

VERGLEICH DER EIGENSCHAFTEN VON METHANOL- UND SULFATLIGNIN

Martin Košík *, *Ján Pranda* *, *Štefan Vodný* *,
Lászlo Pászner **, *Michael M. Mičko* ***

* Fakultät für Chemische Technologie — Slowakische Technische Universität
Bratislava

** Fakultät für Forstwirtschaft — British Columbia Universität Vancouver

*** Fakultät für Land- und Forstwirtschaft — Alberta Universität Edmonton

Aus Fichtenholz wurde Methanol- und Sulfatlignin gewonnen. Die wichtigsten Eigenschaften und Unterschiede in der Struktur beider Ligninen wurden auf Grund der Ausbeute von Vanilin und der Reaktivität bestimmt.

EINLEITUNG

Für die Bewertung verschiedener Aufschlussprozesse können zweierlei Kriterien aufgestellt werden. Einmal ist das ein Vergleich technologischer Parameter, das zweite Kriterium ist dann die Qualität des Produktes, und zwar in weitesten Sinne des Wortes [21]. Dabei muss nicht nur das mehrheitliche Produkt, d.h. Zellstoff, berücksichtigt werden, sondern auch die aufgelöste Ligninfraktion. Nur eine solche Analyse kann dann eine anschliessende effektive Verarbeitung der gesamten Holzmasse gewährleisten.

Ausser seiner gegenwärtigen Funktion als Energiequelle kann Lignin nach unserer Meinung auch als ein attraktives chemisches Rohmaterial dienen. Eine Voraussetzung dafür wäre ein technologisch beschreitbarer Weg zu seiner Isolierung in einer genügend reinen und reaktiven Form.

Aufschlussprozesse, die sich einer hohen Temperatur und eines niedrigen pH-Wertes bedienen, eignen sich nicht zu gleichzeitiger Gewinnung des Lignins, da dieses in kondensierter und daher unreaktiver Form anfällt, so dass Modifikationen — Depolymerisierungsreaktionen nur schwer durchführbar sind. Die Eigenschaften des Lignins können bekanntlich sehr verschieden sein [14] und häufig wissen wir nicht, welche Lignine, je nach Zusammensetzung und Molekulargewichtverteilung, die geeignetesten für den bestimmten Zweck wären. Es wird behauptet

[5, 18] dass viskoelastische Eigenschaften und Funktionalität der Lignine für ihre breitere industrielle Nutzung ausschlaggebend sind. Die Reaktivität wird oft vor allem an dem Gehalt der freien phenolischen Gruppen gemessen [17]. Bewertet nach diesem Kriterium sind Sulfatpräparate mit ihrem zweimal so hohem Gehalt von phenolischen OH-Gruppen reaktiver als das Sulfitlignin.

Ausführliche Studien zur Charakterisierung analytischer und technischer Lignine wurden von Fengel und Mitarbeiter durchgeführt [6, 7]. Dank der chemischen Analyse ermittelte man dabei elementare Zusammensetzung, Wassergehalt, quantitative Bestimmung der Methoxygruppen, Asche und Sachariden, deren kleine Mengen (etwa 0,7 - 10,5%) immer das technische Lignin begleiten. Zusätzlich wurden Ligninpräparate röntgenkristallografisch, spektral (UV und IR) und durch Elektronenmikroskopie analysiert [7]. Sphärische Ligninpartikeln (beobachtet in 0,5% Uranylacetat-Wasser lösung) hatten sehr verschiedene Abmessungen.

In weiteren Vergleichsstudien analysierte man die Struktur und Eigenschaften vom solvolytischen Lignin und Lignin aus Steam-Explosion-Defibratation [3, 6, 7, 11, 12, 20]. Es hat sich gezeigt, dass das aus

Tabelle 1-Tabela 1

Die Reaktivität der Methanollignin und Kraftlignin mit Formaldehyd

Reaktywność ligniny metanolowej i siarczanowej z formaldehydem

Ligninpräparat Preparat ligninowy	Stastnyzahl Liczba Stastny'ego	Mannich Reaktion Reakcja Mannicha
Kraftlignin Lignina siarczanowa	84,10	26,6
Methanollignin Lignina metanolowa	92,47	34,8

dem Steam-Explosion-Zellstoff durch Aceton extrahierte Lignin gegenüber MWL mehr kondensierte aromatische Strukturen hat [20]. Beide Lignine (explosive und organosolv) waren fast gleichwertig in ihrer Funktion als Additivum in Fenol-Formaldehydklebstoff [3].

