

Aufschluss von Fichtenholz (*Picea abies*)

mithilfe von

Alkoxymethyleniminiumsalzen und

organischen Lösungsmitteln

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades im

Department Biologie

Der Fakultät für Mathematik,

Informatik und Naturwissenschaft

an der Universität Hamburg

Abteilung Chemische Holztechnologie

Stefan Saur

Hamburg, 2018

Hauptberichter 1:	Professor Dr. B. Saake
Hauptberichter 2:	Professor Dr. W. Kantlehner
Tag der Einreichung:	31.05.2018
Tag der mündlichen Prüfung:	14.11.2018

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2013 bis Mai 2018 am Zentrum für Holzwirtschaft an der Universität Hamburg und am Institut für Angewandte Forschung, Abteilung Technische Organische Synthesechemie und Katalysenforschung an der Hochschule Aalen angefertigt. Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen des Projektes „Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Lignin, Cellulose und Hemicellulose aus biogenem Material mit Hilfe neuartiger ionischer Flüssigkeiten“ (BMBF Förderkennzeichen 01 RC 1112 A). Projektergebnisse wurden bereits im Abschlussbericht des BMBF-Projekts im September 2016 veröffentlicht.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Professor Dr. W. Kantlehner und Professor B. Saake für die wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit und für die Überlassung des Themas.

Bei den Mitarbeitern von Herrn Prof. Dr. Saake möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre während meiner Aufenthalte in Hamburg sowie für die Anfertigung der Kohlenhydratanalysen und ^{31}P -NMR Spektren bedanken. Besonderen Dank schulde ich hier Herrn Dr. Ron Janzon für die informativen Diskussionen sowie die Unterstützung bei der Erstellung und Auswertung der statistischen Versuchspläne.

Bei den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Universität Stuttgart bedanke ich mich für die Anfertigung der Elementar- und Kristallstrukturanalysen sowie die Aufnahme der NMR-Spektren.

Bei Herrn M. Sc. Georg Knobloch und Dr. Stefan Tussetschläger möchte ich mich für die informativen Diskussionen sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Bei meiner Familie bedanke ich mich für die Unterstützung auf dem Weg zu meinem Abschluss.

„Phantasie ist wichtiger
als Wissen, denn
Wissen ist begrenzt“

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1.	Einleitung und Problemstellung	10
2.	Allgemeiner Teil	13
2.1.	Holzbestandteile	13
2.2.	Ionische Flüssigkeiten (IL)	17
2.2.1.	Reaktive ionische Flüssigkeiten	20
2.3.	Holzaufschlussverfahren	21
2.3.1.	Klassische Holzaufschlussverfahren	21
2.3.2.	Holzaufschlussverfahren mit organischen Lösungsmitteln	22
2.3.3.	Holzaufschluss mit ionischen Flüssigkeiten	25
2.3.4.	Holzaufschlüsse mit reaktiven ionischen Flüssigkeiten	27
3.	Theoretischer Teil - Ergebnisse und Diskussion	32
3.1.	Allgemeines	32
3.1.1.	Rohstoffanalyse	32
3.1.2.	Synthese ionischer Flüssigkeiten	32
3.2.	Qualitativer Vergleich des chemischen Verhaltens von Schwefelsäure und dem Addukt aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b)	36
3.2.1.	Vergleich des korrosiven Verhaltens von Schwefelsäure und des Adduktes aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b) bzw. Salzsäure und des Adduktes aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Salzsäure	36
3.2.2.	Verhalten von Schwefelsäure bzw. des Adduktes aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b) gegenüber Lösungsmitteln	39
3.2.3.	Qualitativer Vergleich des Cellulose-Spaltungsvermögens von Schwefelsäure und des Adduktes aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Schwefelsäure (1:1) bei unterschiedlichen Temperaturen in Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol	41
3.2.4.	Einwirkung von Schwefelsäure und des Adduktes aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Schwefelsäure in Methoxyethanol und Tetrahydrofurfurylalkohol auf 2-Methoxy-4-methylphenol	43

3.2.5.	Aufschlussvermögen von Schwefelsäure und des Adduktes aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Schwefelsäure und von Triethylammoniumhydrogensulfat in unterschiedlichen Lösungsmitteln	45
3.2.5.1.	Untersuchungen zum Aufschlussverlauf bei Fichtenholzmehl	45
3.2.5.2.	Untersuchungen zum Aufschlussverlauf bei Fichtenhack-schnitzeln	46
3.2.6.	Holzaufschlüsse mit Lösungen von <i>N,N</i> -Dimethyl-alkoxy-methyleniminiumsalzen in Methoxyethanol	51
3.2.7.	Zusammenfassung der Ergebnisse zum unterschiedlichen Aufschlussvermögen von Schwefelsäure und dem Addukt aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Schwefelsäure	55
3.3.	Holzaufschlüsse mit Systemen aus organischen Lösungsmitteln und katalytischen Mengen von reaktiven ionischen Flüssigkeiten (RIBIL's)	55
3.3.1.	Allgemeines	55
3.3.1.1.	Effizienz des Holzaufschlusses in Abhängigkeit von der Konstitution der Lösungsmittel	55
3.3.1.2.	Abhängigkeit der molaren Masse des Lignins von der Natur der zum Aufschluss verwendeten Lösungsmittel	67
3.3.2.	Vergleich der Effizienz verschiedener ionischer Flüssigkeiten beim Aufschluss von Fichtenholzmehl	71
3.3.2.1.	Aufschluss von Fichtenholzmehl mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol – Zusammenhang zwischen Aufschlusseffizienz und Konstitution der Iminiumionen	71
3.3.2.2.	Vergleich der Aufschlusseffizienz von Säureamid/ bzw. Harnstoff/Schwefelsäure-Addukten in Methoxyethanol	78
3.3.2.3.	Einfluss der Acidität der Kationen von <i>N,N</i> -Dialkyl-hydroxymethyleniminiumsalzen auf die Aufschlusseffizienz	79
3.3.2.4.	Abhängigkeit der Aufschlusseffizienz der Iminiumhydrogensulfate von sterischen Effekten der N-Substituenten und vom Grad der N-Substitution	83

3.3.2.5.	Aufschlusseffizienz von Systemen, die Lactam/H ₂ SO ₄ -Addukte bzw. Addukte aus N-formylierten alicyclischen Aminen und Schwefelsäure enthalten – Einfluss der Ringgröße	89
3.3.2.6.	Anioneneinflüsse auf das Delignifizierungsvermögen von Aufschlussystemen, die als Aktivatoren <i>N,N</i> -Dimethyl-Hydroxymethyleniminiumsalze enthalten	91
3.3.2.7.	Aufschlüsse von Fichtenholz in Methoxyethanol mit Addukten aus DMF und Schwefelsäure unter Variation des Stoffmengenverhältnisses $r = [n_{\text{DMF}}/n_{\text{H}_2\text{SO}_4}]$	95
3.3.2.8.	Untersuchungen zur Stabilität der Aufschlussysteme	103
3.3.3.	Untersuchung zur Anwendungsbreite des Verfahrens und Ermittlung von Prozessparametern	105
3.3.3.1.	Holzaufschlüsse von Laubholz (Pappel, Buche) und Nadelholz (Fichte)	105
3.3.3.2.	Größe und Qualität des Aufschlussguts	109
3.3.3.3.	Einfluss des Wassergehalts im Lösungsmittel bzw. im Aufschlussgut	111
3.3.3.4.	Aufschlusseffizienz und Flottenverhältnis	114
3.4.	Statistischer Versuchsplan	117
3.5.	Abhängigkeit der Ligninbeschaffenheit von der Aufarbeitungsmethodik	123
3.6.	Gewinnung und Verwertung von Hemicellulose sowie Verwertung von Hemicellulose Lignin-Gemischen	125
3.6.1.	Gewinnung von Hemicellulose aus dem Aufschlussgemisch	125
3.6.2.	Orientierender Versuch zur Verwendung von Gemischen aus Lignin und Hemicellulose.	126
4.	Untersuchungen zur Löslichkeit von Lignin in organischen Lösungsmitteln	129
4.1.	Modellversuche zur Reaktivität der Lignine	136
4.1.1.	Veresterung der Lignine	136
4.1.2.	Vilsmeier-Haack-Reaktion	137
4.1.3.	Kolbe-Schmitt-Reaktion	137
5.	Einwirkung unterschiedlicher Aufschlussysteme auf die Faser	140

5.1.	Einfluss des Lösungsmittels auf den Abbau von Zellstofffasern	140
5.2.	Einfluss der Konstitution ionischer Flüssigkeiten auf den Abbau von Zellstofffasern	141
6.	Reaktion der verwendeten ionischen Flüssigkeit mit Alkoholen und Modellversuche zum Mechanismus der Aufschlussreaktionen	142
6.1.	Reaktion des Adduktes aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Dimethylsulfat (1a) mit Alkoholen	142
6.2.	Reaktionen des Adduktes aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b) mit Alkoholen	149
6.3.	Mögliche Reaktionen bei Holzaufschlüssen mit organischen Lösungsmitteln in Gegenwart protonischer ionischer Flüssigkeiten	149
6.4.	Versuche zur Verifizierung der Aufschlussmechanismen	153
7.	Experimenteller Teil	157
7.1.	Material und Rohstoffe	157
7.2.	Charakterisierung der Lignine, Ligninderivate und Kohlenhydrate	157
7.2.1.	Bestimmung des Lignin und Kohlenhydratgehalts	157
7.2.2.	Bestimmung von Mollmasse und Polydispersität	157
7.2.3.	Bestimmung von Faserlänge und Durchmesser	158
7.2.4.	Spektroskopische Untersuchungen	158
7.2.5.	Elementaranalysen	158
7.2.6.	OH-Gruppen Analyse	158
7.3.	Statistischer Versuchsplan	158
7.4.	Aufschlüsse	159
7.4.1.	Darstellung von reaktiven Iminiumsalz-basierten ionischen Flüssigkeiten (RIBIL's)	159
7.4.2.	Qualitativer Vergleich des chemischen Verhaltens von Mineralsäuren und den Addukten aus <i>N,N</i> -Dimethylformamid und Mineralsäuren	164
7.4.3.	Holzaufschlüsse mit Systemen aus organischen Lösungsmitteln und katalytischen Mengen von reaktiven ionischen Flüssigkeiten (RIBIL's)	169

7.4.4.	Statistischer Versuchsplan	186
7.4.5.	Abhängigkeit der Ligninbeschaffenheit von der Aufarbeitungsmethode	188
7.4.6.	Gewinnung von Hemicellulose aus dem Aufschlussgemisch sowie Versuche zur Fällung von Lignin mit organischen Lösungsmitteln	189
7.5.	Untersuchungen zur Löslichkeit von Lignin in organischen Lösungsmitteln	190
7.6.	Einwirkung unterschiedlicher Aufschlussysteme auf die Rohfasern	194
7.7.	Reaktion der verwendeten ionischen Flüssigkeit mit Alkoholen – Betrachtung zum Mechanismus	194
8.	Zusammenfassung	201
9.	Literaturverzeichnis	204
10.	Tabellenverzeichnis	211
11.	Abbildungsverzeichnis	218
12.	Schemataverzeichnis	226

1. Einleitung und Problemstellung

Die Entwicklung und Nutzung „erneuerbarer, regenerativer“ Energiequellen wurde in den vergangenen 20 Jahren immer weiter vorangetrieben und diese Entwicklung findet eine immer breitere Akzeptanz. So verbuchten die Investitionen in Einrichtungen zur Nutzung erneuerbarer Energien im Jahr 2010 einen neuen Rekord von 27.9 Mrd. Euro. Einen neuen Höchststand erreichte auch die Beschäftigung in diesem Bereich; bereits 367.400 Menschen waren in dieser Branche tätig. Des Weiteren nimmt der Anteil erneuerbarer Energien an der Energiebereitstellung in Deutschland ständig zu (Abb. 1). Diese Energie stammt zu großen Teilen aus Sonnenenergie, Wind- und Wasserkraft (Abb. 2). Damit neben dem Energiebedarf auch der Rohstoffbedarf der chemischen Industrie durch regenerative Quellen gedeckt werden kann, sind noch erhebliche Forschungsleistungen zu erbringen.

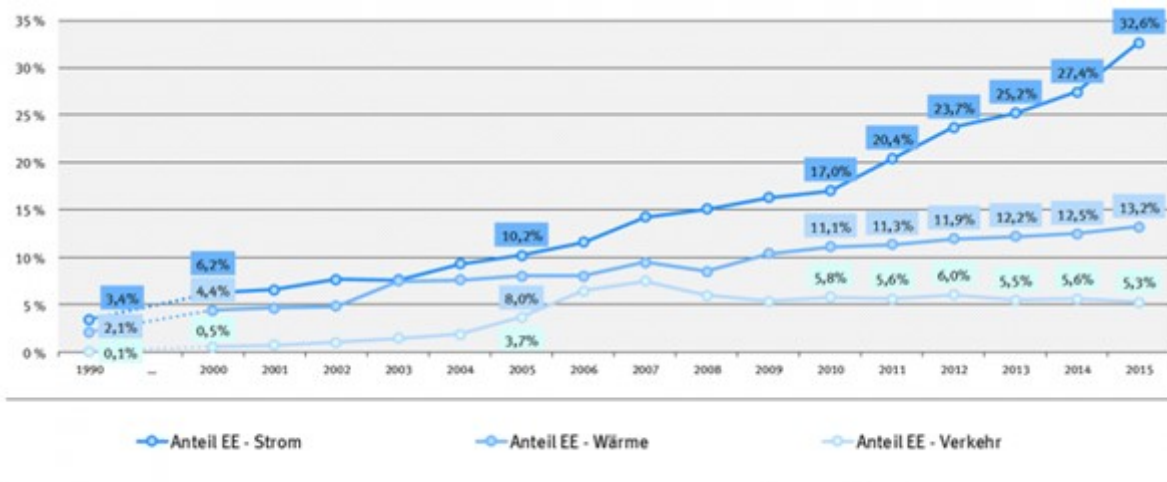


Abbildung 1. Anteil erneuerbarer Energien an der Energiebereitstellung in Deutschland (<http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen>)

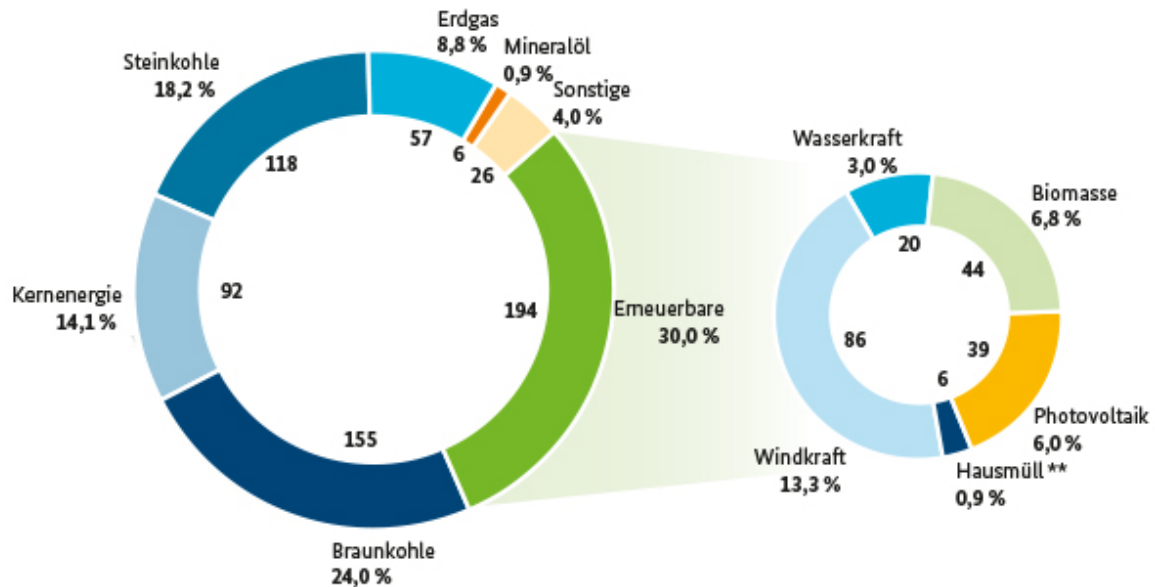


Abbildung 2. Bruttostromerzeugung in Deutschland 2015 in TWh (<https://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/erneuerbare-energien-auf-einen-blick.html>)

Von der Natur werden durch die Photosynthese jährlich ungefähr 200 Milliarden Tonnen Biomasse produziert. **[Falbe und Regitz 1995]**. Lediglich drei Prozent davon werden durch den Menschen genutzt. Die Menschheit verbraucht pro Jahr mehr als drei Milliarden Tonnen Erdöl und Kohle sowie ca. zwei Billionen Kubikmeter Erdgas. Zusammengerechnet sind dies mehr als 7.3 Milliarden Tonnen Öläquivalente. Knapp 10% des Rohstoffbedarfes der chemischen Industrie wird derzeit von pflanzlichen und tierischen Quellen gedeckt. Eingesetzt werden hier vor allem Öle und Fette als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Tensiden, Lacken, Farben, Schmierölen und Weichmachern. Cellulose kann zu Fasern, Folien und Filmen verarbeitet werden, aus denen wiederum Filtermaterialien, Thermoplaste, Lackrohstoffe und Hilfsstoffe für weitere Anwendungen entstehen. Naturstoffe wie Zucker, Proteine und Steroide sind Ausgangsstoffe bei der Synthese von Medikamenten, Vitaminen und weiteren Spezialprodukten. Stärke kann als funktionelles Polymer zum Verdicken, Binden, Kleben oder zur Ausbildung von Filmen verwendet werden. Diese Einsatzgebiete nachwachsender Rohstoffe sind größtenteils historisch gewachsen. Bei neuen Anwendungen ergibt sich das Problem, sie in die Rohstoff und Produktionsstrukturen der chemischen Industrie einzupassen **[Eggersdorfer 1994]**.

Die meisten Produkte der chemischen Industrie werden aus Grundstoffen wie beispielsweise Benzol, Toluol, Ethylen und Propylen hergestellt. In einigen aktuellen Forschungsprojekten, die neue Holzaufschlüsse zum Thema haben, wird versucht, Cellulose so zu verwerten, dass sie in die Produktstruktur der chemischen Industrie passt. Des Weiteren gibt es aktuelle Projekte, die im Anschluss an die Ligninabtrennung die Cellulose und Hemicellulose zu Zuckern hydrolysieren. Die so entstandenen Zucker werden in den meisten Fällen als Rohstoff für Fermentationsprozesse genutzt **[Michels 2014]**.

Aufgrund des großen Vorkommens gelten Hemicellulosen und insbesondere Xylan als potentiell Ausgangsprodukt für viele Anwendungen. So könnte es z. B. als Additiv in der Papierherstellung, als Ausgangsstoff für die Synthese von Süßstoff oder als Rohstoff für medizinische Produkte und Folien verwendet werden **[Han et al. 2012; Deutschmann und Dekker 2012; Ebringerova und Hromadkova 1999]**. Trotz der vielen möglichen Anwendungen gibt es auch hier bislang kaum großtechnische Nutzungen **[Grondahl et al. 2004]**.

Die beschriebenen Kohlenhydrate haben jedoch ein ungünstiges C/H/O Verhältnis und sind deshalb als Ersatzstoff für die zur Synthese benötigten Grundsubstanzen Benzol, Toluol, Ethylen und Propylen nicht geeignet. Unter diesem Gesichtspunkt nimmt das Lignin eine Sonderstellung ein, weshalb in dieser Arbeit neben dem Aufschluss auch schwerpunktmäßig das Lignin betrachtet werden soll. Lignin ist nach Cellulose der zweithäufigste Naturstoff. Im Unterschied zur Cellulose, die zu 44% aus Kohlenstoff, 6% Wasserstoff und 49% Sauerstoff besteht, weist z. B. Nadelholzlignin einen Kohlenstoffgehalt von 64% und einen Sauerstoffgehalt von 29% auf. Da es aromatische Reste enthält, wäre ein wirtschaftlich attraktives Einsatzfeld für Lignin die Verwertung in der Chemie und Polymerbranche **[Nitz 2001]**. Im Vergleich zu petrochemischen Produkten hat man hier den Vorteil, dass funktionelle Gruppen und Chiralitäten bereits vorhanden sind und nicht erst aufwendig synthetisiert werden müssen, wodurch komplexe Moleküle leichter synthetisiert werden können. So gelang es, das Schmerzmittel Dihydrocodein aus Lignin Spaltprodukten zu synthetisieren. Die Ausbeute ist nahezu doppelt so groß wie bei der Herstellung des Codeinderivats aus synthetischen Rohstoffen **[Stubba et al. 2015; Geffe et al. 2014]**

Die Verwertung von Lignin in den genannten Bereichen ist derzeit jedoch nur bedingt möglich, da kommerziell verfügbares Lignin hierfür nicht immer geeignet ist. Die meisten technischen Anwendungen von Lignin und Lignosulfonaten beruhen auf

deren komplexbildenden und emulsionsstabilisierenden Wirkung. Des Weiteren werden Lignine als Binder in Tierfutter verwendet [Saake und Lehnen 2007]. Das meiste Lignin wird jedoch immer noch in den Kraftwerken der Zellstofffabriken als Energiequelle im Rahmen der Chemikalienrückgewinnung verbrannt [Lora 2008].

In jüngster Zeit gibt es zahlreiche Entwicklungen zur Nutzung von Lignocellulosen in Bioraffinerieanlagen. Daher kann für die Zukunft ein weiterer Anstieg der Ligninmengen erwartet werden [Käldström et al. 2014; Zhu et al. 2014].

2. Allgemeiner Teil

2.1. Holzbestandteile

Die Gerüstsubstanzen verholzender Pflanzen sind im wesentlichen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. So besteht Holz aus 42-60% Cellulose, 14-32% Hemicellulose und 23-29% Lignin. Das Mengenverhältnis, in dem die Hauptbestandteile zueinander stehen, wird von der Holzart und in gewissem Umfang auch vom Standort des Baumes bestimmt [Elias 1990].

Das formgebende Bauelement der Pflanzen sind die Zellwände. Dabei handelt es sich um einen Verbundstoff aus den drei Polymeren Cellulose, Lignin und Hemicellulose. Dieser Verbund macht das Pflanzengerüst sowohl in chemischer als auch in mechanischer Hinsicht sehr widerstandsfähig.

Bei Cellulose handelt es sich um die auf der Erde am häufigsten vorkommende Verbindung. Cellulose ist ein aus D-Glucose aufgebautes Homopolymer. Die einzelnen Moleküle sind 1,4 β -glycosidisch verknüpft (Abb.3), wobei unverzweigte Makromoleküle aus 1000-14000 Glucoseeinheiten entstehen. Durch die kristallartig geordneten Bündel von Makromolekülen ist Cellulose in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und mechanisch sehr stabil [Krässig et al. 2000].

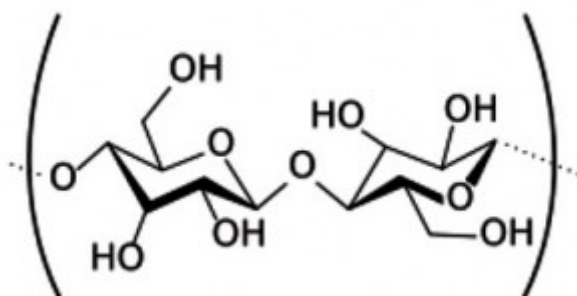


Abbildung 3. Formelausschnitt eines Cellulosemoleküls

Bei den Ligninen handelt es sich um hochmolekulare heteropolymere Substanzen, die im Wesentlichen aus **Coniferylalkohol**, **Sinapylalkohol**, und **Cumarylalkohol**-Einheiten aufgebaut sind und einen hohen Gehalt an Methoxygruppen aufweisen. Im Gegensatz zu technischen Polymeren ist die molekulare Zusammensetzung des Lignins von Natur aus sehr komplex und unterscheidet sich zusätzlich nach Art des Rohstoffes und des eingesetzten Aufschlussprozesses. Die Struktur begründet sich durch den Mechanismus der Ligninbiosynthese, der auf oxidativen, radikalischen Kopplungsreaktionen basiert. Wesentliche Beiträge zu der noch nicht abgeschlossenen Aufklärung der Ligninstruktur stammen von Freudenberg [**Freudenberg und Neish 1968; Freudenberg 1966**] und Nimz [**Nimz 1974**]. Neuere Arbeiten zur Aufklärung der Ligninstruktur stammen vor allem von John Ralph. So konnte gezeigt werden, dass die Elektronenverteilung in den Bausteinen einen maßgeblichen Einfluss auf die Bindungsverhältnisse des Lignins hat [**del Rio et al 2012**]. Des Weiteren konnten immer neue Bindungstypen wie z. B. β - β -Strukturen gefunden werden [**Lu et Ralph 2008**].

Aus den in Abbildung 4 dargestellten Alkoholen werden durch Polymerisation die im Lignin vorhandenen Syringyl-, Guajacyl- und Cumaryl-Einheiten. Die Menge der Syringyl-, Guajacyl- und Cumaryl-Einheiten variieren dabei in Abhängigkeit des Rohstoffes. Nach diesem Verhältnis lassen sich unterschiedliche Lignintypen unterscheiden. Lignine aus Nadelholz bestehen nahezu ausschließlich aus oxidativ polymerisierten Guajacyleinheiten, während Laubholzlignine vorwiegend oxidativ polymerisierte Syringyl- und Guajacyleinheiten enthalten (Tab. 1) [**Henriksson 2009; Tolbert 2014**].

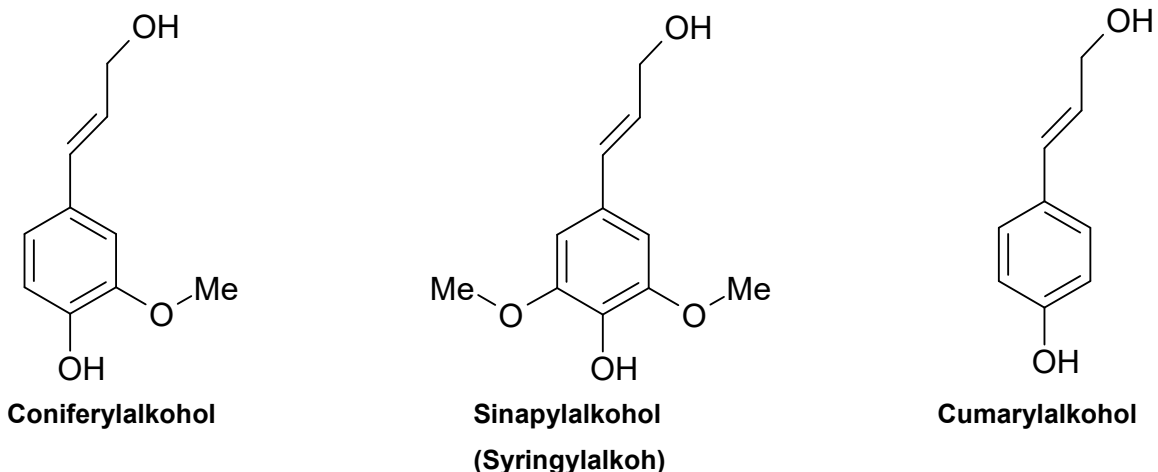


Abbildung 4. Strukturformeln von Coniferylalkohol, Sinapylalkohol und Cumarylalkohol

Tabelle 1. Anteile der unterschiedlichen Phenoxypropan Bausteine in Lignin in Abhängigkeit von der Holzart [Henriksson 2009; Saake und Lehnen 2007.]

	Ligninbausteine [%]		
	Syringyl (Sinapylalkohol)	Guajacyl (Coniferylalkohol)	p-Hydroxyphenyl (Cumarylalkohol)
Nadelholz	<Spuren	>95	0-5
Laubholz	46-78	22-50	0-8

Wie bereits beschrieben, sind im Grundgerüst des Lignins diese Einheiten in unterschiedlicher Weise miteinander verbunden, so dass ein kompliziertes Netzwerk entsteht. In Abbildung 5 und Tabelle 2 sind die dabei auftretenden Bindungstypen und Häufigkeiten dargestellt.

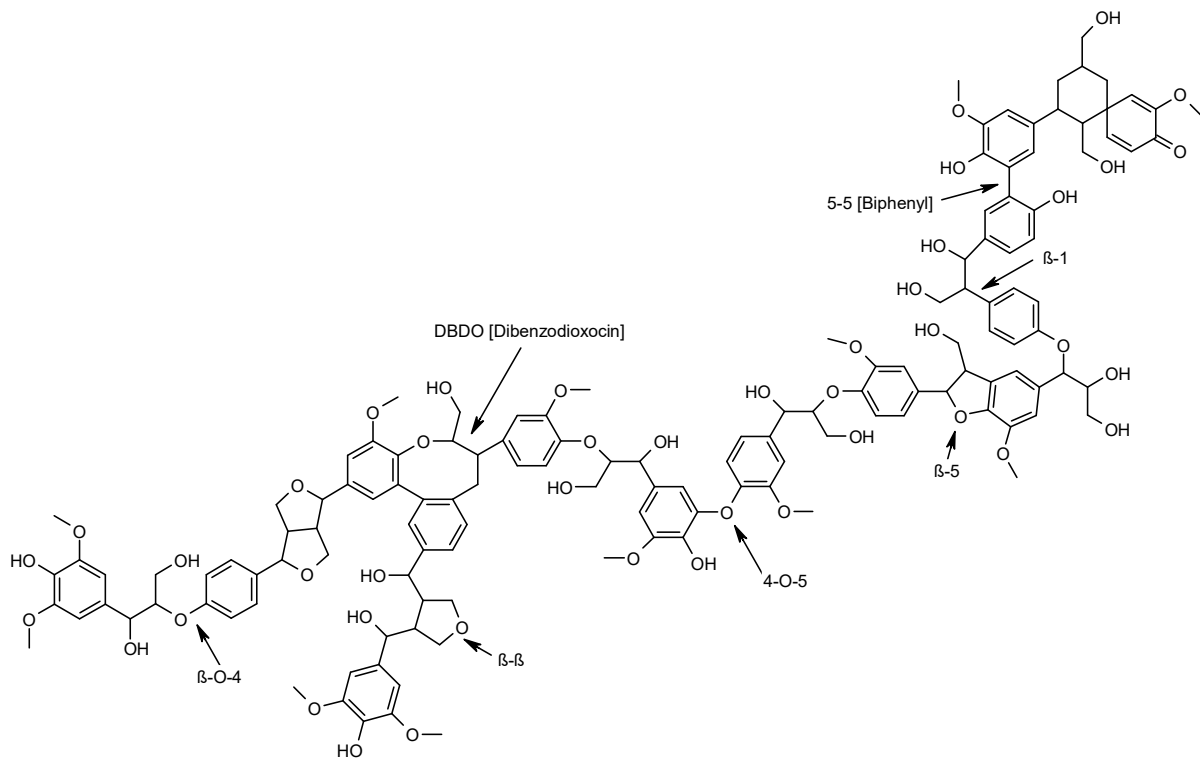


Abbildung 5. Exemplarische Darstellung eines Ligninmoleküls. Eigene Darstellung nach Daten von Henriksson G. 2009; Saake, B. Lehnen, R. 2007.

Tabelle 2. Anteile der Bindungstypen in Abhängigkeit von der Holzart
[Henriksson 2009; Saake und Lehnen 2007]

	Bindungstyp [%]						
	β -O-4	4-O-5	5-5	β -5	β - β	β -1	DBDO
Nadelholz	50-70	0-7	7-10 (18)	6-12	3-10 (2) ¹	2-5	4-5
Laubholz	35-60	2-7	2-5 (10)	4-9	3-6 (2) ¹	3-16	Spuren

Neben unterschiedlichen strukturellen Bausteinen der Lignine werden die Eigenschaften durch funktionelle Gruppen bestimmt. Zu diesen funktionellen Gruppen gehören neben freien phenolischen OH-Gruppen und aliphatischen OH-Gruppen auch Säure- und Aldehydgruppen. Zusätzlich sind die Lignine kovalent mit Hemicellulosen verbunden **[del Río et al. 2012]**.

Wie aus der Konstitutionsformel (Abb. 5) ersichtlich und bereits unter Kapitel 1 beschrieben, könnte Lignin zur Gewinnung großtechnisch benötigter Chemierohstoffe verwendet werden. Hierdurch könnte für Lignin ein Preis erzielt werden, der über dem des Heizwertes liegt. Durch die Entwicklung neuartiger Bioraffinerie-Prozesse werden dafür die Voraussetzungen entwickelt/geschaffen **[Larsen et al. 2012; Leskinen et al. 2015]**.

Hemicellulose ist die Bezeichnung für eine Gruppe von heterogenen Polysacchariden, die aus verschiedenen Monomierzuckern aufgebaut sind. Im Gegensatz zur Cellulose sind Hemicellulosen durch das Auftreten von zumeist kurzen Seitenketten gekennzeichnet. Die Hemicellulosen lassen sich nach den vorherrschenden Monomierzuckern unterscheiden und können in die folgenden 5 Hauptgruppen unterteilt werden: Xylane, Mannane, Arabinogalactane, Xyloglucane, β -Glucane

Im Fichtenholz sind bis zu 20% Mannane enthalten, während in Buchenholz hauptsächlich Xylane auftreten (20-30%). **[Patt et al. 2006; Puls et al. 1986; Freitas et al. 2005]**. In Tabelle 3 ist die Zusammensetzung einiger Hölzer dargestellt.

Tabelle 3. Anteile der Gerüstsubstanzen und Extrakte in Laub- und Nadelhölzern [Sixta et al. 2004; Patt et al. 2006; Puls und Radmacher 1986; Puls 1993]

Holzart	Cellulose [%]	Xylan [%]	Mannan [%]	Lignin [%]	Extraktstoffe [%]
Buche	41.6	19.3	2.4	24.8	3.1
Birke	41	27.5	2.3	22.0	3.0
Pappel	49.2	21.1	3.1	20.8	2.9
Fichte	44.1	8.9	19.7	26.9	3.4
Kiefer	42.4	5.9	11	27.1	3.7
Stroh	31.9	19	0.2	22.8	16.1

2.2. Ionische Flüssigkeiten (IL)

Die meisten chemischen Reaktionen werden in Lösungsmitteln oder in wässrigen Systemen durchgeführt, weil dabei die Ausgangsverbindungen in hohen Konzentrationen vorliegen und deswegen schneller als in der Gasphase miteinander reagieren können. Überwiegend werden hierbei flüchtige, brennbare organische Lösemittel eingesetzt, was deren technische Verwendung hinsichtlich Reaktionstemperatur und Explosionsschutz einschränkt. Einen neuen Ansatz - bei dem zusätzlich Lösungsmittelverluste durch Verdampfen reduziert werden - bieten ionische Flüssigkeiten.

Die meisten der bekannten Salze, wie z. B. Kochsalz (NaCl), sind fest und besitzen im Allgemeinen Schmelzpunkte weit über 100 °C. Sie sind ionisch aufgebaut, wobei die Ionen in Kristallgittern durch elektrostatische Kräfte (Coulomb-Kräfte) zusammengehalten werden. Die Ionen nähern sich einander innerhalb des Kristalls soweit an, dass die elektrostatischen Anziehungskräfte gerade gleich den Abstoßungskräften der Elektronenhüllen sind. Salze bestehen in der Regel also nicht aus einzelnen Molekülen, sondern sind Kristalle, die sich aus Ionen zusammensetzen. Ein Ionenkristall kann insgesamt als „Riesenmolekül“ aufgefasst werden, dessen physikalische Eigenschaften durch den ionischen Aufbau bestimmt werden. Anorganische Salze sind daher Festkörper mit hohem Schmelzpunkt und großer Härte. So schmilzt Kochsalz beispielsweise bei 808 °C [Riedel 2002]. Im Gegensatz dazu ist eine ionische Flüssigkeit (IL) ein Salz, in dem die Ionen wenig koordiniert sind. Zudem sind häufig die Ladungen innerhalb der Ionen delokalisiert, so dass erst bei tiefen

Temperaturen ein Kristallgitter gebildet wird **[Wasserscheid, Keim 2000]**. Ionische Flüssigkeiten haben definitionsgemäß einen Schmelzpunkt unter 100 °C. Die Temperatur von 100 °C wurde im Einklang mit der Erfahrung gewählt, dass viele organische Reaktionen in dem Temperaturintervall von 0 °C bis 100 °C mit ausreichender Geschwindigkeit verlaufen. Eine Sonderstellung nehmen ionische Flüssigkeiten ein, wenn sie Schmelzpunkte $\leq 25^\circ\text{C}$ aufweisen und damit schon bei Raumtemperatur flüssig vorliegen. Sie werden als sog. „Room Temperature Ionic Liquids (RTILs)“ bezeichnet. Ionische Flüssigkeiten enthalten zumeist organische Kationen, als Gegenion können sowohl anorganische als auch organische Anionen fungieren. Da eine große Anzahl verschiedener Kationen mit unterschiedlichen Anionen kombinierbar sind, führt dies zu einer extrem großen Anzahl unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten, die einzigartige Eigenschaften besitzen. Daher haben sie sehr unterschiedliche Anwendungen in der chemischen, biochemischen, pharmazeutischen und technischen Industrie gefunden. Einige Anwendungsgebiete liegen im Bereich der Elektrochemie (Batterietechnik, Metallabscheidung) und Solartechnik, der Prozessflüssigkeiten (Lösungsmittlersatz, Schmiermittel, Thermofluid), der Sensorik und Analytik, sowie in der Synthesechemie. Des Weiteren werden ionische Flüssigkeiten vermehrt im Rahmen katalytischer Prozesse eingesetzt **[Sheldon 2001; Gordon 2001; Zhang 2011]**. Ferner werden immer mehr ionische Flüssigkeiten für Spezialaufgaben hergestellt. Diese ionischen Flüssigkeiten werden dann auch als anwendungsorientierte ionische Flüssigkeiten bezeichnet (Task Specific Ionic Liquids- TSIL's) **[Pucheault 2009]**.

Als Kationen ionischer Flüssigkeiten spielen insbesondere einfach geladene substituierte Ammonium-, Chinolinium-, Guanidinium-, Imidazolium-, Morpholinium-, Phosphonium-, Piperidinium-, Pyrazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, Sulfonium- und Thiazoliumionen tragende Rollen (Abb. 6) .

Ebenso vielfältig wie die Natur der Kationen ist auch die Art, der mit diesen Kationen kombinierbaren Anionen. Insbesondere Halogenide, Dicyanimid, Trifluormethansulfonat (Triflat), Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Hexafluorophosphat, Tosylat, Trifluoracetat, Cyanat, Thiocyanat (Rhodanid), Nitrit, Nitrat, Alkylsulfonat, Alkylsulfat, Bis(trifluormethan-sulfonyl)imid und komplexe sowie sich von Lewissäuren ableitende Anionen sind Bestandteil kommerziell erhältlicher IL's (Abb. 7).

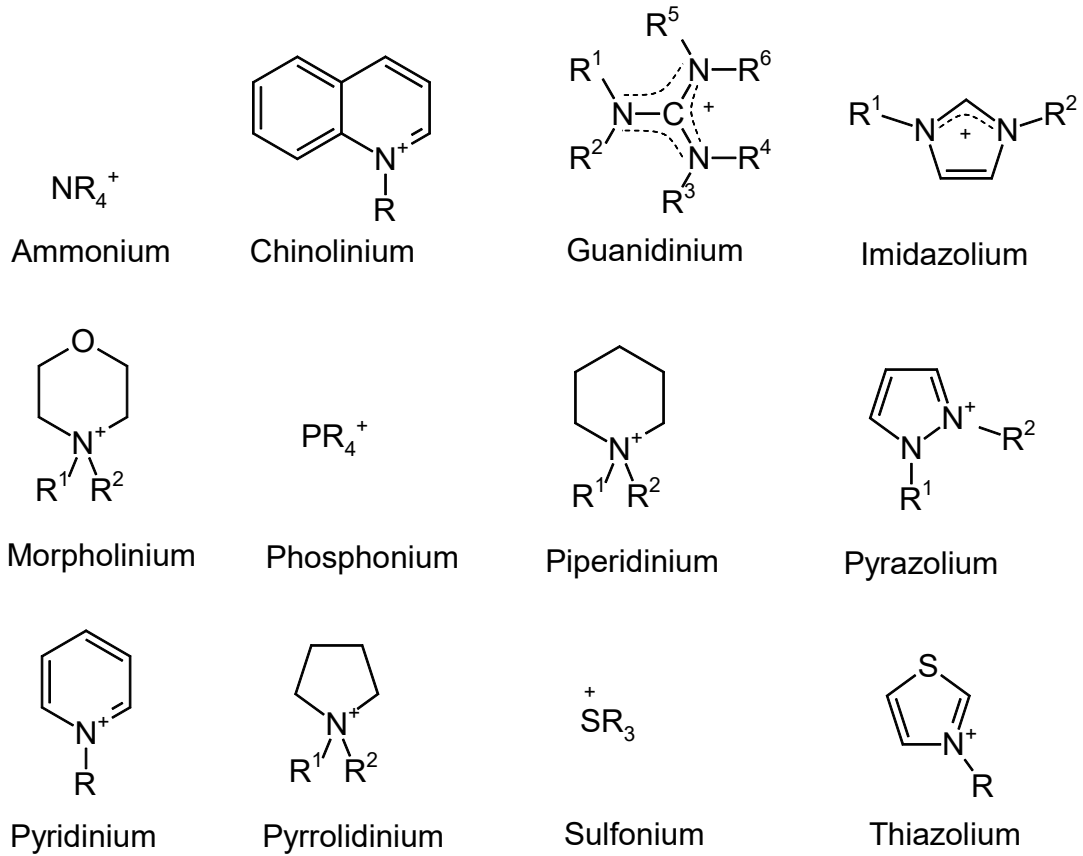


Abbildung 6. Beispiele für Kationen, die in ionischen Flüssigkeiten vorkommen.

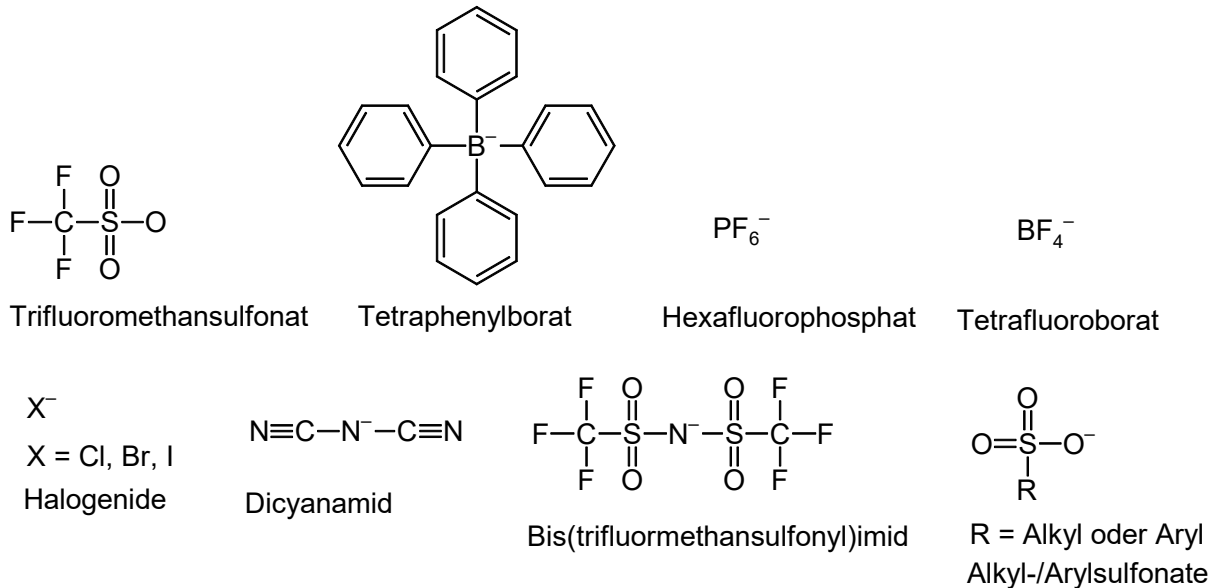


Abbildung 7. Beispiele für Anionen, die in ionischen Flüssigkeiten vorkommen.

2.2.1. Reaktive ionische Flüssigkeiten

Ursprünglich sollten die IL's chemisch inert sein, um als Lösungsmittlersatz zu dienen. Erst vor kurzem wurde vorgeschlagen, flüssige Iminiumsalze mit reaktiven Kationen, wie z. B. Dialkylamino-alkoxy-alkyl-carbenium-tetrafluoroborate oder das Vilsmeier-Haack Addukt als ionische Flüssigkeiten aufzufassen. Diese reaktiven ionischen Flüssigkeiten sollen im Folgenden genauer betrachtet werden.

Diheteroatom-substituierte Carbeniumionen lassen sich am einfachsten durch Alkylierung oder Protonierung von Säureamiden darstellen. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden im Jahre 1904 von A. Bühner unternommen [**Bühner 1904**]. Bei der Umsetzung von Benzamid und Dimethylsulfat erhielt er eine kristalline Verbindung, deren Konstitution erst sehr viel später aufgeklärt wurde [**Bredereck et al. 1961**]. Eine weitere Synthese von derartigen Salzen wurde von H. Meerwein und Mitarbeitern entwickelt [**Meerwein et al. 1961**]. Sie alkylierten Säureamide mit Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten und erhielten so in quantitativer Ausbeute Dialkylamino-alkoxyalkyl-carbenium-tetrafluoroborate. Ebenfalls 1961 konnte M. J. Janssen nachweisen, dass die Protonierung der Säureamide in den meisten Fällen am Sauerstoff erfolgt [**Janssen 1961**]. Eine noch einfachere Synthese für Dialkylamino-alkoxyalkyl-carbenium-salze fanden H. Bredereck und Mitarbeiter in der Umsetzung von *N,N*-disubstituierten Carbonsäureamiden mit Dialkylsulfaten [**Bredereck et al 1963**]. Dabei entstehen Dialkylamino-alkoxyalkyl-carbenium-alkylsulfate in einer Gleichgewichtsreaktion. Die Gleichgewichtslage hängt dabei stark vom eingesetzten Alkylierungsmittel und der Konstitution der Carbonsäureamide (Kettenlänge, N-Substituenten) ab. Verwandte Iminiumsalze bilden sich aus N-Alkyl-lactamen und *N,N,N',N'*-Tetraalkyl-harnstoffen und organischen sowie anorganischen Säuren, Alkylierungs- und Acylierungsmitteln oder anorganischen Säurechloriden. Der wohl bekannteste Vertreter der reaktiven Iminiumsalze dürfte das Vilsmeier-Haack-Addukt sein, das sich aus *N,N*-Dimethylformamid und POCl_3 bildet.

Neuere Arbeiten zu reaktiven ionischen Flüssigkeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit der Ermittlung der Bedingungen, unter welchen eine N- oder eine O-Protonierung stattfindet und mit dem Ermitteln kinetischer Daten (**Morgan et al. 2012**).

Die Verwendung von reaktiven ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyte in Brennstoffzellen wurde bereits diskutiert [**Huang 2006**] ebenso die Verwendung als reaktive, wieder verwertbare Lösungsmittel bei organischen Synthesen [**Kantlehner et al. 2015**].

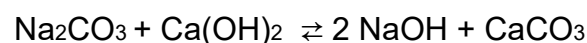
2.3. Holzaufschlussverfahren

2.3.1. Klassische Holzaufschlussverfahren

Die klassischen Sulfat - und Sulfite- Verfahren zum Holzaufschluss zielen in erster Linie auf die Gewinnung von Faserstoffen welcher in der Papierindustrie verwendet wird. Lignin entsteht dabei als Nebenprodukt, das in erster Linie zur Energie- und Chemikalienrückgewinnung verbrannt wird [Lora 2008].

Beim Sulfatprozess handelt es sich um das am meisten verbreitete Verfahren zum Aufschluss von Lignocellulosen. Mehr als zwei Drittel des weltweit hergestellten Zellstoffs werden nach diesem Verfahren produziert. Das Verfahren wurde 1879 von Carl Ferdinand Dahl erfunden und 1884 zum US Patent angemeldet. Bei dem Verfahren wird Holz mit Natronlauge und Natriumsulfid aufgeschlossen. Es wurde angenommen, dass durch Natriumhydroxid die α -O-4 Bindungen gespalten werden, während das stärker nucleophile Natriumsulfid für die Spaltung der β -O-4 Bindungen verantwortlich ist. Da es mittlerweile jedoch als erwiesen gilt, dass im Lignin keine α -O-4 Bindungen vorhanden sind [Watts et al. 2011], ist es wahrscheinlicher, dass durch Natriumhydroxid und Natriumsulfid ausschließlich β -O-4 Bindungen gespalten werden. So beschrieben Satoko et al., dass die β -O-4 Bindungen in Abhängigkeit der sterischen Konstitution und der Substituenten am Aromaten unterschiedlich leicht gespalten werden. So werden z. B. die erythro Verbindungen 2-8-mal schneller gespalten als die threo Isomere. Des Weiteren hat die Anzahl und Position der Methoxy-Gruppen einen großen Einfluss auf die Aufschlussgeschwindigkeit. [Satoko et al. 2015].

Um den Chemikalienverlust des Verfahrens auszugleichen, wird dem Verfahren im Rahmen der Chemikalienrückgewinnung vor der Verbrennung der Schwarzlauge Natriumsulfat zugesetzt (von hier stammt der Name Sulfatverfahren). Nach dem Kochen wird die Lauge (Schwarzlauge) eingedampft und verbrannt, um das zurückbleibende Salz (Mischung aus Natriumcarbonat und Natriumsulfid) zu erhalten. Diese Salzsammelze wird mit gelöschtem Kalk versetzt (kaustifiziert), um das Natriumcarbonat in das für die Kochung benötigte Natriumhydroxid zu überführen (Schema 1):



Schema 1. Herstellung von Natriumhydroxid aus Natriumcarbonat

Der dabei entstehende Kalk fällt als Schlamm aus, der durch Filtration abgetrennt und zur Wiederverwendung zu CaO gebrannt wird. Die nach der Kaustifizierung erhaltene Lösung wird als Weißlauge bezeichnet und kann erneut für den Aufschlussprozess verwendet werden. Sie enthält neben etwa 8-9% Natriumhydroxid und 2% Natriumsulfid auch geringe Mengen an Natriumsulfat und Natriumcarbonat. Das Natriumhydroxid wird regeneriert, der Alkaliverlust durch billiges Natriumsulfat ausgeglichen und etwa 50% der als Schwarzlauge aus dem Holz herausgelösten Bestandteile als Brennmaterial verwendet. Im Vergleich zum Sulfitverfahren wird der Schwefel beim Sulfatverfahren nur intermediär an das Lignin gebunden. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass Xylane unter alkalischen Prozessbedingungen stabiler sind und man beim Aufschluss von Laubholz dadurch höhere Zellstoffausbeuten erhält **[Sixta et al. 2006]**.

Im Gegensatz dazu handelt es sich beim Sulfitprozess in der technischen Umsetzung überwiegend um ein saures Verfahren. Hierbei wird Holz zumeist gemeinsam mit Calcium- oder Magnesiumsulfit aufgeschlossen. Im Laufe des Prozesses werden die Bindungen im Lignin am Kohlenstoff der α -Position sulfoniert und gehen als Lignosulfonate in Lösung. Da der Kohlenstoff der α -Position mit vielen anderen Inhaltsstoffen reagieren kann, ist das Verfahren sehr unflexibel, was den Einsatz unterschiedlicher Rohstoffe angeht und für den Aufschluss extraktreicher Nadelhölzer wie z. B. Kiefer nicht geeignet **[Lebo 2001]**.

Ein drittes Verfahren, dass vor allem in Ländern mit kleinen Holzvorkommen angewendet wird, ist der Sodaprozess. Hierbei werden vor allem Einjahrespflanzen aufgeschlossen. Beim Sodaprozess werden die getrockneten Pflanzen mit Natronlauge aufgeschlossen **[Gierer 1980]**. Betrachtet man die Ergebnisse von Satoko, kann davon ausgegangen werden, dass hierbei vor allem die leicht zu spaltenden β -O-4 Bindungen gespalten werden **[Satoko et al. 2015]**. Rohstoffe mit einem höheren Ligningehalt können durch die Zugabe von Antrachinon mit dem Sodaverfahren aufgeschlossen werden **[Gierer et al. 1979]**.

2.3.2. Holzaufschlussverfahren mit organischen Lösungsmitteln

Obwohl gegenwärtig kein Verfahren, bei dem organische Lösungsmittel als Aufschlussmedium dienen, Großtechnisch genutzt wird, soll nun auf den Holzaufschluss mit organischen Lösungsmitteln oder ionischen Flüssigkeiten eingegangen werden. Die so gewonnenen Lignine sind Gegenstand vieler aktueller Veröffentlichungen. Für

diese schwefelfreien Lignine wurden im Grundlagenbereich bereits viele Anwendungen erschlossen **[Saake und Lehnen 2007]**.

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen wird schon lange nach neuen Holzaufschlussverfahren gesucht. Viele dieser Verfahren arbeiten mit organischen Lösungsmitteln. Beim Ethanol-Wasser Verfahren wird das Lignin mit einer Mischung aus Ethanol und Wasser (ca. 50:50) unter Druck aufgeschlossen. Abhängig von der technischen Umsetzung enthält der Zellstoff unter Umständen noch relativ viel Lignin. Das in der Aufschlusslösung enthaltene Lignin ist jedoch sehr rein **[Diebold et al. 1978]**. Beim Acetosolv- Prozess erfolgt die Delignifizierung im Wesentlichen durch Essigsäure (ggf. unter Zusatz von HCl) **[Nimz und Casten 1986]**. Beim Aufschluss werden sowohl das Lignin, wie auch die Hemicellulosen teilweise acetyliert. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist die hohe Korrosivität des Lösungsmittels **[Schliephacke 1990; Puls et al. 2003]**.

Der Miloxprozess basiert auf dem Einsatz von Ameisensäure/Perameisensäure **[Sundquist 1986; Sudquist et al 1988]**, Milox steht hier für „Milieu“ und „oxidativ“. Die Ameisensäure ist die stärkste einfache Carbonsäure und wirkt sowohl substituierend als auch hydrolysierend auf das Lignin. Das Peroxid wirkt oxidativ spaltend und führt zur Bildung von stark polaren Gruppen am teilweise abgebauten Lignin, wodurch dieses löslich wird. Vorteile des Prozesses sind die – aufgrund des niedrigen Siedepunktes der Ameisensäure – einfache destillative Chemikalienrückgewinnung sowie die relativ gute Bleichbarkeit der Zellstoffe. Des Weiteren ist die Korrosivität der Aufschlusslösung im Vergleich zu anderen sauren Aufschlussmedien relativ gering **[Puls et al. 2003]**.

Ein weiterer Aufschluss mit sauren Lösungsmitteln ist der Formacellprozess. Hierbei wird ein Gemisch aus Ameisensäure und Essigsäure als Aufschlussystem verwendet **[Nimz und Schöne 1994]**, wegen des niedrigen pK_a Werts der Ameisensäure ($pK_a = 3.77$) werden hier keine weiteren Katalysatoren benötigt. Wie bei allen mit Essigsäure oder Ameisensäure arbeitenden Verfahren stellt auch hier die hohe Korrosivität der Aufschlusslösung ein Problem dar. Die Gruppe um Puls konnte jedoch zeigen, dass die Korrosivität hier geringer ist als beim Acetosolv Verfahren **[Puls et al. 2003]**.

Ein Prozess, der mit alkalischen organischen Lösungsmitteln arbeitet ist der MEA Prozess **[Wallis 1978]**. Hierbei erfolgt die Delignifizierung durch das basische Monoethanolamin. Für eine ausreichende Delignifizierung muss unter Druck ge-

arbeitet werden. Das hierbei erhaltene Lignin weist einen hohen Stickstoffanteil auf. Je nach Anwendung kann es sich hierbei um einen Vor- oder einen Nachteil handeln. Neben den reinen „Organosolv-Verfahren“ gibt es einige Verfahren, die neben organischen Lösungsmitteln noch anorganische Chemikalien verwenden. Hierzu gehören das Organocell-, das ASAM- und das AlkaPolP-Verfahren. All diese Aufschlüsse laufen im Alkalischen ab. Das Organocell Verfahren wurde bereits großtechnisch angewendet, wurde jedoch wegen mehrerer technischer Probleme nach wenigen Jahren wieder stillgelegt [**Manstorfer 2014**]. Beim Organocell Verfahren erfolgt der Aufschluss mit einer Mischung aus Wasser, Methanol, Antrachinon und Natronlauge [**Baumeister und Edel 1983; Schliephacke 1990**]. In der großtechnischen Anlage wurde das Lignin zur Chemikalienrückgewinnung und Energiegewinnung verbrannt. In vorherigen Technikumsanlagen konnte es jedoch isoliert und separat verwertet werden. Der ASAM-Prozess verwendet neben Natriumsulfit und Natriumhydroxid/ Natriumcarbonat noch Methanol als Lösungsmittel. Es handelt sich grundsätzlich um einen **Alkalischen Sulfitprozess** mit **Anthrachinon-** und **Methanolzusatz** [**Patt und Kordsachia 1986, Patt et al 1987, 1990**]. Mit diesem Verfahren lassen sich Zellstoffe erzeugen, deren mechanischen Eigenschaften Sulfatzellstoffe übertreffen. Die Faserstoffe weisen niedrige Restligningehalte sowie eine sehr gute Bleichbarkeit auf, wie sie sonst nur für Sulfitzellstoffe typisch ist. Der Nachteil des Verfahrens liegt in der aufwendigen Chemikalienrückgewinnung. Der AlkaPolP Prozess arbeitet mit alkalischem Glycerin [**Engel et al. 2013**]. Das Verfahren erlaubt es, nicht nur Laubholz und Einjahrespflanzen, sondern auch Nadelhölzer effektiv zu fraktionieren. Nachteilig ist, dass es, wegen der hohen Viskosität des Glycerins, ein hohes Flottenverhältnis von 1:13 und eine große Menge an Alkali (20-120% bezogen auf Holz) benötigt. [**Hundt et al. 2013**].

Ferner wurden Aufschlusssysteme aus unterschiedlichen Alkoholen und sauren Katalysatoren für den Aufschluss unterschiedlicher Holzarten erprobt. Ein Verfahren, bei dem ebenfalls wässriges Glycerin, hier jedoch in Gegenwart von Säuren, verwendet wird, wurde für den Aufschluss von Zuckerrohrbagasse eingesetzt. [**Martin et al. 2013**]. An der Universität Hamburg wurden Holzaufschlussversuche mit ein – und mehrwertigen Alkoholen (1:1 Mischung mit Wasser) in Gegenwart von Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) durchgeführt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Alkohole in Abhängigkeit der Anzahl an Kohlenstoffatomen eine unterschiedlich starke Delignifizierung bewirken [**Gast 1988**].

Weitere Lösungsmittel, die bereits für Aufschlussversuche verwendet wurden, sind Methoxyethanol (MeGI) und Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA). Methoxyethanol wurde vor allem von Fuchs für Holzaufschlüsse verwendet **[Fuchs 1929]**. Tetrahydrofurfurylalkohol wurde für den Aufschluss von Reisstroh verwendet. Hierzu wird Reisstroh mit Salzsäure 4 h auf 124 °C erhitzt. Dabei gehen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur hauptsächlich die Hemicellulosen und das Lignin in Lösung **[Ho et al. 2009]**. Die Autoren geben an, dass die Delignifizierung des Verfahrens vollständiger verläuft als bei vergleichbaren alkalischen Aufschlüssen.

Ein ganz neues Konzept besteht in der einstufigen Trennung aller im Holz vorhandenen Bestandteile in einem zweiphasigen Aufschlussystem. Hierzu wird Holz mit einem Gemisch aus Wasser und 2-Methyltetrahydrofuran in Gegenwart katalytischer Mengen Oxalsäure mehrere Stunden auf 80-140 °C erhitzt. Oxalsäure bewirkt hierbei eine selektive Spaltung der Hemicellulose zu Monosachariden. Bei dem Prozess bleibt die Cellulose ungelöst zurück. Die Monosacharide, überwiegend Xylose, befinden sich in der wässrigen Phase, während sich das Lignin in der organischen Phase löst. Hierbei werden oberhalb von ca. 125 °C gute Delignifizierungen erhalten, allerdings beobachtet man ab einer Temperatur von 125 °C bereits einen verstärkten Abbau von Cellulose. **[von Stein et al. 2011]**.

2.3.3. Holzaufschluss mit ionischen Flüssigkeiten

Im Jahr 1934 entdeckte Charles Graenacher, dass sich Cellulose in Salzsäuremelzen löst. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes des verwendeten N-Ethylpyridiniumchlorids (118 °C) wurde diese Beobachtung jedoch nicht zur Holzfraktionierung in Betracht gezogen. **[Graenacher 1934]**. Im Jahr 2002 fanden Swatloski et al **[Swatloski et al. 2002]**, dass sich Cellulose in 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIMCL) löst. Dies kann als Beginn der Verwendung ionischer Flüssigkeiten in der Cellulosechemie betrachtet werden. **[Rogers, et al. 2006]**. In den letzten Jahren zeigte sich, dass vor allem ionische Flüssigkeiten mit Imidazoliumionen ein überragendes Lösungsvermögen für Cellulose aufweisen **[Brandt et al. 2011]**. Die besten Löslichkeiten wurden dabei mit 1-Alkyl-3-methylimidazoliumhalogeniden **[Swatloski, et al. 2002]** und 1-Alkyl-3-methylimidazoliumcarboxylaten **[Sun et al. 2009]** erreicht (jeweils bis 25Gew.-%). Besonders die letztgenannten ionischen Flüssigkeiten sind aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes und der geringen Toxizität sehr vielversprechende Lösungsmittel. Möchte man die Cellulose isolieren, können die gelösten

Bestandteile durch die Zugabe eines Antisolvens, wie z. B. Wasser, aus der ionischen Flüssigkeit zurückgewonnen werden. Problematisch bei diesen Aufschlüssen ist, dass es während der mehrstündigen Behandlung bei über 100 °C auch zum Abbau der gelösten Kohlenhydrate kommt, wodurch die Produktausbeuten verringert und die Rückgewinnung der ionischen Flüssigkeit erschwert wird **[Viell et al. 2013]**. Dadurch wird das Recycling aufwendig und das Verfahren teuer. In den Cellulose lösenden ionischen Flüssigkeiten werden als Anionen in den meisten Fällen Halogenide verwendet.

Bereits 1952 wurde von Schuerch berichtet, dass ein gutes Lösungsmittel für Lignin die Fähigkeit haben muss, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden **[Schuerch 1952]**. Pu et al. **[2007]** versuchten als erste, Kraft Lignin in ionischen Flüssigkeiten zu lösen. Hierbei wurde festgestellt, dass die dafür am besten geeigneten ionischen Flüssigkeiten Methylsulfat- oder Acetationen enthalten. Lee et al. **[Lee et al 2009]** versuchten dagegen, zu Holz zu delignifizieren. Hierbei wurde, wie bereits von Pu beschrieben, festgestellt, dass 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (BMIMCL) ab 80 °C nicht mehr selektiv Lignin sondern ebenso die anderen Holzbestandteile löst. Bei 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat konnte dies nicht festgestellt werden. Es wurde deshalb angenommen, dass 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat selektiv mit Lignin reagiert. An der RWTH Aachen wurden ebenfalls mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat Versuche durchgeführt. Hierbei konnten bis zu 18% des Lignins gewonnen werden. Im Rahmen dieser Versuche wurde jedoch festgestellt, dass Fichtenholz deutlich resistenter gegenüber der ionischen Flüssigkeit ist und sich daher für diese Art der Vorbehandlung weniger eignet **[Viell et al. 2013]**. Die Gruppe um Laborie an der Universität Freiburg beschäftigt sich ebenfalls mit der Lignin Extraktion mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat **[Abushammala et al. 2015]**. Im Vergleich zu den Versuchen an der RWTH Aachen sollte hier jedoch keine Cellulose für die Verzuckerung sondern kristalline Nanocellulose gewonnen werden. In einem zweistufigen Verfahren konnte hierbei mit 44% Ausbeute (bezogen auf die im Holz enthaltene Cellulose) kristalline Nanocellulose erhalten werden.

Vergleichende Untersuchungen zur Lignin Löslichkeit in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten stammen von der Arbeitsgruppe Ragauskas **[Pu, et al. 2007]**. Bei den Untersuchungen wurde Kraftlignin aus Fichtenholz in verschiedenen Alkylimidazoliumsalzen (CF_3SO_3^- , MeSO_4^- , Cl^- , Br^- , PF_6^-) gelöst. Es wurde unter anderem festgestellt, dass die Ligninlöslichkeit deutlich vom Anion der ionischen Flüssigkeit

abhängt. Ionische Flüssigkeiten, deren Anionen komplexer Natur sind wie z. B. BF_4^- oder PF_6^- , besitzen nur ein geringes Lösevermögen für Lignin.

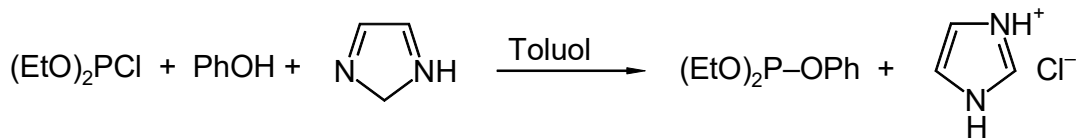
Weitere Forschungsprojekte beschäftigen sich damit, das gesamte Holz in ionischen Flüssigkeiten zu lösen. Als erstes wurde ebenfalls von der Gruppe um Rogers von solchen ionischen Flüssigkeiten berichtet **[Fort et al. 2007]**. Wie von Pu et al. beschrieben, löst 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (BMIMCL) bei niedrigen Temperaturen selektiv Cellulose und bei hohen Temperaturen das gesamte Holz **[Pu et al. 2007]**. Kilpeläinen et al. untersuchten den Einfluss von Temperatur und Zeit auf den Lösevorgang des gesamten Holzes für verschiedene ionische Flüssigkeiten. Hierbei wurde ermittelt, dass die Selektivität der IL durch lange Aufschlusszeiten und hohe Temperaturen verloren geht. Das gleiche gilt für vorherige Mahl-Prozesse des Holzes, die eine Zerstörung von Lignin- und Cellulose-Strukturen bewirken und dadurch ebenfalls die Selektivität der IL für Cellulose oder Lignin verringern **[Kilpeläinen et al. 2007]**.

Egal welches der Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten man nun betrachtet, Holzaufschlüsse mit reinen ionischen Flüssigkeiten dürften sich kaum etablieren. Ursache dürfte vor allem der hohe Preis der ionischen Flüssigkeiten sein **[George et al. 2015]**.

2.3.4. Holzaufschlüsse mit reaktiven ionischen Flüssigkeiten

Ursprünglich sind ionische Flüssigkeiten als umweltfreundliche „Lösungsmittel-Ersatzstoffe“ konzipiert worden. Da Lösungsmittel bei chemischen Prozessen inert sein sollen, weisen ionische Flüssigkeiten der ersten Generation naturgemäß weder reaktive Kationen noch reaktive Anionen auf. Es wurde hier lediglich versucht, die neuartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten auszunutzen. Ein neuer Ansatz für den Einsatz ionischer Flüssigkeiten besteht darin, reaktive ionische Flüssigkeiten auf Iminiumsalz Basis zu verwenden, die sich an der Reaktion beteiligen und am Ende der Umsetzung wieder als neue, modifizierte ionische Flüssigkeiten vorliegen. Da es konstitutionell stark unterschiedliche Iminiumsalze gibt, sollte die Methode breit anwendbar sein. Bei diesem Konzept kann die Reaktivität der ionischen Flüssigkeit mit den Vorteilen des niedrigen Dampfdruckes und der hohen Lösungsmittelpolarität verknüpft werden. Häufig verlaufen solche Reaktionen unter Phasentrennung, wodurch die Aufarbeitung der Ansätze außerordentlich erleichtert wird **[Kantlehner 2011]**. Bisher ist der einzige industrielle Prozess, bei dem eine ionische Flüssigkeit eine tragende Rolle spielt, das BASIL-

Verfahren der BASF. Bei diesem Verfahren zeigen sich die Vorteile der Verknüpfung von Reaktivität und physikalisch chemischen Eigenschaften. Bei dem Verfahren wird nämlich die ionische Flüssigkeit, Imidazolium-Hydrochlorid, neben dem gewünschten Produkt – Diethoxy-phenoxyphosphan – im Verlauf der Umsetzung von Chlor-diethoxyphosphan mit Phenol erzeugt, indem der gebildete Chlorwasserstoff durch Imidazol abgefangen wird (Schema 2).



Schema 2. BASIL-Verfahren zur Synthese von Diethoxy-phenoxyphosphan

Der Ansatz trennt sich dabei in 2 Phasen, kann aber leicht gerührt werden. Zur Aufarbeitung wird die, das Produkt enthaltende, Toluolphase abgetrennt und destillativ aufgearbeitet. Beim herkömmlichen Verfahren wurde Triethylamin als HCl-Fänger benutzt. Dabei scheidet sich das bei der Umsetzung entstehende Triethylamin-Hydrochlorid fest ab. Der Ansatz kann daher nur bei Verwendung großer Lösungsmittelmengen durch Rühren vermischt werden, was zu langen Reaktionszeiten führt. Zudem ist im ersten Aufarbeitungsschritt eine Filtration zur Abtrennung des Triethylamin-Hydrochlorids erforderlich [Volland et al. 2003].

Wie bei dem Verfahren zu sehen ist, kann die aus Imidazol-Hydrochlorid bestehende ionische Flüssigkeit sehr einfach und kostengünstig in situ hergestellt werden. Dies könnte sie auch für andere Anwendungen interessant machen [Huang 2006]. Es gibt bereits einige Arbeiten zum Holzaufschluss mit reaktiven ionischen Flüssigkeiten. In einer Arbeit von Brandt [Brandt et al. 2011] wird der Aufschluss von Miscanthus unter anderem mit einer Mischung aus 1-Butyl-3-methylimidazolium-hydrogensulfat und Wasser, 1-Butyl-3-methylimidazolium-methylsulfat und Wasser sowie 1-Butylimidazolium-hydrogensulfat und Wasser durchgeführt. Hierbei gehören jedoch nur die ionischen Flüssigkeiten zur Gruppe der RIBIL's, die das Hydrogensulfat Anion, das 1-Butylimidazolium Ion oder beides enthalten. Im Laufe des Aufschlusses gehen der Großteil des Lignins und der Großteil der Hemicellulose in Lösung, während die Cellulose ungelöst zurück bleibt. Im Anschluss an den Aufschluss wird die Cellulose abfiltriert und das Lignin durch Zugabe von Wasser aus dem Filtrat gefällt. Die Ausbeute sowie die Zusammensetzung der Faserstoffe sind in Tabelle 4 aufgeführt.

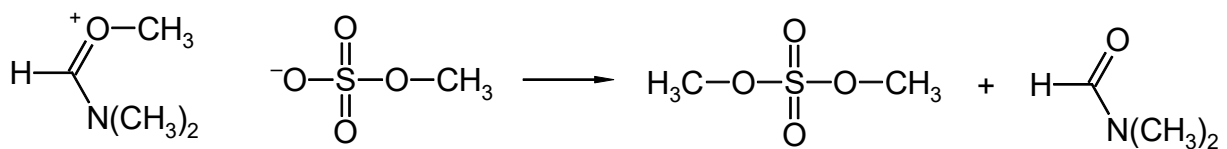
Tabelle 4. Ausbeuten und Zusammensetzung von Lignin und Cellulose beim Holzaufschluss mit ionischen Flüssigkeiten [Brandt et al. 2011]

Ausgangssubstanz	Ausbeute		Zusammensetzung Faserstoff				
	Faserstoff [%]	Glu [%]	Xyl [%]	Ara [%]	Man [%]	Gal [%]	Lig [%]
Rohstoff	100	43.6	18.3	3.4	1.1	2.4	26.5
[C ₄ C ₁ im]*MeSO ₄ 2 h	90	50.4	20.3	2.3	1.3	1.4	21.4
[C ₄ C ₁ im]*HSO ₄ 2 h	72	61.8	11.9	0.0	0.0	0.0	20.7
[C ₄ C ₁ im]*HSO ₄ 22 h	44	89.8	7.5	0.0	0.0	2.2	3.8
[C ₄ Him]**HSO ₄ 4 h	50.5	81.0	5.7	0.0	0.7	1.4	9.9

*[C₄C₁im] steht für das Butyl-Methylimidazoliumion; **[C₄Him] steht für das Butylimidazoliumion
Bedeutung der Abkürzungen: „Glu“ steht für Glucose, „Ara“ für Arabinose, „Man“ für Mannose, „Gal“ für Galactose, „Lig“ für Lignin

Da der Aufschluss mit 1-Butylimidazolium-hydrogensulfat bei unterschiedlichen Reaktionszeiten durchgeführt wurde, sind die Werte nur bedingt vergleichbar. Es ist jedoch ersichtlich, dass mit RIBIL`s eine effektivere Trennung der Holzbestandteile gelingt und dabei reinere Zellstoffe erhalten werden. Die Lignine wurden in der Arbeit nicht genauer charakterisiert [Brandt et al. 2011]. Von derselben Gruppe wurde ermittelt, dass ionische Flüssigkeiten, die sich aus Amininen und Schwefelsäure bilden, sehr gut für die Lignin Extraktion geeignet sind. Die Gruppe beschäftigte sich hierbei jedoch hauptsächlich mit der Hydrolyse der Zucker im Anschluss an die Vorbehandlung mittels ionischer Flüssigkeit [George et al. 2015]. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Faserstoffausbeuten von Größe und Substitutionsgrad des Kations abhängen. Aus Untersuchungen an der HTW Aalen [Kantlehner 2012] ist bekannt, dass Fichtenholz mit reaktiven ionischen Flüssigkeiten in Lignin, Cellulose und Hemicellulose getrennt werden kann. Die hierfür verwendeten ionischen Flüssigkeiten sind aus Alkoxy-methyleniminiumsalzen aufgebaut und lösen Lignin und Hemicellulose. Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung von Addukten aus Dialkylsulfaten und Säureamiden erhalten. Die mit Hilfe dieser Addukte erhaltenen Lignine sind hinsichtlich Ausbeute, Löslichkeit und elementarer Zusammensetzung nahezu identisch. Das Ligninlösevermögen der Alkoxy-methyleniminiumsalze hängt, wie auch bei Verwendung der von den Arbeitsgruppen von T. Welton [Brandt et al. 2007] sowie J. Ragauskas [Pu et al. 2007] beschriebenen Imidazolium und Ammonium-

Salze erheblich von der Natur der im Salz vorhandenen Anionen sowie der verwendeten Lösungsmittel ab. Erstmals wurde hierbei auch eine Holzextraktion mit dem Vilsmeier-Haack-Reagenz beschrieben. Dabei lassen sich hohe Ligninausbeuten erzielen. Die dabei anfallenden Lignine weisen jedoch einen erheblichen Chlorgehalt auf. Des Weiteren wurde gefunden, dass sich die Delignifizierung bei Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit großen, lipophilen Anionen verschlechtert. Weder Addukte aus Dimethylformamid/Toluolsulfonsäure noch Dimethylformamid/Toluolsulfonsäure-methylester sind zur Delignifizierung von Biomasse geeignet. Es wurde vermutet, dass nicht die Lipophilie, sondern die Basizität der Anionen einen großen Einfluss auf die Delignifizierung hat. Ein Nachteil der Verwendung von Addukten aus Formamiden und Dialkylsulfaten zum Holzaufschluss bei höheren Temperaturen könnte in der Zersetzung derartiger Addukte ab einer Temperatur von 100 °C liegen. Hierbei spalten sich die Addukte in ihre Edukte zurück, wodurch toxische Dialkylsulfate frei werden (Schema 3). Dies konnte im Rahmen von Head Space Messungen an der Hochschule Aalen am Dimethylformamid/Dimethylsulfat-Addukt nachgewiesen werden (Abb. 8). Hierbei erhält man ab einer Temperatur von ca. 100 °C einen sprunghaften Anstieg der DMS Konzentration [Saur 2012].



Schema 3. Thermische Rückspaltung des DMF/DMS-Addukts

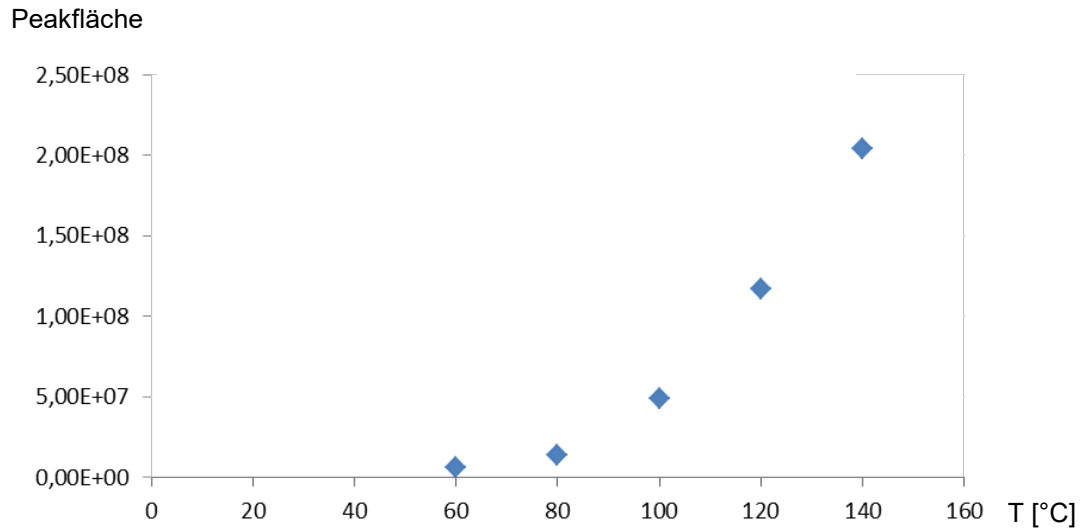


Abbildung 8. Zunahme der Dimethylsulfatkonzentration in der Gasphase über dem DMF/DMS-Addukt als Funktion der Temperatur (GC Head Space Messungen des DMF/DMS Komplexes) **[Saur 2012]**

3. Theoretischer Teil – Ergebnisse und Diskussion

3.1. Allgemeines

3.1.1. Rohstoffanalyse

Die verwendeten Hölzer wurden hinsichtlich ihres Lignin-, Cellulose- und Hemicellulose-Gehaltes untersucht. Die mengenmäßigen Anteile der einzelnen Bestandteile [in % auf absolut trockenes Holz (atro)] nach Totalhydrolyse und anschließender gravimetrischer Bestimmung des Lignins sowie chromatographischer Bestimmung der Monosacharide sind in Abbildung 9 angegeben. Die Summe der analytisch ermittelten Holzbestandteile ist stets kleiner als 100% (fehlende Harzbestandteile, organische Säuren, säurelösliche Lignine, Methoden-bedingte Verluste sowie anorganische Bestandteile)

[% bez. atro Holz]

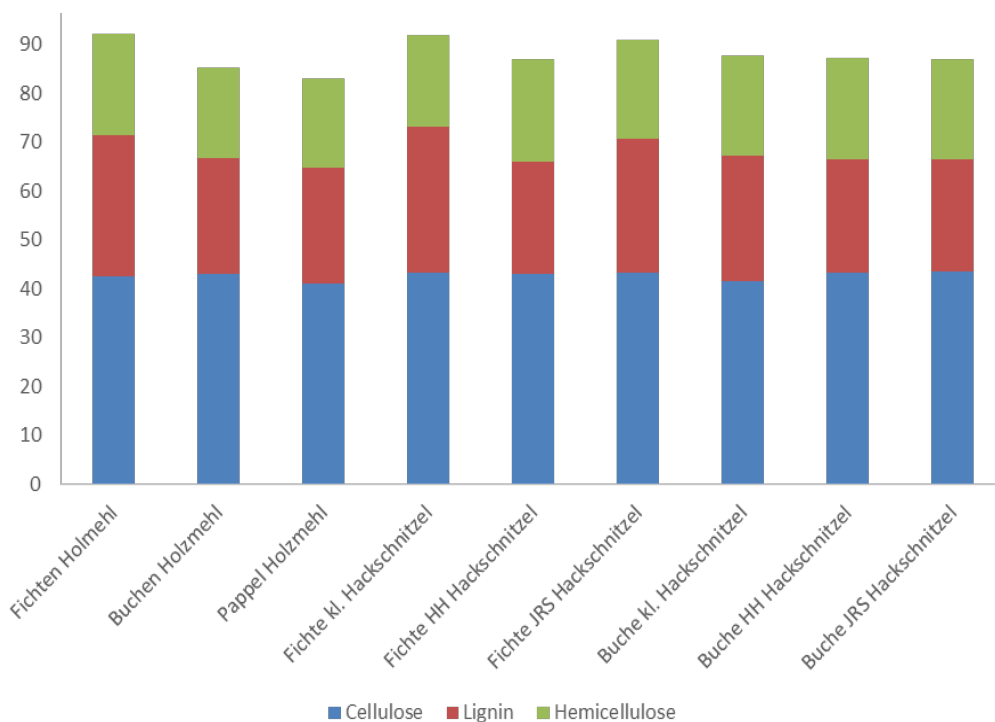
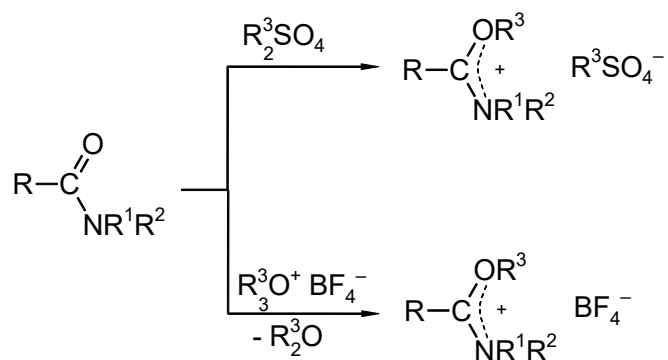


Abbildung 9. Analyse der verwendeten Rohstoffe

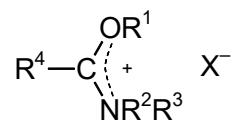
3.1.2. Synthese ionischer Flüssigkeiten

Säureamide werden durch Alkylierungsmittel wie Dialkylsulfate [Bühner 1904, Brederick 1964] oder Oxoniumsalze [Meerwein 1956] am Sauerstoff angegriffen, wobei Alkoxy-methyleniminiumsalze entstehen (Schema 4).

