

# Gewinnung und Verwendung von Lignin

Lignin wird – sieht man von der Verwendung in Form von Holz ab – vor allem als Nebenprodukt der Papier- und Zellstoffindustrie genutzt. Weltweit werden jährlich aktuell etwa 50 Millionen Tonnen Lignin auf diese Weise produziert. Die anfallenden Mengen an Kraft-Lignin und Ligninsulfonaten liegen dabei in gelöster Form in den jeweiligen Ablaugen vor und können aus diesen extrahiert werden. Die Hauptverwendung für beide Lignintypen besteht derzeit aus der energetischen Nutzung, weitere Verwendungen liegen vor allem für Lignosulfonate aus dem Sulfitverfahren vor.

## Lignin für die ÖKOLED BIO DESIGN Leuchten

Lignin bleibt in der Papierherstellung als Abfallprodukt zurück und ist in der Natur für die Verstärkung von Zellwänden von Pflanzenzellen zuständig. Lignin ist auch das Basismaterial, das für die mit dem österreichischen Umweltpreis 2019 ausgezeichneten ÖKOLED Bio Design Leuchten eingesetzt wird. Normalerweise wird das Material für Bioenergie verbrannt. Laborie und ihr Team forschen jedoch nach alternativen Anwendungsmöglichkeiten für diesen Rohstoff. Die direkte Verwendung von technischen Ligninen als Rohprodukte ist sehr eingeschränkt, da es eine Reihe von Nachteilen gibt, die dieser entgegenstehen. So ist Lignin aufgrund seiner sehr komplexen Struktur und der damit verbundenen Inhomogenität nur sehr begrenzt für Anwendungen einsetzbar, da in der Regel genauer definierte Eigenschaften des Rohmaterials erforderlich

sind. Hinzu kommt der hohe Grad an Verunreinigungen in den Ablaugen sowie der hohe Schwefelanteil in den Lignintypen, die komplexe Reinigungsschritte erforderlich machen. Die dadurch sehr aufwändige Gewinnung aus den Ablaugen führt dazu, dass ungereinigtes technisches Lignin bis jetzt im Wesentlichen nur für geringere wertige Anwendungen wie die energetische Nutzung oder als unspezifische Klebstoffkomponente und Dispergiermittel verwendet wird. Stoffliche Verwendungen, die darüber hinausgehen, liegen entweder in der direkten Verwendung von Ligninsulfonaten oder in der chemischen Modifikation durch die Anwendung von Pyrolyse, Hydrolyse oder Hydrogenolyse zur Herstellung verschiedener Chemikalien. Diese Wege sind ebenfalls aufwändig und kommen entsprechend nur vergleichsweise selten zum Einsatz.

## Lignin in der energetischen Nutzung

Das bei der Papierherstellung vor allem im Sulfatverfahren in großen Mengen als Reststoff anfallende Lignin wird als Schwarzlauge vor allem als Brennstoff direkt in den Zellstofffabriken genutzt. Es hat einen Heizwert von 23,4 MJ/kg und dient neben der Energiegewinnung für die Fabriken selbst mit einer Deckung von 80 % bis 100 % des Energiebedarfs auch zur Gewinnoptimierung durch den Ver-

kauf von Wärme und Elektrizität. In der Herstellung von Holzpellets als Energieträger bildet das holzeigene Lignin das Bindemittel. Fein gemahlene Holz wird beim Pressvorgang erhitzt, das Lignin verflüssigt sich und bindet die Holzpartikel beim Abkühlen zusammen. Frische Pellets riechen deshalb noch stark nach Lignin.

