeweils als 1%, 2% und 5%-ige Lösungen genutzt. 100 ml dieser Laugen wurden jeweils mit 100 ml Extraktionsmittel gemischt. Die Versuche wurden dabei in einem Scheidetrichter durchgeführt. Beim Einsatz von CaO wurden einmal 100 ml Lauge mit 100 ml Extraktionsmittel versetzt und im zweiten Ansatz 100 ml Extraktionsmittel mit 300 ml CaO versetzt.

Untersuchungen ergaben eine Extraktionsrate der Fettsäuren in die 1%-ige Lauge NH_4OH von etwa 75 %. Für die anderen Laugen waren die Analysenergebnisse der Extraktionsmittelpphase nicht eindeutig, weshalb die Extraktionseffizienz an dieser Stelle abgeschätzt werden muss. Dabei liegt die Effizienz bei einer 2%-igen Lösung bei etwa 82 % und bei einer 5%-igen bei nur noch 58 %.

Bei der Lauge NaOH mit Zunahme der Laugenkonzentration, auch eine bessere Extraktionseffizienz zu verzeichnen. Diese steigt von etwa 48 % auf bis zu 87 %. Bei NaHCO_3 sind Effizienzen von knapp 12 % bis zu 42 % zu erwarten. Mit CaO konnten insgesamt die schlechtesten Ergebnisse von knapp 6 % bis 10 % ermittelt werden.

In einem nächsten Schritt wurde das Übertragungspotenzial der in den Laugen befindlichen Säuren in Hexan untersucht. Dabei ergeben sich für die mittelkettigen Fettsäuren von Hexan- bis Nonansäure verlässliche Werte von 80 – 89 % für Hexan-, 94 – 96 % für Heptan-, 96 – 97 % für Oktan- und 49 – 67 % für Nonansäure. Bei den Fettsäuren an Dekansäure sind die nachgewiesenen Konzentrationen zu gering, um hierzu verlässliche Aussagen treffen zu können.

Im Rahmen dieses Vorhabens konnten jedoch zunächst nur Rohprodukte, also Säuregemische von Pentan- bis Dekansäure, erzeugt werden. Die vorliegende Säuregemische konnte in der vorliegenden Form nicht weiterverarbeitet werden. Das lag daran, dass in den Säuregemischen noch erhebliche Verunreinigungen nachzuweisen waren und eine weitere Aufreinigung der Säuregemische, auf Grund der geringen Säuremengen, nicht möglich war.

UAP 2.1 (TC)

Ziel des UAP2.1 ist die katalytische Aminierung von Glykanen, welche als Ausgangsstoffe für hochwertige funktionalisierte Materialien dienen sollen.

Heterogen-katalysierte Aminierung von Cellobiose

Geplant war die Aminierung der Glykane heterogen katalysiert mit Ru/C als Katalysator durchzuführen. Hierfür wurde Cellobiose als Modellsubstanz verwendet. Die Reaktion der heterogen-katalysierten Aminierung von Cellobiose ist in Abbildung 21 dargestellt.

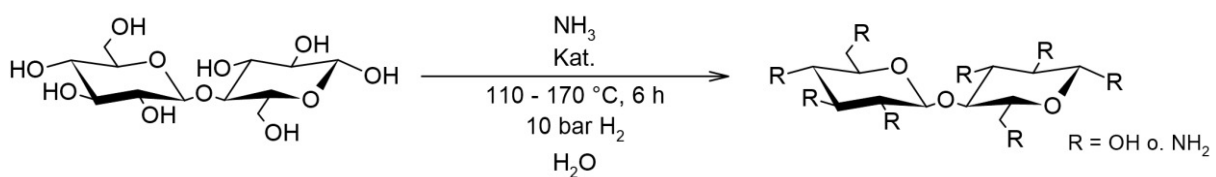


Abbildung 21: Heterogen-katalysierte Aminierung von Cellobiose.^[2]

Als Produkt der heterogen katalysierten Aminierung wurde keine aminierte Cellobiose gefunden, sondern u.a. Ethylenglykol, welches über hydrogenolytische Konkurrenzreaktionen gebildet wird. Da dies v.a. auf die hohe Aktivität des Ruthenium-Katalysators zurückgeführt werden kann, wurden zusätzlich alternative Katalysatoren mit unterschiedlichem Aktivmetall (Pd, Pt, Rh) sowie verschiedenen Trägermaterialien (neben Aktivkohle noch Oxide von W, Mo, Nb, Sr, Ba), die sich durch Art und Stärke der Basizität/Azidität unterscheiden, untersucht. Es wurden teilweise kommerzielle Katalysatoren eingesetzt, teilweise diese aber auch mit etablierten präparativen Methoden hergestellt. Auch mit diesen konnte kein Aminierungsprodukt der Cellobiose nachgewiesen werden. Ausgehend von der Erkenntnis, dass eine einstufige katalytische Aminierung aufgrund der Hydrogenolyse als Nebenreaktion nicht möglich ist, wurde die Reaktion im Folgenden in einer zweistufigen Synthese homogen katalysiert durchgeführt.