Die eingehendsten Vergleichsstudien über eine grosse Anzahl der Lignine hatte die Arbeitsgruppe von Glasser durchgeführt [11, 12]. Sie brachten nicht nur Information betreffend Molekulargewichte und Tg, sondern auch wichtige Angaben über Reaktivität, bzw. über den Kondensationsgrad der Kondensationmoleküle. Zusätzlich haben Glasser und

Mitarbeiter zwei weitere Kriterien zur Qualitätsbewertung eingeführt, nämlich „hydrolysis faktor“ (H_F) und „condensation faktor“ (C_F). Dementsprechend hat Kraftlignin sowohl einen sehr hohen hydrolysis faktor (0,18 - 0,85) als auch condensation faktor (0,73). Ähnlich hohe Werte von H_F wurden auch bei Steam-Explosion-Ligninen gefunden (0,84 - 0,51), während einige organosolv Lignine H_F -Werte zeigten, die denen von MWL-Lignin nahe kommen [12]. Es kann daher festgestellt werden, dass die Eigenschaften der technischen Lignine zum größten Teil von der Isolations-prozedur (Präzipitationsprozedur) abhängen [9, 13, 23].

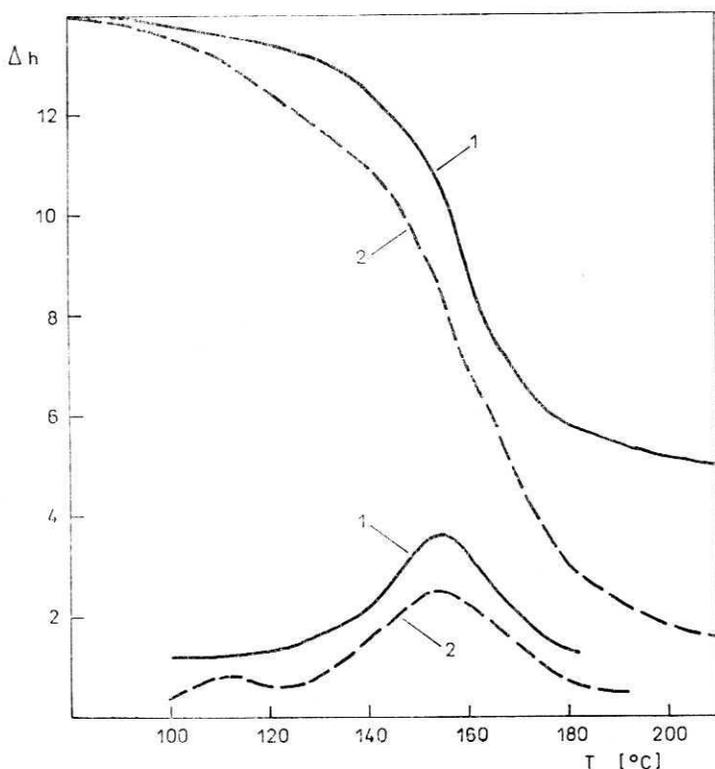


Abb. 1. Die thermodilatometrische Kurven von Kraft- (2) und Methanollignin (1)

Rys. 1. Krzywe termodylatometryczne ligniny siarczanowej (2) i ligniny metanolowej (1)

Ziel dieses Beitrags ist es zu zeigen, welche vorteilhaften Eigenschaften das aus Fichtenholz durch katalysierte Methanolyse gewonnene Lignin hat. Solches Lignin kann man leicht und in reaktiver Form aus der Lauge isolieren (durch abdampfen) [1, 4]. Deshalb wird es dem kommerziellen Sulfatligninpräparat vorgezogen.

EXPERIMENTELLE TEIL

VORBEREITUNG VON METHANOLLIGNIN

Fichtenholz (*Picea excelsa* L.) (15 g) wurde 30 min bei 200°C solvolytisiert durch das Einwirken von einer Lösung, die aus 120 ml Methanol, 0,5% CaCl₂+0,5% MgNO₃ besteht. Das feste Ligninprodukt wurde durch Wasserzugabe gefällt, Methanol abgedampft und das Produkt abfiltriert. Das rohe Lignin wurde abermals in Aceton aufgelöst und mit Wasser gefällt, anschliessend über P₂O₅ bei 40°C bis konstantem Gewicht getrocknet.