In Analogie dazu wurden Säureamide und Harnstoffe mit Alkylierungsmitteln oder Säuren in der in der Tabelle angegebenen Stöchiometrie zu den Iminiumsalzen **1-12** (Abb. 10 und 11) umgesetzt. Bei allen Versuchen wurde dabei das Säureamid bzw. der Harnstoff vorgelegt und die entsprechende Säure bzw. das Alkylierungsmittel zugegeben.

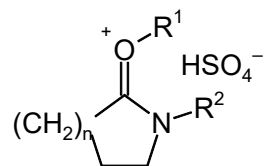


Schema 4. Alkylierung von Säureamiden durch Dialkylsulfate bzw. Oxoniumsalze

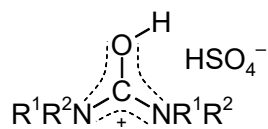


1	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
R1	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃ CH ₂	H
R2	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Bu	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R4	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H
X	CH ₃ SO ₄	HSO ₄	HSO ₄	HSO ₄	HSO ₄	HSO ₄	HSO ₄	½[SO ₄]	H ₂ SO ₄ /HSO ₄	H ₂ PO ₄	CH ₃ SO ₃	CF ₃ SO ₃	BF ₄	BF ₄

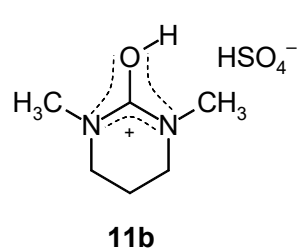
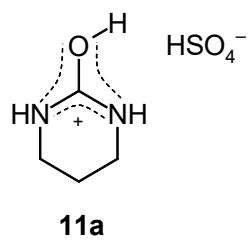
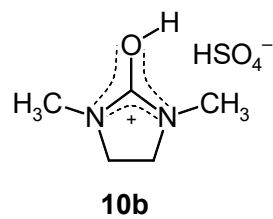
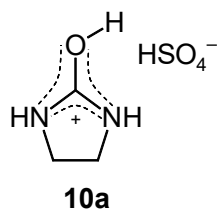
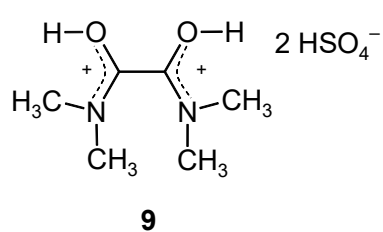
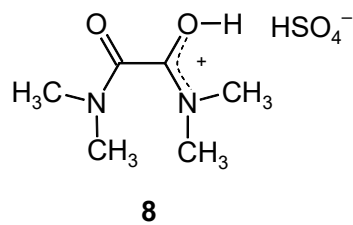
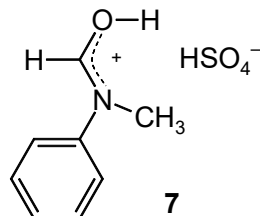
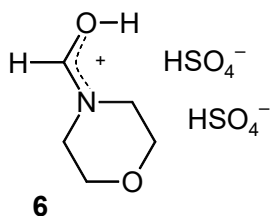
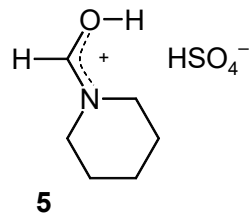
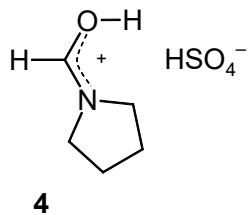
Abbildung 10. Alkoxy- bzw. Hydroxyalkylideniminiumsalze **1a-1n**



2	a	b	c	d
n	1	1	2	3
R ¹	H	H	H	H
R ²	H	CH ₃	H	H



3	a	b
R ¹	H	CH ₃
R ²	H	CH ₃



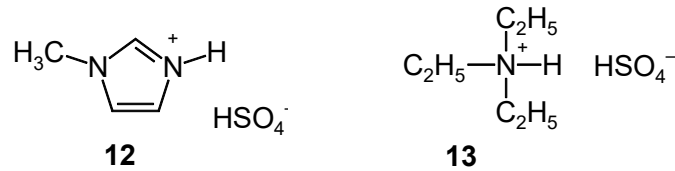


Abbildung 11. Hydroxyalkylideniminiumhydrogensulfat **2-12** und Triethylammoniumhydrogensulfat (**13**)

3.2. Qualitativer Vergleich des chemischen Verhaltens von Schwefelsäure und dem Addukt aus *N,N*-Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b)

Im Rahmen des hier vorgestellten Verfahrens wurden Katalysatoren, welche aus Schwefelsäure oder Dimethylsulfat und einem Säureamid bestehen, eingesetzt. Es sollte nun untersucht werden, ob sich dieses Verfahren von einem Aufschluss unterscheidet, bei dem nur Schwefelsäure als Katalysator dient.

Hierzu wurden vergleichende Versuche unternommen, bei denen zum einen das DMF/H₂SO₄ Addukt und zum anderen H₂SO₄ als Katalysatoren eingesetzt wurden. Die Systeme wurden hinsichtlich Korrosivität, Recyclierbarkeit der Lösungsmittel, Aufschlusseffizienz und Lignin bzw. Faserstoff Qualität untersucht.

3.2.1. Vergleich des korrosiven Verhaltens von Schwefelsäure und des Adduktes aus *N,N*-Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b) bzw. Salzsäure und des Adduktes aus *N,N*-Dimethylformamid und Salzsäure

Die korrodierende Wirkung eines Aufschlusssystems ist in der Technik von erheblicher Bedeutung, bestimmt sie doch die Stahlqualität, aus dem die Aufschlussreaktoren gefertigt werden müssen. Da die korrosive Wirkung von Schwefelsäure auf die meisten Stähle bekannt ist, sollte hier vergleichend ermittelt werden, inwieweit sich die verwendeten ionischen Flüssigkeiten von Schwefelsäure in dieser Hinsicht unterscheiden. Zusätzlich wurden Salzsäure und das Dimethylformamid/Salzsäure-Addukt miteinander verglichen.

Hierzu wurden 5 cm lange, verzinkte Eisennägel in Reagenzgläser mit dem Gemisch aus Lösungsmittel sowie dem DMF/H₂SO₄-Addukt, dem DMF/HCl-Addukt, HCl oder H₂SO₄ gegeben. Das System wurde bei Raumtemperatur mehrere Tage stehen gelassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 und Abbildung 12/13 dargestellt.

Tabelle 5. Korrosives Verhalten unterschiedlicher Aufschlussmedien mit DMF/H₂SO₄-Addukt oder H₂SO₄; THFA: Tetrahydrofurfurylalkohol, MeGI: Methoxyethanol (Methoxyethanol)

Lösungsmittel	Katalysator	Beobachtung nach 8 h	Beobachtung nach 16 h	Beobachtung nach 48 h
THFA	ohne	Keine	LM verfärbt sich gelb	Nagel verfärbt sich schwarz
THFA	1.8% 1b	Bläschenbildung	Bläschenbildung	LM leicht gelb
THFA	1% H ₂ SO ₄	LM verfärbt sich gelb	Nagel verfärbt sich	
MeGI	ohne	Keine	LM verfärbt sich gelb	Nagel verfärbt sich schwarz
MeGI	1.8% 1b	Bläschenbildung	Bläschenbildung	LM verfärbt sich gelb
MeGI	1% H ₂ SO ₄	LM verfärbt sich gelb	Nagel verfärbt sich schwarz	

Tabelle 6. Korrosives Verhalten der Aufschlussmedien mit HCl und DMF/HCl

Lösungsmittel	Katalysator	Beobachtung 8 h	Beobachtung 16 h	Beobachtung 48 h
THFA	ohne	Keine	keine	keine
THFA	1.8% DMF/HCl	LM verfärbt sich	Bläschenbildung	Nagel verfärbt sich
THFA	1% HCl	LM verfärbt sich	Nagel verfärbt sich	Belag blättert ab
MeGI	ohne	Keine	keine	keine
MeGI	1.8% DMF/HCl	LM verfärbt sich	Bläschenbildung	Nagel verfärbt sich
MeGI	1% HCl	LM verfärbt sich	Nagel verfärbt sich	Belag blättert ab

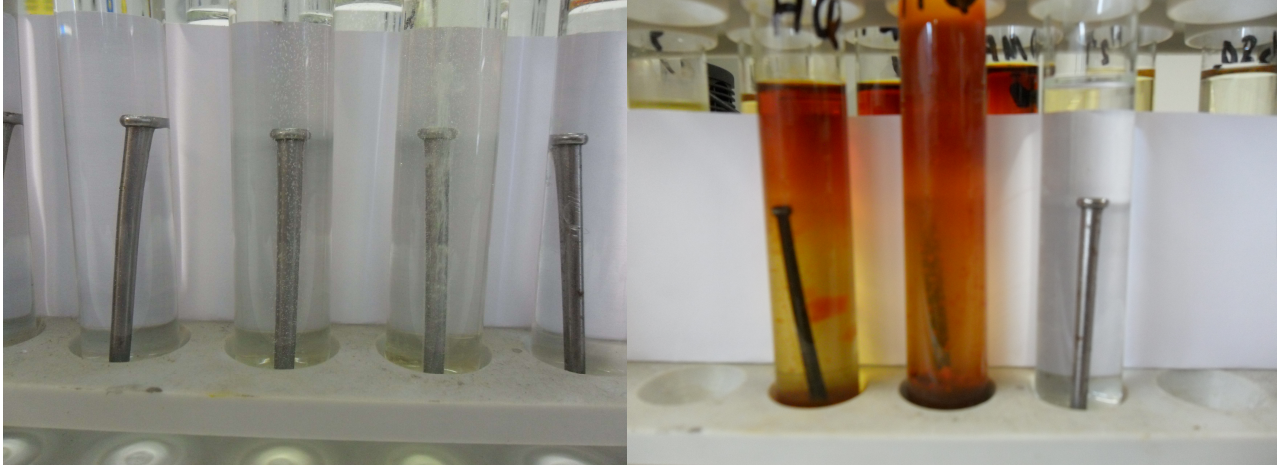


Abbildung 12. Von links nach rechts: DMF/H₂SO₄, H₂SO₄, HCl, reiner Methoxyethanol. Alle Versuche in THFA. Das linke Bild entstand nach 1 h, das rechte Bild entstand nach einer Woche

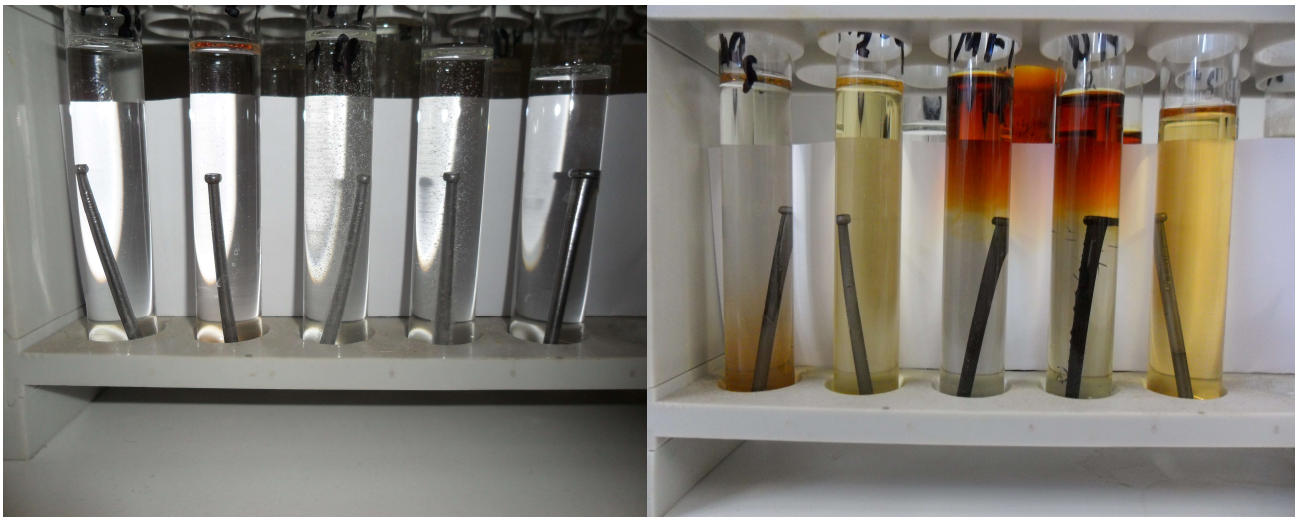


Abbildung 13. Von links nach rechts: DMF/H₂SO₄, H₂SO₄, DMF/HCl, HCl, reiner THFA. Alle Versuche in THFA. Das linke Bild entstand nach 1 h, das rechte Bild entstand nach einer Woche

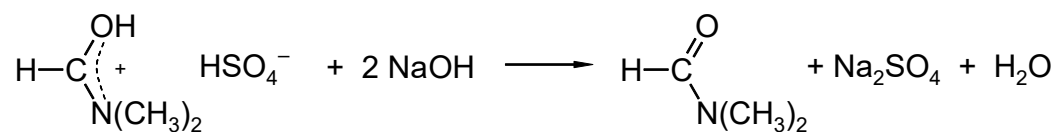
Wie die Ergebnisse in der Tabelle 5 in Verbindung mit den Abbildungen 12/13 zeigen, hat das Addukt **1b** eine korrosionsinhibierende Wirkung auf den verzinkten Eisennagel, während Schwefelsäure die Korrosion sichtbar beschleunigt.

Um zu untersuchen, wie sich die Aufschlusssysteme bei denen DMF/HCl und HCl als Katalysator fungieren in ihrer korrodierenden Wirkung unterscheiden, wurden entsprechende Versuche mit den Katalysatoren durchgeführt (Tab. 6). Auch hierbei wurde die korrosionsinhibierende Wirkung des DMF sichtbar.

Die Schnelltests zeigen, dass Aufschlusssysteme bei denen H_2SO_4 bzw. HCl allein als Katalysatoren dienen, deutlich korrosiver sind als Systeme, bei denen $\text{DMF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. DMF/HCl -Addukte diese Funktion übernehmen. Um eine genaue Aussage zu treffen, müssten die Systeme in einer Korrosionsstudie wie von Puls et al. für den Acetosolv, Formalcell und Milox Prozess beschrieben, an unterschiedlichen Werkstoffen getestet werden, um die Oberflächenkorrosion und die Gewichtsabnahme zu bestimmen [Puls et al. 2003].

3.2.2 Verhalten von Schwefelsäure bzw. des Adduktes aus *N,N*-Dimethylformamid und Schwefelsäure (**1b**) gegenüber Lösungsmitteln

Die Wirtschaftlichkeit von Holzaufschlussverfahren bei Organosolv-Verfahren hängt maßgeblich davon ab, in welchem Ausmaß die bei den Prozessen verwendeten organischen Lösungsmittel zurückgewonnen werden können. Bei der Herstellung der Aufschluslösungen konnte beobachtet werden, dass sich Tetrahydrofurfurylalkohol dunkel verfärbt, sobald man Schwefelsäure hinzutropft. Tropft man jedoch das Addukt **1b** zu Tetrahydrofurfurylalkohol, so tritt diese Dunkelfärbung nicht auf. Es wurde vermutet, dass die Schwefelsäure mit dem Lösungsmittel reagiert, während das Addukt **1b** keine sichtbare Reaktion mit dem Lösungsmittel eingeht. Um dies genauer zu untersuchen, wurden der Katalysator **1b** und das Lösungsmittel gemeinsam mit 0.5 ml Wasser unter Rühren erhitzt. Anschließend wurde neutralisiert (Schema 5) und das Lösungsmittel gemeinsam mit dem entstehenden Wasser und dem Säureamid im Vakuum abdestilliert.



Schema 5. Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfat mit Natriumhydroxid (Neutralisation)

Der Rückstand bestand aus Natriumsulfat und nicht flüchtigen Produkten, die aus dem Lösungsmittel entstehen. Er wurde gewogen und NMR-spektroskopisch untersucht. Der Soll-Rückstand besteht aus dem theoretisch zu erwartenden Reaktionsprodukt der Neutralisation (Natriumsulfat), während der Ist-Rückstand aus dem tatsächlichen Reaktionsprodukt der Neutralisation und den nicht flüchtigen Reaktions-

produkten, die aus dem Lösungsmittel gebildet werden, besteht. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7. Übersicht über die Stabilität der Lösungsmittel (in Gegenwart saurer Katalysatoren). Die prozentuale Angaben für den Soll- bzw. Ist-Rückstand bezieht sich auf das eingesetzte Aufschlussmittel.

LM (50 ml)	Säure Menge	T [°C]	t [min]	Soll-Rückstand (Na ₂ SO ₄) [%] bezogen auf den Ansatz	Ist-Rückstand bezogen auf den Ansatz
Methoxyethanol	DMF/H ₂ SO ₄ (0.5 g)	124	120	0.85	1.25
Methoxyethanol	DMF/2H ₂ SO ₄ (0.4 g)	124	120	0.85	1.70
Methoxyethanol	H ₂ SO ₄ (0.1 g)	124	120	0.28	7,00
THFA	DMF/H ₂ SO ₄ (0.5 g)	124	120	0.85	3.85
THFA	DMF/2H ₂ SO ₄ (0.4 g)	124	120	0.85	4,10
THFA	H ₂ SO ₄ (0.1 g)	124	120	0.28	13,00
THFA	DMF/H ₂ SO ₄ (0.5 g)	150	90	0.85	4,00
THFA	DMF/2H ₂ SO ₄ (0.4 g)	150	90	0.85	3.50
THFA	H ₂ SO ₄ (0.1 g)	150	90	0.28	14.85

Da der Ist-Rückstand immer größer als der Soll-Rückstand ist, kann angenommen werden, dass nicht nur Schwefelsäure, sondern auch die verwendeten ionischen Flüssigkeiten **1b** und **1i** mit den Lösungsmitteln zu nichtflüchtigen Produkten reagieren. Da die Differenz zwischen Soll und Ist-Rückstand bei den ionischen Flüssigkeiten viel geringer ist, kann davon ausgegangen werden, dass diese in viel geringerem Umfang mit den Lösungsmitteln reagieren. Die NMR Spektren der Rückstände waren nicht auswertbar. Bei allen Versuchen entstanden Produktgemische oligomerer oder polymerer Verbindungen. In den Rückständen ließen sich mittels GC-MS Messungen nur Spuren von THFA bzw. MeGl nachweisen. Da die Lösungsmittelverluste bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten wesentlich geringer sind, ist die Recyclingquote deutlich höher. Daneben sind die beim Holzaufschluss erhaltenen Fraktionen in geringerem Umfang durch diese Nebenprodukte verunreinigt.

3.2.3 Qualitativer Vergleich des Cellulose-Spaltungsvermögens von Schwefelsäure und des Adduktes aus *N,N*-Dimethylformamid und Schwefelsäure (1:1) bei unterschiedlichen Temperaturen in Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol

Bekanntlich können Cellulose und Hemicellulose säurekatalysiert zu Monosacchariden hydrolysiert werden. Über entsprechende alkoholytische Spaltungen ist wenig bekannt. Finden derartige Reaktionen parallel zu den erwünschten Aufschlussreaktionen statt, so führt dies zu einer Verminderung der Faserstoff-Ausbeuten, da die beim alkoholytischen Abbau der Polysaccharide entstehenden Spaltprodukte in den Alkoholen löslich sind. Unter diesem Gesichtspunkt war es von Interesse, herauszufinden, inwieweit saure alkoholische Lösungen sowie Lösungen der IL **1b** in Alkoholen zu einer Alkohololyse der Cellulose und Hemicellulose führen. Dazu wurde Fichtenzellstoff (Arbocel FIF 400, Firma JRS) in Aufschlussystemen, die aus Schwefelsäure bzw. **1b** und Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol bestanden, 120 bzw. 90 min auf 124 °C bzw. 150 °C erhitzt, danach wurde der ungelöste Faserstoff abfiltriert und getrocknet [Ansatz: $\xi(m_{\text{Cell}}:m_{\text{LM}}) = 7.5:50$].

Bei den Versuchen sieht man schon rein optisch, dass sich die Systeme Alkohol/ H_2SO_4 anders verhalten, als die Systeme, die aus Alkohol und DMF/ H_2SO_4 (**1b**) bestehen. So sind die Filtrate, die – nach dem Abtrennen des Faserstoffes – mit schwefelsauren Alkoholen erhalten werden, braunschwarz gefärbt und undurchsichtig – was durch aus Monosacchariden entstehenden Furanderivate hervorgerufen werden könnte. Dagegen sind bei entsprechenden Versuchen unter Verwendung des DMF/ H_2SO_4 – Addukts erhaltenen Filtrate orange braun gefärbt und transparent. (Abb. 14)

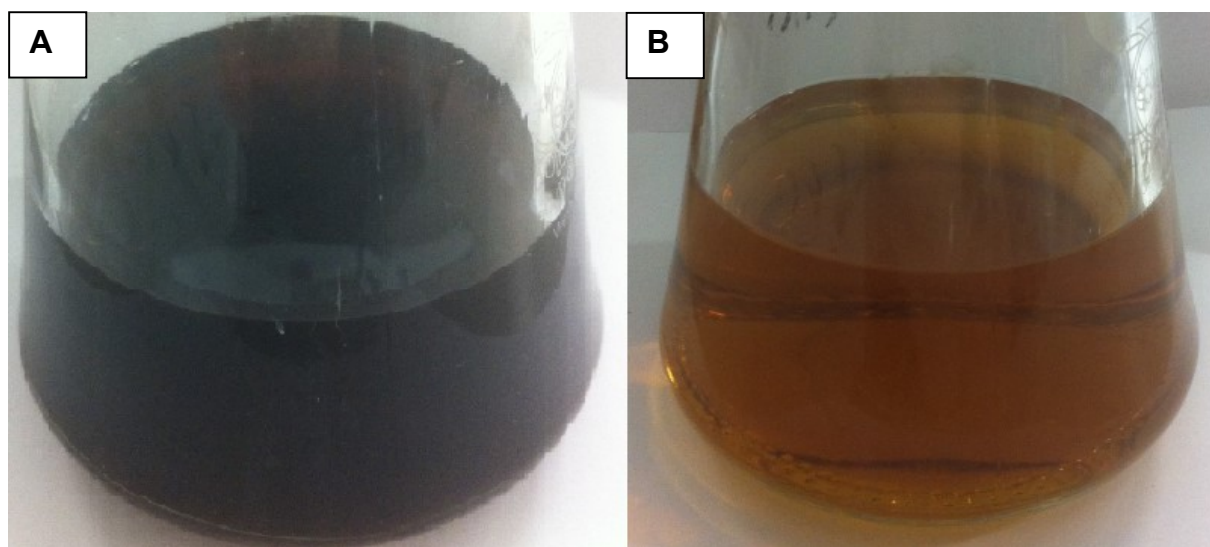


Abbildung 14. Filtrat nach saurer Faserstoff Alkoholyse in Methoxyethanol [A: 1.3% Schwefelsäure, B: 6.6% DMF/Schwefelsäure]

Aus der Differenz von eingewogenem und zurückgewonnenem Zellstoff kann die Cellulose-Ausbeute und damit auch der Celluloseabbau des Aufschlusssystems beurteilt werden. Die bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8. Ergebnisse bei sauren Zellstoffalkoholysen [Ansatz: $\xi(m_{\text{Zellstoff}}:m_{\text{LM}}) = 7.5:108$].

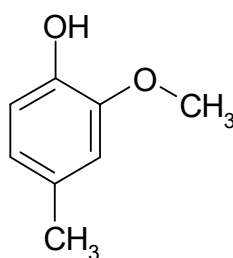
Alkohol	Säure [g]	T [min]	T [°C]	Faserstoffausbeute [%]
MeGl	13.2% 1b *	120	124	88
MeGl	2.6% H ₂ SO ₄ **	120	124	69
THFA	13.2% 1b *	90	150	86
THFA	2.6% H ₂ SO ₄ **	90	150	66

*Mit diesen Mengen wurde bei alkoholytischen Holzaufschlüssen gearbeitet. **Es wurde die bei Schwefelsäure-katalysierten Organosolv-Verfahren verwendete Schwefelsäure Konzentration als Richtwert genommen. Die Prozentangaben sind auf die Cellulose bezogen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Aufschlusssysteme, die nur aus Schwefelsäure und organischen Lösungsmitteln bestehen, einen deutlich stärkeren Abbau der Polysaccharide bewirken. Die mikroskopische Betrachtung der Fasern bestätigt ebenfalls den starken Abbau und die Kürzung der Fasern.

3.2.4. Einwirkung von Schwefelsäure und des Adduktes aus *N,N*-Dimethylformamid und Schwefelsäure in Methoxyethanol und Tetrahydrofurfurylalkohol auf 2-Methoxy-4-methylphenol

Im Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3 wurde gezeigt, dass Schwefelsäure sowohl stärker abbauend auf die als Lösungsmittel fungierenden Alkohole einwirkt, als auch die Fasern stärker schädigt, als das DMF/H₂SO₄-(1:1)-Addukt. Im Folgenden sollte durch einen Modellversuch ermittelt werden, ob sich die Katalysatoren auch auf die Beschaffenheit des Lignins auswirken. Wird bei derartigen Versuchen Lignin verwendet, entstehen als Reaktionsprodukte komplexe Gemische, deren Zusammensetzung nur schwer zu analysieren ist. Daher wurde als Modells substanz für Lignin 2-Methoxy-4-methylphenol (**14**) verwendet (Abb. 15), das 2-Methoxy-4-propylphenol-bausteinen sehr ähnlich ist.



14

Abbildung 15. Konstitutionsformel von 2-Methoxy-4-methylphenol (**14**)

Das Phenol **14** wurde hierzu in Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol gelöst, mit Schwefelsäure bzw. dem Addukt **1b** versetzt und 2 h auf 124 bzw. 150 °C erhitzt. Danach wurde jeweils der Alkohol abdestilliert und der Rückstand gewogen (Tab. 9) und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Tabelle 9. Kondensationsreaktionen von 2-Methoxy-4-methylphenol (**14**) in sauren alkoholischen Lösungen

LM	KAT	t [min]	T [°C]	Ausbeute* [%]*
MeGl	16.6% 1b *	120	124	115
MeGl	4.8% H ₂ SO ₄ *	120	124	170
THFA	16.6% 1b *	90	150	130
THFA	4.8% H ₂ SO ₄ *	90	150	240

*Die Prozentangaben sind auf 2-Methoxy-4-methylphenol bezogen. MeGl: Methoxyethanol

Betrachtet man die Ergebnisse aus Tabelle 9, kann festgestellt werden, dass sich **14** bei der Verwendung von **1b** als Katalysator kaum verändert, während bei der Verwendung von Schwefelsäure eine vermutlich polymere, uneinheitliche, klebrige Masse zurück bleibt, der ¹H-NMR-spektroskopisch keine Konstitutionsformel zuzuordnen ist. Zusätzlich zu den NMR Spektren ist dies schon an der Ausbeute sichtbar. Bei Anteilen über 100% muss es sich um Reaktionsprodukte mit den Lösungsmitteln oder Katalysatoren handeln. In den sauren Medien entstehen aus den Alkoholen die relativ stabilen Carbeniumionen **15** bzw. **16**, die bei **14** sowohl die phenolische OH-Gruppe, als auch mehrfach den Kern des aktivierten Aromaten (Friedel-Crafts-Alkylierung) angreifen können.

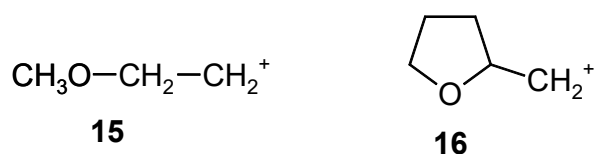


Abbildung 16. Carbeniumionen aus Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol

Im stärker sauren Medium (H₂SO₄) werden mehr Carbokationen **15**, **16** gebildet als im schwächer sauren System (DMF/H₂SO₄). Infolgedessen ist im stark sauren Medium mit mehr Nebenprodukten zu rechnen, was ja auch beobachtet wird.

3.2.5. Aufschlussvermögen von Schwefelsäure und des Adduktes aus *N,N*-Dimethylformamid und Schwefelsäure und von Triethylammoniumhydrogensulfat in unterschiedlichen Lösungsmitteln

In der Vergangenheit wurden bereits Glycerin, Ethylenglycol und Methoxyethanol in Kombination mit Mineralsäuren, vor allem Salzsäure und Schwefelsäure benutzt, um Holz zu delignifizieren [Gast 1988]. Nachdem mit den vorstehend beschriebenen Versuchen (Kap. 3.2.1-3.2.4) das unterschiedliche Verhalten des Addukts **1b** und Schwefelsäure gezeigt werden konnte, sollte nun ermittelt werden, inwieweit sich die beiden Katalysatoren bei Holzaufschlussversuchen unterscheiden.

3.2.5.1. Untersuchungen zum Aufschlussverlauf bei Fichtenholzmehl

Bei ersten Versuchen wurde Holzmehl mit **1b** und Methoxyethanol [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$] bzw. Holzmehl mit Schwefelsäure und Methoxyethanol [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = 15:108:1$] gemischt und unter Rühren 2 h auf 124 °C erhitzt. Der ungelöste Faserstoff wurde abfiltriert und die Ausbeute bestimmt. Aus dem Filtrat wurde durch Wasserzugabe das Lignin gefällt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und ebenfalls die Ausbeute ermittelt (Tab. 10). Zusätzlich wurden mittels ^{31}P -NMR die aliphatischen und aromatischen Hydroxygruppen ermittelt sowie die Molmassen der beiden Lignine bestimmt (Tab. 11).

Wie sich aus Tabelle 10 ergibt, liefert der Aufschluss mit Schwefelsäure eine ca. 10% geringere Zellstoffausbeute als der mit **1b**. Die geringere Faserstoff- Ausbeute ist sehr wahrscheinlich auf den bereits unter 3.2.3 beschriebenen stärkeren Polysaccharid Abbau durch schwefelsäurehaltige Aufschlussysteme zurückzuführen. Gegen Ende des Aufschlusses unterscheiden sich die beiden Systeme auch visuell. Der Ansatz, bei dem Schwefelsäure als Katalysator fungiert, ist wesentlich dunkler gefärbt als der entsprechende Aufschluss unter Verwendung des Adduktes **1b**. Besonders augenfällig wird dies beim Vergleich der Farben der Filtrate, die nach dem Abtrennen der Faserstoffe erhalten werden.

Das beim Schwefelsäure Aufschluss gewonnene Lignin hat eine höhere Molmasse und enthält weniger aliphatische und mehr aromatische Hydroxygruppen als das unter Verwendung von **1b** erhaltene Lignin. Im stärker sauren Aufschlussmedium (H_2SO_4) können aus dem als Lösungsmittel verwendeten Methoxyethanol vermehrt Kationen gebildet werden, die das Lignin sowohl an den aliphatischen als auch an

den aromatischen OH-Gruppen alkylieren. Die Ausbeuten und Reinheiten der Lignine und Faserstoffe unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander (Tab. 10).

Tabelle 10. Faserstoffe- und Ligninausbeuten bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl in Methoxyethanol mit unterschiedlichen Katalysatoren.

[Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}^*) = 15:110$] 2h, 124 °C, *Lösungsmittel enthält den Katalysator

LM	Katalysator	c	Lignin		Faserstoff	
			Ausbeute [%]	Reinheit [%]	Ausbeute [%]	Reinheit [%]
MeGl	H ₂ SO ₄	0.8%	24.2	82.8	45.0	78.4
MeGl	DMF/H ₂ SO ₄	1.6%	24.0	84.1	50.0	76.0

MeGl = Methoxyethanol

Tabelle 11. Charakterisierung der Lignine, die beim H₂SO₄ bzw. **1b**-katalysierten Fichtenholzmehlaufschluss erhalten werden (vgl. Tab.10)

LM	Kat	Molmasse (Mw) [g/mol]	Aliphatische OH [mmol/g]	Aromatische OH [mmol/g]
MeGl	H ₂ SO ₄	8200	1.24	0.17
MeGl	DMF/H ₂ SO ₄	7100	2.34	0.07

MeGl = Methoxyethanol

3.2.5.2. Untersuchungen zum Aufschlussverlauf bei Fichtenhackschnitzeln

Holzmehl besitzt eine wesentlich größere Oberfläche als Hackschnitzel. Infolge dessen erfolgt eine sehr schnelle Imprägnierung. Werden beim Holzaufschluss jedoch Hackschnitzel eingesetzt, so muss zunächst die Imprägnierung mit dem Aufschlussreagenz erreicht werden. Daher können Aufschlussysteme bei Aufschlüssen von kleinen Partikeln und beim Aufschluss von Hackschnitzeln grundlegend unterschiedliche Ergebnisse liefern. Der Aufschluss von Hackschnitzeln entspricht eher den technischen Prozessen und erlaubt eine bessere Beurteilung der Faserqualität. Bei sauren Aufschlüssen werden auch Polysaccharidmoleküle alkoholytisch und hydrolytisch gespalten (Celluloseabbau). Der Umfang der Spaltung wird von der Art des verwendeten Katalysators beeinflusst. Makroskopisch spiegelt sich dies in der Faserlänge der im Aufschluss erhaltenen Fasern wieder. Beim Aufschluss von

Holzmehlen, die ohnehin nur noch minimale Faserlängen aufweisen, lässt sich dieser Effekt kaum erfassen, wohl aber beim Aufschluss von Hackschnitzeln.

Um die vorstehend genannten Fragen unter Standardbedingungen (4 h, 124 °C bzw. 150 °C) zu klären, wurden Aufschlussversuche mit Fichtenhackschnitzeln durchgeführt, wobei als Katalysator Schwefelsäure, das Dimethylformamid/Schwefelsäure-Addukt (**1b**) und Triethylammoniumhydrogensulfat (**13**) sowie als Lösungsmittel Methoxyethanol und Tetrahydrofurfurylalkohol dienten. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12. Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln: Vergleich von Schwefelsäure katalysierten Verfahren mit durch RIBIL`s katalysierten Verfahren.

Vers. Nr.	Kat.	LM	c(Kat)	t [min]	T [°C]	Ausbeute Faserstoff [%]	Lignin im Faserstoff [%]	Ausbeute Lignin [%]	Lignin im Lignin [%]	Splitter [%]	Faserlänge [mm]	Faser-Durchmesser [μm]
1	DMF/H ₂ SO ₄ (1b)	MeGI	6.6%	240	124	46.6	12	17	89	7	0.74 mm	30.73 μm
2	DMF/H ₂ SO ₄ (1b)	MeGI	3.3%	240	124	43.3	14	13.3	88	16.6	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
3	H ₂ SO ₄	MeGI	6.6%	120	124	46.6*	15	20	85	10	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
4	H ₂ SO ₄	MeGI	3%	240	124	35	16.8	14	86	20	0.38 mm	30.35 μm
5	H ₂ SO ₄	MeGI	1%	240	124	30	19	10	83	30	0.54 mm	35.91 μm
6	DMF/H ₂ SO ₄ (1b)	THFA	6.6%	240	150	40	13	16	90	14	0.68 mm	35.06 μm
7	H ₂ SO ₄	THFA	3%	240	150	36	15.8	18	88	13	0.35 mm	28.81 μm
8	H ₂ SO ₄	THFA	1%	240	150	10	5.1	4	87	80	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
9	NH(Et) ₃ HSO ₄	MeGI	13.3%	240	120	<5	Nicht bestimmt	<5	Nicht bestimmt	Nahezu 100	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
10	NH(Et) ₃ HSO ₄	THFA	13.3%	240	150	<5	Nicht bestimmt	<5	Nicht bestimmt	Nahezu 100	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt

*Lässt sich nur sehr schwer abfiltrieren. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{(\text{Katalysator}+\text{Lösungsmittel})} = 15:85)$].

Ein erster Vergleich zeigt, dass sowohl bei 124 °C in Methoxyethanol als auch bei 150 °C in Tetrahydrofurfurylalkohol das Triethylammoniumhydrogensulfat (**13**) beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln nahezu keine katalytische Wirkung entfaltet, da die Hackschnitzel nahezu unverändert zurück erhalten werden (Versuche Nr. 9 und 10 in Tab. 12). Daraus folgt, dass weder die Imprägnierung noch die Acidität des Hydrogensulfations für den Aufschluss ausreichen.

Im Gegensatz zu den Aufschlüssen mit Holzmehl findet man nach dem Aufschluss sowohl bei der Verwendung von **1b** als auch bei Schwefelsäure im abgetrennten Faserstoff kleinere Holzbestandteile, die vom Aufschlusssystem nur unwesentlich angegriffen werden und die man als Splitter bezeichnet. Bei den Versuchen 1 und 4 (Tab. 12) fungieren vergleichbare Stoffmengen an Schwefelsäure bzw. **1b** als acide Katalysatoren. Die bei den Versuchen ermittelten Faserausbeuten unterscheiden sich jedoch beträchtlich, mit **1b** werden 46% Faserstoff erhalten (Ligningehalt 12%) mit Schwefelsäure dagegen nur 35% Faserstoff (Ligningehalt 16.8%). Dafür ist der Splitteranteil (nicht oder nur wenig angegriffene Hackschnitzel) beim Aufschluss mit Schwefelsäure mehr als doppelt so hoch wie beim Aufschluss mit der IL **1b**. Auch die Beschaffenheit der Splitter, die mit den beiden Aufschlusssystemen erhalten werden, ist voneinander verschieden. Die bei dem Schwefelsäure-katalysierten Aufschluss entstehenden Splitter sind sehr feinteilig, wogegen bei dem mit **1b** katalysierten Aufschluss gröbere Splitter entstehen. Ferner ist die durchschnittliche Länge der Cellulosefasern beim Aufschluss mit **1b** mit 0.74 mm bei einem Durchmesser von 30.7 µm nahezu doppelt so groß wie beim Aufschluss mit Schwefelsäure (0.38 mm x 30.3 µm).

Halbiert man die Menge von **1b** auf 3.3% (Versuch Nr. 2 in Tab.12), so liegen im Aufschlusssystem geringere Stoffmengen an Säure vor als bei Versuch Nr. 4 Tabelle 12. Der Vergleich der Aufschlussresultate dieser Versuche zeigt: Die Konzentrationserniedrigung von **1b** im Vergleich zu Versuch Nr.1 führt sowohl zu einer Verringerung der Faserausbeute um 7% als auch zu einer Verringerung der Ligninausbeute um ca. 22%, wogegen der Splitteranteil sich mehr als verdoppelt. Die Faserausbeuten und -reinheiten (Zuckergehalt) übertreffen aber immer noch die Werte, die mit 3% Schwefelsäure als Katalysator erhalten wurden. Des Weiteren ist der Splitteranteil bei Verwendung von **1b** kleiner als beim Versuch mit Schwefelsäure, wogegen die Ligninausbeuten und -reinheiten (Hydrolyse Rückstand) bei den Versuchen 2 und 4 (Tab.12) nahezu übereinstimmen.

Ähnliche Ergebnisse erhält man bei den Versuchen 3 und 5 (Tab. 12). Erhöht man die Schwefelsäurekonzentration auf 6.6% im Aufschlusssystem (Versuch Nr. 3 in Tab.12), so erhält man schon nach 2-stündiger Aufschlusszeit eine hohe Faser und Ligninausbeute (46.6%, bzw. 20%) sowie einen geringeren Splitteranteil von ca. 10%. Diese Werte stimmen nahezu überein mit den Werten, die mit **1b** (6.6%) beim Versuch Nr. 1 (Tab.12) erhalten wurden. Die Qualitäten der dabei erhaltenen Faserstoffe sind jedoch deutlich unterschiedlich. Bei dem Aufschluss mit Schwefelsäure (6.6%) wurde der Versuch bereits nach 2 h abgebrochen, weil sich der Ansatz schwarz verfärbte. Der dabei erhaltene Faserstoff ist ebenfalls dunkel gefärbt, weist nur noch eine geringe Faserstruktur auf und enthält zudem einen hohen Anteil feiner, schwer abtrennbarer Splitter. Nach erfolgtem Aufschluss lässt sich der Faserstoff wegen dieser Beschaffenheit nur sehr langsam abfiltrieren.

Wird beim Aufschluss die Schwefelsäurekonzentration auf 1% erniedrigt, so sinkt die Faser- bzw. Ligninausbeute auf 30% bzw. 10% (Versuch Nr. 5 in Tab. 12). Mit den Ausbeuten nehmen auch die Reinheiten der beiden Fraktionen ab, dafür steigt der Splitteranteil im Aufschlussgut auf 30%. Die durchschnittliche Länge der Fasern liegt mit 0.54 mm deutlich über den 0,38mm die mit 3%iger Schwefelsäure erhalten werden (Versuch Nr. 4, Tab.12).

Die Aufschlusssysteme **1b**/Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) und Schwefelsäure/Tetrahydrofurfurylalkohol verhalten sich, obwohl die Aufschlusstemperaturen mit 150 °C deutlich höher liegt, ähnlich wie die entsprechenden Aufschlusssysteme, bei denen Methoxyethanol als Lösungsmittel dient.

So lassen sich mit einem Aufschlusssystem, das 6.6% **1b** enthält, 10% mehr Fasern gewinnen, als mit einem Aufschlusssystem, in dem 3% Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt werden, wobei die mit **1b** erhaltenen Fasern reiner sind, als die unter Schwefelsäurekatalyse gewonnenen (Versuche Nr. 6 und 7 in Tab. 12). Die Splitteranteile stimmen bei beiden Aufschlüssen nahezu überein (14% bzw. 13%), während sich die Faserlängen deutlich unterscheiden. Bei dem Aufschluss unter Verwendung von **1b** findet man eine Faserlänge von durchschnittlich 0.68 mm und einen Faserdurchmesser von 35 µm, wogegen beim Schwefelsäurekatalysierten Aufschluss nur Fasern mit einer Länge von 0.35 mm bei einem Durchmesser von ca. 29 µm erhalten werden.

Die Ligninausbeuten liegen beim Schwefelsäure-Aufschluss etwas höher (18%) als beim Aufschluss mit **1b**, jedoch ist die Reinheit des mit Hilfe von **1b** gewonnenen Lignins etwas höher (Versuche Nr. 6 und 7 in Tab. 12).

Wird beim Aufschluss die Schwefelsäurekonzentration auf 1% abgesenkt, so sinkt die Faserausbeute auf 10% und die Ligninausbeute auf 4%, wogegen sich der Splitteranteil auf 80% erhöht. Unter diesen Bedingungen erfolgt der Aufschluss also nur noch in sehr geringem Umfang.

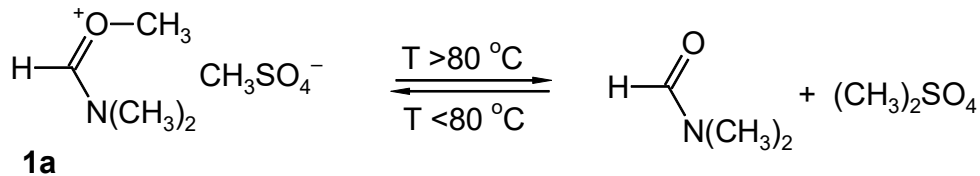
Hinsichtlich des Imprägnierungsvermögens der Aufschlusssysteme kann man feststellen, dass die Kombination aus **1b** und Methoxyethanol den Systemen aus **1b** und Tetrahydrofurfurylalkohol überlegen ist. So werden bei Vorhandensein gleicher Mengen **1b** in Methoxyethanol deutlich höhere Faserausbeuten (46.6%) erzielt, als in Tetrahydrofurfurylalkohol (40%). Der Splitteranteil in Methoxyethanol ist aber auch nur halb so groß wie in Tetrahydrofurfurylalkohol (Versuche Nr. 1 und 6 in Tab. 12).

Dagegen scheint das Imprägniervermögen von Kombinationen aus Schwefelsäure und Methoxyethanol etwas niedriger zu sein, als das von vergleichbaren Systemen aus Schwefelsäure und Tetrahydrofurfurylalkohol. Dies folgt aus dem Vergleich der Ergebnisse der Versuche 4 und 7 Tabelle 12. Im Methoxyethanolssystem ist der Splitteranteil mit 20% deutlich höher als im Tetrahydrofurfurylalkoholsystem (13%). Die Faserausbeuten stimmen trotzdem praktisch überein, was daraufhin hindeutet, dass das System Schwefelsäure/Tetrahydrofurfurylalkohol stärker faserabbauend wirkt, als das System Schwefelsäure/Methoxyethanol. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass beim Aufschluss mit Schwefelsäure/Tetrahydrofurfurylalkohol eine deutlich höhere Ligninausbeute (18%) erzielt wird, als mit dem System Schwefelsäure/Methoxyethanol (14%).

3.2.6. Holzaufschlüsse mit Lösungen von *N,N*-Dimethyl-alkoxymethyleniminiumsalzen in Methoxyethanol

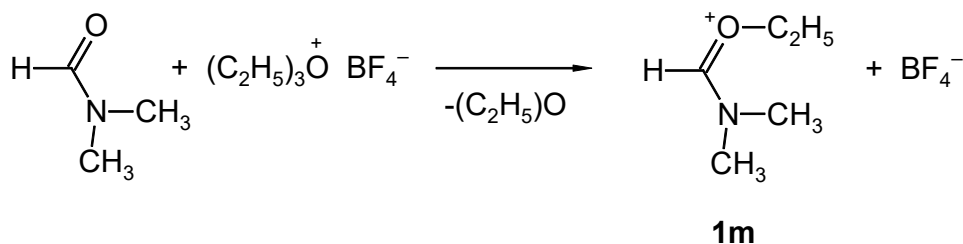
Wie vorausgegangene Untersuchungen zeigen (**Kantlehner 2012**), ist die delignifizierende Wirkung des reinen Dimethylformamid/Schwefelsäure (1:1) Addukts (**1b**) und die des reinen Dimethylformamid/Dimethylsulfat-Addukts (**1a**) nach 8 h bei 80 °C vergleichbar. Auch in Lösungsmitteln wie Ethylenglycol und Methoxyethanol zeigen die IL's **1a** und **1b** unter diesen Bedingungen nahezu identische Aufschlussergebnisse. Wie bereits gezeigt wurde (Kapitel 3.2.5), lässt sich bei der Verwendung von **1b** als Aktivator die Aufschlussdauer erheblich reduzieren, wenn die Reaktionstem-

peratur auf 124 °C erhöht wird. Dies sollte nun ausführlich an Katalysatoren vom Typ **1a** geprüft werden. Bei den Versuchen ist es aber nicht möglich, die im Aufschlussmedium vorhandene Menge an **1a** zu bestimmen, da bei Temperaturen über 80 °C Säureamid/Dialkylsulfat-Addukte zunehmend zurück zu den Edukten reagieren, was am Beispiel von **1a** formuliert sei (Schema 6) [Bredereck et al. 1961; Bredereck et al. 1963].



Schema 6. Thermische Rückspaltung des DMF/DMS-Addukts **1a**

Das bedeutet, dass man bei Aufschlusstemperaturen von 124 °C nicht weiß, wie hoch die im Aufschlussmedium vorhandene Konzentration an **1a** ist. Das aus *N,N*-Dimethylformamid und Triethyloxoniumtetrafluoroborat zugängliche flüssige Salz **1m** [Meerwein et al. 1961] ist strukturell eng verwandt mit dem Salz **1a**. Wegen seiner geringen Nucleophilie kann das Tetrafluoroborat-Ion – im Gegensatz zum wesentlich nucleophileren Methylsulfation – das Kation von **1m** nicht entalkylieren, weswegen **1m** thermisch stabil ist. Damit ist sichergestellt, dass bei Holzaufschlüssen unter Verwendung von **1m** auch bei höheren Temperaturen die eingewogene Menge stets als Katalysator vorhanden ist. Es wurden nun Holzmehlaufschlüsse in Methoxyethanol in Gegenwart katalytischer Mengen der IL's **1a**, **b**, **m** bei 124 °C [2 h, $\xi(\text{m}_\text{H}:\text{m}_\text{LM}:\text{m}_\text{IL}) = 15:108:2$] durchgeführt.



Schema 7. Bildung des Iminiumsalses **1m** aus *N,N*-Dimethylformamid und Triethyloxoniumtetrafluoroborat

In den Abbildungen 17 und 18 sind die Lignin bzw. Faserausbeuten sowie die Zusammensetzung der Lignin bzw. Faserfraktionen dargestellt. In Tabelle 13 sind die Molmassen der bei den Versuchen gewonnenen Lignine zusammengestellt.

Aus den Abbildungen 17 und 18 ergibt sich, dass die IL`s **1m** und **1a** auch bei höherer Temperatur eine Holzfraktionierung erlauben, jedoch ist ihre Effizienz sowohl was die Trennschärfe als auch die Faserausbeute angeht, der IL **1b** unterlegen. Die Ligninausbeuten, die sich mit **1m** und **1b** erzielen lassen, sind vergleichbar, dagegen ist die mit der IL **1a** erreichte Ligninausbeute nur halb so groß. Sowohl was die Trennschärfe als auch die Ligninausbeuten angeht, ist die IL **1a** bei höheren Temperaturen der IL **1m** deutlich unterlegen. Möglicherweise beruht dies darauf, dass als Folge der thermischen Rückspaltung von **1a** im Aufschlussmedium geringere Mengen von **1a** präsent sind.

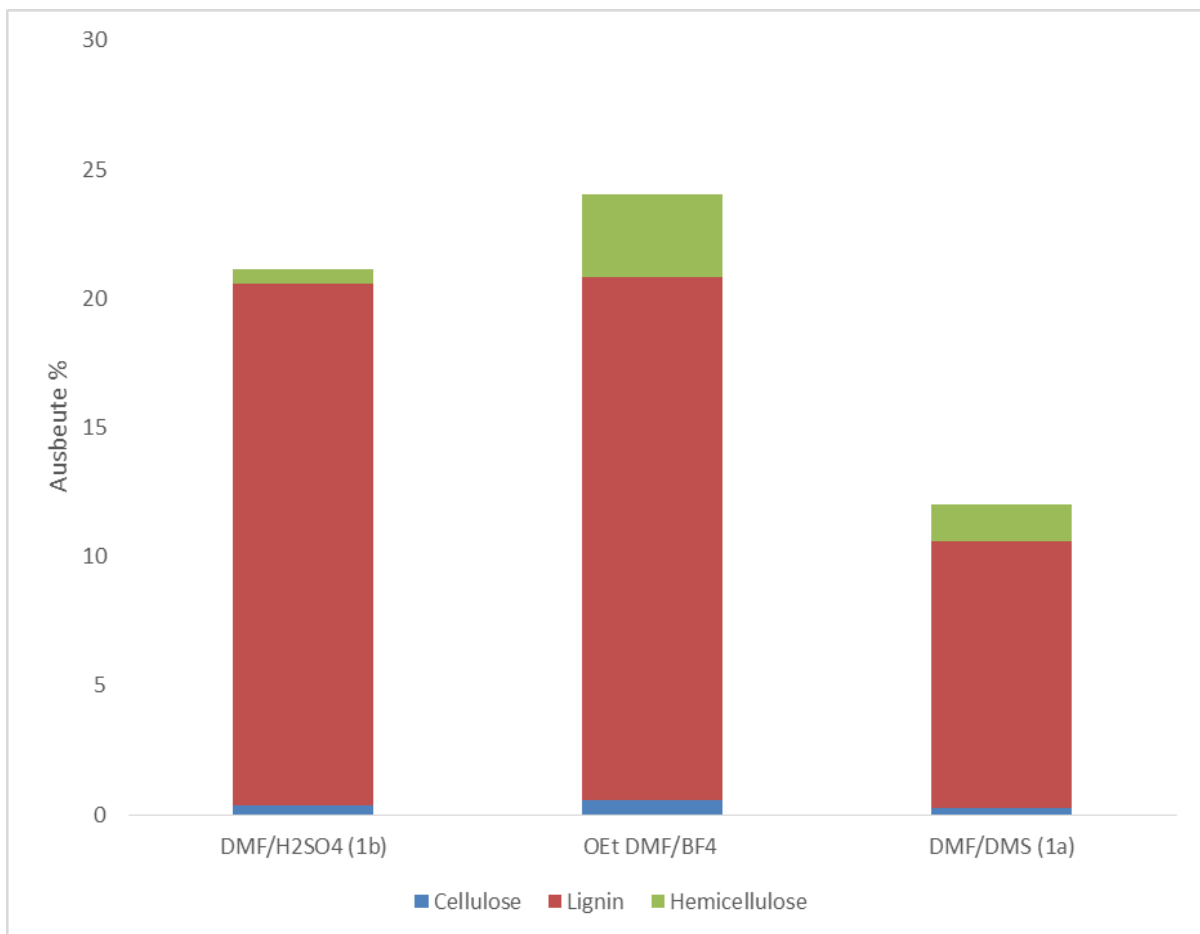


Abbildung 17.

Ausbeute und Reinheiten von Ligninen die bei Aufschlüssen mit protischen und aprotischen ionischen Flüssigkeiten DMF/H₂SO₄ (**1a**), OEt DMF/BF₄ (**1b**), DMF/DMS (**1m**) in Methoxyethanol (Methoxyethanol) bei höheren Temperaturen erhalten wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$] 2 h, 124 °C.

Tabelle 13. Vergleich der molaren Massen von Ligninen, die bei Aufschlüssen mit protischen und aprotischen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol (Methoxyethanol) bei höheren Temperaturen erhalten wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

Versuch	DMF/H ₂ SO ₄	OEt-DMF/BF ₄	DMF/DMS
Molmasse [g/mol]	7100	7500	7400

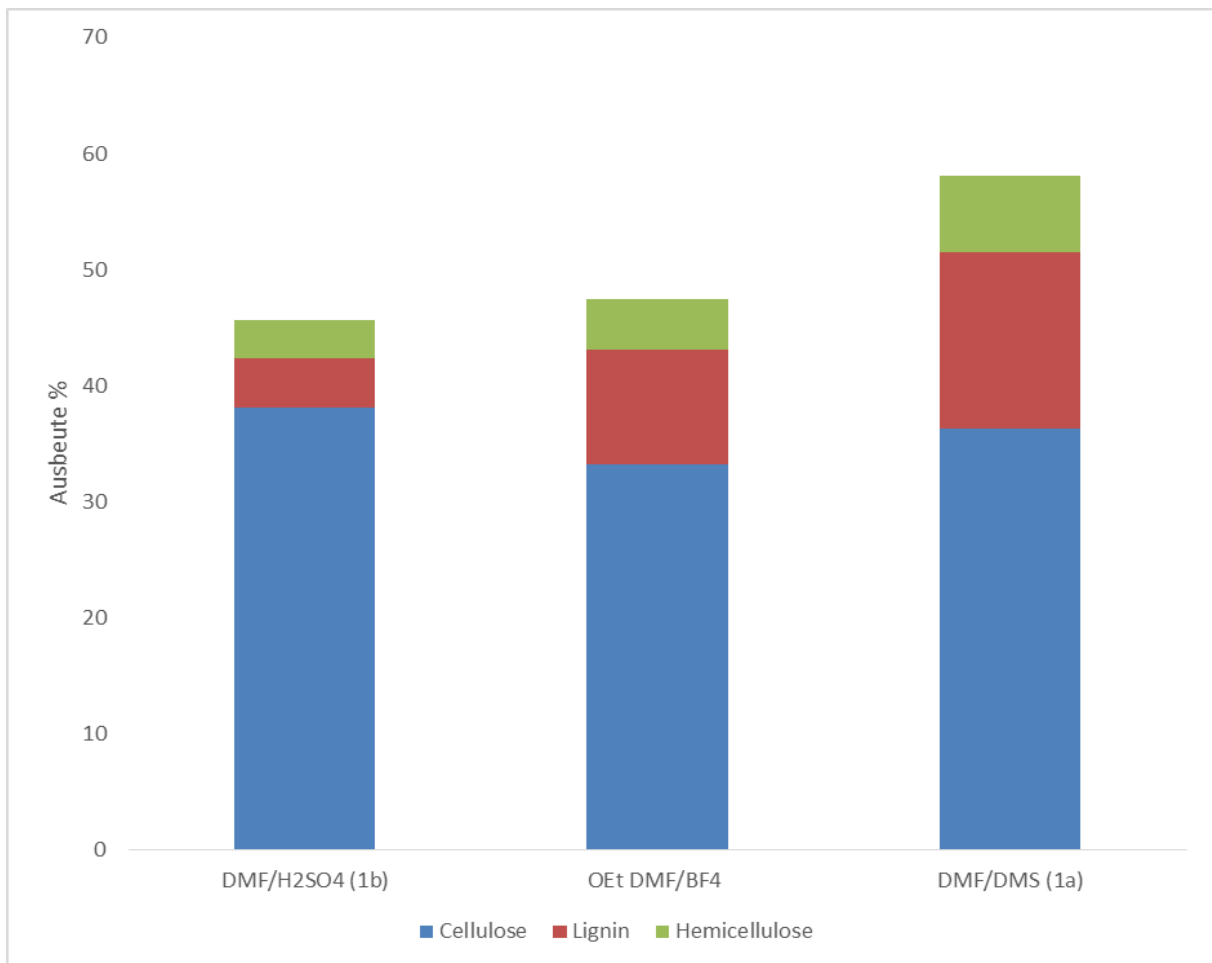


Abbildung 18. Ausbeute und Reinheiten von Fasern, die bei Aufschlüssen mit protischen und aprotischen ionischen Flüssigkeiten **1a, b, m** in Methoxyethanol bei höheren Temperaturen erhalten wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

3.2.7. Zusammenfassung der Ergebnisse zum unterschiedlichen Aufschlussvermögen von Schwefelsäure und dem Addukt aus *N,N*-Dimethylformamid und Schwefelsäure

Das DMF/H₂SO₄ Addukt (**1b**) ist bereits bei relativ niedrigen Temperaturen katalytisch aktiv und seine Verwendung bietet eine Reihe von Vorteilen. Im Vergleich zum Einsatz von H₂SO₄ als Katalysator werden beim Recycling des Lösungsmittels höhere Ausbeuten erzielt, die Korrosivität des Aufschlussmittels ist geringer, ferner findet ein geringerer Abbau der Cellulose statt und die Lignine weisen eine höhere Anzahl an aliphatischen OH-Gruppe auf.

Wird statt Schwefelsäure die IL **1b** als Aktivator benutzt, so ist der erhaltene Faserstoff weniger gefärbt und die Fasern weisen eine gleichmäßigere Längenverteilung sowie insgesamt längere Fasern auf.

3.3. Holzaufschlüsse mit Systemen aus organischen Lösungsmitteln und katalytischen Mengen von reaktiven ionischen Flüssigkeiten (RIBIL`s)

3.3.1. Allgemeines

Wie die bereits beschriebenen Versuche sowie die Ergebnisse der dieser Arbeit vorgeschalteten Arbeiten [Saur 2010; Saur 2012] gezeigt haben, lässt sich das „heuristisch begründete Holzaufschlussverfahren“ unter Verwendung von RIBIL`s mit weiteren Lösungsmitteln in die Praxis umsetzen. Danach hängt die Effizienz des Verfahrens in hohem Maße von der Natur des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols und der Konstitution der verwendeten RIBIL ab. Um das Verfahren weiter zu optimieren, sind die folgenden Parameter festzulegen: Optimale Verhältnisse von RIBIL und Lösungsmittel sowie die Reaktionstemperatur, die die Aufschlussdauer bestimmt und das minimal mögliche Verhältnis zwischen Aufschlussgut und Aufschluss-system (Flotte). Im Folgenden werden daher Untersuchungen beschrieben, die auf die Optimierung der einzelnen Parameter abzielen.

3.3.1.1. Effizienz des Holzaufschlusses in Abhängigkeit von der Konstitution der Lösungsmittel

Das neue RIBIL- Holzaufschlussverfahren wurde unter der Annahme entwickelt, dass die Spaltung chemischer Bindungen in Lignocellulosen zu einem erheblichen Anteil durch Alkylierungsreaktionen eingeleitet wird. Das Konzept lässt sich am ehesten realisieren, wenn bei dem Prozess Alkohole als zusätzliches Lösungsmittel ver-

wendet werden, die im sauren Medium stabile Kationen bilden. Diese reagieren aus sterischen und elektrostatischen Gründen selektiver als Protonen. Möglicherweise tragen auch bei anderen sauren Aufschlüssen alkylierende Spaltungen neben den wohl überwiegenden protolytischen Prozessen zur Holzfraktionierung bei. Betrachtet man die von Gast gefundenen Ergebnisse (Tab. 14) [Gast 1988] unter diesem Gesichtspunkt, könnten die unterschiedlichen Ergebnisse auch auf die Fähigkeit der Lösungsmittels, stabile Kationen zu bilden, zurückzuführen sein. Demnach sollten die Verbindungen Triglycol, Diglycol und 1,2-Propandiol sehr ähnlich sein, während man mit 1,2-Ethandiol die besten und 1,3-Propandiol die schlechtesten Ergebnisse erhalten sollte. Der einzige Alkohol, der hierbei nicht in diese Theorie passt, ist n-Butanol. Dies könnte jedoch auch damit zusammenhängen, dass n-Butanol der einzige verwendete Alkohol ist, dessen Siedepunkt (118 °C) unterhalb der Aufschlusstemperatur von 190 °C liegt und die Reaktion damit im geschlossenen System unter erheblichem Druck durchgeführt wurde, was die Imprägnierung und den Aufschluss verbessern soll (Tab. 14).

Tabelle 14. Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln mit Alkohol/Wasser-Gemischen ($\xi = 1:1$), 190 °C, 40 min, Flottenverhältnis 1:6 [Gast 1988]

LM	Faserstoffausbeute [%]	Hydrolyse Rückstand [%]
1,2-Ethandiol	51.7	5.7
Triglycol	60.1	8.1
1,2-Propandiol	60.4	9.3
Diglycol	61.1	8.5
1,3-Propandiol	65.2	10.2
n-Butanol	51.6	6.4

Eine alkylierende Ether-bzw. Acetalspaltung kann sowohl durch einen S_N2 als auch durch einen S_N1 -Prozess des alkylierenden Agenz eingeleitet werden. Da im allgemeinen S_N1 Reaktionen am gesättigten C-Atom schneller verlaufen als entsprechende S_N2 Reaktionen, sollten Holzaufschlüsse in Alkoholen, die im Sauren stabile Kationen bilden können, ebenfalls schneller erfolgen als in Alkoholen, die sich im Sauren nur im Sinne einer S_N2 -Reaktion umsetzen können.

Um diese Annahme zu verifizieren, wurden die Verbindungen **17-32** als Lösungsmittel bei sauer katalysierten Holzaufschlüssen geprüft. Neben den Alkoholen findet sich in Abbildung 20 und 21 sowie der Tabelle 15 auch der *tert*-Butyl-ether **27**. Bei dessen Spaltung entstehen *tert*-Butylkationen und Solketal **26** als auch *tert*-Butanol und das 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methylkation.

Bei den Untersuchungen wurden Fichtenholzmehl, das DMF/Schwefelsäure-Addukt **1b** und das betreffende Lösungsmittel 2 h bei 124 °C gerührt [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}} = 15:108:2)$]. Nach dem Abkühlen wurde der zurückbleibende Faserstoff abfiltriert, gewaschen und das Lignin durch die Zugabe von Wasser aus dem Filtrat gefällt. Die entstandene Ligninsuspension wurde filtriert und das Lignin mit Wasser gewaschen.

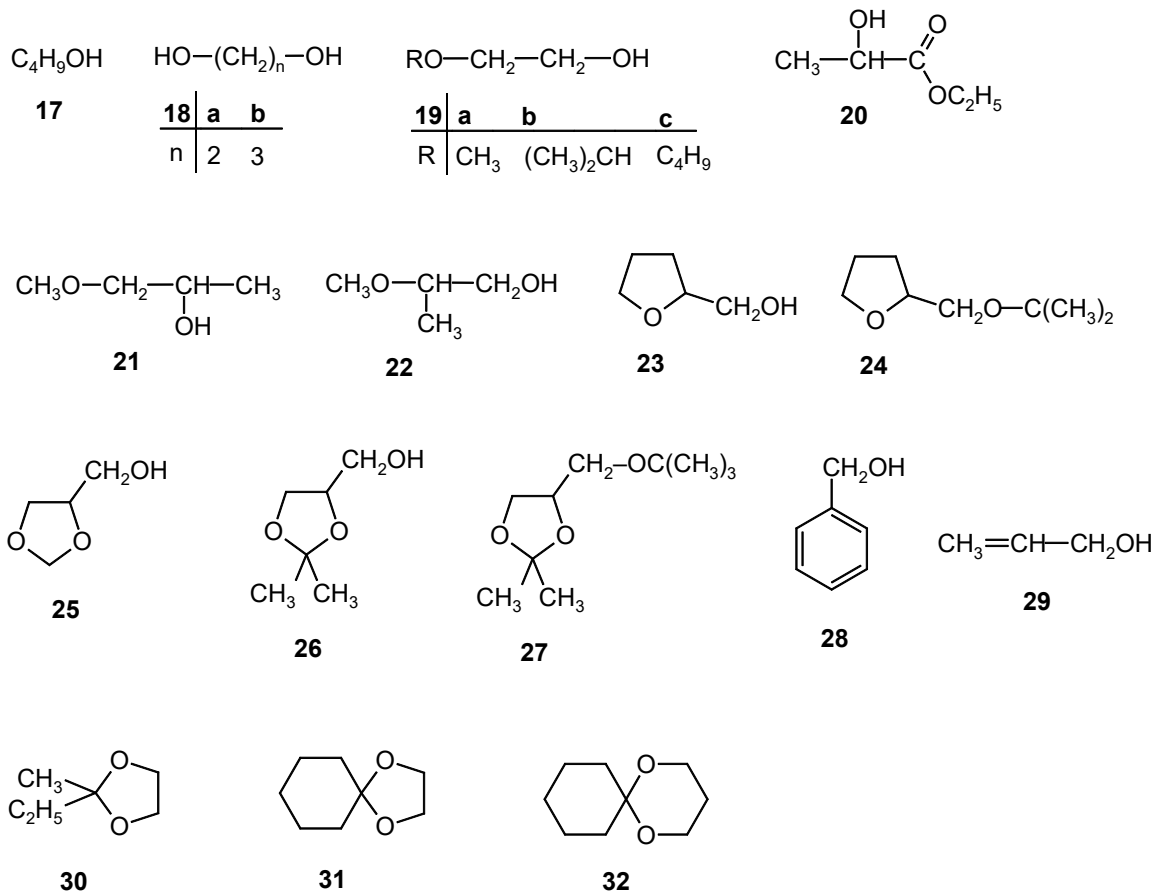
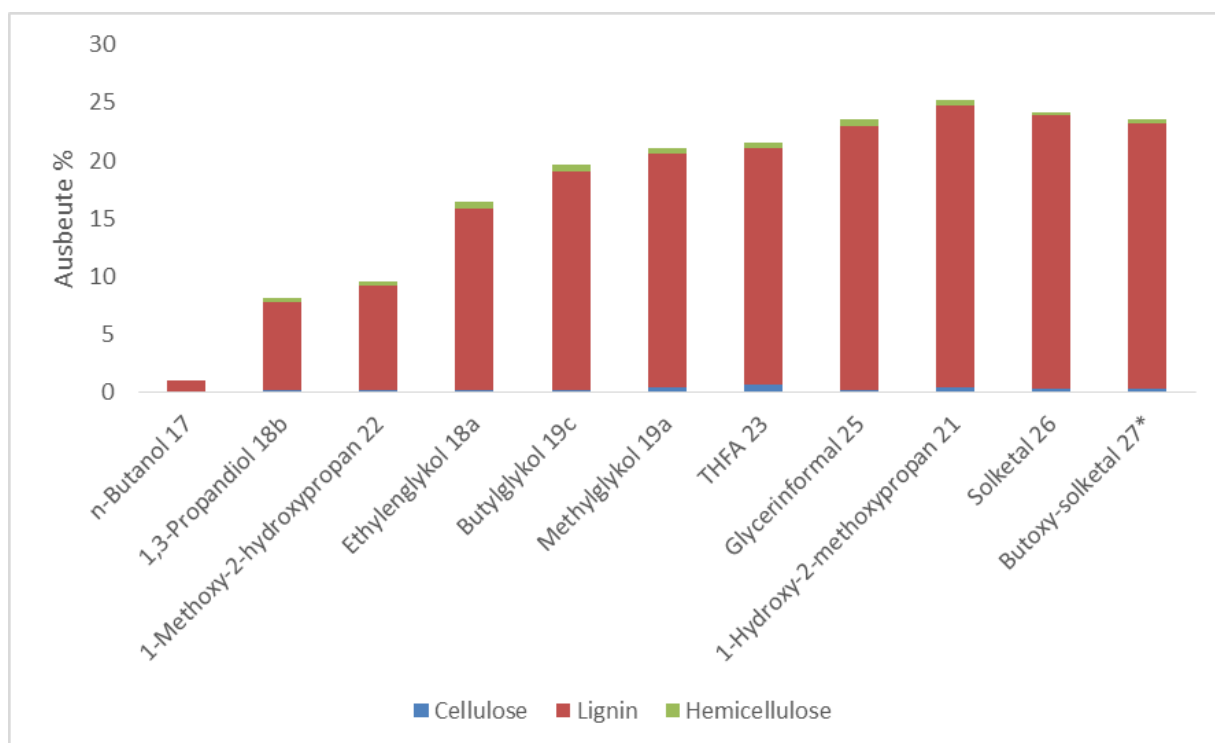


Abbildung 19. Konstitutionsformeln der bei Holzaufschlüssen verwendeten Lösungsmittel **17-32**

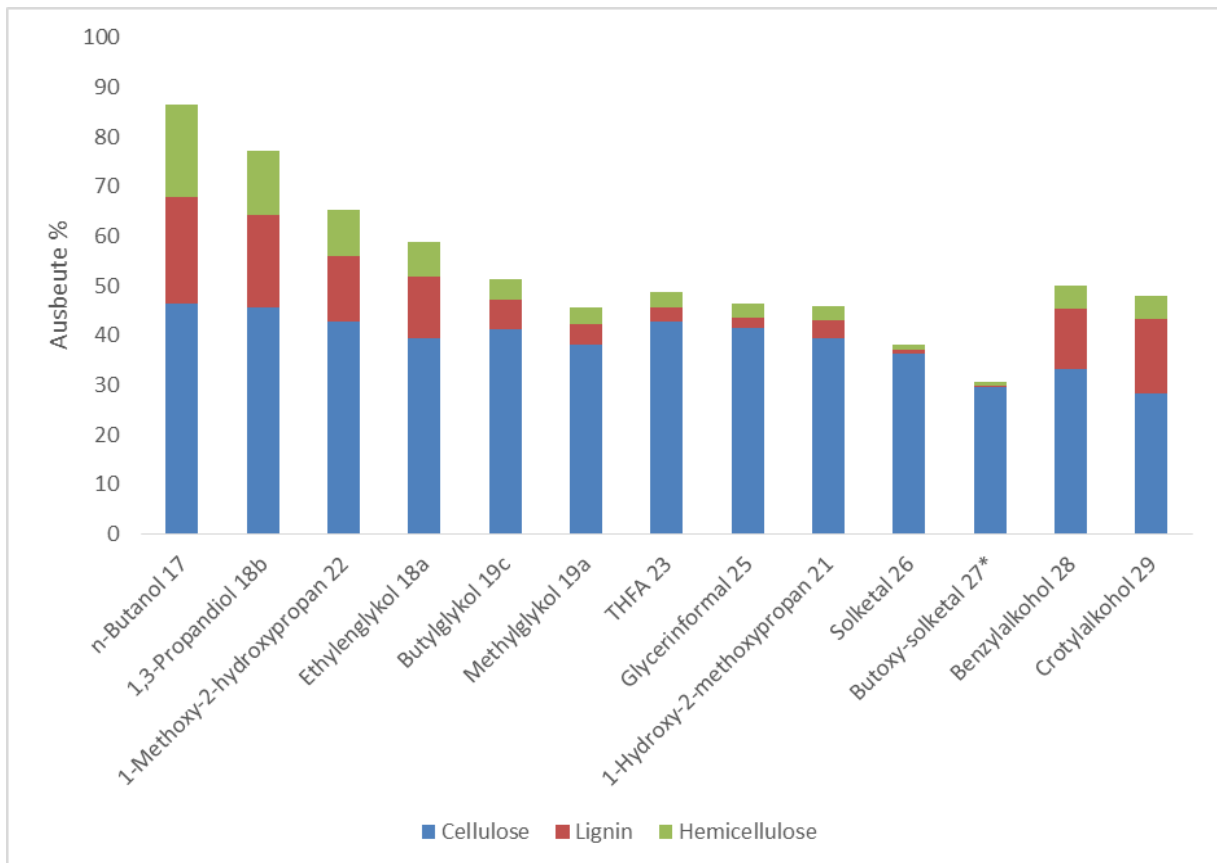


*Trivialbezeichnung für 4-*tert.*-Butoxymethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

Abbildung 20. Ausbeute und Zusammensetzung der Ligninfraktionen in Abhängigkeit von dem im Aufschluss verwendeten Lösungsmittel. Bedingungen: [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Katalysator DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**)

Tabelle 15. Ligninmolmasse (Mw) in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten Lösungsmittel. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Katalysator DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**)

Lösungsmittel	17	18b	21	18a	19c	19a	23	25	22	26	27
Mw (g/mol)	*	6000	6500	8800	7900	7100	8000	4200	7200	3300	3700

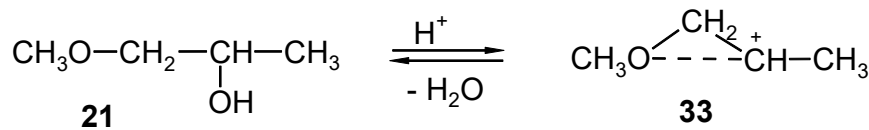


*Trivialbezeichnung für 4-*tert.*-Butoxymethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

Abbildung 21. Ausbeute und Zusammensetzung des Faserstoffes in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten Lösungsmittel. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$] 2 h, 124 °C, Katalysator DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**)

1-Butanol kann unter sauren Bedingungen nur in einem S_N2 Prozess alkylierend wirken. Daher ist es in Kombination mit **1b** für den Holzaufschluss ungeeignet und es gibt lediglich eine Ligninausbeute von 0,9% (Abb. 20). Die Faserausbeute erscheint dadurch sehr hoch (Abb. 21), die Zusammensetzung des Faserstoffs entspricht aber im Wesentlichen der des Holzes. Es hat also praktisch kein Aufschluss stattgefunden. 1,3-Propandiol **18b** kann ebenfalls nahezu ausschließlich nach dem S_N2-Mechanismus alkylierend wirken. Die Ligninausbeute ist mit 8,7% deutlich höher. Die Zusammensetzung des Faserstoffes zeigt jedoch, dass die Delignifizierung auch hier ungenügend ist. Die Ligninausbeute steigt bei der Verwendung von 1-Methoxy-2-hydroxy-propan **22** nochmals geringfügig an, doch enthält die Faserfraktion immer noch beträchtliche Mengen an Lignin und Hemicellulose (Abb. 21). Das ist auf den ersten Blick überraschend, weil aus diesem Lösungsmittel im Sauren sekundäre Carbeniumionen **33** gebildet werden können, die zudem noch durch die benachbarte

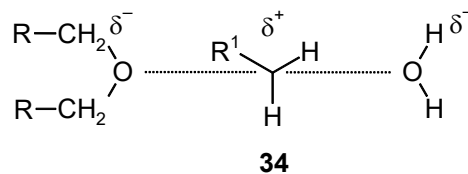
Methoxygruppe stabilisiert sind, so dass Alkylierungsreaktionen auch nach S_N1 verlaufen könnten.



Schema 8. Bildung von Carbeniumionen **33** aus 2-Hydroxy-1-methoxy-propan (**21**)

Wie die Formel des Kations **33** zeigt, ist das positiv geladene C-Atom jedoch sterisch abgeschirmt. Es ist daher zu vermuten, dass **33** die sterisch abgeschirmten Sauerstoffe der Ether-Bindungen des Lignins nur sehr langsam angreifen kann.

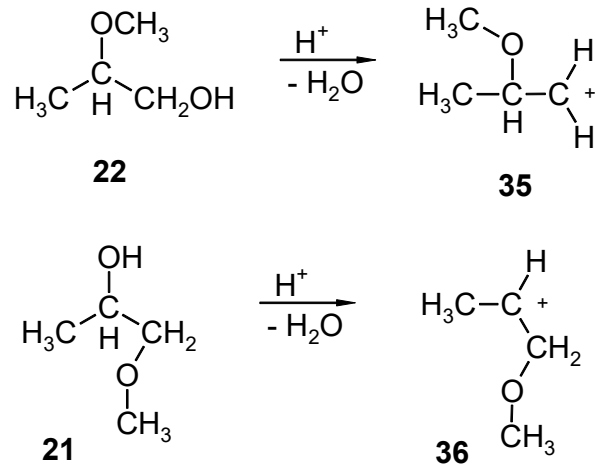
Möglicherweise verlaufen Holzaufschlüsse mit primären Alkoholen, wie z. B. n-Butanol im Säuren nach S_N2 auch aus sterischen Gründen unbefriedigend, da hierbei ein Übergangszustand **34** durchlaufen werden muss, in dem der Kohlenstoff fünfbindig ist. In einem solchen Übergangszustand **34** müssten Dialkyletherstrukturen Platz finden, was energetisch nicht sehr günstig sein dürfte.