Tosylierung der Glycane

Den ersten Schritt der zweistufigen Syntheseroute stellt die Tosylierung der Glycane (Abbildung 20) dar.

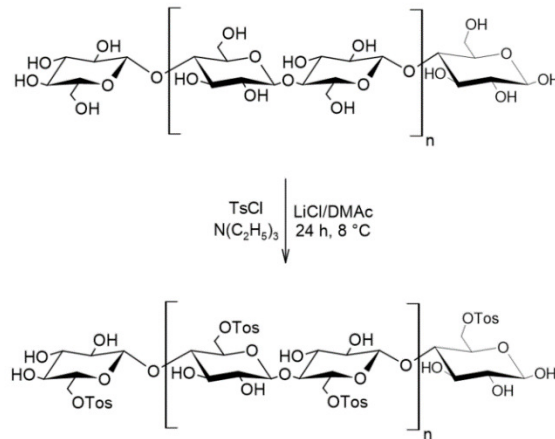


Abbildung 20: Tosylierung der Glycane.^[2]

Das Produkt wird mittels IR, NMR, Elementaranalyse und XRF analysiert. Aus der Elementaranalyse und dem XRF wird anschließend der Substitutionsgrad DS berechnet. Die Analytik stimmt mit der literaturbekannten Analytik ausgehend von Cellulose überein, wodurch die erfolgreiche Produktbildung nachgewiesen werden konnte. Hierbei wurde ein Substitutionsgrad (DS) von etwa 0.7 erreicht.

Aminierung der Glycane

Der zweite Schritt der Synthese, die Aminierung der Glycane, wurde mit Ethylendiamin und Ammoniak durchgeführt. Dargestellt ist die Reaktion der Aminierung mit Ethylendiamin in Abbildung 21.

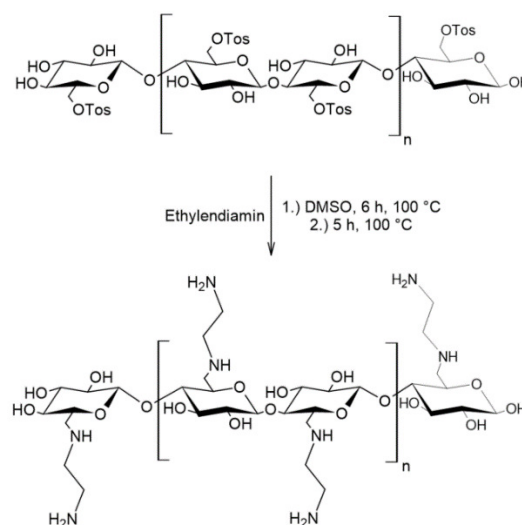


Abbildung 21: Aminierung der Glycane mit Ethylendiamin.^[2]

Analog der Tosylierung wird das Produkt mittels IR, NMR, Elementaranalyse und XRF analysiert. Die Aminierung mit Ethylendiamin als Aminierungsreagenz bei 100 °C durchgeführt. Diese Aminierung war sowohl mit Ethylendiamin als Reinsubstanz als auch mit DMSO als zusätzlichem Lösungsmittel erfolgreich und es wurden aminierte Glycane erhalten. Die Substitution der Tosylgruppen durch Ethylendiamin war jedoch unvollständig, wobei der Substitutionsgrad der Glycane mit Tosylgruppen 0.10 in Reinsubstanz und 0.19 mit DMSO als Lösungsmittel betrug. Der Substitutionsgrad mit Ethylendiamin betrug hingegen 0.86 bzw. 0,61.

Die Substitution der Tosylgruppen mit Ammoniak wurde in wässriger ammoniakalischer Lösung durchgeführt. Hierbei wurde in zwei weiteren Versuchen die Zugabe von Dimethylacetamid bzw. Dimethylsulfoxid als zusätzliches Lösungsmittel untersucht. Die Temperatur betrug dabei 100 °C. Es wurde festgestellt, dass die Substitution der Tosylgruppen unter allen Reaktionsbedingungen nahezu vollständig war, wobei der Substitutionsgrad der verbleibenden Tosylgruppen 0.09 – 0.11 betrug. Die gebildeten Amingruppen wiesen einen Substitutionsgrad von 0.67 – 0.77 auf. Ein abschließender Nachweis freier Amingruppen mit TNBS bestätigte die Anwesenheit dieser. Die hergestellten aminierten Glycane wurden abschließend in einem kommerziellen Epoxidharz getestet. Das Ergebnis zeigte, dass nach 24 Stunden bei Raumtemperatur nur der kommerzielle Härter eine vollständige Aushärtung des Harzes bewirkte. Nach weiteren 24 Stunden bei 60 °C konnte jedoch festgestellt werden, dass das aminierte Glycan, das in Wasser und DMAc als Lösungsmittel hergestellt wurde, erfolgreich das Harz aushärtete.

Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IWKS und deren Expertise im Bereich der Extraktion von lignocellulosischen Rohstoffen wurden die lignocellulosischen Rohstoffe erfolgreich extrahiert und die Glykane gewonnen. Aus der Zusammenarbeit ist eine gemeinsame Veröffentlichung entstanden (<https://doi.org/10.1039/D3SE00111C>).

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die durchgeführten Arbeiten waren mit Blick auf die im Projektantrag definierten Aufgaben notwendig und in Art und Umfang angemessen.

Voraussichtlicher Nutzen, zukünftige Planungen

Durch das im Projekt erlangte Wissen wurde eine solide Grundlage geschaffen, um in zukünftigen Bioraffineriekonzepten eine vollständige Nutzung der komplexen Rohstoffe zu etablieren. In Fall dieses Projektes bezieht sich die vollständige Nutzung insbesondere auf den cellulosischen bzw. hemicellulosischen Anteil durch Herstellung von Glycanen als Wertstoffen für ein breiteres Anwendungsspektrum. In zukünftigen Arbeiten ist eine Entwicklung der Technologie in einen Technikumsmassstab der nächste Schritt, mit dem Hauptziel, das TRL als Grundlage einer industriellen Implementierung zu erhöhen.

Fortschritt bei anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit sind keine relevanten Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, die in direkter Konkurrenz zur hier entwickelten Technologie stehen.

Veröffentlichungen der Ergebnisse

Publikationen

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, *Chemie Ingenieur Technik* **2022**, 94, 1306-1306 (Konferenz-Abstract).

<https://doi.org/10.1002/cite.202255184>

G. Meyer, M. Wolf, S. Hanstein and M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, *ChemRxiv*, **2022**, preprint.

<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-zcqtq>

G. Meyer, M. Wolf, S. Hanstein and M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, *Sustain. Energy Fuels*, **2023**, 7, 1870-1877.

<https://doi.org/10.1039/D3SE00111C>

G. Meyer, *Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von lignocellulosischen Rohstoffen zu funktionellen Glykanen*, TU Darmstadt, **2023**, Dissertation.

<https://doi.org/10.26083/tuprints-00024286>

G. Meyer, M. Rose, *Systematic investigation of the mechanocatalytic partial depolymerization of cellulose towards oligomeric glycans*, ChemRxiv, **2023**, preprint.

<https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-75wd5>

Zum Zeitpunkt des Abschlussberichtes als Manuskript eingereicht und unter Begutachtung bei RSC *Mechanochemistry*.

Vorträge

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, 13th European Congress of Chemical Engineering and 6th European Congress of Applied Biotechnology, 20. – 23. September **2021**, Berlin / Deutschland. Online-Konferenz

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, 5th International Symposium on Green Chemistry, 16. – 20. Mai **2022**, La Rochelle / Frankreich.

Posterbeiträge

G. Meyer, M. Rose, *Mechanokatalytische partielle Depolymerisation lignocellulosischer Reststofffe zur Erhöhung der Glycan-Ausbeute*, BioBall Jahrestreffen, 28. September **2020**, Frankfurt / Deutschland. Online-Konferenz

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, 54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. – 19. März **2021**, Weimar / Deutschland. Online-Konferenz

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, BioBall Jahrestreffen, 27. September **2021**, Frankfurt / Deutschland.

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, (Bio)Process Engineering – a Key to Sustainable Development, 12. – 15. September **2022**, Aachen / Deutschland.

G. Meyer, M. Rose, *Mechanocatalytic partial depolymerization of lignocellulosic feedstock towards oligomeric glycans*, BioBall Jahrestreffen, 19. September **2022**, Frankfurt / Deutschland.

Referenzen:

- [1] G. Meyer, M. Wolf, S. Hanstein, M. Rose, *Sustain. Energy Fuels* **2023**, 1870-1877.
- [2] G. Meyer, *Mechanokatalytische partielle Depolymerisation von lignocellulosischen Rohstoffen zu funktionellen Glykanen*, TU Darmstadt, **2023**, Dissertation.