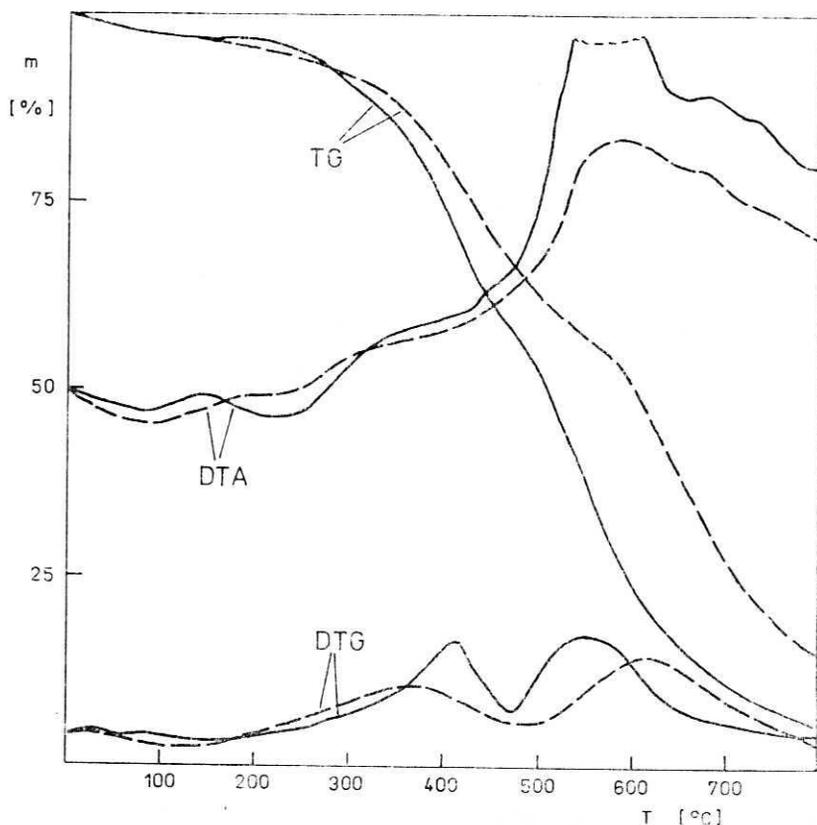


Abb. 2. Die thermogravimetrischen Kurven (TG+DTG) und die differentiellen thermischen Kurven DTA von Kraft- und Methanollignin

Rys. 2. Krzywe termograwimetryczne (TG+DTG) i różnicowe krzywe termoanalityczne DTA ligniny siarczanowej i ligniny metanolowej

ISOLATION DES SULFATLIGNINS (SL)

Die Sulfatauslaugung wurde durch Wasser auf das dreifache ihres Volumens verdünnt und das Lignin durch 47% Schwefelsäure auf pH3 gefällt. Diese Fällung kontrollierte man mit dem mit einer Glasselektrode ausge-

statteten pH-Messer. Das Lignin wurde dann durch ein 5 min dauerndes Erhitzen auf 70°C koaguliert. Die entstandene Dispersion wurde mit Wasser gewaschen, und nach einer Verdünnung auf das fünffache ihres Volumens (insgesamt 4×) erzielte man in Filtrat das pH 5,5. SL wurde nachher in einer Reinschale homogenisiert und im Ofen mit Luftventilation bei 45°C (10 St.) getrocknet.

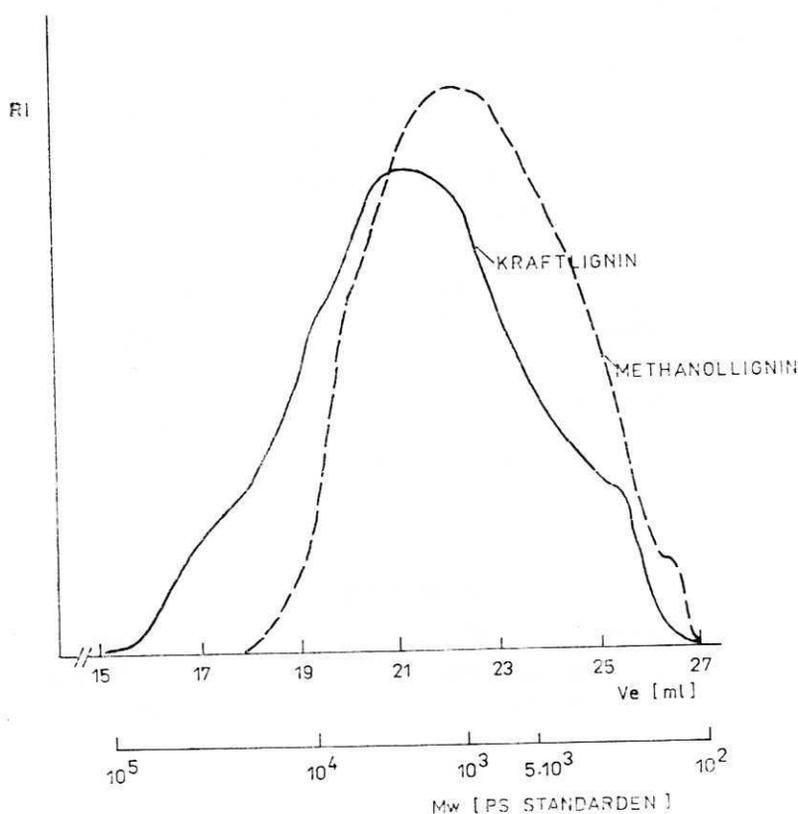


Abb. 3. Die Resultaten der Gelfiltration von Kraft- und Methanollignin

Rys. 3. Wyniki badań filtracji żelu przez ligninę siarczanową i ligninę metanolową

BESTIMMUNG DER REAKTIVITÄT DER LIGNINE IN BEZUG AUF FORMALDEHYD DURCH DIE MANNICH-REAKTION

3 g Lignin wurden in einer Lösung bestehend aus 30 ml Essigsäure (99⁰/₀), 5,9 ml Piperidin und 4,7 ml Formaldehyd (37⁰/₀) gelöst. Die Mischung wurde durch einen Elektromagneten gemischt und in einem mit Kühler ausgestatteten Erlenmeyerkolben in einem Ölbad bei 55°C (8 St.) erwärmt. Nach der Beendigung der Reaktion wurde die Mischung in Vakuumverdampfer zu einer viskosen Lösung eingedickt und in 300 ml Diethyläther gefällt (insgesamt 3×). Lignin wurde in einer Reibschale homogenisiert und im Vakuum (10 kPa) bei 50°C (6 St.) getrocknet.

STASTNYZAHL

200 mg trockenes Lignin wird in einem 250 ml Kolben mit 50 ml destilliertes Wasser, 5 ml konz. HCl und 10 ml 37% wässrigem Formaldehyd vorgesetzt und dann 30 Min unter Rückfluss gekocht. Der polymere Niederschlag wird auf einer Nutsche abfiltriert und bei 105°C getrocknet. Die Stastny-Nummer wird als Gewichtsanteil vom trockenen Niederschlag (in %), bezogen auf das getrocknete Lignin (a.s Lignin), berechnet.

Tabelle 2-Tabela 2

Chemische Analyse von Ligninpräparaten
und die Vanilinausbeute

Wyniki analizy chemicznej preparatów li-
gninowych i wydajność waniliny

Lignin präparat Preparat ligninowy	Elementare Analyse Analiza elementarna			OCH ₃	Vanilin- ausbeute Wydajność ligniny
	C	H	S		
	%				
Kraftlignin Lignina Siarczanowa	63,63	5,79	1,74	13,25	7,36
Methanollignin Lignina metanolowa	65,35	6,31	—	17,84	21,76

THERMISCHE ANALYSE

Thermoanalysator der Fy Mettler diente für die simultane DTA+TG Analyse. Die Aufheizungsgeschwindigkeit war 10°C·min⁻¹. Luft oder gereinigter Stickstoff wurden mit 7 l per Stunde durchgelassen.

ERWEICHUNGSTEMPERATUR

Zur Bestimmung von T_{soft} wurde ein einfaches Dilatometer eingesetzt. Die Probe wurde in das walzförmige Metallbett gefüllt und linear aufgeheizt. Währenddessen wurde ein, mittels eines Mikrometers kontrollierter, Metallfühler in die Probe eingepresst. Die T_{soft} wurde dann von einem Inflexpunkt der Erweichungskurve abgelesen ($h=f(T)$). Die Vanilinausbeute bestimmte man, nachdem die Nitrobenzol-Oxidation und GC-MS-Trennung und Identifizierung durchgeführt wurden (Hewlett-Packard Model).

