

# Ligningewinnung aus landwirtschaftlichen Reststoffen und dessen technische Verwendungsmöglichkeiten

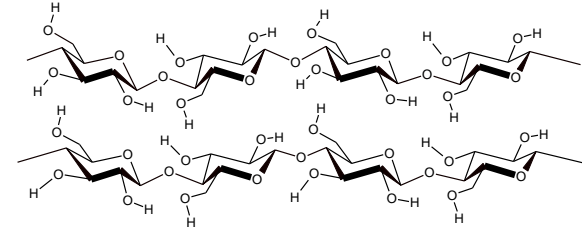
Dr. rer. nat. Martina Bremer (TU Dresden, Institut für Pflanzen- und Holzchemie)  
Dipl.-Ing- Holger Unbehaun (TU Dresden, Institut für Holz- und Papiertechnik)

21. Fachtagung – Nutzung nachwachsende Rohstoffe –  
Bioökonomie 3.0

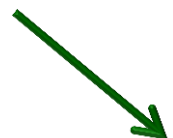
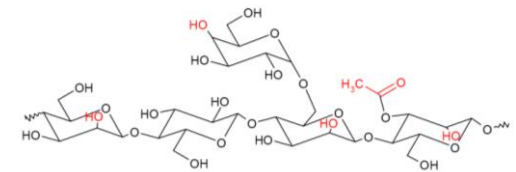
# Woraus bestehen landwirtschaftliche Reststoffe ?



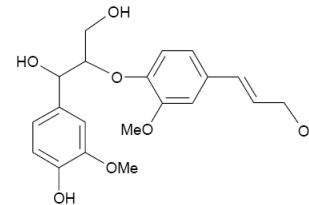
Cellulose (ca. 50 %)



Hemicellulosen (20-30 %)



Lignin (15-30 %)

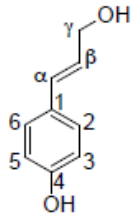


Pektine

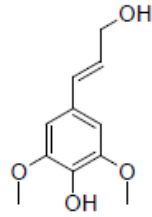
Proteine, Glycoproteine, Nukleinsäuren

Extraktstoffe (Fette, Harzsäuren,...)

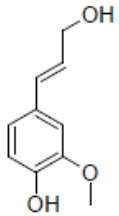
# Was ist Lignin?



p-Coumaryl alcohol  
 p-Hydroxy phenyl unit (H)



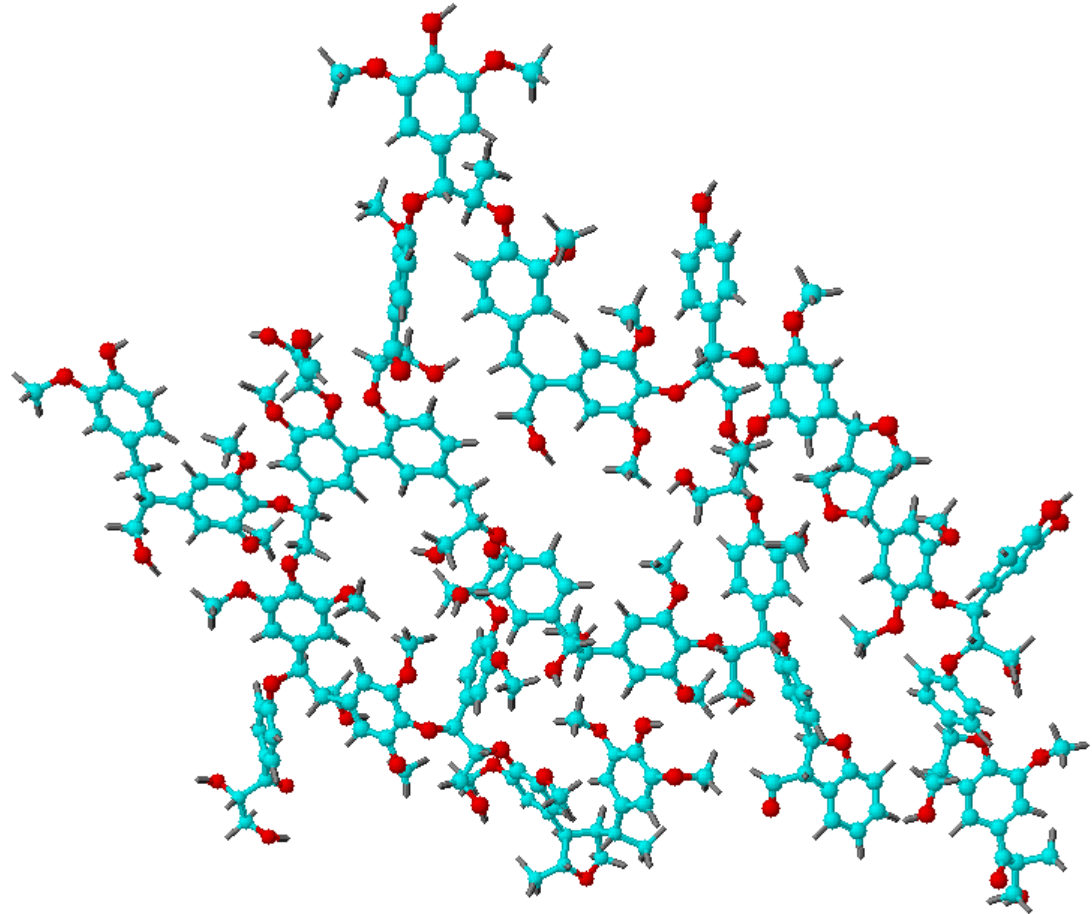
Sinapyl alcohol  
 Syringyl unit (S)



Coniferyl alcohol  
 Guaiacyl unit (G)

## Bindungen

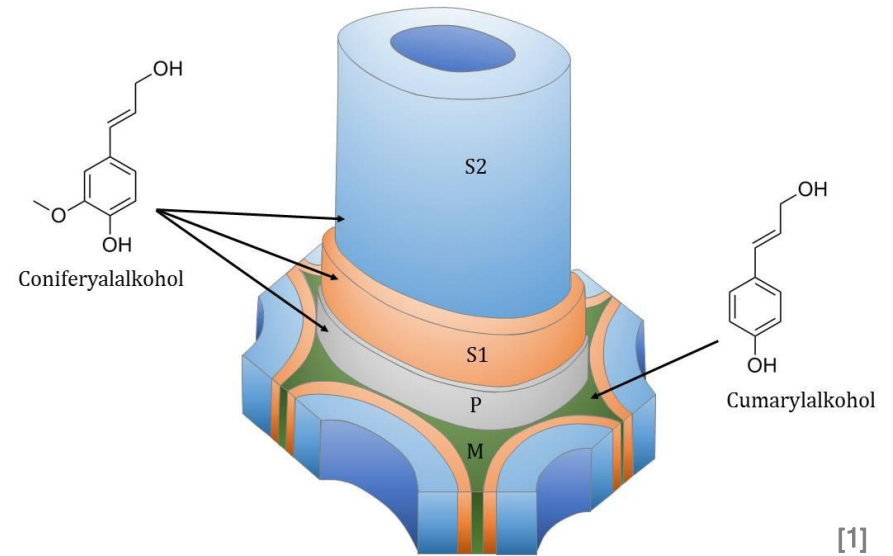
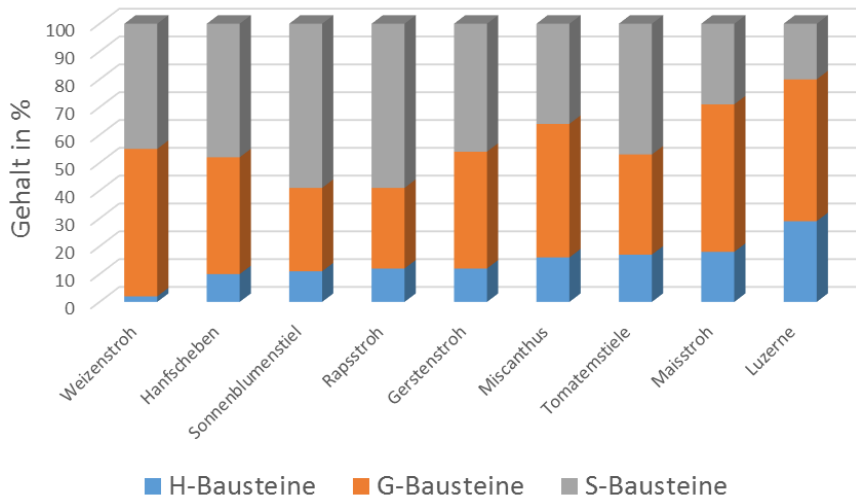
- $\beta$  - O - 4
- $\beta$  - 5
- $\beta$  - 1
- $\beta$  -  $\beta$
- $\alpha$  - O - 4
- $\alpha$  -  $\beta$
- 5 - 5