## Einsatz von Ligninsulfonaten

Große Mengen an Ligninsulfonaten werden in einem breiten Spektrum von Anwendungen eingesetzt, in denen man vor allem ihre Eigenschaften als Polyelektrolyt, ihre Adsorptionswirkung, die geringe Viskosität und die dunkle Farbe nutzt. Sie sind physiologisch und für die Umwelt relativ unbedenklich, wodurch sie auch in sensiblen Bereichen Verwendung finden. Der Hauptanteil der Produktion von etwa 1.000.000 Tonnen pro Jahr (jato) [findet Verwendung als Dispergiermittel in Beton und Zement (ca. 100.000 jato), als Zusatz zu Bohrflüssigkeiten (ca. 100.000

jato) sowie als Bindemittel in Pellets für Tiernahrung, in Düngemitteln und anderen Agrochemikalien, Spanplatten, Briketts sowie in Drucktinte und Gießsandkernen. Außerdem werden Lignosulfonate als Papieradditiv, als Dispergier- und Emulgiermittel in Lacken und Farben sowie als Zuschlagstoff in Gips und Gerbstoffen eingesetzt. Neuere Entwicklungen in der Lignosulfonat-Chemie nutzen die polyelektrolytischen Eigenschaften des Lignins und zielen auf einen Einsatz in der Medizin, der Feinchemie und der Verbesserung der Bodenwasserspeicherung.

## Lignin als Biowerkstoff

Lignin stellt als Naturstoff ein hochkomplexes Makromolekül (Polymer) dar, eine Nutzung dieser Struktur als Biowerkstoff bietet sich entsprechend an. Das Kraft-Lignin aus dem Sulfatprozess der Papierherstellung muss aber zunächst gereinigt werden, daher gibt es bis heute erst wenige Ansätze, auf Lignin basierende Polymere herzustellen. Im Jahr 1998 wurde von der Firma Tecnaro ein natürlicher Biowerkstoff entwickelt, der den Namen Arboform erhielt und allgemein als „Flüssigholz“ bezeichnet wird. Er basiert auf Lignin, dem Naturfasern wie Flachs oder Hanf beigemischt werden, und kann mit etablierten Kunststoffverarbeitungsformen verarbeitet werden, insbesondere im Spritzguss, der Extrusion, in Pressverfahren sowie durch Tiefziehen und Blasformen. Sowohl das Lignin als auch verschiedene Ligninderivate können als Bausteine in Duroplasten oder in Kunststoffen als Füllstoffe eingesetzt wer-

den. Sie wirken hierbei als Phenolharzkomponente. Durch die Reaktion mit Epichlorhydrin können Epoxidharze hergestellt werden, die bei einer Kondensierung mit Alkallignin in Polyalkoholen resultieren. Mit Isocyanaten lassen sich diese zu Polyurethanen umsetzen. Bei der Reaktion des Lignins mit Formaldehyd entstehen Phenoplaste, und bei der Vernetzung mit Copolymeren wie Harnstoff, Melamin und Furanen über Formaldehyd entstehen verschiedene Harze (Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melaminharze, und Furanharze bzw. Syntactics). Insbesondere ligninbasierte Phenoplaste stellen eine potenzielle Alternative zu gesundheitlich bedenklichen Phenolen und Formaldehyd als Bindemittel in Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen dar; durch ihre hochmolekulare Struktur sind sie weniger flüchtig und löslich, zudem werden sie als physiologisch unbedenklich eingestuft.

## Lignin in der chemischen Industrie und Bioraffinerie

Obwohl Lignin heute keine große Rolle zur Herstellung von Chemikalien spielt, wird dem Rohstoff für die Zukunft ein großes Potenzial prognostiziert. Insbesondere in den letzten Jahren konzentrierte sich die Forschung auf Nutzungspotenziale des Lignins der Zellstoffindustrie und der (noch hypothetischen) Bioraffinerie. Ziel der Forschung ist es, möglichst hochwertige Produkte aus dem Lignin zu gewinnen. Bereits jetzt wird Lignin zur Herstellung von

Vanillin verwendet, das als naturidentischer Geschmacksstoff für Vanille eingesetzt wird. Es entsteht bei der Oxidation von Ligninsulfonaten, die wiederum durch die saure Hydrolyse aus Lignin gewonnen wird. Über eine Alkalischmelze lassen sich aus Lignin verschiedene Phenole, Carbonsäuren, Teer und Dimethylsulfid (DMS) herstellen. Die Herstellung von DMS ist zudem über eine alkalische Demethylierung möglich und kann weiteroxidiert werden

zu Dimethylsulfoxid (DMSO), einem wichtigen Lösungsmittel. Durch Hydrogenolyse wiederum können ebenfalls Phenole, Teer, Benzol und Öle hergestellt werden. Eine wichtige Option zur zukünftigen Nutzung des Lignins stellt zudem die Pyrolyse dar, ein Verfahren zur thermischen Spaltung organischer Verbindungen bei hohen Tempera-

turen. So lassen sich durch Pyrolyse bei Temperaturen von 400 bis 500 °C Phenole, Methan, Kohlenmonoxid und Aktivkohle gewinnen. Bei Temperaturen von 700 bis 1.000°C lässt sich Lignin zu Syngas, Ethen und Benzol spalten, und bei einer Lichtbogen-Pyrolyse entsteht Acetylen.

## Lignin für biologisch abbaubares 3D Druckmaterial

Wissenschaftler des Oak Ridge National Laboratory (ORNL) des US-Energieministeriums (DOE) entwickelten ein erneuerbares 3D-Druckmaterial auf Basis von Lignin. Lignin ist ein hartnäckiges Nebenprodukt der Bioraffinerie, an deren Verwendung bereits seit einiger Zeit gearbeitet wird. Die von den Forschern erdachte Verwendung als 3D-Druckmaterial scheint eine sehr profitable Möglichkeit zu sein. Neben den technischen Eigenschaften der unterschiedlichen 3D-Drucker werden auch die verwendeten Materialien immer wichtiger. Zahlreiche Unternehmen wie BASF und das Fraunhofer Institut forschen an neuen Möglichkeiten und besonders die Herstellung umweltfreundli-

cher Filamente ist ein wichtiger Trend. So untersuchten Forscher aus Michigan bereits die Möglichkeit, Holzabfälle in der Möbelindustrie wieder zu verwerten. Als effektive Alternative sollen sie jedoch dieselbe Leistung aufbringen. Die Studie zum neuen Material der Wissenschaftler wurde in einem Artikel der Science Advances veröffentlicht. Darin beschreiben die Forscher ihre Entdeckung. „Neue Einsatzmöglichkeiten für Lignin zu finden kann die Wirtschaftlichkeit des gesamten Bioraffinerieprozesses verbessern“, sagt Amit Naskar, Projektleiter des ORNL und begründet ihren Forschungsansatz.

### Keine einfache Suche nach einem 3D-Druckmaterial auf Basis von Lignin

Lignin an sich ist sehr hitzeempfindlich und kann bei zu hoher oder zu langer Temperatureinwirkung zu dick werden, was die Extrusion deutlich erschwert. Um dies zu umgehen mischten die Forscher das Material mit Nylon. „Im gekoppelten Zustand zeigten die Materialien eine erhöhte Steifigkeit bei Raumtemperatur und eine geringere Schmelzviskosität.“ Weiterhin fügten die Forscher Kohlenstoff hinzu und es entstand ein Material mit - laut den Forschern - ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und einer ausreichenden Festigkeit zwischen den Schichten. Durch die Entdeckung könnte es möglich sein, die Kosten von Bioprodukten durch die neue Verwendung des Nebenproduktes Lignin zu senken. Der Ligninanteil des neuen Materials konnte von 40 % auf 50 %

erhöht werden, ein großer Fortschritt auf der Suche nach einem umweltfreundlichen Druckmaterial auf Ligninbasis. „Die Weltklasse-Kompetenzen von ORNL in der Materialcharakterisierung und -synthese sind entscheidend für die Herausforderung, Nebenprodukte wie Lignin in Produkte umzuwandeln, potenzielle neue Einnahmequellen für die Industrie zu erschließen und neuartige erneuerbare Verbundwerkstoffe für die fortgeschrittene Fertigung zu schaffen“, sagte Moe Khaleel, Associate Laboratory Director for Energy and Environmental Sciences beim ORNL.

Eines ist sicher, die Forschungsarbeit des amerikanischen Labors wird von unschätzbarem Wert sein, um die Entwicklung von Hybridmaterialien zu beschleunigen, die im Markt der additiven Fertigung immer wichtiger werden. Weitere Informationen dazu finden Sie im offiziellen Bericht des ORNL.