Schema 9. S_N2 -Übergangszustand bei der Umsetzung von Dialkylethern mit primären Alkoholen in Gegenwart starker Säuren

Vergleicht man nun die Aufschlussresultate, die in Gegenwart von **1b** mit 1-Hydroxy-2-methoxy-propan (**22**) bzw. 2-Hydroxy-1-methoxy-propan **21** erhalten werden, so lässt sich erkennen, dass die mit **21** erhaltenen Ligninausbeuten über doppelt so hoch sind als die mit **22** erhaltenen.

Nimmt man an, dass die Delignifizierungen nach S_N1 erfolgen, so ergibt sich bei der Betrachtung der sterischen Gegebenheiten, dass das aus 1-Hydroxy-2-methoxy-propan entstehende Kation **35** reaktiver sein sollte, als das aus 2-Hydroxy-1-methoxy-propan gebildete Kation **36** (Schema 10).



Schema 10. Bildung von Carbeniumionen **35**, **36** aus den Alkoholen **21**, **22**

Verläuft die Alkylierung der Etherfunktionen durch protoniertes 1-Hydroxy-2-methoxypropan bzw. 2-Hydroxy-1-methoxypropan nach S_N2 , so ist die Reaktivität der 2-Hydroxyverbindung aus sterischen Gründen (5-bindiger Übergangszustand) wiederum geringer als die der 1-Hydroxy Verbindung. Auch aus elektronischen Gründen ist die Reaktivität der 2-Hydroxy Verbindung geringer als die der 1-Hydroxy Verbindung. Die δ^+ -Ladung am Kohlenstoff, die die positiv geladene Abgangsgruppe ($^+\text{OH}_2$) induziert, wird bei 2-Hydroxy-1-methoxypropan formal durch den +I-Effekt von 2 Alkylgruppen reduziert, bei der 1-Hydroxyalkylgruppe, nur durch den induktiven Effekt eines Alkylrests. Für die Geschwindigkeit von S_N2 -Reaktionen ist jedoch gerade die Höhe der δ^+ -Ladung am Kohlenstoff, an dem die Substitution erfolgen soll, maßgebend. Daher sollte die 1-Hydroxy Verbindung ein höheres Delignifizierungsvermögen als die 2-Hydroxy Verbindung aufweisen, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

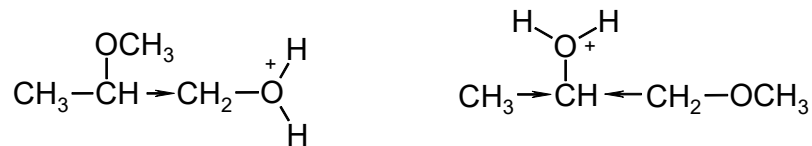
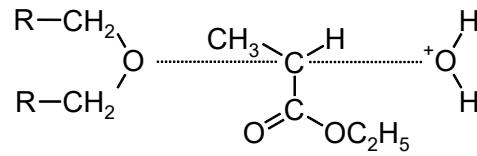


Abbildung 22. Abschwächung der δ^+ -Ladung am Kohlenstoff durch induktive Effekte bei den protonierten Alkoholen **21**, **22**

Um diese Theorie zu überprüfen, wurde unter Standardbedingungen ein Aufschluss von Fichtenholzmehl in Milchsäureethylester **20** durchgeführt. Der Aufschluss lieferte jedoch nur eine geringe Ausbeute an Lignin (14%).

Das geringe Delignifizierungsvermögen des Systems Milchsäureethylester/**1b** ist verständlich, wenn man den Übergangszustand **37** der S_N2 Reaktion betrachtet. Die als Nucleophil fungierende, sterisch anspruchsvolle Etherfunktion kann sich nur schwer der Ebene nähern, die von der großen Ethoxycarbonylgruppe, der Methylgruppe und einem Wasserstoff aufgespannt wird.

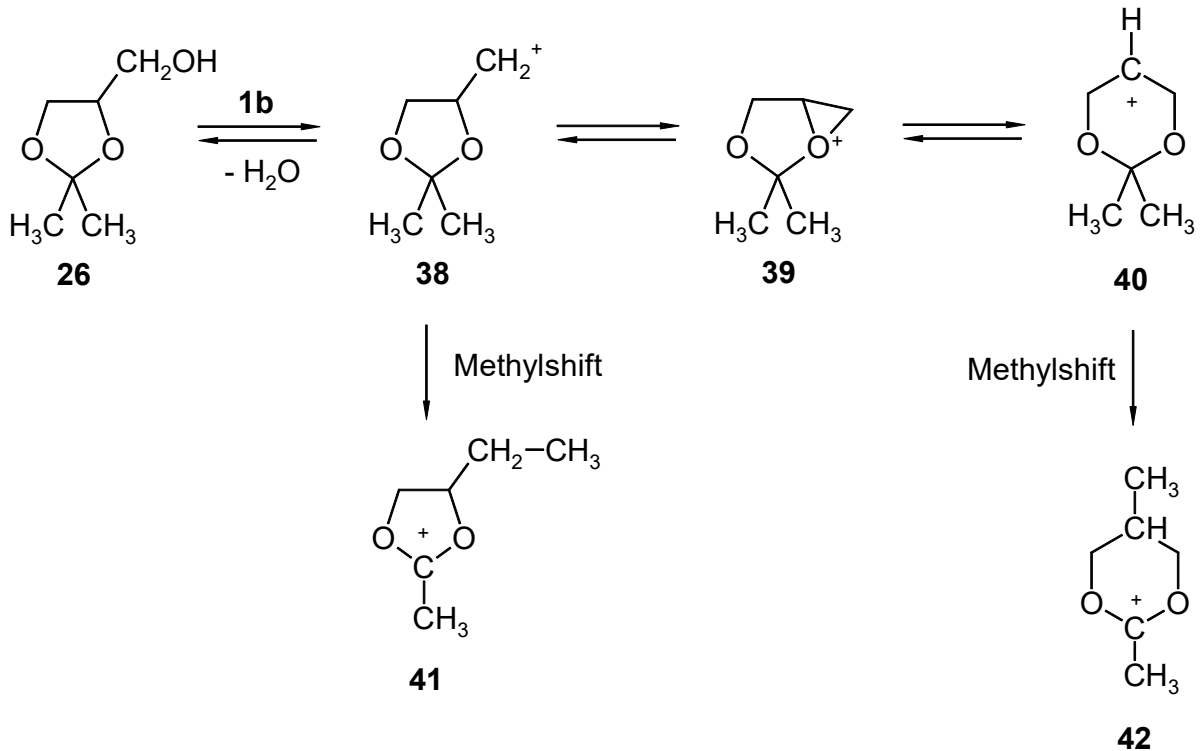
**37**

Schema 11. S_N2 -Übergangszustand bei der Umsetzung von Dialkylethern mit Milchsäureethylestern im stark sauren Medium

Ethylenglycol kann im Vergleich zu 1,3-Propandiol durch Unterstützung der Nachbargruppen S_N1 -artig reagieren. Vergleicht man die Ergebnisse die mit beiden Lösungsmitteln erreicht werden, kann festgestellt werden, dass die Ligninausbeute bei der Verwendung von Ethylenglycol als Lösungsmittel auf 17.3% ansteigt (Abb. 20). Die Faserausbeute nimmt auf ca. 63.3% ab (Abb. 21), jedoch enthalten die Fasern immer noch ca. 20% Lignin und 11% Hemicellulosen. Eine weitere Verbesserung der Ligninausbeute wird durch den Einsatz von Alkylglycolen (Butoxyethanol und Methoxyethanol) sowie von Verbindungen, die β -ständig zur Alkoholgruppe Sauerstofffunktionen enthalten, (Tetrahydrofurfurylalkohol (**23**), 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan (**25**), 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (**26**) und 1-Hydroxy-2-methoxypropan (**22**) erreicht. Durch die verbesserte Delignifizierung sinken die Faserstoffausbeuten und die erhaltenen Faserstoffe weisen eine bessere Reinheit auf (Ligningehalt 2% bis 9%, Hemicellulosegehalt 2% bis 8%). Ein sehr reines Lignin (mit 1% Hemicellulose und 1% Cellulose) und ein sehr reiner Faserstoff (2% Lignin und 2% Hemicellulose) werden erhalten, wenn Solketal als Lösungsmittel verwendet wird. Das bei dem Versuch erhaltene Lignin entspricht nahezu dem Ligningehalt des Holzes. Die Faserausbeute nimmt stark ab (40%) und liegt unter dem Cellulosegehalt des Holzes, was auf einen Abbau der Polysaccharide hinweist. 4-(*tert*-Butoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**27**) eignet sich ebenfalls als Lösungsmittel für den Fichtenholzaufschluss (Abb. 20 und 21). Die Reinheit des Faserstoffes und des Lignins sind hoch (91% bzw. 90%) und die Ausbeute an Lignin ist gut. Die Faseraus-

beute ist mit 33% noch niedriger als bei der Verwendung von Solketal (40%). Auffallender Weise sind die molaren Massen der Lignine, die mit Solketal (**26**) (3300 g/mol) bzw. 4-(*tert*-Butoxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**27**) (3700 g/mol) gewonnen werden, nur halb so groß, wie bei der Verwendung anderer geeigneter Lösungsmittel.

Denkbar ist, dass sich aus **26** oder **27** durch Umlagerung des im Säuren primär entstehenden Kations **38** noch weitere stabile Kationen wie z. B. Nr. **40**, **41**, **42** bilden.



Schema 12. Bildung von Carbeniumionen **38**, **40**, **41**, **42** aus Solketal **26**

Insgesamt könnte so eine relativ hohe Konzentration stabiler Kationen aufgebaut werden, die mit reaktiven funktionellen Gruppen des Lignins reagieren könnten und beim Holzaufschluss einer Kondensation des Lignins entgegen wirken.

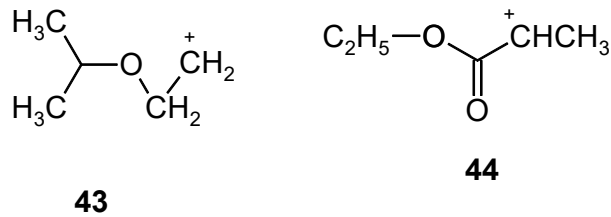
Rein äußerlich unterscheidet sich der Aufschluss mit **27** von den Aufschlüssen, die mit den Lösungsmitteln **19a**, **b**, **24**, **25** durchgeführt wurden. Ansätze mit den Aufschlussystemen **1b/19a**, **b**, **24**, **25** färben sich charakteristisch braun, wenn die Aufschlussreaktion einsetzt. Wird der Aufschluss mit **1b/29** vorgenommen, so tritt eine Braunfärbung des Ansatzes erst ein, wenn Isobuten austritt, das an seinem charakteristischen Geruch leicht zu erkennen ist. Offensichtlich erfolgt der Aufschluss

erst, wenn durch Abspaltung von Isobuten aus **29** das Solketal **26** freigesetzt wird, das eine reaktive Hydroxymethylgruppe enthält.

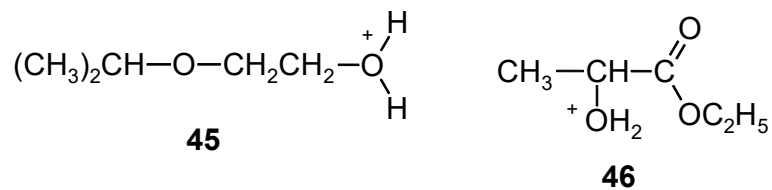
Benzylalkohol (**28**) und Crotylalkohol (**29**) sind klassische Beispiele für Alkohole, die im Säuren nach S_N1 reagieren. Mit ihnen sollte sich daher in Kombination mit **1b** eine besonders hohe Delignifizierung bei Holzaufschlüssen einstellen. Nach Abtrennung der Faserstoffe lässt sich das Lignin durch Wasserzugabe aber nicht ausfällen, da **28** und **29** nicht mit Wasser mischbar sind. Zur Isolierung der Ligninfraktion hätte eine neue Aufarbeitungsmethode entwickelt werden müssen. Darauf wurde verzichtet, weil die Untersuchung der Faserfraktion es erlaubte, die Aufschlusseffizienz dieser Lösungsmittel zu bewerten. Zahlenmäßig entsprechen die mit den Lösungsmitteln Benzyl- bzw. Crotylalkohol erzielten Faserstoffausbeuten denen, die mit Methoxyethanol (**19a**) oder Tetrahydrofurfurylalkohol (**23**), erreicht werden, aber der Ligningehalt ist mit 24% bzw. 29% sehr hoch, während der Cellulosegehalt geringer ist. Die gering delignifizierende Wirkung der Systeme aus Benzylalkohol bzw. Crotylalkohol und **1b** geht vermutlich auf die hohe Lipophilie der Alkohole und nicht auf eine zu geringe S_N1 Reaktivität zurück. Damit ein hoher Delignifizierungsgrad erreicht werden kann, muss das Aufschlussreagenz in das Holz eindringen. Werden stark lipophile Lösungsmittel verwendet, ist wahrscheinlich die Imprägnierung des Holzes eingeschränkt. Auch eine hohe Reaktivität der aus den Lösungsmitteln entstehenden Elektrophile führt in diesem Fall nur zu einer mäßigen Delignifizierung. Solche Verhältnisse liegen bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl mit Benzylalkohol bzw. Crotylalkohol und **1b** vor.

Den Einfluss, den die Lipophilie des Lösungsmittels auf die Aufschlusseffizienzen nimmt, kann man auch anhand des Delignifizierungsvermögens von Butylglycol (Butoxyethanol) (**19c**) und Methoxyethanol (**19a**) in Kombination mit **1b** verdeutlichen. Die Reaktivität der aus Butoxy- bzw. Methoxyethanol entstehenden Kationen ist sicher sehr ähnlich. Butylglycol ist wegen des größeren Alkylrests am Sauerstoff jedoch lipophiler als Methoxyethanol.

Um die bisher gemachten Aussagen zu überprüfen, wurden Fichtenholzaufschlüsse mit Isopropylglycol und Milchsäureethylester in Gegenwart von **1b** unter Standardbedingungen durchgeführt [$\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C]. Verlaufen die Aufschlussreaktionen über Kationen nach S_N1 , so ist die Reaktivität der Kationen **43** und **44** zu betrachten.

Abbildung 23. Carbeniumionen **43**, **44**

Bei einem Verlauf über die an den Hydroxygruppen-protonierten Lösungsmittel **45**, **46** nach S_N2 ist die Reaktivität dieser Intermediate maßgebend.

Abbildung 24. Alkyloxoniumionen **45**, **46**

Die Reaktivität der Intermediate **43** und **44** bzw. **45** und **46** sollte vergleichbar abgestuft sein. Durch die Verbrückung wird das primäre Kation **43** stabilisiert, aber dadurch auch deutlich deaktiviert. Zudem erschwert die sperrige Isopropylgruppe den Angriff eines Nucleophils. Das Kation **44** ist sekundär und wäre damit weniger reaktiv. Der benachbarte Substituent ist eine elektronenziehende Ethoxycarbonylgruppe, die die Elektronendichte am positiven C-Atom herabsetzt. Andererseits kann dieser Effekt durch eine Verbrückung des positiveren C-Atoms mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe der Esterfunktion etwas abgeschwächt werden.

Die Reaktivität von **44** ist somit bestimmt durch eine wenig „abgeschwächte“ partiell positive Ladung des Kations (d. h. das Kation ist härter nach dem HSAB-Konzept) und eine stärkere sterische Abschirmung. Beide Effekte sind – ähnlich wie bei **43** – gegenläufig, man kann daher davon ausgehen, dass die Reaktivitäten von **43** und **44** sehr ähnlich sind. Eine analoge Betrachtung der Intermediate **45** und **46** führt zur Aussage, dass auch die Reaktivität von **45** und **46** bei S_N2 Reaktionen ähnlich sein sollte.

Vergleicht man das Alkylierungsvermögen von Methoxyethanol (**19a**), Isopropylglycol (**19b**), 1-Methoxy-2-hydroxy-propan (**21**) und Milchsäureethylester (**20**) im sauren Medium, so kann man die in Abbildung 25 aufgeführte Abstufung erwarten.

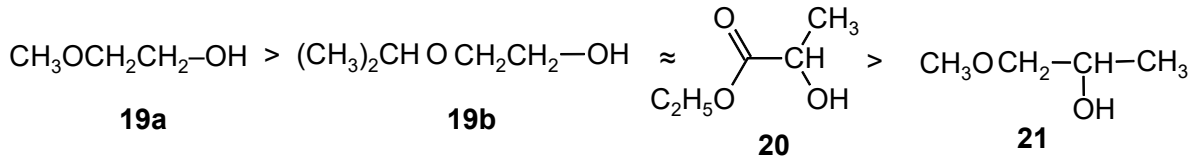


Abbildung 25. Reaktivitätsabstufung (Alkylierungsvermögen) von Hydroxyverbindungen im sauren Medium

Da die Esterfunktion stark polar ist, sind die Verbindungen hinsichtlich ihrer Lipophilie folgendermaßen anzuordnen (Abb. 26).

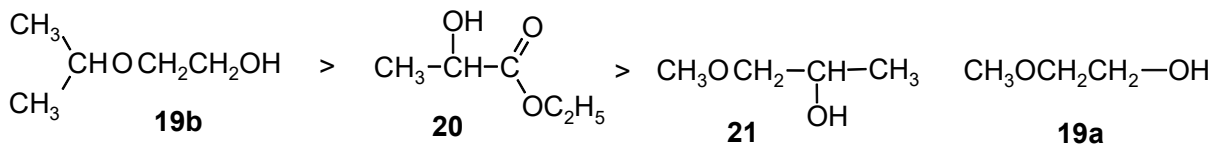


Abbildung 26. Abstufung der Lipophilie von Hydroxyverbindungen

In den Abbildung 27 und 28 sind die bei den Fichtenholzmehlaufschlüssen mit diesen Lösungsmitteln in Gegenwart von **1b** gefundenen Ausbeuten der Cellulose- und Ligninfraktionen einander gegenübergestellt.

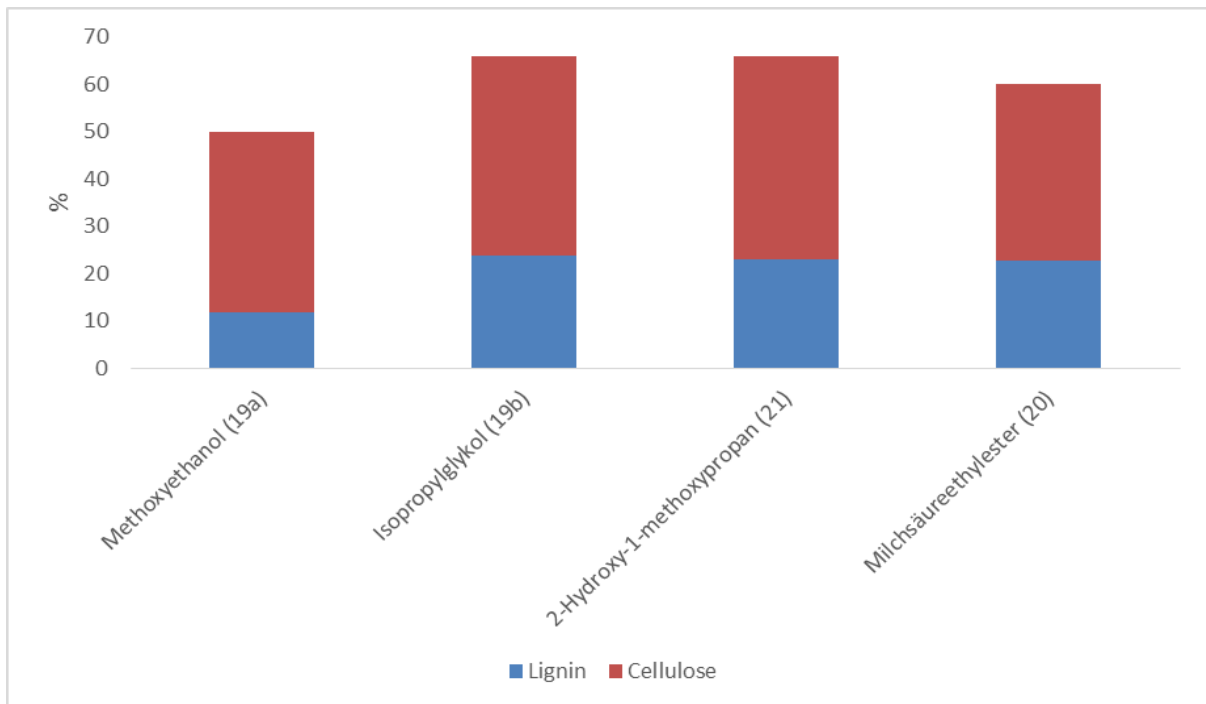


Abbildung 27. Vergleich der Ausbeuten und Reinheiten der Cellulosefraktion bei Fichtenholzmehl-Aufschlüssen mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Lipophilie und Reaktivität in Gegenwart von **1b**. Aufschlussbedingungen [$\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C

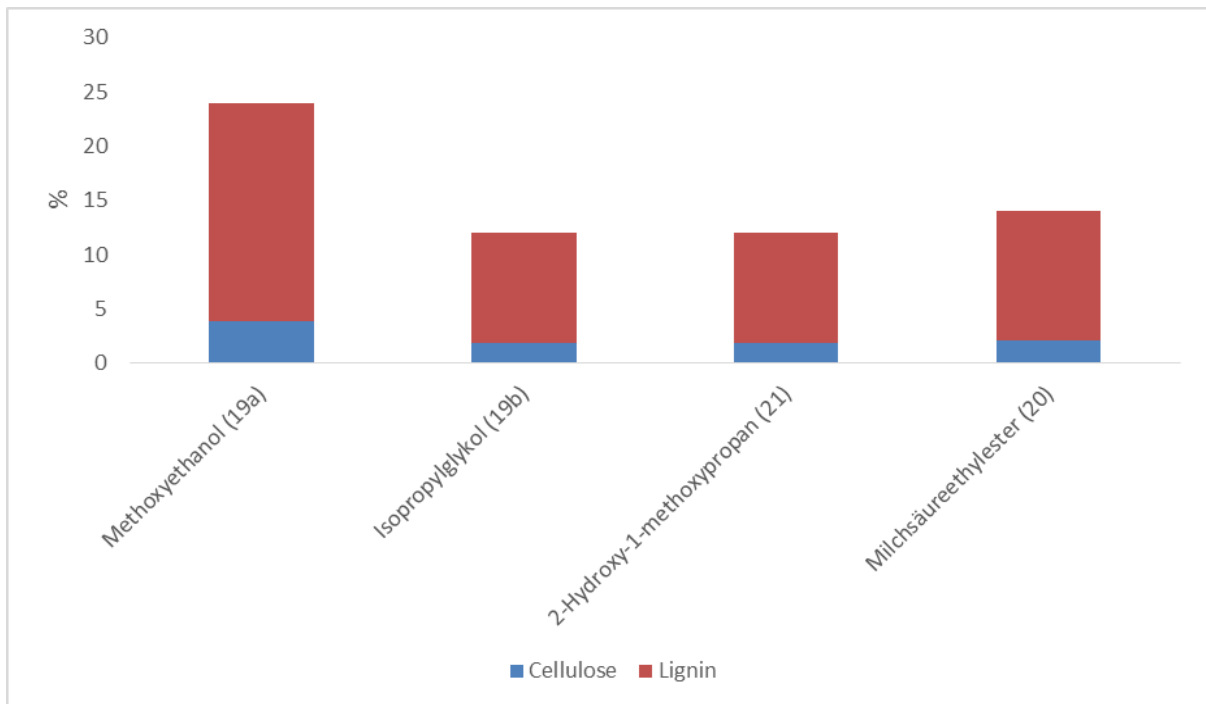


Abbildung 28. Vergleich der Ausbeuten und Reinheiten der Ligninfraktion bei Fichtenholzmehl-Aufschlüssen mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Lipophilie und Reaktivität in Gegenwart von **1b**. Aufschlussbedingungen [$\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}})$] = 15:108:2; 2 h, 124 °C.

Erwartungsgemäß werden mit den weniger reaktiven, aber etwas stärker lipophilen Lösungsmitteln Isopropylglycol, 2-Hydroxy-1-methoxy-propan, Milchsäureethylester Faserausbeuten erzielt, die über dem Cellulosegehalt des Holzes liegen, weil die Delignifizierung unvollständig ist, was sich an den Reinheiten (ca. 65%) der Faserfraktion ableiten lässt. Mit dem reaktiven, deutlich weniger lipophilen Methoxyethanol werden dagegen Cellulose- und Ligninausbeuten erzielt, die dem Gehalt des Fichtenholzes entsprechen. Unter den weniger reaktiven Hydroxyverbindungen **19b**, **20** und **21** ist Milchsäureethylester (**20**) am wenigsten lipophil und liefert somit auch die höchste Ligninausbeute (14%) und eine geringere Faserausbeute (60%).

3.3.1.2. Abhängigkeit der molaren Masse des Lignins von der Natur der zum Aufschluss verwendeten Lösungsmittel

Da die molare Masse des Lignins, das beim Holzaufschluss erhalten wird, durch die Art des Lösungsmittels beeinflusst wird, sollte nun ermittelt werden, welche Strukturelemente in den Lösungsmitteln einen Einfluss ausüben. Leitgedanke hierbei war die Vorstellung, dass aus den Lösungsmitteln gebildete Kationen unterschiedlicher Stabilität, nicht nur Lignin-Polysaccharidbindungen sondern auch Ether- und Acetal-

strukturen im Lignin spalten können, was zu niedrigeren molaren Massen für Lignin führen sollte.

In Tabelle 16 sind die Ligninausbeuten, die molaren Massen sowie die Polydispersität von Ligninen angegeben, die unter Standardbedingungen [$\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$], 2 h, 124 °C aus Fichtenholzmehl mit den betreffenden Lösungsmitteln gewonnen wurden

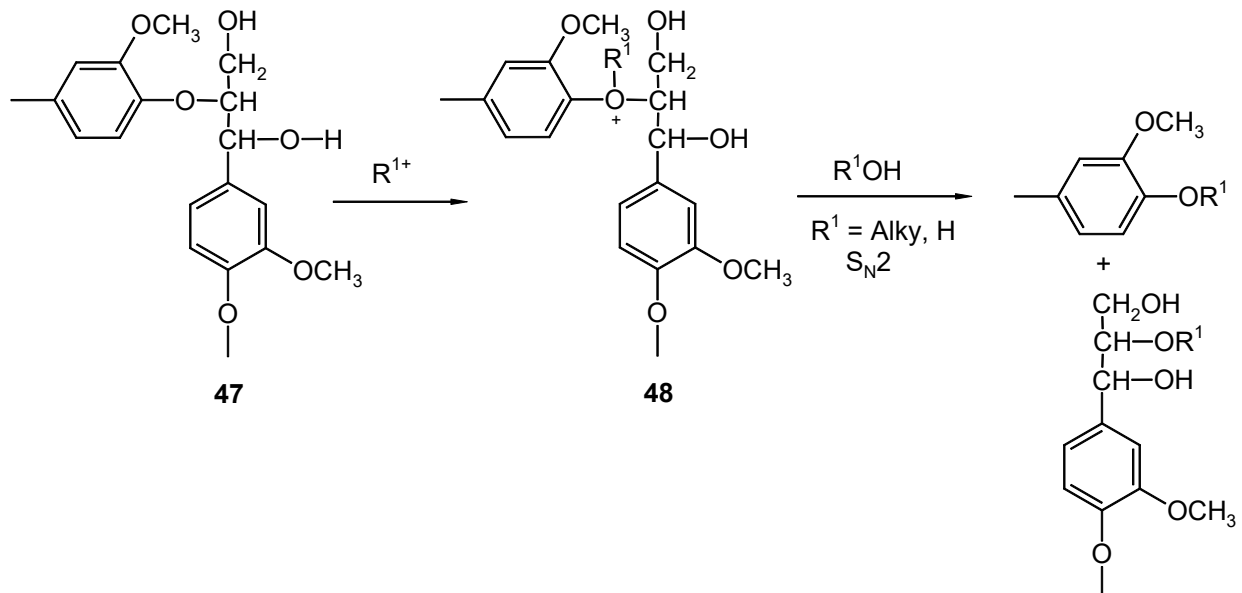
Tabelle 16. Einfluss des Lösungsmittels auf die Ligninmolmasse. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$, 2h, 124 °C] beim Fichtenholzmehlaufschluss in Gegenwart von **1b**.

Lösungsmittel	Lignin Ausbeute	Lignin Molmasse [g/mol]	Polydispersität D
Tetrahydrofurfurylalkohol (23)	25.3	6000	4.5
<i>tert</i> -Butyl-(tetrahydrofurfurylmethyl)- ether (24)	22	5400	3.9
Solketal (26)	25.3	3300	3.1
4- <i>tert</i> -Butyloxymethyl-2,2-dimethyl-1,3- dioxolan (27)	26.6	3700	3.4
4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan (25)	25	4200	3.8
Cyclohexanon-ethylenacetal (31)	24	2500	2.8
Cyclohexanon-propylenacetal (32)	22	2400	3.1
Ethylmethylketon-ethylenacetal (30)	15	2200	3.4

Wie die Ligninausbeuten zeigen, wirken mit Ausnahme von Ethylmethylketon-ethylenacetal (**30**) alle Lösungsmittel vergleichbar gut delignifizierend. Die dabei erhaltenen Lignine weisen teilweise aber deutlich voneinander abweichende molare Massen auf.

Im Fichtenholzlignin sind – wie bereits erwähnt – vor allem β -O-4-Arylether-Strukturen (ca. 50%) vorhanden. Grundsätzlich können Etherstrukturen sowohl protolytisch als auch durch Alkylierung (über tertiäre Oxoniumionen) gespalten werden, wogegen C,C-Bindungen derartigen Reaktionen nicht zugänglich sind.

Werden in diesen Bindegliedern die β -O-4-Arylether-Strukturen von **47** gespalten, so wird die Kettenlänge des Lignins und damit die molare Masse verringert. Unterstellt man, dass die Sauerstoffe der Etherbindungen durch die aus dem Lösungsmittel stammenden Kationen alkyliert werden, läuft hierbei die folgende Reaktion ab (Schema 13):

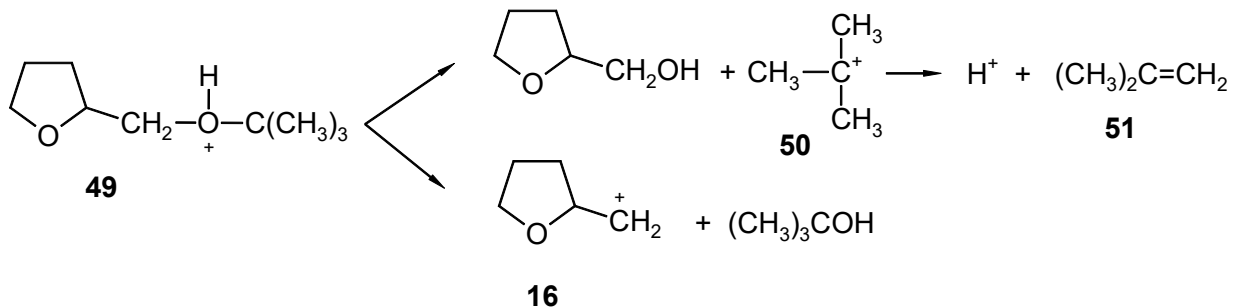


Schema 13. Alkylierende Spaltung von β -O-4-Bindungen

In der β -ständigen Oxoniumstruktur wird die Aryloxygruppe in einem langsam verlaufenden $\text{S}_{\text{N}2}$ -Prozess durch eine Alkoxygruppe bzw. eine Hydroxygruppe ersetzt. Aus sterischen Gründen ist die Spaltung der β -O-4-Oxoniumstruktur nach einem $\text{S}_{\text{N}2}$ Prozess stark erschwert. Da Lignin ein vernetztes Makromolekül darstellt, wird bei der alleinigen Spaltung der β -O-4-Bindungen im Wesentlichen der Vernetzungsgrad des Lignins vermindert.

Betrachtet man die Ergebnisse aus Tabelle 16, so sieht man, dass Tetrahydrofurfurylalkohol (**23**) ein Lignin mit einer relativ hohen Molmasse von 6000 g/mol bei einer Dispersität von 4,5 liefert. Das aus **23** gebildete Kation ist vermutlich aus sterischen Gründen kaum in der Lage, die β -O-4-Bindungen im Lignin anzugreifen. Das Lösungsmittel **24** ist stärker lipophil als **23** und wirkt daher schwächer delignifizierend. Aus dem durch Protonierung gebildeten Kation **49** können einerseits Tetrahydrofurfurylmethyl-Kationen (**16**) und andererseits *tert*-Butyl-Kationen (**50**) ent-

stehen. *Tert*-Butylkationen können als Säuren fungieren, in dem sie ein Proton auf ein Substrat unter Freisetzung von Isobuten (**51**) übertragen (Schema 14).



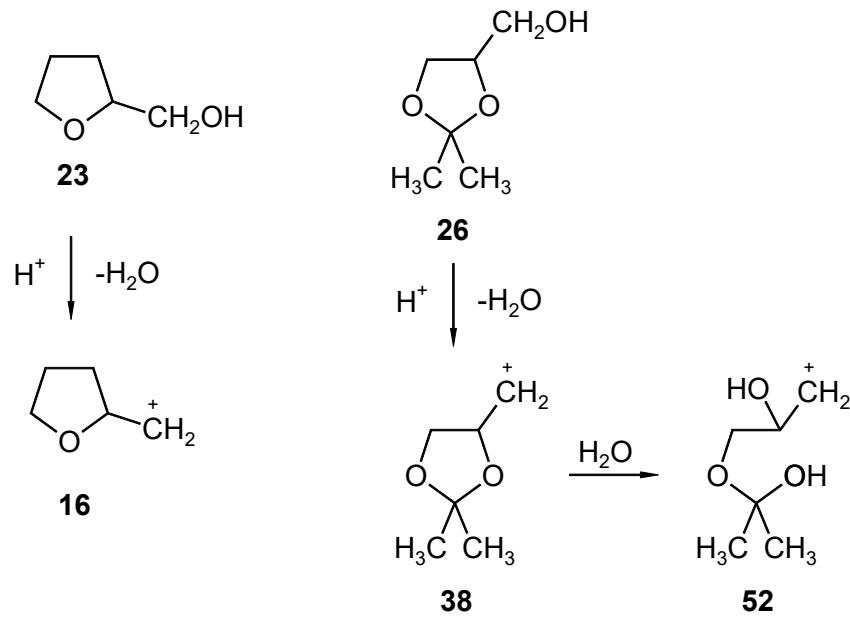
Schema 14. Bildung von Tetrahydrofurfurylmethylkationen **16** und *tert*-Butylkationen **50** aus dem Oxoniumion **49**

Die Kationen **50** und **16** besitzen aus sterischen Gründen nur ein geringes Alkylierungsvermögen für β -O-4-Bindungen, so dass die molaren Massen der Lignine die mit **23** bzw. **24** erhalten werden, vergleichbar sind.

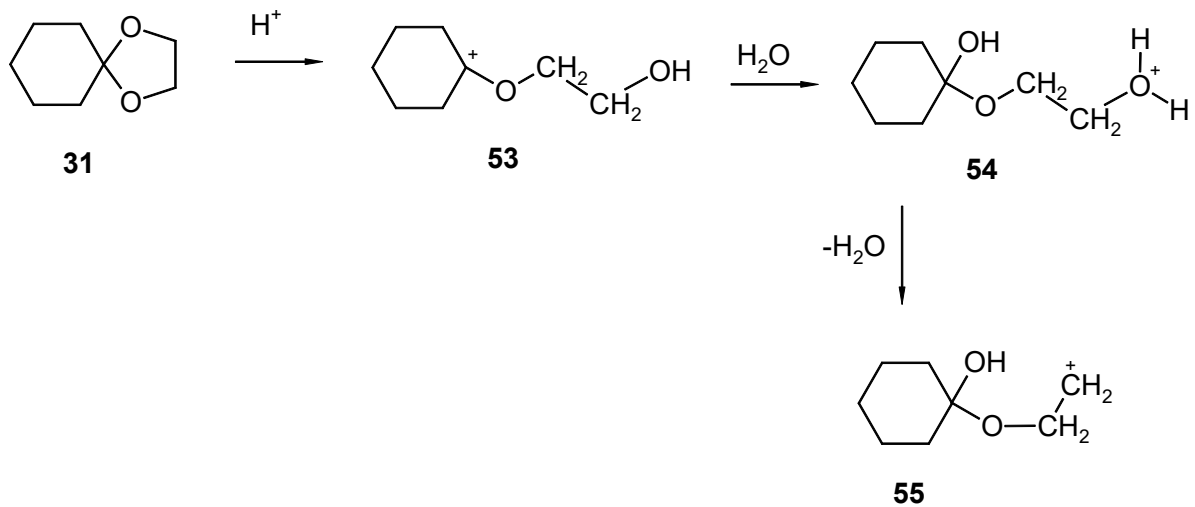
Die Lösungsmittel **30**, **31**, **32** liefern Lignine, deren molare Massen ungefähr halb so groß sind, wie die der Lignine, die mit den Lösungsmitteln **23** und **24** erhalten werden.

Im Unterschied zum Kation **16**, enthält das Kation **38** eine Acetalstruktur. Acetalstrukturen sind im Säuren labil, das heißt **38** kann unter Wasser- bzw. Alkoholanlagerung in das primäre jetzt sterisch nicht mehr abgeschirmte Kation **52** übergehen (Schema 15), das zur alkylierenden Spaltung von β -O-4 Bindungen befähigt sein sollte, womit die Abnahme der molaren Masse verständlich wird. Da der Acetalring von **25** stabiler als der von **26** ist, ist die spaltende Wirkung hier geringer.

Die stark Lignin abbauende Wirkung der Acetale **31** und **32** dürfte ebenfalls auf die säurekatalysierte Ringöffnung der Acetalfunktionen zurückgehen, bei der z. B. aus **31** die Kationen **53**, **54** und **55** entstehen können, die ebenfalls – vor allem **55** – zur Spaltung von β -O-4- Bindungen in der Lage sind. Dies sei am Beispiel der Verbindung **31** formuliert (Schema 16).



Schema 15. Kationenbildung aus den Hydroxyverbindungen **23**, **26** im sauren Medium



Schema 16. Kationenbildung bei der sauer katalysierten Öffnung des Dioxolanrings von **31**

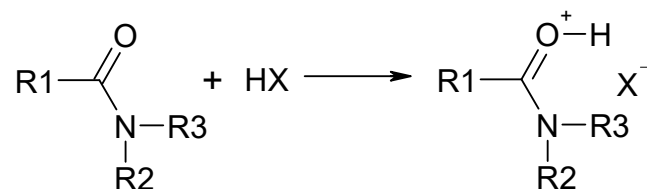
3.3.2. Vergleich der Effizienz verschiedener ionischer Flüssigkeiten beim Aufschluss von Fichtenholzmehl

3.3.2.1. Aufschluss von Fichtenholzmehl mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol – Zusammenhang zwischen Aufschlusseffizienz und Konstitution der Iminiumionen

Wie bereits unter 3.2.6 beschrieben, bekommt man ab ca. 100 °C ein Gleichgewicht aus *N,N*-Dialkyl-methoxymethyleniminium-methylsulfate, *N,N*-Dialkylamid und Dimethylsulfat. Da Dimethylsulfat akut giftig und cancerogen ist, könnte das Verfahren im

technischen Maßstab nur unter beträchtlichen Schutzmaßnahmen betrieben werden. Ferner können die Lösungsmittel, die im Rahmen des Aufschlusses verwendet werden, durch Dimethylsulfat bzw. die Methoxymethyleniminiumsalze alkyliert und damit desaktiviert werden. *N,N*-Dialkyl-hydroxymethyleniminiumsalze sind nicht mit dieser Problematik behaftet. Deswegen wurden die folgenden Versuche zum Zusammenhang der Aufschlusseffizienz und der chemischen Konstitution von Säureamid/Säure-Addukten, mit ionischen Flüssigkeiten dieses Typs durchgeführt.

Um den Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die Aufschlusseffizienz genauer zu untersuchen, wurden zunächst, wie unter Punkt 3.1.2 beschrieben, mehrere ionische Flüssigkeiten hergestellt. Dabei wurden im Allgemeinen Säureamide und Harnstoffe mit starken Säuren umgesetzt und so praktisch vollständig in die entsprechenden Iminiumsalze übergeführt.



Schema 17. Hydroxyalkyleniminiumsalze aus Säureamiden und Säuren

Wie bereits unter Punkt 3.3.1.1 beschrieben, sind die am besten zum Holzaufschluss geeigneten Lösungsmittel Methoxyethanol, Tetrahydrofurfurylalkohol und 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan. Aus Kostengründen und der technischen Verfügbarkeit wurden die Versuche jedoch nur in Methoxyethanol durchgeführt.

Beim Holzaufschluss wurde das Holzmehl, die betreffende ionische Flüssigkeit und das Lösungsmittel [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}} = 15:108:2)$] für 2 h bei 124 °C gerührt. Danach wurde der unlösliche Faserstoff abfiltriert und mit Aceton gewaschen.

Bei den Versuchen wurden als Aktivatoren die folgenden Säureamide bzw. Harnstoff/Schwefelsäure-Addukte **1-7**, **8**, **9**, **10**, **11** und zu Vergleichszwecken die Addukte **56**, und **12** aus Morpholinocyclohexen bzw. *N*-Methylimidazol und Schwefelsäure sowie Triethylammoniumhydrogensulfat (**13**) verwendet. In Abbildung 29 sind die erhaltenen Ausbeuten der Faserstoffe sowie deren Zusammensetzung dargestellt. Die Ligninausbeuten, dessen jeweilige Zusammensetzung und Molmasse sind in Abbildung 30 und Tabelle 17 aufgeführt.

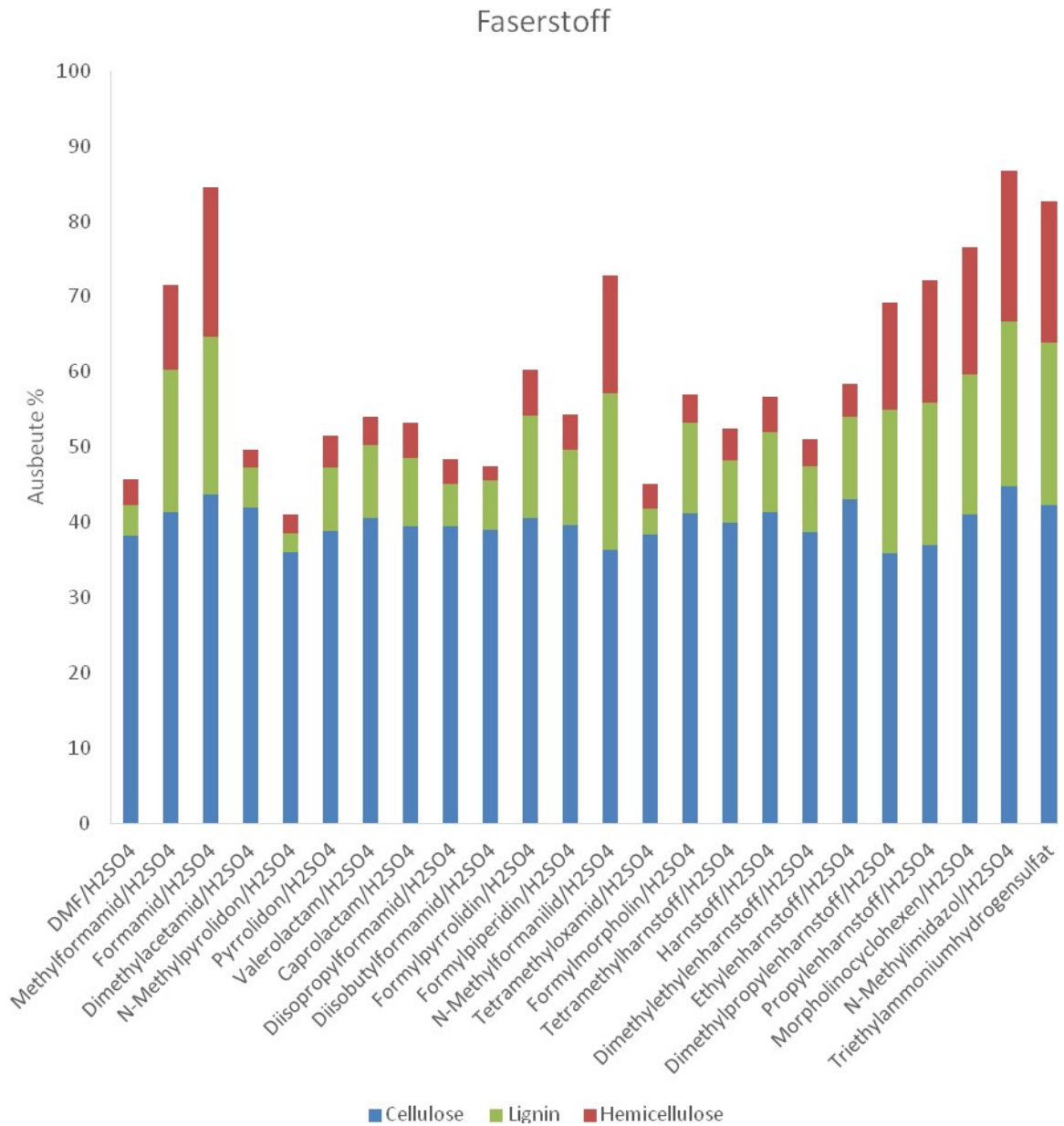


Abbildung 29. Ausbeuten und Zusammensetzung der Faserstoffe in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

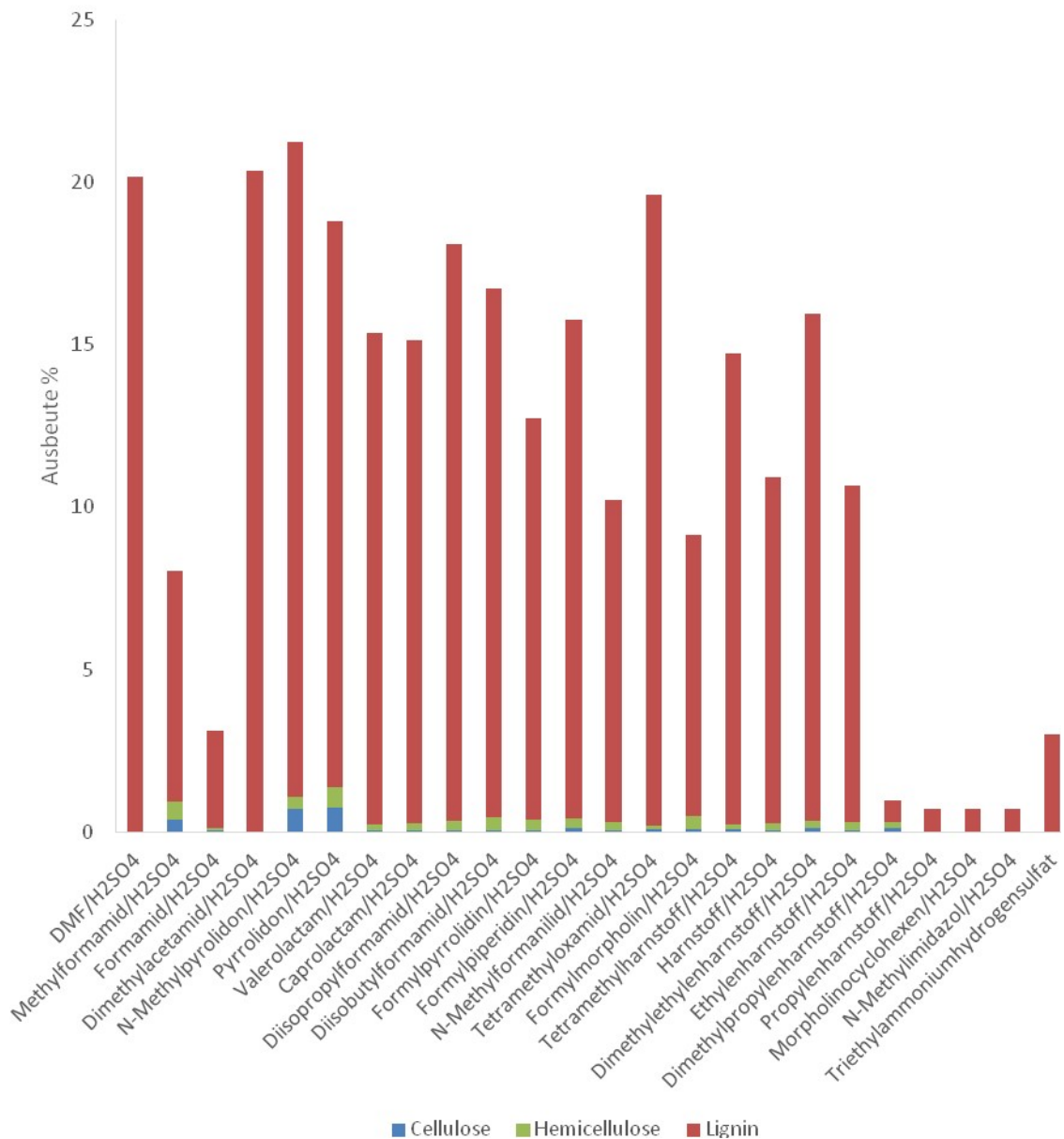


Abbildung 30. Ausbeuten und Zusammensetzung des Lignins in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

Tabelle 17. Molmasse (Mw) von Lignin in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeit. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C]. Zum leichteren Verständnis sind in der Tabelle nicht nur die Substanznummern der ionischen Flüssigkeiten angegeben, sondern als Fußnoten auch die Amide bzw. Harnstoffe, aus denen sich die IL's herstellen lassen.

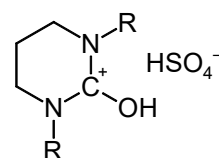
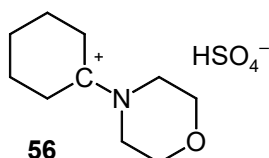
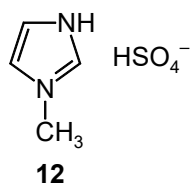
IL	1b ¹	1c ²	1d ³	1e ⁴	2a ⁵	2b ⁶	3a ⁷	3b ⁸	1f ⁹	1g ¹⁰
Mw (g/mol)	7100	4600	-	6600	8300	8200	7200	7000	7200	7300

IL	4 ¹¹	5 ¹²	7 ¹³	8a ¹⁴	6 ¹⁵	3b ¹⁶	2d ¹⁷	12a	12b	11a
Mw (g/mol)	4800	5200	5400	6600	5100	6800	4900	-	-	-

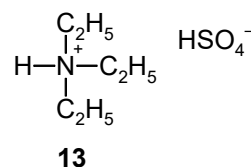
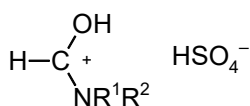
IL	11b	8	10
Mw (g/mol)	-	-	-

¹DMF, ²N-Methylformamid, ³Formamid, ⁴N,N-Dimethylacetamid, ⁵Pyrrolidon, ⁶N-Methylpyrrolidon, ⁷Harnstoff, ⁸N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff, ⁹N,N-Diisopropylformamid, ¹⁰N,N-Diisobutylformamid, ¹¹Formylpyrrolidin, ¹²Formylpiperidin, ¹³N-Methylformanilid, ¹⁴N,N,N',N'-Tetramethyloxamid, ¹⁵Formylmorpholin, ¹⁶Caprolactam, ¹⁷Valerolactam

Da Fichtenholz einen Faserstoffgehalt von ca. 70% besitzt, ist in Abbildung 29 sofort zu erkennen, dass die Aktivatoren in Aufschlussystemen, bei denen die Ausbeuten der Faserfraktion über 70% liegen, wenig geeignet sind, da das Lignin hier nur in geringem Umfang vom Faserstoff abgetrennt wird. Ungeeignete Aktivatoren sind die Addukte aus Schwefelsäure und N-Methylimidazol, Morpholinocyclohexen, Propylenharnstoff, N,N-Dimethylpropylenharnstoff, N-Methylformanilid, N-Methylformamid und Formamid sowie Triethylammoniumhydrogensulfat.



11b : R = CH₃

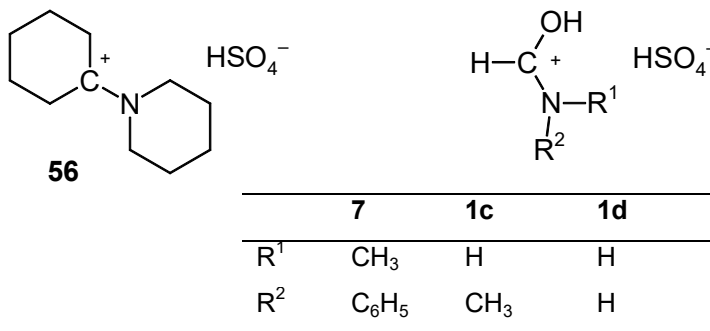


	7	1c	1d
R ¹	CH ₃	H	H
R ²	C ₆ H ₅	CH ₃	H

Abbildung 31. Ineffiziente Katalysatoren beim Fichtenholzaufschluss in Methoxyethanol

Die ineffizienten Katalysatoren sind in Abbildung 31 aufgeführt. Wie sich Abbildung 30 entnehmen lässt, sind die mit diesen Iminiumsalzen erhaltenen Lignine relativ rein, jedoch liegen die Ligninausbeuten zumeist deutlich unter 10% d. h. es wird weniger als die Hälfte des im Holz enthaltenen Lignins extrahiert. Die Iminiumsalze kann man hinsichtlich der Acidität der in den Kationen vorhandenen CH, NH und OH Bindungen als stark bzw. schwach acide einstufen (Abb. 32).

Stark acide Kationen:



Schwach acide Kationen

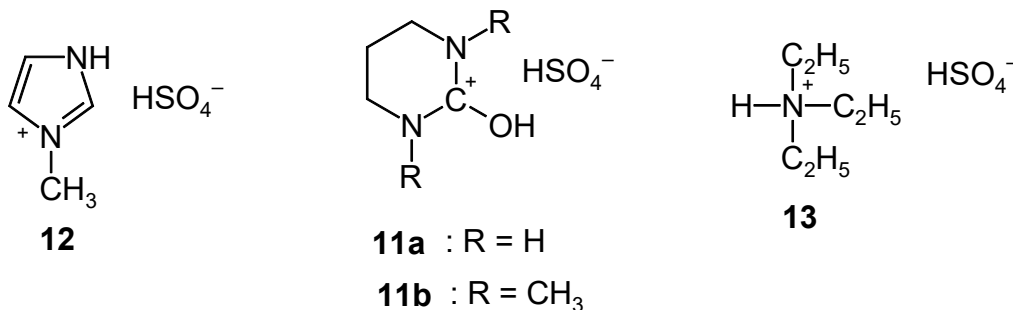


Abbildung 32. Stark und schwach acide Iminium- bzw. Ammoniumionen

Die unterschiedliche Acidität der Hydroxymethyleniminiumsalze **1c**, **d**, **7** und Nr. **11a**, **11b** beruht auf der unterschiedlichen Mesomeriestabilisierung der Kationen (Abb. 33). In den Kationen **1c**, **1d** und **7** steht zur Delokalisierung nur ein Stickstoffatom zur Verfügung, wogegen in den Kationen **11a**, **11b** die positive Ladung auf zwei Stickstoffatome verteilt werden kann, so dass in **1c**, **d**, **7** die „saure Oxoniumstruktur“ einen nennenswerten Beitrag zur Gesamtstruktur liefert.

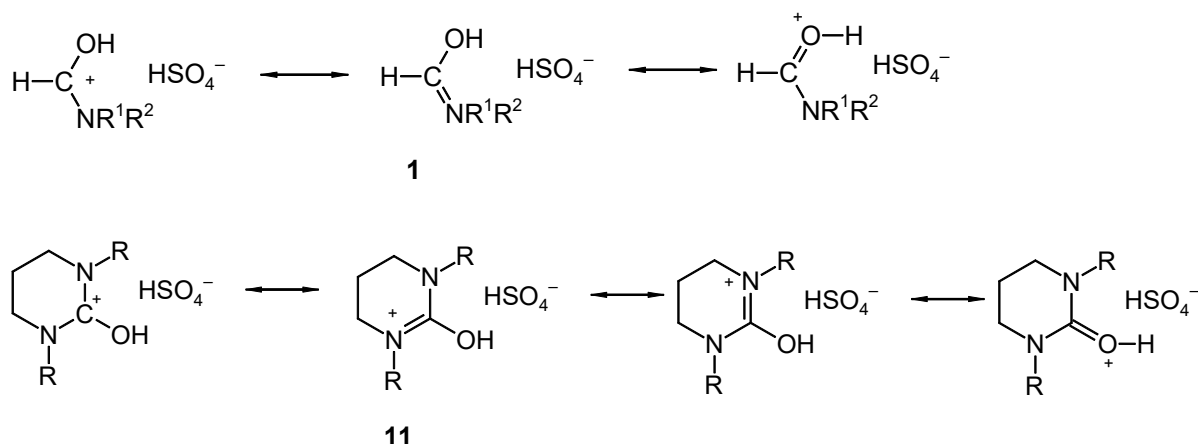


Abbildung 33. Mesomere Grenzstrukturen von Iminiumsalzen **1** und **11**

Induktiv elektronenliefernde Reste am Stickstoff der Kationen stabilisieren die positive Ladung und vermindern die Acidität der Ionen. Induktive Effekte beeinflussen in gleicher Weise die Basizität von Aminen, so dass man zur Abschätzung der Acidität der OH-Bindungen von Hydroxymethyleniminiumionen die Basizität der in den Ionen gebundenen Amine heranziehen kann, wobei als Faustregel gilt: Je stärker die Basizität desamins, desto mehr wird die Acidität der OH-Gruppe des Iminiumions vermindert.

Bei cyclischen Iminiumsalzen beeinflusst die Ringgröße die Stabilisierungseffekte der Stickstoffe, die der positiven Ladung benachbart sind. So sind die Ionen **10** deutlich acider als die Ionen **11**, weil die Resonanzstabilisierung in einem 5-Ring wesentlich geringer ist als in einem 6-Ring.

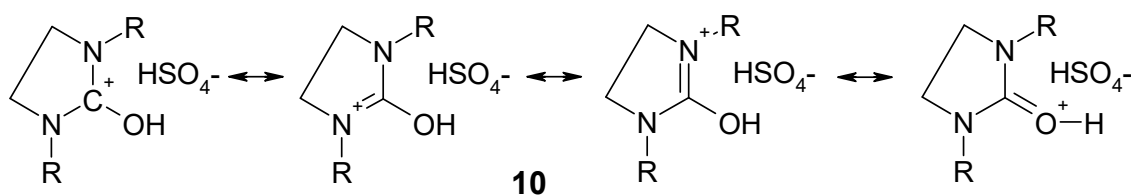


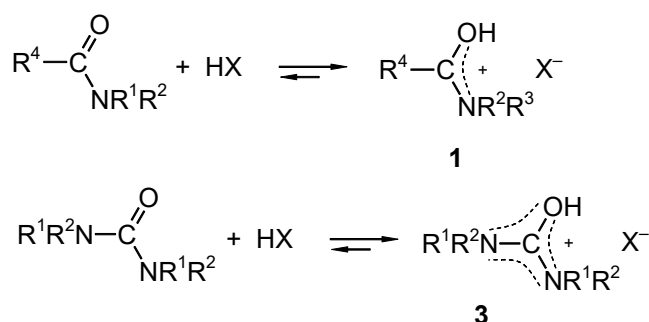
Abbildung 34. Mesomere Grenzstrukturen von Iminiumionen **10**

5-Ringe sind starr und nahezu planar mit Valenzwinkeln um 108 °C. Die Grenzstrukturen der Ionen **10** (Abb. 34) verlangen aber Valenzwinkel von 120 °C (sp^2 Hybridisierung von C bzw. N), d. h. die Stabilisierungsbeiträge der Grenzstrukturen, bei denen die positive Ladung am Stickstoff sind, fallen geringer aus, da sie energiereicher sind. Bei den Kationen **11** ist der 6-Ring nicht eben und nicht starr, d. h. die

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{N}-\text{C}^+-\text{N} \end{array}$ Einheit kann, wie bei einer sp^2 Hybridisierung gefordert, problemlos einen Winkel von 120° bilden und somit die positive Ladung stabilisieren, was zu einer Verringerung der Acidität der OH-Gruppen führt. Aus den Betrachtungen ergibt sich, dass letztendlich hohe Ladungsdichte, d. h. hohe Elektrophilie am positiv geladenen Kohlenstoffatom des Iminiumions, die Acidität von Hydroxymethyleniminiumionen bestimmt.

3.3.2.2. Vergleich der Aufschlusseffizienz von Säureamid- bzw. Harnstoff/Schwefelsäure-Addukten in Methoxyethanol

Wie vorstehend gezeigt, sind Hydroxymethyleniminiumionen stärker sauer als Di-Alkylamino-hydroxymethyleniminiumionen, wobei die Acidität der Hydroxymethyleniminiumionen durch +I-Substituenten am Stickstoff vermindert wird und bei cyclischen Alkylamino-hydroxymethyleniminiumionen („protonierte Harnstoffe“) die Acidität durch die Ringgröße bestimmt wird. Es sollte also möglich sein, durch geeignete Wahl von Substituenten die Acidität von Hydroxymethyleniminiumsalzen soweit zu vermindern, dass diese mit der Acidität der Hydroxygruppen von protonierten ausgewählten cyclischen Harnstoffen vergleichbar wird. Da die Reaktivität der Hydroxygruppen von Hydroxymethyleniminiumsalzen für das Aufschlussvermögen maßgeblich ist, sollten die Aufschlusseffizienzen beider Substanzklassen vergleichbar sein. Vergleicht man die Aufschlusseffizienzen des DMF/ H_2SO_4 -Adduktes (**1b**) mit den Effizienzen der Harnstoff/ H_2SO_4 Addukte (**10a**, **10b**) so wird die „Vorhersage“ bestätigt (vgl. Abb. 29, 30). Im Kation von **1b** vermindern die am Stickstoff befindlichen Methylgruppen die Acidität der Hydroxygruppe in **1b**, während die in den Addukten **10a**, **b** vorliegende Fünfringstruktur zu einer Aciditätssteigerung der Hydroxygruppen von **10a**, **b** führt.



Schema 18. Iminiumsalze **1** bzw. **3** am Säureamiden bzw. Harnstoffen und Säuren

Es ist daher nicht verwunderlich, dass das Aufschlussvermögen der Iminiumsalze **1b** und **10b** hinsichtlich Ausbeute und Reinheit von Faserstoff und Lignin vergleichbar ist. Erwartungsgemäß fällt das Salz **10a** etwas aus dem Rahmen, was aber durch das Fehlen von N-Substituenten mit +I-Effekt verständlich ist.

Tabelle 18. Vergleich der Effizienz des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**) mit Harnstoff/H₂SO₄-Addukten **10a**, **b** beim Aufschluss von Fichtenholzmehl in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C].

IL	Faserstoff		Rohlignin	
	Ausbeute	Cellulosegehalt	Ausbeute	Ligningehalt
1b	50.0%	76.0%	24.0%	84.0%
10a	73.4%	59.0%	12.6%	82.0%
10b	51.5%	75%	18.6%	83.9%

3.3.2.3. Einfluss der Acidität der Kationen von *N,N*-Dialkyl-hydroxymethyleniminiumsalzen auf die Aufschlusseffizienz

Wie bereits diskutiert (3.3.2.1), kann man zur Abschätzung der Basizität von *N,N*-disubstituierten Formamiden die pK_a-Werte der Amine heranziehen, von denen sich die Amide ableiten. In Abbildung 35 sind die pK_a-Werte einiger sekundärer Amine vergleichend dargestellt. In den Abb. 36 und 37 sind die Ausbeuten und Reinheiten der Faserstoffe bzw. Lignine dargestellt, die aus den Aufschlüssen von Fichtenholzmehl mit den Schwefelsäure-Addukten von Formamiden, die auf diesen Aminen basieren, erhalten werden.

Hierbei wurden alle ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Basizität der zur Herstellung verwendeten Säureamide angeordnet. Es wurde angenommen, dass sich die pK_a-Werte der protonierten Säureamide ähnlich verhalten wie die pK_a-Werte der zur Herstellung der Säureamide verwendeten Amine.

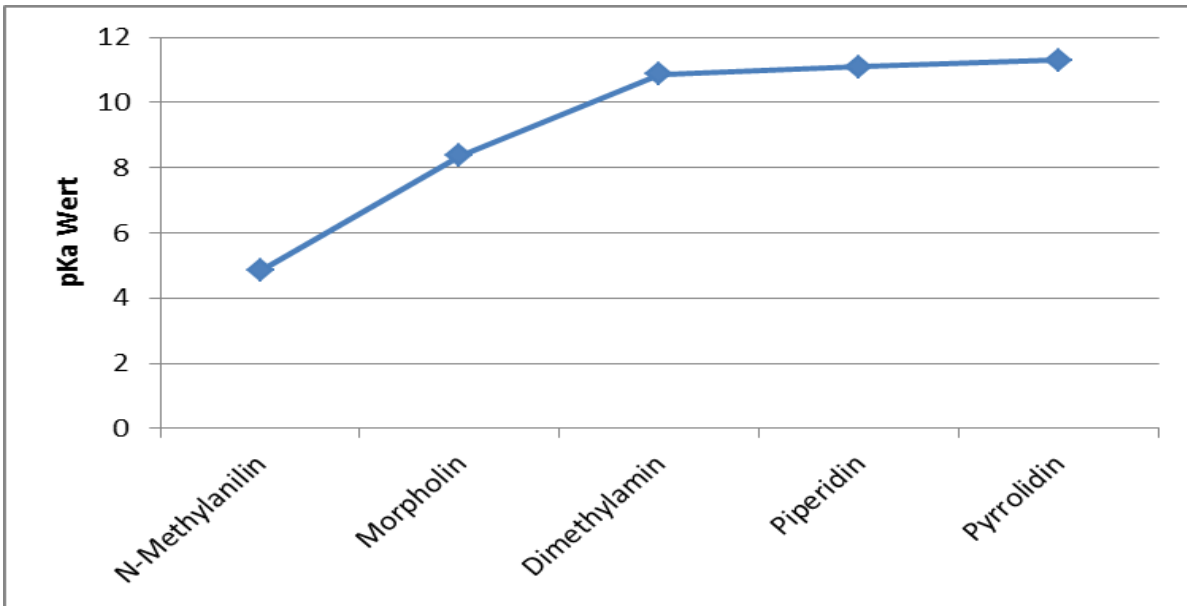


Abbildung 35. pK_a -Werte der Amine, die den Säureamid/ H_2SO_4 -Addukten **1b**, **4**, **5**, **6**, **7** zu Grunde liegen [Lide et al. 2004]

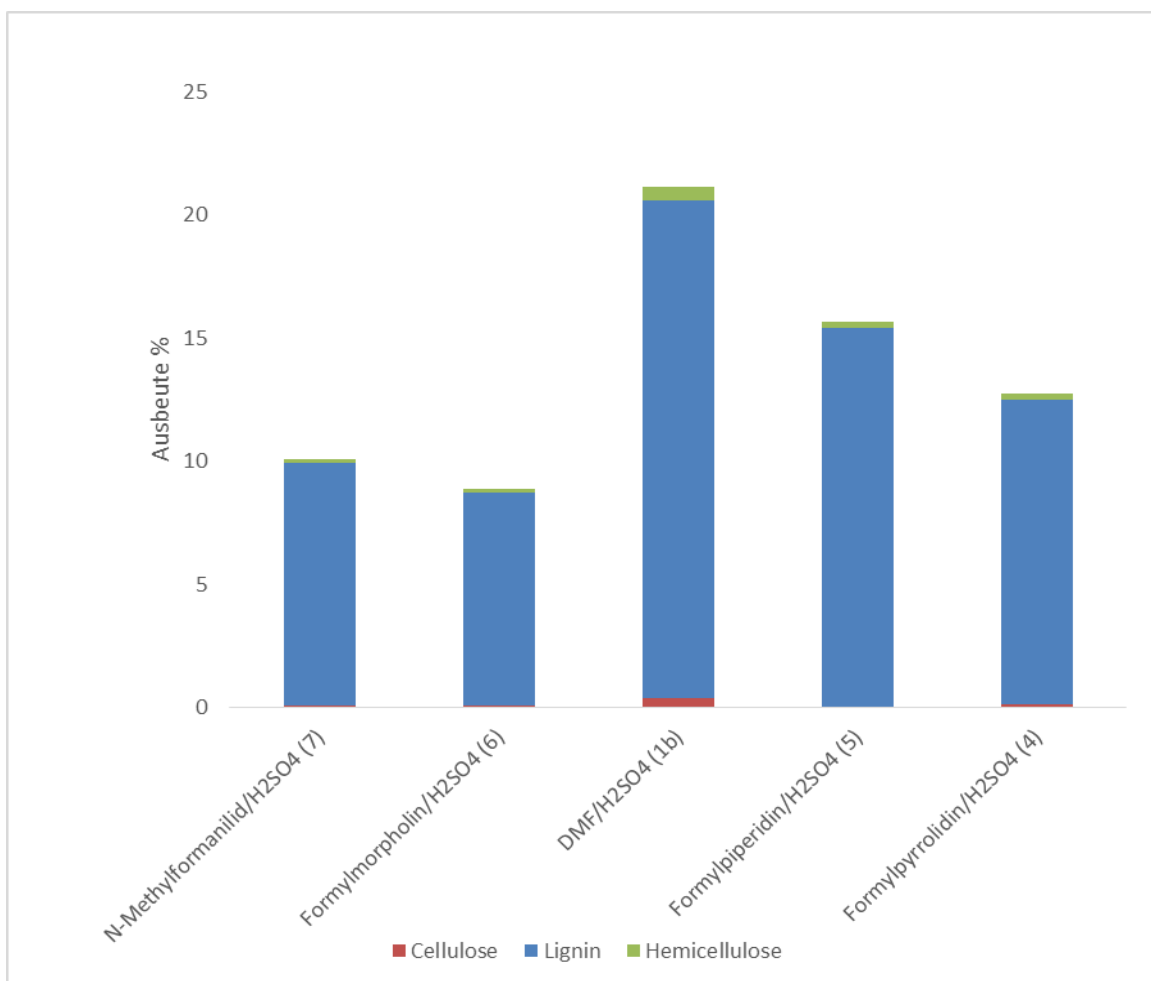


Abbildung 36. Ausbeute und Zusammensetzung der Rohlignine in Abhängigkeit von den zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten (N,N -Diorganohydroxymethyleniminiumhydrogensulfate **1b**, **4-7**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol].

Tabelle 19. Molmasse (Mw) der Rohlignine in Abhängigkeit von den zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten (*N,N*-Diorgano-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfate **1b**, **4-7**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C].

Ionische Flüssigkeit	7	6a	1b	5	4
Mw (g/mol)	5100	6600	7100	5200	4800

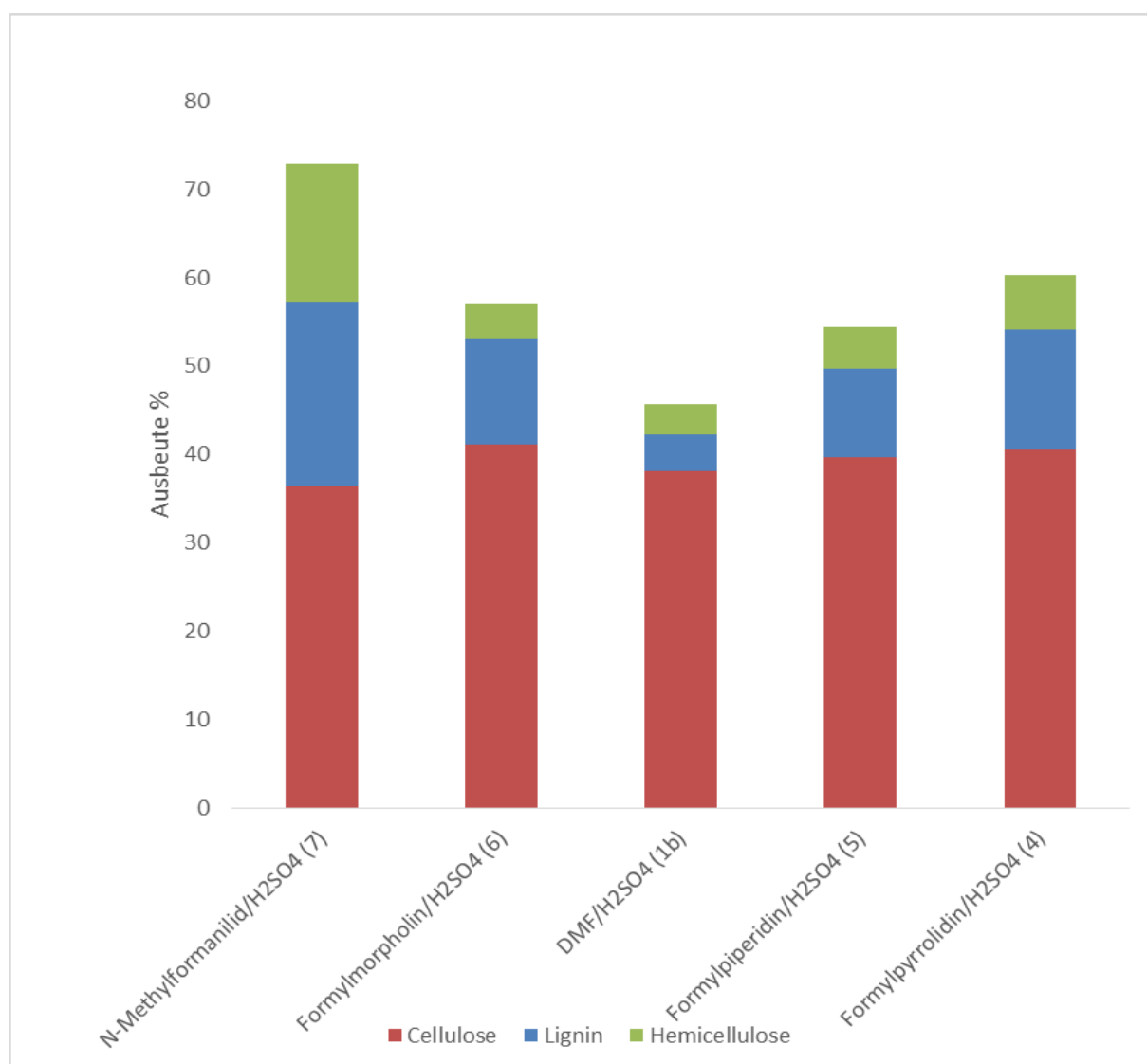


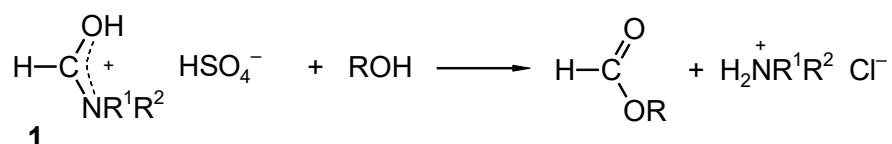
Abbildung 37. Ausbeute und Zusammensetzung der Faserstoffe in Abhängigkeit der Säurerstärke der zur Extraktion verwendeten ionischen Flüssigkeit (*N,N*-Diorgano-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfate **7**, **6**, **1b**, **4**, **5**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol

Gut zu sehen ist, dass man mit dem, hinsichtlich der Acidität in der Mitte liegenden, Dimethylformamid/H₂SO₄-Addukt (**1b**) die besten Ergebnisse erhält. Daraus scheint zu folgen, dass die katalytische Wirkung der Formamid/H₂SO₄-Addukte nicht aus-

schließlich auf die Acidität der verwendeten ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen ist. Dieser Befund lässt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, dass Iminiumsalze einer Alkoholyse unterliegen können.

Es wurde nämlich gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Methanolyse des DMF/DMS Adduktes drei- bis viermal langsamer erfolgt, als die des Formylmorpholin/DMS-Adduktes, da Morpholin um mehr als 2pK-Einheiten weniger basisch als Dimethylamin ist (**Kantlehner und Gutbrod 1980**). Die Basizität des dem Formamid zugrundeliegenden Amins bestimmt offenbar die Geschwindigkeit der Alkoholyse der Säureamid/Dialkylsulfat-Addukte. In gleicher Weise wird auch das Alkylierungsvermögen der Addukte von der Basizität der in den Salzen vorhandenen Dialkylaminogruppe beeinflusst (**Kantlehner et al. 1980**).

Unterstellt man, dass die Addukte **1** ebenfalls alkoholytisch gespalten werden können, so sollte dies bei den Addukten **6** und **7** am schnellsten erfolgen, da sie die am wenigsten basischen Diorganoaminogruppen enthalten. Bei der Alkoholyse der Addukte **1** entstehen Ameisensäureester und Diorganoammoniumhydrogensulfate, die – wie das Ergebnis des mit Triethylammoniumhydrogensulfat durchgeführten Aufschlusses zeigt (Abb. 29, 30) – praktisch keine delignifizierende Wirkung besitzen.

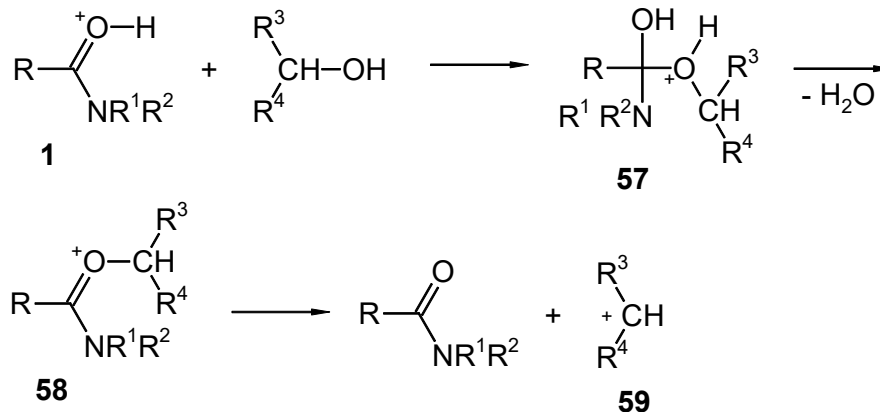


Schema 19. Alkoholyse von Hydroxymethyleniminiumhydrogensulfaten

Iminiumsalze, die weniger basische Aminogruppen enthalten, reagieren mit Alkoholen schnell. Die Alkoholyse verringert somit rasch die Konzentration der besonders aktiven Iminiumsalze. In der Summe wird somit eine geringere Effizienz dieser Salze beobachtet. Damit kann an der Hypothese festgehalten werden, dass die Effizienz der Amid/Schwefelsäure-Addukte bei der Delignifizierung im Wesentlichen von der Basizität des zugrunde liegenden Amids bestimmt wird. Neben der Acidität ist jedoch auch die Stabilität der ionischen Flüssigkeit gegenüber Alkoholyse für das Aufschlussresultat von Bedeutung.