GELFILTRATION

Die Gelfiltration wurde mittels eines Chromatographen durchgewührt. Es handelte sich dabei um eine 4 n/-Styragol; Grösse der Gelteilchen 100 - 500 Å. Das Elutionssystem bestand aus einer Lösung von verdünnten Tetrahydropyranen, bei einem Durchfluss von 2 ml/min und

Lösungen aus acetylierten Lignin und Polystyrene-Standarden (Konzentration 10 mg/ml) wurden als Einspritz 200 µl benutzt. Die Detektion wurde mit einem RI Detektor durchgeführt.

OXIDATION MIT NITROBENZEN

100 mg Lignin wurden in 10 ml 2 M NaOH und 1 ml Nitrobenzen gelöst. Die Mischung wurde 3 Stunden im Autoklav bei 170°C erhitzt. Nach der Abkühlung und Ergänzung auf 25 ml wurde 1 ml der oxidierten Mischung mit 0,5 ml 2 N H₂SO₄ neutralisiert und 1 ml Dimethylformamid zugegeben. Die Vanilin-Ausbeute wurde mittels HPLC durch direkten Einspritz der neutralisierten Mischung bestimmt. Bedingungen für HPLC: Kolonne Separon HEMA 1000 S (Tessek Praha), (300×3 mm, 10 m), Durchfluss 0,2 ml/min, Mobilphase DMF : H₂O = 1 : 1/Volumenverhältnis, Detektor UV 280 nm. Vanilin — Konzentration wurde aus der Eichkurve bestimmt.

MANNICH-REAKTION

1 g Lignin wurde in 10 ml Essigsäure gelöst. Dazu wurden 1,6 ml von 37%-iger Formaldehydlösung und 2 ml Pyperidin zugegeben. Die Mischung wurde während 8 Stunden auf 55°C erhitzt. Nach der Abkühlung wurde die Mischung durch Eingiessen in Aceton (ungefähr 180 ml) ausgefällt. Das entstandene Pech wurde in DMSO gelöst und durch Eingiessen in die Mischung Aceton: Eter (1 : 1 bis 1 : 2) wieder ausgefällt. Nach der Filtration wurde das Produkt an der Luft getrocknet und bei 50°C im Vakuum nachgetrocknet.

DISKUSSION

Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten, wie man die technischen Lignine nützen kann, nämlich die Modifizierung des Ligninmakromoleküls zu neuartigen Polymeren mit vorgesehenen Eigenschaften [11, 12], oder Abbau zu niedermolekularen Stoffen [19].

Modifizierung von makromolekularem Lignin wird vor allem mit dem Ziel vorgenommen, seine bindende und adhesive Kraft zu fördern, damit es als eine aktive Füllung Klebkompositionen, oder einfach als Komponente eines technologischen Klebstoffes genutzt werden kann. Zu diesem Zweck wird ausser viskoelastischen Eigenschaften der Lignine auch deren Reaktion mit Formaldehyd studiert.

Die am häufigsten angewandte Testprozedur, nämlich die Bestimmung der Stastnyzahl, eignet sich, unserer Meinung nach, nicht zu Abschätzung der Kondensationsfähigkeit des Lignins. Der Arbeitsprozedur nach wird erstmal das Lignin in saurer Umgebung mit Formaldehyd kondensiert und der Ausmass der Kondensation nach dem ungelösten Teil berechnet. Wobei er auch nichtlösliche, durch Kondensation entstandene Strukturen

behalten kann. Nichtsdestoweniger gibt Metanollignin höhere Stastnyzahl als das entsprechende Sulfatlignin Präparat. Alkalische Kondensation des Lignins mit Formaldehyd hatte, ähnlich wie bei saurer Kondensation, mit Methanollignin höhere Umsätze erreicht als mit Sulfatlignin.

Anders verläuft die alternative Mannich-Reaktion [19]. Trotz eines anderen Mechanismus haben wiederum die Methanollignine eine höhere Aktivität gezeigt (siehe Tab. 1).