# Wovon ist die chemische Struktur abhängig?

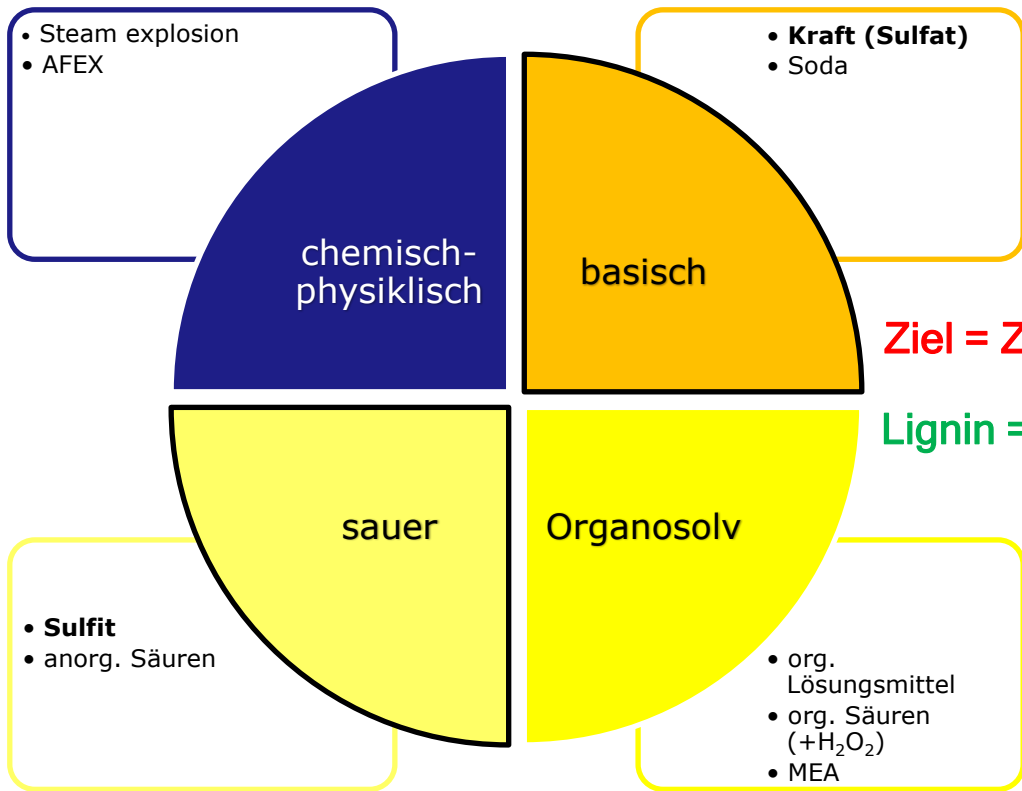
▶ abhängig von Pflanzenklasse bis zur -art

▶ abhängig vom Pflanzenteil



[1]

# Wie wird Lignin gewonnen?



Ziel = Zellstoff

Lignin = Reststoff



Aufschluss

gelöstes Lignin + Zellstoff

Fällung



## Wie wird Lignin stofflich genutzt?

	<b>Kraftlignin</b>	<b>Ligninsulfonat</b>	<b>Sodalignin</b>
<b>Anteil an der Zellstoffproduktion</b>	85 %	6 %	9 %
<b>Nutzungsgrad</b>	0,25 %	25	gering
<b>Einsatz als</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vanillin</li> <li>• Polymerzusatz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tierfutter</li> <li>• Additive in Baustoffen oder Papier</li> <li>• Staubbindemittel</li> <li>• Farben</li> <li>• Gerbstoffe</li> <li>• Vanillin</li> <li>• sonstiges</li> </ul>	
<b>Potentielle Nutzung</b>	10 %	90 %	90 %
<b>Einsatz als</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polymerzusatz</li> <li>• Hydrogele</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• C-Fasern</li> <li>• Bio-Composite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kraftstoff</li> <li>• Grundchemikalien</li> </ul>

## Welche Eigenschaften sind für die Nutzung relevant?

### Hydrogele

- gute Vernetzbarkeit ⇒ vernetzbare funktionelle Gruppen
- gute Quellfähigkeit ⇒ hydrophile Gruppen

### Bio-Composite

- thermoplastisch ⇒ Molmassenverteilung
- Faser-Matrix-Haftung ⇒ funktionelle Gruppen
- VOCs