3.3.2.4. Abhängigkeit der Aufschlusseffizienz der Iminiumhydrogensulfate von sterischen Effekten der N-Substituenten und vom Grad der N-Substitution

Wie bereits für die Ammoniumsalze gezeigt, konnte auch bei den von uns verwendeten Iminiumhydrogensulfaten ein Einfluss von sterischen Effekten sowie dem Grad der N-Substitution gezeigt werden. Sehr wahrscheinlich beteiligen sich die Hydroxymethyleniminiumionen bei der Umwandlung der als Lösungsmittel fungierenden Alkohole in Alkylkationen. Dabei werden Hydroxymethyleniminiumionen **1** über Alkoholaddukte **57** in Alkoxymethyleniminiumionen **58** umgewandelt, die in Säureamide und Alkylkationen **59** zerfallen. Die Alkylkationen können dann Ether- und Acetalfunktionen alkylierend spalten und so die Fraktionierung des Holzes bewirken (Schema 20).



Schema 20. Bildung von Alkylkationen **59** aus Hydroxymethyleniminiumsalzen **1** und Alkoholen über die Additionsprodukte **57** und Alkoxymethyleniminiumsalze **58**.

Die Tendenz zur Addition von Alkoholen an das Iminiumion **1** hängt zum einen von der Größe der positiven Ladung des Iminiumkohlenstoffs ab und zum anderen von der Größe der Reste R , R^1 und R^2 . Substituenten R , R^1 , R^2 mit schwachen +I-Effekten schwächen die positive Ladung ab. Der sterische Effekt der Substituenten R^1 und R^2 macht sich in gleichem Umfang bemerkbar. Bei der Bildung des Additionsproduktes **57** geht der in **1** sp^2 hybridisierte Kohlenstoff in einen sp^3 hybridisierten Zustand über, d. h. die Valenzwinkel verringern sich von 120° auf 109° . Bei der Bildung von **57** spielen die sterischen Gegebenheiten in **1** also eine wichtige Rolle. Die pK_b -Werte von Dimethylamin (3,29) Diisopropylamin (3,41) und Piperidin (2,75) sind einander ähnlich, folglich dürfte auch die Höhe der positiven Partialladungen an den Formyl-

kohlenstoffen in den davon abgeleiteten Formamid/H₂SO₄ Addukten sehr ähnlich sein.

Existieren daher Reaktivitätsunterschiede zwischen den Addukten, sollten diese auf sterische Effekte der N-Substituenten zurückgehen. Diese „Vorhersage“ wird beim Vergleich des Delignifizierungsvermögens von Systemen, die als Aktivatoren die Schwefelsäure Addukte von *N,N*-Dimethylformamid (**1b**), *N,N*-Diisopropylformamid (**1f**) und *N*-Formylpiperidin (**5**) enthalten, bestätigt. In den Abbildung 38 und 39 sind die mit solchen Systemen bei Fichtenholzmehlaufschlüssen erzielten Ausbeuten an Lignin bzw. Faserstoff sowie deren Reinheiten aufgeführt.

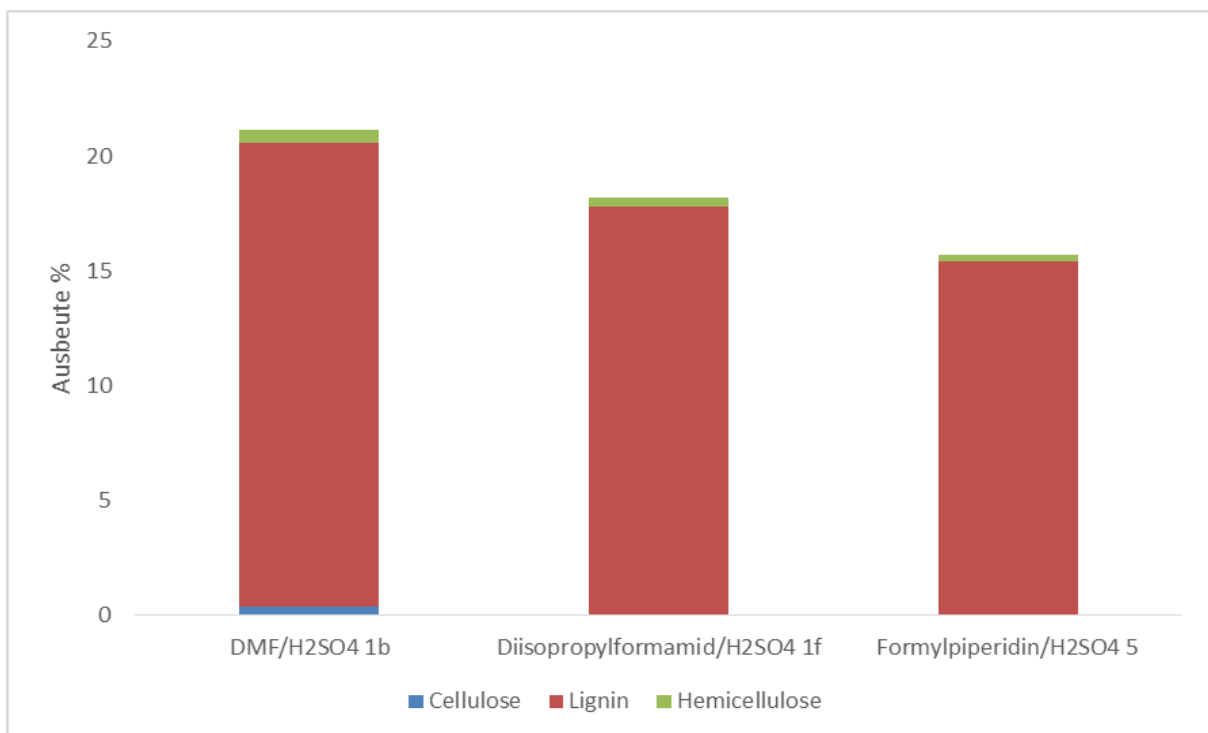


Abbildung 38. Ausbeuten und Zusammensetzung der Lignine in Abhängigkeit von den sterischen Effekten der N-Substituenten der beim Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten (**1b**, **1f**, **5**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol

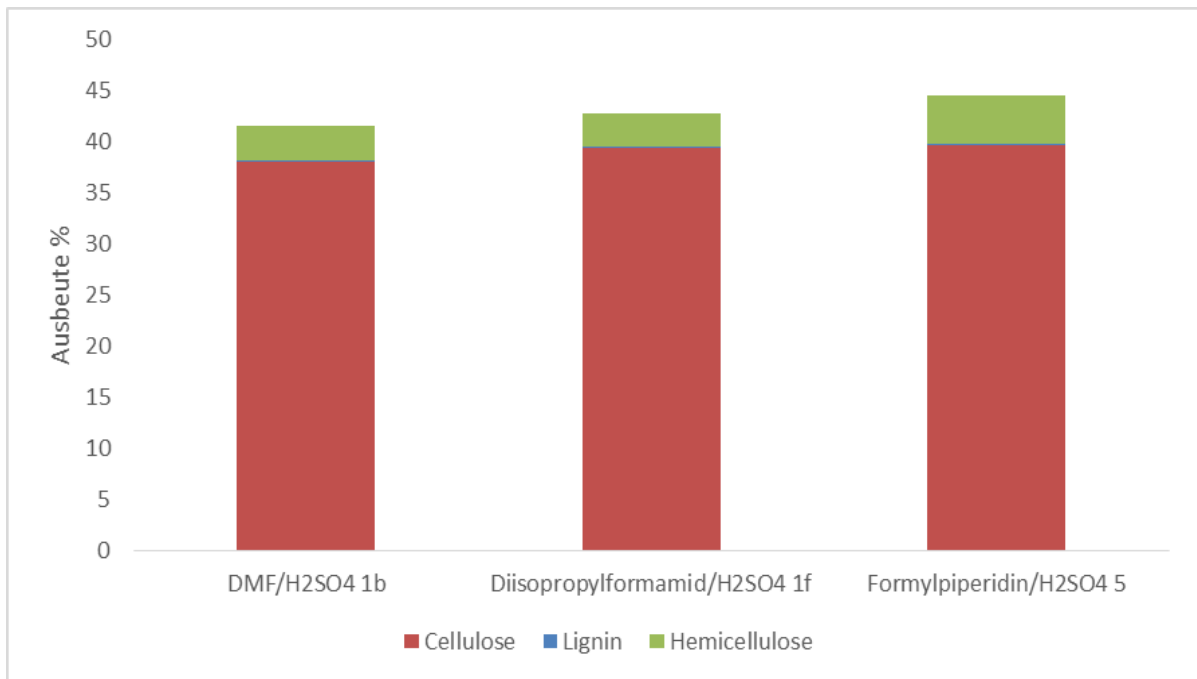


Abbildung 39. Ausbeuten und Zusammensetzung der Faserstoffe in Abhängigkeit von den sterischen Effekten der N-Substituenten der beim Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten (**1b**, **1f**, **5**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol

Erwartungsgemäß werden mit dem Addukt **1b** deutlich höhere Ligninausbeuten erzielt als mit den Addukten **1f** bzw. **5**, die sterisch anspruchsvollere N-Substituenten tragen. Die Reinheiten der Lignine sind vergleichbar. Auf den ersten Blick ist es überraschend, dass das Formylpiperidin/H₂SO₄-Addukt (**5**) ein deutlich geringeres Delignifizierungsvermögen besitzt als das *N,N*-Diisopropylformamid/H₂SO₄-Addukt (**1f**), bei dem zwei verzweigte Alkylgruppen am Stickstoff gebunden sind. Diese geringere Reaktivität von **5** kann zum einen auf die geringe Acidität des Kations **5** (Piperidin ist stärker basisch als Diisopropylamin) und zum anderen auf die konformative Beweglichkeit des Sechsringsystems zurückgehen, die eine Abschirmung des Formylkohlenstoffs bewirkt. Mit **1b** wird nahezu das gesamte Lignin extrahiert, was auf das hohe Delignifizierungsvermögen des Systems hinweist. Die mit **1b** erzielte relativ geringe Faserstoffausbeute kann auf die durch die geringe sterische Abschirmung bedingte größere Reaktivität und eine damit verbundene stärker faserabbauende Wirkung zurück zu führen sein. Die Addukte **1f** und **5** besitzen relativ große hydrophobe N-Substituenten, zudem sind die Kationen in **1f** und **5** weniger reaktiv als die des Kations von **1b**. Daraus folgt, dass die Addukte **1f** und **5** weniger Faserabbauend sind als das Addukt **1b**.

Die Molmassen der Lignine, die beim Fichtenholzmehlaufschluss mit **1b** und **1f** erhalten wurden (vgl. Tab. 20), stimmen praktisch überein (ca. 7000 g/mol), während das mit **5** erhaltene Lignin mit 5200 g/mol eine deutlich geringere Molmasse aufweist.

Tabelle 20. Molmasse (Mw) von Ligninen beim Fichtenholzmehlaufschluss in Abhängigkeit der N-Substituenten der als Aktivatoren verwendeten Formamid/H₂SO₄-Addukte (**1b**, **1f** und **5**) [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C].

Ionische Flüssigkeit	1b	1f	5
Mw (g/mol)	7100	7200	5200

Vergleicht man die Effizienz von Säureamid/H₂SO₄-Addukten, die sich in der Anzahl der N-Methylgruppen voneinander unterscheiden, so findet man, dass die Aufschluss-effizienz mit der Anzahl der N-Methylgruppen zunimmt. In den Abbildungen 40 und 41 ist der Sachverhalt anhand von Derivaten des Formamids, Pyrrolidons und Harnstoffs dargestellt. Vordergründig beeinflusst der N-Substitutionsgrad das Aufschlussvermögen stark.

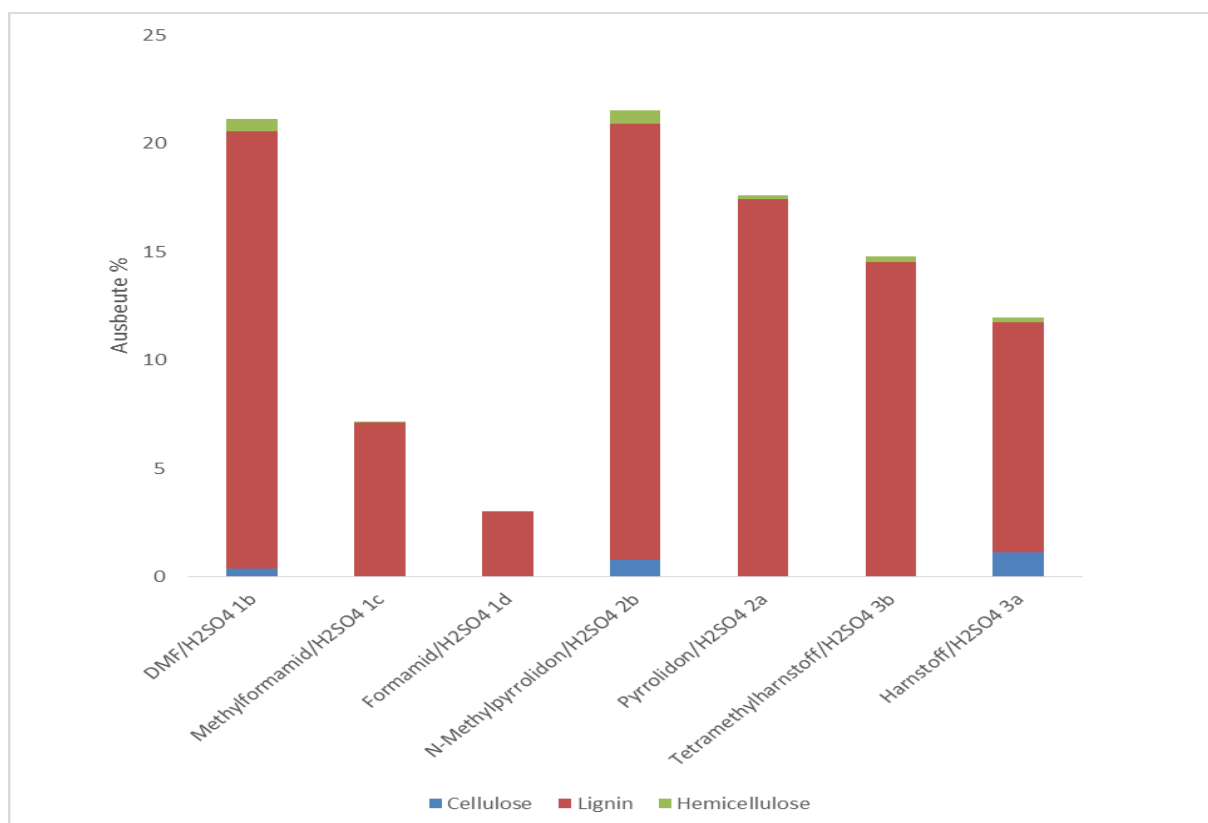


Abbildung 40. Ausbeute und Zusammensetzung der Lignine, die mit Säureamid-, Lactam- und Harnstoff/Schwefelsäure-Addukt-haltigen Systemen gewonnen wurden [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol

Tabelle 21. Molmasse von Lignin bei Fichtenholzmehlaufschlüssen mit Säureamid/Lactam- und Harnstoff/Schwefelsäure-Addukt-haltigen Aufschlusssystemen in Abhängigkeit des N-Substitutionsgrades. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C].

Ionische Flüssigkeit	1b	1c	1d	2b	2a	3b	3a
Mw (g/mol)	7100	4600	-	8300	8200	6800	4900

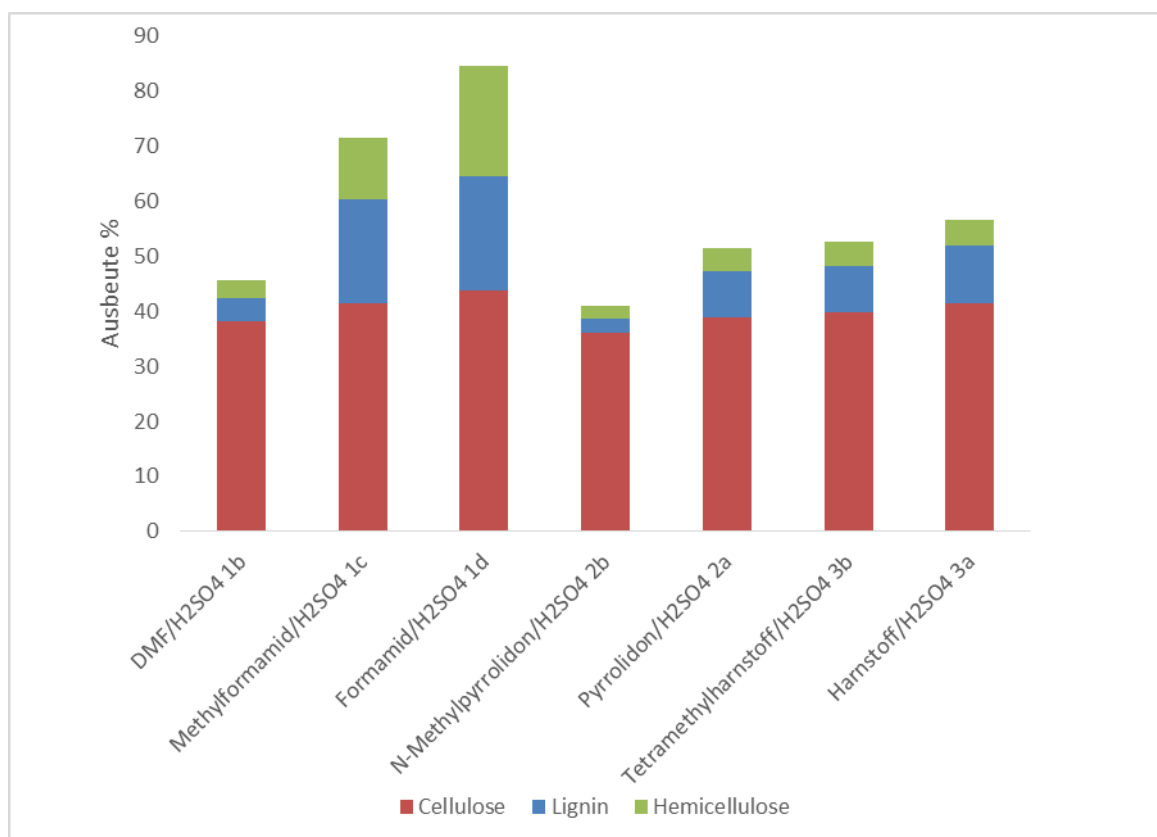


Abbildung 41. Ausbeute und Zusammensetzung der Faserstoffe, die mit Säureamid-, Lactam- und Harnstoff/Schwefelsäure-Addukt-haltigen Systemen gewonnen wurden [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

Der Hintergrund für dieses Phänomen sollte in den genannten N-Substituenteneffekten liegen. N-Substituierte Iminiumsalze, wie z. B. das Formamid/H₂SO₄-Addukt (**1d**) oder das Harnstoff/H₂SO₄-Addukt **3a**, sind stark polare hydrophile Verbindungen. Infolge des Fehlens von N-Substituenten ist die positive Ladung am Iminiumkohlenstoff hoch. Daher unterliegt das Iminiumsystem relativ schnell einer Alkoholyse zu Ammoniumsulfat, das praktisch keine delignifizierende Eigenschaften besitzt. Bei Harnstoff/H₂SO₄-Addukten ist die positive Ladung wesentlich besser delokalisiert, so dass eine Alkoholyse nur sehr langsam erfolgt. Daher ist die delignifizierende Wirkung von **3a** deutlich besser als die von **1d**. Beim Übergang vom Formamid/H₂SO₄ Addukt zum N-Methylformamid/H₂SO₄-Addukt (**1c**) und schließlich zum Dimethylformamid/H₂SO₄-Addukt (**1b**) nimmt die Lipophilie zu. Parallel dazu nimmt auch die Lebensdauer zu, da die Tendenz zur Alkoholyse infolge des +I-Effekts der Methylgruppen und deren sterischen Effekten abnimmt. Der Unterschied im Delignifizierungsvermögen der Pyrrolidon- und N-Methylpyrrolidon/H₂SO₄-Addukte **2a**, **b** sowie zwischen den Harnstoff und *N,N,N'',N''*-Tetramethylharnstoff/H₂SO₄

Addukten **3a** bzw. **3b** ist nicht so gravierend wie der zwischen **1c** und **1b**, dürfte aber die gleiche Ursache haben.

3.3.2.5. Aufschlusseffizienz von Systemen, die Lactam/H₂SO₄-Addukte bzw. Addukte aus N-formylierten alicyclischen Aminen und Schwefelsäure enthalten – Einfluss der Ringgröße

Die Addukte **2a**, **2c**, **2d**, die sich aus Schwefelsäure und Pyrrolidon, δ -Valerolactam und ϵ -Caprolactam herstellen lassen, liefern als Aktivatoren beim Aufschluss von Fichtenholzmehl ähnliche Faserausbeuten, wie die, die mit den Formylpyrrolidin- bzw. Formylpiperidin/Schwefelsäure-Addukt **4** bzw. **5** (vgl. Abb. 42).

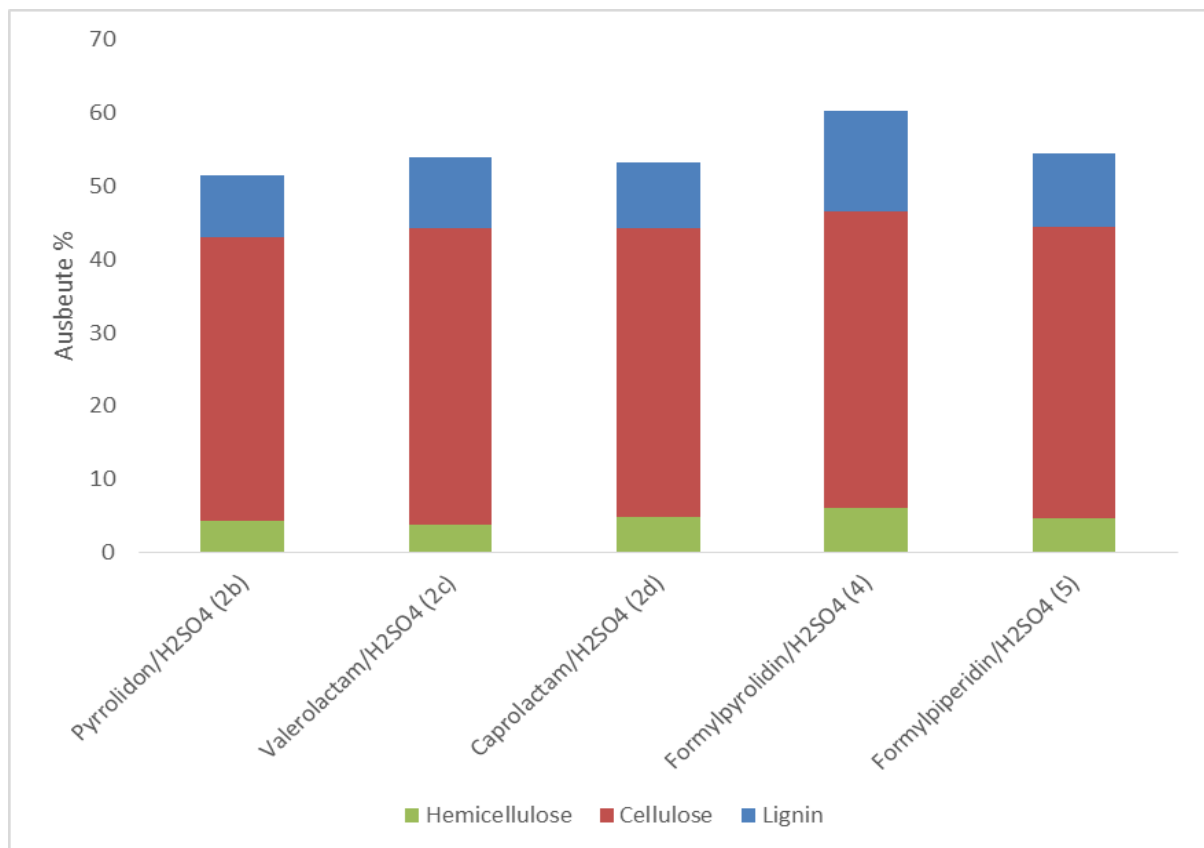


Abbildung 42. Faserstoffanalyse in Abhängigkeit der Ringgröße der zur Extraktion verwendeten ionischen Flüssigkeit. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol

Bei den Addukten **2b**, **2c** und **2d** scheinen die Faserausbeuten nahezu identisch zu sein. Betrachtet man nun die Ligninausbeuten, kann festgestellt werden, dass man mit dem Addukt **2b** etwas höhere Ausbeuten als mit den Addukten **2c** und **2d** erhält. Alle Ausbeuten sind jedoch deutlich geringer als die mit dem Addukt **2a** erreichten Ausbeuten (24.0%).

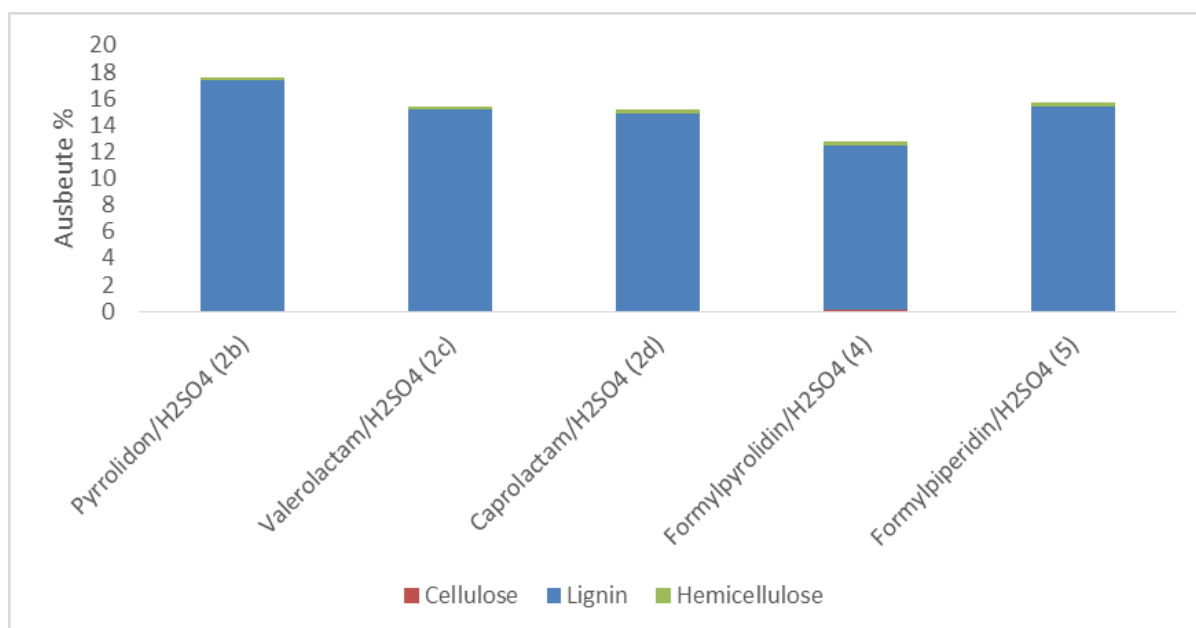


Abbildung 43. Ausbeuten und Zusammensetzungen von Ligninen in Abhängigkeit von der Ringgröße, der zur Extraktion verwendeten ionischen Flüssigkeit. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol

Offenbar nimmt die Reaktivität der Lactam/H₂SO₄-Addukte mit wachsender Ringgröße ab, wodurch Bindungen weniger gut gespalten werden können. Analoges gilt auch für die Substanzen **2c** und **2d**.

Bei den sich von den alicyclischen Aminen ableitenden Addukten **4** und **5** scheint, wenn man die Faserausbeute betrachtet, das den 5-Ring enthaltende Addukt **4** effektiver zu sein, als das den sechsgliedrigen Piperidinring enthaltende Addukt **5** (Abb. 42). Vergleicht man jedoch den Cellulosegehalt der beiden Faserfraktionen, so sieht man, dass dieser nicht übereinstimmt. Die mit **4** erhaltende Faserfraktion erhält mehr Hemicellulose und Lignin. Daraus folgt, dass **4** schwächer delignifizierend wirkt als **5**. Dementsprechend liefert der Aufschluss mit **4** weniger Lignin (14.7%) als der mit **5** durchgeführte (17.3%). Allerdings dürfte das unterschiedliche Verhalten der beiden Addukte **4** und **5** nicht nur auf sterische Effekte der verschieden großen Ringe zurückgehen, sondern auch auf die unterschiedliche Basizität der jeweiligen Amine. Pyrrolidin ($pK_b = 2.7$) ist weniger basisch als Piperidin ($pK_b = 2.9$). Wie bereits unter 3.3.2.4 dargelegt, bestimmen die elektronischen Effekte der Substituenten die OH-Acidität, der sich von ihnen ableitenden Schwefelsäure-Addukte. Insofern ist verständlich, dass das acidere Addukt **5** ein höheres Delignifizierungsvermögen besitzt. In Tab. 22 sind die Molmassen der Lignine zusammengestellt, die beim Fichtenholzaufschluss in Gegenwart der Aktivatoren **2b**, **2d**, **4** und **5** resultieren.

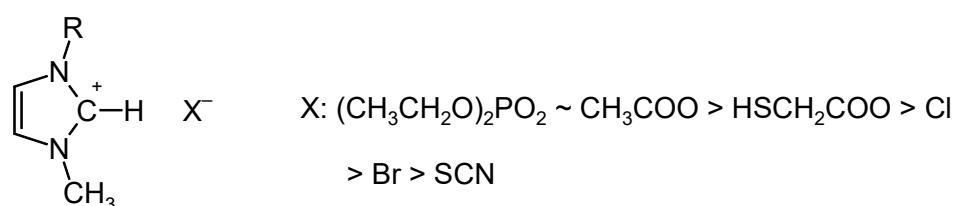
Tabelle 22. Ligninmolmasse in Abhängigkeit der Ringgröße der zum Aufschluss verwendete ionischen Flüssigkeiten. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C], Lösungsmittel: Methoxyethanol

IL	2a	2d	4	5
Mw (g/mol)	8200	7000	4800	5200

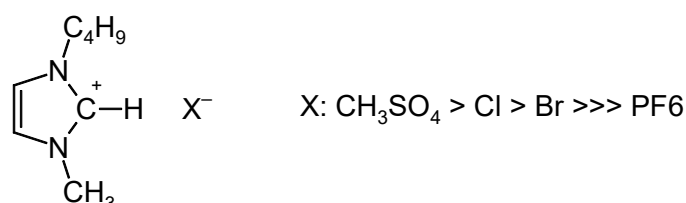
Auffällig ist, dass die Molmassen der Lignine, die mit den Lactam/Schwefelsäure-Addukten (**2a/2d**) gewonnen wurden, deutlich höher liegen, als die der mit Schwefelsäure/N-Formylamin-Addukten erhaltenen Produkte. Dies dürfte auf die konformativ nur wenig beweglichen Kationen von **2a** und **2d** und die dadurch bedingte geringere Reaktivität zurück zu führen sein.

3.3.2.6. Anioneneinflüsse auf das Delignifizierungsvermögen von Aufschlussystemen, die als Aktivatoren *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalze enthalten.

Das Lösevermögen von ionischen Flüssigkeiten für Cellulose bzw. Lignin hängt stark von der Natur der in den ionischen Flüssigkeiten vorhandenen Anionen ab [Okino und Fukaya 2009; Sun et al. 2011; Hossain und Aldous 2012]. Die Löslichkeit von Cellulose bzw. Lignin in flüssigen Imidazolium und Pyridiniumsalzen lässt sich demnach wie in Abbildung 44 aufgeführt abstufen:



R = C₄H₉, C₂H₅



R = C₄H₉, C₂H₅

Abbildung 44. Flüssige Imidazoliumsalze mit unterschiedlichen Anionen als Lösungsmittel für Cellulose bzw. Lignin

Um zu überprüfen, ob die Anionen von Hydroxymethyleniminiumsalzen, die Aufschlusssystemen als Aktivator zugesetzt werden, das Delignifizierungsvermögen beeinflussen, wurden in situ die *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalze **1h**, **j**, **k**, **l**, **n** hergestellt.

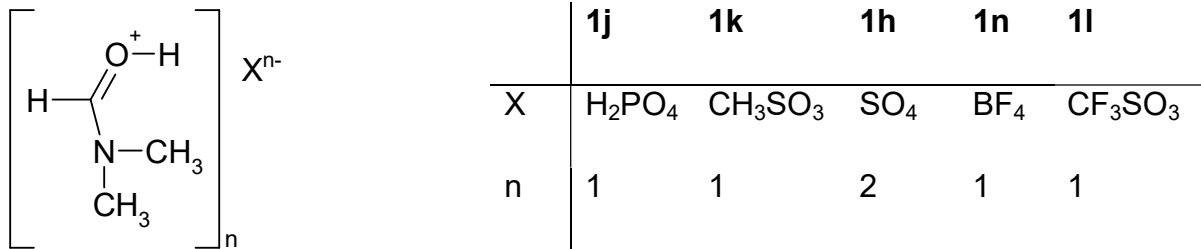


Abbildung 45. *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalze mit verschiedenen Anionen

In Methoxyethanol, dem das betreffende Iminiumsalz als Aktivator zugesetzt war, wurde unter Standardbedingungen [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.) Fichtenholzmehl aufgeschlossen. Die dabei erzielten Lignin- bzw. Faserausbeuten sind zusammen mit den Zusammensetzungen der jeweiligen Fraktionen in den Abbildung 47 und 48 wiedergegeben. (Die mit dem DMF/H₂SO₄-Addukt gefundenen Werte sind den Abbildung 29 und 30 entnommen). Ordnet man die wenig delignifizierend wirkenden Addukte nach steigendem Delignifizierungsvermögen an, so erhält man folgende Reihe. Unter den Iminiumsalzen sind jeweils die H₀-Werte der Säuren aufgeführt (Abb. 46) die zu den in den Salzen vorhandenen Anionen gehören:

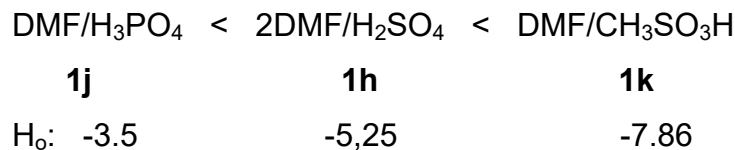


Abbildung 46. H₀-Werte einiger den verwendeten ionischen Flüssigkeiten zugrunde liegenden Säuren.

Offenbar nimmt die aktivierende Wirkung der Addukte **1j**, **1h**, **1k** mit fallender Basizität der Anionen zu oder umgekehrt, je acider die Säure ist, die zur Erzeugung von *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalzen benutzt wird, umso stärker ist die delignifizierende Wirkung des Aufschlusssystems. Abbildung 49 zeigt deutlich, dass die pK_b-Werte der Anionen der IL's ähnlich verlaufen, wie die Ligninausbeuten, die mit

den IL's erhalten werden. Dies gilt jedoch nicht Allgemein. Wie sich aus den Abbildungen 47 und 48 entnehmen lässt, ist das Delignifizierungsvermögen der Addukte **1b**, DMF/HBF₄ (**1n**) und DMF/CF₃SO₃H (**1l**), die sich von einer sehr starken Säure bzw. einer Supersäure ableiten, wesentlich besser als das der Addukte **1j**, **1k** und **1h**, die sich aus schwächeren Säuren und DMF bilden. Wäre allein die Stärke der Säure für das Aufschlussvermögen verantwortlich, so müsste das Delignifizierungsvermögen wie folgt abgestuft sein: DMF/CF₃SO₃H (**1l**) > DMF/H₂SO₄ (**1b**) > DMF/HBF₄ (**1n**).

Tatsächlich findet man aber das höchste Delignifizierungsvermögen beim DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**), mit dem man deutlich höhere Ligninausbeuten (24%) als mit DMF/CF₃SO₃H (14.6%) oder DMF/HBF₄ (**1n**) (13.3%) erhält. Die Faserausbeuten sind mit DMF/CF₃SO₃H (56.6%) und mit DMF/HBF₄ (51.3%) zwar etwas höher als mit **1b** (50.0%), jedoch enthalten die Faserfraktionen deutlich mehr Lignin und Hemicellulose. Im Unterschied zu HSO₄⁻ haben die Anionen BF₄⁻ und CF₃SO₃⁻ nur eine ausgesprochen geringe Neigung, Wasserstoffbrücken zu bilden. Wie bereits von Schuerch berichtet, sollte ein gutes Lösungsmittel für Lignin in der Lage sein, Wasserstoffbrücken zu bilden [**Schuerch 1952**]. Ferner ist das CF₃SO₃⁻ durch die CF₃-Gruppe extrem hydrophob. Beim völlig unpolaren BF₄⁻ Ion dürfte der lipophile Charakter den hydrophilen überwiegen.

Das Aufschlussvermögen von Hydroxymethyleniminiumsalzen, die sich voneinander durch das Anion unterscheiden, lässt sich abschätzen, indem man einerseits die Basenstärke und andererseits die Lipophilie der Anionen vergleicht. Die Wirkung einer extrem geringen Anionenbasizität, die an sich ein gutes Aufschlussvermögen gewährleistet, kann durch eine hohe Lipophilie des Anions überspielt werden. Deswegen ist das Aufschlussvermögen des DMF/H₂SO₄-Addukts höher als das des DMF/CF₃SO₃H-Addukts. Das HSO₄⁻ Ion ist wesentlich stärker basisch als das deutlich lipophilere Triflation (CF₃SO₃⁻). Liegen in den Hydroxymethyleniminiumsalzen Anionen vergleichbare Lipophilie vor, so bestimmt die Basizität der Anionen das Delignifizierungsvermögen der ionischen Flüssigkeiten.

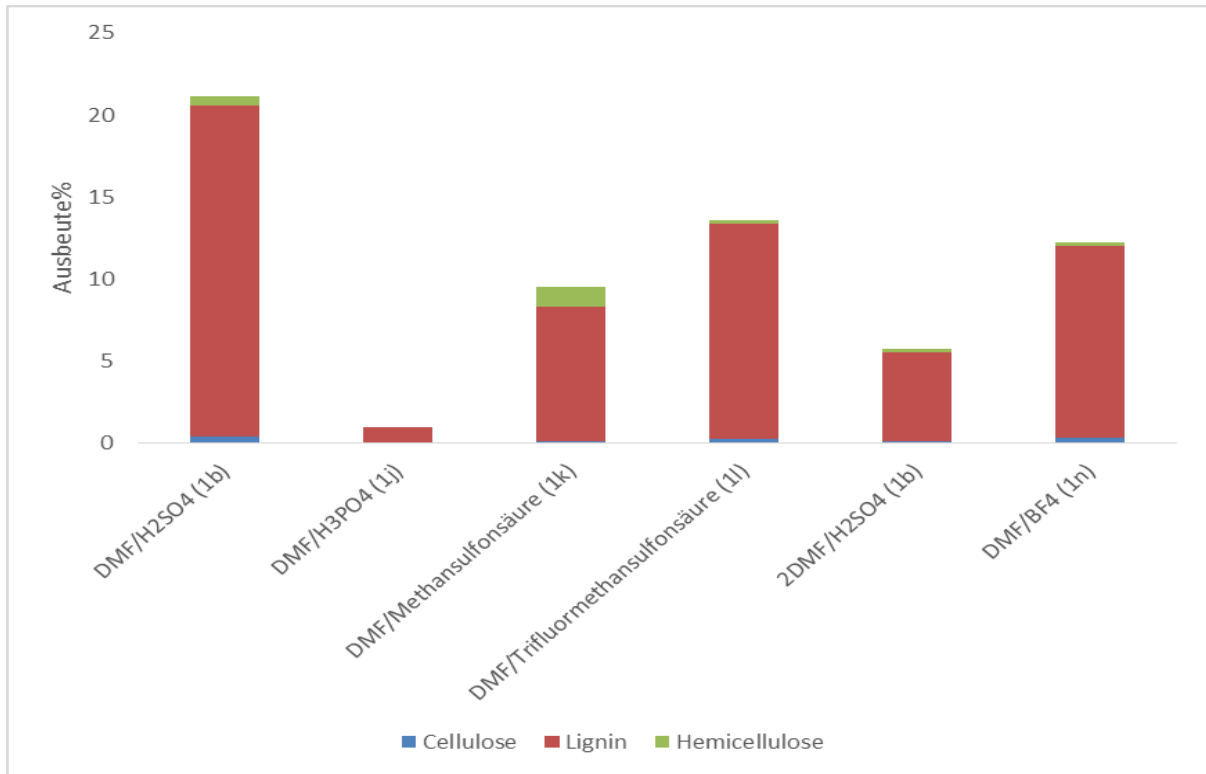


Abbildung 47. Ausbeuten und Zusammensetzung von Ligninfraktionen die bei Fichtenholzaufschlüssen mit Systemen gewonnen wurden, die als Aktivatoren DMF/Säure-Addukte enthalten. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C. Lösungsmittel: Methoxyethanol

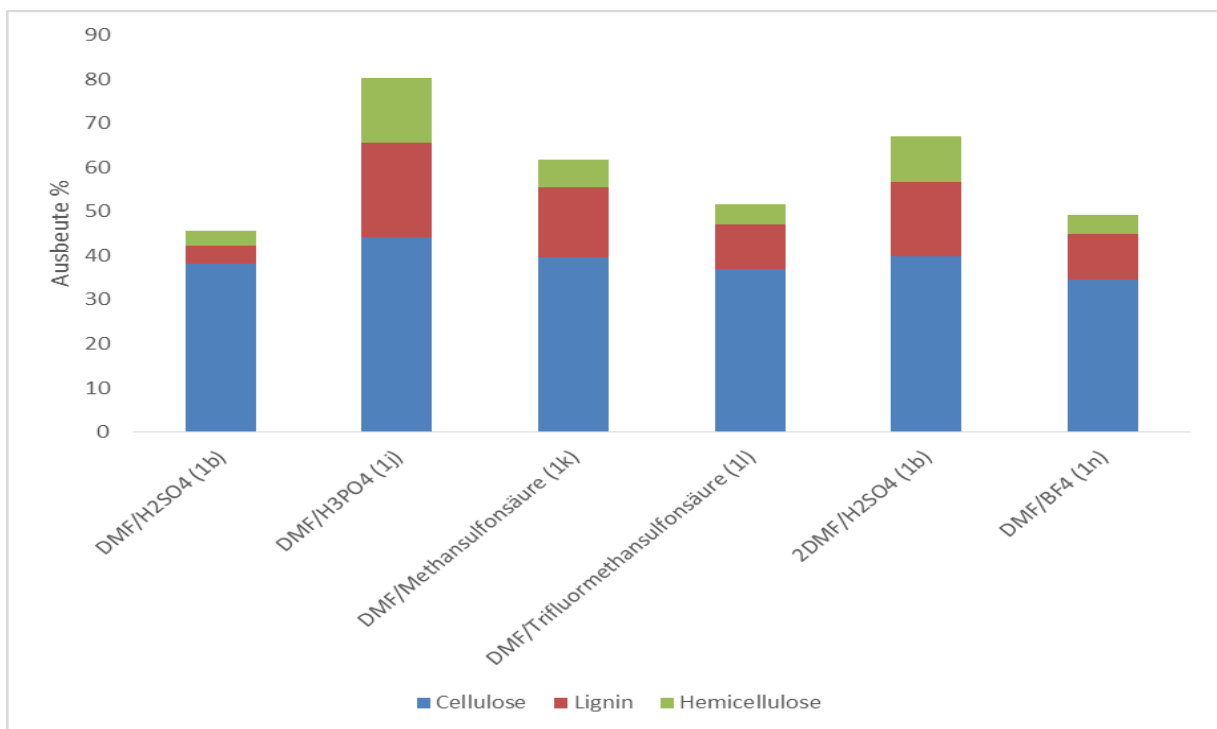


Abbildung 48. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserfraktionen, die bei Fichtenholzaufschlüssen mit Systemen gewonnen wurden, die als Aktivatoren DMF/Säure-Addukte enthalten. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C. Lösungsmittel: Methoxyethanol

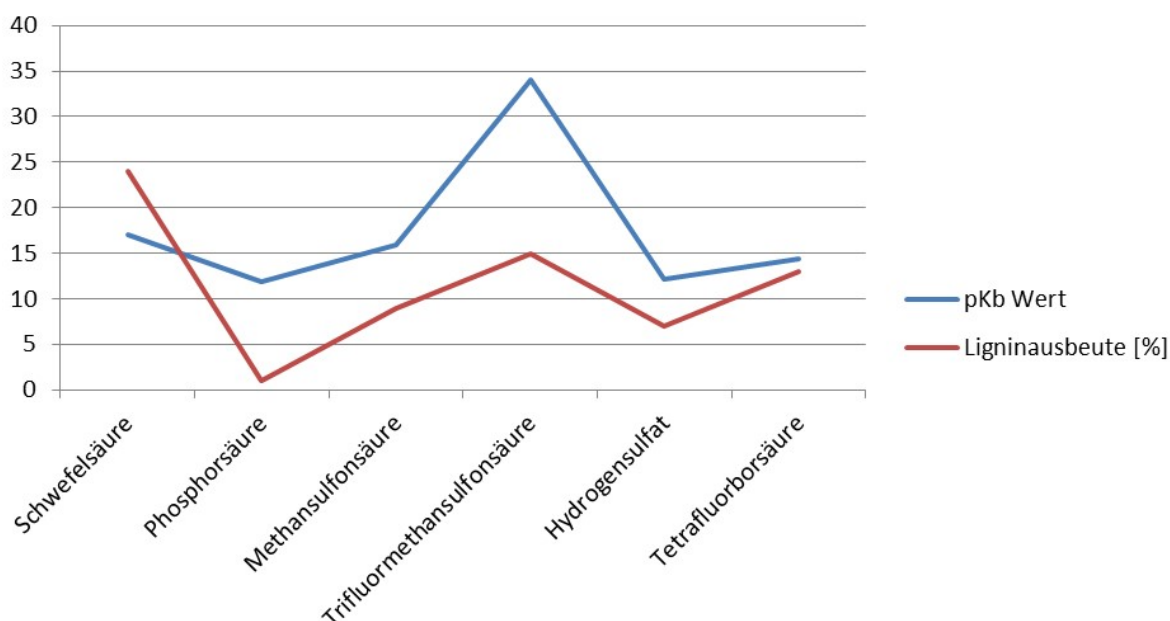
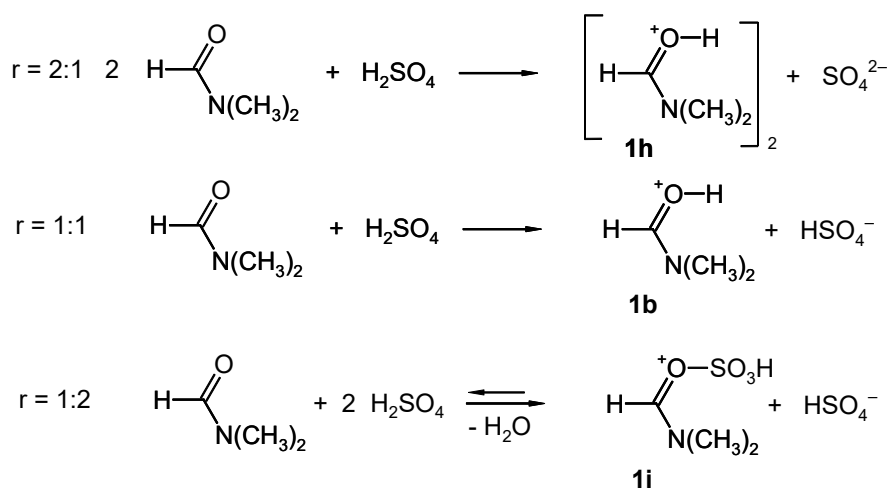


Abbildung 49. Vergleich der Ligninausbeute und der pK_b-Werte von Säureanionen bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl (Zum Vergleich H₀-Werte: Schwefelsäure = -9.88, Phosphorsäure = -5.25, Methansulfonsäure = -7.86, Trifluormethansulfonsäure = -14.1 [Rochester 1970])

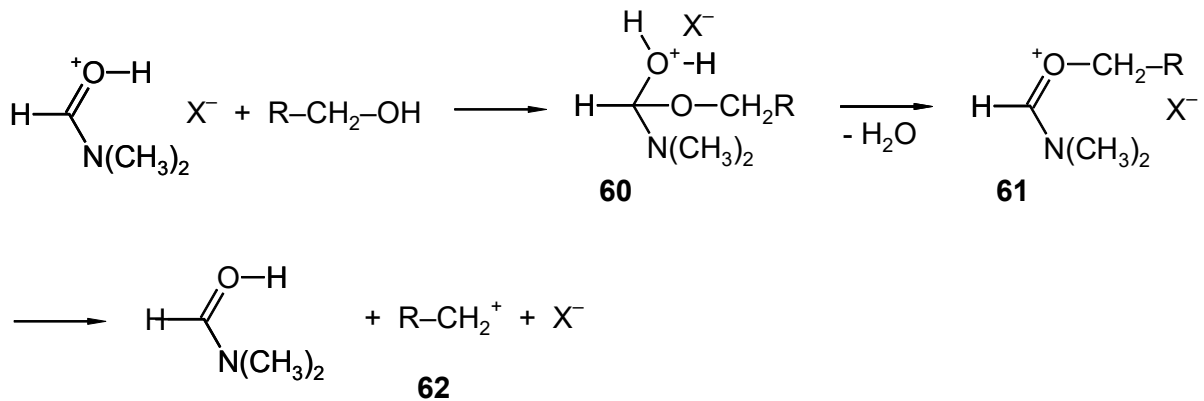
3.3.2.7. Aufschlüsse von Fichtenholz in Methoxyethanol mit Addukten aus DMF und Schwefelsäure unter Variation des Stoffmengenverhältnisses $r = [n_{\text{DMF}}/n_{\text{H}_2\text{SO}_4}]$

Bei der Umsetzung von DMF mit Schwefelsäure im Stoffmengenverhältnis $r(\text{DMF}/\text{H}_2\text{SO}_4) = 2:1, 1:1, 1:2$ können sich die Iminiumsalsze **1h**, **1b**, **1i** bilden (Schema 21). Das Delignifizierungsvermögen dieser Addukte sollte für **1i** am höchsten und für **1h** am geringsten sein.



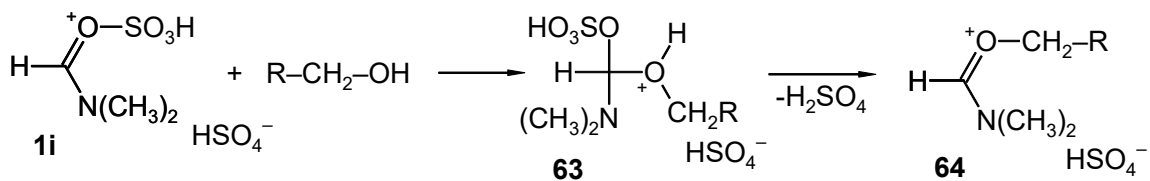
Schema 21. Iminiumsalsze **1b**, **1h**, **1i** aus DMF und Schwefelsäure

Das Sulfation in **1h** ist wesentlich basischer als das Hydrogensulfation in **1b** und die OH-Gruppe des gemischten Anhydrids **1i** ist wesentlich acider als die Hydroxygruppe in den Kationen der Addukte **1h** und **1b**. Wie bereits diskutiert, beruht die aktivierende Wirkung der Hydroxymethyleniminiumsalze auf ihrer Fähigkeit, mit Alkoholen zu Alkoxy-methyleniminiumsalzen **61** zu reagieren. Diese können die Alkylationen **62** liefern (Schema 22), die dann Bindungen im Lignin spalten können.



Schema 22. Bildung von Carbeniumionen **62** aus Alkoholen und *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalzen

Geschwindigkeitsbestimmend dürfte dabei die Bildung des Addukts **60** und dessen Umwandlung in das Alkoxy-methyleniminiumion **61** sein. Die Bildung der zu **60** analog gebauten Addukte **63** und deren Umwandlung in die Iminiumionen dürfte sehr viel schneller erfolgen, da die Elektrophilie des Hydroxysulfonyloxymethyleniminiumions **1i** aufgrund der am Iminium-C gebundenen elektronenabziehenden Sulfoxygruppe erhöht ist und das Hydrogensulfation infolge seiner Größe und seiner geringen Basizität eine sehr gute Austrittsgruppe ist (Schema 23). Dies bedeutet, dass die reaktiven Alkylationen **62** hier sehr viel schneller gebildet werden.



Schema 23. Bildung von Alkoxy-methyleniminiumsalzen **64**

Bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl mit **1i**, **1b** und **1h** bei 124 °C in Methoxyethanol wird die vorhergesagte Reaktivitätsabstufung bestätigt (Abb. 51 und 52). Die mit **1i** und **1b** erzielten Lignin- (25%) und Faserausbeuten (50%) sind ähnlich. Dagegen ist das Delignifizierungsvermögen des 2DMF/H₂SO₄-Adduktes **1h** gering. Dies führt zu einer geringen Ligninausbeute und einer hohen Faserausbeute von 70%. Werden die Aufschlüsse mit **1b** und **1h** in Tetrahydrofurfurylalkohol bei 150 °C durchgeführt, so erhält man mit beiden Aktivatoren ähnliche Ligninausbeuten (25%). Die Faserstoffausbeute ist mit dem 2DMF/H₂SO₄-Addukt **1h** deutlich höher als mit **1b** (50% bzw. 46%) (Abb. 51, 52). In Methoxyethanol wurden ebenfalls zusätzlich Aufschlüsse mit den Tetramethyloxamid/H₂SO₄-Addukten **8** (1:1) und **9** (1:2) durchgeführt. Das Tetramethyloxamid/H₂SO₄-Addukt **8** besitzt ein befriedigendes Delignifizierungsvermögen (Ligninausbeute 22.0%), wird aber vom Tetramethyloxamid/2H₂SO₄-Addukt **9** (Ligninausbeute 23.5%) übertroffen. Beide Addukte können als iminiumanaloge Oxalsäure aufgefasst werden (Abb. 50). Von Oxalsäure ist bekannt, dass sie im Temperaturintervall von 80-120 °C vorzugsweise Hemicellulosen und bei Temperaturen über 120 °C verstärkt Cellulose abbaut (**Steiner und Lindlar 1971**).

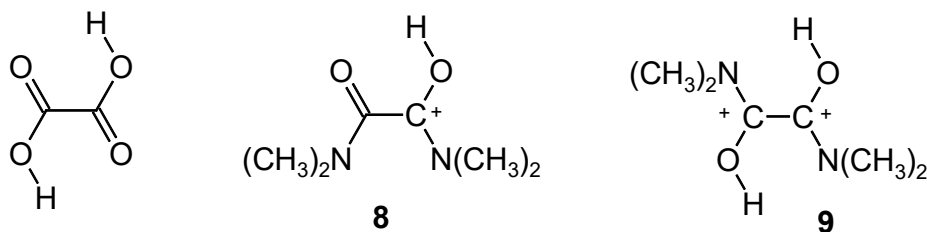


Abbildung 50. Vergleich von Oxalsäure und *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid/H₂SO₄-Addukten **8** (1:1), **9** (1:2)

Die Acidität organischer Säuren wächst häufig mit steigender Temperatur. Möglicherweise ist die temperaturbedingte Aciditätsänderung der Oxalsäure der Grund für das unterschiedliche Verhalten beim Abbau von Polysacchariden. Sollte bei den Addukten **8** und **9** die Acidität ebenfalls temperaturabhängig sein, könnte dies bei höheren Temperaturen zu einem nivellierenden Effekt führen, womit verständlich würde, dass die Addukte **8**, **9** in ihrem Delignifizierungsvermögen bei 124 °C vergleichbar sind (Abb. 51, 52).

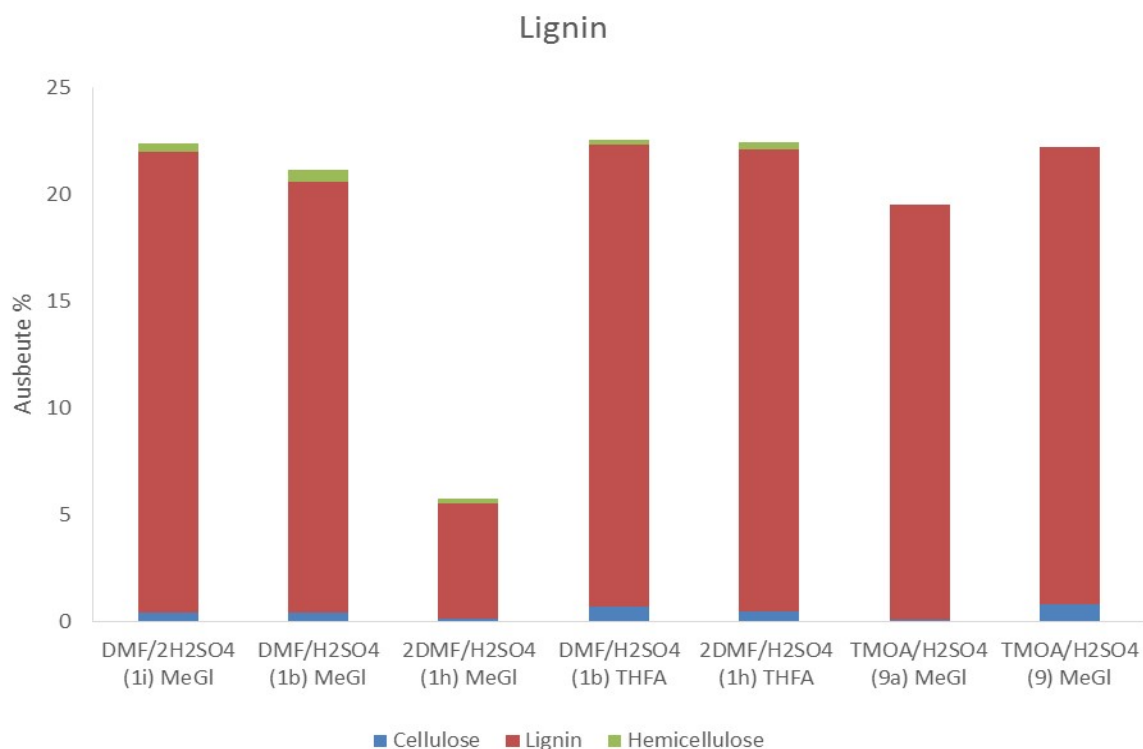


Abbildung 51. Ausbeuten und Reinheiten der gewonnenen Lignine beim Aufschluss von Fichtenholz mit den Aktivatoren DMF/H₂SO₄ **1b**, 2DMF/H₂SO₄ **1h** und DMF/2H₂SO₄ **1j** sowie Tetramethyloxamid/H₂SO₄-Addukten **8** (1:1) bzw. **9** (1:2) (Methoxyethanol 124 °C, Tetrahydrofurfurylalkohol 150 °C.)

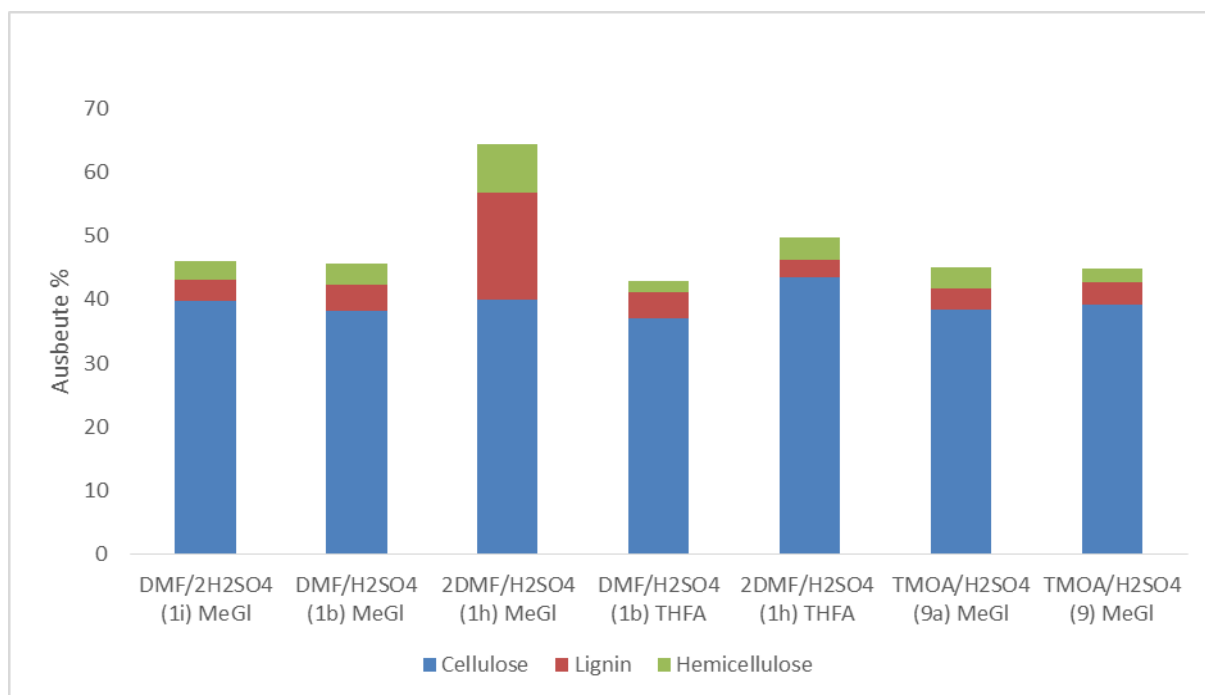


Abbildung 52. Ausbeute und Reinheiten der gewonnenen Faserstoffe beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit den Aktivatoren DMF/H₂SO₄ **1b**, 2DMF/H₂SO₄ **1h** und DMF/2H₂SO₄ **67** sowie Tetramethyloxamid/H₂SO₄-Addukten **8** (1:1) bzw. **9** (1:2) (Methoxyethanol 124 °C, Tetrahydrofurfurylalkohol 155 °C).

Wie bereits in 3.3.2.6 dargestellt, ist nicht nur die Acidität der Hydroxymethyleniminiumsalze, sondern auch ihre Lipophilie für ihr Delignifizierungsvermögen maßgebend. Das Zusammenspiel beider Faktoren sollte deutlicher werden, wenn anstelle von Holzmehl Hackschnitzel als Aufschlussgut verwendet werden. Beim Aufschluss von Fichtenholzmehl in Methoxyethanol zeigen die DMF/2H₂SO₄-(**1i**), DMF/H₂SO₄ (**1b**) – und 2DMF/H₂SO₄ (**1h**) – Addukte besonders deutliche Unterschiede. Deswegen wurde mit diesen Addukten das Delignifizierungsvermögen für Hackschnitzel bei 124 °C in Methoxyethanol getestet. Zum Vergleich wurde auch das Aufschluss-system H₂SO₄/Methoxyethanol untersucht. Ebenfalls zu Vergleichszwecken wurde das DMF/H₂SO₄-Addukt **1b** bei 124 °C in Tetrahydrofurfurylalkohol eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 53 bzw. 54 dargestellt. Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, ist die Sulfation in **1h** wesentlich basischer als die Hydrogensulfation in **1b** und die OH-Gruppe des gemischten Anhydrids **1i** ist wesentlich acider als die Hydroxygruppe in den Kationen der Addukte **1h** und **1b**. Wie bereits vermutet wirkt **1i** am stärksten delignifizierend. Überraschend gering ist das Delignifizierungsvermögen des Systems H₂SO₄/Methoxyethanol. Wahrscheinlich ist bei Hackschnitzeln das Imprägniervermögen des Aufschluss-systems unzureichend. Einen Hinweis darauf liefert der beobachtete hohe Splitteranteil im Aufschlussgut.

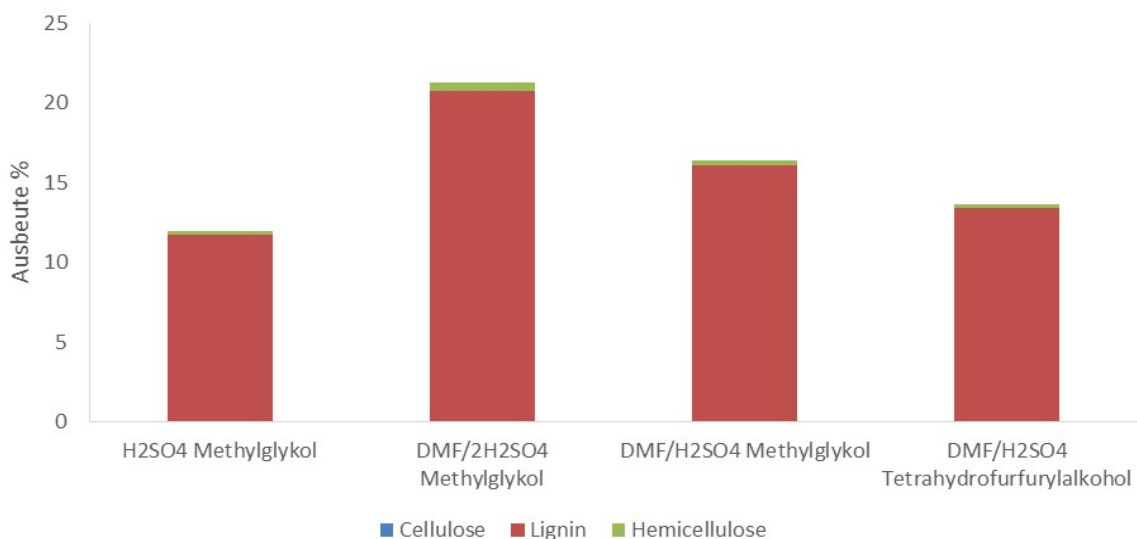


Abbildung 53. Ausbeuten und Zusammensetzung von Ligninen die beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln mit Gemischen aus Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol und aciden Aktivatoren gewonnen wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}: m_{(\text{Katalysator}+\text{LM})}) = 15:8$]; 124 °C.

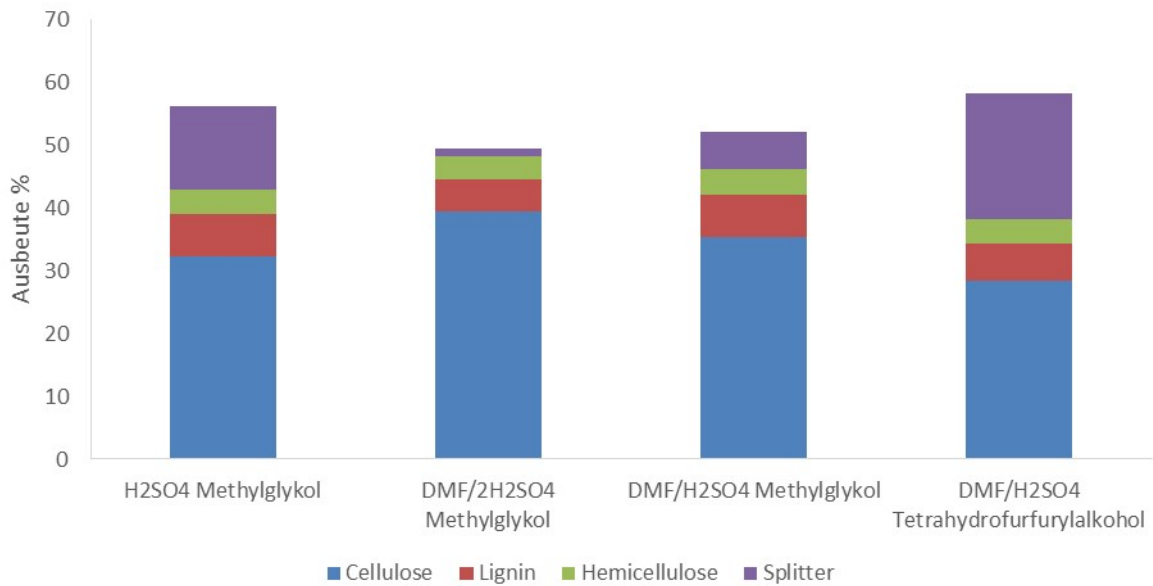
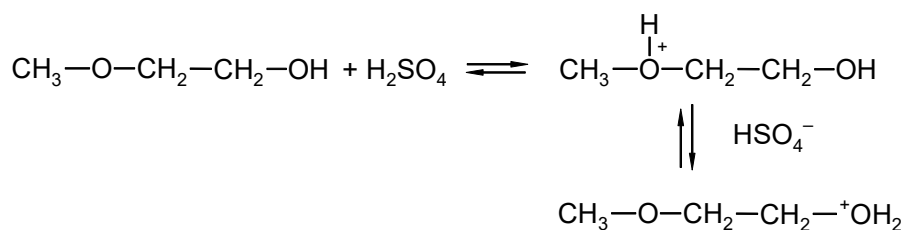


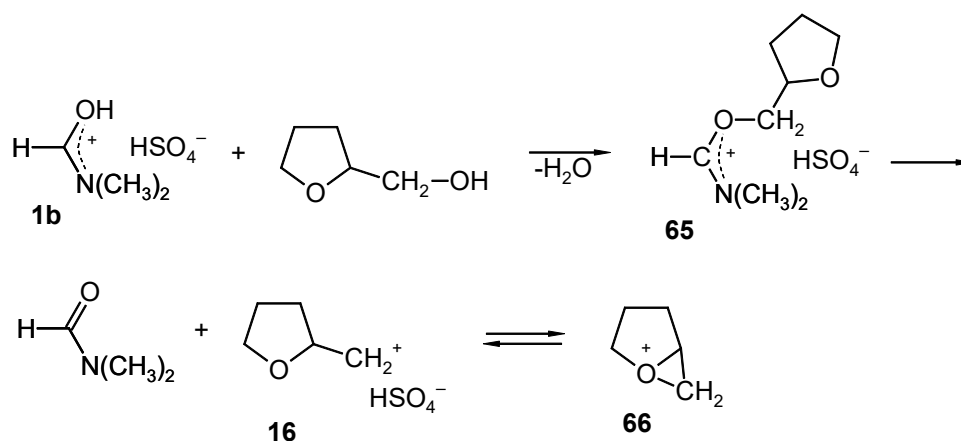
Abbildung 54. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserstoffen die beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln mit Gemischen aus Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol und aciden Aktivatoren gewonnen wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}: m_{(\text{Katalysator}+\text{LM})}) = 15:85$]; 124 °C.

Wie man Abbildung 54 entnehmen kann, liefern sowohl die Systeme Methoxyethanol/Schwefelsäure und Tetrahydrofurfurylalkohol/(DMF/H₂SO₄-Addukt) (**1b**) neben einem hohen Splitteranteil nur sehr geringe Faserstoffausbeuten und nur wenig Lignin, wie sich an den unbefriedigenden Ligninausbeuten (13% bzw. 16%) erkennen lässt. Der Splitteranteil ist bei Aufschlusssystemen Methoxyethanol/H₂SO₄ und Tetrahydrofurfurylalkohol/**1b** auffallend hoch. Die hohen Splitteranteile in Verbindung mit dem geringen Delignifizierungsvermögen könnten darauf hindeuten, dass beide Systeme nur ein relativ geringes Imprägniervermögen für Lignocellulose besitzen. Bei dem System Methoxyethanol/Schwefelsäure dürfte die hohe Polarität dieser Mischung die Ursache dafür sein. Schwefelsäure liegt in Methoxyethanol dissoziiert vor (Schema 24). Die polaren Oxoniumionen können zusammen mit den Hydrogensulfationen (möglicherweise als Ionenpaare) nur in geringem Umfang in die Lignocellulosen eindringen, so dass die Saccharid-Lignin-Bindungen nur langsam und unvollständig gespalten werden. Eine weitere Ursache für den hohen Splitteranteil könnten durch Schwefelsäure katalysierte Kondensationsreaktionen sein.



Schema 24. Gleichgewichte bei der Protonierung von Methoxyethanol durch Schwefelsäure

Ähnlich dürften die Verhältnisse beim Aufschlusssystem Tetrahydrofurfurylalkohol/**1b** liegen. Da die Tetrahydrofurfur-2-yl-methylikationen **16** als ziemlich stabil angesehen werden können, bilden sie sich sehr leicht – sehr wahrscheinlich über *N,N*-Dimethyl-Tetrahydrofurfur-2-yl-methoxymethyleniminiumionen (**65**) welche zu den verbrückten Kationen **66** weiterreagieren können (Schema 25).

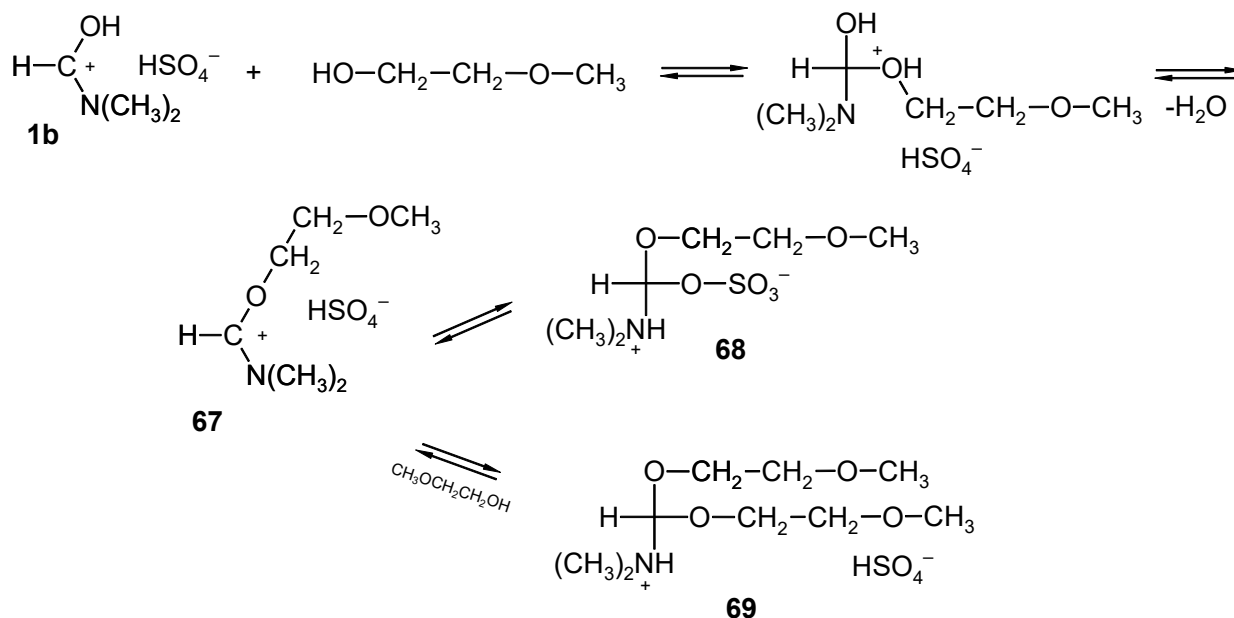


Schema 25. Bildung von Tetrahydrofurfurylkationen (**1b**) über Iminiumsalse **65** aus Tetrahydrofurfurylalkohol und **1b**

Die verbrückten Kationen **66** können als polare, nahezu ebene Scheibe aufgefasst werden, die nur schwer die abgeschirmten reaktiven Gruppen im Lignin erreichen. Somit ist der beim Aufschluss beobachtete Splitteranteil (ca. 20% und 13%) verständlich, ebenso das geringe Delignifizierungsvermögen und die geringe Faserstoffausbeute des Aufschlusssystems.

Das Aufschlusssystem Methoxyethanol/**1b** besitzt ein mittleres Delignifizierungsvermögen (Ligninausbeute ca. 18%), wogegen das System Methoxyethanol/(DMF/ $2\text{H}_2\text{SO}_4$) eindeutig höhere Effizienz aufweist. Auffallender Weise ist bei beiden Aufschlusssystemen der Splitteranteil (6% bzw. 1.3%) kleiner, was bedeutet, dass beide Systeme ein besseres Imprägniervermögen besitzen. In den Aufschlusssystemen müssen daher vermutlich labile Intermediate vorhanden sein, die eine höhere

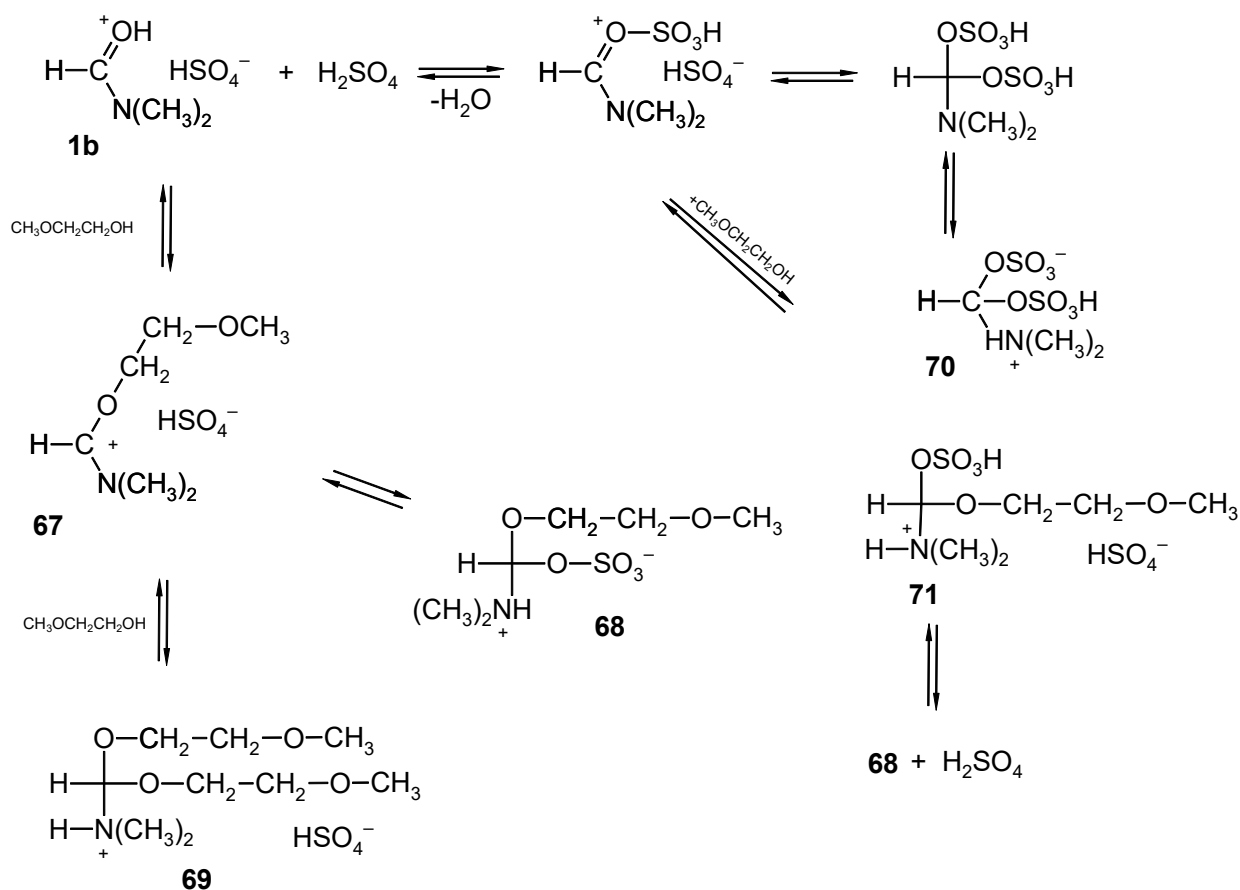
Lipophilie besitzen als die Addukte **1b**. Im Falle des Systems Methoxyethanol/**1b** könnten als aktive Spezies die weniger polaren Ionen **67**, **68**, **69** fungieren, die sich im Gleichgewicht aus **1b** und Methoxyethanol bilden können (Schema 26).