Die höhere Reaktivität der Methanollignine wird durch deren höhere Anzahl von reaktiven Zentren zur Bindung einer Hydroxymethylgruppe erklärt. Die reaktiven Zentren entstehen als Ergebnis des niedrigeren Kondensationsgrades und des damit verbundenen höheren Gehalts an freien, aktivierenden Phenolgruppen [8, 10, 15, 16, 22].

Die thermoelastischen Eigenschaften der Ligninpräparate können thermodilatometrisch abgeschätzt werden. Die Erweichungstemperatur schwankte bei gemessenen Ligninen nur wenig, obwohl die Sulfatlignine wesentlich heterogene Molekulargewichtverteilung aufweisen und dementsprechend niedrigere T_{soft} Werte zeigten (Abb. 1). Die thermodilatometrischen Angaben sind im Einklang mit denen aus der thermischen Analyse. Bei DTA-Messungen hat sich gezeigt, das Sulfatlignin schon bei niedrigeren Temperaturen abgebaut wird, wobei höhere Mengen von hartem, resistentem Residuum übrig blieben (bei Temperaturen von 450 - 700°C). Die Sulfatlignin Thermogramme zeigten auch weniger ausgeprägte exothermische Effekte (Abb. 2). Über die grössere Reaktivität des Methanollignins zeugt die höhere Geschwindigkeit des thermischen Abbaus (TG+DTG), und der thermische Abbau des Methanollignins bietet ein deutlich kleineres Residuum bei der Temperatur von 700°C. Die Ergebnisse der Gelfiltration von Lignin-Präparaten weisen auf, dass das Methanollignin mehr homogen ist und einen geringeren Gehalt von hochmolekularen Bestandteilen hat (Abb. 3).

Alkalische Nitrobenzoxidation von Methanollignin gibt höhere Ausbeuten an Vanillin (21,76%), als die Sulfatlignins (7,36%). Dieses Ergebnis ist auf einen niedrigeren Kondensationsgrad und dadurch auf einen höheren Anteil von vanillinähnlichen Strukturelement in Methanollignin zurückzuführen. Bei Sulfatlignin dagegen, muss mit nacheinanderfolgenden Abbaureaktionen rechnen, bei denen die Guaiacylstruktur wegen Demetylierung nicht aufrechterhalten wird. Alkalische Nitrobenzoxidation der beiden Lignintypen führt zur komplizierten Produktmischung so dass man mit den Ansichten von Meier und Schweers übereinstimmend sagen kann, dass wegen der allgemein geringen Gesamtausbeuten und der heterogenen Zusammensetzung der Monophenole eine Verwertung des Solvolyse-Lignins unter den angewandten Bedingungen wirtschaftlich nicht interessant erscheint [19].