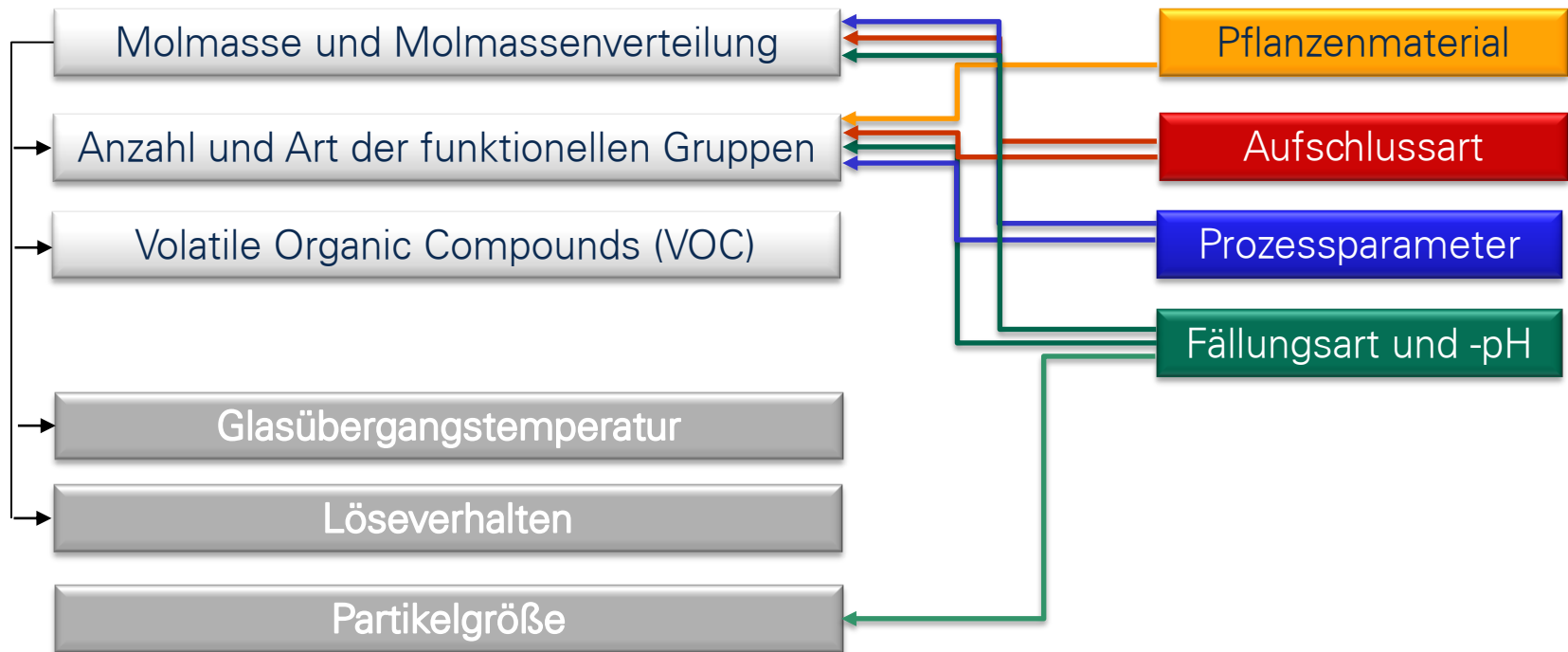
### Carbonfasern

- keine Fehlstellen in der Graphitstruktur ⇒ hohe Reinheit, Vorzugsorientierung
- Schmelzbarkeit bzw. Löslichkeit

### Polymerzusatz (PUR)

- viele OH-Gruppen ⇒ Molmassen, funktionelle Gruppen
- gute Mischbarkeit ⇒ Partikelgröße
- VOCs

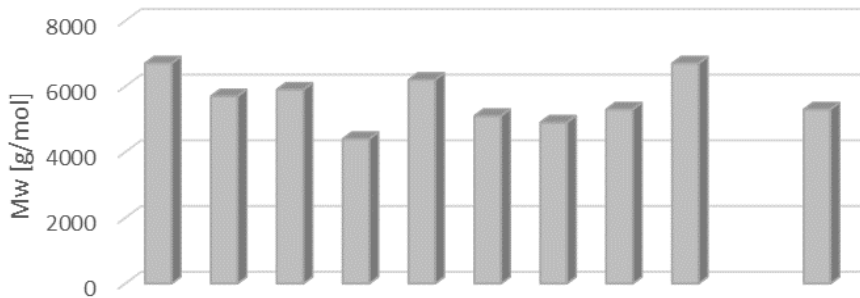
## Wodurch werden diese Eigenschaften beeinflusst?