Schema 26. Einwirkung von überschüssigem Methoxyethanol auf das Iminiumsalz **1b**

Die Ionen **67** zerfallen – im Gegensatz zu den Ionen **65** – nicht schnell in Kationen, da die 2-Methoxyethyl-kationen wegen des Fehlens eines „starren“ Molekülgerüsts instabiler sind als die Kationen **16**. Es ist daher nicht von der Hand zu weisen, dass sich an **67** im Gleichgewicht vorzugsweise Methoxyethanol und in sehr geringem Umfang Hydrogensulfat addiert, was zu den Ammoniumsalzen **68**, **69** führen könnte. Die Salze **67** und **69** sollten deutlich lipophiler sein als **1b**, aber weniger lipophil als das Zwitterion **68**.

Im Aufschlusssystem Methoxyethanol/(DMF/2H₂SO₄) können sich die Ionen ebenfalls bilden, da im Gleichgewicht das Salz **1b** vorhanden ist. Darüber hinaus können in dem stark sauren System aber auch die Ionen **70**, **71** entstehen (Schema 27). Aus **70** wiederum kann sich nochmals **71** bilden, wobei Hydrogensulfat entsteht, das das Gleichgewicht **67** ⇌ **69** in Richtung **69** verschiebt. Somit unterscheiden sich die Aufschlusssysteme voneinander dadurch, dass im System Methoxyethanol/(DMF/2H₂SO₄) alle Elektrophile vorkommen, die im System Methoxyethanol/(DMF/H₂SO₄) vorhanden sind, zusätzlich aber die lipophilen Elektrophile **70**, **71** vorhanden sind und zudem das lipophile **68** in deutlich höheren Konzentrationen vorliegt.



Schema 27. Einwirkung von Methoxyethanol auf das DMF/ H_2SO_4 -(1:2)-Addukt

Mit diesen Hypothesen lässt sich das unterschiedliche Aufschlussvermögen der beiden Systeme erklären. Beide Systeme enthalten lipophile, starke elektrophile Ionen, wodurch ein gutes Imprägniervermögen und eine hohe Reaktivität gegeben ist, was zu geringeren Splitteranteilen führt. Das System Methoxyethanol/(DMF/ $2\text{H}_2\text{SO}_4$) ist effizienter als das System Methoxyethanol/(DMF/ H_2SO_4), weil es eine Vielzahl lipophiler Elektrophile in höherer Konzentration enthält. Um zu untersuchen, ob nur das Imprägniervermögen oder die Reaktivität einen größeren Einfluss auf den Aufschluss haben, könnte der Versuch unter Druck durchgeführt werden. Dies sollte das unterschiedliche Quellvermögen ausgleichen, wodurch nur die Reaktivitätsunterschiede auftreten.

3.3.2.8. Untersuchungen zur Stabilität der Aufschlussysteme

Im Hinblick auf eine vollständige Analyse des Prozesses war es wichtig zu klären, in welchem Umfang unter den Aufschlussbedingungen und bei der anschließenden Redestillation Verluste von Chemikalien durch unerwünschte Nebenreaktionen auf-

treten. Hier sollten orientierende Werte für solche Verluste durch Modellreaktionen ermittelt werden. Bei den Untersuchungen dienten Methoxyethanol und Tetrahydrofurfurylalkohol als Lösungsmittel. Sie wurden jeweils mit den ionischen Flüssigkeiten **1b** bzw. **2b** sowie Wasser versetzt und erhitzt. Danach wurden die Lösungsmittel abdestilliert. Da Holz Wasser enthält, ist beim Holzaufschluss stets Wasser zugegen. Dieser Situation wurde bei den Modellversuchen mit dem Zusatz von Wasser Rechnung getragen.

Bei den Versuchen wurden im Allgemeinen das Gemisch aus ionischer Flüssigkeit, Lösungsmittel und Wasser ($\xi=2:108:1$) 2 h auf die angegebene Temperatur (124 bzw. 150 °C) erhitzt. Der Ansatz wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Anschließend wurden der betreffende Alkohol und das Wasser unter Normaldruck und anschließend im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde gewogen und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Reinheit der redestillierten Alkohole wurde anhand der Siedepunkte und der Brechungsindices beurteilt. Nach der Destillation unter Normaldruck wurde der Rückstand bei beiden Versuchen im Vakuum weiter eingengt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 23. Versuche zur thermischen Beständigkeit und Recyclierbarkeit von Gemischen aus ionischen Flüssigkeiten **1b** bzw. **2b** mit Lösungsmitteln (Methoxyethanol, Tetrahydrofurfurylalkohol).

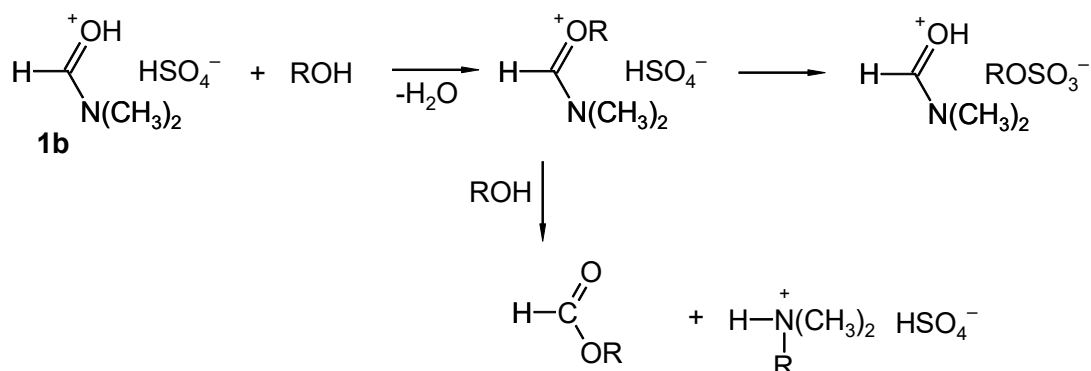
Versuch Nr.	Aufschlussystem		Bedingungen		Destillationsrückstand [%] bez. auf Natriumsulfat
	IL	LM n_D^{20}	Temperatur [°C] Zeit: 2 h	Ausbeute LM [%]	
1	DMF/H ₂ SO ₄ (1b)	MeGI 1.4024 ¹ 1.4023 ²	124	98%	124%
2	NMP*/H ₂ SO ₄ (2b)	MeGI 1.4024 ¹ 1.4025 ²	124	96%	190%
3	DMF/H ₂ SO ₄ (1b)	THFA 1.451-1.452 ¹ 1.452 ²	150	95%	400%
4	NMP*/H ₂ SO ₄ (2a)	THFA 1.451-1.452 ¹ 1.449 ²	150	94%	420%

*NMP = N-Methylpyrrolidon; ¹Brechungsindex des zum Aufschluss verwendeten Lösungsmittels;

²Brechungsindex des redestillierten Lösungsmittels

Die Ergebnisse zeigen, dass zwischen 94% und 98% des Lösungsmittels zurückgewonnen werden können. Die Ausbeuten der recycelten Komponenten hängen von der Art der Lösungsmittel und der ionischen Flüssigkeit ab. Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) scheint labiler zu sein als Methoxyethanol. Infolge dessen sind die Ausbeuten an THFA bei der Destillation der Gemische geringer als bei den Versuchen mit Methoxyethanol.

Das *N*-Methylpyrrolidon/ H_2SO_4 -Addukt **2b** wirkt stärker kondensierend auf die Lösungsmittel ein als das DMF/ H_2SO_4 -Addukt (**1b**). Die Kondensationsprodukte verbleiben nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels in der ionischen Flüssigkeit. Deswegen wird die beim Recycling als Destillationsrückstand zurückgewonnene Menge an ionischen Flüssigkeiten größer als die zu Versuchsbeginn eingesetzte. Möglicherweise wandeln sich die Hydroxymethyleniminiumhydrogensulfate beim Erhitzen in den Lösungsmitteln in Hydroxymethyleniminiumalkylsulfate bzw. durch Alkoholyse zu Alkyl-Dimethyl-Ammoniumhydrogensulfaten um (Schema 28).



Schema 28. Alkoholyse des *N,N*-Dimethylformamid/Schwefelsäure-Addukt (**1b**)

3.3.3. Untersuchung zur Anwendungsbreite des Verfahrens und Ermittlung von Prozessparametern

3.3.3.1. Holzaufschlüsse von Laubholz (Pappel, Buche) und Nadelholz (Fichte)

Um das Aufschlusssystem *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfat (**1b**) weiter zu beurteilen, wurde auch der Aufschluss verschiedener Laubhölzer betrachtet. Die Ligningehalte sind in Laubhölzern mit Werten um 20-21% niedriger als in Nadelhölzern (27-33%). Dieser Sachverhalt spiegelt sich beim Vergleich der Ligninausbeuten beim Aufschluss von Pappel- bzw. Buchenholzmehl (ca. 15%) mit

der Ligninausbeute (ca. 24%) beim Aufschluss von Fichtenholzmehl wieder. Die Molmassen der Laubholzlignine liegen um 4000 g/mol und sind damit deutlich niedriger als die des Fichtenlignins (7000 g/mol). Die Faserstoffausbeuten und die Zusammensetzung der Faserfraktion sind ähnlich (Abb. 56). Auch hier fällt der relativ niedrige Cellulosegehalt auf, was auf die stark faserabbauende Wirkung des Aufschlussystems hinweist. Immerhin zeigen die Versuchsergebnisse, dass Systeme aus Hydroxymethyleniminiumsalzen und Lösungsmitteln auch zum Aufschluss von Laubhölzern geeignet sind.

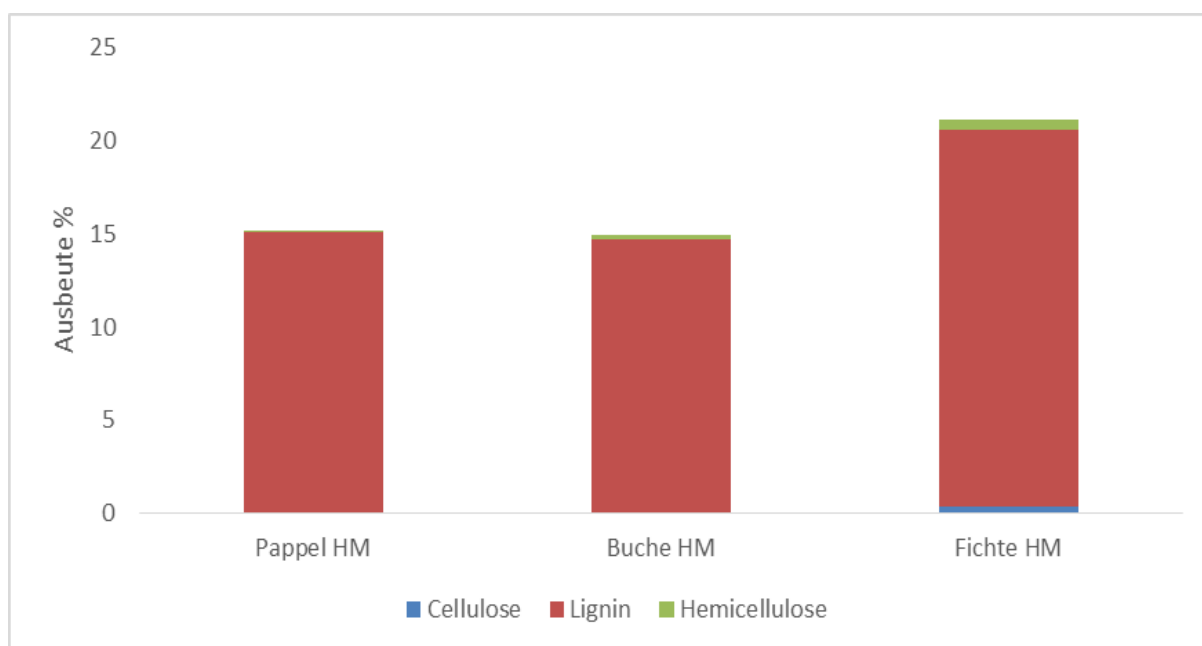


Abbildung 55. Ausbeuten und Zusammensetzung von Ligninen beim Aufschluss von Pappel- und Buchenholzmehl mit **1b**/THFA. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

Tabelle 24. Molmassen von Ligninen die beim Aufschluss von Pappel- und Buchenholzmehl mit **1b**/THFA erhalten werden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$; 124 °C, 2 h].

Rohstoff	Pappel HM	Buche HM	Fichte HM
Molmasse (g/mol)	4200	3800	7200

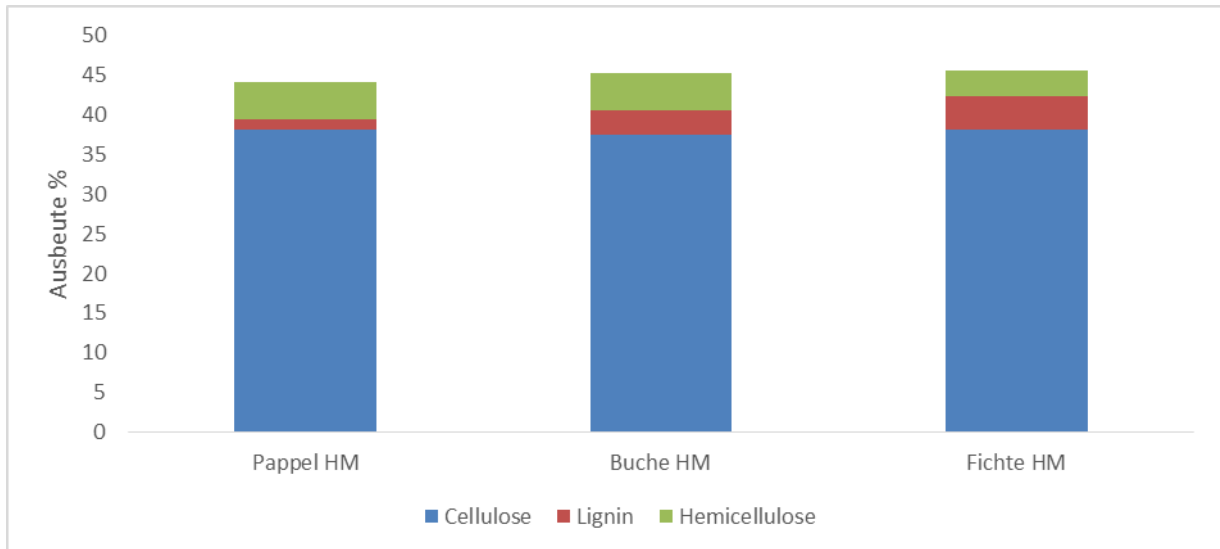


Abbildung 56. Ausbeuten und Zusammensetzung der Faserstofffraktion beim Aufschluss von Pappel- und Buchenholzmehl mit **1b**/THFA [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

Obwohl Laubhölzer aufgrund des geringeren Ligningehalts bei allen gängigen Verfahren leichter aufgeschlossen werden, funktioniert der RIBIL Aufschluss bei Nadelhölzern besser. Laubhölzer haben im Allgemeinen eine höhere Dichte als Nadelhölzer, was u. U. die Imprägnierung des Rohstoffes erschweren kann, insbesondere, wenn das Aufschlussgut eine relativ kleine Oberfläche besitzt, wie dies bei Hackschnitzeln der Fall ist. Die Ergebnisse (vgl. Abb. 57, 58) von bei 150 °C durchgeführten Aufschlüssen an Buchenhackschnitzeln (Größe ca. 5x3x1 cm) mit dem System **1b**/Tetrahydrofurfurylalkohol bei unterschiedlichen Reaktionszeiten, bestätigen diese Annahme und zeigen, dass das verwendete Aufschlussystem bei Buchenholz offenbar ein geringes Imprägniervermögen besitzt. Dafür spricht der extrem hohe Splitteranteil (nicht aufgeschlossene Holzanteile) der Faserstofffraktionen, der sich auch bei einer erheblichen Verlängerung (Faktor 2 bzw. 2.7) der Reaktionszeit nur mäßig (um 5% bzw. 12%) vermindert (Abb. 58).

Das Imprägniervermögen des Holzes scheint nicht linear mit der Reaktionszeit anzuwachsen, wie sich aus der überproportionalen Abnahme des Splitteranteils bei den Versuchen 2 und 3 (Abb. 58) ergibt. Trifft diese Ausnahme zu, so sollten sich Buchenhackschnitzel, die mit dem Lösungsmittel imprägniert wurden, wesentlich besser aufschließen lassen. Um dies zu überprüfen, wurden die Hackschnitzel bei Raumtemperatur 7 Tage in der entsprechenden Menge Tetrahydrofurfurylalkohol eingelegt. Nach Zugabe des Aktivators **1b** wurde 3 h bei 150 °C aufgeschlossen. Die

Ergebnisse sind unter Versuch 5 in Abb. 66 dargestellt. Die Faserfraktion ist jetzt nahezu splitterfrei und erhält nur noch geringe Mengen Lignin (4.7%).

Da das Quellen des Holzes offenbar der entscheidende Schritt beim Aufschluss ist, ist es nicht verwunderlich, dass auch bei einer Vervierfachung der Aktivatorkonzentration (Versuch 4, Abb. 57) im Aufschlussgut noch immer ein hoher Splitteranteil zu finden ist. Die Aufschlusseffizienz lässt sich bei Buchenholz also durch Imprägnieren des Aufschlussgutes sehr viel besser steigern als durch die Erhöhung der Aktivatorkonzentration.

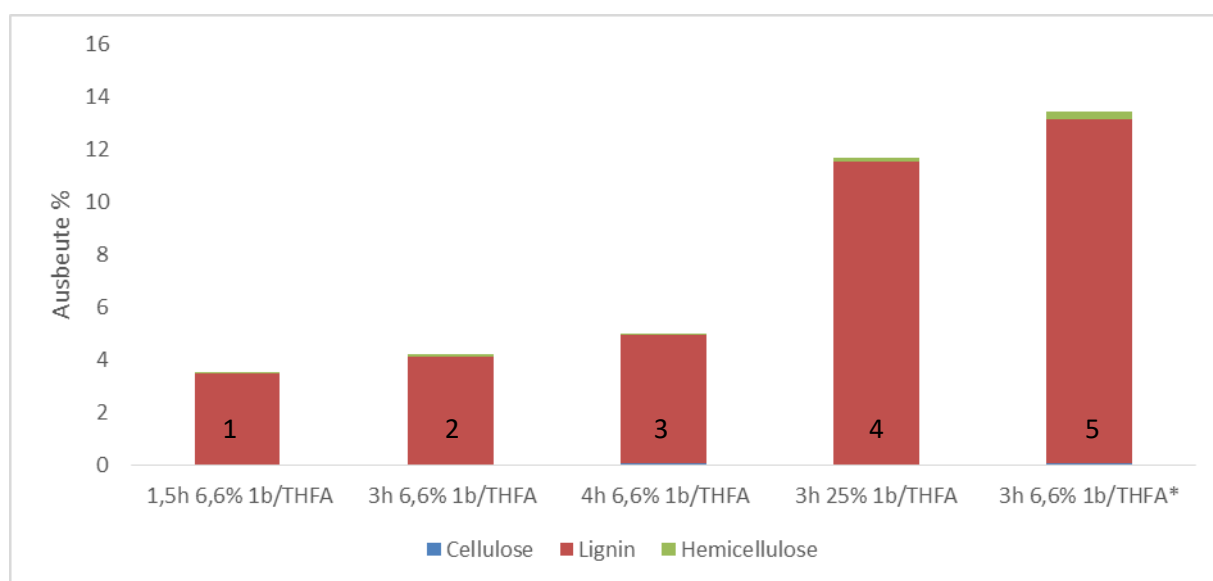


Abbildung 57. Ausbeuten und Zusammensetzung von Ligninen beim Aufschluss von Buchenhackschnitzeln mit **1b**/THFA unter Variation der Aufschlussbedingungen gewonnen wurden [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{(\text{Katalysator}+\text{Lösungsmittel})}) = 15:85$]; 150 °C.

Tabelle 25. Molmasse (Mw) von Ligninen, die beim Aufschluss von Buchenhackschnitzeln mit **1b**/THFA unter Variation der Aufschlussbedingungen gewonnen wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{(\text{Katalysator}+\text{Lösungsmittel})}) = 15:85$]; 150 °C.

Versuch	1	2	3	4	5
Molmasse	5000	4700	3700	2900	3200

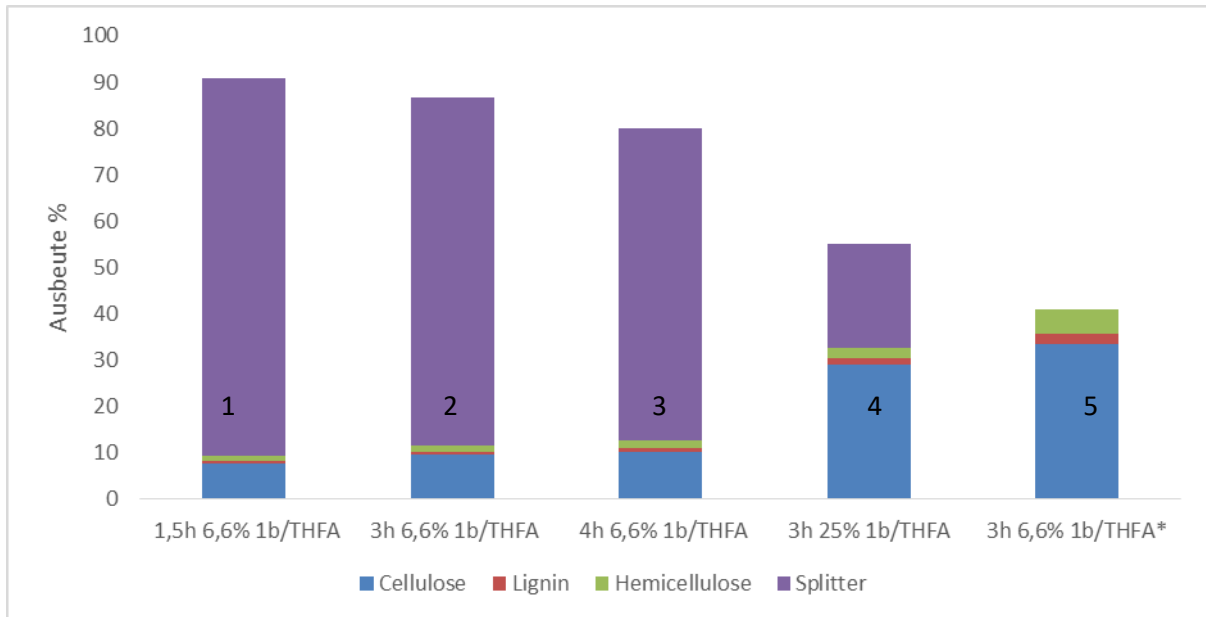


Abbildung 58. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserstoffen (Rohcellulose) beim Aufschluss von Buchenhackschnitzeln mit **1b** in THFA unter Variation der Aufschlussbedingungen [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{(\text{Katalysator}+\text{Lösungsmittel})}) = 15:85$]; 150 °C.

3.3.3.2. Größe und Qualität des Aufschlussguts

Bei technischen Anwendungen wird Holz häufig als Hackschnitzel eingesetzt. Gängige Abmessungen sind ca. 5x3x1.5cm. In dieser Arbeit wurden zusätzlich auch kleine Hackschnitzel mit einer Größe von 1x0.5x0.5cm verwendet. Im Folgenden bezeichnen wir die Hackschnitzel als große bzw. kleine Hackschnitzel. Hackschnitzel unterscheiden sich aber nicht nur in der Größe voneinander, sondern auch in ihrer Beschaffenheit, die sich nach ihrer späteren Verwendung richtet. Hackschnitzel, die der Energieerzeugung dienen, werden häufig aus nicht vollständig entrindetem Holz (z. B. Astholz) hergestellt. Zusätzlich können Hackschnitzel durch die Lagerung Pilzbefall aufweisen. Eine Charge von Hackschnitzeln mit unvollständiger Entrindung und teilweisen Pilzbefall wurde ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen und wird im Folgenden als Hackschnitzel schlechter Qualität bezeichnet.

In orientierenden Versuchen mit Fichtenhackschnitzeln unterschiedlicher Größe und Qualität wurde versucht, den Einfluss der Rohstoffqualität auf den Aufschluss zu untersuchen. Als Aufschlussystem dient eine Lösung des Aktivators **1b** (1.2%) in Tetrahydrofurfurylalkohol. Dabei wurde nur eine geringe Aktivatormenge (**1b** in THFA) eingesetzt, um Unterschiede deutlicher hervortreten zu lassen. Die Aufschlüsse wurden bei 150 °C unter Variation der Reaktionszeit mit kleinen und großen Hackschnitzeln guter sowie mit großen Hackschnitzeln schlechter Qualität durchgeführt.

Die Ergebnisse der Aufschlussversuche sind in Abbildung 59 und 60 grafisch dargestellt.

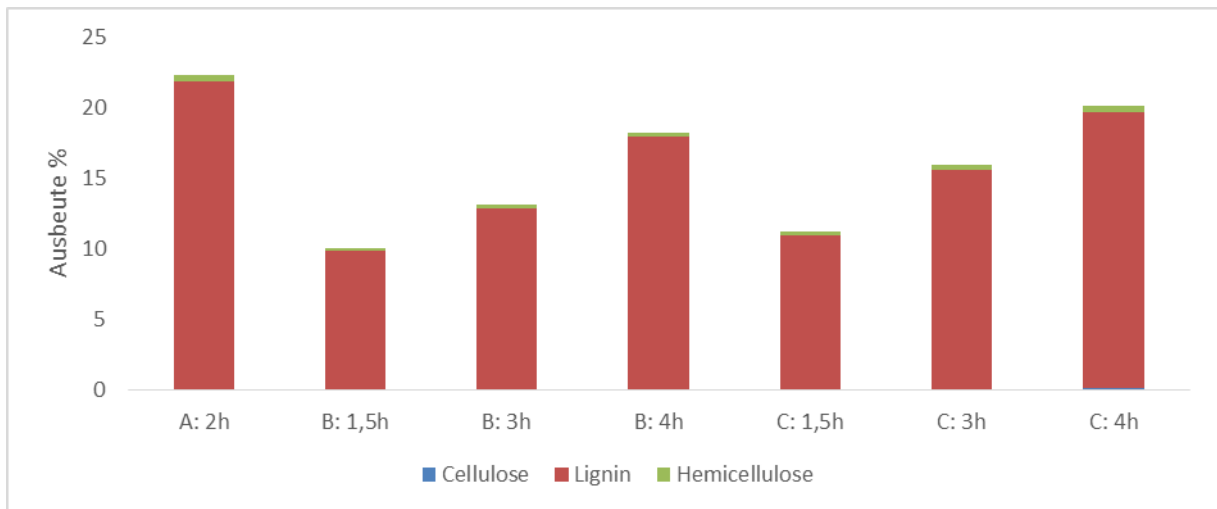


Abbildung 59. Ausbeuten und Zusammensetzung des Lignins beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln unterschiedlicher Größe und Qualität. A) kleine Hackschnitzel guter Qualität B) große Hackschnitzel schlechter Qualität. C) große Hackschnitzel guter Qualität. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:1:84$]; 150 °C, Lösungsmittel: THFA.

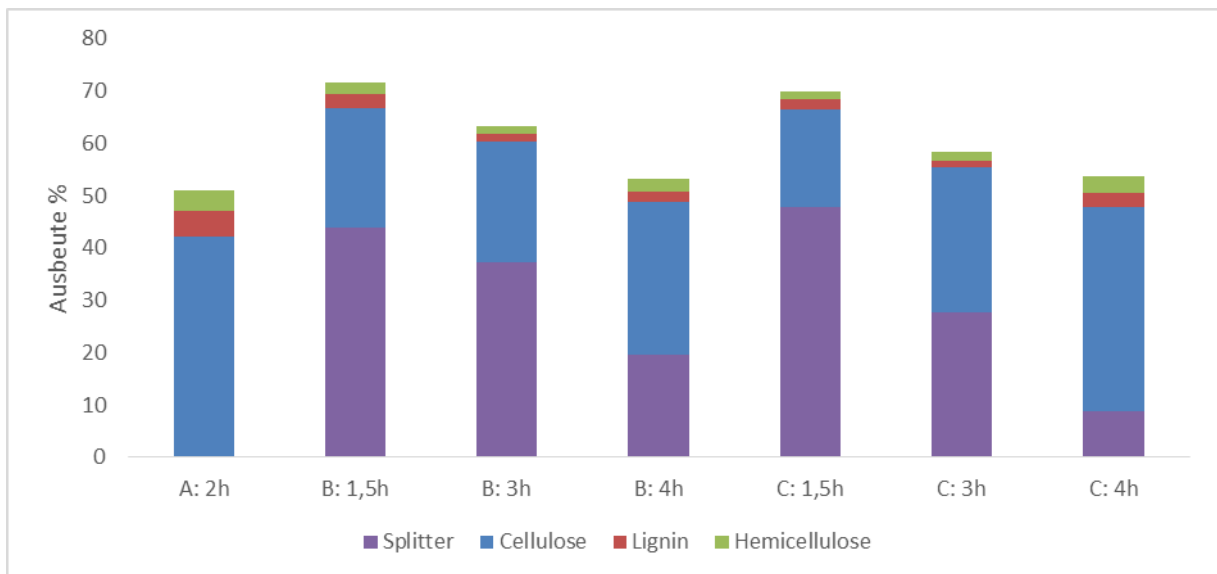


Abbildung 60. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserstofffraktionen beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln unterschiedlicher Größe und Qualität unter Variation der Aufschlussdauer. A) kleine Hackschnitzel (Späne) B) Hackschnitzel schlechter Qualität. C) Hackschnitzel guter Qualität. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:1:84$]; 150 °C, Lösungsmittel: THFA

Die Molmassen (M_w) der Lignine variieren zwischen 5400 und 8500 g/mol. Dabei weisen die Lignine aus Hackschnitzeln guter Qualität etwas geringere Molmassen (5400-7300g/mol) als die Lignine aus Hackschnitzeln schlechter Qualität (6600-8500g/mol). Ähnlich wie beim Laubholzaufschluss hängt das Aufschlussergebnis sehr stark von der Größe der Hackschnitzel ab. So treten beim Aufschluss kleiner Fichtenhackschnitzel kaum Splitteranteile auf und der Faserstoffanteil ist zufriedenstellend delignifiziert (Vers. A: 2h, Abb. 60) auch die Ausbeute an Lignin ist mit ca. 22% ansprechend (Vers. A: 2h, Abb. 59). Die Ergebnisse stimmen somit nahezu mit den Resultaten überein, die beim Aufschluss von Fichtenholzmehl gefunden wurden. Geht man zu groben Hackschnitzeln über, so findet man beinahe unabhängig von der Qualität der Hackschnitzel nach 1.5 stündiger Aufschlusszeit im Aufschlussgut Splitteranteile um 40% (Vers. B: 1.5 h und C: 1.5 h, Abb. 60), die sich bei längeren Aufschlusszeiten bis auf 8% reduzieren. Dieser Effekt ist bei den groben Hackschnitzeln guter Qualität deutlich stärker als bei den Hackschnitzeln schlechter Qualität. Im Unterschied zum Laubholzaufschluss kann durch Verlängerung der Aufschlussdauer bei groben Hackschnitzeln der Splitteranteil signifikant vermindert werden. Diese Reduktion des Splitteranteils ist bei Hackschnitzeln guter Qualität deutlich höher als bei Hackschnitzeln geringer Qualität, weshalb Hackschnitzel geringer Qualität für die Aufschlüsse nicht geeignet sind.

3.3.3.3. Einfluss des Wassergehalts im Lösungsmittel bzw. im Aufschlussgut

Es wurde zunächst untersucht, wie zunehmende Wassergehalte im Aufschluss-system die Aufschlusseffizienz beeinflussen. Dazu wurde Fichtenholzmehl, das 10% Wasser enthält, getrocknet. Zum Trocknen wurde das im Holzmehl enthaltene Wasser mit Cyclohexan ausgeschleppt. Anschließend wurde das getrocknete Holzmehl mit einer Lösung von **1b** in Methoxyethanol 2 h bei 124 °C aufgeschlossen. Das ungetrocknete Fichtenholzmehl wurde mit Aufschlusslösungen unterschiedlicher Wassergehalte behandelt (2 g **1b**, 105 g Methoxyethanol, 1.5 g Wasser; 2 g **1b**, 93 g Methoxyethanol, 13.5 g Wasser; 2 g **1b**, 54 g Methoxyethanol, 54 g Wasser). Die dabei erzielten Faserstoff- und Ligninausbeuten sind zusammen mit der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen in den Abbildung 61 und 62 dargestellt. Zu Vergleichszwecken wurden in der Abbildung auch die Aufschlussresultate aufgenommen, die mit handelsüblichem Fichtenholzmehl bereits früher erzielt wurden.

Den Abbildungen 61 und 62 (Versuche 1, 2) entnimmt man als wichtigstes Ergebnis, dass sich das Aufschlussresultat für getrocknetes Holzmehl gegenüber Holzmehl mit 10% Wasser praktisch nicht unterscheidet. Wassergehalte von 50% bezogen auf Holzmehl führen zu geringeren Lignin- und höheren Faserstoffausbeuten. Dies ist die Folge des unvollständigen Delignifizierungsvermögens der stärker wasserhaltigen Aufschlussysteme.

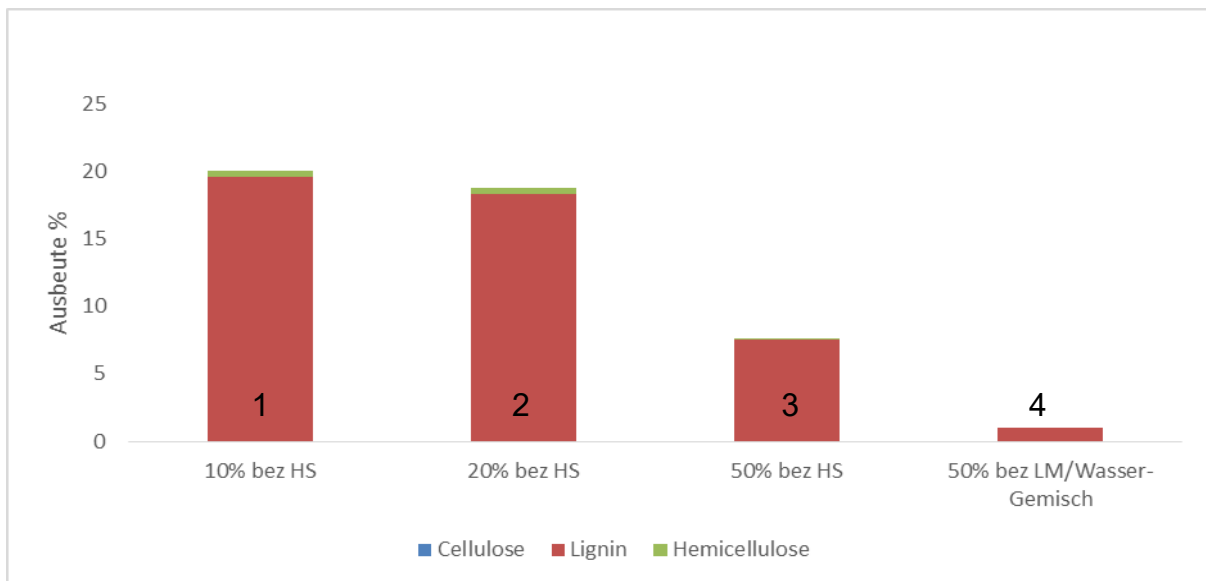


Abbildung 61. Ausbeuten und Zusammensetzung der Ligninfraktionen bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl mit dem Aufschlussystem **1b**/Methoxyethanol in Gegenwart zunehmender Wassermenge. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2h.

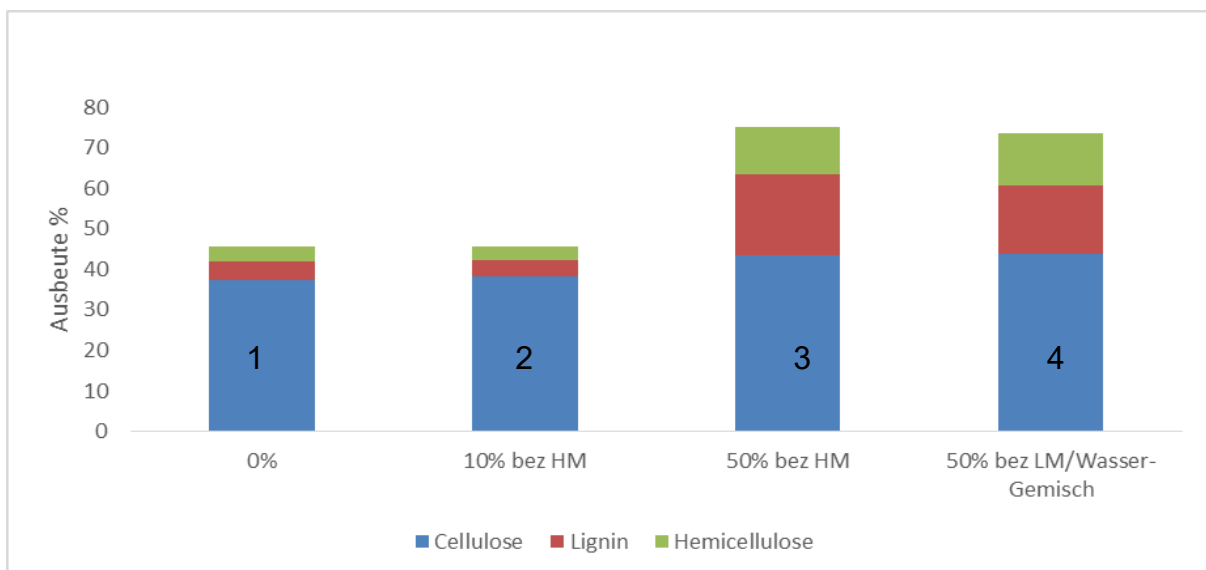
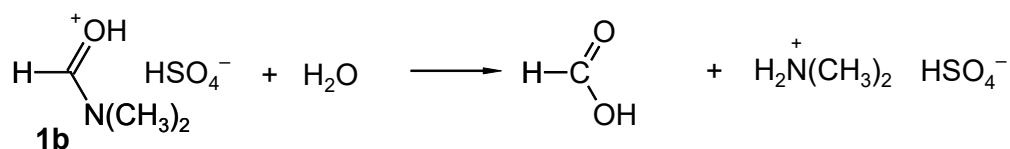


Abbildung 62. Ausbeuten und Zusammensetzungen der Faserfraktionen bei Aufschlüssen mit Fichtenholzmehl mit dem Aufschlussystem **1b**/Methoxyethanol in Gegenwart zunehmender Wassermengen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

Da Hackschnitzel üblicherweise einen Wassergehalt aufweisen, wurden nun nasse Hackschnitzel verwendet, die auf einen Wassergehalt von ca. 50%, 20% und 10% getrocknet wurden. Der Aufschluss wurde mit 1 g **1b** in 84 g Methoxyethanol bei 124 °C für 4 h durchgeführt. Es sollte dabei herausgefunden werden, ob die Aufschlusslösung in durch Wasser vorgequollenes Holz besser eindringen kann und so möglicherweise effizientere Aufschlussbedingungen erreicht werden können. Die bei den Versuchen erzielten Resultate sind in den Abbildungen 63 und 64 dargestellt. Wie im Kapitel 3.3.3.2 diskutiert, sind die Lignin- und Faserstoffausbeuten bei Aufschlüssen von Hackschnitzeln geringer als bei entsprechenden Holzmehlversuchen. Daher sind die Ergebnisse aus Abbildung 61, 62 und Abbildung 63, 64 nicht direkt vergleichbar. Bei Aufschlüssen von Hackschnitzeln findet man in den Faserfraktionen Splitteranteile, die nahezu konstant sind, solange der Wassergehalt der Hackschnitzel 20% nicht übersteigt (Abb. 64). Die Ligninausbeuten sind für Aufschlüsse von Hackschnitzeln mit 10% Wasser und mit 20% Wasser sehr ähnlich (Abb. 63) Bei weiter steigendem Wassergehalt nehmen die Ligninausbeuten deutlich ab. Enthalten die Hackschnitzel 50% Wasser, so nimmt der Splitteranteil um den Faktor 5 zu, und die Ligninausbeute sinkt auf ca. 9% (Abb. 63, 64).

Das mit steigendem Wassergehalt im System abnehmende Delignifizierungsvermögen erfolgt unabhängig davon, ob Wasser im Holz gebunden oder in der Aufschlusslösung vorliegt. Die Hydrolysegeschwindigkeit des als Aktivator fungierenden Hydroxymethyleniminiumsalzes wird vermutlich erhöht, wenn die Wasserkonzentration zunimmt. Dabei werden die katalytisch besonders aktiven Iminiumsalze in Ammoniumsalze umgewandelt, die nur eine sehr geringe delignifizierende Wirkung besitzen (Schema 29).



Schema 29. Hydrolyse des Hydroxymethyleniminiumsalzes **1b**

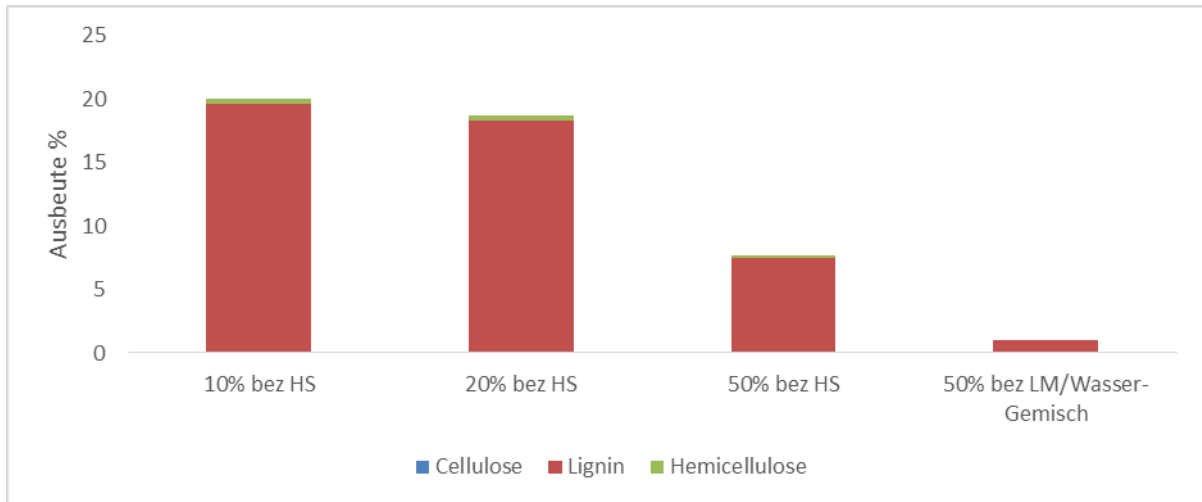


Abbildung 63. Ausbeuten und Zusammensetzung der Lignine die beim Aufschluss von großen Fichtenhackschnitzeln unterschiedlichen Wassergehalts mit dem System **1b**/Methoxyethanol erhalten werden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:1:84$]; 124 °C, 4 h.

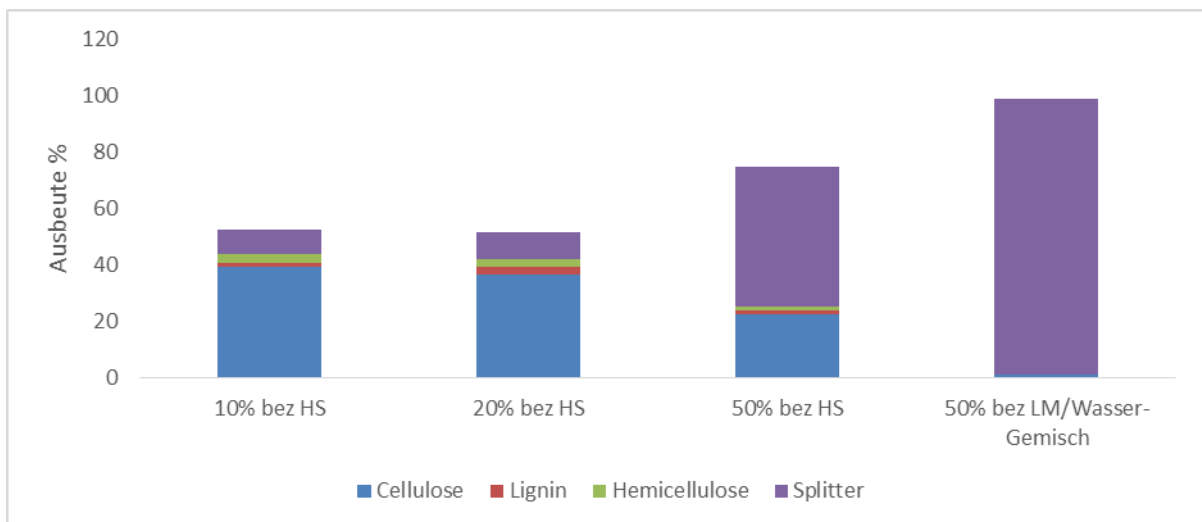


Abbildung 64. Ausbeuten und Zusammensetzung des Faserstoffes der beim Aufschluss von großen Fichtenhackschnitzeln unterschiedlichen Wassergehalts mit dem System **1b**/Methoxyethanol erhalten werden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:1:84$]; 124 °C, 4 h.

3.3.3.4 Aufschlusseffizienz und Flottenverhältnis

Das Flottenverhältnis gibt an, wieviel kg trockenem Holz mit einem bestimmten Volumen (in L) des Aufschlussystems behandelt werden. Da die Dichten wässriger Aufschlussysteme nahezu bei 1 g cm^{-3} liegen, liegt auch das Verhältnis von Masse des Aufschlussgutes und Masse des Aufschlussystems sehr nahe bei dem Wert, den das Flottenverhältnis angibt.

Die von uns verwendeten Aufschlussysteme bestehen zumeist aus wasserfreien organischen Lösungsmitteln, in denen geringe Mengen Hydroxymethyleniminiumsalze gelöst sind. Die Dichten sind dadurch in der Regel deutlich unter 1 g cm^{-3} . Deshalb wurde der Begriff des Flottenverhältnisses erweitert und gibt im Folgenden das Verhältnis von Masse des Holzes und Masse des Aufschlussystems an. Da beide Größen in g bzw. kg angegeben werden, ist das so definierte Flottenverhältnis dimensionslos.

Im Idealfall wird beim Holzaufschluss das Lösungsmittel nicht verbraucht und kann vollständig recycelt werden. Die zu recycelnde Lösungsmittelmenge ist ein wesentlicher Kostenfaktor und wird durch das Flottenverhältnis bestimmt. Es ist daher wichtig, bei einem Aufschlussvorgang ein möglichst geringes Flottenverhältnis zu realisieren.

Neben den chemischen Parametern des Aufchlusses wird das Flottenverhältnis durch physikalische Parameter im Ansatz bestimmt. In Laborversuchen wurde ermittelt, dass sich Mischungen aus Fichtenholzmehl und Aufschlusslösung mit einem Flottenverhältnis von 1:5 gerade noch rühren lassen. In einer Versuchsserie wurde nun überprüft, ob sich die Qualität der Lignine bzw. der Faserstoff Fraktion wesentlich ändern, wenn das Flottenverhältnis weiter verringert wird. Dazu wurde Fichtenholzmehl mit einem Aufschlussystem aus Tetrahydrofurfurylalkohol und DMF/H₂SO₄ (**1b**) ($\xi=15:2$) 2 h bei 124 °C unter Variation des Flottenverhältnisses aufgeschlossen. Die Ausbeuten und Zusammensetzungen der dabei erhaltenen Lignine bzw. Faserstoffe sind in den Abbildung 65 bzw. 66 abgebildet.

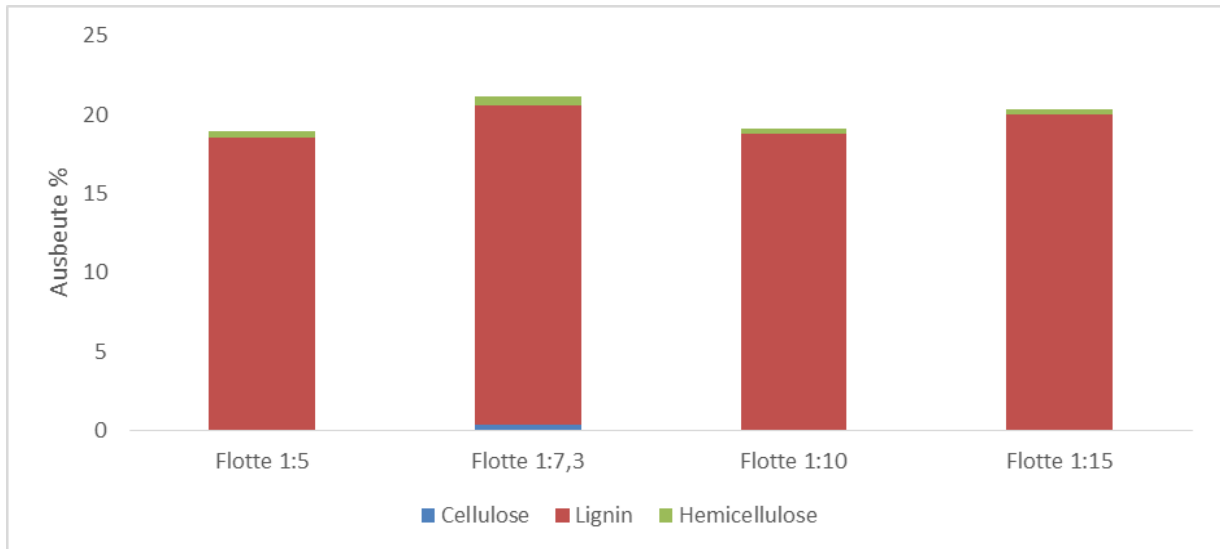


Abbildung 65. Ausbeute und Zusammensetzung des Lignins beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit Tetrahydrofurfurylalkohol/**1b** ($\xi=15:2$) (124 °C, 2 h) unter Variation des Flottenverhältnisses.

Tabelle 26. Molmasse (Mw) von Ligninen bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl mit Tetrahydrofurfurylalkohol/**1b** ($\xi=15:2$) (124 °C, 2 h) unter Variation des Flottenverhältnisses.

Flottenverhältnis	1:5	1:7.3	1:10	1:15
Molmasse [g/mol]	9600	7200	6900	6600

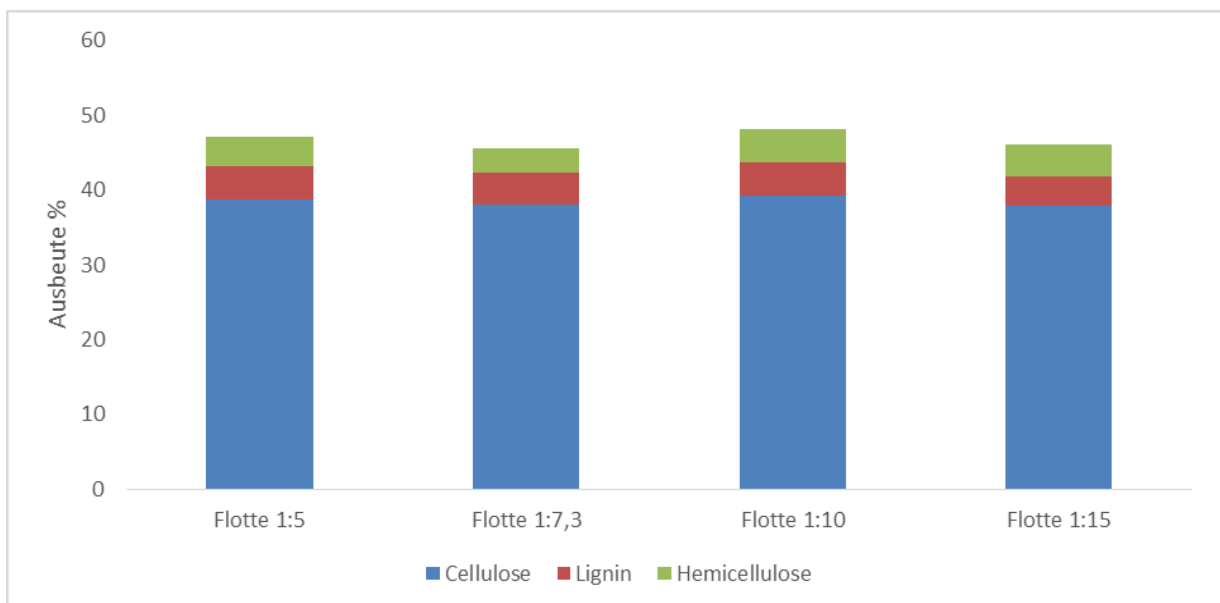


Abbildung 66. Ausbeute und Zusammensetzung des Faserstoffes beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit Tetrahydrofurfurylalkohol/**1b** ($\xi=15:2$) (124 °C, 2 h) unter Variation des Flottenverhältnisses.

In den Abbildungen 65 und 66 wird ersichtlich, dass innerhalb der Fehlergenauigkeit Lignin bzw. Faserstoffausbeuten unabhängig vom Flottenverhältnis sind. Daher kann vermutet werden, dass bei Aufschlüssen im technischen Maßstab, bei denen eine Zirkulation der Aufschlusslösung erfolgt, noch kleinere Flottenverhältnisse gewählt werden können. Die bisherigen Aussagen gelten jedoch nur für die Ausbeute und chemische Zusammensetzung von Lignin und Faserstoff. In Tabelle 26 sind die molaren Massen der Lignine dargestellt. Daraus lässt sich ein klarer Trend ablesen, wonach die molare Masse des Lignins mit abnehmendem Flottenverhältnis steigt und überproportional wächst, wenn ein Flottenverhältnis von 1:7.3 unterschritten wird. Dieses Verhalten könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit steigender Ligninkonzentration im Aufschlussystem Kondensationsreaktionen zwischen den Ligninmolekülen wahrscheinlicher werden.

3.4. Statistischer Versuchsplan

Da die Parameter Temperatur, Reaktionszeit und Konzentration viele Variationsmöglichkeiten liefern und zusätzlich sehr wahrscheinlich Wechselwirkungen aufweisen, sollten sie mit einem statistischen Versuchsplan optimiert werden. Um einem industriellen Prozess näher zu kommen, wurden für die statistische Optimierung kleine Hackschnitzel verwendet. Bei den Versuchen wurde kein Wasser zugegeben. Die bisherigen Untersuchungen an kleinen Hackschnitzeln wurden mit einem Flottenverhältnis von 1:5.5 durchgeführt. Deshalb wurde der Aufschlussprozess für dieses Flottenverhältnis optimiert. In den Versuchsplan wurden die Prozessparameter Konzentration der ionischen Flüssigkeit, Reaktionszeit und Temperatur aufgenommen.

Bei den Versuchsserien wurde das DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) eingesetzt, weil mit ihm die besten Ergebnisse erzielt wurden (vgl. Kapitel 3.3.2). Beim Holzaufschluss waren die am besten geeigneten Lösungsmittel 2-Methoxyethanol, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan (**25**) und Tetrahydrofurfurylalkohol. Da im Rahmen des Versuchsplanes ein großer Temperaturbereich untersucht werden sollte, wurde aufgrund seiner Stabilität und seines hohen Siedepunktes Tetrahydrofurfurylalkohol als Lösungsmittel verwendet.

Insgesamt wurden zur Optimierung der Aufschlussparameter 16 Einzelversuche durchgeführt. Da die vorausgegangenen Versuche gezeigt haben, dass die Aufschlüsse bei Temperaturen über 100 °C ausreichend schnell verlaufen, wurde bei den Serienversuchen die Temperatur im Bereich zwischen 100 und 160 °C, die Auf-

schlusszeit zwischen 45 und 150 min und die IL-Konzentration zwischen 1 und 15% variiert. Das Flottenverhältnis wurde bei allen Aufschlüssen konstant auf 1:5.5 eingestellt. In einem dreidimensionalen Koordinatensystem (t, T, c-Achsen) lassen sich die Versuchsbedingungen darstellen (Abb. 67).

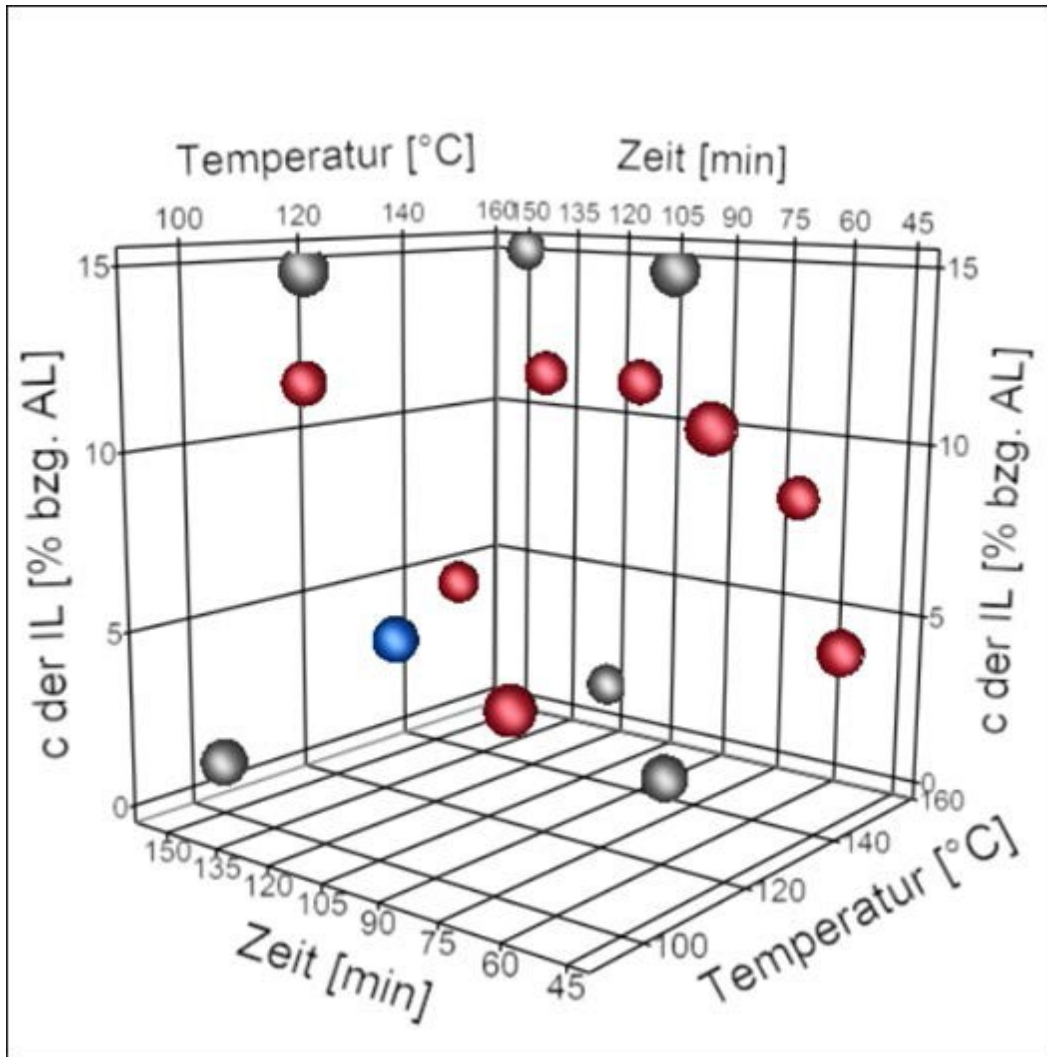


Abbildung 67. Im Rahmen der statistischen Optimierung durchgeführte Versuche und Versuchsbedingungen. AL: Aufschlusslösung

Bei den interessanten Zielparametern, die im Anschluss an jeden Versuch ermittelt wurden, handelt es sich um den Glucoseanteil in der Faserfraktion, den Ligninanteil in der Faserfraktion, den Ligninanteil in der Ligninfraktion, die Delignifizierung (Ligninanteil im Lignin bezogen auf das gesamte Holz) und die molare Masse des Lignins.

Mit Wirkungsflächendiagrammen kann der Einfluss der untersuchten Parameter auf die verschiedenen Zielgrößen innerhalb des Versuchsraumes dargestellt werden. In der folgenden Abbildung 68 sind die Wirkungsflächendiagramme für Glucose im Faserstoff und Lignin im Faserstoff (FS) dargestellt. Da die Zeit auf diese Parameter innerhalb der untersuchten Zeitspanne keinen Einfluss hat, wurden beide Diagramme bei einer Zeit von 84 min dargestellt.

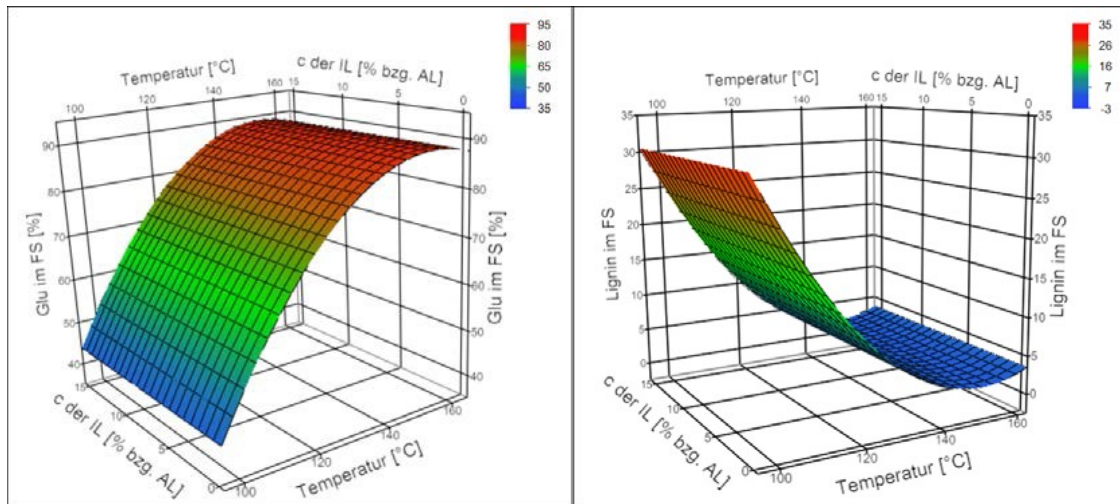


Abbildung 68. Wirkungsflächendiagramme zum Einfluss von Temperatur und IL Konzentration auf die Glucose im Faserstoff (links) und das Lignin im Faserstoff (rechts) zur Beurteilung der Reinheit und Zusammensetzung der gewonnenen FS-Fraktionen nach IL-Aufschlüssen (IL = DMF/H₂SO₄; LM = THFA; t = 84 min; Flottenverhältnis = 1:5.5); AL: Aufschlusslösung

Offenbar hat die Konzentration der IL im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Reinheit der Faserstoffe. Der Haupteinflussfaktor, der ermittelt werden konnte, ist die Temperatur. Hier erreicht man bei einer Temperatur von ca. 150 °C die beste Delignifizierung. Bei dieser Temperatur weist der Faserstoff einen Glucoseanteil von 89% und einen Ligninanteil unter 3% auf. Dass die Faserreinheiten danach wieder etwas geringer werden, könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei diesen Temperaturen Cellulose abgebaut wird und so der prozentuale Ligningehalt etwas ansteigt.

Abbildung 69 zeigt Wirkungsflächendiagramme für die Ligninentfernung aus dem Holz sowie für den Ligningehalt, d. h. den Reinheitsgrad der Ligninfraktion. Die Ligninentfernung ist von der Temperatur und der IL-Konzentration abhängig, wobei die Temperatur einen wesentlichen Einfluss hat. Bei Temperaturen über 140 °C und IL-Konzentrationen von über 10% werden ca. 30% der Lignocellulose als Ligninfraktion

entfernt. Da der verwendete Rohstoff nur 29% Lignin enthielt, ist die „erhöhte Ausbeute“ vermutlich auf die Bildung von Kondensationsprodukten aus Furanen, die beim Kohlenhydratabbau entstehen, zurückzuführen.

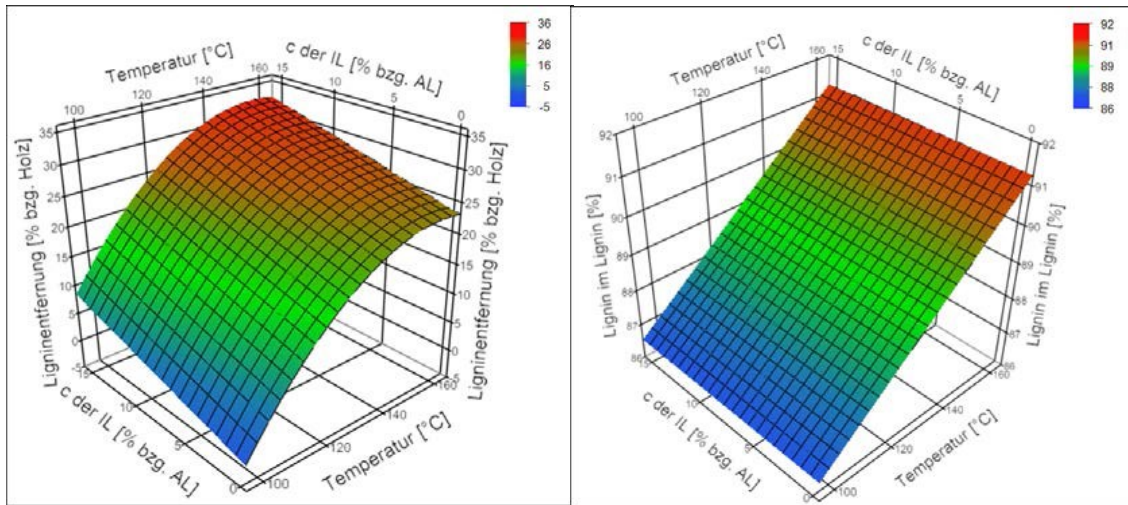


Abbildung 69. Wirkungsflächendiagramm zur Beurteilung der Reinheit der gewonnenen Ligninfraktionen. Delignifizierung des Rohstoffs (links) und Lignin Gehalt der Ligninfraktion, Lignin im Rohlignin (rechts) (IL = DMF/H₂SO₄; LM = THFA; t = 84 min; Flotte = 1:5.5; AL: Aufschlusslösung)

Für den Reinheitsgrad der Ligninfraktion gilt, dass dieser, ähnlich wie bereits beim Faserstoff beschrieben, nahezu ausschließlich von der Aufschlussstemperatur abhängt. Der Einfluss der Prozessparameter auf die molare Masse des Lignins ist in Abbildung 70 dargestellt.

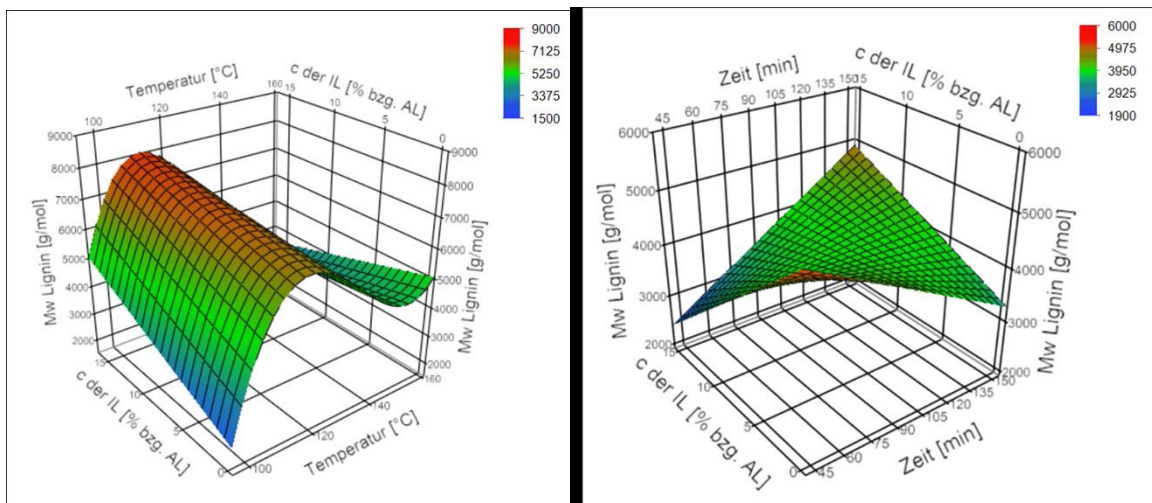


Abbildung 70. Wirkungsflächendiagramme zum Einfluss von Konzentration und Temperatur auf die Molmasse Mw (g/mol) der gewonnenen Lignine: Links bei konstanter Aufschlusszeit (t = 84 min) und rechts bei konstanter Aufschlussstemperatur (T = 154 °C); AL: Aufschlusslösung.

In Abbildung 70 ist links das Mw-Wirkungsflächendiagramm in Abhängigkeit von der Temperatur sowie der IL-Konzentration bei einer konstanten Aufschlusszeit von 84 min dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen 100 und 124 °C erfolgt eine kontinuierliche Zunahme der molaren Masse auf Werte bis zu 8000 g/mol. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass bei niedrigen Temperaturen nur relativ geringe Mengen niedermolekulares Lignin aus den Hackschnitzeln gelöst werden. Mit steigender Delignifizierung nimmt die Molmasse dann ab bis bei hohen Aufschlusstemperaturen von 150°C Mw-Werte von ca. 4000 g/mol erreicht werden. Eine weitere Temperaturerhöhung bewirkt dann wieder eine Erhöhung der molaren Masse. Dies lässt sich damit erklären, dass bei steigenden Temperaturen zunächst überwiegend Bindungsspaltungen erfolgen, denen sich ab ca. 150°C vermehrt Kondensationsreaktionen anschließen.

Die rechte Seite der Abbildung 70 zeigt den Einfluss der Zeit und der IL-Konzentration bei einer konstant hohen Aufschlusstemperatur von 150 °C auf die molare Masse der Ligninfraktion. Insbesondere bei IL-Konzentrationen über 5% wird die starke Zunahme der molaren Masse bei hohen Temperaturen (≥ 150 °C) und langen Aufschlusszeiten (≥ 100 min) deutlich.

Ziel der rechnerischen Optimierung war es, den Reinheitsgrad des Faserstoffes zu maximieren, den Ligninanteil im Faserstoff zu minimieren, den Reinheitsgrad der Ligninfraktion zu maximieren und die molare Masse des Lignins zunächst zu minimieren. Für die Delignifizierung wurde ein Zielwert von 26% definiert.

Werden alle Aufschlussparameter variiert, sollte bei folgenden Reaktionsbedingungen das optimale Ergebnis resultieren.

- $T = 150$ °C
- $t = 102$ min
- $C_{IL} = 5.4\%$

Um die Qualität des statistischen Modells zu überprüfen, wurden 4 Kontrollversuche unter diesen Bedingungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 27 zusammengefasst und mit den Modellrechnungen verglichen werden.

Tabelle 27. Kontrollversuche am berechneten Optimum des statistischen Modells. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:4.25:81.75$]; 150 °C, 102 min, Lösungsmittel: THFA

	Reinheit Faserstoff [%]	Lignin im Faser- stoff [%]	Reinheit Lignin [%]	Ligninent- fernung [%]	Lignin Molmasse [g/mol]
Versuch 1	82.5	4.4	90.1	25.2	4500
Versuch 2	90.6	2.4	89.7	25.1	4700
Versuch 3	85.5	5.3	90.2	24.4	4800
Versuch 4	84.6	3.7	87.0	24.8	4100
Durchschnitt	85.8±2.9	4.0±1.2	89.4±1.2	24.9±1.1	4420±400
Modellrechnung	89.0	1.6	90.8	26.0	4000

Der Vergleich der Durchschnittswerte der 4 Kontrollversuche mit den errechneten Modellwerten zeigt, dass der experimentell ermittelte Ligningehalt im Faserstoff mit 4% mehr als doppelt so groß als vorausberechnet (1.6%) ist. Das Modell sagt aber, das Ausmaß der Ligninentfernung, den Reinheitsgrad sowie die molare Masse der Ligninfraktion sehr gut voraus. Im Hinblick auf die vielen Verfahrensschritte (Waschen, Trocknen, Fällern der Fraktionen), die eine genauere Bestimmung der Faserstoff- und Ligninausbeuten beeinträchtigen und die geringe Anzahl an Versuchen/Wiederholungen kann die Vorhersagegenauigkeit der Zielgrößen als zufriedenstellend betrachtet werden.

Bei den 16 Aufschlussversuchen, die als Basis für das Optimierungsverfahren dienten, wurden jeweils auch die Hemicellulosefraktionen abgetrennt. Die Hemicellulosefraktionen, die bei den Versuchen Nr. 10 und 14 (Einzelheiten siehe exp. Teil) anfielen, wurden genauer untersucht. Hierbei wurde der berechnete Wert mit dem tatsächlich gefundenen Wert verglichen.

Tabelle 28. Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Gehalt an Hemicellulosen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{THFA}}) = 15:4.25:81.75$]; 150 °C, 102 min.

Probe	Ausbeute [%]	Glucose [%]	Hemicellulose Zusammensetzung		
			Mannose [%]	Xylose [%]	Lignin [%]
10 aus Massenbilanz berechnet	21.3	1.9	8.1	3.0	1.1
10 experimenteller Befund	15.2	1.6	5.8	2.6	3.0
14 aus Massenbilanz berechnet	29.3	5.3	10.2	4.1	3.0
14 experimenteller Befund	6.4	0.2	1.6	1.0	2.4

Gut zu sehen ist hierbei, dass die Abweichungen bei Probe 14 größer sind als bei Probe 10. Da bei Probe 14 der Lignin Wert der einzige Wert ist, der relativ gut übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die Oligosaccharide und Monosaccharide unter den drastischeren Versuchsbedingungen von Versuch 14 stark abgebaut werden und damit nicht mehr erfasst werden können.

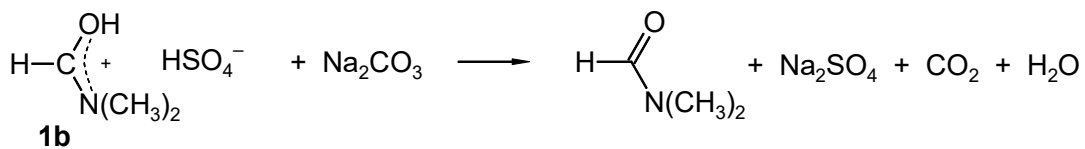
3.5. Abhängigkeit der Ligninbeschaffenheit von der Aufarbeitungsmethodik

Bei den bisher beschriebenen Holzaufschlussexperimenten wurde nach beendetem Aufschluss der Faserstoff abfiltriert. Durch Wasserzugabe wurde aus dem Filtrat das Lignin gefällt. Soll danach das Lösungsmittel destillativ wiedergewonnen werden, so muss zunächst das tiefer siedende Wasser abdestilliert werden. Erst danach kann das organische Lösungsmittel destillativ erhalten werden.

Um das Verfahren zu vereinfachen, wurde versucht, direkt nach Abtrennen des Faserstoffs und ohne vorheriges Ausfällen mit Wasser das organische Lösungsmittel (Methoxyethanol) destillativ zu entfernen. Dabei sollen Nebenreaktionen der Hemicellulosen und des Lignins vermieden werden.

Dazu wurde aus dem Filtrat das gesamte Lösungsmittel (Methoxyethanol) im Vakuum abdestilliert [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; (2 h; 124 °C)]. Aus dem so erhaltenen Rückstand, welcher aus der IL, Lignin, Hemicellulose und den Harzen besteht, wurde das Lignin durch Zugabe von Wasser ausgefällt. Die Hemicellulose und die ionische Flüssigkeit befinden sich in der wässrigen Phase. Die Molmasse des so erhaltenen Lignins lag bei 20000 g/mol. Die hohe Molmasse weist darauf hin, dass in dem stark sauren Medium bei der destillativen Entfernung des Lösungsmittels Kon-

densationsreaktion der Ligninmoleküle stattfinden. Um dies zu verhindern, wurde bei einem weiteren Versuch, [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}} = 15:108:2)$; (2 h; 124 °C)], vor dem Abdestillieren des Lösungsmittels, die ionische Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisiert und dadurch abgebaut. Das entstehende Natriumsulfat wurde abfiltriert. Da es sich dabei um eine heterogene Reaktion im nichtwässrigen Medium handelt, muss der Ansatz während der Neutralisation gut gerührt werden. Zur Neutralisation kann anstelle von Soda auch Calciumcarbonat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid oder Alkoholat verwendet werden. Bei dieser Aufarbeitung beträgt die Molmasse des Lignins 8100 g/mol. Die Kondensation des Lignins konnte demnach weitgehend unterdrückt werden. Wie zu erwarten, unterscheidet sich die Reinheit der erhaltenen Lignine nur unwesentlich voneinander (Abb. 71). Zudem kann das bei der Hydrolyse von **1b** entstehende DMF destillativ zurückgewonnen (Schema 30) und zur Herstellung der IL **1b** erneut verwendet werden.



Schema 30. Neutralisation des DMF/H₂SO₄-Addukts **1b** mit Natriumcarbonat

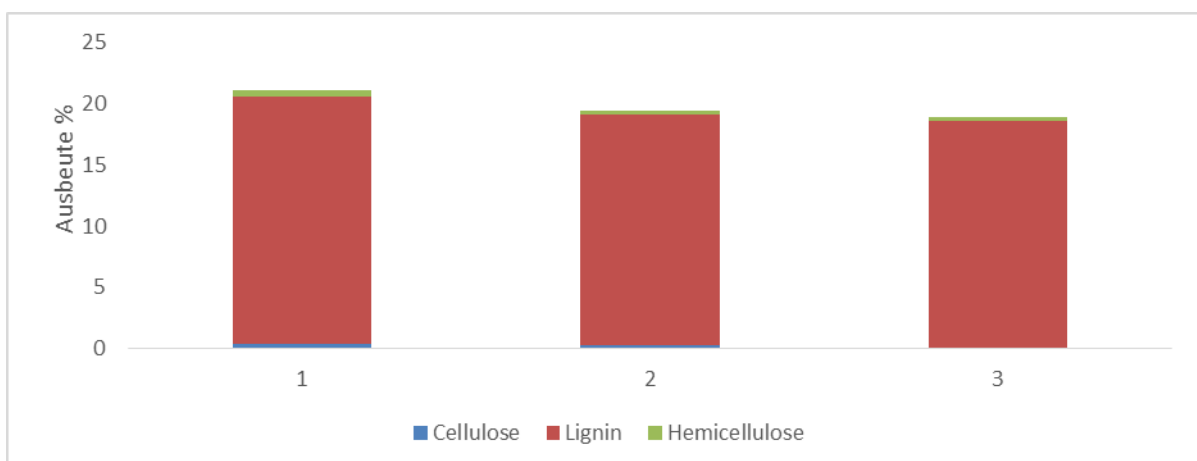


Abbildung 71. Einfluss der Aufarbeitung auf die Zusammensetzung der Lignine. Balken1: Lignin aus der Flotte ausgefällt. Balken 2: Vor der Ligninfällung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Balken 3: Wie 2, vor der Destillation wurde neutralisiert. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

Tabelle 29. Molare Masse von Ligninen: Vergleich unterschiedlicher Aufarbeitungsmethoden. 1) Lignin ausgefällt. 2) Vor der Ligninfällung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. 3) Wie 2, jedoch wird vor der Destillation neutralisiert. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

Versuch	1	2	3
molare Masse	7200	20200	8100

3.6. Gewinnung und Verwertung von Hemicellulose sowie Verwertung von Hemicellulose Lignin-Gemischen

3.6.1. Gewinnung von Hemicellulose aus dem Aufschlussgemisch

Nach Abtrennung des Faserstoffes liegt im Filtrat neben dem Lignin auch die Hemicellulose vor. Um die Hemicellulose abzutrennen, wurde die Verfahrensvariante mit Neutralisation der IL mit Natriumhydrogencarbonat gewählt. Die neutralisierte Lösung wird im Vakuum vom organischen Lösungsmittel und DMF befreit. Als Rückstand bleibt ein hochviskoses Öl welches aus Natriumsulfat, Lignin, Harzen und Hemicellulose besteht. Durch Zugabe von Wasser zum Rückstand lassen sich das Lignin und vermutlich auch die Harze weitgehend ausfällen und anschließend abfiltrieren. Durch Eindampfen des Filtrats wird ein bräunliches Öl als Rückstand erhalten.