LITERATUR

1. Behera N. C.: Topochemistry of Delignification and its Effect on Fiber Prop. Thesis, Vancouver 1985.
2. Brežný R., Pranda J., Košík M.: Modification of Waterproof Adhesive System in Reconstituted wood Composites. 5th Int. Conf. Cellucon '90, Bratislava, August 1990.
3. Chum H. D., Johnson D. K., Ratcliff M., Black S., Schoeder A., Wallace K.: Comparison between Lignins Produced by Steam Expl. and Organosolv Pretreatments. Proc. 1987 Int. Symp. on Wood and Pulping Chem., Tappi Press, Paric 1987, 223.
4. Černý M., Lohr B., Hnětkovský V.: A New Process of Pulp and Lignin Production. Čs. pat. I 26 812, 1968.
5. Falkehag S. I.: Analysis of Lignin Derived Stabilizers. Appl. Polym. Symp. 28, 1975, 247.
6. Fengel D. et al.: Delignification of Sapwood and Heartwood. Wood Sci. Technol. 23, 1989, 123.
7. Fengel D., Wegener G., Feckl J.: Beiträge zur Charakterisierung analytischer und technischer Lignine. *Holzforschung* 35, 1981, 52.
8. Fengel D., Wegener G., Feckl J.: Beiträge zur Charakterisierung analytischer und technischer Lignine. *Holzforschung* 35, 1981, 111.
9. Fischer F., Wienhaus O.: Untersuchungen zur Gewinnung des Lignins. *Zellstoff und Papier* 4, 1981, 149.
10. Gellerstedt G. et al.: Reactions of Lignin During Kraft Pulping. *Wood Sci. Technol.* 23, 1989, 15.
11. Glasser W. G., Barnett Ch. A., Sano A.: Lignin Derived Polyols. *Appl. Pol. Symp.* No. 37, 1983, 441.
12. Glasser W. G., Barnett Ch. A., Muller P. C., Sarkanen K. V.: Enzymatic Transformation of Lignins. *J. Agric. and Food Chemistry* 31, 1983, 921.
13. Klashorst, Van der G. H.: The Isolation of Alkali Lignin from three Commercial, Pulp Spent Liguors. CSIR Special Report (Pretoria) TP 43230, 1984.
14. Lin S. Y., Detroit W. J.: Chemical Heterogeneity of Technical Lignins, its Significance in Lignin Utilization, *Internation. Symp. Wood Pulp Chem. Stockholm 1981*, Vol. 4.
15. Linder A., Wegener G.: Chemical Analysis of Spure Lignins. *J. Wood Chem. Technol.* 8, 1988, 323.
16. Linder A., Wegener G.: Isolation and Chem. Properties of Lignins from Organocell Pulping. *Papier* 42, No. 10 A, 1988, p. V, 1-8.
17. Manson P.: Quantitative Determination of Phenolic and Total Hydroxyl Groups in Lignins. *Holzforschung* 37, 1983, 143.
18. Marton J., Marton T., Adler E., Falkehag S. I.: Structure of Kraft Lignins. *Adv. Chem. Ser. No. 59*, 1966, 125.
19. Meier D.: Über Eigenschaften und Abbaubarkeit vom mit Alkohol-Wassergemischen isolierten Lignin. *Holzforschung* 35, 1981, 81.
20. Robert D. L., Bardet M.: Structural Changes in Lignin during Steam Hydrolysis of Aspen Wood. *Int. Symp. Wood Pulping Chem., Paris, Vol. I, 1987*, 189-191.
21. Sarkanen K. V., Ludwig C. H.: Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reaction. Wiley Intersci, N.Y. 1971.
22. Vodný Š., Brežný R., Paszner L.: Structure and Properties of Lignin from Methanolysis. *Holzforschung*, 1991 (in press).
23. Wienhaus O., Fischer F., Olbrecht J.: Die Abtrennung des Lignins aus Sulfat Schwarzlängen. *Zellstoff und Papier* 31, 1982, 198.

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI LIGNINY METANOLOWEJ I LIGNINY
SIARCZANEJ

Streszczenie

Wyniki przedstawione w pracy potwierdzają istnienie dużych różnic struktury i właściwości ligniny siarczanowej i ligniny metanolowej, otrzymanych z drewna świerkowego. Podstawową różnicę stwierdzono w wydajności waniliny, która w przypadku ligniny metanolowej była trzykrotnie wyższa. Lignina ta jest również w wyższym stopniu reaktywna z formaldehydem. Różnice aktywności obu lignin są spowodowane prawdopodobnie znacznym stopniem kondensacji ligniny siarczanowej, na co wskazują wyniki filtracji żelu, analiza grup funkcyjnych i badania spektroskopowe. Z praktycznego punktu widzenia istotną różnicą obu preparatów ligninowych polega na tym, że lignina metanolowa może być łatwo wyodrębniana we względnie czystej postaci na drodze odparowania organicznego rozpuszczalnika.

PROPERTIES OF KRAFT- AND ORGANOSOLV LIGNIN

Summary

Some properties of kraft-lignin (KL) and organosolv lignin (OS) were compared. The main differences were determined in the yield of vanillin. For OS-lignin this value was approximately three times higher than for KL. OS-lignin was also more reactive in condensation reaction with formaldehyd than KL. The determination of molecular weight (according to gel-filtration), thermodynamical measurements and special studies of lignins proceed to get some more information about structures and properties of these samples.

Anschribe den Autoren

Doc. Ing. Martin Košík, DrSc.,

Ing. Ján Pranda, CSc.,

Ing. Stefan Vodný, CSc.

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave

Chemickotechnologická Fakulta

Radlinského 9, 812-37 Bratislava CSFR

Prof. László Paszner, PhD.

University of British Columbia

Faculty of Forestry

Vancouver VGT IW5, Canada

Prof. Michael M. Mičko, PhD., CSc.

University of Alberta

Faculty of Agriculture and Forestry

Edmonton Alberta T6G 2G6, Canada