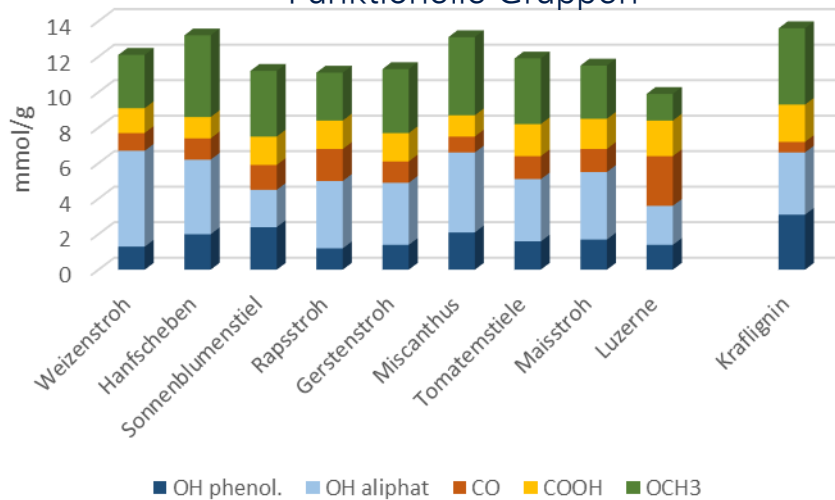


# Wie beeinflusst das Pflanzenmaterial die Eigenschaften?

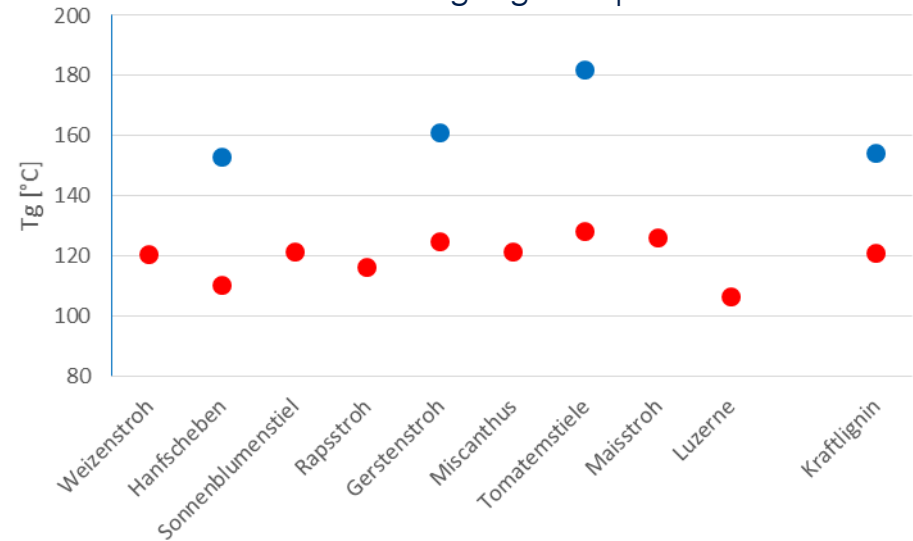
Mittlere Molmasse



Funktionelle Gruppen

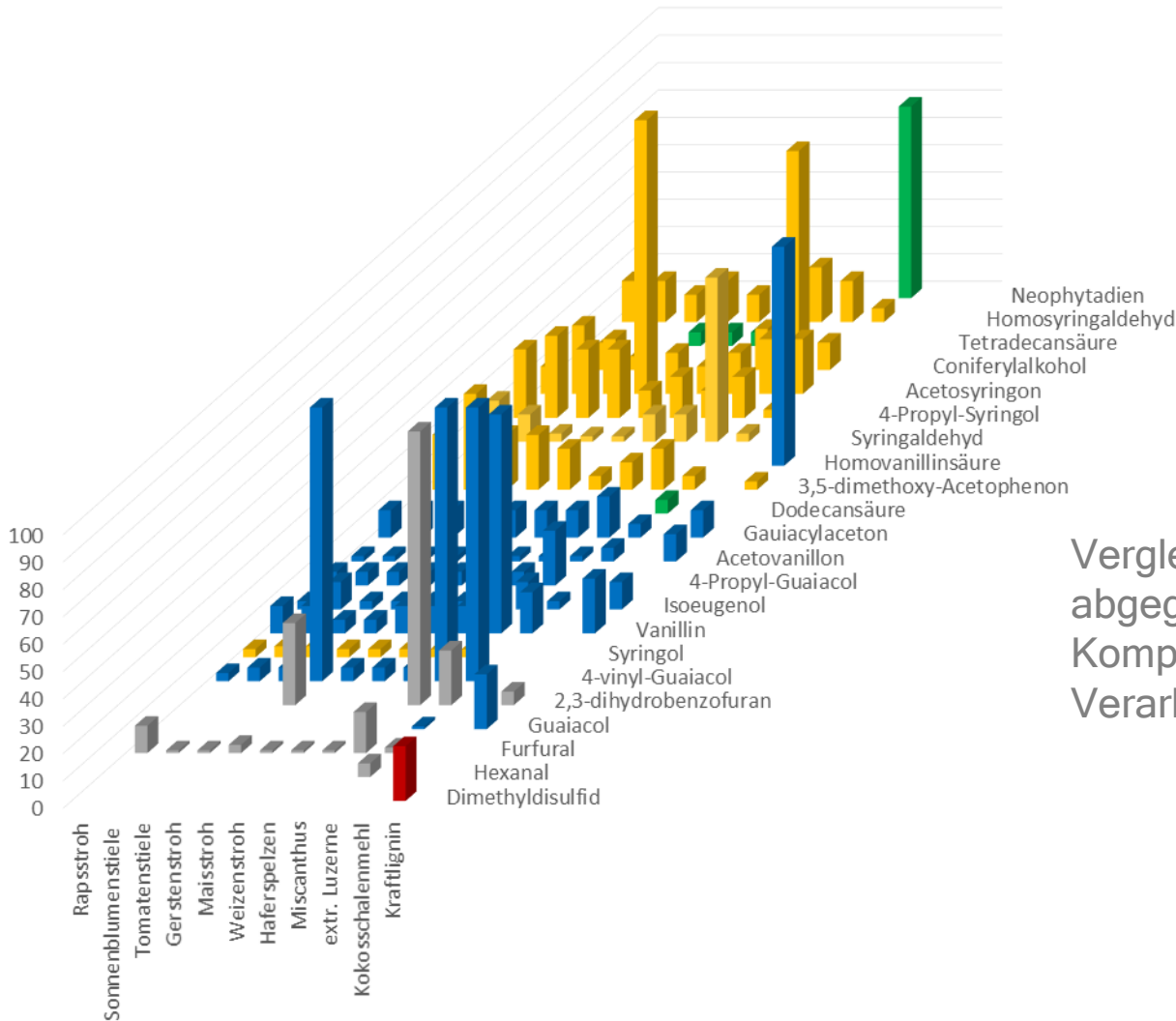


Glasübergangstemperatur



Daten [2]

# Wie beeinflusst das Materialien die Eigenschaften?

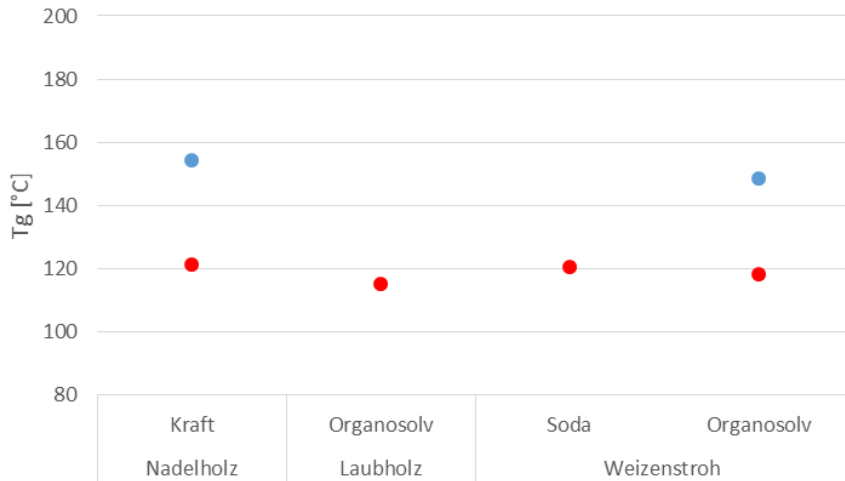


Vergleich der VOC bzw. der abgegebenen gasförmigen Komponenten bei relevanten Verarbeitungstemperaturen

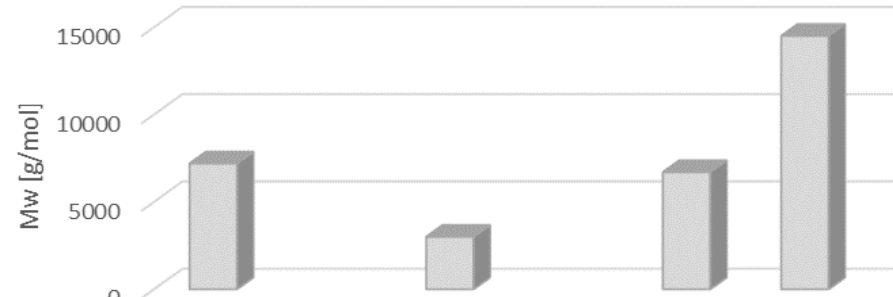
Daten [1]

# Wie beeinflusst die Aufschlussmethode die Eigenschaften?

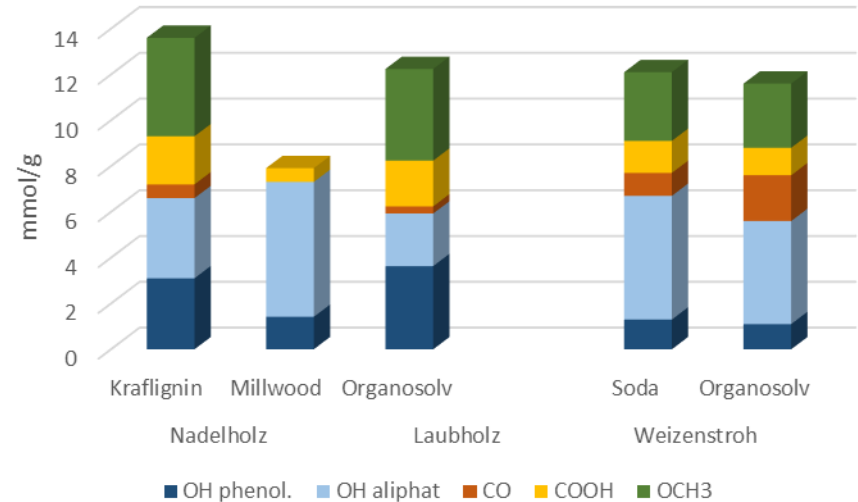
Glasübergangstemperatur



Mittlere Molmasse



Funktionelle Gruppen



Daten [2]

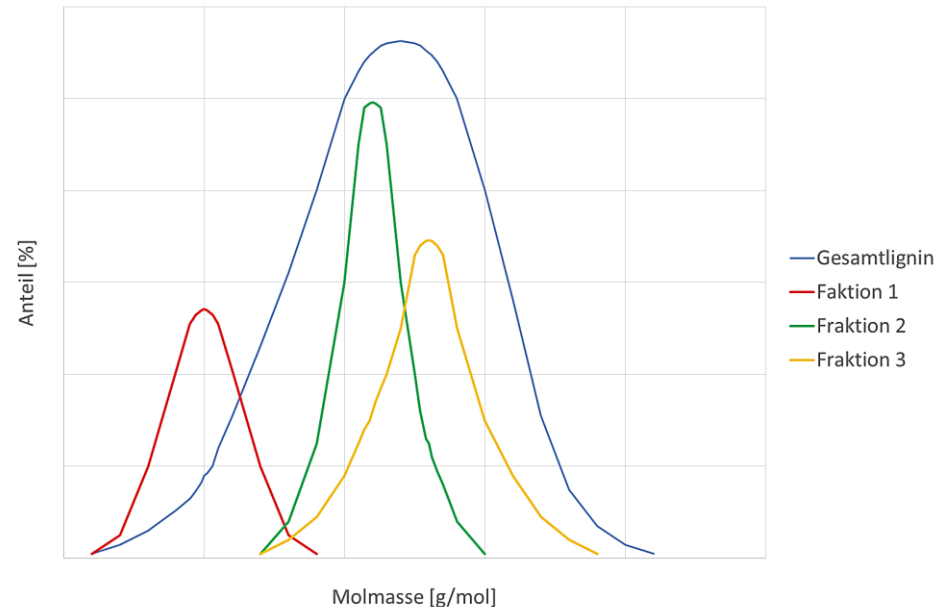
# Wie können die Eigenschaften von Lignin beeinflusst werden?