Um diese Masse zu überprüfen, wurden Aufschlussysteme aus den Versuchen, die im Rahmen der statistischen Versuchsplanung durchgeführt wurden, untersucht. Hierzu wurden die Produkte aus den Versuchen 10 und 14 (vgl. Kap. 3.5) herangezogen. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen, um das Natriumsulfat auszufällen und erneut filtriert. Das Eindampfen des Filtrats lieferte dann die Hemicellulosen „10“ und „14“. Hemicellulose 10 stammt aus einem Fichtenholzaufschluss (kleine Hackschnitzel) mit dem System THFA/1b [$\xi(m_{\text{Holz}}/m_{1b}/m_{\text{LM}}) = 15:0.85:84.15$; 130 °C, 70min] (Ausbeute 21.3%). Die rohe Hemicellulose 14 (Ausbeute 29.3%) wurde bei einem Fichtenholzaufschluss (kleine Hackschnitzel) mit dem System THFA/1b [$\xi(m_{\text{Holz}}/m_{1b}/m_{\text{LM}}) = 15:13:72$; 130 °C, 70 min] gewonnen.

Die Kohlenhydratzusammensetzung der beiden Hemicelluloseproben wurden durch saure Hydrolyse und anschließende Chromatografie bestimmt. Bei der Hydrolyse wurde auch das unlösliche Lignin bestimmt (Tab. 30).

Die experimentellen Ergebnisse wurden in Tabelle 30 mit den berechneten Werten verglichen, die aus der Massenbilanz und der Ausbeute und Zusammensetzung von

Faserstoff und Lignin erhalten wurde. Es wurde dabei angenommen, dass alle Komponenten die nicht in den Faserstoff und Ligninfraktionen gefunden wurden, Bestandteile der Hemicellulose sind.

Gut zu sehen ist hier, dass bei Versuch 14 eine starke Abweichung zwischen dem berechneten und dem gefundenen Gehalt an Hemicellulosen vorliegt. Sehr wahrscheinlich bekommt man durch den sehr hohen Gehalt an ionischer Flüssigkeit einen sehr starken Abbau an Hemicellulosen.

Tabelle 30. Vergleich der aus der Massenbilanz berechneten Gehalte an Kohlenhydraten und Lignin mit den experimentell gefundenen „Hemicellulosen“ der Probe 10 und 14.

Probe	Ausbeute [%]	Hemicellulose			
		Glucose [%]	Mannose [%]	Xylose [%]	Lignin [%]
10 berechnet	21.3	1.9	8.1	3.0	1.1
10 exp. ermittelt	15.2	1.6	5.8	2.6	3.0
14 berechnet	29.3	5.3	10.2	4.1	3.0
14 exp. ermittelt	6.4	0.2	1.6	1.0	2.4

3.6.2. Orientierender Versuch zur Verwertung von Gemischen aus Lignin und Hemicellulose.

Üblicherweise werden Lignin und Hemicellulose getrennt, um später z. B. in der Polymerchemie, eingesetzt zu werden. Verschiedene Organosolv Lignine wurden beispielsweise bereits durch die Umsetzung mit Isocyanaten zu Polyurethanen verarbeitet [**Michels et al. 2014**].

Da beide Verbindungen in der Polymerchemie verwendet werden, sollte versucht werden, diese ohne vorherige Trennung zu Polyurethanen umzusetzen.

Praktisch ist die Umsetzung des zähflüssigen Lignin/Hemicellulose-Gemisches mit Diisocyanaten nur schwer zu bewerkstelligen, weil sich der Ansatz kaum rühren lässt. Für die Umsetzung ist daher der Zusatz eines Lösungsmittels erforderlich. Daher sollte geprüft werden, ob es möglich ist, den Aufschluss mit Lösungsmitteln durchzuführen, die nach der Aufarbeitung der Lignin/Hemicellulose Fraktion direkt für deren Umsetzung zu Polyurethanen verwendet werden können. Es wurde überprüft, ob der Standardholzaufschluss mit dem System **1b**/Methoxyethanol auch in Gegenwart von mehrwertigen Alkoholen wie Polyethylenglycol 400 (PEG), Polypropylen-glycol 600 (PPG), Triethylenglycol (TEG) und Glycerin befriedigend verläuft. Bei den

Aufschlussversuchen unter Standardbedingungen wurden ca. 10% des Methoxyethanols durch den betreffenden mehrwertigen Alkohol ersetzt. Die bei den Versuchen erzielten Ergebnisse finden sich in Abbildung 72 und Tabelle 31. Die Aufschlussergebnisse, die in Gegenwart von Polyethylenglycol 400, Triethylenglycol und Glycerin erhalten werden, sind vergleichbar mit den Resultaten des Standardaufschlusses. Dagegen bewirkt der Zusatz von Propylenglycol 600 eine deutlich schlechtere Holzfraktionierung. Der Faserstoff weist dabei einen hohen Ligningehalt auf, was eine Verschlechterung der Cellulosequalität zur Folge hat.

Wie Tabelle 31 zeigt, wirkt sich der Zusatz der mehrwertigen Alkohole bei der destillativen Rückgewinnung des Lösungsmittels kaum aus, so dass die Verfahren auch in dieser Hinsicht mit dem Standardaufschluss vergleichbar sind.

Bei der üblichen Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abdestilliert und die höhersiedenden mehrwertigen Alkohole bleiben zusammen mit dem Lignin und der Hemicellulose zurück. Diese Gemische könnten dann unmittelbar zu Polymeren umgesetzt werden.

Erste erfolgreiche Versuche zur Umsetzung dieser Gemische zu Polyurethanen wurden von der Firma Rampf durchgeführt [Kugler 2016].

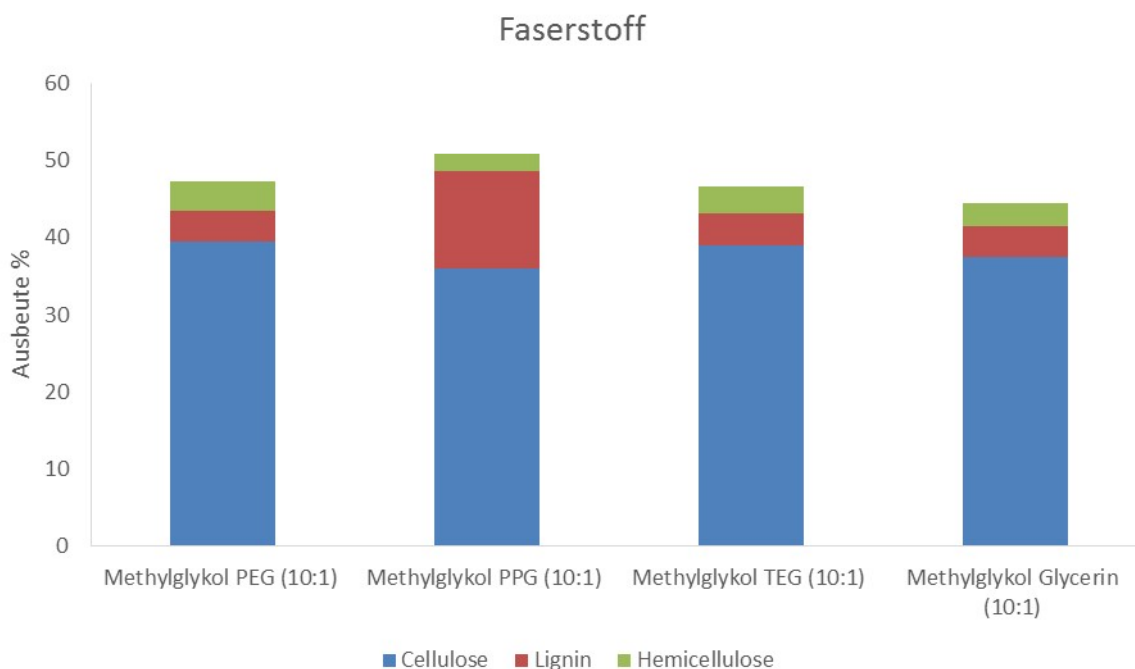


Abbildung 72. Fichtenholzmehl Aufschlüsse mit dem Standardaufschlussystem DMF/H₂SO₄ (**1b**)/Methylglykol unter Zusatz mehrwertiger Alkohole (MA); Faserstoffausbeuten und Zusammensetzung der Faserstofffraktionen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{MA}}) = 15:2:98:10$]; 124 °C, 2 h, LM: Methoxyethanol (Methoxyethanol).

Tabelle 31. Fichtenholzmehl Aufschlüsse mit dem Standardaufschlusssystem DMF/H₂SO₄ (**1b**)/Methoxyethanol unter Zusatz mehrwertiger Alkohole (MA); Ausbeuten von: Faserstoffen, Destillationsrückständen (Gemisch aus Lignin, Hemicellulose und mehrwertigen Alkoholen) und redestilliertem Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{MA}}) = 15:2:98:10$]; 124 °C, 2 h, LM = Methoxyethanol (Methoxyethanol).

IL	LM	Mehrwertiger Alkohol (MA)	Faserstoff Ausbeute[%]	Rückstand ¹⁾ [%]	Wiedergewinnung Methoxyethanol [%]
DMF/H ₂ SO ₄	MeGl	PEG 400	50	108	97
DMF/H ₂ SO ₄	MeGl	PPG 600	60	112.5	98
DMF/H ₂ SO ₄	MeGl	TEG	52	110	96
DMF/H ₂ SO ₄	MeGl	Glycerin	48	109	97

¹⁾Rückstand besteht aus Lignin, Hemicellulose und mehrwertigem Alkohol, infolgedessen resultieren Werte >100%.

4. Untersuchungen zur Löslichkeit des Lignins in organischen Lösungsmitteln

Lignin kann in der Technik am leichtesten in gelöster Form verwendet werden. Für die Beurteilung der Qualität der gewonnenen Lignine sollte daher ihre Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden. Dafür wurde Lignin, das durch einen 1.5 stündigen Aufschluss von kleinen Fichtenhackschnitzeln mit einem Gemisch aus dem DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) und Tetrahydrofurfurylalkohol bei 150 °C [$\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{ML}}:m_{\text{IL}}) = 15:84:1$] gewonnen wurde, verwendet. Es wurde untersucht, welcher Prozentsatz des Lignins gelöst wird, wenn 1 g Lignin mit 10 ml des betreffenden Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches behandelt wird. Die mit gängigen Lösungsmitteln erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

Tabelle 32. Prozentuale Löslichkeit von 1 g Lignin in 10 ml Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Prozentualer Anteil des gelösten Lignins
Aceton	60
Aceton/Wasser 9:1	100
DMF	100
DMSO	100
Dioxan	100
THF	100
Acetonitril	<10
Methanol	<10

Da bei vielen chemischen Anwendungen das Lösungsmittel Aceton von besonderem Interesse ist, wurde untersucht, inwieweit der Anteil des acetonlöslichen Lignins vom Ausgangsstoff (Holzart, Qualität des Holzes) und von den Aufschlussbedingungen beeinflusst wird. Um dies zu ermitteln, wurde Lignin, welches aus Fichtenhackschnitzeln schlechter und guter Qualität unter unterschiedlichen Aufschlussbedingungen gewonnen wurde, verwendet. Die Lignine wurden in eine acetonlösliche

und acetonunlösliche Fraktion getrennt und jeweils die Molmassen bestimmt. Entsprechende Versuche wurden auch mit Buchenhackschnitzeln guter Qualität durchgeführt. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind aber nur eingeschränkt aussagekräftig, da der Aufschluss für Buchenholz nicht optimiert wurde.

Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in Tabelle 33. Die Molmassen der löslichen Lignine aus Fichten- und Buchenholz liegen zwischen 2000-3400 g/mol, während die unlöslichen Lignine Molmassen von über 11000 g/mol aufweisen. Die Molmassen der löslichen und unlöslichen Ligninanteile beim Aufschluss von Fichtenholz hängen nur in geringem Umfang von den Aufschlussbedingungen ab. Dagegen werden die Mengen der beim Aufschluss entstehenden Lignine von den Aufschlussbedingungen deutlich beeinflusst. Die Holzbeschaffenheit scheint ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die Anteile des löslichen Lignins zu haben. So nimmt der lösliche Ligninanteil bei Lignin das aus qualitativ schlechten Hackschnitzeln stammt, um 11% zu, wenn man die Aufschlusszeit von 90 min auf 240 min verlängert (Versuche 1, 3 Tab. 33) Bei Fichtenhackschnitzeln guter Qualität fällt dieser Anstieg mit 33% sehr viel höher aus (Versuche 4, 5, 6 Tab. 33). Beim Buchenholzlignin nimmt der acetonlösliche Anteil um ca. 20% zu, wenn die Aufschlusszeit von 90 auf 240 min verlängert wird. Bei langen Reaktionszeiten (420 min) nimmt der acetonlösliche Ligninanteil wieder deutlich ab. Vermutlich polymerisiert ein Teil des löslichen Lignins und geht dabei in unlösliches Lignin über. Wird der Anteil der ionischen Flüssigkeit im Aufschlussystem von 6.6 auf 25% erhöht, so führt dies beim Fichtenholz zu keiner Erhöhung des acetonlöslichen Anteils (vgl. Versuche 5 und 7 Tab. 33), beim Buchenholz dagegen bewirkt diese Änderung eine beachtliche Zunahme des acetonlöslichen Ligninanteils um ca. 20% (vgl. Versuche 9 und 12, Tab. 33), was auf eine Steigerung der Aufschlusseffizienz hinweist.

Tabelle 33. Anteil und Molmasse der acetonlöslichen und acetonunlöslichen Ligninanteile in Abhängigkeit von der Holzbeschaffenheit und der Holzart sowie den Aufschlussbedingungen [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{THFA}}+m_{\text{IL}} = 15:85; 150\text{ °C}; c = \text{Massenanteil IL } \mathbf{1b})$ Cellulose abfiltriert, Lignin aus dem Filtrat mit Wasser gefällt].

Nr.	Rohstoff	Prozessparameter			acetonlöslich			acetonunlöslich	
		t [min]	C _{IL} [%]	% [bez. auf Lignin]	% [bez auf Holz]	molare Masse	D ¹	molare Masse	D ¹
1	Fichte*	90	6.6	51	5,8	3000	2.8	13000	4.2
2	Fichte*	165	6.6	54	8,1	3200	2.9	14100	3.8
3	Fichte*	240	6.6	57	12,0	3200	2.9	14400	3.7
4	Fichte**	90	6.6	53	6,9	3000	2.6	13000	3.3
5	Fichte**	165	6.6	63	11,3	3200	2.8	11700	3.3
6	Fichte**	240	6.6	70	15,4	2900	2.8	12100	3.7
7	Fichte**	165	25	63	11,3	3400	2.8	11240	3.5
8	Buche	90	6.6	51	2,1	3000	2.7	24500	5.8
9	Buche	165	6.6	59	2,8	3100	2.8	21000	5.8
10	Buche	240	6.6	62	3,6	2600	2.7	16300	5.8
11	Buche	420	6.6	57	5,1	2600	2.7	13600	5.2
12	Buche	165	25	74	10,0	2500	2.8	14800	4.8

*schlechte Qualität; **gute Qualität; ¹Dispersität

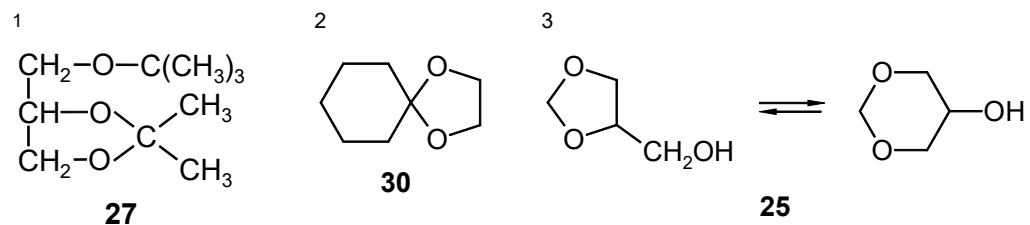
In weiteren Versuchen (Tab. 34) wurde nun untersucht, ob das Lösungsmittel im Aufschlussystem die Löslichkeit des Lignins in Aceton beeinflusst. Dazu wurde Fichtenholzmehl in verschiedenen Lösungsmitteln mit dem DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) aufgeschlossen [Bedingungen: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\mathbf{1b}} = 15:84:1; 150\text{ °C}; 90\text{ min.}; \text{Cellulose abfiltriert, Lignin aus dem Filtrat mit Wasser gefällt})$. Von den Ligninen wurde im Anschluss die Acetonlöslichkeit bestimmt. Des Weiteren wurden vom Gesamtlignin die Molmasse, der Kohlenhydratgehalt sowie die Gehalte der unterschiedlichen Hydroxygruppen bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 34 zusammengestellt.

Tabelle 34. Einfluss des Lösungsmittels auf Molmasse, Reinheit, Hydroxygruppen und Acetonlöslichkeit der gewonnenen Lignine.
 [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 120 min.

Versuch Nr.	LM beim Aufschluss	Faserstoff-Ausbeute (%)	Lignin-ausbeute (%)	Molmasse Lignin (gesamt)	Kohlenhydrat-gehalt [%]	Anteil Aromatische OH-Gruppen [mmol/g]	Anteil Aliphatische OH-Gruppen [mmol/g]	acetonlöslicher Anteil [%]
1	THFA	52	25.3	6000	4	1.95	1.8	50
2	2-Tetrahydrofurfuryl-methyl- <i>tert</i> -butylether	46	22.0	5400	4	*	*	55
3	Solketal (25)	40	25.3	3300	1.9	2.0	1.4	100
4	<i>Tert</i> -butyl-Isopropyliden-glycerinether ¹ (27)	33.3	26.6	3700	2.3	*	*	100
5	Cyclohexanonethylenketal ² (30)	50	25.0	2500	2.6	1.4	0.7	100
6	4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan ³ (25)	50	26.6	*	*	*	*	*

*nicht bestimmt

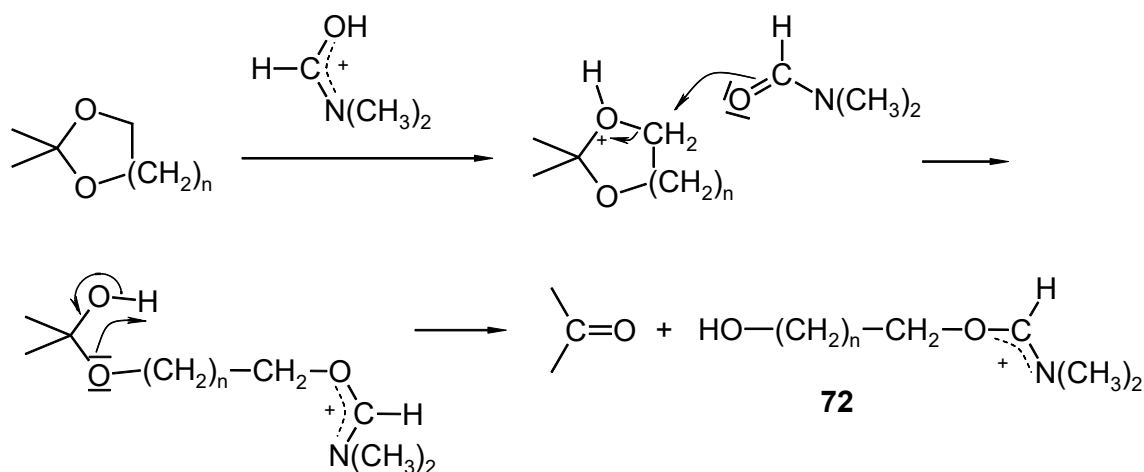
Konstitutionsformeln:



Mit Tetrahydrofurfurylalkohol und Tetrahydrofurfurylmethyl-*tert*-butylether erhält man Lignine mit vergleichbaren Molmassen (ca. 6000 g/mol) und gleichem Kohlenhydratanteil (4%), die jeweils zu 50% acetonlöslich waren. Lösungsmittel wie Solketal (**25**), 2,2-Dimethyl-4-*tert*-butoxymethyl-1,3-dioxolan (**27**), Cyclohexanonethylenketal (**30**) und 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan (**25**), die alle eine Acetalstruktur aufweisen, erhalten Lignine mit Molmassen um 3000 g/mol und vollständiger Acetonlöslichkeit. Ferner ist in diesen Ligninen der Kohlenhydratanteil (1.2-2.6%) und die Anzahl der aliphatischen Hydroxygruppen deutlich verringert.

Dies legt nahe, dass die Acetalfunktionen am Aufschlussgeschehen beteiligt sind. Sehr wahrscheinlich erfolgt unter dem Einfluss des DMF/H₂SO₄-Addukts eine Ringöffnung der Acetale, wobei reaktive Carboxoniumionen entstehen, die mit Lignin zunächst zu gemischten Halbacetalen und weiter zu partiell vollacetalisierten Ligninen reagieren. Dadurch wird die sauer katalysierte Polymerisation des Lignins eingeschränkt. Da Cyclohexanonethylenketal (**30**) reaktiver als Solketal (**25**) ist, ist der Gehalt an aliphatischen OH-Gruppen hier nochmal geringer.

Denkbar ist auch, dass die Carboxoniumionen OH-Gruppen des Lignins unter Abspaltung von Aceton hydroxyalkylieren, wobei möglicherweise Alkoxy-methyleniminiumsalze **72** als eigentliche Alkylierungsmittel fungieren, die sich aus den protonierten Acetalen und DMF-bilden können (Schema 31).



Schema 31. Bildung von Iminiumsalzen **72** aus cyclischen Acetalen und dem DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**)

Die bei den Holzaufschlüssen mit den Acetalgruppen-haltigen Lösungsmitteln vollständig acetonlöslichen Lignine bleiben acetonlöslich, wenn sie getrocknet werden.

In einer weiteren Versuchsreihe (Tab. 35) wurde nun untersucht, ob sich die Acetonlöslichkeit von Lignin steigern lässt, wenn Lignin mit unterschiedlichen Aufschlussystemen nachbehandelt wird. Für die Versuchsreihe wurde das Lignin Nr. 1 aus Tabelle 34 verwendet. Mit THFA und Solketal wurde das Lignin in Gegenwart von DMF/H₂SO₄-nachbehandelt [Ansatz: $\xi(m_{\text{Lignin}}:m_{\text{LM}}:m_{1b}) = 2:10:0.5$; 150 °C; 90 min.; Lignin aus dem Lösungsmittel mit Wasser gefällt]. Im Falle von 2,2-Dimethoxypropan wurde Lignin in Gegenwart von Schwefelsäure bei Raumtemperatur gerührt [Ansatz: $\xi(m_{\text{Lignin}}:m_{2,2\text{-Dimethoxypropan}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = 2:10:0.1$; 4 h; RT; Lignin aus dem LM mit wässriger NaHCO₃ Lösung ausgefällt]. Ferner wurde Lignin bei Raumtemperatur mit Essigsäureanhydrid gerührt [Ansatz: $\xi(m_{\text{Lignin}}:m_{\text{Essigsäureanhydrid}}:m_{\text{Pyridin}}) = 2:10:0.1$; 4 h; RT; Lignin aus dem LM mit wässriger NaHCO₃ Lösung ausgefällt]. Bei der Umsetzung von Lignin mit Dioxan/Wasser/Schwefelsäure wurde Lignin bei Raumtemperatur gerührt [Ansatz: $\xi(m_{\text{Lignin}}:m_{\text{Wasser}}:m_{\text{Dioxan}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = 2:5:5:0.1$; 2 h; 100 °C; Lignin aus dem LM mit Wasser ausgefällt].

Bei der Nachbehandlung des Lignins erhält man ein acetonlösliches Lignin, wenn das hierfür verwendete Lösungsmittel eine reaktive funktionelle Gruppe enthält (Acetal, Alkohol, Anhydrid). Das chemisch weitgehend inerte Dioxan in Kombination mit Wasser und Schwefelsäure führt zu keiner Erhöhung der Acetonlöslichkeit des Lignins. Bemerkenswerterweise erhält man bei der Nachbehandlung von Lignin mit 2,2-Dimethoxypropan unter milden Bedingungen ein acetonlösliches Lignin, das jedoch diese Eigenschaft bei einer nachfolgenden Behandlung mit wässriger Säure verliert. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Acetonlöslichkeit dadurch zustande kommt, dass das 2,2-Dimethoxypropan im Lignin Acetal und Halbacetalstrukturen aufbaut, die im Säuren wieder hydrolysiert werden. Ein entsprechendes Verhalten findet man auch bei Lignin, das mit Essigsäureanhydrid acetyliert wurde. Auffallend ist auch die außerordentliche Zunahme der Molmasse (43500 g/mol) bei der Behandlung von Lignin mit 2,2-Dimethoxypropan/H₂SO₄. Offensichtlich erfolgt hier eine Vernetzung von Lignineinheiten über Acetalstrukturen, weswegen das Lignin löslich bleibt. Darauf deutet die deutlich verminderte Anzahl aliphatischer Hydroxygruppen hin. Die beim Holzaufschluss aktiven Aufschlussysteme DMF/H₂SO₄ und THFA, Solketal und (weniger stark) 2,2-Dimethoxypropan führen zu einer signifikanten Reduzierung des Kohlenhydratanteils im Lignin, wogegen die anderen Systeme (Dioxan/H₂O/H₂SO₄, Essigsäureanhydrid) den Kohlenhydratgehalt des Lignins nur mäßig vermindern.

Tabelle 35. Veränderung der Acetonlöslichkeit sowie der Molmasse, Kohlenhydratgehalt und OH-Gruppen von Ligninen nach Nachbehandlung mit unterschiedlichen Aufschlussystemen.

Nachbehandlungssystem	Molmasse (Mw) [g/mol]	Kohlenhydrat-gehalt [%]	Aromatische OH [mmol/g]	Aliphatische OH [mmol/g]	acetonlöslicher Anteil [%]	Acetonlöslichkeit
THFA/ 1b	8200	0.7	1.10	2.00	100 ¹	1
Solketal/ 1b	4400	0.5	2.80	1.60	100 ¹	1
2,2-Dimethoxypropan/H ₂ SO ₄	43500	1.8	1.10	1.60	100 ²	2
Dioxan/Wasser/H ₂ SO ₄	6000	3,0	-	-	50	1
Essigsäureanhydrid	6500	2.5	0.16	0.12	100 ²	2

1) Wenn der acetonlösliche Anteil getrocknet 2 h mit 1%iger Schwefelsäure auf 80 °C erhitzt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen und erneut in Aceton aufgenommen wird, bleibt die vollständige Acetonlöslichkeit erhalten.

2) Wenn der acetonlösliche Anteil getrocknet, 2 h mit 1%iger Schwefelsäure auf 80 °C erhitzt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen und erneut in Aceton aufgenommen wird, ist das Lignin nur noch unvollständig in Aceton löslich;

4.1. Modellversuche zur Reaktivität der Lignine

Neben der Anwendung als Rohstoff für die Herstellung von Carbonfasern ist die Herstellung von Kunststoffen unter Verwendung von Lignin ein sehr populäres Forschungsthema. Dies begründet sich unter anderem durch die Vielzahl an funktionellen Gruppen, die im Lignin enthalten sind. Zu den prominentesten Anwendungen zählen hierbei die Synthese von Phenol-Formaldehydharzen, Polyesterharzen und Polyurethanen. [Gandini et al. 2015; Lora et al. 2002.] Eine grundlegende Herausforderung bei diesen Anwendungen ist die Erreichbarkeit der funktionellen Gruppen im Lignin. Im Folgenden sind orientierende Versuche beschrieben, die durchgeführt wurden, um die Reaktivität der Lignine zu beurteilen. Dafür wurde Lignin, das durch einen 1.5 stündigen Aufschluss von kleinen Fichtenhackschnitzeln mit einem Gemisch aus dem DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) und Tetrahydrofurfurylalkohol bei 150°C [$\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{ML}}:m_{\text{IL}}) = 15:84:1$] gewonnen wurde, verwendet

4.1.1. Veresterung der Lignine

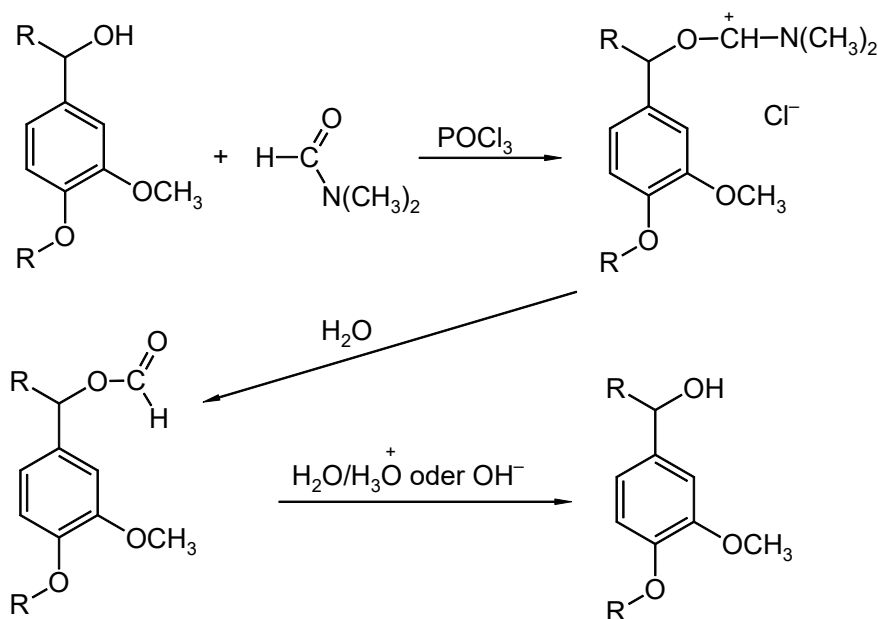
In der Literatur werden bereits seit langem die Acetylierung von Lignin mit Gemischen aus Essigsäureanhydrid/Essigsäure beschrieben [Fuchs 1928]. In den eigenen Versuchen sollten die Lignine mit Acetylchlorid acetyliert werden. In einem ersten Versuch wurde Lignin in Acetylchlorid gelöst [$\xi(m_{\text{Lignin}}/m_{\text{AC}}) = 1:10$] und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das Lignin in Eiswasser ausgefällt, abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Lignin wies eine gute Acetonlöslichkeit und eine Carbonylbande bei 1725 cm⁻¹ im FTIR auf. Durch ³¹P-NMR wurde gezeigt, dass die Zahl der aliphatischen OH-Gruppen um 96% und die der aromatischen OH-Gruppen um 91% verringert wurde. Die Molmasse M_w des Lignins bleibt trotz der eingeführten Acetylgruppen nahezu unverändert, was auf einen gewissen Abbau des Lignins bei der Acetylierung hinweist.

In einem zweiten Versuch wurde versucht, Oxalsäurediethylester mit Lignin in Dioxan [$\xi(m_{\text{Lignin}}:m_{\text{Ester}}:m_{\text{Dioxan}}) = 1:10:10$] schwefelsäurekatalysiert umzuestern (4 h, 100 °C). Anschließend wurde das Ligninderivat mit Wasser ausgefällt und getrocknet. Das so erhaltene Lignin weist im FTIR Spektrum eine Carbonylbande bei 1735 cm⁻¹ auf. Des Weiteren ist die anfängliche Molmasse M_w von 7000 g/mol auf 11000 g/mol angestiegen. Dieser Anstieg der Molmasse lässt sich durch den Einbau der Oxalsäureester erklären. Die Resultate dieser Versuche können als Beleg gelten, dass Lignin,

das nach den neuen Aufschlussmethoden gewonnen wird, durch Carbonsäure-derivate acyliert werden kann.

4.1.2. Vilsmeier-Haack-Reaktion

Aus aktivierten Aromaten lassen sich durch die Umsetzung mit dem Vilsmeier-Haack-Reagenz aromatische Aldehyde herstellen [Schwetlik et al. 2001]. Wird Lignin analog dieser Vorschrift in DMF gelöst und mit Phosphoroxychlorid umgesetzt, so erhält man ein Ligninderivat dass im IR Spektrum eine Carbonylbande bei 1725 cm^{-1} aufweist, die auf einen Ester hinweist. Behandelt man das Ligninderivat mit wässriger Säure oder Lauge kann diese Bande nicht mehr festgestellt werden. Dies bestätigt, dass es sich bei dem Produkt der Umsetzung mit dem Vilsmeier-Haack-Reagenz um einen Ester handelt, der leicht im Säuren oder Alkalischen verseift werden kann. D. h. die Formylierungsmittel greifen Lignin am Sauerstoff der Hydroxygruppen und nicht an den aromatischen Resten an.



Schema 32. Formylierung eines Ligninderivats mit dem Vilsmeier-Haack-Reagenz

4.1.3. Kolbe-Schmitt-Reaktion

Es sollte nun versucht werden, Lignin mit Hilfe der Kolbe-Schmitt-Reaktion zu carboxylieren. Bei der Kolbe-Schmitt-Reaktion lassen sich durch die Anlagerung von CO₂ an den Aromaten aromatische Hydroxycarbonsäuren herstellen. Es sind unterschiedliche Varianten mit mehreren Lösungsmitteln beschrieben [Schwetlick 2001].

Daher wurden die Untersuchungen ebenfalls in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Carboxylierungsmitteln durchgeführt.

Tabelle 36. Versuche zur Lignin Carboxylierung mittels Kolbe-Schmitt-Reaktion

Versuch	Carboxylierungsmittel	Lösungs-mittel	Zeit	Temperatur	CO Bande cm^{-1}	Na_2CO_3 löslich
1	NaHCO_3	Glycerin	3 h	150	-	-
2	$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ = 4:1	Glycerin	3 h	150	1602	+
3	NaHCO_3	Dioxan	3 h	100	-	-
4	$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ = 4:1	Dioxan	3 h	100	-	-
5	NaHCO_3	Methoxyethanol	3 h	124	-	-
6	$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ = 4:1	Methoxyethanol	3 h	124	-	-
7	NaHCO_3	Formamid	3 h	150	1680	-
8	$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ = 4:1	Formamid	3 h	150	1680	-
9	NaHCO_3	DMF	3 h	150	1700	-
10	$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ = 4:1	DMF	3 h	150	1700	-

Tabelle 37. Bestimmung der OH Gruppenzahlen ausgewählter Lignine nach der Kolbe-Schmitt-Reaktion

Versuch Nr.	Aliphatische OH	Aromatische OH	COOH
Ausgangslignin (Kap. 4.1)	2.03	1.7	0.11
Lignin aus Versuch 2 (Tab 36)	2.6	1.33	0.39
Lignin aus Versuch 8 (Tab. 36)	1.9	1.35	0.11

Die Resultate in Tabelle 37 zeigen, dass die Carboxylierung von Lignin nur bei höheren Temperaturen erfolgt, weswegen Versuche mit Lösungsmitteln mit Siedepunkten unter 150 °C fehlschlagen (Dioxan, Methoxyethanol). Die Produkte der Versuche 7-10 zeigen im IR Spektrum eine Carbonylbande zwischen 1680 und 1700 cm^{-1} , sind in einer wässrigen Natriumcarbonatlösung jedoch unlöslich. Die Carbonylbande könnte hierbei auf einen Einbau des Formamids oder durch schwer zu entfernende Reste des Amids im Lignin hervorgerufen werden. Lediglich die Umsetzung von Lignin mit dem als Carboxylierungsmittel fungierenden Gemisch aus Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat (4:1) in Glycerin (Versuch Nr. 2, Tab. 36/37) liefert ein Produkt, welches sowohl löslich in wässriger Carbonatlösung ist, als auch eine Carbonylbande im IR Spektrum aufweist (1602 cm^{-1}).

Die quantitative Bestimmung der Anzahl der verschiedenen OH-Gruppen im Ausgangslignin und der Carboxylierungsprodukte aus den Versuchen 2 und 8 (Tab. 37) zeigt, dass das bei der Reaktion in Glycerin erhaltene Produkt mehr aliphatische aber weniger aromatische OH-Gruppen enthält als das ursprüngliche Lignin. Die Erhöhung der Anzahl der aliphatischen Hydroxygruppen könnte auf Glycerinreste im Reaktionsprodukt zurückzuführen sein. Für eine Carboxylierung des Lignins spricht, dass sich die Anzahl der Carboxylgruppen im Reaktionsprodukt mehr als verdreifacht hat.

Offenbar reagiert Lignin in Formamid nicht mit den Carboxylierungsmitteln (Versuche 7, 8, Tab. 36). Bei dem Reaktionsprodukt ist die Anzahl der Carboxylgruppen, verglichen mit dem Ausgangslignin, unverändert, während sowohl die Anzahl der aliphatischen als auch der aromatischen Hydroxygruppen verringert ist. Dies könnte auf eine N-Alkylierung des Formamids durch die Alkoholfunktionen des Lignins zurückgehen.

5. Einwirkung unterschiedlicher Aufschlusssysteme auf die Fasern

Die Faserlänge und Struktur sind wichtige Kenngrößen für die Verwendung des Faserstoffs. Da die im Rahmen der Aufschlüsse erhaltenen Fasern sehr kurz sind, sollte ermittelt werden, wie sich Katalysatoren, Lösungsmittel und Parameter wie Zeit und Temperatur auf die Natur der Cellulosefasern auswirken. In nachfolgenden Versuchen sollte ermittelt werden, ob sich die Eigenschaften der Fasern durch weitere Additive modifizieren lassen.

Um den Einfluss des Aufschlusssystems auf die Faserlänge zu untersuchen, wurden Modellversuche mit kommerziell verfügbarem langfasrigem Fichtenzellstoff durchgeführt (Arbocel FIF 400, Langfaser Fichtencellulose der Firma JRS).

5.1 Einfluss des Lösungsmittels auf den Abbau von Zellstofffasern

Bei den folgenden Versuchen wurde Zellstoff (Arbocel FIF 400) mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und der ionischen Flüssigkeit **1b** [$\xi(m_{\text{Cell}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 7.5:108:0.5$] 85 min auf 150 °C erwärmt. Dies entspricht den optimalen Versuchsbedingungen gemäß statistischer Versuchsplanung. Als Lösungsmittel wurden die Verbindungen eingesetzt, für die ein starkes Delignifizierungsvermögen nachgewiesen wurde (vgl. Kap. 3.3.1.1.). Nach der Behandlung mit dem Aufschlusssystem wurde der Zellstoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen, getrocknet und die Ausbeute bestimmt. Die Fasern wurden anschließend hinsichtlich der Faserlänge untersucht (Tab. 38).

Tabelle 38. Einfluss des Lösungsmittels im Aufschlusssystem auf den Masseverlust und Faserlänge des Faserstoffs. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Cell}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 7.5:108:0.5$]; 154 °C, 85 min

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Massenverlust [%]	durchschnittliche Faserlänge [mm]
Eingesetzter Faserstoff			2.3
1	1,3-Propandiol	5.3	1.4
2	Ethylenglycol	8	0.8
3	THFA	8	0.7
4	Glycerin	24	0.3
5	Solketal	28	0.4

Bei den beim Holzaufschluss sehr effizienten Lösungsmitteln Ethylenglycol und Tetrahydrofurfurylalkohol beobachtet man auch bei den Modellversuchen zum Abbau der Fasern nur einen sehr geringen Massenverlust und eine mittlere Verkürzung der Fasern (Versuche 2 und 3 Tab. 38). Mit Glycerin und Solketal (Versuch 4 und 5, Tab. 38) dagegen bekommt man einen sehr starken Faserabbau. Dies ist eine mögliche Erklärung für die geringen Faserausbeuten, die mit Solketal bei Holzaufschlüssen erhalten werden (Kapitel 3.3.1.2).

5.2. Einfluss der Konstitution ionischer Flüssigkeiten auf den Abbau der Zellstofffasern

Im Kapitel 3.3.2.1 wurden anhand der Lignin- und Faserausbeuten verschiedene ionische Flüssigkeiten identifiziert, die eine gute Delignifizierung bei ausreichend guter Faserausbeute ermöglichen. Dies ist z. B. bei den Systemen Dimethylformamid/Schwefelsäure und Tetramethyloxamid/Schwefelsäure der Fall. Die Addukte Dimethylformamid/Schwefelsäure und N-Methylpyrrolidon/Schwefelsäure bewirken vergleichbare Delignifizierung, jedoch unterscheiden sich die Faserausbeuten. Die faserschädigende Wirkung der RIBIL's sollte anhand von Modellversuchen mit dem Faserstoff Arbocel FIF 400 untersucht werden. Dazu wurden mit DMF/H₂SO₄ (**1b**), NMF/H₂SO₄ (**1c**) und TMO/H₂SO₄ (1:1) (**8**) in Tetrahydrofurfurylalkohol Versuche durchgeführt. Als Reaktionsbedingungen wurde wieder das Optimum des statistischen Versuchsplans gewählt: [$\xi(m_{\text{Cell}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 7.5:108:0.5$], 85 min, 150 °C. Vom Faserstoff wurden der Masseverlust und die Faserlänge bestimmt (Tab. 39). DMF/H₂SO₄ und NMF/H₂SO₄ (**1c**) bewirken ähnliche Masseverluste, auch die faserverkürzende Wirkung ist vergleichbar (Versuche 1, 2, Tab. 39). Das TMO/H₂SO₄-Addukt (1:1) (**8**) bewirkte einen wesentlich stärkeren Masseverlust. Gleichzeitig erfolgt hier auch ein stärkerer Abbau der Faserlänge. Das Addukt **8** besitzt die gleiche Aufschlusseffizienz wie das DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**), wirkt aber dreimal stärker faserabbauend (Versuch 3, Tabelle 39).

Tabelle 39. Einfluss der ionischen Flüssigkeit im Aufschlussystem auf Masseverlust und Faserlänge des Faserstoffs. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Cell}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 7.5:108:0.5$]; 154 °C, 85 min]

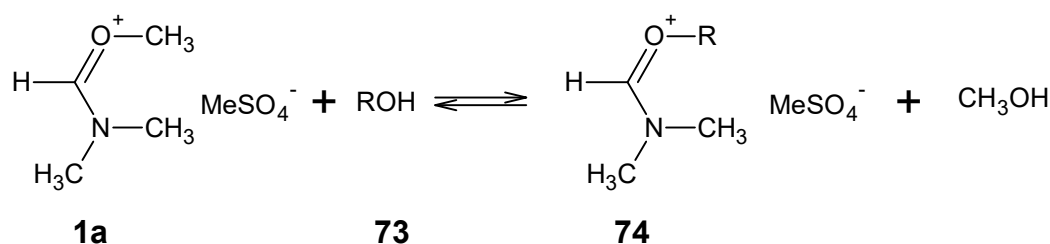
Versuch	IL	Faser Massenverlust %	Faserlänge mm
1	DMF/H ₂ SO ₄ (1b)	8	0,7
2	NMF/H ₂ SO ₄ (1c)	8	0,8
3	TMO/H ₂ SO ₄ (1:1) (8)	27	0,3

6. Reaktion der verwendeten ionischen Flüssigkeit mit Alkoholen und Modellversuche zum Mechanismus der Aufschlussreaktionen

Für Holzaufschlüsse mit Lösungsmitteln sind mögliche Nebenreaktionen von Lösungsmitteln ein sehr wichtiges Kriterium, da Lösungsmittelverluste ein Verfahren unwirtschaftlich machen können. Daher wurde untersucht, ob und gegebenenfalls wie die zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten **1a** und **1b** mit den verwendeten Alkoholen reagieren.

6.1. Reaktion des Adduktes aus *N,N*-Dimethylformamid und Dimethylsulfat (**1a**) mit Alkoholen

Die Umsetzung des DMF/DMS- Addukts (**1a**) mit Alkoholen in aprotischen Lösungsmitteln führt, abhängig vom Lösungsmittel und dem eingesetztem Alkohol zu Orthoester in Ausbeuten von 3-50% [Gutbrod 1973]. Es ist jedoch nicht bekannt, wie das Addukt **1a** mit Alkoholen in Abwesenheit von aprotischen Lösungsmitteln reagiert. Von besonderem Interesse war es, herauszufinden, ob *N,N*-Dialkylmethoxymethyleniminium-methylsulfate bei Alkoholen O-formylierend wirken. D. h. dass am Salz **1a** die Methoxygruppe durch die Alkoxygruppe des Alkohols ersetzt wird (Schema 33). Diese Reaktion könnte man auch als eine heteroanaloge Umesterung auffassen. Hierzu wurde das Salz **1a** mit den primären und sekundären Alkoholen **73** bei Temperaturen zwischen 20 und 80 °C umgesetzt. Da vermutet wurde, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wurde aus dem Gemisch die tiefer siedende Komponente (Methanol) abdestilliert, um das Gleichgewicht in Richtung der Iminiumsalze **74** zu verschieben.



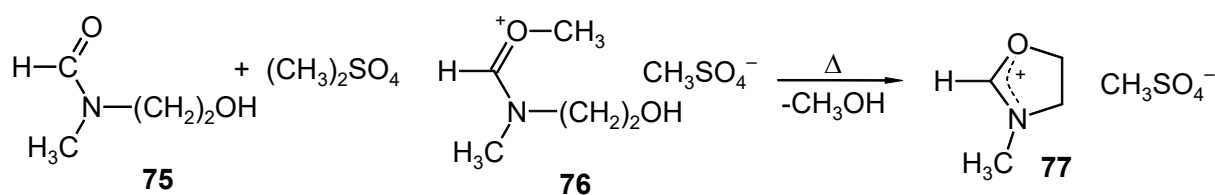
73, 74	a	b*	c	d	e**
R	CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃)O(CH ₂) ₂

73a** identisch mit **17**, *74e** identisch mit **19a**

Schema 33. Umesterung des *N,N*-Dimethylformamid/Dimethylsulfat-Addukts (**1a**) mit Alkoholen

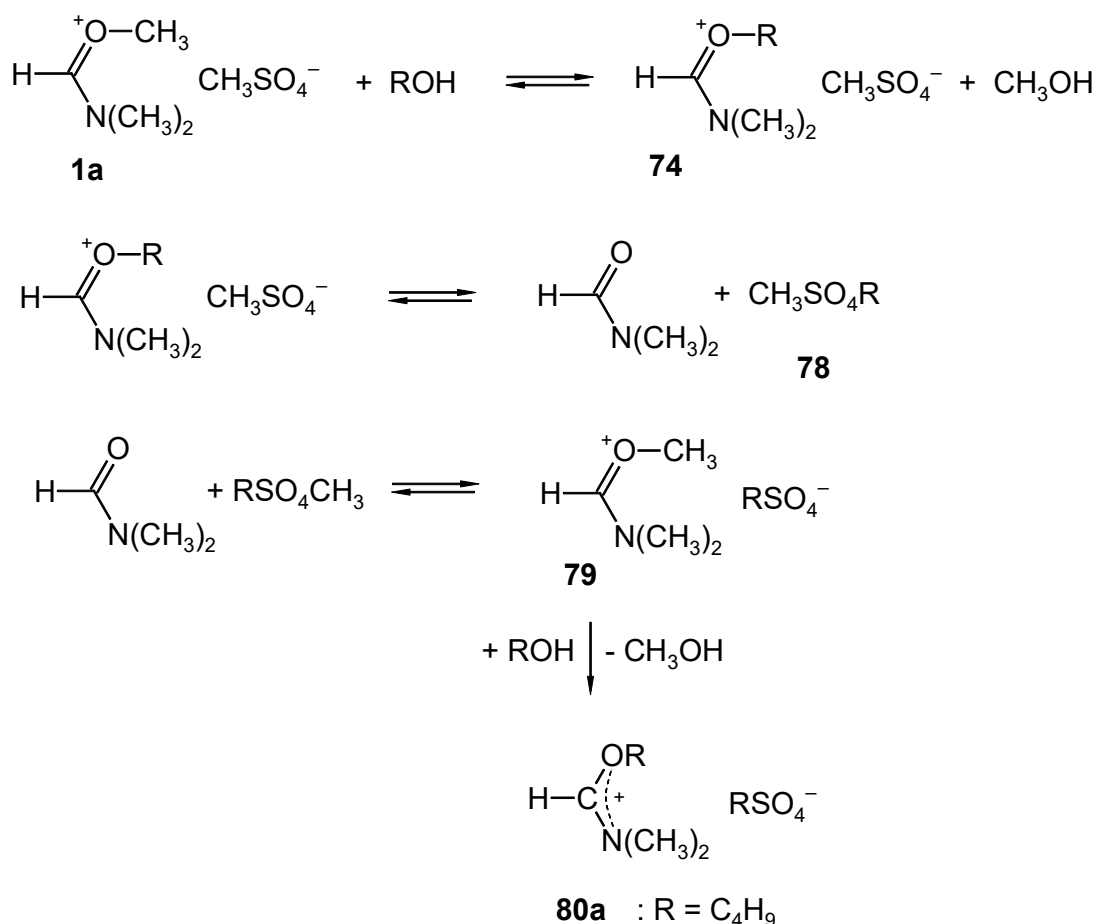
Bei den Umsetzungen von **1b** mit **73a, b, e** konnte die erwartete Methanollmenge abdestilliert werden, jedoch waren die Salze **74** nicht analysenrein. Die ¹H-NMR-Spektren der Salze **74a, b, e** deuten darauf hin, dass zwar die gewünschten Kationen vorhanden sind, die jedoch unterschiedliche Alkylsulfationen aufweisen.

Dieselbe Umesterungsreaktion ist zu beobachten, wenn *N*-Methyl-*N*-hydroxyethyl-Formamid **75** mit Dimethylsulfat alkyliert und das entstehende Primärprodukt **77** etwas erwärmt wird. Destilliert man das entstehende Methanol ab, kommt man zum cyclischen Iminiumsalz **77** (Schema 34).



Schema 34. Bildung des Oxazoliniumsalzes **77** aus dem Formamid **75** und Dimethylsulfat über das Iminiumsalz **76**

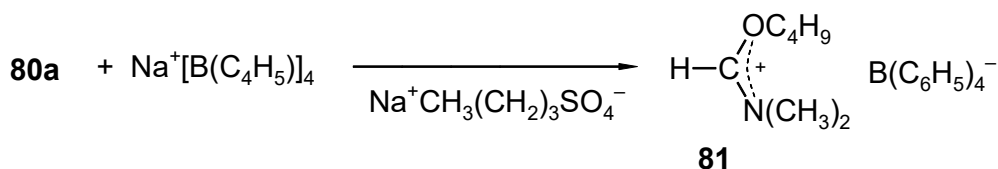
Bei allen Produkten konnte nachgewiesen werden, dass sich die Alkylgruppen des verwendeten Alkohols nicht nur im Kation, sondern teilweise auch im Alkylsulfatanion wiederfinden. Setzt man den zur Umesterung verwendeten Alkohol im Überschuss ein, so wird sowohl die Methoxygruppe im Kation als auch die im Methylsulfat ausgetauscht, was zu den Salzen **80** führt. Die Austauschprozesse dürften in einer Reihe von Gleichgewichtsreaktionen erfolgen (Schema 35).



Schema 35. Bildung von Alkoxymethyliminiumalkylsulfaten **74**, **79**, **80** aus *N,N*-Dimethylmethoxymethyleniminium-methylsulfat **1a** und Alkoholen

Im ersten Schritt erfolgt die Umesterung des Kations **1a** zum Salz **74**. Bei erhöhter Temperatur stehen Iminiumsalze wie z. B. **1a**, **74**, im Gleichgewicht mit den Edukten, d. h. es ist im Gleichgewicht DMF und ein Alkylmethylsulfat **78** vorhanden. Bei Alkylmethylsulfaten sind die Methylgruppen stärker elektrophil als andere Alkylgruppen. Infolgedessen methyliert das Alkyl-methylsulfat **78** das DMF am Sauerstoff unter Bildung von **81**. Die Umesterung von **81** führt zum Iminiumsalz **82a**.

Die Konstitution der Produkte **82** kann durch folgende Versuche bestätigt werden: Versetzt man das Reaktionsgemisch, das aus **1a** und überschüssigem Butanol entsteht, mit Natriumtetrphenylborat in Acetonitril, so erhält man *N,N*-Dimethyl-butoxymethyleniminiumtetrphenylborat **83** in kristalliner Form (Schema 36). Die Konstitution des Salzes konnte durch Kristallstrukturanalyse gesichert werden. Damit ist nachgewiesen, dass im Kation von **1a** bei der Umsetzung mit Alkoholen ein Austausch der Alkoxygruppen erfolgt.

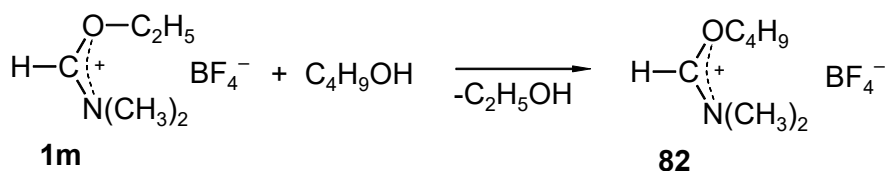


Schema 36. Überführung der Butoxymethyleniminiumbutylsulfats **80a** in das Iminiumtetraphenylborat **81**

Das dabei gebildete, in Acetonitril unlösliche, Natriumalkylsulfat wurde ^1H -NMR-spektroskopisch und elementaranalytisch als Natriumbutylsulfat identifiziert.

Durch die Anionenmetathese ist nachgewiesen, dass mit der „Umesterung“ des Methoxymethyleniminiumions auch eine „Umesterung“ des Methylsulfatanions einhergeht.

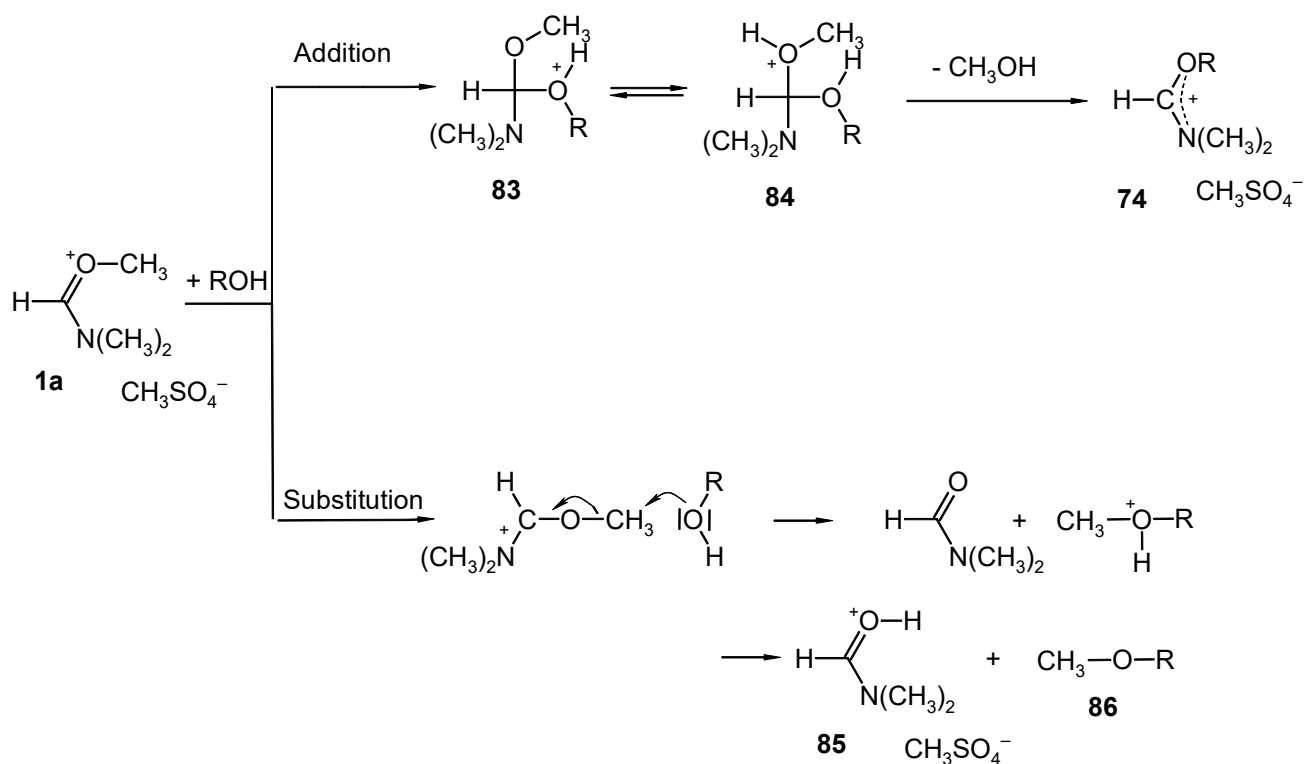
Ein weiterer möglicher Mechanismus wäre, dass der erste Austausch am Anion von **1a** stattfindet und dieses dann durch das im Gleichgewicht vorhandene, gemischt-substituierte Dialkylsulfat die neu eingebrachte Alkylgruppe auf das Säureamid überträgt. Ein solcher Reaktionsverlauf erscheint jedoch unwahrscheinlich. Als weitere Bestätigung für den, für die Umsetzung von **1a** mit Alkoholen vorgeschlagenen, Mechanismus kann die Umsetzung von *N,N*-Dimethylamino-ethoxymethyleniminiumtetrafluorborat (**1m**) mit Butanol angesehen werden. Hierbei entsteht ausschließlich *N,N*-Dimethyl-butoxymethyleniminiumtetrafluorborat (**82**), wodurch eindeutig nachgewiesen ist, dass die bei der Umsetzung von **1a** mit Alkohol gebildeten Alkoxy-methyleniminiumsalze **74** nicht aus im Gleichgewicht vorhandenen Alkylmethylsulfaten und Dimethylformamid gebildet werden, weil die „Umesterung“ auch in Abwesenheit von Alkylsulfationen gelingt (Schema 37).



Schema 37. „Umesterung“ des Ethoxymethyleniminiumtetrafluorborats **1m** mit Butanol

Die Isolierung der aus **1a** und Alkoholen **73** bei erhöhter Temperatur entstehenden Salze **74a-c**, **e** und **77** in reiner Form ist nur schwer möglich, da neben der „Umesterung“ eine thermodynamisch gesteuerte Nebenreaktion abläuft. Das Kation von **1a** ist ambident. Neben der nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus über **83**, **84**

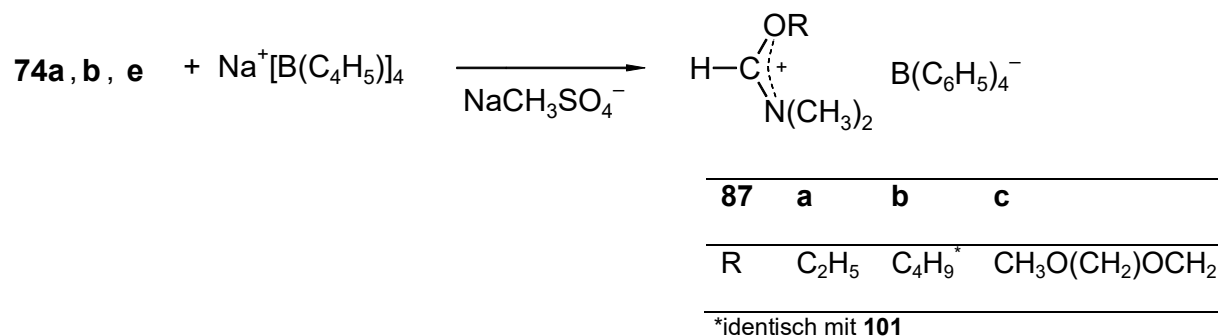
verlaufenden „Umesterung“ des Kations von **1a** kann eine nucleophile Substitution an der O-Methylgruppe von **1a** erfolgen, indem der Alkoholsauerstoff in einer S_N2-Reaktion das Kation **1a** unter Bildung eines Alkyl-methylethers **86** entalkyliert, wobei Hydroxymethyleniminium-methylsulfat **85** entsteht, das als Verunreinigung in den Salzen **82** enthalten ist (Schema 38).



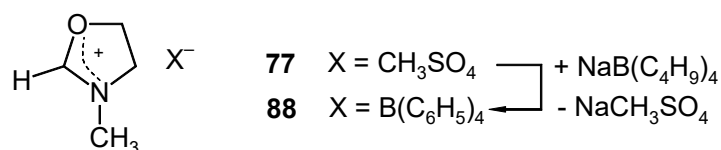
Schema 38. Ambidentes Verhalten des Salzes **1a**

Das Vorhandensein des Hydroxymethyleniminium-methylsulfats **85** ist in den ¹H-NMR Spektren der Reaktionsprodukte **74a-c, e** zu erkennen. In den reinen Verbindungen **74a-c, e** sollte das Intensitätsverhältnis der Signale der O-Alkylgruppe im Iminiumsalz **74** und dem Signal der Methoxygruppe des Methylsulfatanions Werte zwischen 2:3 (Verb. **74a, b, e**) bzw. 1:3 (Verb. **74c**) annehmen. Es werden aber stets kleinere Werte gefunden, d. h. die Anzahl der O-Alkylgruppen am Iminiumion ist kleiner als erwartet. Dieser Sachverhalt wird erklärbar, wenn man annimmt, dass das Hydroxymethyleniminiummethylsulfat **85** als Verunreinigung vorhanden ist, die Verbindung liefert das Signal des Methylsulfations, nicht aber ein Signal im Bereich einer Alkoxygruppe an einem Iminiumkohlenstoff. Tauscht man in den Salzgemischen die Methylsulfationen gegen Tetraphenylborationen aus, so lassen sich aus den rohen Salzen **74a, b, e** und **77** die reinen *N,N*-Dimethyl-alkoxymethyleniminiumtetraphenyl-

borate **87a**, **b**, **c** bzw. das Oxazolium-tetraphenylborat (**88**) isolieren (Schemata 39, 40), wodurch die Kationen besser analysiert werden können. Die Salze **87b** und **88** wurden durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert (Abb. 73 und 74) [Tiritiris et al. 2013, Tiritiris et al. 2014].



Schema 39. Isolierung von Iminiumtetraphenylboraten **87** aus rohen Iminiumalkylsulfaten **74**



Schema 40. Überführung des Oxazolinium-methylsulfats **77** in das entsprechende Tetraphenylborat **88**

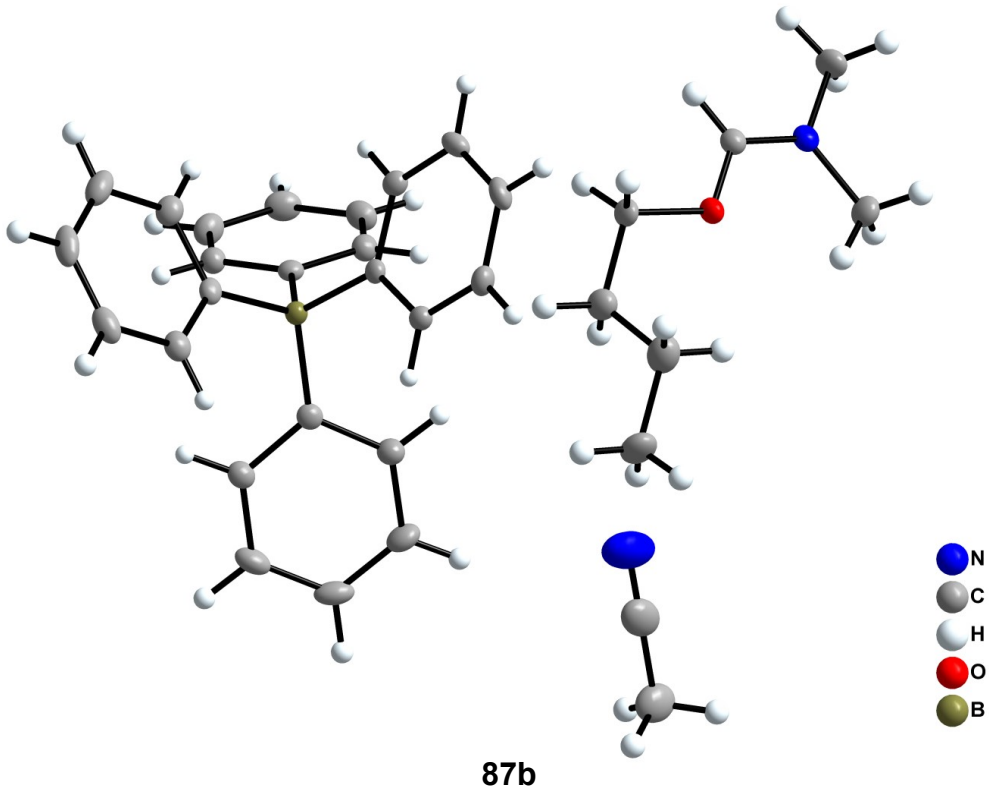


Abbildung 73. Kristallstruktur von *N,N*-Dimethyl-butoxymethyleniminiumtetraphenylborat **87b** Acetonitril Monosolvat [Tiritiris et al 2014].

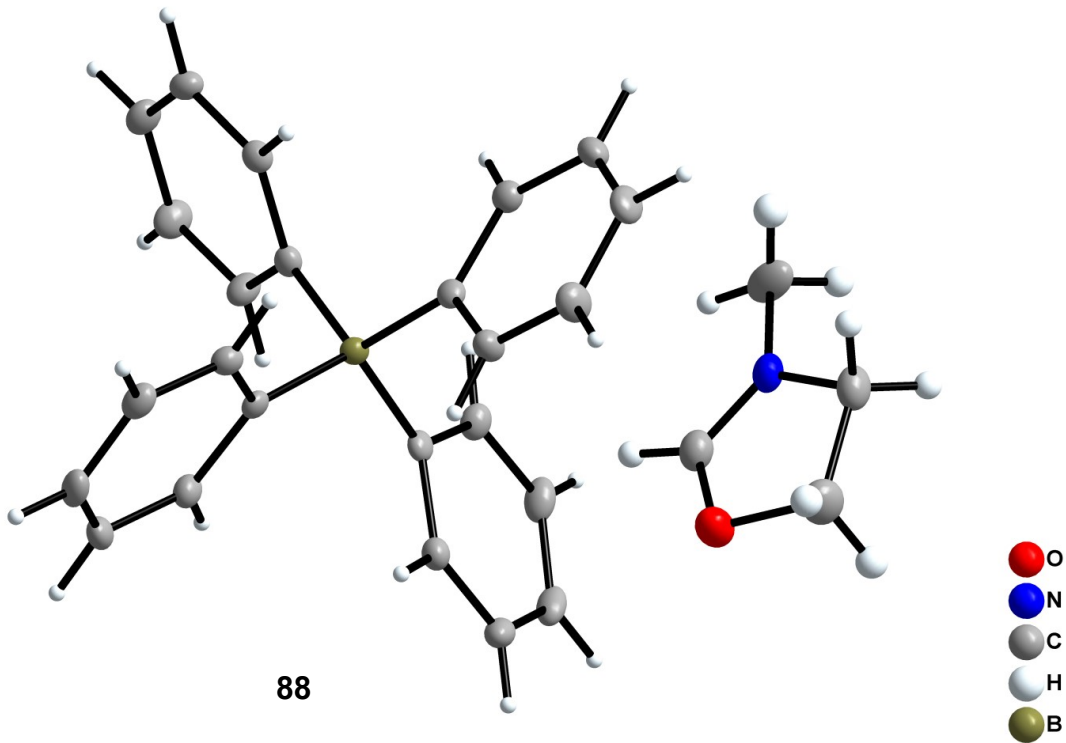
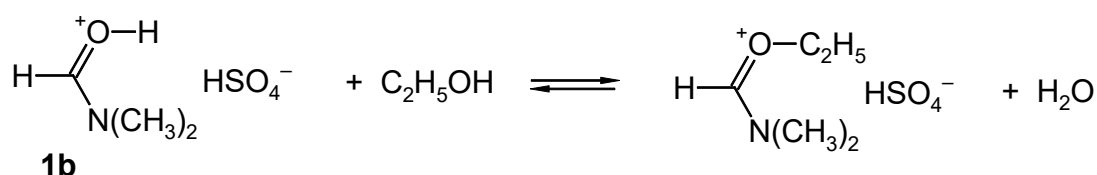


Abbildung 74. Kristallstruktur von 3-Methyl-4,5-dihydrooxazoliumtetraphenylborat **88**. [Tiritiris et al 2013]

6.2. Reaktion des Adduktes aus *N,N*-Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b) mit Alkoholen

Wie bereits gezeigt, reagiert das Addukt **1a** mit Alkoholen unter „Umesterung“. Es sollte untersucht werden, wie das Addukt **1b** mit Alkoholen reagiert. Hierzu wurde das Addukt **1b** mit einem Überschuss Alkohol umgesetzt (Schema 41). Da bei der Reaktion Wasser abgespalten wird, wurde, um eine Rückreaktion zu verhindern, ein Molsieb (4 Angström) zugesetzt, um das Wasser zu binden.



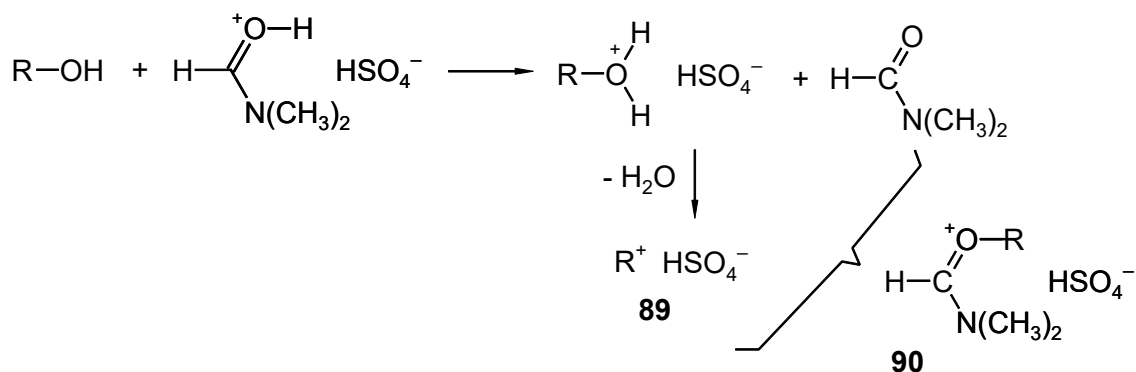
Schema 41. Umsetzung des Iminiumsalzes **1b** mit Ethanol

NMR- spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass im Reaktionsgemisch neben Ethanol auch Ethylsulfationen vorhanden sind. Die für Ethoxymethyleniminiumionen typischen OCH₂-Signale konnten jedoch nicht beobachtet werden.

6.3. Mögliche Reaktionen bei Holzaufschlüssen mit organischen Lösungsmitteln in Gegenwart protonischer ionischer Flüssigkeiten

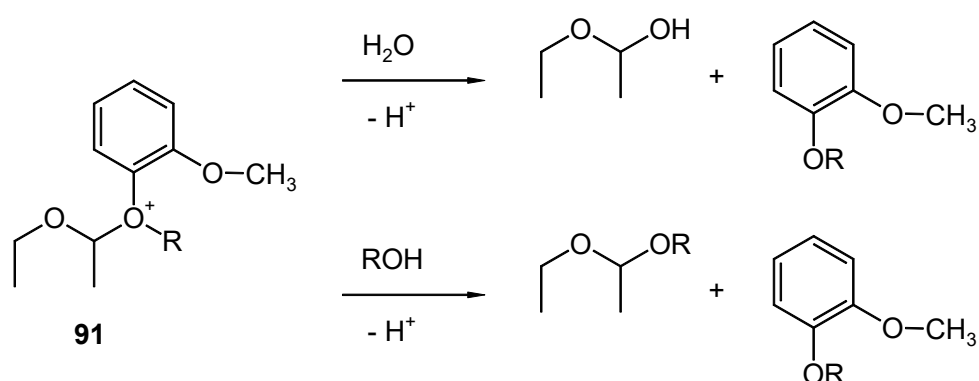
Von Meerwein wurde bereits 1959 beschrieben, dass Carboxoniumsalze gleichzeitig die Eigenschaften von Carbenium- und Oxoniumsalzen zeigen (**Meerwein et al. 1960**). In einer weiteren Arbeit beschreibt Meerwein, dass sich Trialkyloxoniumionen ähnlich wie Hydroxoniumionen verhalten. Demnach könnten hier verwendete ionische Flüssigkeiten im Rahmen des Holzaufschlusses eine ähnliche Funktion wie Säuren bei säurekatalysierten Reaktionen übernehmen (**Meerwein et al. 1961**).

Im Laufe des Aufschlusses können stabile, reaktive Kationen aus den als Lösungsmitteln verwendeten Alkoholen gebildet werden. Das Hydroxymethyleniminiumsalz **1b** protoniert hierbei im Gleichgewicht den Alkohol. Aus den gebildeten Alkyloxoniumionen entstehen durch Wasserabspaltung reaktive Kationen **89**. Im Gleichgewicht vorhandenes, nicht protoniertes Amid kann in einer Gleichgewichtsreaktion durch die entstandenen Carbeniumionen am Sauerstoff alkyliert werden, wobei elektrophile Alkoxymethyleniminiumionen **90** entstehen (Schema 42).



Schema 42. Bildung von *N,N*-Dimethyl-alkoxymethyleniminiumhydrogensulfaten **90** aus Alkoholen und dem Iminiumsalz **1b** über Kationen **89**

Sowohl die Alkyllkationen **89** als auch die Iminiumionen **90** können Ester-, Ether- und Acetalstrukturen spalten. Die stabilen Alkyllkationen **89** sind elektrophiler als die Kationen **90**. Der elektrophile Kohlenstoff der Kationen **89** ist im Allgemeinen sterisch abgeschirmt, ähnliches gilt für die elektrophilen Zentren der Ionen **90**. Dagegen können Alkyldioxoniumionen in Folge ihrer hohen Acidität Protonen auf die Sauerstoffe von C-O-Bindungen von Ethern oder Acetalen übertragen, ohne dass sterische Einflüsse eine Rolle spielen. Die Kationen **89** und **90** sind durch induktive Nachbargruppeneffekte bzw. Mesomeriestabilisierung weniger elektrophil als Protonen. Die oben angeführten sterischen Effekte führen zu einer weiteren Verminderung der Elektrophilie der Kationen **89** und **90**. Daher können mit den Ionen **89** und **90** C-O-C-Bindungen selektiver gespalten werden. [Meerwein et al. 1961].



Schema 43 Hydrolytische und alkoholytische Spaltung von Oxoniumionen **91**

Beim Aufschluss ist sehr viel mehr Alkohol als Wasser vorhanden, d. h. unter diesen Bedingungen dürfte die alkoholytische Spaltung der Oxoniumionen **91** der hydrolytischen Spaltung den Rang ablaufen. Bei der alkoholytischen Bindungsspaltung wer-

den – wenn Nebenreaktionen, wie z. B. Eliminierungen außer Betracht bleiben – stets nur Acetal- und Etherstrukturen gebildet. Bei der hydrolytischen Bindungsspaltung wird dagegen eine aliphatische Hydroxygruppe gebildet (Schema 43).

Die Zahl der aliphatischen OH-Gruppen in Ligninen aus Aufschlüssen mit zweiwertigen Alkoholen sollte höher sein als in Ligninen aus Holzaufschlüssen mit einwertigen Alkoholen. Diese Vorstellung stimmt mit den Ergebnissen überein, die bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl unter identischen Versuchsbedingungen (2 h, 124 °C), mit Glycol und Tetrahydrofurfurylalkohol als Lösungsmittel, erhalten wurden (vgl. Tab. 40).

Tabelle 40. Einfluss vom Lösungsmittel auf die Menge an OH-Gruppen in den erhaltenen Ligninen.

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Aliphatische-OH (mmol/g)	Syringyl-OH (mmol/g)	Guajacyl-OH (mmol/g)	Aryl-OH (mmol/g)
1	THFA ¹	1.78	0.12	1.03	0.03
2	Glycol ¹	3.05	0.13	0.96	0.07
3	THFA ²	2.58	0.18	1.22	0.11

¹Aufschlusstemperatur 124 °C; ²Aufschlusstemperatur 150 °C

In erster Näherung weisen die bei 124 °C mit den beiden Lösungsmitteln erhaltenen Lignine die gleichen Anzahlen aromatischer OH-Gruppen auf (Versuche 1 und 2 Tab. 40). Die aliphatischen OH-Gruppen sind beim Aufschluss mit Glycol (2-wertiger Alkohol) aber 1.7 mal höher als bei Verwendung von Tetrahydrofurfurylalkohol (einwertiger Alkohol).

Bei „alkylierenden Aufschlüssen“ mit Lösungsmitteln, die aus einwertigen Alkoholen bestehen, vermindern sich demnach die aliphatischen Hydroxygruppenzahlen. Nun gilt als sicher, dass Fichtenlignin primäre und sekundäre aliphatische Alkoholfunktionen aufweist. Zusätzlich sind aber auch phenolische OH-Gruppen vorhanden, die von einer Methoxygruppe (Guajacyleinheit) oder von zwei Methoxygruppen (Sinapineinheit) flankiert sind. Die Nucleophilie dieser Hydroxygruppen ist aus sterischen und elektronischen Gründen folgendermaßen abgestuft:

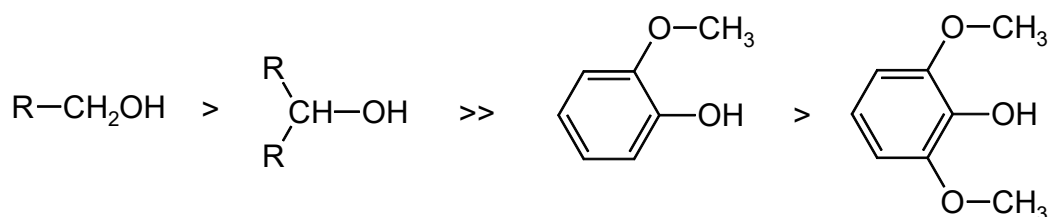
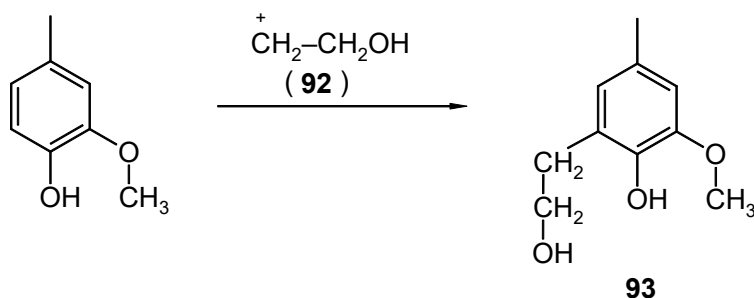


Abbildung 75. Nucleophilieskala von organischen Hydroxyverbindungen

Beim alkylierenden Aufschluss wird daher die Zahl der Hydroxygruppen im Lignin in dieser Reihenfolge vermindert. Dabei wird die Abnahme der Hydroxygruppenzahl bei den aliphatischen Alkoholfunktionen sehr viel stärker ausfallen, da die Nucleophilie aliphatischer Alkohole die aromatischer Alkohole (Phenole) bei weitem übertrifft.