## 1. Fraktionierung nach der Molmasse

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist abhängig von der Molmasse

Weizenstrohlignin „Protobind“ in Aceton-Wasser-Gemischen fraktioniert

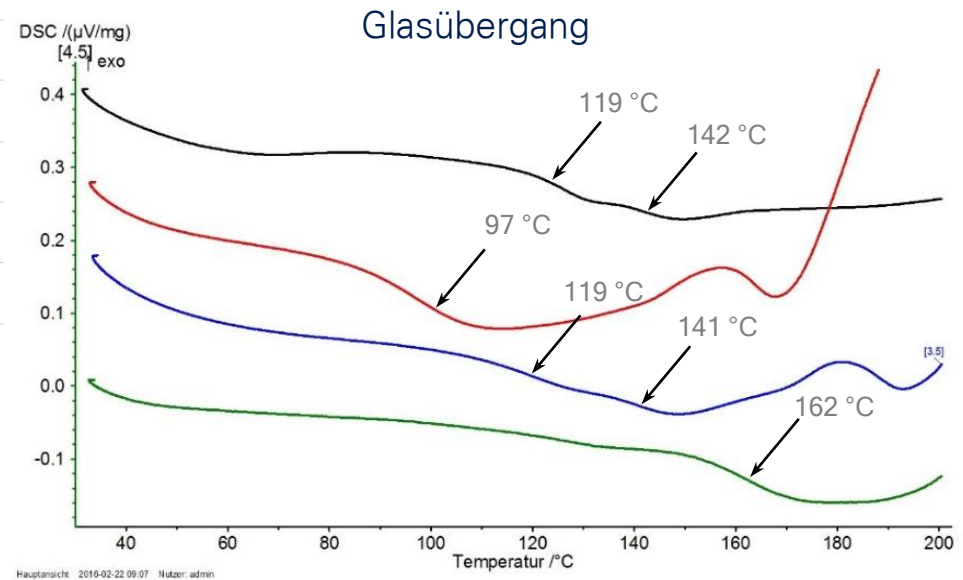
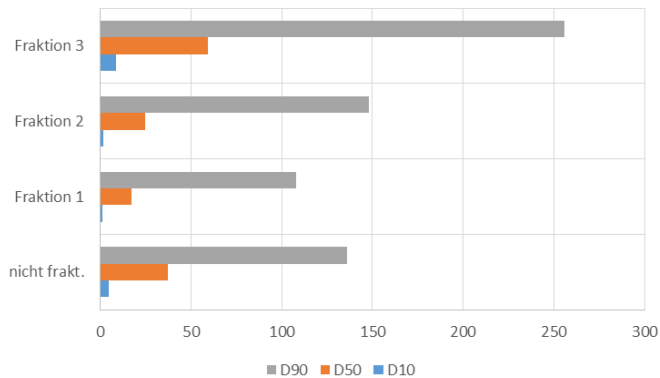
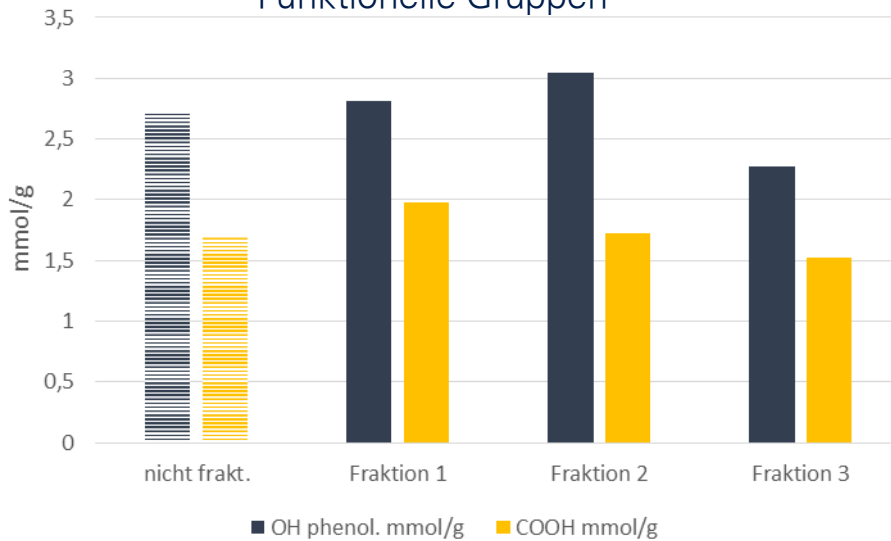
Fraktion 1	30 : 70	 Molmasse	15 %
Fraktion 2	50 : 50		60 %
Fraktion 3	70 : 30		16 %
Fraktion 4	unlös. Rest		9 %



# Wie können die Eigenschaften von Lignin beeinflusst werden?

## 1. Fraktionierung nach der Molmasse

Funktionelle Gruppen



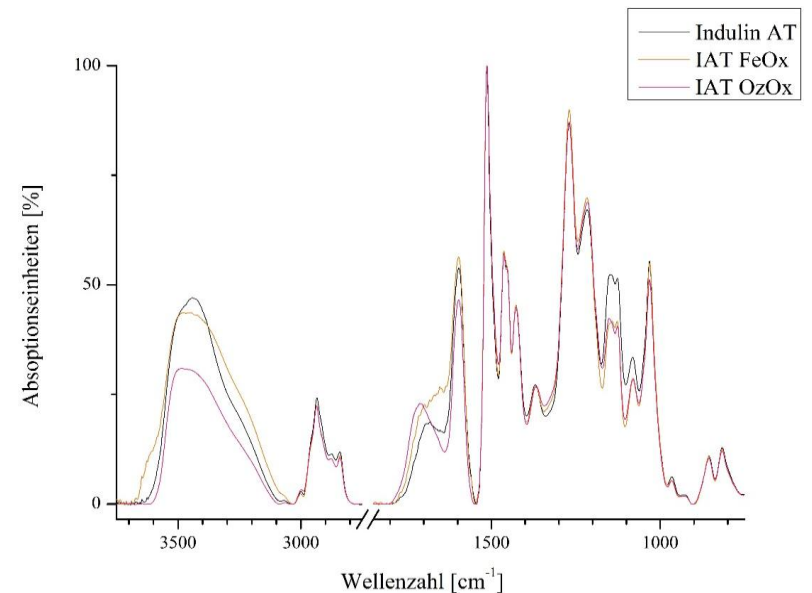
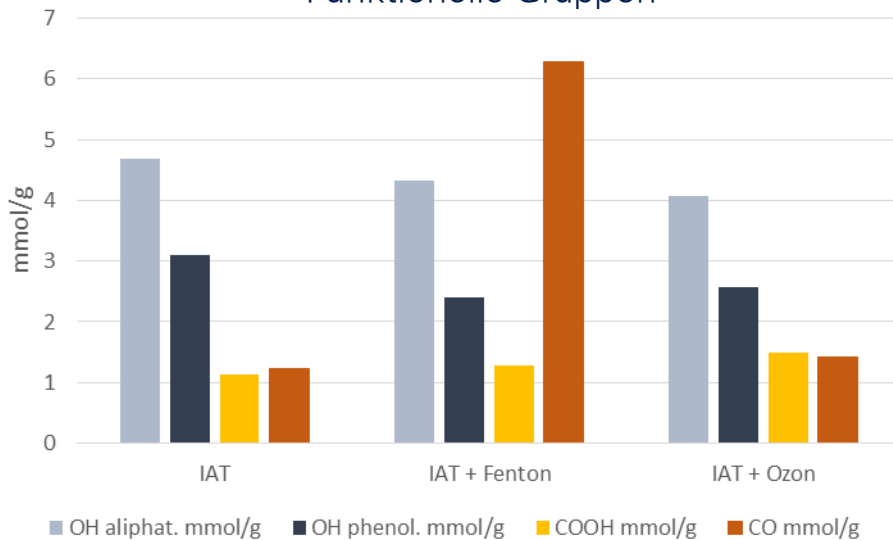
Partikelgrößen

Daten [3]

# Wie können die Eigenschaften von Lignin beeinflusst werden?

## 3. Oxidation

Funktionelle Gruppen

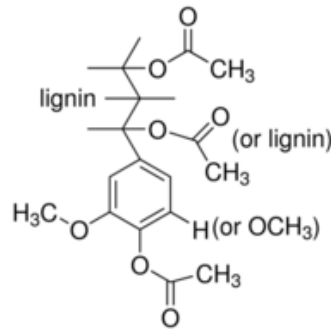


Daten [3]

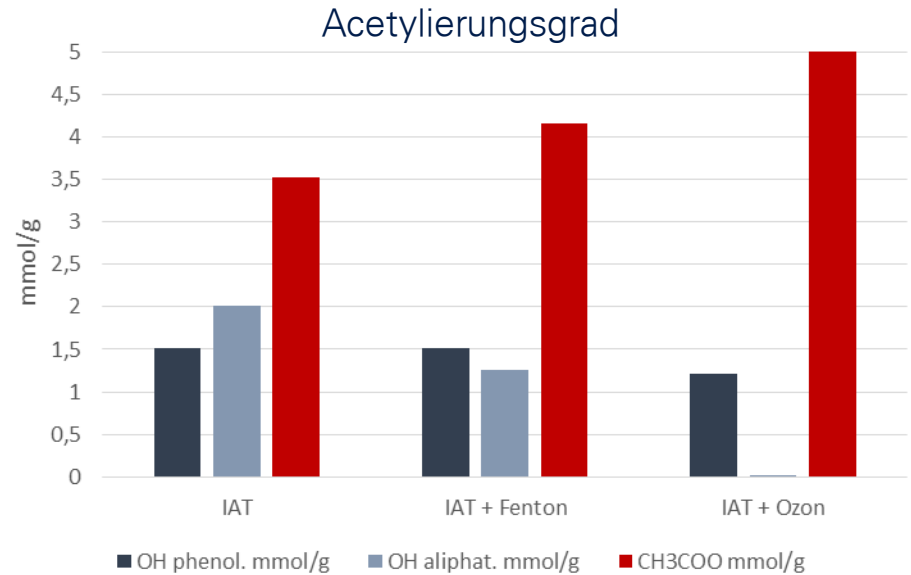
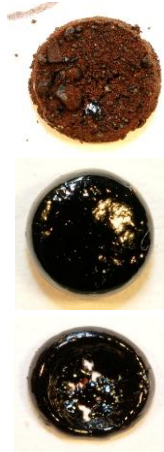
# Wie können die Eigenschaften von Lignin beeinflusst werden?

## 2. Alkylierung

Ligninacetat



	Tg °C (Peak)
IAT	155
Fenton	124
Ozon	100



Daten [3]



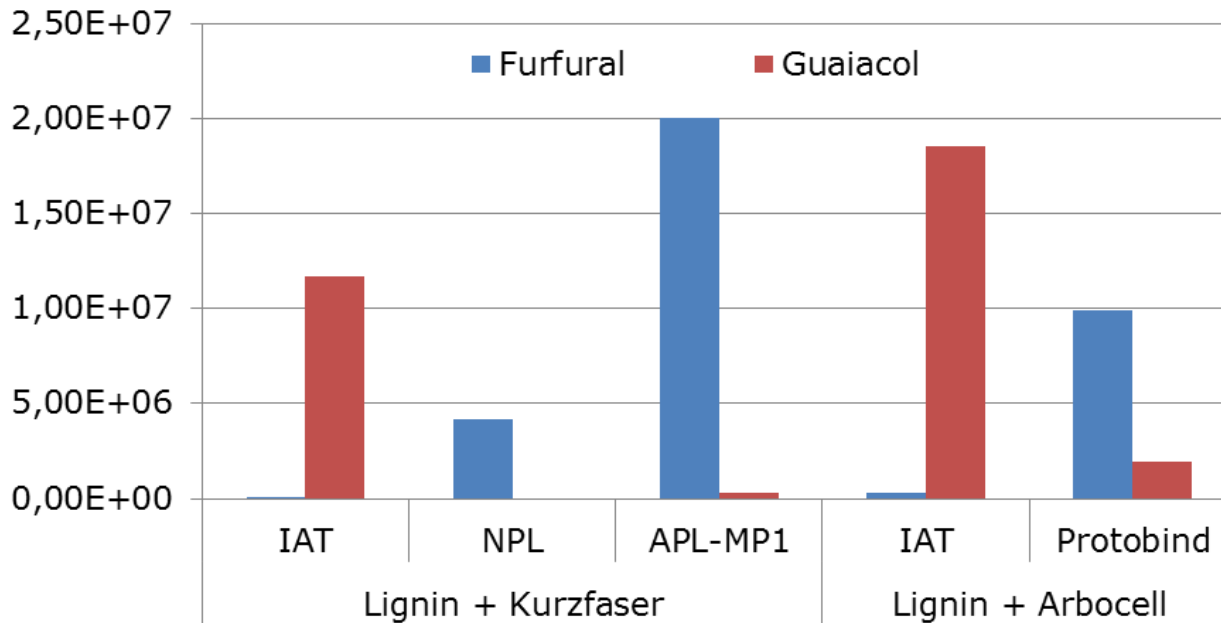
## Thermoplastische Lignin Composites

### Eigenschaften:

- hoher Anteil Nawaro,
- hoher E-Modul,
- geringe Schrumpfung,
- geringer Ausdehnungskoeffizient,
- schwierige Verarbeitung (Fließfähigkeit, Entformung),
- geringe Festigkeiten (Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit),
- starker Eigengeruch,
- hohe VOC-Emissionen



# VOC-Emissionen von Composites aus unterschiedlichen Ligninen



Bedingungen: Indulin AT (IAT), Press-Moulding, Lignin/Faser: 55 %/ 45 %, d= 3 mm

# VOC-Reduktion durch enzymatische Oxidation Patent DE 102006057566 B4

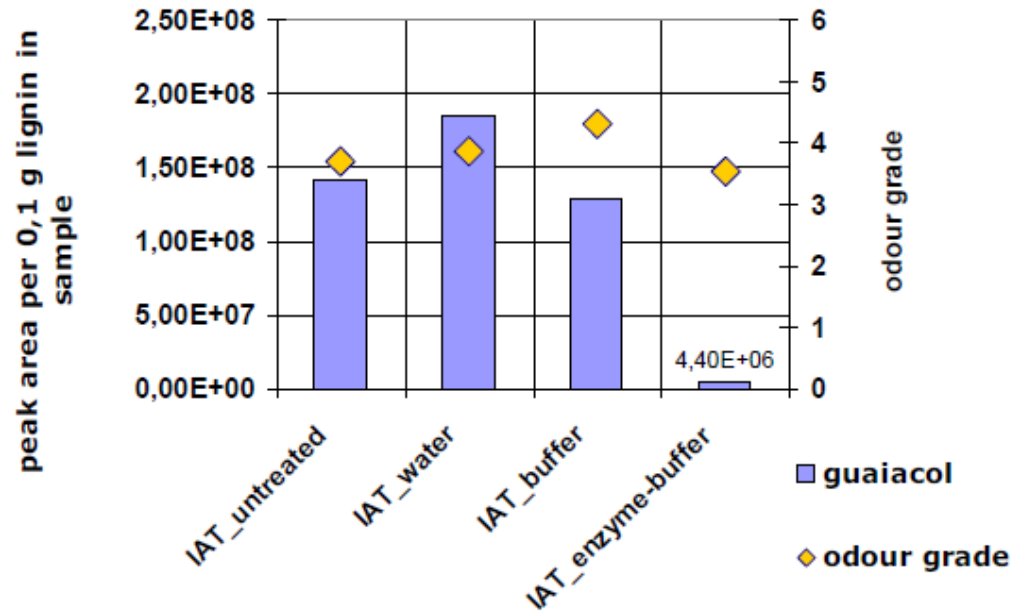
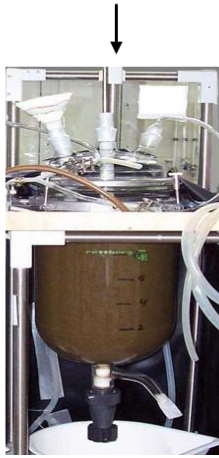
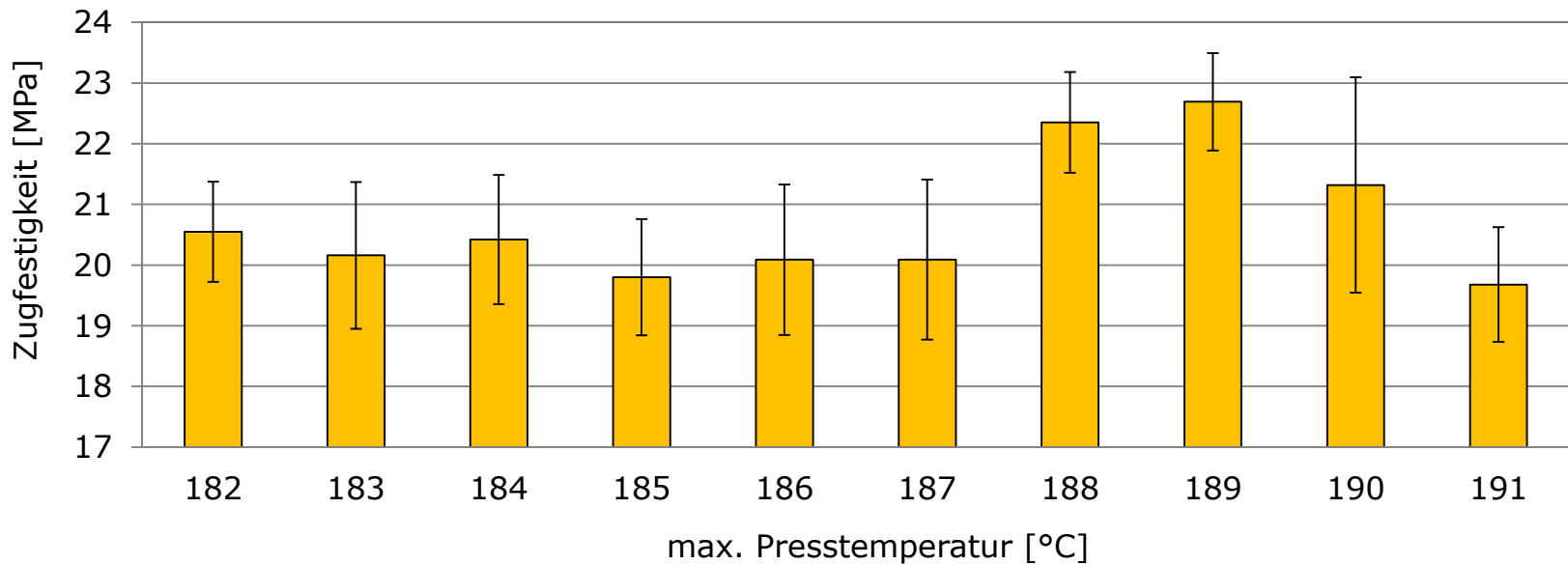


Abb.: König, S., SIAB Leipzig

Submerse Fermentation von Indulin AT mit Laccase



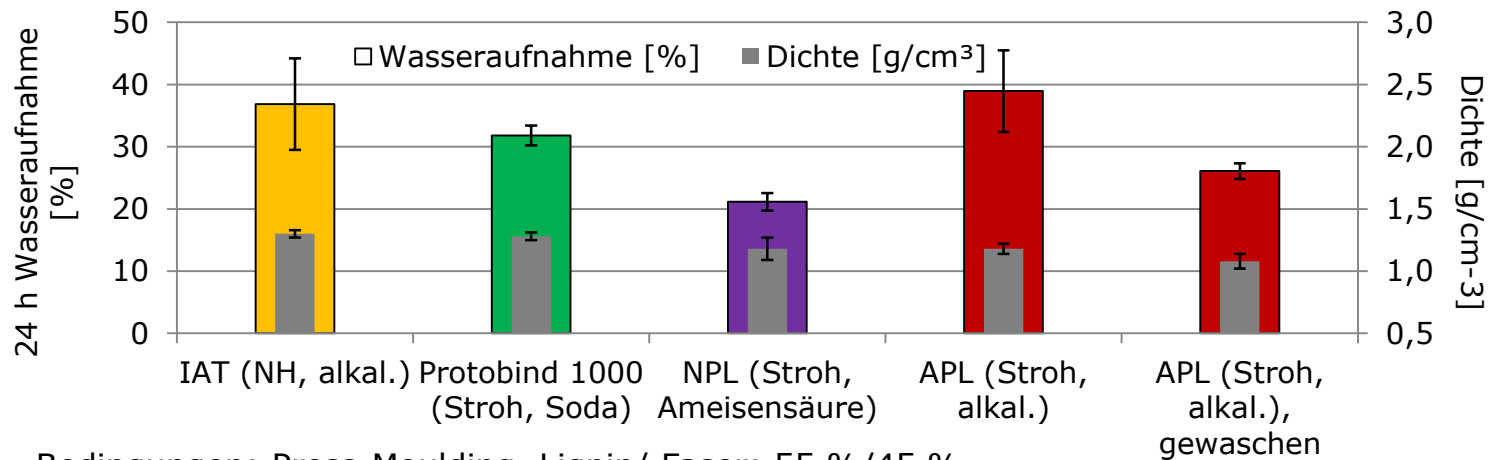
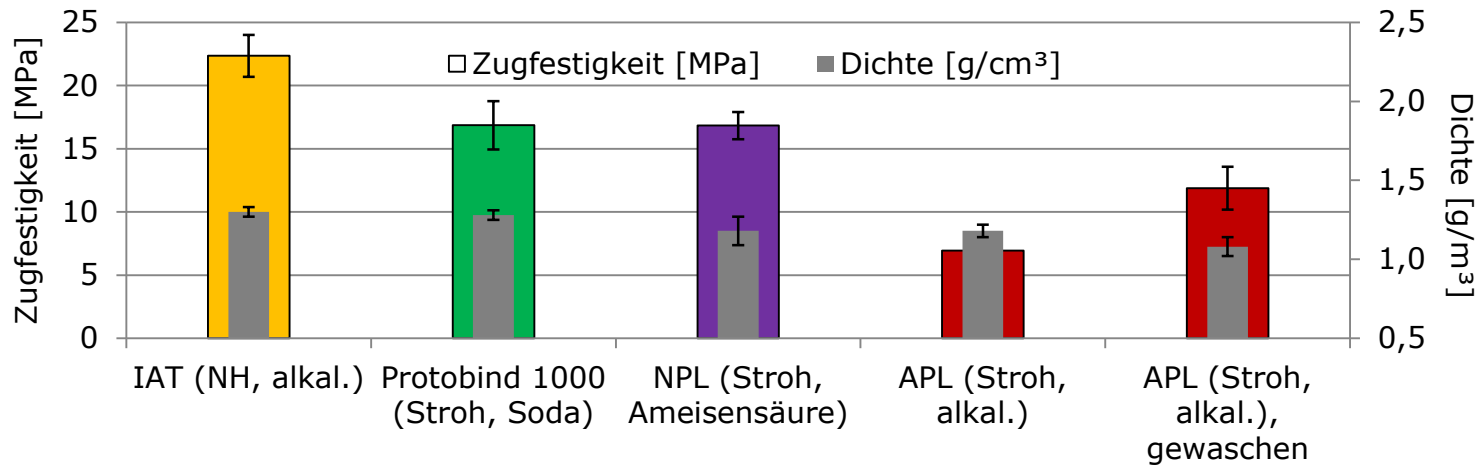
## Mechanische Eigenschaften von Lignin-Composites



Bedingungen: Indulin AT (IAT), Press-Moulding, Lignin / Faser: 55 %/ 45 %, d= 3 mm



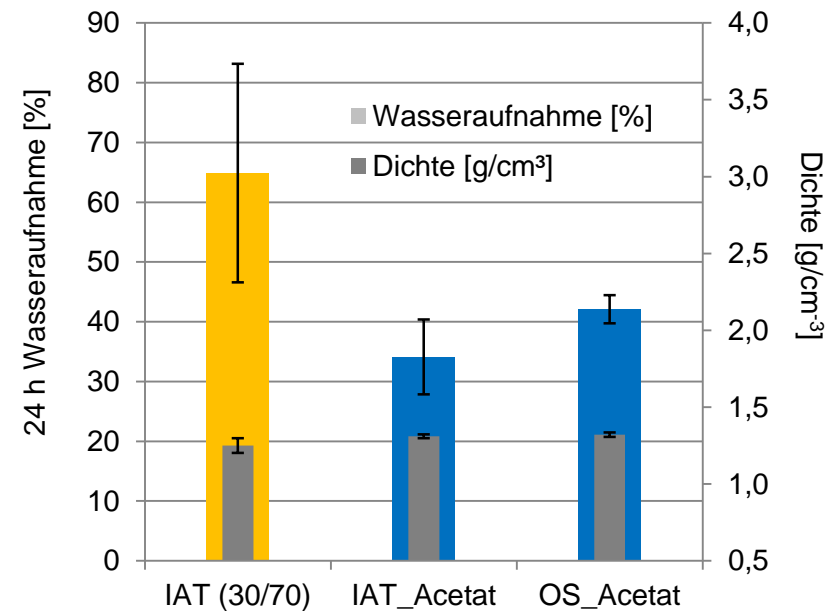
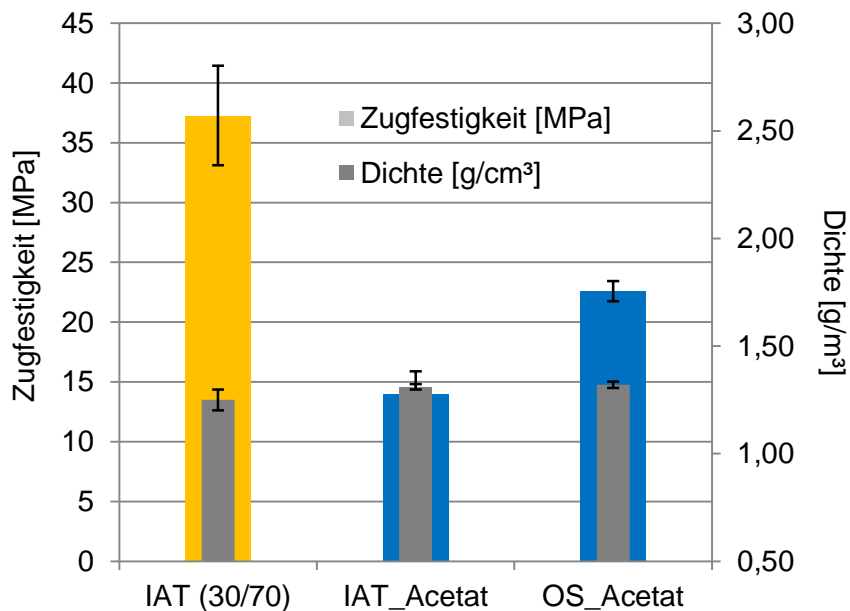
## Eigenschaften von Composites aus unterschiedlichen Ligninen



Bedingungen: Press-Moulding, Lignin/ Faser: 55 %/45 %



# Eigenschaften von Lignin-Composites aus modifizierten Ligninen



Bedingungen: Press-Moulding, Lignin/ Faser: 30 %/ 70 %, d= 3 mm



## Zusammenfassung

### **Lignineigenschaften:**

- Lignine besitzen sehr unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften.
- Einfluss auf die Eigenschaften haben die biologische Quelle und die Separierungsmethode.
- Für verschiedene Anwendungen gibt es unterschiedliche Anforderungen an die Eigenschaften.
- Durch physikalische und chemische Modifizierung können die Eigenschaften beeinflusst werden.

### **Composite-Herstellung:**

- Sowohl holzbasierte als auch strohbasierte Lignine sind für die Herstellung von Composites geeignet.
- Lignincompounds besitzen einen engen Schmelzbereich,
- Partikelgröße und Salzgehalt haben einen großen Einfluss auf die Composite-eigenschaften,
- Eine Acetylierung bewirkt bessere Schmelzbarkeit und eine geringere Wasseraufnahme, führt aber zu geringeren Zugfestigkeiten.

## Quellen

- [1] A. Hoffmann, Der Einfluss einer Aktivierung von Lignin auf dessen Vernetzbarkeit im ammoniakalischen Medium. Masterarbeit, 2016, TUI Dresden
- [2] C. Rossberg. Impact of type and pretreatment of lignocellulosics on lignin and pulp properties. Dissertation, 2016, TU Dresden
- [2] M. Weise. Untersuchungen zum Einfluss der Vorbehandlung sowie Prozessparameter auf die Acetylierung von Kraftlignin. Masterarbeit, 2016, TU Dresden



**»Wissen schafft Brücken.«**