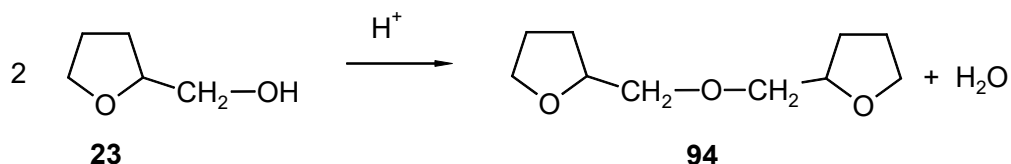
Die aus Glycol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol entstehenden Kationen dürften „aliphatische OH-Gruppen“ im gleichen Umfang alkylieren und damit im gleichen Ausmaß die ursprünglich vorhandene aliphatische OH-Gruppenzahl vermindern. Da Glycol jedoch eine Hydroxymethylgruppe mitbringt, bleibt die Anzahl der Hydroxylgruppen im Lignin gleich, während sie bei Verwendung von Tetrahydrofurfurylalkohol als Lösungsmittel deutlich abnimmt.

Die „Syringyl-artigen“ aromatischen OH-Gruppen werden aus sterischen Gründen von den Kationen kaum angegriffen, weswegen die Hydroxygruppen dieser Struktureinheit bei beiden Aufschlüssen praktisch übereinstimmt. Die geringfügige Zunahme der Syringyl-Hydroxygruppenanzahl beim Aufschluss könnte auf eine Alkylierung von Guajacylgruppierungen am aromatischen Rest in Nachbarstellung zur Hydroxygruppe hervorgerufen werden (Schema 44). Dadurch werden Syringyl-ähnliche Strukturelemente wie in **93** generiert, die vermutlich bei der Bestimmung der verschiedenen Hydroxygruppen durch ^{31}P -NMR nicht von den Syringyleinheiten unterschieden werden können.



Schema 44. Aromatenalkylierung von 1-Hydroxy-2-methoxy-alkylaromaten

Bei einer Aufschlusstemperatur von 150 °C erhöhen sich die Hydroxgruppenzahlen für alle Struktureinheiten (Vers.Nr. 3, Tab. 46). Dies lässt sich erklären, wenn man beachtet, dass Alkohole im Säuren bei Temperaturen von ca. 140 °C miteinander unter Wasserabspaltung zu Ethern wie z. B. **94** reagieren (Schema 45).



Schema 45. Sauer katalysierte Bildung des Ethers **94** aus dem Alkohol **23**

Im Aufschlusssystem erhöht sich also mit steigender Temperatur die Wasserkonzentration und es finden neben alkoholytischen Bindungsspaltungen, die zu Ethern führen, zunehmend hydrolytische C-O-C-Bindungsspaltungen statt, bei denen zwei hydroxygruppenhaltige Reaktionsprodukte entstehen. Daraus folgt, dass bei Aufschlusstemperaturen >140 °C die Zahl der Hydroxygruppen im Lignin generell zunehmen sollte.

6.4. Versuche zur Verifizierung der Aufschlussmechanismen

In früheren Arbeiten [**Saur 2010**; **Saur 2012**] wurde gezeigt, dass reine Hydroxymethylen- und Alkoxymethylen-iminiumsalze als Holzaufschlussmedien verwendbar sind. Werden diese ionischen Flüssigkeiten ohne Zusatz verwendet, so erfolgen beim Aufschluss mit Hydroxymethyleniminiumsalzen nur protolytische, mit Alkoxymethyleniminiumsalze überwiegend alkylierende Bindungsspaltungen. Werden zum Aufschluss Hydroxymethyleniminiumsalze in alkoholischen Lösungsmitteln verwendet, so können neben der protolytischen auch alkylierende Bindungsspaltungen erfolgen, da sich aus Hydroxymethyleniminiumsalze und entsprechenden Alkoholen Carbeniumionen bilden. Die unterschiedlichen Spaltungsmechanismen führen zu unterschiedlichen Ausbeuten an Faserstoff und Lignin. In den Abbildungen 76 und 77 sind Ausbeuten sowie die Zusammensetzung der Lignin und Faserstofffraktionen dargestellt, die mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol bei 124 °C erhalten wurden.

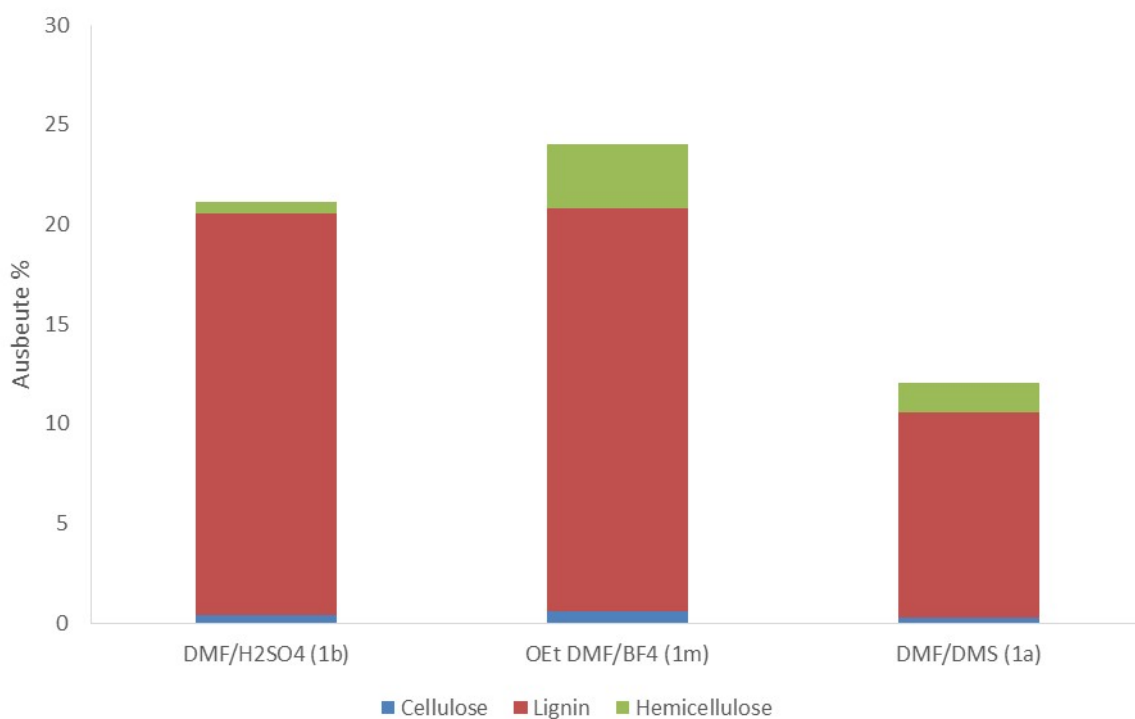


Abbildung 76. Aufarbeitung und Zusammensetzung der Lignine die bei Aufschlüssen von Fichtenholz mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol gewonnen wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

Tabelle 41. Molmassen (Mw) von Ligninen beim Aufschluss von Fichtenholz unter Verwendung unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

Versuch	DMF/H ₂ SO ₄	OEt-DMF/BF ₄	DMF/DMS
Molmasse [g/mol]	7100	7500	7400

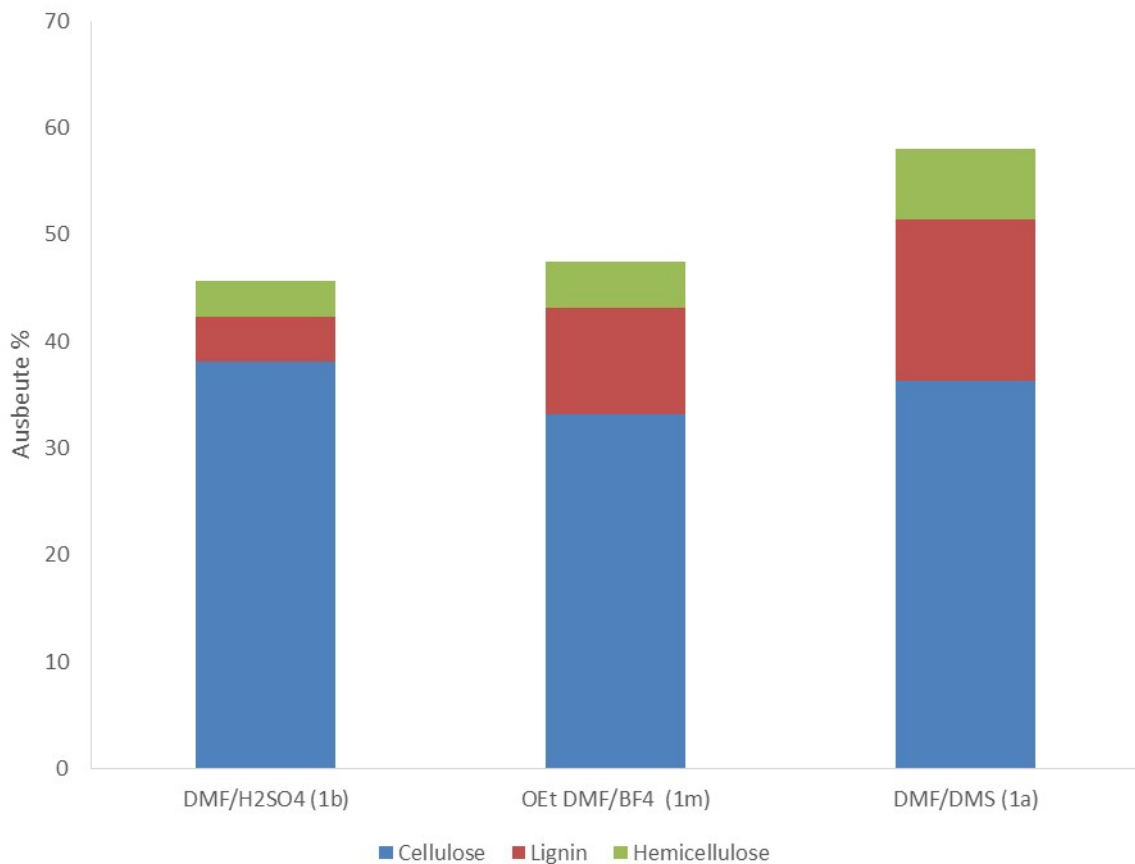


Abbildung 77. Ausbeute und Zusammensetzung der Faserstoffe bei Aufschlüssen mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

Die delignifizierende Wirkung des DMF/DMS Addukts **1a** ist wesentlich geringer, als die des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**). Dies lässt sich an der Zusammensetzung der Faserstoffe bzw. Lignine ablesen. Bei Verwendung des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**) wird der Hauptanteil des im Holz vorhandenen Lignins in sehr guter Reinheit entfernt. Mit dem DMF/DMS-haltigen Aufschlusssystem wird nur die Hälfte des Lignins erhalten, das zudem stärker durch Hemicellulosen verunreinigt ist. Auch der beim Aufschluss mit DMF/H₂SO₄ erhaltene Faserstoff ist reiner als der, der mit dem DMF/DMS System gewonnen wird. Offenbar sind die Systeme, die sowohl zu protolytischen als auch zu alkylierenden Spaltungen befähigt sind, effizienter als Aufschlusssysteme, die nur alkylierend wirken. Wenn nur die alkoholytischen und protolytischen Reaktionen einen Einfluss auf die Reaktion haben, sollte das System aus DMF/Triethyloxoniumtetrafluoroborat (**1m**) ähnliche Ergebnisse wie das DMF/DMS

Addukt (**1a**) liefern, was jedoch nicht zutrifft. Das **1m** enthaltende System ist deutlich selektiver als das **1a**-haltige. Da die Lignin Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten die ein BF_4^- enthalten relativ gering ist [Pu et al. 2007] hängt dies sehr wahrscheinlich mit Desalkylierungen zusammen, die beim Addukt **1a** ab ca. 100 °C vermehrt auftreten, wodurch der Gehalt an **1a** abnimmt. Da beim Aufschluss mit den ionischen Flüssigkeiten **1b** und **1n**, bei denen keine Dealkylierungen stattfinden können, die Aufschlusseffizienz von **1b**, wie von Pu et al. ebenfalls ermittelt, die von **1n** deutlich übertrifft, handelt es sich hier um den Hauptgrund für die unterschiedlichen Ausbeuten. Wäre die unterschiedliche Lipophilie der Anionen maßgebend, so müsste man das Umgekehrte finden.

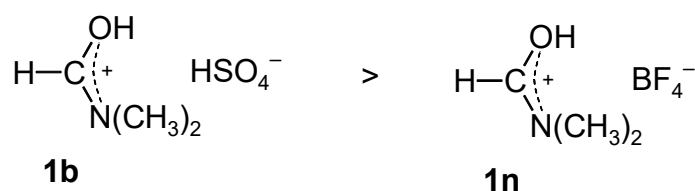


Abbildung 78. Abstufung der Aufschlusseffizienz von Hydroxymethyliminiumsalzen

7. Experimenteller Teil

7.1. Material und Rohstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aufschlussversuche mit Fichte, Buche und Pappelholz sowie Buchenrinde durchgeführt. Fichten- und Buchenholz wurden sowohl als Mehl wie auch in Form kleiner und großer Hackschnitzel untersucht. Pappelholz und Buchenrinde wurden in gemahlener Form eingesetzt. Die Fichtenhackschnitzel lagen in zwei unterschiedlichen Qualitäten vor. Das Fichten- (Arbocel C100), Pappel- (Lignocel Select) und Buchenholzmehl (Lignocel HB 4115) stammte von der Firma Josef Rettenmaier und Söhne. Von der gleichen Firma stammten auch die kleinen Fichtenhackschnitzel (Lignocel FS 14), die kleinen Buchenhackschnitzel (Lignocel KL ¼), sowie Buchenhackschnitzel und Fichtenhackschnitzel schlechter Qualität (hoher Rindenanteil, Pilzbefall). Von der Universität Hamburg wurden uns Fichtenhackschnitzel guter Qualität, die üblicherweise in Zellstoffwerken verwendet werden, zur Verfügung gestellt. Diese stammen von der Firma Svenska Cellulosa Aktiebolaget (SCA), Stockholm. Die Buchenrinde wurde von der Firma Jelu, Rosenberg, bereitgestellt.

7.2. Charakterisierung der Lignine, Ligninderivate und Kohlenhydrate

7.2.1. Bestimmung des Lignin und Kohlenhydratgehalts

Zur Bestimmung des Ligningehalts und Kohlenhydratgehalts wurden die Lignine, wie von Lorenz beschrieben, einer quantitativen 2-stufigen Hydrolyse mit Schwefelsäure unterzogen. Dabei kann das säureunlösliche Lignin im Anschluss an die Hydrolyse mittels Filtration gewonnen werden. Der Kohlenhydratanteil im Filtrat wurde mittels Borat-Anion-Austausch-Chromatographie mit Nachsäulen-Derivatisierung (Ultimate 3000, Dionex, USA) bei 560 nm ermittelt [Lorenz et al. 2016].

7.2.2. Bestimmung von Molmasse und Polydispersität

Die Molmasse (MW) und Dispersität (\mathcal{D}) des Lignins wurde mittels Größenausschlusschromatografie (SEC) bestimmt [Schütt et al. 2013]. Die Messung erfolgte in Dimethylsulfoxid mit 0,1 % Lithiumbromid als Eluent.

7.2.3. Bestimmung von Faserlänge und Durchmesser

Ausgewählte Faserstoffe wurden mit einem kajaaniFiberLab Analysator der Firma Metso morphologisch charakterisiert. Die Bildanalysen der Fasern liefern Daten zur Bestimmung von Faserlänge und Faserdurchmesser.

7.2.4. Spektroskopische Untersuchungen

Bei den ^{13}C Spektren wurde in Klammer hinter den chemischen Verschiebungen die Anzahl der Signale im jeweiligen Bereich angegeben.

Bei den ^1H -Spektren wurde bei unbekannter Anzahl der Wasserstoffe das Integral über die jeweiligen Signalgruppen angegeben.

Die Messungen wurden mit den NMR-Spektrometern Advance 250 und Advance 500 der Firma Bruker bei einer Temperatur von 300K in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Die IR Spektren wurden an einem BioRAD FT-IR-Spektrometer Excalibur mit ATR Technik aufgenommen. Die Absorptionsbanden sind auf ganze Wellenzahlen $\nu[\text{cm}^{-1}]$ gerundet angegeben.

7.2.5. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit dem Carlo Erba Stumentazione Elemental Analyzer Model 1106 (Stuttgart) und einem vario EL CUBE (Elementar) (Hamburg) durchgeführt. Der Sauerstoffanteil wurde als Differenz zur Gesamtsumme berechnet.

7.2.6. OH-Gruppen Analyse

Die Bestimmung des Hydroxylgruppengehalts der Lignine erfolgte mittels ^{31}P -NMR Spektroskopie an einem Varian Mercury 400 MHz-Gerät bei 25 °C. Für die Untersuchungen wurden die Lignine in Pyridin/ CDCl_3 (1.6:1 (v/v)) gelöst und mit TMDP (2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxa-phospholan) als Phosphor-Reagenz derivatisiert. [Argyropoulos et al., 1993].

7.3. Statistischer Versuchsplan

Die statistische Versuchsplanung und Auswertung wurde mit der Software JMP 8.0 der Firma SAS aus Heidelberg (abgeleitet von Statistical Analysis System) durchgeführt.

7.4. Aufschlüsse

7.4.1. Synthese ionischer Flüssigkeiten

Die Herstellung des *N,N*-Dimethyl-methoxymethyleniminiumsalzes **1a** erfolgte nach Brederick [Brederick et al 1964]. Das Iminiumsalz **1m** wurde nach Meerwein hergestellt [Meerwein et al 1961]. Das DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) wurde nach Brederick und Mitarbeitern [Brederick et al 1964] hergestellt.

In Analogie dazu wurden die bei den Aufschlussversuchen verwendeten Säureamid/ bzw. Harnstoff/Schwefelsäure-Addukte (1:1) bzw. Imidazolium- und Ammoniumsalze nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt.

Herstellung von Säureamid/ bzw. Harnstoff/Schwefelsäure-Addukten (1:1):

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Kühlung mit Eis wird das betreffende Säureamid bzw. der entsprechende Harnstoff langsam mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure (96%) versetzt. Die dabei entstehenden Hydroxymethyleniminiumsalze wurden ohne weitere Reinigung bei den Holzaufschlüssen verwendet. Es wurden die folgenden ionischen Flüssigkeiten hergestellt:

Tabelle 42. Einwaagen und Ausbeuten der Synthese der verwendeten ionischen Flüssigkeiten.

Hergestellte ionische Flüssigkeit	Ansatz	Ausbeute	Beschreibung	
<i>N,N</i> -Dimethyl-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfat (1b), (Dimethylformamid/ H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	73 g (1 mol) Dimethylformamid	171 g (1 mol, 100%) 1b ,	farblose, ölige Flüssigkeit.
<i>N</i> -Methyl-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfat (1c), (<i>N</i> - Methylformamid/H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	59 g (1 mol) <i>N</i> - Methylformamid	157 g (1 mol, 100%) 1c	farblose, ölige Flüssigkeit
Hydroxymethyleniminiumhydrogensulfat (1d), (Formamid/H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	45 g (1 mol) Formamid	143 g (1 mol, 100%) 1d	farblose, bis schwach gelbe, ölige Flüssigkeit
<i>N,N</i> -Dimethyl-hydroxyethylideniminiumhydrogensulfat (1e), (Dimethylacetamid/ H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	87 g (1 mol) Dimethylacetamid	185 g (1 mol, 100%) 1e	farblose, ölige Flüssigkeit
<i>N,N</i> -Diisopropyl-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfat (1f), (Diisopropylformamid/ H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	129 g (1 mol) Diisopropylformamid	227 g (1 mol, 100%) 1f	farblose, ölige Flüssigkeit
Bis-(<i>N,N</i> -Dimethyl-Hydroxymethyleniminium)-sulfat (1h), (DMF/H ₂ SO ₄ -(2:1)Addukt)	51 g (0.5 mol) Schwefelsäure (96%)	73 g (1 mol) Dimethylformamid	122 g (0.5 mol, 100%) 1h	farblose, ölige Flüssigkeit
<i>N,N</i> -Dimethylformamid/H ₂ SO ₄ -(1:2) Addukt (1i)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	36.5 g (0.5 mol) Dimethylformamid	134.5 g (0.5 mol, 100%) 1i	schwach gelbe, ölige Flüssigkeit
<i>N,N</i> -Dimethyl-hydroxymethyleniminium- dihydrogenphosphat (1j), (Dimethylformamid/ Phosphorsäure (1:1)-Addukt)	98 g (1 mol) Phosphorsäure	73 g (1 mol) Dimethylformamid	171 g (1 mol, 100%) 1j	farblose, ölige Flüssigkeit
<i>N,N</i> -Dimethyl-hydroxymethyleniminiummethansulfonat (1k), (Dimethylformamid/Methansulfonsäure (1:1)-Addukt)	96 g (1 mol) Methansulfonsäure	73 g (1 mol) Dimethylformamid	169 g (1 mol, 100%) 1k	farblose, ölige Flüssigkeit

<i>N,N</i> -Dimethyl-hydroxymethyleniminium-trifluormethansulfonat (1l), (Dimethylformamid/Trifluormethansulfonsäure (1:1)-Addukt)	75 g (0.5 mol) Trifluormethansulfonsäure	36.5 g (0.5 mol) Dimethylformamid	111.5 g (0.5 mol, 100%) 1l	schwach gelber pastöser, hygroskopischer Feststoff
<i>N,N</i> -Dimethyl-hydroxymethyleniminiumtetrafluoroborat (1n)	7.2 g HBF ₄ 60% (0.05 mol) werden langsam und unter Rühren zu 3.65 g (0.05 mol) DMF getropft. Anschließend wird das Gemisch im Membranpumpenvakuum im Rotationsdampfer bei 80 °C vom Wasser befreit.		8 g (0.05 mol, 100%) 1n	
Butan-4-Lactiminiumhydrogensulfat (2a), (Pyrrolidon/H ₂ SO ₄ -(1:1)-Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	85 g (1 mol) Pyrrolidon	183 g (1 mol, 100%) 2a	braunstichige, ölige Flüssigkeit
<i>N</i> -Methyl-butan-4-Lactiminiumhydrogensulfat (2b), (<i>N</i> -Methyl-Pyrrolidon/H ₂ SO ₄ - (1:1)-Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	99 g (1 mol) <i>N</i> -Methyl-pyrrolidon	197 g (1 mol, 100%) 2b	bräunliche, ölige Flüssigkeit
Pentan-5-Lactiminiumhydrogensulfat (2c), (Valerolactam/H ₂ SO ₄ -(1:1)-Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	99 g (1 mol) Valerolactam	197 g (1 mol, 100%) 3c	gelbliches, viskoses Öl
Hexan-6-Lactiminiumhydrogensulfat (2d), (Caprolactam/H ₂ SO ₄ -(1:1)-Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	113 g (1 mol) Caprolactam	211 g (1 mol, 100%) 3d	gelbliches, stark viskoses Öl
Isuroniumhydrogensulfat (3a), (Harnstoff/H ₂ SO ₄ -(1:1)-Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	60 g (1 mol) Harnstoff	197 g (1 mol, 100%) 3a	farbloser Feststoff
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylisuroniumhydrogensulfat (3b), (<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff/H ₂ SO ₄ -(1:1)-Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	116 g (1 mol) Tetramethylharnstoff	214 g (1 mol, 100%) 3b	farbloses, viskoses Öl

<i>N,N</i> -Tetramethylen-hydroxymethyleniminium-hydrogensulfat (4), (N-Formylpyrrolidin/ H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	99 g (1 mol) N- Formylpyrrolidin	197 g (1 mol, 100%) 4	gelbliches, viskoses Öl
<i>N,N</i> -Pentamethylen-hydroxymethyleniminium-hydrogensulfat (5), (N-Formylpiperidin/ H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	113 g (1 mol) N- Formylpiperidin	211 g (1 mol, 100%) 5	gelbliches, viskoses Öl
<i>N,N</i> -(3-Oxa-pentamethylen)-hydroxymethyleniminium-hydrogensulfat (6), (N-Formylmorpholin/H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	115 g (1 mol) N- Formylmorpholin	213 g (1 mol, 100%) 6	gelbliches, viskoses Öl
N-Methyl-N-phenyl-hydroxymethyleniminium-hydrogensulfat (7), (N-Methyl-formanilid/ H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	135 g (1 mol) N- Methyl-formanilid	233 g (1 mol, 100%) 7	gelbliches, viskoses Öl
<i>N,N</i> -Dimethyl-(<i>N',N'</i> -dimethylcarbamoyl)-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfat (8), [<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyloxamid/H ₂ SO ₄ -(1:1)-Addukt]	51 g (0.5 mol) Schwefelsäure (96%)	77 g (0.5 mol) N,N,N',N'- Tetramethyloxamid	126 g (0.5 mol, 100%) 8	farbloses, hochviskoses Öl
1,2-Dihydroxy-1,2-bis(dimethylamino)-ethan-1,2-diylumdihydrogensulfat (9), [<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyloxamid/ H ₂ SO ₄ (1:2)-Addukt]	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	77 g (0.5 mol) N,N,N',N'- Tetramethyloxamid	175 g (0.5 mol) 9	farbloses, hochviskoses Öl
2-Hydroxy-tetrahydro-imidazoliumhydrogensulfat (10a), (<i>N,N'</i> -Ethylenharnstoff/ H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	86 g (1 mol) <i>N,N'</i> - Ethylenharnstoff	184 g (1 mol, 100%) 10a	farbloses Öl
<i>N, N'</i> -Trimethylen-uroniumhydrogensulfat (11a), (Trimethylenharnstoff/ H ₂ SO ₄ -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	100 g (1 mol) Trimethylenharnstoff	198 g (0.5 mol, 100%) 11a	farbloses Öl
1,3-Dimethyl-2-hydroxy-hexahydropyrimidiniumhydrogensulfat (11b), (1,3-Dimethyl-4,5,6-hexahydropyrimidin-2-on/H ₂ SO ₄ -Addukt)	51 g (0.5 mol) Schwefelsäure (96%)	64 g (0.5 mol) 1,3- Dimethyl-4,5,6- hexahydropyrimidin-2-on	113 g (0.5 mol, 100%) 11b	farbloses Öl

N-Methylimidazoliumhydrogensulfat (12), (N-Methylimidazol/ H_2SO_4 -Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	82 g (1 mol) N-Methylimidazol	180 g (1 mol, 100%) 12	farbloses, hochviskoses Öl
Triethylammoniumhydrogensulfat (13), (Triethylamin/ H_2SO_4 -(1:1)-Addukt)	102 g (1 mol) Schwefelsäure (96%)	101 g (1 mol) Triethylamin	g (1 mol, 100%) 13	farbloser Feststoff
Cyclohexylden-morpholiniumhydrogensulfat (60)	51 g (0.5 mol) Schwefelsäure (96%)	82.5 g (0.5 mol) 1-Morpholino-cyclohexen	133.5 g (0.5 mol, 100%) 60	farbloses Öl

7.4.2. Qualitativer Vergleich des chemischen Verhaltens von Mineralsäuren und den Addukten aus N, N-Dimethylformamid und Mineralsäuren (1b)

Vergleich des korrosiven Verhaltens von Schwefelsäure und des Adduktes aus N,N-Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b) bzw. Salzsäure und des Adduktes aus N-Dimethylformamid und Salzsäure

0.1 g (1 mmol) Schwefelsäure bzw. 0.17 g (1 mmol) **1b** werden jeweils in einem Reagenzglas mit dem betreffenden Lösungsmittel auf 10 g aufgefüllt. Anschließend wird ein verzinkter Eisennagel eingebracht. Die eintretenden Veränderungen werden beobachtet.

0.1 g Salzsäure (37%) (1 mmol HCl) bzw. 0.17 g DMF/HCl (74% in Wasser) (0.1 mmol DMF/HCl-Addukt) werden in einem Reagenzglas mit dem betreffenden Lösungsmittel auf 10 g aufgefüllt. Anschließend wird in jedes Gemisch ein verzinkter Eisennagel gestellt und die Veränderung beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 und in den Abb. 12, 13 dargestellt.

Verhalten von Schwefelsäure bzw. des Adduktes aus N,N-Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b) gegenüber Lösungsmitteln

Zu 50 g des betreffenden Lösungsmittels werden 0.1 g (1 mmol) Schwefelsäure bzw. 0.5 g (2.5 mmol) **1b** bzw. 0.4 g (1.5 mmol) DMF/H₂SO₄-Addukt (1:2) **1i** gegeben. Anschließend wird das Gemisch unter Rühren und Rückflusskühlung während der in der Tabelle angegebenen Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt. Das Gemisch wird mit der äquivalenten Menge Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand gewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Qualitativer Vergleich des Cellulosespaltungsvermögens von Schwefelsäure und des Adduktes aus N,N-Dimethylformamid und Schwefelsäure 1:1 bei unterschiedlichen Temperaturen in Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol

Bei den folgenden Versuchen werden 7.5 g Zellstoff [Arbocel FIF 400, Firma JRS] mit 108 g Lösungsmittel und dem in Tabelle 8 angegebenen Katalysator unter Rühren während der in der Tabelle angegebene Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt. Anschließend wird der Zellstoff abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Aceton gewaschen, an

der Luft getrocknet und gewogen. Die zurückgewonnenen und getrockneten Fasern werden hinsichtlich der Faserlänge qualitativ unter dem Mikroskop untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt.

Einwirkung von Schwefelsäure und des Adduktes aus N,N-Dimethylformamid und Schwefelsäure auf 2-Methoxy-4-methylphenol in Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol

1 g (7.2 mmol) 2-Methoxy-4-methylphenol (**14**) werden mit 0.05 g (0.5 mmol) Schwefelsäure bzw. 0.2 g (1.2 mmol) **1b** in 10 ml des betreffenden Lösungsmittels 2 h (Methoxyethanol) bzw. 1.5 h (Tetrahydrofurfurylalkohol) auf die in Tab. 9 angegebene Temperatur erhitzt. Anschließend wird der Alkohol im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt und der Rückstand gewogen und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Aufschlussvermögen von Schwefelsäure und des Adduktes aus N,N-Dimethylformamid und Schwefelsäure und von Triethylammoniumhydrogensulfat in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Untersuchungen zum Aufschlussverlauf bei Fichtenholzmehl

1. Allgemeine Vorschrift

16.5 g Holzmehl (Wassergehalt 10%) werden mit dem organischen Lösungsmittel und dem Katalysator (Iminiumsalz oder Schwefelsäure) bei der angegebenen Temperatur während der genannten Zeit gerührt, wobei das Reaktionsgefäß mit einem ca. 40 cm langen Steigrohr versehen ist. Nach dem Abkühlen wird der Faserstoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat wird das Aceton abdestilliert und aus der verbleibenden Lösung das Lignin durch Zugabe von ca. 200 ml Wasser gefällt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Versuch Nr. 1

Ansatz: 16.5 g Holzmehl, 108 g Methoxyethanol (1.4 mol), 1 g (10 mmol) Schwefelsäure (96%). Einzelheiten siehe Tabellen 10 und 11.

Versuch Nr. 2

Ansatz: 16.5 g Holzmehl, 108 g Methoxyethanol (1.4 mol), 2 g (11 mmol) DMF/H₂O₄-Addukt (**1b**). Einzelheiten siehe Tabellen 10 und 11.

*Untersuchungen zum Aufschlussverlauf bei Fichtenhackschnitzeln***2. Allgemeine Vorschrift**

16.5 g Fichtenhackschnitzel (Wassergehalt 10%) und 85 g Aufschlusslösung (Lösungsmittel + ionische Flüssigkeit) werden unter Rühren erhitzt. Der anfallende Faserstoff enthält noch nicht aufgeschlossenes Holz (Splitter). Zur Bestimmung des Splitteranteils wird die Cellulose in ein Sieb (0.25 mm) gegeben und abgesiebt. Beim Rückstand im Sieb handelt es sich um den Splitteranteil. Nach Abtrennung der Cellulose und der Splitter wird das Filtrat, wie in der ersten Allgemeinvorschrift angegeben, aufgearbeitet.

Die Fichtenhackschnitzel wurden mit folgenden Aufschlussreagenzien unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt.

Versuch Nr. 1

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 794 g (1.04 mol) Methoxyethanol, 5.6 g (32 mmol) DMF/Schwefelsäure (96%), 4 h, 124 °C.

Versuch Nr. 2

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 82.2 g (1.08 mol) Methoxyethanol, 2.8 g (16 mmol) DMF/Schwefelsäure (96%), 4 h, 124 °C.

Versuch Nr. 3

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 79.4 g (1.04 mol) Methoxyethanol, 5.6 g (57 mmol) Schwefelsäure (96%), 2 h, 124 °C.

Versuch Nr. 4

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 82.2 g (1.08 mol) Methoxyethanol, 2.8 g (29 mmol) Schwefelsäure (96%), 4 h, 124 °C.

Versuch Nr. 5

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 84.15 g (1.1 mol) Methoxyethanol, 0.85 g (8.6 mmol) Schwefelsäure (96%), 4 h, 124 °C.

Versuch Nr. 6

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 794 g (0.78 mol) Tetrahydrofurfurylalkohol, 5.6 g (32 mmol) DMF/Schwefelsäure (96%), 4 h, 150 °C.

Versuch Nr. 7

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 82.2 g (0.80 mol) Tetrahydrofurfurylalkohol, 2.8 g (29 mmol) Schwefelsäure (96%), 4 h, 150 °C.

Versuch Nr. 8

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 84.25 g (10.8 mol) Tetrahydrofurfurylalkohol, 0.85 g (8.6 mmol) Schwefelsäure (96%), 4 h, 150 °C.

Versuch Nr. 9

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 73.7 g (0.97 mol) Methoxyethanol, 11.3 g (56 mmol) Triethylammoniumhydrogensulfat, 4 h, 150 °C.

Versuch Nr. 10

Ansatz: 16.5 g Hackschnitzel, 73.7 g (0.72 mol) Tetrahydrofurfurylalkohol, 11.3 g (56 mmol) Triethylammoniumhydrogensulfat, 4 h, 150 °C.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

Holzaufschlüsse mit Lösungen von N,N-Dimethyl-alkoxymethyleniminiumsalzen in Methoxyethanol

Entsprechend der ersten allgemeinen Vorschrift werden jeweils 16.5 g Holzmehl (das 10% Wasser enthält) mit 2 g (10 mmol) **1a** bzw. 2 g (12 mmol) **1b** bzw. 2 g (11 mmol) **1m** in 10.8 g (1.4 mol) Methoxyethanol umgesetzt.

Die Resultate der Versuche sind in den Abbildungen 17 und 18 grafisch dargestellt. Die dazu verwendeten Werte finden sich nachstehend in den Tabellen 43 und 44. Die Angaben in der Tabelle beziehen sich immer auf die eingesetzte Holzmenge.

Tabelle 43. Ausbeuten und Zusammensetzung von Rohligninen, bei Fichtenholzmehlaufschlüssen mit Gemischen aus *N,N*-Dimethylhydroxy- bzw. Alkoxymethyleniminiumsalzen und Methoxyethanol [2 h, 124 °C].

Katalysator	Lignin Ausbeute [%]	Cellulose* [%]	Lignin-Zusammensetzung		Molmasse [g/mol]
			Lignin* [%]	HemiC* [%]	
1b	24	0.39	20.18	0.55	7100
		(1.6)	(84.1)	(2.3)	
1m	23	0.58	20.24	3.22	7500
		(2.4)	(88.0)	(13.9)	
1a	12	0.26	10.32	1.44	7400
		(2.2)	(86.0)	(12.0)	

*Prozentangaben sind auf den Holzgehalt bezogen, Werte in Klammern beziehen sich auf die isolierte Ligninmasse.

Tabelle 44. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserstoffen, bei Fichtenholzmehlaufschlüssen mit Gemischen aus *N,N*-Dimethylhydroxy- bzw. Alkoxymethyleniminiumsalzen und Methoxyethanol [2 h, 124 °C].

Katalysator	Faserstoff* Ausbeute [%]	Cellulosegehalt* [%]	Faserstoff-Zusammensetzung	
			Lignin* [%]	HemiC* [%]
1b	50.0	38.15	4.19	3.35
		(76.3)	(8.4)	(6.7)
1m	49.3	33.2	9.96	4.26
		(67.8)	(20.2)	(8.6)
1a	66.0	36.30	15.18	6.60
		(55.0)	(23.0)	(10.0)

*Prozentangaben sind auf den Holzgehalt bezogen. Werte in Klammern beziehen sich auf die isolierte Faserstoffmasse.

7.4.3. Holzaufschlüsse mit Systemen aus organischen Lösungsmitteln und katalytischen Mengen von reaktiven ionischen Flüssigkeiten (RIBIL`s)

Effizienz des Holzaufschlusses in Abhängigkeit von der Konstitution der Lösungsmittel

Entsprechend der ersten allgemeinen Vorschrift (Seite 164) werden jeweils 16.5 g Holzmehl (Wassergehalt 10%) mit 2 g (11.6 mmol) des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**) und 108 g des betreffenden Lösungsmittels umgesetzt. Die Ergebnisse sind grafisch in den Abbildung 20 und 21 dargestellt. Die dazu verwendeten Daten sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Die Angaben in der Tabelle beziehen sich immer auf die eingesetzte Holzmenge.

Tabelle 45. Lignin- und Rohcelluloseausbeuten bei Fichtenholzmehlaufschlüssen mit org. Lösungsmitteln in Gegenwart des DMF/H₂SO₄-Addukts
1b. Versuchsansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$; 2 h, 124 °C. – Lignin und Faseranalysen.

Lösungsmittel	Lignin- ausbeute [%]*	Cellulose [%]*	Ligninanalysen			Molmasse [g/mol]	Faserstoffausbeute*	Cellulose [%]*	Faseranalysen	
			Lignin [%]*	HemiC [%]*					Lignin [%]*	HemiC [%]*
n-Butanol (17)	0.9	0.00	0.90 (100)	0.00	-	89.3	46.44 (52.0)	21.43 (24.0)	18,75 (21.0)	
1,3-Propandiol (18b)	8.7	0.08 (0.9)	7.65 (83.0)	0.37 (4.2)	6000	84.7	45.57 (53.8)	18.72 (22.1)	12.93 (15.3)	
1-Methoxy-2- hydroxypropan (21)	10.6	0.11 (1.0)	9.12 (88.0)	0.28 (2.6)	6500	66	42.90 (65.0)	13.20 (20.0)	9.24 (14.0)	
Ethylenglycol (18a)	17.3	0.10 (0.6)	15.73 (90.9)	0.61 (3.5)	8800	63.6	39.37 (62.0)	12.60 (19.8)	6.96 (10.9)	
Butylglycol (19c)	23	0.16 (0.7)	18.86 (82.0)	0.58 (1.2)	7900	53	41.34 (78)	5.83 (11)	4.24 (8.0)	
Methoxyethanol (19a)	24	0.39 (1.6)	20.18 (84.0)	0.55 (2.3)	7100	50	38.15 (76.3)	4.19 (8.4)	3.35 (6.7)	
THFA (23)	25.3	0.55 (2.2)	20.54 (81.2)	0.49 (1.9)	8000	52	42.90 (82.5)	2.76 (5.3)	3.02 (5.8)	
4-Hydroxymethyl-1,3- dioxolan ¹ (25)	26	0.10 (0.4)	22.88 (88.0)	0.55 (2.1)		50	41.50 (83.0)	2.00 (4.0)	3.00 (6.0)	
1-Hydroxy-2-methoxy- propan (22)	26.7	0.40 (1.5)	24.30 (91.0)	0.53 (2.0)	7200	50	39.5 (79.0)	3.5 (7.0)	3.00 (6.0)	
Solketal ² (26)	26.6	0.24 (0.90)	23.67 (89.0)	0.27 (1.0)	3300	40	36.40 (91.0)	0.80 (2.0)	0.80 (2.0)	
<i>t</i> -Butyl-solketal ³ (27)	25.3	0.20 (0.80)	23.02 (91.0)	0.38 (1.50)	3700	33.3	29.64 (89.0)	0.33 (1.0)	0.57 (2.0)	
Benzylalkohol (28)	-	-	-	-		51	33.15 (65.0)	12.24 (24.0)	4.59 (9.0)	
Crotylalkohol (29)	-	-	-	-		52	28.18 (54.2)	15.08 (29.9)	4.78 (9.2)	

¹Gemisch aus 5-Hydroxy-1,3-dioxan und 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan; ²2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan; ³2,2-Dimethyl-4-(*tert*-butoxymethyl)-1,3-dioxolan;

*Die Prozentangaben beziehen sich auf die Holzmasse. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Masse des isolierten Lignins bzw. Faserstoffs.

Abhängigkeit der molaren Masse des Lignins von der Natur der beim Aufschluss verwendeten Lösungsmittel

Vorbemerkung: Die bei den Versuchen verwendeten Acetale (Cyclohexanon-ethylen-acetal (**31**), Cyclohexanon-propylen-acetal (**32**) und Ethyl-methylketon-ethylen-acetal (**30**)) wurden nach Literaturangaben hergestellt [Schwetlik et al. 2001]. Die folgenden Verbindungen wurden uns freundlicherweise von Prof. Dr. Horst Hartmann, Universität Dresden, überlassen:

Tert-Butyl-(2-tetrahydrofurfurylmethyl)-ether (**24**)

4-*tert*-Butyloxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (**27**)

Die Aufschlüsse werden nach der ersten allgemeinen Vorschrift (Kap. 3.2.5. Seite 164) mit dem jeweiligen Lösungsmittel in Gegenwart des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**) durchgeführt.

Im Falle von Cyclohexanon-ethylen-acetal und Cyclohexanon-1,3-propylen-acetal und Ethylmethylketon-ethylen-acetal kann das Lignin durch Zugabe von Wasser nicht ausgefällt werden. Eine Ausfällung gelingt, wenn das Lösungsmittelsystem zunächst mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert wird und das Lösungsmittel im Vakuum (1 mbar) bei 60 °C im Rotationsverdampfer abdestilliert wird. Der ölige Rückstand wird dann in ca. 30 ml Methoxyethanol aufgenommen. Das Lignin wird durch Zugabe von ca. 100 ml Wasser gefällt, abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 16 dargestellt.

Aufschluss von Fichtenholzmehl mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol- Zusammenhang zwischen Aufschlusseffizienz und Konstitution der Iminiumionen

Die Aufschlussversuche werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Seite 164) durchgeführt. Bei den Versuchen werden stets 16.5 g Fichtenholzmehl (Wassergehalt 10%) in 108 g (1.4 mol) Methoxyethanol mit jeweils 2 g des betreffenden Säureamid/Schwefelsäure-Addukts bzw. des betreffenden Harnstoff/Schwefelsäure-Addukts versetzt und 2 h bei 124 °C umgesetzt. Analoge Aufschlussversuche werden mit Morpholinocyclohexen/Schwefelsäure, 1-Methyl-imidazolium-hydrogensulfat und Triethylammonium-hydrogensulfat durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Abbildungen 29, 30 sowie in Tabelle 17 dargestellt. Die den Abbildungen 29, 30 zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 46. Alle Werte beziehen sich auf wasserfreies Holz.

Tabelle 46. Lignin- und Faseranalysen bei Aufschlüssen mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol [$\xi(m_H:m_{IL}:m_L) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C.

Katalysator	Zusammensetzung und Ausbeute des Rohlignins					Zusammensetzung und Ausbeute der Rohcellulose			
	Lignin- ausb. [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	Molmasse [g/mol]	Cellulose- ausbeute [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]
DMF/H ₂ SO ₄ * (1b)	24	0.39 (1.6)	20.18 (84.0)	0.55 (2.3)	7100	50	38.15 (76.3)	4.19 (8.4)	3.35 (6.7)
N-Methylformamid/H ₂ SO ₄ (1c)	8	0.04 (0.5)	7.08 (88.5)	0.07 (0.9)	4600	73.3	41.41 (56.5)	18.93 (25.6)	11.23 (15.3)
Formamid/H ₂ SO ₄ (1d)	3	0.00 (0.0)	3.00 (100)	0.00 (0)	-	95	43.70 (46.0)	20.90 (22.0)	19.95 (21.0)
N,N-Dimethylacetamid/H ₂ SO ₄ (1e)	23	0.71 (3.1)	20.36 (88.5)	0.37 (1.6)	6600	48	41.94 (87.4)	5.28 (11.0)	2.44 (5.1)
N-Methylpyrrolidon/H ₂ SO ₄ (2b)	24	0.76 (3.2)	20.15 (84.0)	0.63 (2.6)	8300	43.3	36.01 (83.2)	2.57 (5.9)	2.38 (5.5)
Pyrrolidon/H ₂ SO ₄ (2a)	19.3	0.03 (0.2)	17.39 (90.1)	0.21 (1.1)	8200	52	38.78 (74.6)	8.48 (16.3)	4.26 (8.2)
Valerolactam/H ₂ SO ₄ (2c)	17	0.03 (0.2)	15.13 (89.0)	0.26 (1.5)	7200	54	40.50 (75.0)	9.72 (18.0)	3.78 (7.0)
Caprolactam/H ₂ SO ₄ (2d)	16.7	0.03 (0.2)	14.86 (89.0)	0.32 (1.9)	7000	53.3	39.44 (74.0)	9.06 (17.0)	4.80 (9.0)
N,N-Diisopropylformamid/H ₂ SO ₄ (1f)	20	0.05 (0.2)	17.76 (88.8)	0.39 (1.9)	7200	50	39.48 (79.0)	5.65 (11.3)	3.24 (6.48)
N,N-Diisobutylformamid H ₂ SO ₄ / 1g	18.7	0.04 (0.2)	16.27 (87.0)	0.34 (1.8)	7300	50	39.00 (78.0)	6.50 (13.0)	2.00 (4.0)
Formylpyrrolidin/H ₂ SO ₄ (4)	14.7	0.13 (0.9)	12.36 (8.41)	0.28 (1.9)	4800	63.3	40.50 (64.0)	13.61 (21.5)	6.13 (9.7)
Formylpiperidin/H ₂ SO ₄ (5)	17.3	0.04 (0.2)	15.36 (88.8)	0.29 (1.7)	5200	56.7	39.67 (70.0)	10.04 (17.7)	4.70 (8.3)
N-Methylformanilid/H ₂ SO ₄ (7)	11.3	0.07 (0.6)	9.89 (87.5)	0.12 (1.1)	5400	86.7	36.41 (41.0)	20.81 (23.5)	15.61 (18.0)

<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyloxamid/ H ₂ SO ₄ (1:1) (8)	22	0.07 (0.3)	19.42 (88.3)	0.41 (1.9)	6600	48	38.43 (80.1)	3.36 (7.0)	3.31 (6.9)
Formylmorpholin/H ₂ SO ₄ (6)	10	0.09 (0.9)	8.65 (86.5)	0.13 (1.3)	5100	63.3	41.15 (65.0)	12.03 (19.0)	3.80 (6.0)
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff/H ₂ SO ₄ (3b)	16.7	0.04 (0.2)	14.51 (86.9)	0.24 (1.4)	6800	53.3	39.91 (74.9)	8.31 (15.4)	4.30 (8.1)
Harnstoff/H ₂ SO ₄ (3a)	12.7	0.11 (0.9)	10.66 (83.8)	0.23 (1.8)	4900	66.7	41.35 (62.0)	10.67 (16.0)	4.67 (7.0)
<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenharnstoff/H ₂ SO ₄ (10b)	18.6	0.04 (0.2)	15.62 (84.0)	0.28 (1.5)	-	51.5	38.63 (75.0)	8.76 (17.0)	3.61 (7.0)
<i>N,N'</i> -Ethylenharnstoff/H ₂ SO ₄ (10a)	12,6	0,11 (0.9)	10.33 (82.0)	0.18 (1.4)	-	73	43.07 (55.0)	10.95 (15.0)	4.38 (6.0)
<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -propylenharnstoff/H ₂ SO ₄ (11b)	0.7	0.00 (0.0)	0.70 (100.0)	0.00 (0.0)	-	83.3	35.82 (43.0)	19.16 (23.0)	14.16 (17.0)
<i>N,N'</i> -Propylenharnstoff/H ₂ SO ₄ (11a)	0,7	0.00 (0.0)	0.70 (100.0)	0.00 (0.0)	-	86	36.98 (43.0)	18.92 (22.0)	16.34 (19.0)
Morpholinocyclohexen/ H ₂ SO ₄ (60)	0.7	0.00 (0.0)	0.70 (100.0)	0.00 (0.0)	-	93.3	41.05 (44.0)	18.66 (20.0)	16.79 (18.0)
N-Methylimidazol/H ₂ SO ₄ (12)	0.7	0.00 (0.0)	0.70 (100.0)	0.00 (0.0)	-	95.3	44.79 (47.0)	21.92 (23.0)	20.01 (21.0)
Triethylammoniumhydrogen-sulfat (13)	3	0.00	3.00	0.00	-	94	42.30 (45.0)	21.62 (23.0)	18.80 (20.0)

**zu Vergleichszwecken wurde auch das bereits in Tabelle 50 dargestellte Aufschlussergebnis mit dem DMF/H₂SO₄ Addukt in die Tabelle aufgenommen. *Die Prozentangaben beziehen sich auf die Holzmasse. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Masse des Lignins bzw. Faserstoff.

Anioneneinflüsse auf das Delignifizierungsvermögen von Aufschlusssystemen, die als Aktivatoren N,N-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalze enthalten

Fichtenholzmehlaufschlüsse mit N,N-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalzen (Anionen: HSO_4^- , CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , SO_4^{2-} , BF_4^-) in Methoxyethanol. Entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Seite 164) wird Fichtenholzmehl in Methoxyethanol mit dem betreffenden Iminiumsalz im Massenverhältnis ($m_{\text{H}}:m_{\text{L}}:m_{\text{IL}}$) = 15:108:2 bei 124 °C, 2 h umgesetzt. Die dabei erzielten Resultate sind in Tabelle 47 zusammengefasst. Die Daten der Tabelle sind in den Abbildungen 47, 48 graphisch dargestellt.

Tabelle 47. Fichtenholzmehlaufschlüsse in Methoxyethanol in Gegenwart von *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalzen (Variation der Anionen). Bedingungen: $[\xi = (m_H:m_L:m_{HL}) = 15:108:2]$; 2 h, 124 °C.

Katalysator	Ausbeute [%]*	Rohlignin Zusammensetzung			Ausbeute [%]*	Rohfaserstoff (Rohcellulose) Zusammensetzung		
		Cellulose* [%]	Lignin* [%]	Hemicellulose* [%]		Cellulose* [%]	Lignin* [%]	Hemicellulose* [%]
DMF/H ₂ SO ₄ (1b)	24	0.4 (1.7)	20 (83.3)	0.5 (2.1)	50	38 (76)	4 (8)	3 (6)
DMF/H ₃ PO ₄ (1j)	1	0 (0.0)	1.0 (100.0)	0 (0.0)	98	44 (44.9)	22 (22.4)	15 (15.3)
DMF/CH ₃ SO ₃ H (1k)	9	0.1 (1.1)	8 (88.9)	1 (11.1)	62	40 (54.5)	16 (25.8)	6 (9.7)
DMF/CF ₃ SO ₃ H (1l)	15	0.2 (1.3)	13 (86.7)	0.2 (1.3)	57	37 (64.9)	10 (17.5)	5 (8.8)
2DMF/H ₂ SO ₄ (1h)	7	0.1 (1.4)	5 (71.4)	0.2 (2.9)	70	40 (57.1)	17 (24.3)	10 (14.3)
DMF/HBF ₄ (1n)	13	0.3 (2.3)	12 (92.3)		51	35 (68.6)	10 (19.6)	4 (7.8)

*Die Prozentangaben sind auf die Holzmasse bezogen; Werte in Klammern beziehen sich auf die Masse des Lignins bzw. der Cellulose.

Aufschlüsse von Fichtenholz in Methoxyethanol mit Addukten aus DMF und Schwefelsäure unter Variation des Stoffmengenverhältnisses $r = (n_{DMF}/n_{H_2SO_4})$

Die Aufschlussversuche werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Seite 164) durchgeführt. Bei den Versuchen werden stets 16.5 g Fichtenholzmehl (Wassergehalt 10%) oder 16.5 g Fichtenhackschnitzel (Wassergehalt 10%) in Methoxyethanol oder Tetrahydrofurfurylalkohol mit der ionischen Flüssigkeit erhitzt.

Werden Hackschnitzel verwendet, wird die erhaltene Cellulose nach dem Aufschluss getrocknet und gesiebt (Filtergröße 0.25 mm), um den Splittergehalt zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 48 und 49 zusammengefasst und in den Abbildungen 47 und 48 graphisch dargestellt.

Tabelle 48. Ausbeute und Zusammensetzung von Ligninen bzw. Faserstoffen beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit ionischen Flüssigkeiten unterschiedlicher Acidität in organischen Lösungsmitteln Versuchsansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{(\text{LM}+\text{Kat})} = 15:110)$; 2 h.

Katalysator	LM	Temperatur [°C]	Ausbeute und Analyse des Rohlignins				Ausbeute und Analyse der Rohcellulose			
			Lignin- Ausbeute* [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	Faser- ausbeute [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]
1i (0.8 g)	MeGI**	124	26.0	0.39	21.61	0.39	49.0	39.69	3.43	2.94
				(1.5)	(83.1)	(1.5)		(81.0)	(7.0)	(6.0)
1b (2 g)	MeGI	124	24.0	0.39	20.18	0.55	50.0	38.15	4.19	3.35
				(1.6)	(84.1)	(2.3)		(76.3)	(8.4)	(6.7)
1h (2 g)	MeGI	124	6.6	0.13	5.41	0.20	70.0	39.90	16.8	7.70
				(2.0)	(82.0)	(3.0)		(57.0)	(24.0)	(11.0)
1b (2 g)	THFA	150	25.0	0.68	21.66	0.18	46.7	37.03	4.11	1.79
				(2.7)	(86.6)	(0.7)		(79.3)	(8.8)	(3.8)
1h (2 g)	THFA	150	24.7	0.49	21.58	0.35	50.0	43.50	2.75	3.40
				(2.0)	(87.4)	(1.4)		(87.0)	(5.5)	(6.8)
8 (2 g)	MeGI	124	22.0	0.07	19.42	0.41	48.0	38.43	3.36	3.31
				(0.3)	(88.3)	(1.9)		(80.0)	(7.0)	(6.9)
9 (2 g)	MeGI	124	23.3	0.82	21.37	4.64	46.0	39.10	3.68	2.07
				(3.5)	(91.7)	(19.9)		(85.0)	(8.0)	(4.5)

**MeGI = Methoxyethanol. *Die Prozentangaben beziehen sich auf die Holzmasse. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Masse des Lignins bzw. Faserstoff.

Tabelle 49. Ausbeute und Zusammensetzung von Ligninen bzw. Faserstoffen beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln mit Schwefelsäure bzw. Addukten **1b** bzw. **1i** in Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol. Versuchsansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{(\text{LM}+\text{Kat})}) = 15:85$; 4 h.

Katalysator	LM	Temp. [°C]	Ausbeute und Analyse des Rohlignins					Ausbeute und Analyse der Rohcellulose				
			Lignin-Ausbeute* [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC [%]*	Molmasse [g/mol]	Cellulose-Ausbeute* [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	Splitter* [%]
H ₂ SO ₄ (0.2 g)	MeGl**	124	13.3	0.02 (0.2)	11.74 (88.2)	0.19 (1.4)	8700	43.3	32.26 (74.5)	6.84 (15.8)	3.86 (8.9)	13.3
1i (0.8 g)	MeGl	124	23.0	0.06 (0.3)	20.70 (90.0)	0.55 (2.4)	8800	50.6	39.37 (77.8)	5.06 (10.0)	3.80 (7.5)	1.3
1b (1 g)	MeGl	124	18.0	0.03 (0.2)	16.02 (89.0)	0.33 (1.8)	8600	46.6	35.42 (76.0)	6.62 (14.2)	4.15 (8.9)	6
1b (1 g)	THFA	150	16.0	0.03 (0.2)	13.38 (83.6)	0.26 (1.6)	7100	40.0	28.40 (71.0)	6.00 (15.0)	3.78 (9.5)	20

*Die Prozentangaben beziehen sich auf die Holzmasse. Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Masse des Lignins bzw. Faserstoff. **MeGl = Methoxyethanol (Methoxyethanol)

Untersuchungen zur Stabilität der Aufschlusssysteme

Bei den Versuchen wird 1 g ionische Flüssigkeit mit 54 g Lösungsmittel und 0.5 g Wasser 2 h auf 124 °C (Methoxyethanol) bzw. 150 °C (Tetrahydrofurfurylalkohol) erhitzt. Der Ansatz wird mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Die Menge des Destillationsrückstands und die Menge des abdestillierten Alkohols werden durch Wägung bestimmt. Die Qualität des Alkohols wird anhand der Einheitlichkeit des Siedepunktes und des Brechungsindex bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Holzaufschlüsse von Laubholz (Pappel, Buche) und Nadelholz (Fichte)

Allgemeine Vorschrift:

In einem 250 ml Kolben mit Steigrohr werden 16.5 g des Rohstoffs (Holzmehl oder Hackschnitzel, Wassergehalt 10%) mit 2.0 g (11.7 mmol) DMF/H₂SO₄-Addukt **1b** und Tetrahydrofurfurylalkohol auf 124 °C (Versuche mit Holzmehl) bzw. 150°C (Versuche mit Hackschnitzeln) erhitzt und magnetisch gerührt. Bei Holzmehlen werden 110 g Aufschlussreagenz (Lösungsmittel + DMF/H₂SO₄), im Falle von Hackschnitzeln 85 g Aufschlussmittel verwendet. Nach dem Abkühlen wird die ungelöste Cellulose über eine Glasfilternutsche (G4) abgesaugt. Die zurückbleibende Cellulose wird mehrmals mit Aceton gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet. Werden Hackschnitzel verwendet, wird die erhaltene Cellulose gesiebt (Filtergröße 0.25 mm), um den Splittergehalt zu ermitteln.

Aus dem Filtrat wird das Aceton im Rotationsverdampfer entfernt und anschließend das Lignin durch Zugabe von ca. 200 ml Wasser gefällt, abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 24, 25 und 50, 51 zusammengefasst und in den Abbildungen 55-58 graphisch dargestellt.

Tabelle 50. Ausbeuten von Ligninen und Faserstoffen sowie deren Zusammensetzung beim Aufschluss von Laubholz-Mehlen.

[Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}:m_{LM}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C. Das Holzmehl wurde von der Firma JRS bezogen. HM = Holzmehl

Rohstoff	Ausbeuten und Analysen des Rohlignins					Ausbeuten und Analyse der Rohcellulose			
	Lignin- ausbeute* [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	Molmasse [g/mol]	Cellulose- ausbeute* [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]
Pappel HM	17.5	0.02 (0.1)	15.05 (88.6)	0.14 (0.8)		48	38.08 (79.3)	1.38 (2.9)	4.64 (9.7)
Buche HM	17	0.03 (0.2)	14.69 (86.4)	0.20 (1.2)		49	37.55 (76.6)	3.10 (6.3)	4.64 (9.5)
Fichte HM	24	0.39 (1.6)	20.18 (84.0)	0.55 (2.3)	7100	50	38.15 (76.3)	4.19 (8.4)	3.35 (6.7)

*Prozentangaben: Die Werte beziehen sich auf die Holzmasse, die Werte in Klammern beziehen sich auf die Lignin- bzw. Cellulosemasse.

Tabelle 51. Ausbeuten von Ligninen und Faserstoffen sowie deren Zusammensetzung beim Aufschluss von Laubholz-Hackschnitzeln. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Hackschnitzel}}:m_{(1b+\text{Tetrahydrofurfurylalkohol})}) = 15:85$]; 150 °C. * HS vorher 1 Woche vor dem Aufschluss ins Lösungsmittel eingelegt. Die Hackschnitzel wurden von der Firma SCA, Stockholm bezogen. HS=Hackschnitzel

Rohstoff	Aufschluss- zeit [min]	Ionische Flüssigkeit [%]	Ausbeute [%]	Rohlignin Zusammensetzung				Ausbeute [%]	Rohcellulose Zusammensetzung			
				Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	Molmasse [g/mol]		Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	Splitter [%]
Buche HS	90	6.6	4.2	0.00	3.48	0.05	5000	10.5	7.73	0.44	1.14	81.5
Buche HS	180	6.6	5	0.00	4.13	0.07	4700	12	9.49	0.67	1.40	75
Buche HS	240	6.6	5.8	0.05	4.88	0.07	3700	13.5	10.28	0.82	1.51	67.5
Buche HS	180	25	13.6	0.01	11.55	0.13	2900	35.5	29.12	1.17	2.23	22.5
Buche HS**	150	6.6	15.7	0.06	13.09	0.31	3200	44	33.46	2.11	5.24	18

*Prozentangaben: Die Werte beziehen sich auf die Holzmasse, die Werte in Klammern beziehen sich auf die Lignin- bzw. Cellulosemasse; **Hackschnitzel wurden eine Woche vor dem Aufschluss in das Lösungsmittel eingelegt.

Größe und Qualität des Aufschlussguts

Die Fichtenholzschnitzel (HS) werden in Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) in Gegenwart des DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) im Massenverhältnis ($m_{\text{HS}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{THFA}}$) = 15:1:84 gemäß der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Bedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 52 zusammengefasst und in den Abbildungen 59, 60 graphisch aufbereitet.

Tabelle 52. Ausbeuten von Ligninen und Faserstoffen sowie deren Zusammensetzung beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln unterschiedlicher Größe und Qualität. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Hackschnitzel}}:m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{Tetrahydrofurfurylalkohol}}) = 15:1:84$]; 150 °C unter Variation der Aufschlusszeiten.

Rohstoff	Aufschlusszeit [min]	Ausbeute [%]	Rohlignin Zusammensetzung			molare Masse [%]	Ausbeute [%]	Rohcellulose Zusammensetzung			Splitter [%]
			Cellulose** [%]	Lignin** [%]	HemiC** [%]			Cellulose** [%]	Lignin** [%]	HemiC** [%]	
Fichten Späne	120		0.15	21.89	0.44	7200		42.07	4.97	3.94	0
JRS Fichte HS	90		0.01	9.87	0.17	8500		22.88	2.72	2.28	43.8
JRS Fichte HS*	180	5.0	0.02	12.87	0.24	7200	12	22.98	1.52	1.41	37.4
JRS Fichte HS*	240	5.8	0.03	17.96	0.31	6600	13.5	29.12	1.98	2.53	19.7
Stendal Fichte HS	90	4.5	0.02	10.99	0.22	7000	21.6	18.47	2.01	1.52	47.9
Stendal Fichte HS	180	18.2	0.03	15.58	0.36	5400	31.9	27.83	1.21	1.67	27.7
Stendal Fichte HS	240	21	0.05	19.55	0.45	7300	35.3	39.03	2.75	3.10	8.8

*schlechtere Qualität (Rinden-haltige Hackschnitzel mit Pilzbefall); **Prozentangaben: Die Werte beziehen sich auf die Holzmasse, die Werte in Klammern beziehen sich auf die Lignin- bzw. Cellulosemasse.

Einfluss des Wassergehalts im Lösungsmittel bzw. im Aufschlussgut

Hackschnitzel mit einem Gehalt von 50% Wasser werden so getrocknet, dass sie noch einen Wassergehalt von 0%, 10% und 20% besitzen. Im Falle des Holzmehls, das üblicherweise 10% Wasser enthält, wird der Wassergehalt eingestellt, durch Schleppen mit Cyclohexan oder auf 0-50% durch die Zugabe von Wasser.

Die Aufschlussversuche in Methoxyethanol (2 h, 124 °C) werden entsprechend den allgemeinen Vorschriften durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 53 zusammengestellt und in den Abbildungen 61-62 graphisch aufbereitet.

Tabelle 53. Ergebnisse beim Aufschluss von Fichtenholzmehl bzw. Fichtenhackschnitzeln unterschiedlichen Wassergehalts mit Methoxyethanol in Gegenwart des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**)

Rohstoff	Wassergehalt	Ausbeute und Zusammensetzung Rohlignin				Ausbeute und Zusammensetzung Rohcellulose				
		Ligninausbeute [%]	Cellulose [%]	Lignin [%]	HemiC [%]	Celluloseausbeute [%]	Cellulose [%]	Lignin [%]	HemiC [%]	Splitter [%]
HM Fichte	0%	23.3	0.06	20.18	0.37	51.3	37.27	4.67	3.76	-
			(0.3)	(86.6)	(1.6)		(76.7)	(9.1)	(7.3)	
HM Fichte	10% bez auf HM	24	0.39	20.18	0.55	50	38.15	4.19	3.35	-
			(1.6)	(84.1)	(2.3)		(76.3)	(8.4)	(6.7)	
HM Fichte	50% bez auf HM	7.3	0.04	6.46	0.06	77	43.50	1.87	11.78	-
			(0.5)	(88.5)	(0.8)		(56.5)	(2.4)	(15.3)	
HM Fichte	50% bez auf LM	2	0.00	2.00	0.00	81	43.74	17.01	12.96	-
			(0.0)	(100.0)	(0.0)		(54.0)	(21.0)	(16.0)	
	10% bez auf HS	22.6	0.05	19.55	0.45	45	21.69	1.53	3.10	8.8
HS Fichte			(0.2)	(86.5)	(2.0)		(48.2)	(3.4)	(6.9)	
	20% bez auf HS	21	0.04	18.27	0.44	42	36.54	2.48	2.94	9.5
HS Fichte			(0.2)	(87.0)	(2.1)		(87.0)	(5.9)	(7.0)	
	50% bez auf HS	9	0.02	7.47	0.17	25	22.25	1.53	1.25	50
HS Fichte			(0.2)	(83.0)	(1.9)		(89.0)	(6.1)	(5.0)	
	10% bez auf LM	1	0.00	1.00	0.00	1	1.00	0.00	0.00	98
HS Fichte			(0.0)	(100.0)	[0.0]		(100.0)	(0.0)	(0.0)	

[Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\mathbf{1b}}:m_{\text{Methoxyethanol}}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C.

[Ansatz: $\xi(m_{\text{Hackschnitzel}}:m_{\mathbf{1b}}:m_{\text{Methoxyethanol}}) = 15:1:84$]; 4h, 124 °C.

Aufschlusseffizienz und Flottenverhältnis

In einem 250 ml Kolben mit Luftkühler wird Fichtenholzmehl (im Allgemeinen 16.5 g) welches 10% Wasser enthält mit 2 g **1b** und den jeweiligen Mengen Methoxyethanol bei 125 °C 2 h magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen wird die ungelöste Cellulose über eine Glasfilternutsche abgesaugt (G4). Die zurückbleibende Cellulose wird mehrmals mit Aceton gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet.

Aus dem Filtrat wird das Aceton im Rotationsverdampfer entfernt und anschließend das Lignin durch Zugabe von ca. 100 ml Wasser gefällt, abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet und ausgewogen. Die Resultate sind in den Tabellen 26, 54 und 55 zusammengestellt und in den Abbildungen 63, 64 graphisch aufbereitet.

Tabelle 54. Ligninausbeuten und Ligninzusammensetzung beim Aufschluss von Fichtenholzmehl unter Variation des Flottenverhältnisses. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{1b}}) = 15:2$]; 2 h, 124 °C

Methoxy- ethanol- masse [g]	Holzmehl- masse [g]	Flotten- verhältnis	Lignin- Ausbeute* [%]	Zusammensetzung Lignin*			
				Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	molare Masse [%]
80.5	16.5	1:5	21	0.06 (0.3)	18.50 (88.0)	0.40 (1.9)	9600
120.5	16.5	1:7.3	24	0.39 (4.2)	20.18 (85.0)	0.55 (2.3)	7200
163	16.5	1:10	22	0.06 (0.3)	18.70 (85.0)	0.37 (1.7)	6900
245	16.5	1:15	23	0.05 (0.2)	20.01 (87.0)	0.31 (1.3)	6600

*Prozentangaben sind bezogen auf die Holzmasse; Werte in Klammern sind auf die isolierte Ligninmasse bezogen.

Tabelle 55. Celluloseausbeuten und Cellulosezusammensetzung beim Aufschluss von Fichtenholzmehl unter Variation des Flottenverhältnisses. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}) = 15:2$]; 2 h, 124 °C

Methoxy- ethanol- masse	Holzmehl- masse [g]	Flotten- verhältnis	Cellulose- Ausbeute* [%]	Zusammensetzung Cellulose*		
				Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]
80.5	16.5	1:5	50	38.70 (77.4)	4.50 (9.0)	4.00 (8.0)
120.5	16.5	1:7.3	50	38.15 (77.9)	4.19 (8.4)	3.35 (6.7)
163	16.5	1:10	53	39.22 (74.0)	4.51 (8.3)	4.51 (8.5)
245	16.5	1:15	52	38.00 (73.0)	3.90 (7.5)	4.21 (8.4)

*Prozentangaben sind bezogen auf die Holzmasse; Werte in Klammern sind auf die isolierte Masse der Bestandteile bezogen.

7.4.4. Statistischer Versuchsplan

Aufschlussversuche – allgemeine Vorschrift

In einem 250 ml Kolben mit Steigrohr werden kleine Fichtenhackschnitzel (im Allgemeinen 16.5 g), welche 10% Wasser enthalten mit der ionischen Flüssigkeit **1b** in Tetrahydrofurfurylalkohol unter magnetischem Rühren erhitzt (Bedingungen siehe Tabelle 56). Nach dem Abkühlen wird die ungelöste Cellulose über eine Glasfilternutsche abgesaugt (G4). Die zurückbleibende Cellulose wird mehrmals mit Aceton gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet.

Aus dem Filtrat wird das Aceton im Rotationsverdampfer entfernt und anschließend das Lignin durch Zugabe von ca. 100 ml Wasser gefällt, abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet und ausgewogen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 27, 28 und 56 dargestellt. In Abbildung 67 sind die Resultate graphisch aufbereitet.

Tabelle 56. Ergebnisse bei Aufschlussversuchen mit kleinen Fichtenhackschnitzeln unter Variation der Parameter Temperatur T, Zeit t und Konzentration der ionischen Flüssigkeit
1b. Flottenverhältnis 1:5. Die Ergebnisse wurden zur rechnerischen Ermittlung der optimalen Extraktionsbedingungen herangezogen.

Nr.	Versuchsbedingungen			Lignin Zusammensetzung				Faserstoff Zusammensetzung				
	T[°C]	t [min]	c IL [%]	Rohlignin- ausbeute [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	molare Masse [g/mol]	Faserstoffaus- beute [%]	Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]
1	160	150	15	74.7	0.10 (0.2)	37.91 (84)	0.31 (0.7)	5000	40.7	36.54 (89.8)	0.08 (0.2)	0.61 (1.5)
2	115	120	4.5	18.0	0.03 (0.2)	15.48 (86)	0.29 (1.6)	7300	59.3	48.63 (82.0)	3.68 (6.2)	4.74 (8.0)
3	100	120	15	10.7	0.02 (0.2)	9.12 (85.2)	0.15 (1.4)	7800	77.3	43.29 (56.0)	14.30 (18.6)	7.50 (9.7)
4	160	97	11.5	27.3	0.08 (0.3)	23.30 (84.2)	0.28	4500	42.7	40.04 (93.8)	0.13 (0.3)	0.98 (2.3)
5	160	71	8	28.7	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	4400	41.3	37.58 (91)	0.25 (0.60)	0.91 (2.2)
6	145	120	11.5	30.0	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	4600	45.3	38.96 (86.0)	0.72 (1.6)	1.00 (2.2)
7	145	150	4.5	28.0	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	4300	41.3	37.58 (91)	0.33 (0.8)	1.03 (2.5)
8	100	150	1	4.7	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	0.00 (0.0)	3800	85.3	55.45 (65.0)	18.34 (21.5)	11.94 (14.7)
9	115	45	11.5	14.7	0.02 (0.1)	12.41 (84.4)	0.22 (1.5)	7500	75.3	48.95 (65.0)	9.64 (12.8)	6.70 (8.9)
10	130	71	1	20.0	0.03 (0.2)	17.40 (87.0)	0.32 (1.6)	6900	58.7	45.71 (77.9)	3.75 (6.4)	4.69 (8.0)
11	160	120	1	28.0	0.09 (0.3)	24.36 (87.0)	0.53 (1.9)	3800	42.0	39.48 (94.0)	0.29 (0.7)	1.26 (3.0)
12	100	71	4.5	6.7	0.01 (0.1)	5.67 (84.6)	0.08 (1.2)	4200	78.0	49.92 (64.0)	15.91 (20.4)	8.14 (10.4)
13	115	150	11.5	28.7	0.06 (0.2)	22.88 (79.4)	0.46 (1.6)	7700	55.3	45.28 (84.9)	2.26 (4.1)	3.79 (6.9)
14	130	71	15	28.7	0.05 (0.2)	25.45 (88.7)	0.31 (1.1)	5700	47.0	39.06 (93.0)	0.59 (1.2)	1.30 (3.1)
15	145	45	4.5	28.7	0.09 (0.3)	23.74 (82.7)	0.54 (1.9)	4600	47.3	42.10 (89.0)	0.95 (2.0)	1.99 (4.2)
16	115	120	4.5	19.3	0.04 (0.2)	16.41 (95.0)	0.33 (1.7)	6700	52.0	44.72 (86.0)	2.6 (5.0)	3.80 (7.3)

7.4.5. Abhängigkeit der Ligninbeschaffenheit von der Aufarbeitungsmethode

Fichtenholzmehl wird entsprechend der allgemeinen Vorschrift (Seite 164) mit der ionischen Flüssigkeit **1b** in Methoxyethanol aufgeschlossen [Massenverhältnis ξ ($m_H:m_{IL}:m_{LM}$) = 15:2:108; 124 °C, 2 h]. Danach werden drei Aufarbeitungsmethoden angewendet: Nach dem Abfiltrieren der Cellulose wird das Lignin isoliert.

- a) durch Zugabe von Wasser zum Filtrat.
- b) das Filtrat wird im Membranpumpenvakuum destillativ von Methoxyethanol befreit und aus dem Rückstand das Lignin durch Wasserzugabe gefällt.
- c) das Filtrat wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und anschließend im Vakuum destillativ von Methoxyethanol befreit. Das Lignin wird durch Zugabe von Wasser zum Destillationsrückstand gefällt.

Das Lignin wird bei allen drei Versuchen abfiltriert und getrocknet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 29 und 57 zusammengestellt. Eine graphische Darstellung der Resultate findet sich in Abbildung 71.

Tabelle 57. Lignin aus Fichtenholzmehl mit **1b** in Methoxyethanol unter Variation der Aufschlussbedingungen. [$\xi(m_H:m_{IL}:m_{THFA}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

Versuch/Aufarbeitungs- methode	Ausbeute* [%]	Zusammensetzung Lignin*			
		Cellulose* [%]	Lignin* [%]	HemiC* [%]	molare Masse [%]
1 ^a	24	0.39 (1.6)	20.2 (84)	0.5 (2.1)	7100
2 ^b	22	0.22 (1.0)	18.9 (86)	0.3 (1.4)	21000
3 ^c	21	0.06 (0.3)	18.5 (88.1)	0.3 (1.4)	7300

*Prozentangaben sind auf die Holzmasse bezogen; Werte in Klammern sind auf die isolierte Masse von Lignin bezogen; Aufarbeitung (nach Abtrennung der Cellulose): ^aLignin durch Wasserzugabe gefällt; ^bMethoxyethanol im Vak. entfernt und Lignin durch Wasserzugabe gefällt; ^cmit Natriumcarbonat neutralisiert, Methoxyethanol im Vak. entfernt und Lignin durch Wasserzugabe gefällt.

7.4.6. Gewinnung von Hemicellulose aus dem Aufschlussgemisch sowie Versuche zur Fällung von Lignin mit organischen Lösungsmitteln

Gewinnung von Hemicellulose aus dem Aufschlussgemisch

Wie vorstehend beschrieben, werden 16.5 g Fichtenholzmehl aufgeschlossen und aufgearbeitet. Nach der Extraktion der Harze wird der Extraktionsrückstand im Vakuum von Resten des Extraktionsmittels befreit. Der Rückstand wird unter Rühren in 100 ml Wasser eingetragen, wobei sich das Lignin abscheidet. Es wird abfiltriert, mit ca. 50 ml Wasser gewaschen, getrocknet und ausgewogen. Die vereinigten Wasserphasen werden im Vakuum eingedampft. Die Hemicellulosen bleiben als bräunliches Öl zurück. Verwendet man zur Fällung von Lignin anstelle von Wasser organische Lösungsmittel (je ca. 100 ml) wie Ethanol, Diethylether oder 1,2-Dimethoxyethan, so sind die Ligninausbeuten wesentlich geringer. Die bei den Versuchen ermittelten Werte sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Orientierender Versuch zur Verwendung von Gemischen aus Lignin und Hemicellulose

In einem 250 ml Kolben mit Luftkühler werden 16.5 g Fichtenholzmehl (Wassergehalt 10%) 2 g (11.7 mmol) **1b**, 10 g des betreffenden mehrwertigen Alkohols (Polyethylenglycol 600 (PEG), Polypropylenglycol 800 (PPG), Triethylenglycol (TEG), Glycerin) und 98 g Methoxyethanol bei 124 °C 2 h magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen wird die ungelöste Cellulose über eine Glasfilternutsche (G4) abgesaugt. Die zurückbleibende Cellulose wird mehrmals mit Aceton gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet. Die Celluloseausbeuten sowie die Zusammensetzung der Cellulosefraktionen sind in Tabelle 58 zusammengefasst und in Abbildung 72 graphisch dargestellt.

Das Filtrat wird durch die Zugabe von ca. 2 g (24 mmol) Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, erneut filtriert und anschließend im Vakuum eingengt.

Tabelle 58. Fichtenholzmehlaufschluss in Gegenwart von Oligoglycolen bzw. Glycerin. Ausbeuten und Zusammensetzung der Rohcellulose. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{Methoxyethanol}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:98:10$]; 2 h, 124 °C.

Lösungsmittel (LM)	Cellulose- ausbeute [%]	Zusammensetzung Rohcellulose		
		Cellulose [%]	Lignin [%]	HemiC [%]
MeGI PEG (9:1) ¹	52	52	0.76	39.52
MeGI PPG (9:1) ²	60	60	0.6	36.00
MeGI TEG (9:1) ³	51	51	0.76	38.91
MeGI Glycerin (9:1)	48	48	0.78	37.44

¹Polyethylenglycol 600; ²Polypropylenglycol 800; ³Triethylenglycol

7.5. Untersuchungen zur Löslichkeit von Lignin in organischen Lösungsmitteln

Für die folgenden Versuche wurde Lignin verwendet, das beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit Tetrahydrofurfurylalkohol in Gegenwart des DMF/H₂SO₄ Addukts (**1b**) unter den nachstehend angegebenen Bedingungen nach der allgemeinen Vorschrift erhalten wurde [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:84:1$; 150 °C, 90 min].

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde im Allgemeinen untersucht, ob sich 1 g Lignin in 10 ml des betreffenden Lösungsmittels löst. Hierzu wird ein Gemisch aus 1 g Lignin mit 10 ml des betreffenden Lösungsmittels 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Die Masse des Rückstandes entspricht der Menge des gelösten Lignins. Die bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

Versuche zum Zusammenhang zwischen Acetonlöslichkeit des Lignins und Qualität des Aufschlussguts:

Um den Zusammenhang zwischen Acetonlöslichkeit und Qualität des Aufschlussguts zu ermitteln, wurden zunächst Lignine entsprechend der allgemeinen Vorschrift hergestellt und bei den nachstehend beschriebenen Versuchen verwendet. Dazu wurden 16.5 g (Wassergehalt 10%) Hackschnitzel (Fichte oder Buche) mit einem Gemisch aus 1 g (5.8 mmol) DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) und 84 g (0.82 mol) Tetrahydrofurfurylalkohol bei 150 °C umgesetzt. Die jeweiligen Aufschlusszeiten sind in Tabelle 33 angegeben.

Fraktionierung der Lignine:

2 g des jeweiligen Lignins werden mit 10 ml Aceton 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Der ungelöste Anteil wird abfiltriert und getrocknet. Das Filtrat wird im Vakuum eingedampft. Von den so erhaltenen Ligninfraktionen werden die molaren Massen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 angegeben.

Versuche zum Zusammenhang zwischen Acetonlöslichkeit des Lignins und Lösungsmittel:

Um den Zusammenhang zwischen Acetonlöslichkeit und Art des zum Aufschluss verwendeten Lösungsmittels zu ermitteln, wurden die für die nachstehend beschriebenen Versuche verwendeten Lignine entsprechend der allgemeinen Vorschrift hergestellt. Dazu wurden 16.5 g Fichtenholzmehl (Wassergehalt 10%) mit einem Gemisch aus 2 g (11.5 mmol) DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) und 108 g Lösungsmittel (Tetrahydrofurfurylalkohol, 2-Tetrahydrofurfurylmethyl-*tert*-butylether, Solketal, 4-*tert*-Butoxymethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan, Cyclohexanomethylenacetal, Cyclohexanonpropylenacetal, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan) bei 124 °C 2 h umgesetzt. Die Cellulose- und Ligninausbeuten sind in Tabelle 34 angegeben, ebenso wie die analytische Charakterisierung der Lignine und deren acetonlöslichen Anteile.

Versuche zur Verbesserung der Acetonlöslichkeit von Ligninen:

Für die folgenden Versuche wurde das Lignin Nr. 1 aus Tabelle 34 verwendet [Ansatz: $\xi(m_{\text{FichtenHM}}:m_{\text{THFA}}:m_{\text{1b}} = 15:108:2; 124 \text{ °C } 124 \text{ min}]$. Das so erhaltene Lignin wurde nun unter Aufschlussbedingungen nachbehandelt.

Umsetzung unter Aufschlussbedingungen mit dem DMF/H₂SO₄-Addukt in Tetrahydrofurfurylalkohol bzw. 4-Hydroxymethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (Solketal)

2 g Lignin werden mit 0.5 g (2.9 mmol) **1b** in 10 g des betreffenden Lösungsmittels 1.5 h bei 150 °C umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das gelöste Lignin durch Zugabe von 20 ml Wasser gefällt und getrocknet.

Umsetzung von 2,2-Dimethoxypropan mit Lignin in Gegenwart von Schwefelsäure bei Raumtemperatur.

Ein Gemisch aus 2 g Lignin, 0.1 g (1 mmol) Schwefelsäure und 10 g 2,2-Dimethoxypropan (0.1 mol) wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lignin wird aus der

Lösung durch Zugabe von ca. 20 g einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (ca. 0.2 mol/l) gefällt.

Umsetzung von Lignin mit Schwefelsäure in Dioxan

Ein Gemisch aus 2 g Lignin, 0.1 g (1 mmol) Schwefelsäure, 5 g Dioxan und 5 g Wasser wird 2 h bei 100 °C gerührt. Das Lignin wird durch Zugabe von ca. 20 ml Wasser gefällt.

Umsetzung von Lignin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin

Ein Gemisch aus 2 g Lignin, 0.1 g (0.8 mmol) Pyridin und 10 g Essigsäureanhydrid wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lignin wird durch Zugabe von ca. 30 ml einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung (0.5 mol/l) gefällt.

Die molare Masse und die Zusammensetzung der so gewonnenen Lignine sowie ihre Löslichkeit in Aceton wurden ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen finden sich in Tabelle 35.

Beeinflussung der Acetonlöslichkeit von acetonlöslichen Ligninen durch verdünnte Schwefelsäure

1 g der bei den vorstehend beschriebenen Versuchen erhaltenen, löslichen Lignine wurde nach dem Ausfällen und Trocknen 1 h in 25 ml 1%iger Schwefelsäure gekocht. Das so behandelte Lignin wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und erneut die Acetonlöslichkeit bestimmt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 35 als Fußnote angegeben.

Modellversuche ur Reaktivität der Lignine

Für die folgenden Versuche wurde Lignin verwendet, das aus Fichtenholzmehl mit dem DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) in Methoxyethanol unter Standardbedingungen erhalten wurde [ξ (m_H:m_{IL}:m_L) = 15:2:108]; 124 °C, 2 h.

Veresterung der Lignine

Acetylierung mit Acetylchlorid:

1 g Lignin aus Fichtenholzmehl mit dem Standardaufschluss [ξ (m_H:m_{IL}:m_L) = 15:2:108]; 124 °C, 2 h] in Methoxyethanol wird in 10 g (0.12 mol) Acetylchlorid gelöst und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden ca. 5 ml Acetylchlorid im Rotationsverdampfer abdestilliert. Aus dem Rückstand wird das Lignin unter Kühlen mit

Eis durch die Zugabe von 30 ml einer 5%igen NaHCO₃ Lösung ausgefällt. Das Lignin wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen (zweimal mit je 20 ml) und an der Luft getrocknet, Ausb. 0,8 g. Das so erhaltene acetylierte Lignin ist vollständig acetonlöslich und liefert bei der Hydroxygruppenanalyse folgende Werte:

Rohstoff	Aliphatische OH	Aromatische OH	COOH	molare Masse g/mol)
Ausgangslignin	2.03	1.7	0.11	7000
Acetyliertes Lignin	0.12	0.16	0.095	7100

$$\nu (\text{C=O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$$

Ethoxycarbonylcarbonylierung mit Oxalsäurediethylester

1 g Lignin wird in 10 g (68 mmol) Oxalsäurediethylester und 20 g Dioxan gelöst, mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 4 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird das Lignin mit 30 ml Wasser ausgefällt, abfiltriert, mit Wasser gewaschen (zweimal je 30 ml) und an der Luft getrocknet, Ausb. 0,7 g.

Molare Masse des eingesetzten Lignins: 7000 g/mol

Molare Masse des ethoxycarbonylcarbonylierten Lignins: 11000 g/mol

$$\nu (\text{C=O}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$$

Vilsmeier-Haack-Reaktion

1.8 g Lignin (molare Masse 7000 g/mol) werden in 10 g (0.13 mol) DMF gelöst. Die weitere Umsetzung mit Phosphorylchlorid erfolgte entsprechend der allgemeinen Vorschrift C im Organikum [**Schwetlik et al. 2001**].

Ausb. 1,4 g

$$\nu (\text{C=O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$$

Kolbe-Schmitt-Reaktion

1 g Lignin wird mit 1 g des Carboxylierungsmittels (Na₂CO₃ oder NaHCO₃) und 10 g des in Tabelle 36 genannten Lösungsmittels gemischt und unter Rühren 3 h auf die in Tabelle angegebene Temperatur erhitzt. Anschließend wird das Gemisch mit 30 ml Wasser versetzt und mit 1%iger Schwefelsäure neutralisiert. Das abgeschiedene Lignin wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen (zweimal mit je 30 ml) und an der Luft getrocknet und die Wasserlöslichkeit geprüft. Einzelheiten siehe Tabelle 36. Von den

Ligninen aus den Versuchen 2 und 8 (Tabelle 36) wurden die Hydroxygruppenzahlen bestimmt (Ergebnisse siehe Tabelle 37).

7.6. Einwirkung unterschiedlicher Aufschlussysteme auf die Rohfasern

Einfluss des Lösungsmittels auf den Abbau von Zellstofffasern

Bei den folgenden Versuchen wurden im Allgemeinen 7.5 g Zellstoff (Arbocel FIF 400, Langfaser Fichtencellulose der Firma JRS) mit 108 g des betreffenden Lösungsmittels und 0.5 g (2.3 mmol) DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) unter Rühren 85 min auf 150 °C erhitzt. Anschließend wurde der Zellstoff abfiltriert, mit Aceton gewaschen (zweimal mit je 30 ml), an der Luft getrocknet und gewogen. Die so erhaltenen Fasern wurden qualitativ mit einem Durchlichtmikroskop untersucht (100fach vergrößert, Zeiss Axio Scope). Die Ergebnisse sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Einfluss der Konstitution ionischer Flüssigkeiten auf den Abbau von Zellstofffasern

Bei den folgenden Versuchen werden 7.5 g Zellstoff mit 108.0 g (1.06 mol) Tetrahydrofurfurylalkohol und 0.5 g der betreffenden ionischen Flüssigkeit unter Rühren 85 min auf 150 °C erwärmt. Anschließend wird der Zellstoff abfiltriert, zweimal mit 30 ml Aceton gewaschen, an der Luft getrocknet und gewogen. Die zurückgewonnenen und getrockneten Fasern werden qualitativ unter dem Mikroskop untersucht. Ergebnisse siehe Tabelle 39.

7.7. Reaktion der verwendeten ionischen Flüssigkeit mit Alkoholen und Modellversuche zum Mechanismus der Aufschlussreaktionen

*Reaktion des Adduktes aus N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfat (**1a**) mit Alkoholen*

Das nach Literaturangaben [**Bredereck et al. 1964**] hergestellte DMF/DMS-Addukt (**1a**) wird mit dem betreffenden Alkohol [Stoffmengenverhältnis $\xi(m_{1a}:m_{Alk}) = 1:1.2$] versetzt. Nachdem das Gemisch 2 h bei 40 °C reagiert hat, wird das entstandene Methanol im Vakuum abdestilliert. Die Destillationsrückstände sind viskose, ölige, schwach gelbe Flüssigkeiten, die aus den rohen Salzen **74a-c, e** bestehen.

Wie die ¹H-NMR Spektren zeigen, erfolgt nicht nur ein Austausch der Methoxygruppe, sondern in gewissem Umfang (abhängig von der verwendeten Alkoholmenge) eine „Umesterung“ des Methylsulfatanions, weswegen eine elementaranalytische und spektroskopische Charakterisierung des Gemisches nur schwer möglich ist.

Dieser Problematik kann man entgehen, wenn man die Rohprodukte in die entsprechenden Tetraphenylborate überführt. Dies wurde für die Rohprodukte **74a**, **b** und das Rohprodukt **77** (Darstellung nachstehend) durchgeführt.

Darstellung von 3-Methyl-1,3-oxazolinium-methylsulfat (**77**) aus Ameisensäuremethylester

Zu 36 g (0.6 mol) Ameisensäuremethylester werden unter Rühren 37.5 g (0.5 mol) N-Methylethanolamin getropft. Danach fügt man ein linsengroßes Stück Natrium hinzu und rührt 4 h bei Raumtemperatur. Die flüchtigen Bestandteile werden abdestilliert (zum Schluss in Membranpumpenvakuum). Ausb. 51 g (0.5 mol, 100%) N-Methyl-N-hydroxyethyl-formamid farblose hochviskose Flüssigkeit.

Das Produkt wird unter Rühren mit 63 g (0.5 mol) Dimethylsulfat versetzt und 2 h auf 50 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird im Membranpumpenvakuum das Methanol entfernt. Ausb. 104 g (0.5 mol, 100%) rohes 3-Methyl-1,3-oxazolium-methylsulfat. ¹H-NMR (250MHz, CD₃CN): δ = 1,90 (s, 3H, NCH₃), 3,51 (s, 3H, OCH₃), 3,78 (t, 2H, J = 10Hz, NCH₂), 4,80 (t, 2H, J = 10Hz, OCH₂), 7,75 (s, 1H, CH).

N,N-Dimethyl-alkoxymethyleniminiumtetraphenylborate aus rohen N,N-Dimethyl-alkoxymethyleniminium-methylsulfaten – Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von 10 mmol der rohen Salze **74** bzw. **77** in 5 ml trockenem Acetonitril wird in der Siedehitze unter Rühren mit einer Lösung von 3.42 g (10 mmol) Natriumtetraphenylborat in 5 ml trockenem Acetonitril versetzt. Die ausgefallenen Salze werden heiß abfiltriert (Filterrückstand A), das Filtrat wird auf ca. 10 °C abgekühlt, wobei sich die Tetraphenylborate abscheiden, durch Filtration isoliert und aus Acetonitril umkristallisiert werden. Ausbeute von **74b** (Molmasse **74b**·241): 1.8 g (8.7 mmol, 100%).

N,N-Dimethyl-ethoxymethyleniminiumtetraphenylborat (**87a**)

Aus 1.7 g (9.5 mmol) des Addukts **1a** und 0.55 g (12 mmol) absol. Ethanol erhält man 1.8 g (8.5 mmol, 100%) des rohen Addukts **74a** als gelbraune viskose Flüssigkeit.

1 g (4.7 mmol) des rohen Addukts **74a** werden mit 1.6 g (4.8 mmol) Natriumtetraphenylborat in Acetonitril nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausbeute 1.1 g (2.6 mmol) 52% **87a** farblose Kristalle.

C ₂₉ H ₃₂ BNO (421.36):	ber	C 82.66	H 7.65	N 3.34
	gef	C 82.85	H 7.25	N 3.15

¹H-NMR (250MHz/CD₃CN): δ = 1.38 (t, 3H, J = 7Hz, CH₂-CH₃), 2.99 und 3.11 [s, je 3H, N(CH₃)₂], 4.46 (q, 2H, J = 7Hz, OCH₂), 6.8-7.3 [m, 20H, B(C₆H₅)₄], 7.82 (s, 1H, CH).

N,N-Dimethyl-butoxymethyleniminiumtetraphenylborat (87b)

Nach der vorstehenden allgemeinen Arbeitsvorschrift erhält man aus 1.7 g (10 mmol) des Addukts **1a** und 0.1 g (0.13 mol) absol. Butanol 1.8 g (0.75 mmol, 82%), 40% des rohen Addukts **74b** als gelbliche ölige Flüssigkeit

1g des rohen Addukts **74b** (4.1 mmol) werden mit 1.43 g (4.2 mmol) Natriumtetraphenylborat in Acetonitril nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausbeute 0.9 g (2.0 mmol, 49%) **87b**, farblose Kristalle mit Schmp. 157.8 °C.

¹H-NMR (250MHz/CD₃CN): δ = 0.98 (t, 3H, J = 3Hz, CH₃), 1.44 (sm, 2H, CH₂-CH₃), 1.77 (q, 2H, OCH₂-CH₂), 4.50 (t, 2H, J = 5Hz, OCH₂), 6.8-7.3 [m, 20H, BC₆H₅], 7.89 (s, 1H, CH).

C ₃₁ H ₃₆ BNO (449.24):	ber	C 82.84	H 8.08	N 3.12
	gef	C 83.10	H 7.92	N 3.32

3-Methyl-1,3-oxazolium tetraphenylborat (88)

1 g (5 mmol) des rohen Addukts **77a** werden mit 1.71 g (5 mmol) Natriumtetraphenylborat in Acetonitril nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausbeute 1.2 g (3.0 mmol) 60% **85a** farblose Kristalle.

C ₂₉ H ₃₂ BNO (405.32):	ber	C 82.97	H 6.96	N 3.46
	gef	C 82.58	H 7.01	N 3.85

¹H-NMR (250MHz, CD₃CN): δ = 1.88 (s, 3H, NCH₃), 3.76 (t, 2H, J = 10Hz, NCH₂), 4.80 (t, 2H, J = 10Hz, OCH₂), 6.6-7.3 [m, 20H, B(C₆H₅)₄], 7.76 (s, 1H, CH).

Reaktion des Adduktes aus N,N-Dimethylformamid und Schwefelsäure (1b) mit Alkoholen

1.7 g **1b** (10 mmol) werden unter Rühren mit 1.8 g (40 mmol) Ethanol versetzt. Das Gemisch wird mit ca. 0.1 g Molsieb (4 Angström) versetzt. Nach ca. 4 h wird das Molsieb erneuert und das Gemisch nach 4 h filtriert. Das Filtrat wird von flüchtigen Bestandteilen im Rotationsverdampfer im Membranpumpen-Vakuum befreit (40 °C) und der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (250MHz, CD_3CN): $\delta = 1.13$ (t, 3H, $J = 7\text{Hz}$, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 1.24 (t, 3H, $J = 2.5\text{Hz}$, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$) 2.98 und 3.11 [s, je 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.56 (q, 2H, $J = 7\text{Hz}$, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 4.03 (q, 2H, $J = 2.5\text{Hz}$, $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 8.17 (s, 1H, CH).

Mögliche Reaktionen bei Holzaufschlüssen mit organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von protonischen ionischen Flüssigkeiten

Isolierung des Lignins durch Fällung mit Wasser aus dem Aufschlusssystem:

In einem 250 ml-Rundkolben, der mit einem ca. 50 cm langen Steigrohr oder einem, als Luftkühler fungierenden Rückflusskühler versehen ist, werden 16.5 g Fichtenholz (Holzmehl, Holzspäne oder Hackschnitzel), das ca. 10% Wasser enthält, mit 108 g des organischen Lösungsmittels und 2 g der ionischen Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur (zumeist 124 °C) während der genannten Zeit (zumeist 2 h) magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen wird die ungelöste Cellulose über eine Glasfilternutsche (G4) abgesaugt. Sie wird mehrmals mit Aceton gewaschen und an der Luft ca. 12 h getrocknet.

Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer vom Aceton befreit. Der Rückstand wird mit ca. 200 ml Wasser versetzt und kurz geschüttelt, dabei scheidet sich das Lignin ab. Es wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet (12 h im Abzug) und dann ausgewogen.

Entsprechend dieser Vorschrift werden 16.5 g Fichtenholzmehl mit 108 g (1.06 mol) Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) und 2.0 g (11.7 mmol) DMF/ H_2SO_4 (1:1 Addukt) (**1b**) bei 124 bzw. 160 °C umgesetzt. Analog erfolgt die Umsetzung mit 108 g (1.74 mol) Glycol bei 124 °C. Die Ergebnisse finden sich nachstehend – Ausbeuten sind in g angegeben; die Prozentangaben sind auf trockene (wasserfreie) Holzmasse bezogen.

Tabelle 59. Fichtenholzmehlaufschluss in Gegenwart unterschiedlicher Lösungsmittel und Temperaturen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 2 h.

org. Lösungsmittel/ Aufschlusstemp. [°C]	Nr.	Cellulose Ausbeute		Nr.	Lignin Ausbeute	
		g	%		g	%
THFA/124	C1	7.8	52.0	L1	3.8	25.3
THFA/160	C2	7.0	46.7	L2	3.7	24.7
Ethylenglycol/124	C3	9.5	63.3	L3	2.55	17.3

Die Lignine L1-L3 werden mit 2-Chlor-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphosphan (PCI) nach der Standardvorschrift umgesetzt und die Produkte mittels ^{31}P -NMR untersucht. Aus den unterschiedlichen ^{31}P -Signalen lassen sich die unterschiedlichen OH-Gruppen erkennen, die phosphoryliert wurden. Aus dem Verhältnis der Signalintensitäten erhält man das molare Verhältnis der verschiedenen P-O-Bindungen, dass dem der unterschiedlichen OH-Gruppen der Ausgangsverbindungen entspricht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 46 wiedergegeben.

Versuche zur Verifizierung der Aufschlussmechanismen

Nach der ersten allgemeinen Vorschrift (Kap. 3.2.5.) werden in Methoxyethanol als Lösungsmittel in Gegenwart der folgenden ionischen Flüssigkeiten Aufschlüsse mit Fichtenholzmehl in folgendem Massenverhältnissen $\xi(m_{\text{H}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}} = 15:108:2)$ durchgeführt (Aufschlusstemperatur 124 °C, Dauer 2 h)

Versuch Nr. 1 IL: DMF/H₂SO₄ (1:1)

Ansatz: 16.5 g Fichtenholzmehl (enthält 10% Wasser)
 108 g (1.4 mol) Methoxyethanol
 2.0 g (11.7 mmol) Dimethylformamid/Schwefelsäure (1:1)-Addukt (**1b**)

Produktausbeuten sind in g und % bezogen auf trockene wasserfreie Holzmasse

Tabelle 60. Fichtenholzmehlaufschluss mit Tetrahydrofurfurylalkohol. Ausbeuten und Zusammensetzung von Lignin und Faserstoff. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{Tetrahydrofurfurylalkohol}}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C.

Methoxyethanol, 124 °C	Faserstoff Ausbeute*			Lignin Ausbeute*		
		7.5 g	50%		3.6 g	24%
	Zusammensetzung Faserstoff**			Zusammensetzung Lignin**		
	% Cell	%Lig	%HemiC	% Cell	%Lig	%HemiC
	76.3	8.4	6.7	1.6	84.1	2.3

Molare Masse = 7100D

*Die Prozentangaben sind auf die trockene Holzmasse bezogen; **Die Prozentangaben beziehen sich auf die Masse des Faserstoffs bzw. Lignins.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 76, 77 graphisch dargestellt.

Versuch Nr. 2 IL: *N,N*-Dimethyl-ethoxymethyleniminiumtetrafluorborat (dargestellt aus *N,N*-Dimethylformamid und Triethyloxoniumtetrafluorborat nach Literaturangaben [Meerwein et al 1961].

Ansatz: 16.5 g Fichtenholzmehl (enthält 10% Wasser)
 108 g (14 mol) Methoxyethanol
 2.0 g (10.6 mmol) *N,N*-Dimethyl-ethoxymethyleniminiumtetrafluorborat (**1m**)

Produktausbeuten in g und % bezogen auf trockene wasserfreie Holzmasse.

Tabelle 61. Fichtenholzmehlaufschluss mit Tetrahydrofurfurylalkohol. Ausbeuten und Zusammensetzung von Lignin und Faserstoff. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\mathbf{1b}}:m_{\text{Tetrahydrofurfurylalkohol}}) = 15:2:108$]; 2 h, 160 °C.

Methoxyethanol, 124 °C	Faserstoff Ausbeute*			Lignin Ausbeute*		
		7.4 g	49.3%		3.45 g	23%
	Zusammensetzung Faserstoff**			Zusammensetzung Lignin**		
	% Cell	%Lig	%HemiC	% Cell	%Lig	%HemiC
	67.3	20.2	8.6	2.5	88.0	14.0
Molare Masse = 7500D						

*Die Prozentangaben sind auf die trockene Holzmasse bezogen; **Die Prozentangaben beziehen sich auf die Masse des Faserstoffs bzw. Lignins.

Die Ergebnisse sind in den Abb. 76, 77 graphisch dargestellt.

Versuch Nr. 3 IL: DMF/DMS

Ansatz: 16.5 g Fichtenholzmehl (enthält 10% Wasser)
 108 g (1.4 mol) Methoxyethanol
 2.0 g (10 mmol) Dimethylformamid/Dimethylsulfat-Addukt (**1a**)

Tabelle 62. Fichtenholzmehlaufschluss mit Ethylenglycol. Ausbeuten und Zusammensetzung von Lignin und Faserstoff. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}:m_{\text{Ethylenglycol}}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C.

Methoxyethanol, 124 °C	Faserstoff Ausbeute*			Lignin Ausbeute*		
		9.9 g	%		1.8 g	12%
	Zusammensetzung Faserstoff**			Zusammensetzung Lignin**		
	% Cell	%Lig	%HemiC	% Cell	%Lig	%HemiC
	55.0	23.0	10.0	2.2	86.0	12.0
Molare Masse = 7400D						

*Die Prozentangaben sind auf die trockene Holzmasse bezogen; **Die Prozentangaben beziehen sich auf die Masse des Faserstoffs bzw. Lignins.

Mit diesen Daten wurden die Abb. 76 und 77 erstellt.

8. Zusammenfassung

Der vorliegenden Arbeit ging eine Master Thesis voraus, in der gezeigt wurde, dass sich mit Hilfe von Iminiumsalz-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten bei 80 °C aus Fichtenholzmehl Lignin extrahieren lässt.

Die Addukte aus *N,N*-Dimethylformamid und Dimethylsulfat **1a** bzw. Schwefelsäure **1b** sind dazu gut geeignet und können auch – gelöst in 1,2- bzw. 1,3-Diolen oder Glycerin – eingesetzt werden.

Diese Ergebnisse bildeten die Basis für die Hypothese, dass die chemischen Bindungen zwischen den Holzbestandteilen (Cellulose, Lignin, Hemicellulose) durch die ionischen Flüssigkeiten alkylierend gespalten werden und dass das freigesetzte Lignin sich im Aufschlusssystem löst.

Die Fichtenholzaufschlüsse verlaufen bei Temperaturen über 100 °C sehr viel schneller und effektiver. Aus toxikologischen Erwägungen kann unter solchen Bedingungen in offenen Systemen das *N,N*-Dimethylformamid/Dimethylsulfat-Addukt (**1a**) [DMF/DMS-Addukt (**1a**)] bei Holzaufschlüssen nicht mehr verwendet werden, da es bei Temperaturen über 100 °C in *N,N*-Dimethylformamid und dem stark cancerogenen Dimethylsulfat zerfällt. Das *N,N*-Dimethylformamid/Schwefelsäure-Addukt (**1b**) ist nicht mit diesem Nachteil behaftet. In Alkoholen, die im Säuren nach S_N1 oder S_N1-ähnlich reagieren können, gelingen Holzaufschlüsse in Gegenwart katalytischer Mengen (1-5%) des DMF/H₂SO₄-Addukts innerhalb von 2 Stunden. Die katalytische Wirksamkeit des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**) übertrifft die von Schwefelsäure. Vorteilhaft ist, dass Aufschlusssysteme aus organischen Lösungsmitteln und **1b** deutlich weniger korrosiv sind als entsprechende Schwefelsäure-haltige Systeme.

Die Ausbeuten an Cellulose liegen z. B. in Methoxyethanol oder Tetrahydrofurfurylalkohole bei Temperaturen zwischen 120 °C und 150 °C um 50%, die von Lignin um 20%. Die Lignine weisen molare Massen von 6000-8000 g/mol auf. Die Holzaufschlüsse gelingen auch, wenn anstelle der Alkohole, *tert*-Butylether verwendet werden, die sich von den Alkoholen ableiten. Die dabei erhaltenen Lignine besitzen mit Werte von 3000-4000 g/mol relativ kleine molare Massen.

Bei Anwesenheit katalytischer Mengen des DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**) sind organische Lösungsmittel, die im Säuren stabile sterisch nicht abgeschirmte Kationen bilden, im Grundsatz als Aufschlussmedien geeignet. Aus praktischen Erwägungen muss diese Aussage jedoch eingeschränkt werden. Denn eine einfache Trennung der Reaktionsprodukte ist nur möglich, wenn ihre Wasserlöslichkeit die von Methoxyethanol oder

Tetrahydrofurfurylalkohol nicht deutlich unterschreitet und sie ein Quellvermögen für Holz besitzen. Lösungsmittel, die Acetalstrukturen aufweisen, liefern Lignine mit ziemlich kleinen molaren Massen, sind aber stark Cellulose-abbauend.

Die katalytische Wirksamkeit von 24 Verbindungen (Säureamid- bzw. Harnstoff/H₂SO₄-Addukte, Imidazolium- bzw. Ammoniumsulfate) wurde in Methoxyethanol verglichen. Danach sind Uroniumhydrogensulfate, N-Methyl-imidazoliumhydrogensulfat vor allem aber Triethylammoniumhydrogensulfat wesentlich weniger aktiv als Säureamid/H₂SO₄-Addukte. Bei diesen und ebenso bei Harnstoff/H₂SO₄-Addukten sowie bei Lactam/H₂SO₄-Addukten nimmt das Aufschlussvermögen mit steigender Anzahl von Substituenten mit +I-Effekt am Stickstoff zu. Es gilt folgende Abstufung:



Bei Lactam/H₂SO₄-Addukten beeinflusst die Ringgröße die katalytische Wirkung kaum. N-Substituenten mit –I-Effekt wie z. B. C₆H₅ vermindern die katalytische Wirksamkeit der Säureamid/H₂SO₄-Addukte.

Die katalytische Aktivität von *N,N*-Dimethylformamid/Säure-Addukten wird maßgeblich von der Säurestärke und der Lipophilie der zugehörigen Säureanions geprägt. Es wurde folgende Abstufung gefunden:



Die Effizienz der Säureamid/H₂SO₄ (1:2)-Addukte ist höher als die der 1:1-Addukte. Die neuen Holzaufschlüsse gelingen mit Hackschnitzeln und Holzmehl, wobei die Qualität des Aufschlussguts (z. B. Pilzbefall, hoher Rindenanteil) die Farbe der getrennten Holzbestandteile erheblich beeinflusst. Mit Holz, das einen Wassergehalt aufweist, der 10% der Masse des org. Lösungsmittels nicht übersteigt, ist der Aufschluss ohne Qualitätsminderung der Holzbestandteile möglich. Nach der statistischen Versuchsplanung werden in Tetrahydrofurfurylalkohol optimale Ergebnisse erzielt, wenn der Aufschluss 102 Minuten bei 150 °C und einer Konzentration von 5.4% des DMF/H₂SO₄-Addukts durchgeführt wird. Diese Voraussage wurde experimentell bestätigt.

Durch Extraktion des beim Aufschluss entstehenden Gemisches aus Harzen und Hemicellulosen mit *tert*-Butyl-methylether lassen sich die Holzharze gewinnen.

Die für technische Zwecke wichtige Acetonlöslichkeit von Lignin lässt sich durch die Aufschlussbedingungen sowie durch chemische Nachbehandlung z. B. Acetylierung verbessern.

Das neu entwickelte Verfahren liefert ein Gemisch aus Lignin und Hemicellulose, welches direkt zur Herstellung von Polymeren verwendet werden kann. Somit ist es möglich, 100% der Holzbestandteile zu verwerten. Bei dem Prozess gehen lediglich der Schwefelsäureanteil des Katalysators (ca. 3% bezogen auf Holz) und ca. 2% des Lösungsmittels verloren, so dass das Verfahren wirtschaftlich betrieben werden kann. Vor allem, weil die Hemicellulose einer hochwertigen Verwertung in der Kunststoffindustrie zugeführt wird.

Lignin wird durch das Vilsmeier-Haack-Reagenz, Butylformiat oder Ameisensäure O-formliert. In einem gewissen Umfang lässt sich Lignin nach Kolbe-Schmitt carboxylieren.

Langfaserige Cellulose wird beim Behandeln mit Aufschlusssystemen aus Säureamid/ H_2SO_4 -Addukten und org. Lösungsmitteln unter Faserverkürzung abgebaut. Besonders wirksam sind dabei das *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid/ H_2SO_4 -Addukt, Solketal und Glycerin.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist, das *N,N*-Dimethylethoxymethyleniminium-methylsulfat [DMF/DMS-Addukt (**1a**)] mit Alkoholen „umzuestern“. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf *N*-Hydroxyethyl-*N*-methylformamid entsteht unmittelbar über eine intramolekulare „Umesterung“ 3-Methyl-1,3-oxazolinium-methylsulfat. Einige der Iminiumalkylsulfate wurden in die entsprechenden Tetraphenylborate übergeführt. Von einigen dieser Salze konnten Kristallstrukturen ermittelt werden, die zwischenzeitlich publiziert wurden.

9. Literaturverzeichnis

Abushammala H., Krossing I., Laborie M., Carbohydrate Polymers **2015**, *134*, 609-616

(Erf.: Baumeister, M., Edel E.) MD Verwaltungsgesellschaft Nicolaus GMBH & CO. KG, 8000 München, DE Patent 3212767A1 **1983**.

Brandt A., Ray M. J., To T. Q., Leak R. J. Murphy R. J., Welton T., Green Chem., **2011**, *13*, 2489-2499.

Bredereck H., Effenberger F., Simchen G., Angew. Chem. **1961**, *731*, 493.

Bredereck H., Effenberger F., Simchen G., Chem. Ber. **1963**, *96*, 1350.

Bredereck H., Effenberger F., Simchen G., Chem. Ber. **1964**, *97*, 1403-1413.

Bühner A., Liebigs Ann. Chem. **1904**, *333*, 289.

del Río J. C., Rencoret J., Prinsen P., Martínez Á. T., Ralph J., Gutiérrez A. J., Agric. Food Chem. **2012**, *60*, 5922–5935.

Deutschmann R., Dekker R.F.H, Biotechnology Advances **2012**, *30*, 1627-1640.

(Erf.: Diebold V. B., Wavell F., Walsh C., Cowar K.) C P Associates Ltd US Patent, US 4100016A, **1978**

Ebringerova A., Macromolecular Symposia, **2005**, *232*, 1-12.

Eggersdorfer M., Spektrum der Wissenschaft **1994**, *6*, 96

Elias H. G., Makromoleküle Band 1, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1990**, S. 341.

Engel N., Hundt M., Schnitzlein K., Schnitzlein H. G., GIT, Labor-Fachzeitschrift **2013**, *37*, 243-245

Falbe J., Regitz M. (Hrsg), Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 1, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.

Fort D. A., Remsing R.C., Swatloski R. P., Moyna P., Moyna G., Rogers R. D., Green Chem. **2007**, *9*, 63

- Freudentberg K., Neish A. C., *The Constitution and Biosynthesis of Lignins*, Springer, New York, **1968**
- Freudentberg K. in *Lignin Structure and Reactions*; (Hrsg. Marton, J.); American Chemical Society: Heidelberg, Germany, **1966**, 1–21.
- Fuchs W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 948-951.
- Fuchs W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 2125-2132.
- Gandini A., Lacerda T. M., *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *48*, 1–39.
- Gast H. D., *Untersuchungen über den Aufschluss von Lignocellulosen mit hochsiedenden organischen Lösungsmitteln*, Diss. Universität Hamburg **1988**.
- Geffe M., Opatz T., *Organic Letters*, **2014**, *16*, 5282-5285.
- George A., Brandt A., Tran K., Shahrul M. S., Nizan S. Z., Klein-Marcuschamer D., Sun N., Sathitsuksanoh N., Shi J., Stavila V., Parthasarathi R., Singh S., Holmes B. M., Welton T., Simmons B. A., Hallett J. P., *Green Chem.* **2015**, *17*, 1728-1734.
- Gierer J., Lindberg O., Noren I., *Holzforschung* **1979**, *33*, 213.
- Gierer J., *Wood Sci. Technol.* **1980**, *14*, 241.
- Gordon C. M., *Appl. Catal. A*, **2001**, 222.
- (Erf.: Greanacher C) Novartis AG US Patent, 1943176A, 09. Januar **1934**.
- Grondahl M., Eriksson L., Gatenholm P., *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1528-1535.
- Gutbrod H. D., *Diss. Universität Stuttgart*, **1973**.
- Han W. J., Zhao C. S., Elder T., Chen K. F., Yang R. D., Kim D., Pu Y. Q., Hsieh J., Ragauskas A. J., *Carbohydr Polym.* **2012** *88*, 719-725.
- Henriksson G. Lignin. In *Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 1, Wood Chemistry and Wood Biotechnology*; (Ed. Gellerstedt M., Henriksson G.); de Gruyter, **2009**; 121–146.
- Ho C. L., Wang E. I. C., Su Y. C., *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2009**, *29*, 101–118.

- Hossain Md. M., Aldous L., *Austr. J. Chem.* **2012**, *65*, 1465-1477.
- Huang J. *Green Chem.*, **2006**, *88*, 599-602.
- Hundt M., Schnitzlein K., Schnitzlein M. G., *Bioresource Technology* **2013**.
- Hundt M., Engel N., Schnitzlein M. G., Schnitzlein K., *Chem. Ing. Tech.* **2013**.
- Janssen M. C., *Spectrochimica Acta*, **1961**, *17*, 475-485.
- Käldström M., Meine N., Farès C., Rinaldi R., Schüth F., *Green Chem.* **2014**, *16*, 2454–2462.
- Kantlehner W., Gutbrod H. D., *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1677-1688.
- Kantlehner W., Gutbrod H. D., Funke B., *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 246-252.
- Kantlehner, W., Haug E., Mergen W. W., Speh P., Kapassakalidis J.J., Bräuner H.-J., Hagen H., *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108.
- Kantlehner W., Abstract Konferenzbericht 10. Iminiumsals Tagung, **2011**, 61-63.
- (Erf.: Kantlehner W. Saur S.) ICFS GMBH, DE Patent, DE 10 2010 048 614 A1 2012.0419, **2012**
- Kantlehner W., Saur S., Knobloch G., Tussetschläger S., *Z. Naturforsch.* **2015**; *70b*, 563–572.
- Kipeläinen I., Xie H., King A., Granstrom M., Heikkinen S., Argyropoulos D. S., *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 9142–9148.
- Krässig H., Schurz J., Steadman R. G., Schliefer K., Albrecht W., *Cellulose In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, **2000**
- Larsen J., Haven M. Ø., Thirup L., *Biomass and Bioenergy* **2012**, *46*, 36–45.
- Lebo S. E., Gargulak J. D., McNally T. J., *Lignin in Encyclopedia of Chemical Technology* (Hrsg. Kirk-Othmer). John Wiley & Sons New York **2001**
- Lee S., Doherty T., Linhardt R., Dordick J., *Biotechnol. Bioeng.* **2009**, *102*, 1368–1376.

- Leskinen T., Kelley S. S., Argyropoulos D. S., ACS Sustain. Chem. Eng. **2015**, 3, 1632–1641.
- Lide D. R. (Hrsg.), Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, CRC Press, Boca Raton, New York **2004**, D87-D89
- Lora J. H., Glasser W. G., J. Polym. Environ. **2002**, 10, 39–48.
- Lora J. H., Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (Hrsg. Gandini A., Belgacem M.N.); Elsevier Ltd., **2008**; 225–241.
- Lu F., Ralph J., Novel tetrahydrofuran structures derived from β - β coupling reactions involving sinapyl acetate in Kenaf lignins. Org. Biomol. Chem. **2008**, 6(20), 3681
- Manstorfer S., Mittelbayerische Zeitung, **23.12.2014**.
- Martin C., Puls J., Schreiber A., Saake B., Holzforschung **2013**, 67, 523-530.
- Meerwein H., Borner P., Fuchs O., Sasse H. J., Schrodt H., Spille J., Chem. Ber. **1956**, 89, 2060-2079.
- Meerwein H., Bodenbrenner K., Borner P., Kunert F., Wunderlich K., Liebigs Ann. der Chem. **1960**, 632, 38-55.
- Meerwein H., Florian W., Schön W., Stopp G., Liebigs Ann. Chem. **1961**, 641, 1-39.
- Michels J. (Hrsg.), Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt FKZ 2202950822022109, **2014**, S. 202 und 224.
- Morgan J., Greenberg A., Liebman J.F., Struct. Chem. **2012**, 23,197-199.
- Nimz H. H., Angew. Chem. **1974**, 86, 336-344.
- Nimz H. H, Casten R., Holz als Roh-und Werkstoff, **1986**, 44, 207.
- (Erf.: Nimz H. H, Schöne M.) Kaemmerer Projekt Agentur Gmbh DE Patent, DE 4228171A1, **1994**.
- Nitz H., Thermoplastische Compounds auf Basis des nachwachsenden Rohstoffes Lignin, Diss. Uni Freiburg, **2001**.
- Okino H., Fukaya Y., Chem. Lett. **2009**, 38, 2-7.

- Patt R., Kordsachia O., Fehr J., *Wood Science and Technology*, **2006**, *40*, 39-48.
- Patt R., Kordsachia O., *Das Papier* *40*, **1986**, V1-V8.
- Patt R., Kordsachia O., Knoblauch J., 4. international Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Paris, **1987**, 1:355-360.
- Patt R., Schubert H.L., Kordsachia O., Oltmann E., Ridder W., *Sunds Defibrator Symposium*, Pri, Finland, **1990**, 1-17.
- Pu Y., Jiang N., Ragauskas A. J., *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **2007**, *27*, 22-33.
- Pucheault M., Vaultier M., *Top. Curr. Chem.* **2009**, *290*, 83.
- Puls J., *Biotechnol. Agric Ser.* **1993**, *9*, 13-32.
- Puls J., Rademacher P., *European Journal of wood and wood products*, **1986**, *44*, 307-31.
- Puls J., Saake B., Horn H., Knuth L. U., Vila C., Parajo J. C., *Afinidad* **2003**, *60*, 233-238.
- Riedel E., *Anorganische Chemie*, 5. Aufl. Walter de Gruyter, **2002**, Berlin, New York, S. 617.
- Rochester C. H., *Acidity Functions*, Academic Press, **1970**, London and New York.
- Rogers R.D., Daly D., Turner M., Spear S., Holbrey J., *United States Patent* 20070006774, **2006**.
- Saake B., Lehnen R., Lignin. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH, **2007**, p 21.
- Satoko S., Tomoya Y., Yuji M., *J. Wood Sci.*, **2015**, *61*, 529-536.
- Saur S., *Verfahren zur Gewinnung von Lignin, Cellulose und HemiCellulose aus biogenem Material mit ionischen Flüssigkeiten*, Bachelor Arbeit Hochschule Aalen, **2010**

- Saur S., Verfahren zur Gewinnung von Lignin, Cellulose und HemiCellulose aus biogenem Material mit ionischen Flüssigkeiten, Master Arbeit Hochschule Aalen **2012**
- Schliephacke D., Lenzinger Berichte, **1990**, 69, 22.
- Schuerch C., J. Am. Chem. Soc. **1952**, 74, 5061–5067.
- Schwetlick K., Organikum, 21 Auflage, Wiley-VCH Weinheim, **2001**, S. 391.
- Sheldon R., Chem. Commun. **2001**, 23, 2399.
- Sixta H., Promberger A., Koch G., Gradinger C., Messner K., Holzforschung, **2004**, 58 (1), 14-21
- Sixta H., Potthast A., Krottschek A. W., Chemical Pulping Processes. (Hrsg. Sixta H.,) *Handbook of Pulp*, Band 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 109–510.
- Von Stein T. P., Grande M., Kayser H., Sibilla F., Leitner W., Dominguez de Maria P., Green Chem., **2011**, 13, 1772.
- (Erf.: Steiner K., Lindlar H.) Hoffmann-La Roche AG, US Patent, US 3586537, **1971**.
- Stubba D., Lahm G., Geffe M., Runyon J. W., Arduengo III A. J., Opatz T., Angew. Chem. **2015**, 127, 14394-14396.
- SU Y., Brown H. M., Huang X., Zhou X., Amonette J. E., Zhang Z. C., Appl. Catalysis **2009**, A361, 117-122.
- Sun N., Rahman M., Qin Y., Maxim M. L., Rodriguez H., Rogers R. D., Green Chem. **2009**, 11, 646–655.
- Sun N., Rodriguez H., Rahmann M., Rogers R. D., Chem. Commun **2011**, 47, 1405-1421.
- Sundquist J., Paperi Ja Puu, **1986**, 68, 616-620.
- Sundquist J., Paperi Ja Puu, **1988**, 70, 143-148.
- Swatloski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D., Rogers R. D., J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 4974.

Tiritiris I., Saur S., Kantlehner W. Acta Cryst. Section E Structure Reports Online **03/2014**; 70(Pt 3).

Tiritiris I., Saur S., Kantlehner W., Acta Cryst. Section E Structure Reports Online **04/2014**; 70(Pt4):o459.

Tolbert A., Akinosh H., Khunsupa R., Naskar A. K., Ragauskas A. J., Biofuels, Bioprod. Biorefining, **2014**, 8, 836–856.

Viell J., Wulfhorst H., Schmidt T., Commandeur U., Fischer R., Spiess A., Marquardt W., Bioresource Technology **2013**, 146, S. 144–151.

(Erf.: Volland M., Seitz V., Maase M., Flores M., Papp R., Massonne K., Stegmann V., Halbritter K., Noe R., Bartsch M., Siegel W., Becker M., Huttenloch O.)
BASF SE, World Patent WO/2003/062251, Jul. 31, **2003**. [Chem. Abstr. **2003**, 139, 149757]

Wallis A., Div. Chem. Technol. **1978**, 5, 56-61.

Wasserscheid P., Keim W., Angew. Chem. Int. Ed. **2000**, 39, 3772.

Watts H. D., Mohamed N. M. A., Kubicki J.D., Phys. Chem. **2011**. 13 (47) , 20974-20985.

Zhang Q., Zhang S., Deng Y., Green Chem. **2011**, 13, 2619.

Zhu W., Westman G., Theliander H. J., Wood Chem. Technol. **2014**, 34, 77–97.

10. Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1. Anteile der unterschiedlichen Phenoxypropan Bausteine in Lignin in Abhängigkeit von der Holzart [**Henriksson G. 2009; Saake, B. Lehnen, R. 2007.**]
- Tabelle 2. Anteile der Bindungstypen in Abhängigkeit von der Holzart [**Henriksson G. 2009; Saake B. Lehnen R. 2007**], ¹[**Dimmel D.**]
- Tabelle 3. Anteile der Gerüstsubstanzen und Extrakte in Laub- und Nadelhölzern [**Sixta et al. 2004; Patt et al. 2006; Puls und Radmacher 1986; Puls 1993**]
- Tabelle 4. Ausbeuten und Zusammensetzung von Lignin und Cellulose beim Holzaufschluss mit ionischen Flüssigkeiten [**Brandt et al. 2011**]
- Tabelle 5. Korrosives Verhalten unterschiedlicher Aufschlussmedien mit DMF/H₂SO₄-Addukt oder H₂SO₄; THFA: Tetrahydrofurfurylalkohol, MeGl: Methoxyethanol (Methoxyethanol)
- Tabelle 6. Korrosives Verhalten der Aufschlussmedien mit HCl und DMF/HCl
- Tabelle 7. Übersicht über die Stabilität der Lösungsmittel (in Gegenwart saurer Katalysatoren). Die prozentuale Angaben für den Soll- bzw. Ist-Rückstand bezieht sich auf das eingesetzte Aufschlussmittel.
- Tabelle 8. Ergebnisse bei sauren Zellstoffalkoholysen [Ansatz: $\xi(m_{\text{Zellstoff}}:m_{\text{LM}}) = 7.5:108$].
- Tabelle 9. Kondensationsreaktionen von 2-Methoxy-4-methylphenol (**14**) in sauren alkoholischen Lösungen
- Tabelle 10. Faserstoffe- und Ligninausbeuten bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl in Methoxyethanol mit unterschiedlichen Katalysatoren. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m^*_{\text{LM}}) = 15:110$] 2h, 124 °C, *Lösungsmittel enthält den Katalysator
- Tabelle 11. Charakterisierung der Lignine, die beim H₂SO₄ bzw. **1b**-katalysierten Fichtenholzmehlaufschluss erhalten werden (vgl. Tab. 10)

- Tabelle 12. Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln: Vergleich von Schwefelsäure katalysierten Verfahren mit durch RIBIL's katalysierten Verfahren.
- Tabelle 13. Vergleich der molaren Massen von Ligninen, die bei Aufschlüssen mit protischen und aprotischen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol (Methoxyethanol) bei höheren Temperaturen erhalten wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C.
- Tabelle 14. Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln mit Alkohol/Wasser-Gemischen ($\xi = 1:1$), 190 °C, 40 min, Flottenverhältnis 1:6 [**Gast 1988**]
- Tabelle 15. Ligninmolmasse (M_w) in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten Lösungsmittel. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C, Katalysator DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**)
- Tabelle 16. Einfluss des Lösungsmittels auf die Ligninmolmasse. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$, 2h, 124 °C] beim Fichtenholzmehlaufschluss in Gegenwart von **1b**.
- Tabelle 17. Molmasse (M_w) von Lignin in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeit. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C]. Zum leichteren Verständnis sind in der Tabelle nicht nur die Substanznummern der ionischen Flüssigkeiten angegeben, sondern als Fußnoten auch die Amide bzw. Harnstoffe, aus denen sich die IL's herstellen lassen.
- Tabelle 18. Vergleich der Effizienz des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**) mit Harnstoff/H₂SO₄-Addukten **10a, b** beim Aufschluss von Fichtenholzmehl in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C].
- Tabelle 19. Molmasse (M_w) der Rohlignine in Abhängigkeit von den zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten (*N,N*-Diorganohydroxymethyleniminiumhydrogensulfate **1b, 4-7**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C].
- Tabelle 20. Molmasse (M_w) von Ligninen beim Fichtenholzmehlaufschluss in Abhängigkeit der N-Substituenten der als Aktivatoren verwendeten Formamid/H₂SO₄-Addukte (**1b, 1f** und **5**) [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C].

- Tabelle 21. Molmasse von Lignin bei Fichtenholzmehlaufschlüssen mit Säureamid/Lactam- und Harnstoff/Schwefelsäure-Addukt-haltigen Aufschlusssystemen in Abhängigkeit des N-Substitutionsgrades. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C].
- Tabelle 22. Ligninmolmasse in Abhängigkeit der Ringgröße der zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$; 2 h, 124 °C], Lösungsmittel: Methoxyethanol
- Tabelle 23. Versuche zur thermischen Beständigkeit und Recyclierbarkeit von Gemischen aus ionischen Flüssigkeiten **1b** bzw. **2b** mit Lösungsmitteln (Methoxyethanol, Tetrahydrofurfurylalkohol).
- Tabelle 24. Molmassen von Ligninen die beim Aufschluss von Pappel- und Buchenholzmehl mit **1b**/THFA erhalten werden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$; 124 °C, 2 h].
- Tabelle 25. Molmasse (Mw) von Ligninen, die beim Aufschluss von Buchenhackschnitzeln mit **1b**/THFA unter Variation der Aufschlussbedingungen gewonnen wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{(\text{Katalysator}+\text{Lösungsmittel})}) = 15:85$]; 150 °C.
- Tabelle 26. Molmasse (Mw) von Ligninen bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl mit Tetrahydrofurfurylalkohol/**1b** ($\xi=15:2$) (124 °C, 2 h) unter Variation des Flottenverhältnisses.
- Tabelle 27. Kontrollversuche am berechneten Optimum des statistischen Modells. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:4.25:81.75$]; 150 °C, 102 min, Lösungsmittel: THFA
- Tabelle 28. Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Gehalt an Hemicellulosen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{THFA}}) = 15:4.25:81.75$]; 150 °C, 102 min.
- Tabelle 29. Molare Masse von Ligninen: Vergleich unterschiedlicher Aufarbeitungsmethoden. 1) Lignin ausgefällt. 2) Vor der Ligninfällung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. 3) Wie 2, jedoch wird vor der Destillation neutralisiert. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

- Tabelle 30. Vergleich der aus der Massenbilanz berechneten Gehalte an Kohlenhydraten und Lignin mit den experimentell gefundenen „Hemicellulosen“ der Probe 10 und 14.
- Tabelle 31. Fichtenholzmehl Aufschlüsse mit dem Standardaufschlusssystem DMF/H₂SO₄ (**1b**)/Methoxyethanol unter Zusatz mehrwertiger Alkohole (MA); Ausbeuten von: Faserstoffen, Destillationsrückständen (Gemisch aus Lignin, Hemicellulose und mehrwertigen Alkoholen) und redestilliertem Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{MA}}) = 15:2:98:10$]; 124 °C, 2 h, LM = Methoxyethanol (Methoxyethanol).
- Tabelle 32. Prozentuale Löslichkeit von 1 g Lignin in 10 ml Lösungsmittel.
- Tabelle 33. Anteil und Molmasse der acetonlöslichen und acetonunlöslichen Ligninanteile in Abhängigkeit von der Holzbeschaffenheit und der Holzart sowie den Aufschlussbedingungen [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{THFA}}+m_{\text{IL}}) = 15:85$; 150 °C; c = Massenanteil IL **1b**] Cellulose abfiltriert, Lignin aus dem Filtrat mit Wasser gefällt].
- Tabelle 34. Einfluss des Lösungsmittels auf Molmasse, Reinheit, Hydroxygruppen und Acetonlöslichkeit der gewonnenen Lignine. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$; 124 °C, 120 min].
- Tabelle 35. Veränderung der Acetonlöslichkeit sowie der Molmasse, Kohlenhydratgehalt und OH-Gruppen von Ligninen nach Nachbehandlung mit unterschiedlichen Aufschlusssystemen.
- Tabelle 36. Versuche zur Lignin-Carboxylierung mittels Kolbe-Schmitt-Reaktion
- Tabelle 37. Bestimmung der OH Gruppennzahlen ausgewählter Lignine nach der Kolbe-Schmitt-Reaktion
- Tabelle 38. Einfluss des Lösungsmittels im Aufschlusssystem auf den Masseverlust und Faserlänge des Faserstoffs. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Cell}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 7.5:108:0.5$]; 154 °C, 85 min
- Tabelle 39. Einfluss der ionischen Flüssigkeit im Aufschlusssystem auf Masseverlust und Faserlänge des Faserstoffs. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Cell}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 7.5:108:0.5$]; 154 °C, 85 min]
- Tabelle 40. Einfluss vom Lösungsmittel auf die Menge an OH-Gruppen in den erhaltenen Ligninen.

- Tabelle 41. Molmassen (M_w) von Ligninen beim Aufschluss von Fichtenholz unter Verwendung unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.
- Tabelle 42. Einwaagen und Ausbeuten der Synthese der verwendeten ionischen Flüssigkeiten.
- Tabelle 43. Ausbeuten und Zusammensetzung von Rohligninen, bei Fichtenholzmehlaufschlüssen mit Gemischen aus *N,N*-Dimethyl-hydroxy- bzw. alkoxy-methyleniminiumsalzen und Methoxyethanol [2 h, 124 °C].
- Tabelle 44. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserstoffen, bei Fichtenholzmehlaufschlüssen mit Gemischen aus *N,N*-Dimethyl-hydroxy- bzw. alkoxy-methyleniminiumsalzen und Methoxyethanol [2 h, 124 °C].
- Tabelle 45. Lignin- und Rohcelluloseausbeuten bei Fichtenholzmehlaufschlüssen mit org. Lösungsmitteln in Gegenwart des DMF/ H_2SO_4 -Addukts **1b**. Versuchsansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C. – Lignin und Faseranalysen.
- Tabelle 46. Lignin- und Faseranalysen bei Aufschlüssen mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol [$\xi(m_{\text{H}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{L}}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C.
- Tabelle 47. Fichtenholzmehlaufschlüsse in Methoxyethanol in Gegenwart von *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalzen (Variation der Anionen). Bedingungen: [$\xi = (m_{\text{H}}:m_{\text{L}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.
- Tabelle 48. Ausbeute und Zusammensetzung von Ligninen bzw. Faserstoffen beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit ionischen Flüssigkeiten unterschiedlicher Acidität in organischen Lösungsmitteln Versuchsansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{(\text{LM}+\text{Kat})}) = 15:110$]; 2 h.
- Tabelle 49. Ausbeute und Zusammensetzung von Ligninen bzw. Faserstoffen beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln mit Schwefelsäure bzw. Addukten **1b** bzw. **1i** in Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol. Versuchsansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{(\text{LM}+\text{Kat})}) = 15:85$]; 4 h.

- Tabelle 50. Ausbeuten von Ligninen und Faserstoffen sowie deren Zusammensetzung beim Aufschluss von Laubholz-Mehlen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\mathbf{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C. Das Holzmehl wurde von der Firma JRS bezogen. HM = Holzmehl
- Tabelle 51. Ausbeuten von Ligninen und Faserstoffen sowie deren Zusammensetzung beim Aufschluss von Laubholz-Hackschnitzeln. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Hackschnitzel}}:m_{(\mathbf{1b}+\text{Tetrahydrofurfurylalkohol})}) = 15:85$]; 150 °C. *HS vorher 1 Woche vor dem Aufschluss ins Lösungsmittel eingelegt. Die Hackschnitzel wurden von der Firma SCA, Stockholm bezogen. HS=Hackschnitzel
- Tabelle 52. Ausbeuten von Ligninen und Faserstoffen sowie deren Zusammensetzung beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln unterschiedlicher Größe und Qualität. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Hackschnitzel}}:m_{\mathbf{1b}}:m_{\text{Tetrahydrofurfurylalkohol}}) = 15:1:84$]; 150 °C unter Variation der Aufschlusszeiten.
- Tabelle 53. Ergebnisse beim Aufschluss von Fichtenholzmehl bzw. Fichtenhackschnitzeln unterschiedlichen Wassergehalts mit Methoxyethanol in Gegenwart des DMF/H₂SO₄-Addukts (**1b**)
- Tabelle 54. Ligninausbeuten und Ligninzusammensetzung beim Aufschluss von Fichtenholzmehl unter Variation des Flottenverhältnisses. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\mathbf{1b}}) = 15:2$]; 2 h, 124 °C
- Tabelle 55. Celluloseausbeuten und Cellulosezusammensetzung beim Aufschluss von Fichtenholzmehl unter Variation des Flottenverhältnisses. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\mathbf{1b}}) = 15:2$]; 2 h, 124 °C
- Tabelle 56. Ergebnisse bei Aufschlussversuchen mit kleinen Fichtenhackschnitzeln unter Variation der Parameter Temperatur T, Zeit t und Konzentration der ionischen Flüssigkeit **1b**. Flottenverhältnis 1:5. Die Ergebnisse wurden zur rechnerischen Ermittlung der optimalen Extraktionsbedingungen herangezogen.
- Tabelle 57. Lignin aus Fichtenholzmehl mit **1b** in Methoxyethanol unter Variation der Aufschlussbedingungen. [$\xi(m_{\text{H}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{THFA}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

- Tabelle 58. Fichtenholzmehlaufschluss in Gegenwart von Oligoglycolen bzw. Glycerin. Ausbeuten und Zusammensetzung der Rohcellulose. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}:m_{\text{Methoxyethanol}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:98:10$]; 2 h, 124 °C.
- Tabelle 59. Fichtenholzmehlaufschluss in Gegenwart unterschiedlicher Lösungsmittel und Temperaturen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 2 h.
- Tabelle 60. Fichtenholzmehlaufschluss mit Tetrahydrofurfurylalkohol. Ausbeuten und Zusammensetzung von Lignin und Faserstoff. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}:m_{\text{Tetrahydrofurfurylalkohol}}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C.
- Tabelle 61. Fichtenholzmehlaufschluss mit Tetrahydrofurfurylalkohol. Ausbeuten und Zusammensetzung von Lignin und Faserstoff. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}:m_{\text{Tetrahydrofurfurylalkohol}}) = 15:2:108$]; 2 h, 160 °C.
- Tabelle 62. Fichtenholzmehlaufschluss mit Ethylenglycol. Ausbeuten und Zusammensetzung von Lignin und Faserstoff. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{1b}:m_{\text{Ethylenglycol}}) = 15:2:108$]; 2 h, 124 °C.

11. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1. Anteil erneuerbarer Energien an der Energiebereitstellung in Deutschland (<http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen>)
- Abbildung 2. Bruttostromerzeugung in Deutschland 2015 in TWh (<https://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/erneuerbare-energien-auf-einen-blick.html>)
- Abbildung 3. Formelausschnitt eines Cellulosemoleküls
- Abbildung 4. Strukturformeln von Coniferylalkohol, Sinapylalkohol und Cumarylalkohol
- Abbildung 5. Exemplarische Darstellung eines Liginmoleküls. Eigene Darstellung nach Daten von Henriksson G. 2009; Saake, B. Lehnen, R. 2007.
- Abbildung 6. Beispiele für Kationen, die in ionischen Flüssigkeiten vorkommen.
- Abbildung 7. Beispiele für Anionen, die in ionischen Flüssigkeiten vorkommen.
- Abbildung 8. Zunahme der Dimethylsulfat konzentration in der Gasphase über dem DMF/DMS-Addukt als Funktion der Temperatur (GC Head Space Messungen des DMF/DMS Komplexes) [**Saur 2012**]
- Abbildung 9. Analyse der verwendeten Rohstoffe
- Abbildung 10. Alkoxy- bzw. Hydroxyalkylideniminiumsalze **1a-1n**
- Abbildung 11. Hydroxyalkylideniminiumhydrogensulfat **2-12** und Triethylammoniumhydrogensulfat (**13**)
- Abbildung 12. Von links nach rechts: DMF/H₂SO₄, H₂SO₄, HCl, reiner Methoxyethanol. Alle Versuche in THFA. Das linke Bild entstand nach 1 h, das rechte Bild entstand nach einer Woche
- Abbildung 13. Von links nach rechts: DMF/H₂SO₄, H₂SO₄, DMF/HCl, HCl, reiner THFA. Alle Versuche in THFA. Das linke Bild entstand nach 1 h, das rechte Bild entstand nach einer Woche
- Abbildung 14. Filtrat nach saurer Faserstoff Alkoholyse in Methoxyethanol [A: 1.3% Schwefelsäure, B: 6.6% DMF/Schwefelsäure]
- Abbildung 15. Konstitutionsformel von 2-Methoxy-4-methylphenol (**14**)
- Abbildung 16. Carbeniumionen aus Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol

- Abbildung 17. Ausbeute und Reinheiten von Ligninen, die bei Aufschlüssen mit protischen und aprotischen ionischen Flüssigkeiten DMF/H₂SO₄ (**1a**), OEt DMF/BF₄ (**1b**), DMF/DMS (**1m**) in Methoxyethanol (Methoxyethanol) bei höheren Temperaturen erhalten wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$] 2 h, 124 °C.
- Abbildung 18. Ausbeute und Reinheiten von Fasern, die bei Aufschlüssen mit protischen und aprotischen ionischen Flüssigkeiten **1a**, **b**, **m** in Methoxyethanol bei höheren Temperaturen erhalten wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holzmehl}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$] 2 h, 124 °C.
- Abbildung 19. Konstitutionsformeln der bei Holzaufschlüssen verwendeten Lösungsmittel **17-32**
- Abbildung 20. Ausbeute und Zusammensetzung der Ligninfraktionen in Abhängigkeit von den im Aufschluss verwendeten Lösungsmittel. Bedingungen: [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Katalysator DMF/ H₂SO₄-Addukt (**1b**)
- Abbildung 21. Ausbeute und Zusammensetzung des Faserstoffes in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten Lösungsmittel. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$] 2 h, 124 °C, Katalysator DMF/ H₂SO₄-Addukt (**1b**)
- Abbildung 22. Abschwächung der δ^+ -Ladung am Kohlenstoff durch induktive Effekte bei den protonierten Alkoholen **21**, **22**
- Abbildung 23. Carbeniumionen **43**, **44**
- Abbildung 24. Alkyloxoniumionen **45**, **46**
- Abbildung 25. Reaktivitätsabstufung (Alkylierungsvermögen) von Hydroxyverbindungen im sauren Medium
- Abbildung 26. Abstufung der Lipophilie von Hydroxyverbindungen
- Abbildung 27. Vergleich der Ausbeuten und Reinheiten der Cellulosefraktion bei Fichtenholzmehl-Aufschlüssen mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Lipophilie und Reaktivität in Gegenwart von **1b**. Aufschlussbedingungen [$\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C
- Abbildung 28. Vergleich der Ausbeuten und Reinheiten der Ligninfraktion bei Fichtenholzmehl-Aufschlüssen mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Lipophilie und Reaktivität in Gegenwart von **1b**. Aufschlussbedingungen [$\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{1b}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.

- Abbildung 29. Ausbeuten und Zusammensetzung der Faserstoffe in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.
- Abbildung 30. Ausbeuten und Zusammensetzung des Lignins in Abhängigkeit der zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.
- Abbildung 31. Ineffiziente Katalysatoren beim Fichtenholzaufschluss in Methoxyethanol
- Abbildung 32. Stark und schwach acide Iminium- bzw. Ammoniumionen
- Abbildung 33. Mesomere Grenzstrukturen von Iminiumsalzen **1** und **11**
- Abbildung 34. Mesomere Grenzstrukturen von Iminiumionen **10**
- Abbildung 35. pK_a-Werte der Amine, die den Säureamid/H₂SO₄-Addukten **1b**, **4**, **5**, **6**, **7** zu Grunde liegen [Lide et al. 2004]
- Abbildung 36. Ausbeute und Zusammensetzung der Rohlignine in Abhängigkeit von den zum Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten (*N,N*-Diorgano-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfate **1b**, **4-7**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol].
- Abbildung 37. Ausbeute und Zusammensetzung der Faserstoffe in Abhängigkeit der Säurestärke der zur Extraktion verwendeten ionischen Flüssigkeit (*N,N*-Diorgano-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfate **7**, **6**, **1b**, **4**, **5**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol
- Abbildung 38. Ausbeuten und Zusammensetzung der Lignine in Abhängigkeit von den sterischen Effekten der N-Substituenten der beim Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten (**1b**, **1f**, **5**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol
- Abbildung 39. Ausbeuten und Zusammensetzung der Faserstoffe in Abhängigkeit von den sterischen Effekten der N-Substituenten der beim Aufschluss verwendeten ionischen Flüssigkeiten (**1b**, **1f**, **5**). [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol

- Abbildung 40. Ausbeute und Zusammensetzung der Lignine, die mit Säureamid-, Lactam- und Harnstoff/Schwefelsäure-Addukt-haltigen Systemen gewonnen wurden [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol
- Abbildung 41. Ausbeute und Zusammensetzung der Faserstoffe, die mit Säureamid-, Lactam- und Harnstoff/Schwefelsäure-Addukt-haltigen Systemen gewonnen wurden [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.
- Abbildung 42. Faserstoffanalyse in Abhängigkeit der Ringgröße der zur Extraktion verwendeten ionischen Flüssigkeit. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol
- Abbildung 43. Ausbeuten und Zusammensetzungen von Ligninen in Abhängigkeit von der Ringgröße, der zur Extraktion verwendeten ionischen Flüssigkeit. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C, Lösungsmittel: Methoxyethanol
- Abbildung 44. Flüssige Imidazoliumsalze mit unterschiedlichen Anionen als Lösungsmittel für Cellulose bzw. Lignin
- Abbildung 45. *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalze mit verschiedenen Anionen
- Abbildung 46. H_o -Werte einiger der verwendeten ionischen Flüssigkeiten zugrunde liegenden Säuren.
- Abbildung 47. Ausbeuten und Zusammensetzung von Ligninfraktionen, die bei Fichtenholzaufschlüssen mit Systemen gewonnen wurden, die als Aktivatoren DMF/Säure-Addukte enthalten. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C. Lösungsmittel: Methoxyethanol
- Abbildung 48. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserfraktionen, die bei Fichtenholzaufschlüssen mit Systemen gewonnen wurden, die als Aktivatoren DMF/Säure-Addukte enthalten. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C. Lösungsmittel: Methoxyethanol

- Abbildung 49. Vergleich der Ligninausbeute und der pK_b -Werte von Säureanionen bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl (Zum Vergleich H_o -Werte: Schwefelsäure = -9.88, Phosphorsäure = -5.25, Methansulfonsäure = -7.86, Trifluormethansulfonsäure = -14.1 **[Rochester 1970]**)
- Abbildung 50. Vergleich von Oxalsäure und *N,N,N',N'*-Tetramethyloxamid/ H_2SO_4 -Addukten **8** (1:1), **9** (1:2)
- Abbildung 51. Ausbeuten und Reinheiten der gewonnenen Lignine beim Aufschluss von Fichtenholz mit den Aktivatoren DMF/ H_2SO_4 **1b**, 2DMF/ H_2SO_4 **1h** und DMF/2 H_2SO_4 **1j** sowie Tetramethyloxamid/ H_2SO_4 -Addukten **8** (1:1) bzw. **9** (1:2) (Methoxyethanol 124 °C, Tetrahydrofurfurylalkohol 150 °C.)
- Abbildung 52. Ausbeute und Reinheiten der gewonnenen Faserstoffe beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit den Aktivatoren DMF/ H_2SO_4 **1b**, 2DMF/ H_2SO_4 **1h** und DMF/2 H_2SO_4 **67** sowie Tetramethyloxamid/ H_2SO_4 -Addukten **8** (1:1) bzw. **9** (1:2) (Methoxyethanol 124 °C, Tetrahydrofurfurylalkohol 155 °C).
- Abbildung 53. Ausbeuten und Zusammensetzung von Ligninen, die beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln mit Gemischen aus Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol und aciden Aktivatoren gewonnen wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{(Katalysator+LM)}}) = 15:8$]; 124 °C.
- Abbildung 54. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserstoffen, die beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln mit Gemischen aus Methoxyethanol bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol und aciden Aktivatoren gewonnen wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{(Katalysator+LM)}}) = 15:85$]; 124 °C.
- Abbildung 55. Ausbeuten und Zusammensetzung von Ligninen beim Aufschluss von Pappel- und Buchenholzmehl mit **1b**/THFA. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.
- Abbildung 56. Ausbeuten und Zusammensetzung der Faserstofffraktion beim Aufschluss von Pappel- und Buchenholzmehl mit **1b**/THFA [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{1b}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.

- Abbildung 57. Ausbeuten und Zusammensetzung von Ligninen die beim Aufschluss von Buchenhackschnitzeln mit **1b**/THFA unter Variation der Aufschlussbedingungen gewonnen wurden [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{(\text{Katalysator}+\text{Lösungsmittel})}) = 15:85$]; 150 °C.
- Abbildung 58. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserstoffen (Rohcellulose) beim Aufschluss von Buchenhackschnitzeln mit **1b** in THFA unter Variation der Aufschlussbedingungen [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{(\text{Katalysator}+\text{Lösungsmittel})}) = 15:85$]; 150 °C.
- Abbildung 59. Ausbeuten und Zusammensetzung des Lignins beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln unterschiedlicher Größe und Qualität. A) kleine Hackschnitzel guter Qualität B) große Hackschnitzel schlechter Qualität. C) große Hackschnitzel guter Qualität. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:1:84$]; 150 °C, Lösungsmittel: THFA.
- Abbildung 60. Ausbeuten und Zusammensetzung von Faserstofffraktionen beim Aufschluss von Fichtenhackschnitzeln unterschiedlicher Größe und Qualität unter Variation der Aufschlussdauer. A) kleine Hackschnitzel (Späne) B) Hackschnitzel schlechter Qualität. C) Hackschnitzel guter Qualität. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:1:84$]; 150 °C, Lösungsmittel: THFA
- Abbildung 61. Ausbeuten und Zusammensetzung der Ligninfraktionen bei Aufschlüssen von Fichtenholzmehl mit dem Aufschlussystem **1b**/Methoxyethanol in Gegenwart zunehmender Wassermenge. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{1b}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2h.
- Abbildung 62. Ausbeuten und Zusammensetzungen der Faserfraktionen bei Aufschlüssen mit Fichtenholzmehl mit dem Aufschlussystem **1b**/Methoxyethanol in Gegenwart zunehmender Wassermengen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.
- Abbildung 63. Ausbeuten und Zusammensetzung der Lignine die beim Aufschluss von großen Fichtenhackschnitzeln unterschiedlichen Wassergehalts mit dem System **1b**/Methoxyethanol erhalten werden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:1:84$]; 124 °C, 4 h.
- Abbildung 64. Ausbeuten und Zusammensetzung des Faserstoffes der beim Aufschluss von großen Fichtenhackschnitzeln unterschiedlichen

Wassergehalts mit dem System **1b**/Methoxyethanol erhalten werden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:1:84$]; 124 °C, 4 h.

- Abbildung 65. Ausbeute und Zusammensetzung des Lignins beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit Tetrahydrofurfurylalkohol/**1b** ($\xi=15:2$) (124 °C, 2 h) unter Variation des Flottenverhältnisses.
- Abbildung 66. Ausbeute und Zusammensetzung des Faserstoffes beim Aufschluss von Fichtenholzmehl mit Tetrahydrofurfurylalkohol/**1b** ($\xi=15:2$) (124 °C, 2 h) unter Variation des Flottenverhältnisses.
- Abbildung 67. Im Rahmen der statistischen Optimierung durchgeführte Versuche und Versuchsbedingungen. AL: Aufschlusslösung
- Abbildung 68. Wirkungsflächendiagramme zum Einfluss von Temperatur und IL Konzentration auf die Glucose im Faserstoff (links) und das Lignin im Faserstoff (rechts) zur Beurteilung der Reinheit und Zusammensetzung der gewonnenen FS-Fractionen nach IL-Aufschlüssen (IL = DMF/H₂SO₄; LM = THFA; t = 84 min; Flottenverhältnis = 1:5.5); AL: Aufschlusslösung
- Abbildung 69. Wirkungsflächendiagramm zur Beurteilung der Reinheit der gewonnenen Ligninfraktionen. Delignifizierung des Rohstoffs (links) und Ligningehalt der Ligninfraktion, Lignin im Rohlignin (rechts) (IL = DMF/H₂SO₄; LM = THFA; t = 84 min; Flotte = 1:5.5; AL: Aufschlusslösung)
- Abbildung 70. Wirkungsflächendiagramme zum Einfluss von Konzentration und Temperatur auf die Molmasse Mw (g/mol) der gewonnenen Lignine: Links bei konstanter Aufschlusszeit (t = 84 min) und rechts bei konstanter Aufschlusstemperatur (T = 154 °C); AL: Aufschlusslösung.
- Abbildung 71. Einfluss der Aufarbeitung auf die Zusammensetzung der Lignine. Balken1: Lignin aus der Flotte ausgefällt. Balken 2: Vor der Ligninfällung wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Balken 3: Wie 2, vor der Destillation wurde neutralisiert. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}) = 15:2:108$]; 124 °C, 2 h.
- Abbildung 72. Fichtenholzmehl Aufschlüsse mit dem Standardaufschlussystem DMF/H₂SO₄ (**1b**)/Methylglycol unter Zusatz mehrwertiger Alkohole (MA); Faserstoffausbeuten und Zusammensetzung der

Faserstofffraktionen. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{IL}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{MA}}) = 15:2:98:10$];
124 °C, 2 h, LM: Methoxyethanol (Methoxyethanol).

- Abbildung 73. Kristallstruktur von *N,N*-Dimethyl-butoxymethyleniminiumtetraphenylborat **87b** Acetonitril Monosolvat [Tiritiris et al 2014].
- Abbildung 74. Kristallstruktur von 3-Methyl-4,5-dihydro-oxazoliumtetraphenylborat **88**. [Tiritiris et al 2013]
- Abbildung 75. Nucleophilieskala von organischen Hydroxyverbindungen
- Abbildung 76. Aufarbeitung und Zusammensetzung der Lignine, die bei Aufschlüssen von Fichtenholz mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol gewonnen wurden. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.
- Abbildung 77. Ausbeute und Zusammensetzung der Faserstoffe bei Aufschlüssen mit unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten in Methoxyethanol. [Ansatz: $\xi(m_{\text{Holz}}:m_{\text{LM}}:m_{\text{IL}}) = 15:108:2$]; 2 h, 124 °C.
- Abbildung 78. Abstufung der Aufschlusseffizienz von Hydroxymethyliniminiumsalzen

12. Schemataverzeichnis

- Schema 1. Herstellung von Natriumhydroxid aus Natriumcarbonat
- Schema 2. BASIL-Verfahren zur Synthese von Diethoxy-phenoxyphosphan
- Schema 3. Thermische Rückspaltung des DMF/DMS-Addukts
- Schema 4. Alkylierung von Säureamiden durch Dialkylsulfate bzw. Oxoniumsalze
- Schema 5. Umsetzung von *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumhydrogensulfat mit Natriumhydroxid (Neutralisation)
- Schema 6. Thermische Rückspaltung des DMF/DMS-Addukts **1a**
- Schema 7. Bildung des Iminiumsalzes **1m** aus *N,N*-Dimethylformamid und Triethyloxoniumtetrafluoroborat
- Schema 8. Bildung von Carbeniumionen **33** aus 2-Hydroxy-1-methoxy-propan (**21**)
- Schema 9. S_N2-Übergangszustand bei der Umsetzung von Dialkylethern mit primären Alkoholen in Gegenwart starker Säuren
- Schema 10. Bildung von Carbeniumionen **35**, **36** aus den Alkoholen **21**, **22**
- Schema 11. S_N2-Übergangszustand bei der Umsetzung von Dialkylethern mit Milchsäureethylestern im stark sauren Medium
- Schema 12. Bildung von Carbeniumionen **38**, **40**, **41**, **42** aus Solketal **26**
- Schema 13. Alkylierende Spaltung von β-O4-Bindungen
- Schema 14. Bildung von Tetrahydrofurfurylmethylkationen **16** und *tert*-Butylkationen **50** aus dem Oxoniumion **49**
- Schema 15. Kationenbildung aus den Hydroxyverbindungen **23**, **26** im sauren Medium
- Schema 16. Kationenbildung bei der sauer katalysierten Öffnung des Dioxolanrings von **31**
- Schema 17. Hydroxy-alkylideniminiumsalze aus Säureamiden und Säuren
- Schema 18. Iminiumsalze **1** bzw. **3** am Säureamiden bzw. Harnstoffen und Säuren
- Schema 19. Alkohololyse von Hydroxymethyleniminiumhydrogensulfaten
- Schema 20. Bildung von Alkylkationen **59** aus Hydroxymethyleniminiumsalzen **1** und Alkoholen über die Additionsprodukte **57** und Alkoxy-methyleniminiumsalze **58**.
- Schema 21. Iminiumsalze **1b**, **1h**, **1i** aus DMF und Schwefelsäure

- Schema 22. Bildung von Carbeniumionen **62** aus Alkoholen und *N,N*-Dimethyl-hydroxymethyleniminiumsalzen
- Schema 23. Bildung von Alkoxymethyleniminiumsalzen **68**
- Schema 24. Gleichgewichte bei der Protonierung von Methoxyethanol durch Schwefelsäure
- Schema 25. Bildung von Tetrahydrofurfurylkationen (**1b**) über Iminiumsalze **69** aus Tetrahydrofurfurylalkohol und **1b**
- Schema 26. Einwirkung von überschüssigem Methoxyethanol auf das Iminiumsalz **1b**
- Schema 27. Einwirkung von Methoxyethanol auf das DMF/H₂SO₄-(1:2)-Addukt **1b**
- Schema 28. Alkohololyse des *N,N*-Dimethylformamid/Schwefelsäure-Addukts (**1b**)
- Schema 29. Hydrolyse des Hydroxymethyleniminiumsalzes **1b**
- Schema 30. Neutralisation des DMF/H₂SO₄-Addukts **1b** mit Natriumcarbonat
- Schema 31. Bildung von Iminiumsalzen **72** aus cyclischen Acetalen und dem DMF/H₂SO₄-Addukt (**1b**)
- Schema 32. Formylierung eines Ligninderivats mit dem Vilsmeier-Haack-Reagenz
- Schema 33. Umesterung des *N,N*-Dimethylformamid/Dimethylsulfat-Addukts (**1a**) mit Alkoholen
- Schema 34. Bildung des Oxazoliniumsalzes **77** aus dem Formamid **75** und Dimethylsulfat über das Iminiumsalz **76**
- Schema 35. Bildung von Alkoxymethyleniminiumalkylsulfaten **74**, **79**, **80** aus *N,N*-Dimethyl-methoxymethyleniminium-methylsulfat **1a** und Alkoholen
- Schema 36. Überführung der *N,N*-Dimethyl-butoxymethyleniminiumbutylsulfats **80a** in das Iminiumtetraphenylborat **81**
- Schema 37. „Umesterung“ des Ethoxymethyleniminiumtetrafluorborats **1m** mit Butanol
- Schema 38. Ambidentes Verhalten des Salzes **1a**
- Schema 39. Isolierung von Iminiumtetraphenylboraten **87** aus rohen Iminiumalkylsulfaten **74**

- Schema 40. Überführung des Oxazolinium-methylsulfats **77** in das entsprechende Tetraphenylborat **88**
- Schema 41. Umsetzung des Iminiums Salzes **1b** mit Ethanol
- Schema 42. Bildung von *N,N*-Dimethyl-alkoxymethyleniminiumhydrogensulfaten **90** aus Alkoholen und dem Iminiumsalz **1b** über Kationen **89**
- Schema 43. Hydrolytische und alkoholytische Spaltung von Oxoniumionen **91**
- Schema 44. Aromatenalkylierung von 1-Hydroxy-2-methoxy-alkylaromaten
- Schema 45. Sauer katalysierte Bildung des Ethers **93** aus dem Alkohol **23**

Eidesstatliche Versicherung:

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift