Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Forschungsverbund: GREASE – Eine neuartige Lipid-Plattform für nachhaltige biobasierte Produkte aus niedrigpreisigen Stoffströmen der Forstwirtschaft durch multifunktionelle Fettsäuren

Teilvorhaben ICT: Gewinnung von Tallölfettsäuren, deren chemische Konversion und Weiterverarbeitung zu Polymeren

Teilvorhaben Rampf: Herstellung von neuen, biobasierten und werthaltigen Produkten aus Tallöl

Zuwendungsempfänger:

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)

RAMPF Eco Solutions GmbH & Co. KG (RES)

Förderkennzeichen:

ICT **22020311** bzw. **11NR203**

RES **22039311 bzw. 11NR393**

Laufzeit:

01.01.2012 bis 31.12.2014

Datum der Veröffentlichung: 02.09.2015

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt

Inhalt 2
Abkürzungsverzeichnis 3
1 Ziele 4
1.1 Ziele des Vorhabens 4
1.2 Aufgabenstellung 4
1.3 Stand der Technik 6
1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 7
2 Erzielte Ergebnisse von Fraunhofer Institut für chemische Technologie (Fh ICT) 7
2.1 Arbeitspaket 1 Bereitstellung, Aufreinigung und chemische Charakterisierung der Rohstoffe 7
2.1.1 Rohstoffauswahl und Aufreinigung von Rohtallöl 7
2.1.2 Technische Auftrennung von Suberin FAs 12
2.1.3 Alkalische Hydrolyse von Suberin FA aus extrahierter Birkenborke 17
2.1.4 Abtrennung von mehrfach ungesättigten FA von gesättigten und einfach ungesättigten FA 22
2.2 Arbeitspaket 2: Chemische und biotechnologische Konversion von Fettsäuren 28
2.2.1 Hydrothermale Spaltung von Sylfat™ 2LT 28
2.2.2 Ozonolyse von Sylfat™ 2LT 31
2.3 Arbeitspaket 3: Anwendungstestung für nachhaltige, grüne Produkte 37
2.3.1 Polyesterpolyole und Polyurethane aus Azelainsäure 37
2.3.2 Kinetik der Betulinreaktion mit Isocyanat (NCO) 40
2.3.3 Synthese von PUR-Netzwerken mit Betulinfraktion 41
3 Erzielte Ergebnisse von Rampf Eco Solutions (RES) 46
3.1 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse. 46
3.1.1 Herstellung von Esterpolyolen 46
3.1.2 Scale Up 48
3.1.3 Esterpolyole auf Basis der Tall oil/Suberin-Fettsäuren 49
3.1.4 Esterpolyole auf Basis TOFA 49
3.1.5 Esterpolyole auf Basis von oxidiertem TOFA 50
3.1.6 Esterpolyole auf Basis Suberin Fettsäuren (SFA) 51
3.1.7 Polyurethan-Herstellung 51
3.1.8 1,9-Nonandiol-basierende Polyurethane 51
3.1.9 Polyurethane basierend auf neuen Esterpolyolen 53
3.1.10 Hartschäume auf Basis von C9-Monomeren 54
3.1.11 Elastomer auf Basis der C9-Monomere 55
3.1.12 Hartschäume auf Basis von SFA 56
3.1.13 Esterpolyole auf Basis DIELS-ALDER-Reaktionsprodukte 57
3.1.14 Esterpolyole, Prepolymere und Polyurethane auf der Basis von Betulin 58
3.1.15 Esterpolyole und Polyurethane auf Basis oxidierter Fettsäuren (VTT) 58
4 Umsetzbarkeit und Verwertung der Prozesse und Produkte 59
4.1 Evaluation der technischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit und Nachhaltigkeit der Prozesse und Produkte 59
4.1.1 Aufreinigung von Fettsäuren (Arbeitspaket 1) 59
4.1.2 Chemische Umsetzung von Sylfat™ 2LT zu Dicarbonsäuren (Arbeitspaket 2) 60
4.1.3 Polyesterpolyole und Polyurethane aus Azelainsäure 60
4.1.4 Produkte und Verwendung von Betulin 60
4.2 Verwertung 63
5 Erkenntnis von Dritten 63
6 Veröffentlichungen 63

Abkürzungsverzeichnis

AzChem	Arizona Chemical
bob	Birkenborke (engl. birch outer bark)
CTO	Rohtallöl (engl. crude tall oil)
FA	Fettsäuren (engl. fatty acids)
Fh ICT	Fraunhofer Institut für chemische Technologie
LA	Linolsäure (engl. linoleic acid)
MDI	Methylendiphenylisocyanat
PLA	Polylactid (engl. polylactic acid)
PUR	Polyurethan
RES	Rampf Eco Solutions
SFA	Suberin Fettsäuren
SP	Technisches Forschungsinstitut von Schweden
TOFA	Tallölfettsäuren (engl. tall oil fatty acids)
TPU	thermoplastisches Polyurethan
UA	Universität von Anadolu
UHEL	Universität von Helsinki
VTT	Technisches Forschungszentrum Finnland

1 Ziele

1.1 Ziele des Vorhabens

Oleochemikalien sind wichtige Rohstoffe für viele Anwendungsbereiche in der chemischen Industrie. Sie werden hauptsächlich aus Pflanzen und tierischen Fetten gewonnen, sind aber auch aus der Holzindustrie zugänglich. Das konventionelle Kraft-Verfahren in der Zellstoff- und Papierindustrie hatte 2013 ca. 403 Millionen Tonnen Holz weltweit umgesetzt. Über 50 gew.-% des trockenen Holzes werden zu Zellstoff. Während der Zellstoff weiter zu Zellstoffprodukten weiterverarbeitet wird, werden die Nebenprodukte Schwarzlauge und Rinde) in der Regel in niedrigpreisige Nutzung eingesetzt. Tallölseifen werden aus der Schwarzlauge abgeschöpft und angesäuert um Rohtallöl (CTO) zu erzeugen. Weltweit rund 2 Millionen Tonnen/Jahr der CTO (etwa 1/3 der Gesamtmenge) werden raffiniert und zu Produkten weiterverarbeitet. Der Rest des CTO, der Rinde, des Lignin und der Hemicellulose (Feststoffgehalt der Schwarzlauge) werden in der Regel zur Energierückgewinnung verbrannt.

Ziele des Projektes waren Untersuchungen zur Extraktion von Lipiden aus Stoffnebenströmen der Zellstoffindustrie und die chemische Umsetzung dieser zu wertvollen Chemikalien, welche als Rohstoff für biobasierte Polymer-Produkte wie thermoplastische Elastomere, Klebstoffe, Harze und Polyurethan-Produkte verwendet werden können oder alternativ als bioaktive Feinchemikalien Verwendung finden. Die wichtigsten Entwicklungen des Projekts waren die Gewinnung und Herstellung gut definierter Betulin Fraktionen, Tallöl- und Suberinfettsäurefraktionen, die chemische und biochemische Umsetzung dieser Rohstoffe zu hochreinen chemischen α,ω funktionalen Bausteinen wie Dicarbonsäuren, Hydroxyl-Säuren, Epoxyl-Säuren und Diolen. Diese chemischen Bausteine wurden weiter zur Entwicklung biobasierten Polymerprodukte eingesetzt. Ein weiterer Schwerpunkt war die Prüfung ausgewählter Materialien als antimikrobakterielle Wirkstoffe.

1.2 Aufgabenstellung

Im Arbeitspaket 1 (Bereitstellung, Reinigung und chemische Charakterisierung der Rohstoffe) werden die aufgereinigten und chemisch charakterisierten Rohstoffe für WP 2 und WP 3 bereitgestellt. Es wird die Trennung und Aufreinigung von Rohstoffen aus den Stoffströmen der Forstindustrie durchgeführt (Rohtallöl und Birkenborkensuberin) (ICT) und diese für die Konversion bzw. die Verarbeitung in PUR charakterisiert (ICT, RES). Das Arbeitspaket wird durch das ICT geleitet.

Arbeitspaket	Inhalt	Partner
1.1	Bereitstellung und Analyse der Rohmaterialien	AzChem, Stora Enso
1.2	Technische Auftrennung von Rohtallöl	Fh ICT, AzChem
1.2	Gewinnung von Suberinfettsäure (Suberin FA) aus Birkenborke	VTT, Fh ICT
1.3	Abtrennung von einzelnen Fettsäurefraktionen	Fh ICT, UHEL
1.4	Chemische Analyse der Rohmaterialien	Fh ICT, RES, UA, AzChem
Meilenstein	Analysierte Fettsäuregemische stehen in größeren Mengen für AP 2 und AP 3 zur Verfügung	Fh ICT, VTT, AzChem
Meilenstein	Aufreinigung von Pinolensäure für Heterocyclenchemie	UHEL

In Arbeitpaket 2 (Chemische und biotechnologische Konversion der Fettsäuren) werden di- oder polyfunktionale Fettsäurederivate aus Tallöl- und Suberin-FAs durch biotechnologische und

chemische Methoden hergestellt. Die Herstellung von Disäuren, ω-Hydroxysäuren, Amine und Amide, Aldehyde sowie Diole und Polyole soll untersucht werden. Hierbei sollen die selektive Oxidation, oxidative Spaltungen, Heterocyclenchemie, die Aminierung und Dimerisierung sowie biotechnologische Verfahren wie die ω-Oxidation zum Einsatz kommen. Das Arbeitspaket wird von UHEL (VTT) geleitet.

Arbeits-paket	Inhalt	Partner
2.1	Chemische Funktionalisierung der Fettsäuren	UHEL, ICT, VTT
2.2	Biotechnologische ω-Oxidation mit *yarrawia lipolitica*	VTT
Meilenstein	Fettsäurebasierte Dicarbonsäuren durch oxidative Spaltung erhalten	Fh ICT, VTT, UHEL
Meilenstein	Aufreinigung von Fettsäurederivate für WP3	Fh ICT, VTT, UHEL

In Arbeitspaket 3 (Anwendungstestung für nachhaltige, grüne Produkte) werden durch, AzChem, Novamont, RES, VTT, ICT, UHEL, VTT, SP und UA die Fettsäuren bzw. deren Derivate zu Polyestern, Polyamiden und Polyurethanen umgesetzt. Aus diesen werden dann Muster für anwendungstechnische Prüfungen als biobasierte Barrierebeschichtungen, Klebstoffe, PU Schäume, Elastomere und Vergussmassen hergestellt. Zusätzlich werden ausgewählte Chemikalien auf Ihre biologische Aktivität hinsichtlich der Verwendung als antimikrobiellen Wirkstoff untersucht. Das Arbeitspaket wird durch RES (Fh ICT) geleitet.

Arbeits-paket	Inhalt	Partner
3.1	Herstellung von Polyesterpolyolen	RES
3.2	Einsatz von Polyesterpolyolen in Polyurethan- und Polyharnstoff Formulierungen für ausgewählte Produkte (Vergussmassen, etc.)	RES, Fh ICT
3.3	Entwicklung epoxidbasierte Vernetzter	SP
3.4	Entwicklung von Barriere- und Beschichtungsmaterialien	VTT, SP
3.5	Evaluierung von Polyestern für biologisch abbaubare Kunststoffe	Novamont
3.6	Klebstoffe	AzChem
3.7	Prüfung der Bioaktivität von ausgewählten Chemikalien des Projektes	UHEL, UA
Meilenstein	PUR-Hartschaum, Polyesterpolyole sind entwickelt	RES
Meilenstein	Maßgeschneiderte Poylester Polyamide und Vernetzter für Klebstoff- und Beschichtungsapplikationen sind entwickelt	VTT, AzChem, SP

In Arbeitspaket 4 werden die Umsetzbarkeit und die Verwertung der Prozesse sowie Ergebnisse evaluiert (alle Partner). Die bioaktiven Derivate werden auf Ihre Toxizität und Sicherheit bewertet (UHEL).

Arbeitspaket 5 sorgt für die transnationale Verbreitung der Ergebnisse durch VTT.

Arbeitspaket 6 ist über die Koordination des Gesamtprojekts durch VTT.

Aufgaben vom Fh ICT:
Fh ICT führt neben grundlegenden Arbeiten zur Aufreinigung von Rohstoffen auch eine Hochskalierung bei der Herstellung von Oleochemikalien, Polymerbausteinen und Polymeren bis in den kg-Maßstab (1-2 kg) durch. Hierbei werden für neuartige Rohstoffe aus Tallöl sowie Suberin Prozesse und Produkte entwickelt. Die durchzuführenden Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Trenntechnik, Prozesse für chemische Synthesen und Hochskalierung sowie Polymerentwicklung erfordern. Die Entwicklungsarbeiten sind nicht Stand der Technik und daher mit einem erheblichem Entwicklungsrisiko verbunden. Durchzuführende Arbeiten sind:

1. Gewinnung von Suberin FAs und Tallölfettsäurefraktionen aus den Rohstoffen sowie deren Qualifikation
2. Entwicklung von Synthesen (Polymerbausteine aus Fettsäuren) einschließlich chem. Analysen
3. Hochskalierung Synthese ausgewählter Polymerbausteine
4. Entwicklung von thermoplastischen Blockcopolymeren und Herstellung von Verarbeitungsmustern für Materialcharakterisierung
5. Anwendungstechnische Charakterisierung (Ermittlung von mechanischen Eigenschaften)
6. Vergleich mit bestehenden Marktlösungen (für Evaluierung erforderlich)
7. Evaluierung der Rohstoffaufreinigungs- und Syntheseprozesse sowie Produkte
8. Kommunikation der Ergebnisse des Vorhabens

Aufgaben von RES:
RES führt neben grundlegenden Arbeiten auch eine Hochskalierung in der Verarbeitung der Rohstoffe zu Polyolen bis in den kg-Maßstab durch. Des Weitern werden die Verarbeitungsversuche in technischen Anlagen durchgeführt, um Muster für eine Applikationstestung herzustellen. Die Entwicklungsarbeiten sind nicht Stand der Technik und daher mit einem erheblichem Entwicklungsrisiko verbunden. RES bringt einen Eigenanteil von 50% für das Vorhaben auf, welche das starke Interesse von RES an dem Vorhaben verdeutlichen. Durchzuführende Arbeiten sind:

1. Qualifikation der Rohstoffe für PUR-Systeme
2. Entwicklung von Synthesen (Biopolyolherstellung) einschl. chem. Analysen
3. Hochskalierung für Verarbeitungsversuche
4. Entwicklung von PUR Systemen und Verarbeitung zu Demonstratoren
5. Anwendungstechnische Charakterisierung (Verarbeitung auf technischen PUR-Anlagen, sowie Ermittlung von mechanischen Eigenschaften, Hydrolysebeständigkeit, Dauergebrauchseigenschaften, …)
6. Vergleich mit bestehenden Marktlösungen (für Evaluierung erforderlich)
7. Evaluierung der PUR-Prozesse und Produkte
8. Kommunikation der Ergebnisse des Vorhabens

1.3 Stand der Technik

Zurzeit nutzen Bioraffinerien Lignocellulose als Rohstoff, um aus Hexose- und Pentosezucker Biotreibstoffe, Chemikalien und Polymerbausteine herzustellen. Analog zu diesen Zuckern kann man sich Lipide, die nicht als Lebensmittel genutzt werden, als Rohstoff für chemische Produkte vorstellen. Das Vorhaben adressiert eine zentrale Frage, wie man holzbasierte Fettsäuren in nachhaltige (grüne) Produkte transformiert, die Endprodukte aus petrochemischen Rohstoffen ersetzen können. Gegenwärtig sucht die Industrie in Europa nach neuen Wegen, um biobasierte Produkte nachhaltig herzustellen. Eine der wichtigen Rohstoffquellen sind Fettsäuren, die nicht als Lebensmittelgenutzt werden können. Gegenwärtig werden über 150 Mio. Tonnen Pflanzenöl gewonnen, davon nicht als Lebensmittel nutzbare 1.2 Mio. Tonnen Rhizinusöl und 2 Mio. Tonnen Tallöl. Rhizinousöl wird heute schon als vielfältiger Rohstoff in der chemischen Industrie genutzt, aber die verfügbaren Mengen sind beschränkt. Tallöl, ein Nebenprodukt im Kraft-Prozess zur Papierherstellung, besteht aus vor allem ungesättigten Fettsäuren. Eine weitere

bisher noch nicht erschlossen Quelle von Fettsäuren, die für Kunststoffe von Interesse sind, sind die Suberin FAs aus der Birke und der Korkeiche, das heute nicht kommerziell verfügbar ist. Beide Bäume enthalten in der Rinde etwa 40 – 50% Suberin, das aus Fettsäureestern besteht, die an eine polyaromatische Matrix gebunden sind. Dieser Ester enthält Fettsäuren mit interessanten Funktionalitäten wie Hydroxy- und Epoxygruppen sowie Doppelbindungen. Bei der Verarbeitung von 200.000 t Birke in der Papierherstellung fallen in Finnland etwa 4.000 t Suberin FAs an. Zusammenfassend wird festgestellt, dass Tallöl und Suberin eine beträchtliche Quelle für non-food Fettsäuren darstellen und ein beträchtliches Potential als für Rohstoffe für die chemische Industrie besitzen. GREASE konzentriert sich auf die Entwicklung neuer Nutzungsmöglichkeiten für non-Food-Fettsäuren aus Tallölfettsäuren und Suberin.

Biobasierte Polyester wurden bereits intensiv untersucht und sind am Markt verfügbar (z.B. PLA). Heute werden hierzu vor allem kurzkettige Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure verwendet. Diole und Disäuren basierend auf Fettsäuren können ebenso für die Herstellung von Polyestern genutzt werden. Zu Herstellung von Disäuren wird derzeit vor allem die Metathese diskutiert. Oft entstehen bei diesen Reaktionen viele Nebenprodukte, die die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verringern. Hier erlaubt die selektive ω-Oxidation von ungesättigten Fettsäuren einen Durchbruch im Vergleich zu chemischen Reaktionen. Hier soll vor allem die robuste Y-lipolytica eingesetzt werden. Die Biotechnologische Verfahren können als „mild" und umweltfreundlich betrachtet werden. Erlaubt Polyamide werden vor allem aus Diaminen und Disäuren aus petrochemischen Rohstoffen gewonnen. Besonders die Herstellung von 100% biobasierten Substanzen aus neuen, bisher wenig erforschten Rohstoffquellen ist eine Herausforderung. GREASE hat u. A. das Ziel biobasierte Diole und Disäuren zu gewinnen, die als Rohstoffe für Polyamide, Polyester und Polyurethane genutzt werden können. Als chemischen Methoden soll die selektive Oxidation, oxidative Spaltung und Heterocyclenchemie eingesetzt werden. In GREASE sollen ebenfalls die modifizierten Fettsäuren zu Diolen und Polyolen verarbeitet werden, die dann als Bausteine bei der Herstellung von PUR Systemen genutzt werden. Die chemischen und biotechnologischen Konversionsverfahren, die in GREASE genutzt werden sollen, bieten die Möglichkeit neue funktionelle Fettsäurederivate durch selektive Oxidation, oxidative Spaltungen, Heterocylcenchemie sowie biotechnologische Verfahren wie die ω-Oxidation zu gewinnen.

1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Intensiver Probenaustausch der Projektpartner (Details siehe erzielte Ergebnisse). Eine Zusammenarbeit mit externen Partnern ist im Projekt nicht erfolgt. Jedoch wurden die Ergebnisse in den Netzwerken Era-Net und Woodwisdom-Net durch Vorträge verbreitet.

2 Erzielte Ergebnisse von Fraunhofer Institut für chemische Technologie (Fh ICT)

2.1 Arbeitspaket 1 Bereitstellung, Aufreinigung und chemische Charakterisierung der Rohstoffe

2.1.1 Rohstoffauswahl und Aufreinigung von Rohtallöl

Rohtallöl (CTO) ist eine Mischung aus Wasser, schwefligen und anorganische Salzen, niedermolekularen Kohlenhydraten, verschiedenen Holz Fettsäuren und Harzsäuren. Das Fh ICT entwickelte eine Trennungsmethode, welche Rohtallöle in hochreine Fraktionen auftrennen (Abbildung 1).Die Zusammensetzung und die Reinheit der ungesättigten Fettsäuren (C18:1, C18:2 und C18:3) ist wichtig für weiteren Prozesse, speziell für die chemische Umsetzung zu Monomeren (Tabelle 4).

Tabelle 1: Anteil (in Flächen-% mittels GC-MS bestimmt) von Fettsäure- und Harzsäurefraktionen aus der Rohtallöl (CTO) Rektifikation. C16:0 = Fettsäuren mit 16 C-Atomen und 0 C-C Doppelbindungen. C18:1 = Fettsäuren mit 18 C Atomen und 1 C-C Doppelbindung. C18:2 = Fettsäuren mit 18 C Atomen und 2 C-C Doppelbindungen. C18:3 = Fettsäuren mit 18 C-Atomen und 3 C-C Doppelbindungen.

Probe	C16:0	C18:1	C18:2	C18:3	Harzsäuren
CTO	1.18	16.14	17.59	4.31	46.98
Fettsäuren	-	39.25	38.55	9.33	1.19
Harzsäuren	-	2.17	2.27	-	76.67

Abbildung 1: Fallfilmsäulenrektifikation am Fh ICT

Abbildung.2: Produkte aus der Rohtallöl Rektifikation; Fettsäurefraktion (links); Harzsäurefraktion (rechts)

Eine Rohtallölprobe wurde nach dem Verfahren fraktioniert und das GC-MS Ergebnis mit Daten von Sylfat™ 2LT, welches eine kommerziell erhältliche Tallölfettsäurefraktion von dem Projektpartner AzChem ist, verglichen. Die GC-MS Analytik Ergebnisse von Sylfat™ 2LT zeigen eine große Vielfalt an Komponenten (Tabelle 2 und Abbildung 3).

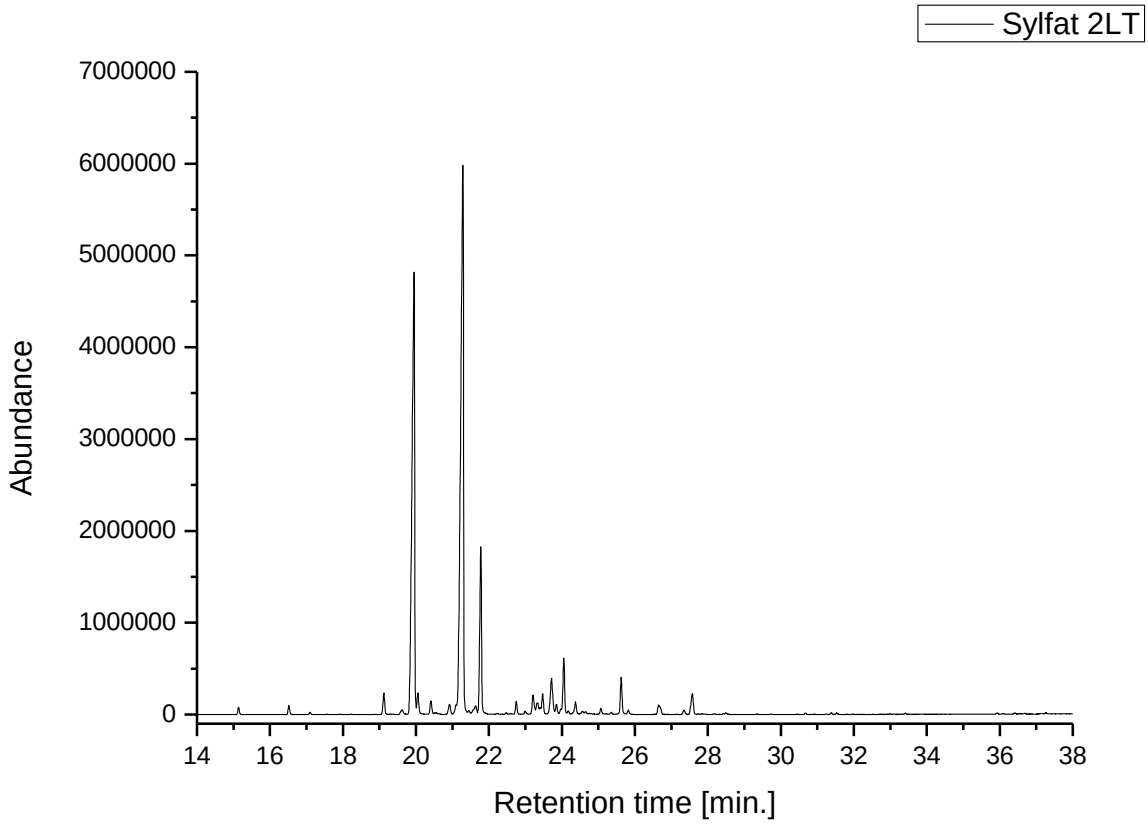


Abbildung 3: Elutionskurve von Sylfat™ 2LT

Tabelle 2: Zusammensetzung von Sylfat™ 2LT mittels GC-MS bestimmt; Säule: Fame Select Varian; Methode: Fame OPT3; Temperatur: 140 – 275 °C; Probenmenge: 50,98 mg in 5 mL MTBE; Aufbereitung von 100 mL Probe mit 50 µL TMSH Derivat

No. peak	R.T. min. area	CORR. AREA	% to highest to total	Area in %	Match	Short cut	Name	Isomer
1	15.149	133973	0.51%	0.21%	91	C16:0-CS	Palmitic acid	
2	16.528	160569	0.68%	0.28%	86.4	Methyl-C16:0-CS	Hexadecanoic acid, 14-methyl-; C17:0 isomer	
3	17.111	31385	0.15%	0.06%	85.2	C17:0-CS	Heptadecanoic acid; Margaric acid	
4	19.183	379823	1.96%	0.81%	91	C18:0-CS	Octadecanoic acid; stearic acid	
5	19.692	73149	0.66%	0.27%	86.5	C18:1(9E)-CS	9-Octadecanoic acid; Elaidic acid	
6	20.024	7301826	67.09%	27.60%	94	C18:1(9Z)-CS	Oleic acid	
7	20.11	492911	2.29%	0.94%	92	C18:1(8E)-CS	8-Octadecanoic acid	
8	20.459	280075	1.58%	0.65%	84	C18:2(6E.9E)-CS	6,9-Octadecadienoic acid	Isomer C18:2
9	20.573	39840	0.29%	0.12%		not identified		
10	20.997	167345	1.38%	0.57%	89.2	C18:2(10E.13E)-CS	10,13-Octadecadienoic acid	Isomer C18:2
11	21.38	10360399	100.00%	41.14%	94.4	C18:2(9Z.12Z)-CS	LA; 9,12-Octadecadienoic (Z,Z) acid	
12	21.517	107473	0.60%	0.25%	79.5	C18:2(7E.10E)-CS	7,10-Octadecadienoic (E,E) acid	Isomer C18:2
13	21.689	190077	1.65%	0.68%	<70	C18:3 Isomer		
14	21.849	4051422	21.66%	8.91%	77.5	C18:3(6.9.12)-CS		
15	22.273	34642	0.14%	0.06%	83	Isomer C18:3		
16	22.513	43321	0.20%	0.08%	73	C18:2 (9E.12E)-CS	Linolelaidic acid;	Isomer C18:2
17	22.65	30333	0.15%	0.06%	78	Isomer C18:3		
18	22.793	401901	1.76%	0.73%	89.2	C18:3-Isomer	9E,12E,15E-Octadecatrienoic acid	
19	22.999	85269	0.40%	0.16%	80.5	C20:0-CS	Eicosanoic acid	
20	23.079	25334	0.12%	0.05%				
21	23.263	246239	1.63%	0.67%	89.1	C18:2(9E.11E)-CS	conjugate C18:2 isomer	Isomer C18:2
22	23.371	335523	2.05%	0.84%	89	C18:2(8E.11E)-CS	conjugate C18:2 isomer	Isomer C18:2
23	23.446	193704	0.71%	0.29%	89	C18:2	conjugate C18:2 isomer	
24	23.509	217392	1.01%	0.42%	89	C18:2	conjugate C18:2 isomer	
25	23.766	944427	5.85%	2.41%	-			
26	23.886	142213	0.72%	0.30%	78	C18:3-Isomer		
27	24.098	1508633	7.20%	2.96%	91.6	C18:3(9Z.12Z.15Z)-CS	Linoleric aid; 9,12,15-Octadecatrienoic acid	
28	24.218	99270	0.51%	0.21%	77.7	C18:3-Isomer		
29	24.413	371951	1.93%	0.79%	75	C18:3-Isomer		
30	24.613	73903	0.50%	0.20%	75	C18:3-Isomer		
31	24.693	87405	0.39%	0.16%	76	C18:3-Isomer		
32	25.088	170339	0.81%	0.33%	86.4	C20:2-CS	8E,11E-Eicosdienoic acid;	
33	25.191	22207	0.06%	0.03%	<70			
34	25.254	23930	0.10%	0.04%	<70			
35	25.385	63634	0.35%	0.15%	73	C18:3-Isomer		
36	25.666	1105425	4.81%	1.98%	81.1	C21:3-CS	7E,10E,13E-Eicostrienoic acid	
37	25.849	144796	0.71%	0.29%	80.3	C20:3-Isomeres		
38	26.701	270529	2.15%	0.89%	70		Levopimaric acid	
39	27.4	140971	0.63%	0.26%	<70		Probably resin acid	
40	27.634	605759	3.67%	1.51%	90.3		Isodextropimaric acid, Sandaracopimaric acid; Delta-Pimaric acid	
41	28.55	45892	0.21%	0.09%	85		Isomer of Pimaric acid	
42	29.391	20633	0.09%	0.04%	<70		Isomer of Pimaric acid	
43	29.574	39141	0.18%	0.07%	76		Cryptopinon; Resin acid	
44	31.159	59182	0.27%	0.11%	<70		Cryptopinon; Resin acid	Isomer
45	31.989	51839	0.25%	0.10%	73		Cryptopinon; Resin acid	Isomer
46	33.036	27191	0.12%	0.05%	71		Abietic acid	Resin acid-Isomer
47	33.465	43372	0.19%	0.08%	79		Dehydroabietic acid	Resin acid-Isomer
48	34.478	278994	1.33%	0.55%	74		Vitamin A; Retinol	
49	35.05	90763	0.43%	0.18%	83		Dehydroabietic acid	Resin acid

100,00% of which 0.55% not identified

Diese Vielfalt an Komponenten ist typisch für die meisten Primärprodukte die aus bio-basierten Materialien hergestellt werden. Wichtig für die weitere Handhabung von solchen Fettsäuremischungen ist die Zusammensetzung und Reinheit in gleichbleibender Qualität. Deshalb wurde das über AzChem bezogene Sylfat™ 2LT von jedem Partner mittels GC-MS vermessen und die Anzahl an ungesättigten (16:0, 17:0, 18:0), einfach ungesättigten (18:1), zweifach ungesättigten (18:2), dreifach ungesättigten Fettsäuren und die verbleibenden Komponenten untereinander verglichen.

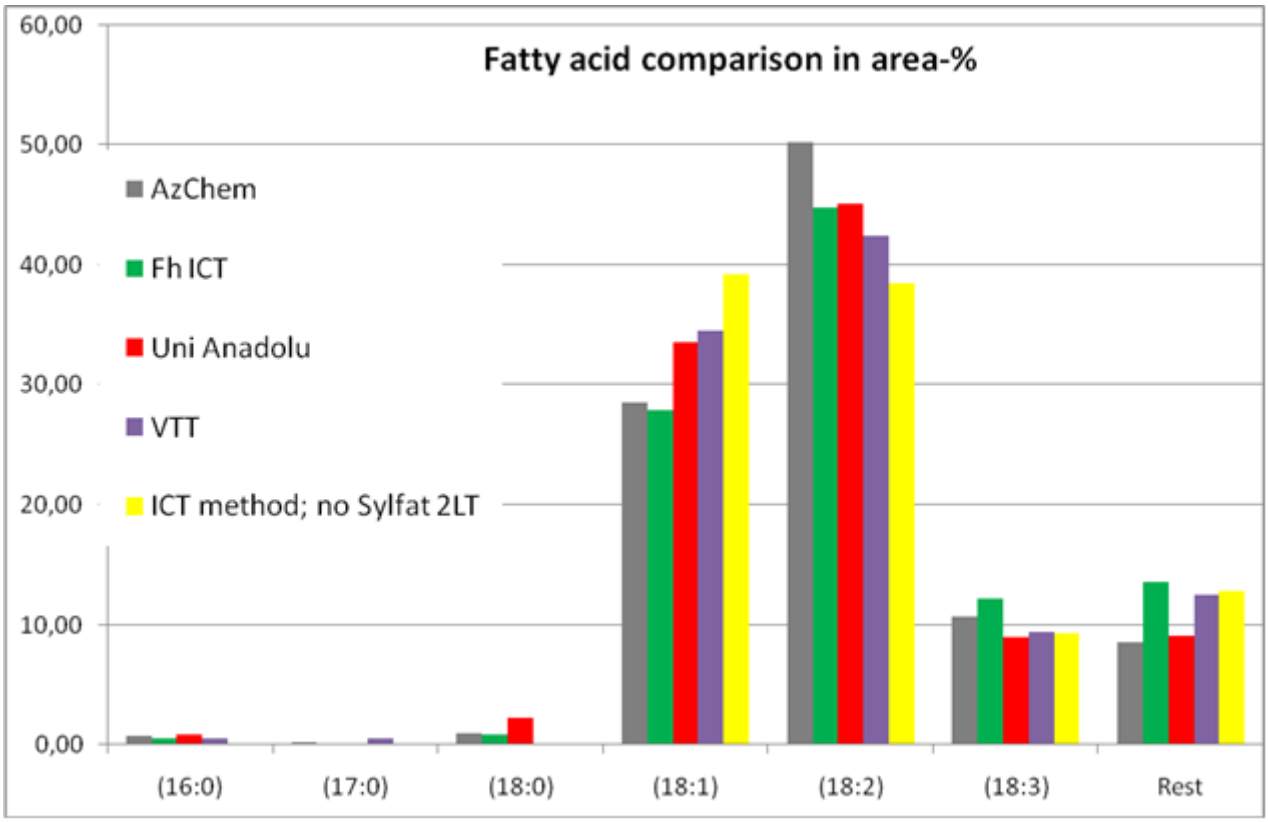


Abbildung 3: Vergleich von GC-MS Daten von Sylfat™ 2LT von allen Partnern und den Fettsäurefraktionen die nach der Fh ICT Methode hergestellt wurden (gelb).

Die Sylfat™ 2LT Proben wurden bei den Partnern mit unterschiedlichen GC-MS Methoden analysiert, sie zeigen jedoch geringe Abweichungen in der Fettsäurezusammensetzung. Die Fh ICT Methode zur Aufreinigung von CTO zeigt eine etwas andere Zusammensetzung bei den Fettsäurefraktionen im Vergleich zu den Sylfat™ 2LT Proben, da es sich nicht um Sylfat™ 2LT handelt und sie nicht aus dem exakt gleichen CTO hergestellt wurden.

Ein direkter Vergleich des kommerziellen Sylfat™ 2LT mit der Fh ICT Methode zeigt, dass beide die Fettsäuren von den restlichen Komponenten zum gleichen Anteil abtrennt (Tabelle 3). Aber Sylfat™ 2LT besitzt einen geringeren Schwefelgehalt. Der Schwefelgehalt der Fettsäurefraktion ist wichtig für die chemische Umsetzung, welche schwefelsensible Katalysatorsysteme enthält.

Tabelle 3: Vergleich von Sylfat™ 2 LT (GC-MS Ergebnis von AzChem) und Fettsäurefraktion von Fh ICT. *Harzfettsäuren und nicht charakterisierte Signale, ** gemessen durch AzChem.

Probe	C18:1 Flächen-%	C18:2 Flächen-%	C18:3 Flächen-%	Rest* Flächen-%	Schwefelgehalt** (ppm)
Sylfat 2LT	28.61	50.26	10.65	10.48	53
Fettsäuren	39.25	38.55	9.33	12.87	110

2.1.2 Technische Auftrennung von Suberin FAs

Aufgrund der großen Nachfrage nach Suberin FAs in diesem Projekt und der Komplexität des Extraktionsprozesses, stimmte das Fh ICT beim ersten Konsortium Treffen im Februar 2012 zu, auf diesem Gebiet unterstützend tätig zu sein. Die technische Aufreinigung von Suberin FAs aus Birkenborke ist ein zweiter Rohstoffstrom im Arbeitspaket 1.2. Stora Enso hatte Birkenborke an die Partner verteilt. Die Birkenborke wurde händisch von Verunreinigungen gereinigt und bis zu einem Wassergehalt von 10 Gew.-% getrocknet (gemessen durch wiegen, trocknen und erneutes wiegen).

Die vorbehandelte Birkenborke wurde zu VTT geschickt, wo sie gemahlen wurde. Ein Teil dieses Materials (26,721 kg) wurde zur Suberin Extraktion an das Fh ICT geschickt.

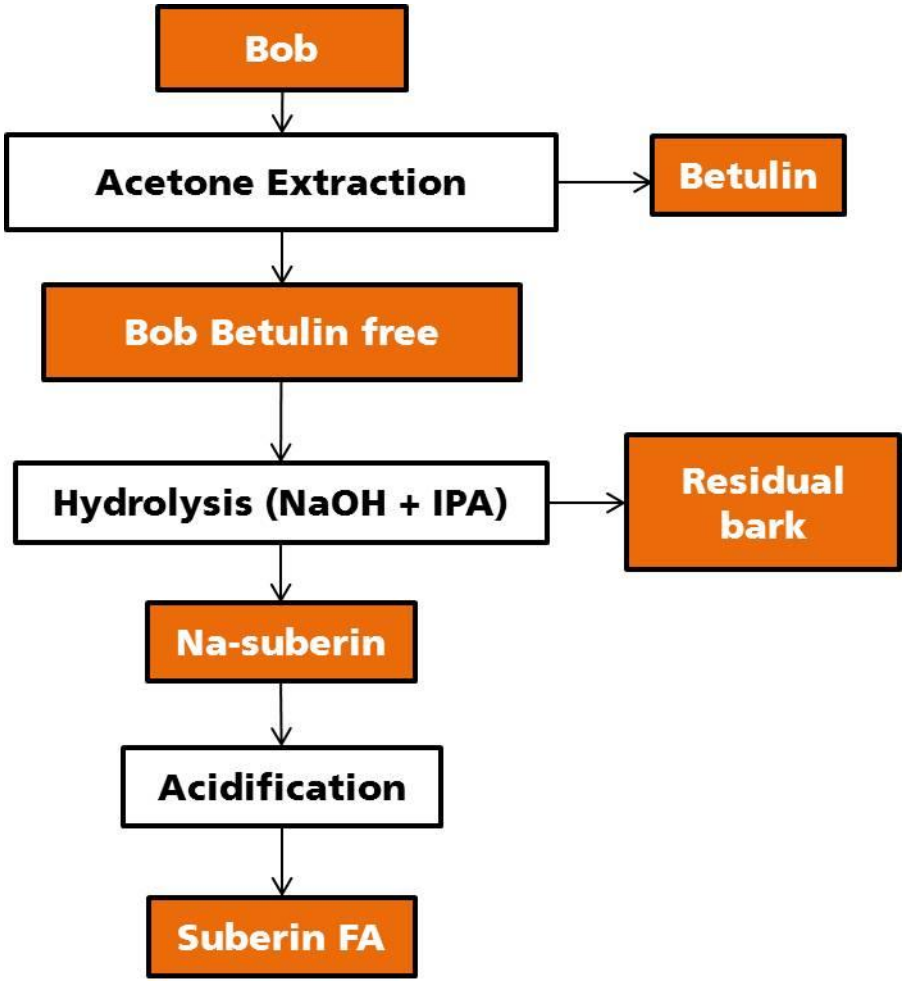


Abbildung 4: Schema des Betulin und Suberin Extraktionsprozess aus Birkenborke (bob).

Die technische Aufreinigung von Suberin FA wurde gemäß Literatur[1] durchgeführt. Ein Schema des technischen Aufreinigungsprozesses zeigt Abbildung 4. Der Prozess beinhaltet folgende Schritte:

- Die Birkenborke wurde gesiebt (zu verschiedenen Körngrößen).
- Die Birkenborke wurde in Aceton extrahiert, was eine betulinreiche und eine betulinfreie Fraktion ergab.
- Alkalische Hydrolyse der Betulin freien Birkenborke um Suberin FA aus der Birkenborke zu lösen und anschließende Heißfiltration um restliche Borke von der Natrium Suberin Lösung abzutrennen.

[1] R. Ekman, Holzforschung 1983, 37, 205-211; R. Ekman, paperi ja puu 1985, 4, 255; R. Ekman, US4732708 1988.

- Die Natrium Suberin Lösung wurde abgekühlt und das Natrium Präzipitat abfiltriert
- Das Natrium Präzipitat wurde in Wasser aufgenommen und angesäuert. Die Suberin FA wurde vereint und gewaschen.

Vor der Extraktion im Pilot Maßstab wurde die Birkenborke in Fraktionen von verschiedenen Korngrößen aufgeteilt (Abbildung 5 und 6). Material < 0,71 mm würde die Pilot Anlage verunreinigen und sich in allen Partikel festsetzen. Deshalb wurde dieses Material im Labormaßstab extrahiert während der Rest in einem Extraktor im Pilotmaßstab extrahiert wurde.

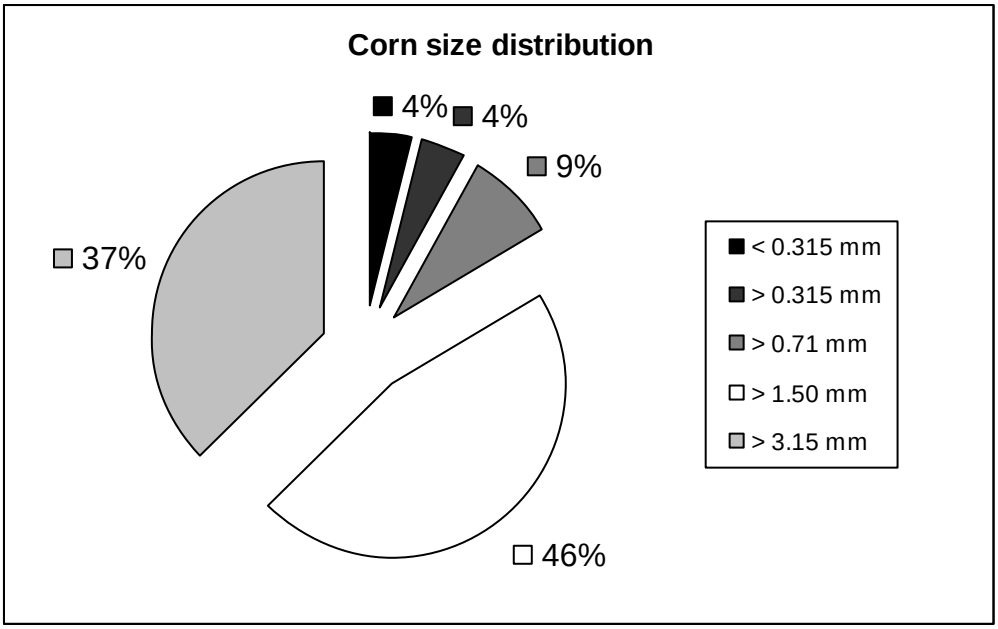


Abbildung 5: Partikelgrößenverteilung von der gemahlenen Birkenborke

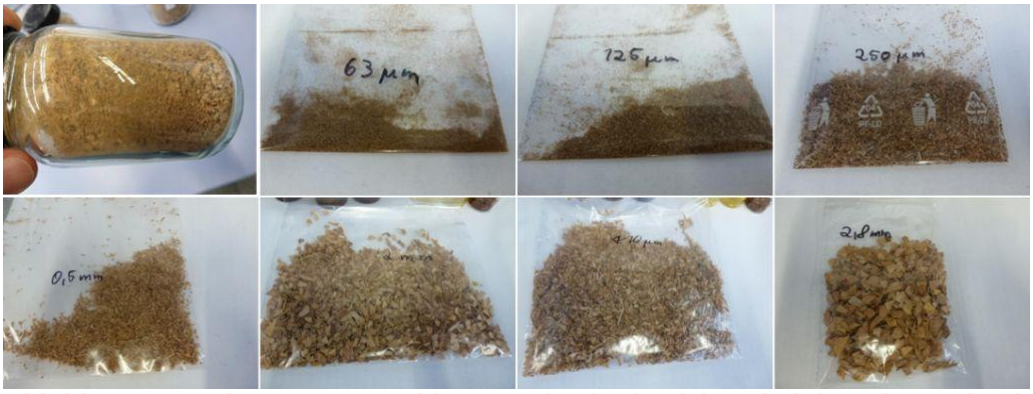


Abbildung 6: Proben von gemahlener Birkenborke (oben links) und verschiedener gesiebten Fraktionen.

In einem ersten Schritt wurden Versuche im Labormaßstab durchgeführt, um die Suberin FA Extraktionsbedingungen zu erlernen und zu optimieren und es an die Arbeitsgeräte am Fh ICT anzupassen. Die Suberin FA Extraktion wurde literaturgemäß[2] durchgeführt.

Die Suberin FA Extraktion wurde in zwei Extraktionsschritten durchgeführt. Zuerst wurde die vorbehandelte Birkenborke in einem Soxhlet Extraktor mit Aceton extrahiert (linkes Bild in

[2] R. Ekman, Holzforschung **1983**, *37*, 205-211; R. Ekman, paperi ja puu **1985**, *4*, 255; R. Ekman, US4732708 **1988**.

Abbildung 7). Durch diese Extraktion wurden weniger-polare und nicht verseifbare Bestandteile wie Betulin Derivate und Terpen Derivate aus der Birkenborke gewaschen.

Das Extrakt besteht aus einer betulinreichen Fraktion. Von 135,38 g Birkenborke wurden 51,16 g (37,8 %) Betulin Fraktion durch Extrakton mit Aceton erhalten. 83,6 % von dem kompletten extrahierten Material wurde in den ersten 6 Stunden extrahiert. Im Hinblick auf eine Hochskalierung
ist diese Extraktionszeit zu lang und muss optimiert werden. Die getrocknete Birkenborke hatte nach der Extraktion mit Aceton ein Gewicht von 52,93 g (39,1 %). Was bedeutet, dass 31,29 g (23,1 %) des Materials durch den Extraktionsprozess verloren gingen. Wir vermuten, dass der Hauptbestandteil davon leichtflüchtige Bestandteile wie Wasser sind, welche durch das Aceton ausgewaschen wurden und beim Trocknungsprozess verdampften.

Abbildung 7: Soxhlet Extraktor im Labormaßstab (links), Soxhlet Extraktor in der Pilotanlage (rechts).

Die Aceton Extraktion im Labormaßstab wurde in zwei Schritten durchgeführt. Der erste Schritt dauerte 6 Stunden und der zweite Schritt dauerte 18 Stunden. Die IR Spektren von Extrakt 1 und 2 sind sich sehr ähnlich (Abbildung 8). Beide Fraktionen besitzen einen hohen Anteil an Betulin, da sie im Vergleich zu Betulinsäure ein sehr ähnliches IR Spektrum haben, ausgenommen der Carbonylsäuregruppe, die bei 1650 cm^{-1} ein starkes Signal zeigt (Abbildung 8).

Die Betulin Fraktion 1 hat einen Schmelzpunkt bei 247,66 °C und die Betulin Fraktion 2 von 252,30 °C (Abbildung 9). Die Zersetzungstemperatur für die Betulin Fraktion 1 liegt bei 281,81 °C und für die Betulin Fraktion 2 bei 297,99 °C (Abbildung 10). Beide Betulin Fraktionen sind leicht unterschiedlich in ihrer Zusammensetzung und zeigen deshalb in ihren thermischen Eigenschaften kleine Differenzen; 1,8 % im Schmelzpunkt und 5,4 % in der Zersetzungstemperatur.

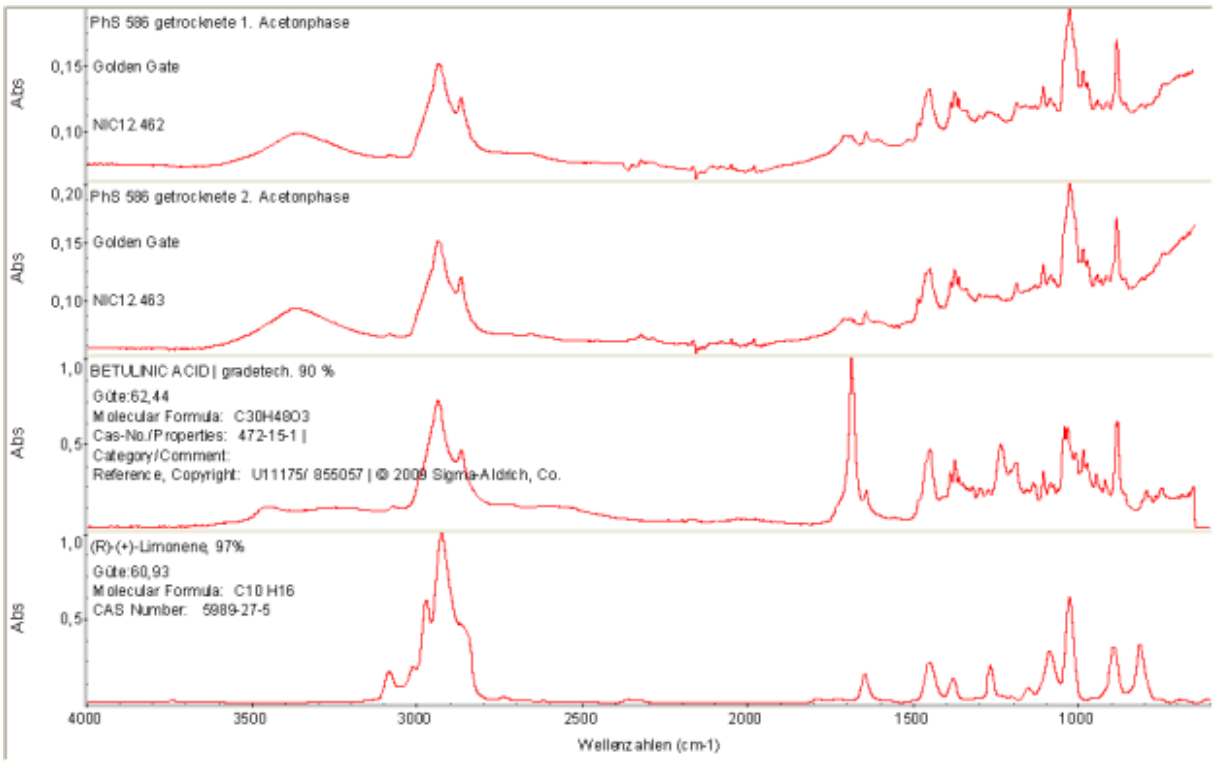


Abbildung 8: FTIR Spektrum von Extrakt 1, Extrakt 2, Betulinsäure and (R)-(+)-Limonen (von oben nach unten).

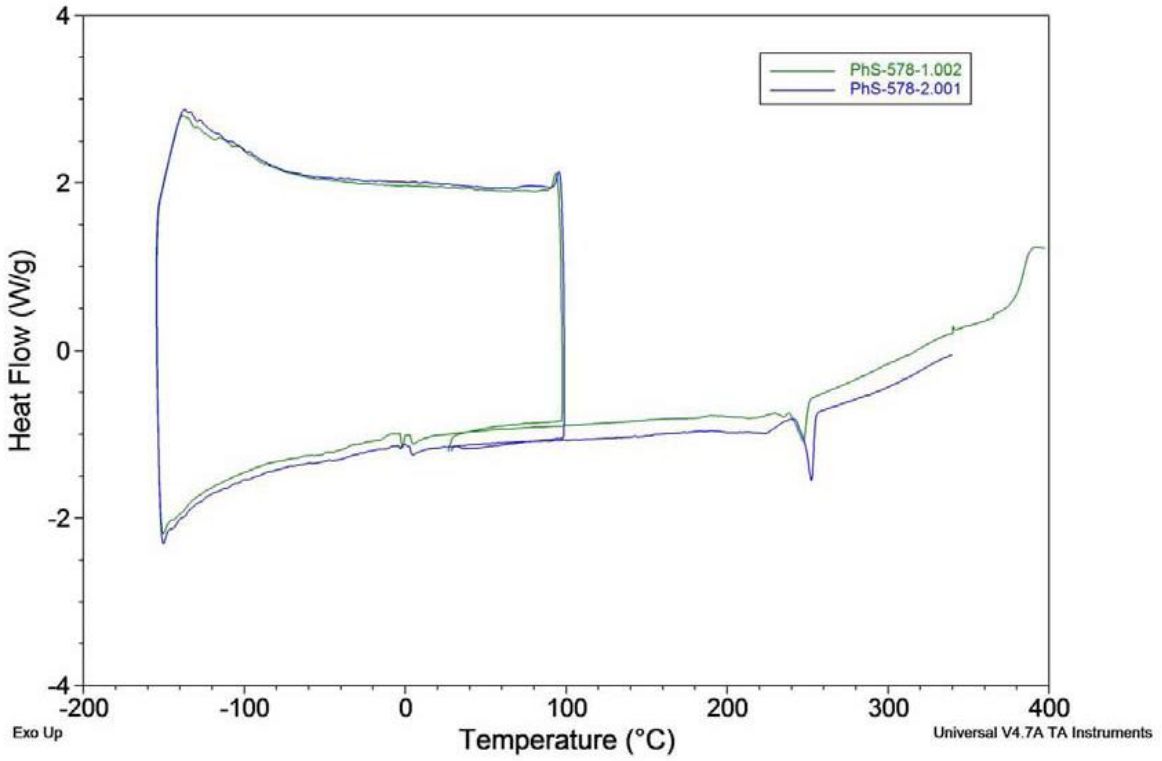


Abbildung 9: DSC Spetrum von Betulin Fraktion 1 (Phs-578-1 002) und Betulin Fraktion 2 (Phs-578-2 001).

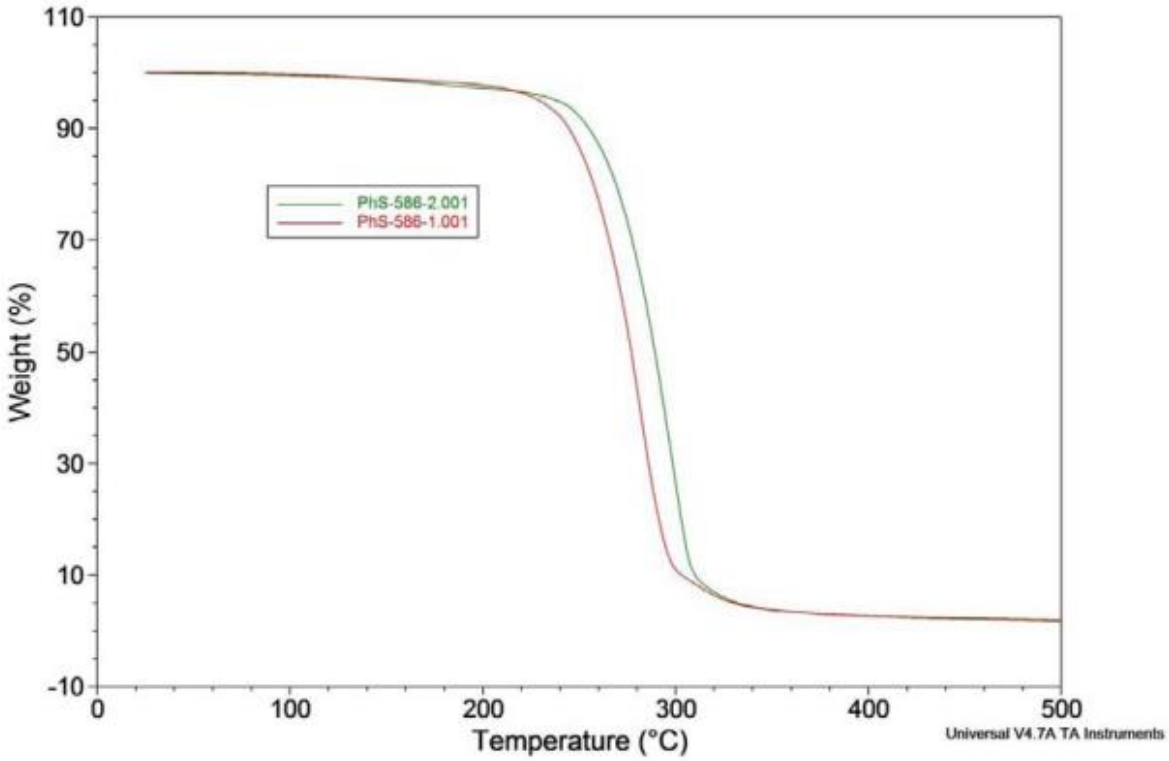


Abbildung 10: TGA Spektrum von Betulin Fraktion 1 (Phs-586-1 001) und Betulin Fraktion 2 (Phs-586-2 001).

Im Pilotmaßstab wurden 22,2 kg Birkenborke in 5 Ansätzen über 3 Wochen mit Aceton extrahiert (Pilotmaßstab Extraktor; Bild rechts in Abbildung 7). Durch die Extraktion wurden 450 L Aceton Lösung erhalten, die 8,2 kg Betulin haltiges Material enthielt. Proben dieser betulinhaltigen Fraktion wurden zu AzChem (2 x 0,5 kg Betulin Fraktion, 5,0 g recrystallisiert aus Aceton), RES (100 L Aceton-Betulin-Lösung. was ca. 2 kg Betulin Fraktion ergab) und an die Universität von Anadolu (1 g Betulin Fraktion) geschickt um dort Analysen und Anwendungstests des Materials durchzuführen.

Abhängig von dem Batch, der in der Pilotanlage extrahiert wurde, variiert der Anteil vom Gesamtbetulinanteil zwischen 85,2 % und 96,9 % (Fraktionen A_1 und B_1 in Tabelle 4). Die Betulin Rekristallisation aus Aceton führte zu einer Mischung mit wenig Betulin, da sich Betulin möglicherweise besser in Aceton löst als die anderen unbekannten Nebenprodukte.

Tabelle 4: Betulinfraktion A_1 und B_1 und eine rekristallisierte Betulinfraktion gemessen mit GC-MS durch AzChem.

	Betulin 0.5kg fraction A_1	Betulin 0.5kg fraction B_1	Betulin 5g
Betulin isomer_1	1.9	1.7	0.8
Betulin isomer_2	4.3	4.1	9.1
Betulin	86.5	75.5	51.6
Betulin isomer_3	4.2	4.0	2.5
Total Betulin like species	96.9	85.2	64.0
Unknowns + higher MW material	3.1	14.8	36.0
Total	100.0	100.0	100.0

2.1.3 Alkalische Hydrolyse von Suberin FA aus extrahierter Birkenborke

Extrahierte Birkenborke wurde zu einer heißen Mischung aus Natriumhydroxid und Isopropanol gegeben. Durch die alkalische Hydrolyse Reaktion kann Suberbin FA aus der Oberfläche der Birkenborke abgespalten werden. Mehrere Reaktionsbedingungen und Aufreinigungsmethoden wurden getestet. Die Aufreinigungsparameter sind in Tabelle 5 zu sehen.

Tabelle 5: Birkenborken Extraktion mit Aceton

Partikelgröße	Menge	Extraktions Volumen
> 3.15 mm	10015.00 g	2x 90 L
> 1.50 mm	9240.60 g	2x 90 L
0.71/1.5 mm	4795.98 g	1x 90 L
< 0.71 mm	2024.63 g	7x 2 L
Gesamt	**26076.21 g**	**12 Extraktionen**

Nach einer Reaktionszeit von 1 Std. konnte durch alkalische Hydrolyse von 8,75 g getrockneter Birkenborke eine Suberin FA Mischung von 0,60 g (6,86 %) erhalten werden (Tablelle 6). Nach Verlängerung der Reaktionszeit und Verdopplung der Natriumhydroxidmenge konnte die Ausbeute um 1,25 % (0,71g; 8,11 %) erhöht werden. Da in beiden Reaktionen das Natrium im Überschuss vorlag, ist wohl die verlängerte Reaktionszeit die Ursache für die Ausbeutesteigerung.

Die erste Filtration zum Entfernen der Birkenborke aus der Reaktionsmischung, musste heiß durchgeführt werden (80 °C), da sich sonst die Natriumsalze nicht lösen und im Filterkuchen bleiben (Proben C und D in Tabelle 6).

Tabelle 6: Unterschiedliche Parameter für die Extraktion und Aufreinigung von Suberin FAs (FA). *Reaktion mit doppelter Natriumhydroxidmenge

Probe	Zeit	Volumen	T von 1st Filtration	Kühlung bei	Na-Salze Ausbeute	FA Ausbeute
A	1 Std.	100 mL	80°C	4°C	0.78 g	0.60 g
B	1 Std.	100 mL	50°C	4°C	0.45 g	0.10 g
C	1 Std.	100 mL	22°C	4°C	-	-
D	1 Std.	100 mL	-4°C	4°C	-	-
E*	1.5 Std.	200 mL	80°C	-18°C	1.71 g	1.41 g

Proben der Suberin FA Fraktion E wurden zu AzChem und zu UA geschickt um dort GC-MS Analysen durchzuführen zu lassen. Der Vergleich von IR (Abbildung 11), DSC (Abbildung 12) und TGA (Abbildung 13) der Proben A, B, mit E zeigt die Reproduzierbarkeit dieser Suberin FA Extraktions Methode. Im Gegensatz zu TOFAs, welche Carbonsäure und Alkylfunktionalitäten besitzen, haben Suberin FAs ein breiteres Spektrum von funktionalen Gruppen und FA Zusammensetzung. Das TGA Spektrum zeigt aufgrund verschiedener funktionaler FAs mehrere Zersetzungsschritte (Abbildung 14).

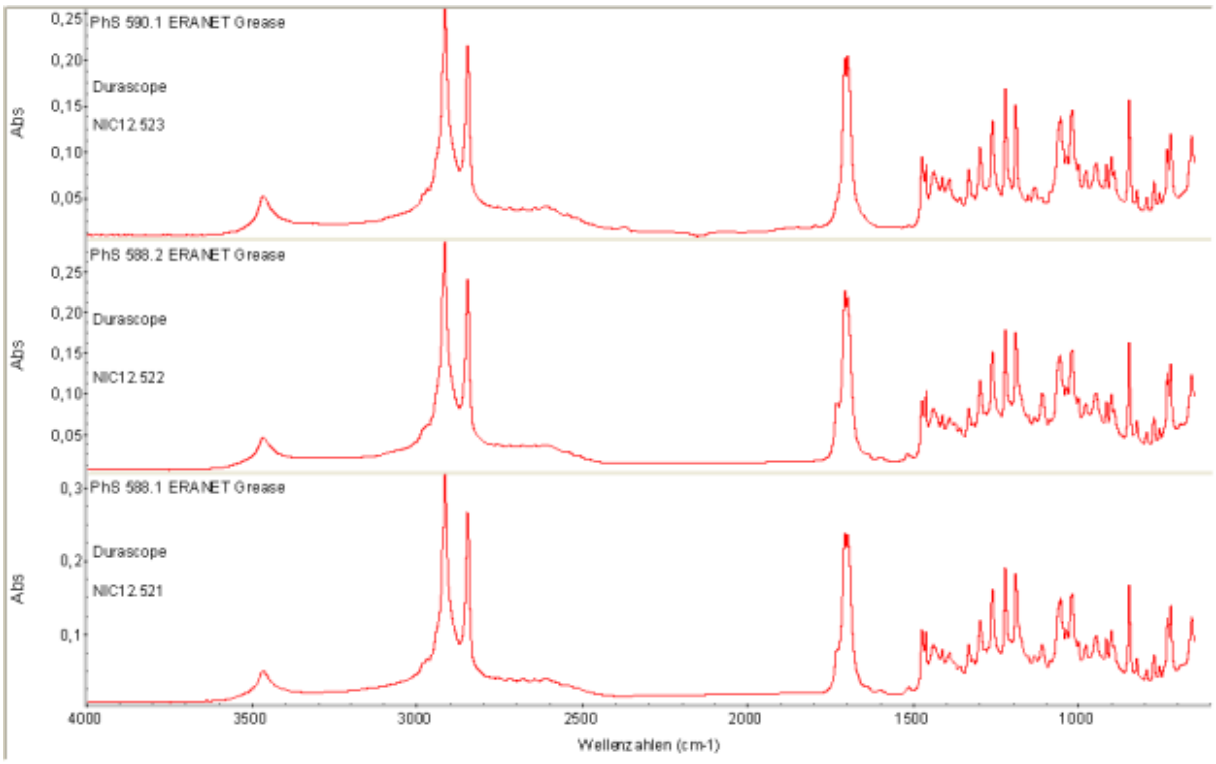


Abbildung 11: IR Spektrum von den Proben E, B und a (von oben nach unten).

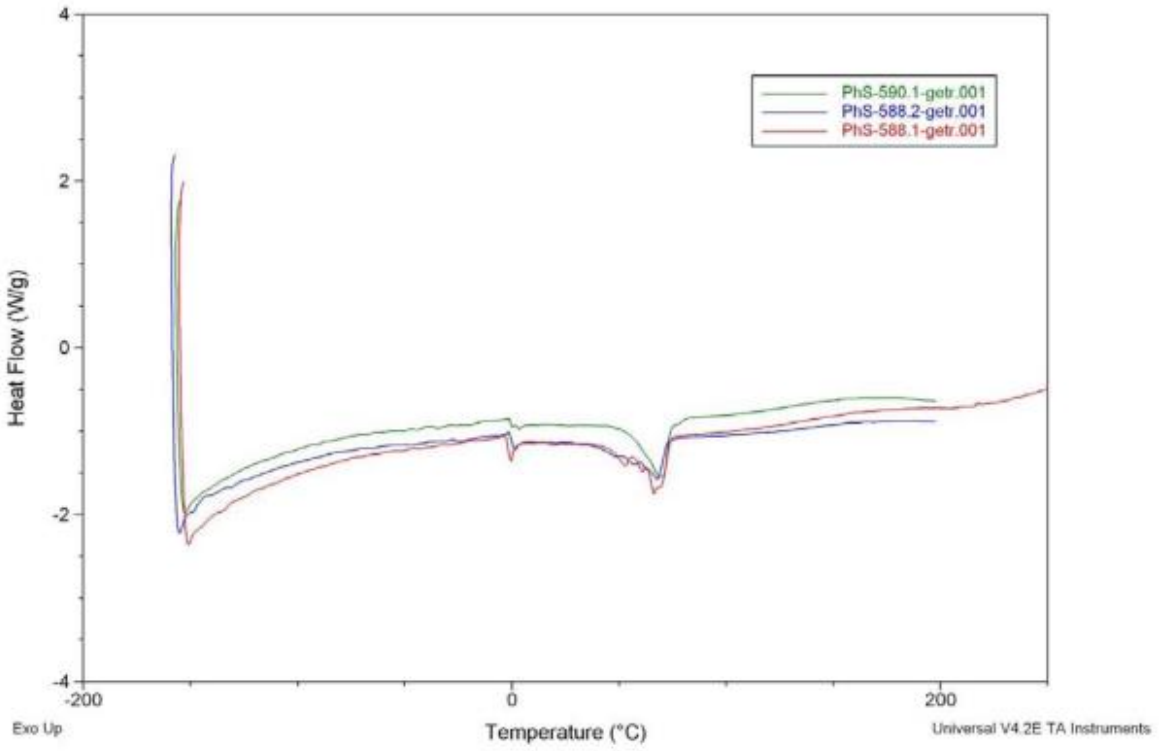


Abbildung 12: Kombiniertes DSC Spektrum der Proben E (Phs-590.1-getr.001), B (Phs-588.2-getr.001) und A (Phs-588.1-getr.001).

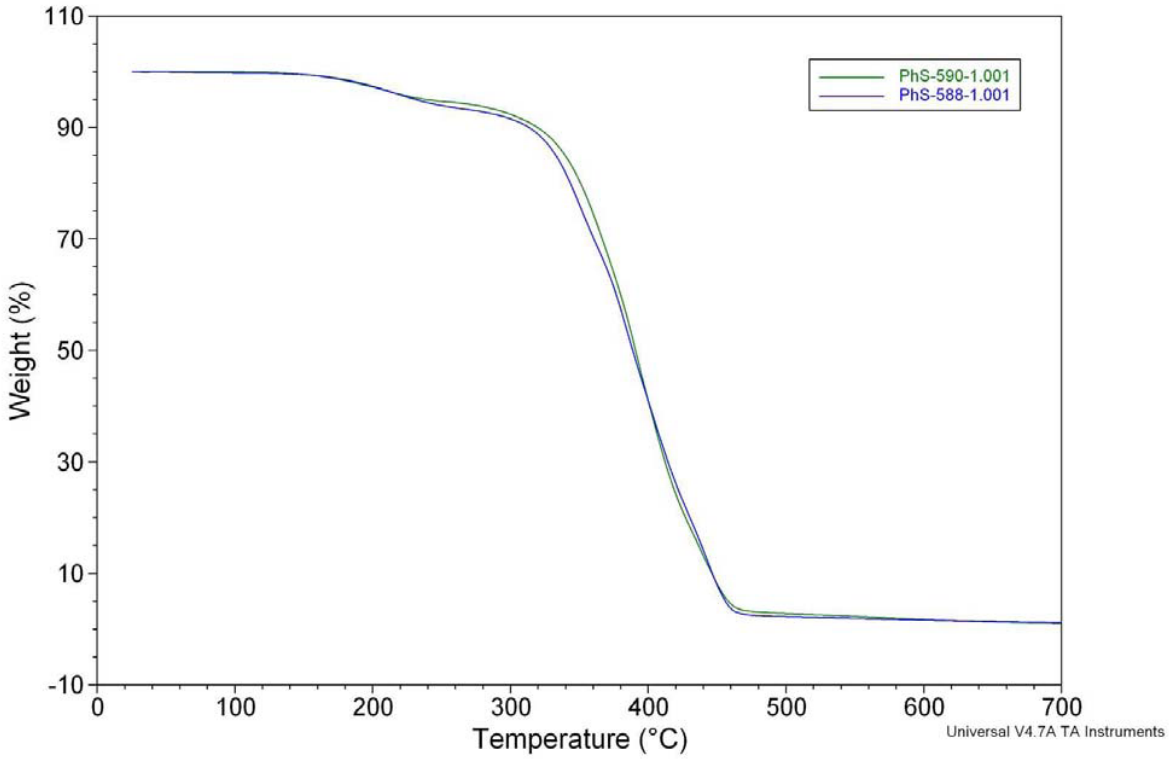


Abbildung 13: Kombiniertes TGA Spektrum der Proben E (Phs-590-1.001) und A (Phs-588-1.001).

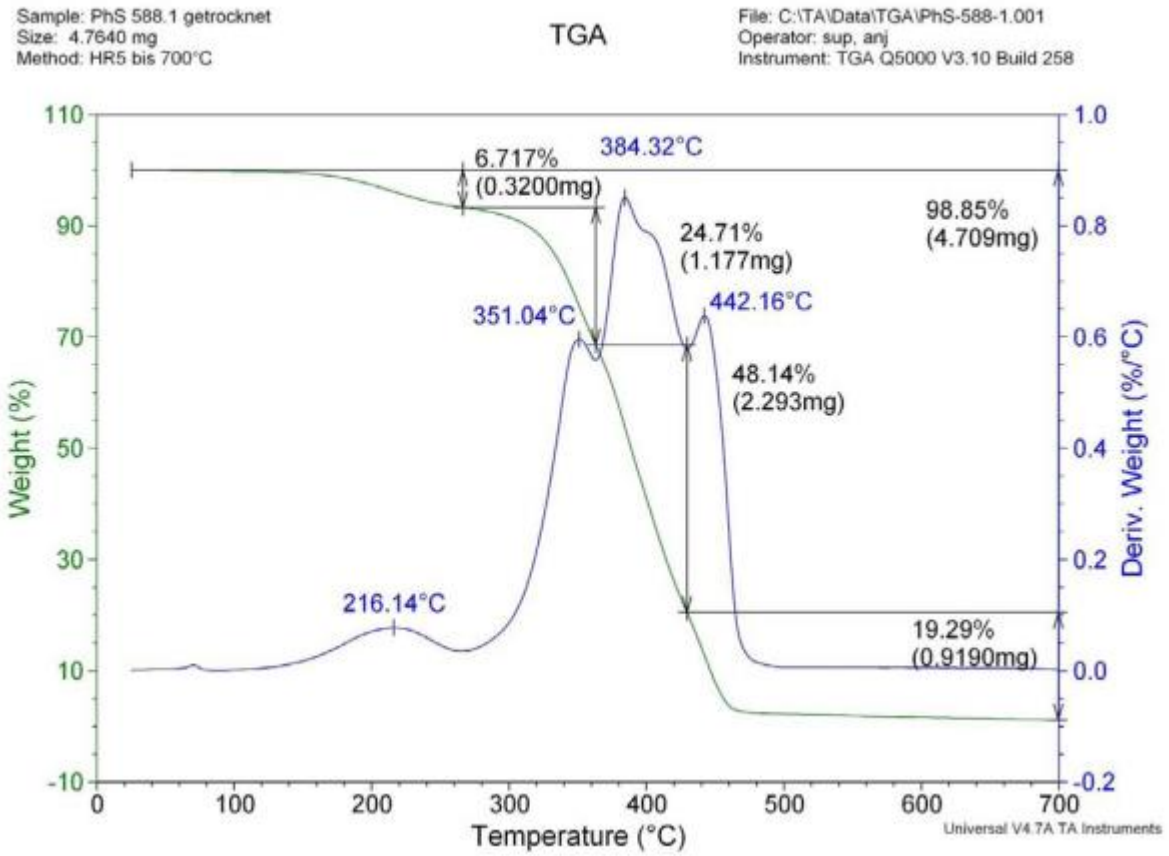


Abbildung 14: TGA Spektrum von Suberin FA Probe A.

Die Hochskallierung des alkalischen Hydrolyse Prozesses der Suberin FA wurde in 10 Ansätzen in einem 5L Reaktor durchgeführt (Tabelle 7 und Abbildung 15)

Tabelle 7: Ausbeuten der hochskalierten Suberin Extraktion

Probe	Partikelgröße [mm]	NaOH [g]	Lösemittel [L]	getrocknete BOB nach Reaktion [g]	Getrocknete Natrium Suberin FA Salze [g]
PHS630	> 1.5	132.80	12.5	881.72	195.2
PHS631	> 1.5	132.55	11.5	1340.57	323.2
PHS632	> 1.5	132.56	11.5	1208.12	206.0
PHS633	> 0.315	132.30	11.5	1260.17	167.3
PHS634	> 0.315	132.30	11.5	1277.31	179.9
PHS635	> 1.5	132.90	11.5	1623.85	164.4
PHS636	> 0.71	133.00	11.5	1240.83	157.9
PHS637	> 0.315	132.30	11.5	1339.7	186.3
PHS638	> 0.315	132.60	11.5	1388.36	179.7
PHS639	mixed	132.70	11.5	1313.97	123.5

Nach einer Reaktionszeit von 0,5 Std. wurde die inhomogene Reaktionsmischung zwei Mal filtriert. Die erste Filtration wurde bei 80 °C und mit einem PEEK Filterbeutel und die zweite bei 80 °C mit einer beheizbaren Nutsche durchgeführt. Das Filtrat wurde auf 4 °C abgekühlt und Natirum Suberin FA Salze fielen aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Trocknung war notwendig um die extrahierte Masse aus der Birkenborke zu bestimmen (Tabelle 6). Die Natrium Suberin FA Salze wurden in destilliertem Wasser gelöst und mit 2 %iger Salzsäure angesäuert. Bei pH 2 ist ein weißer Feststoff aufgefallen (Abbildung 15). Der Feststoff wurde abfiltriert und vor der Trocknung mehrere Male gewaschen.

Das in dieser Arbeit hergestellt Suberin FA wurde von AzChem mit einem GC-MS QP2010 Ultra und über Gel-Permeations-Chromatographie analysiert. Die Zusammensetzungen der Suberin FA Komponenten sind in Tabelle 8 zu sehen. Probe PHS 607 ist aus dem ersten Laborexperiment, wohingegen die Proben PHS 632 und 638 Ergebnisse aus dem Hochskalierprozess sind. Die meisten der Suberin FAs sind multifunktionale Verbindungen, die Hydroxyl, Epoxy und Carbonsäure Funktionen enthalten. Durch diese funktionellen Gruppen sind Nebenreaktionen möglich, abhängig von den Bedingungen und der Behandlung dieser Verbindungen. Die Epoxide zum Beispiel reagieren empfindlich auf Säuren und können eine Ringöffnungsreaktion hervorrufen. Die Carbonsäure und Hydroxyl Gruppen können über Kondensationsreaktionen zu Estern und Polyestern reagieren.

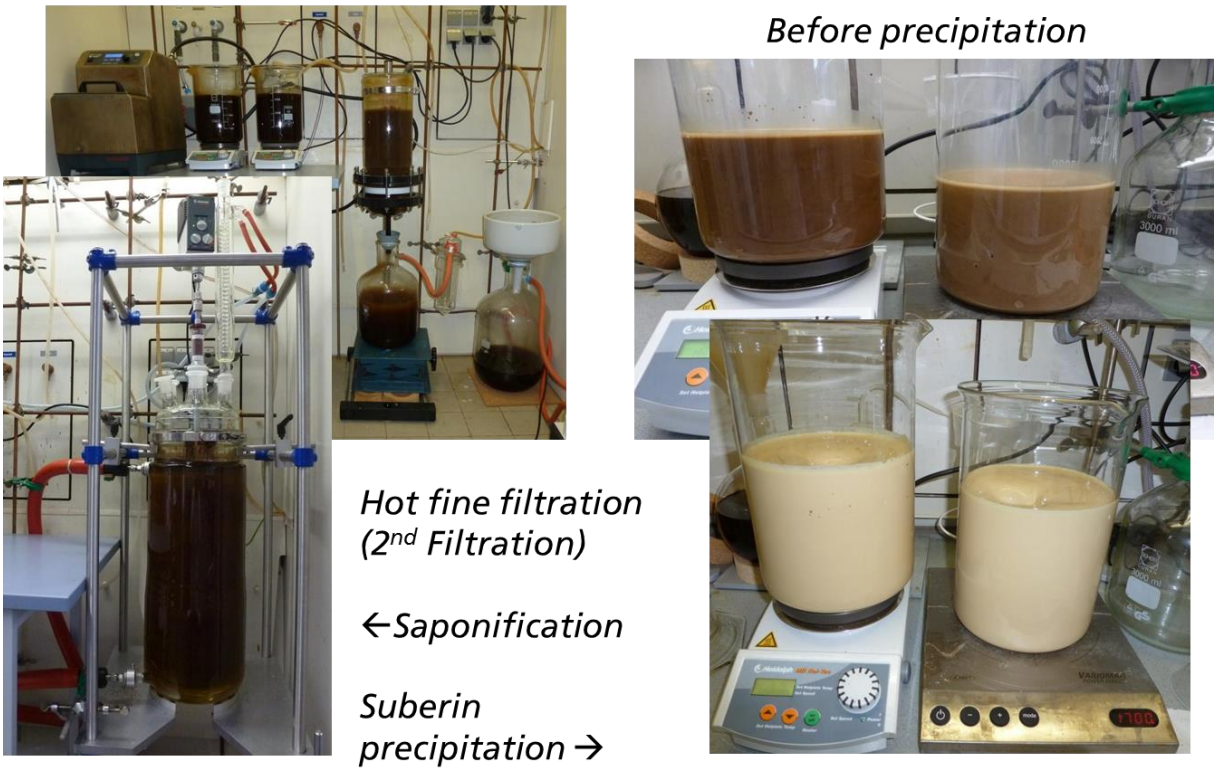


Abbildung 15: Filtration der Birkenborke (oben links), alkalische Hydrolyse (Verseifung, unten links) und Filtrat vor Ansäuerung (oben rechts) und Suberin Fällung durch Ansäuerung (unten rechts).

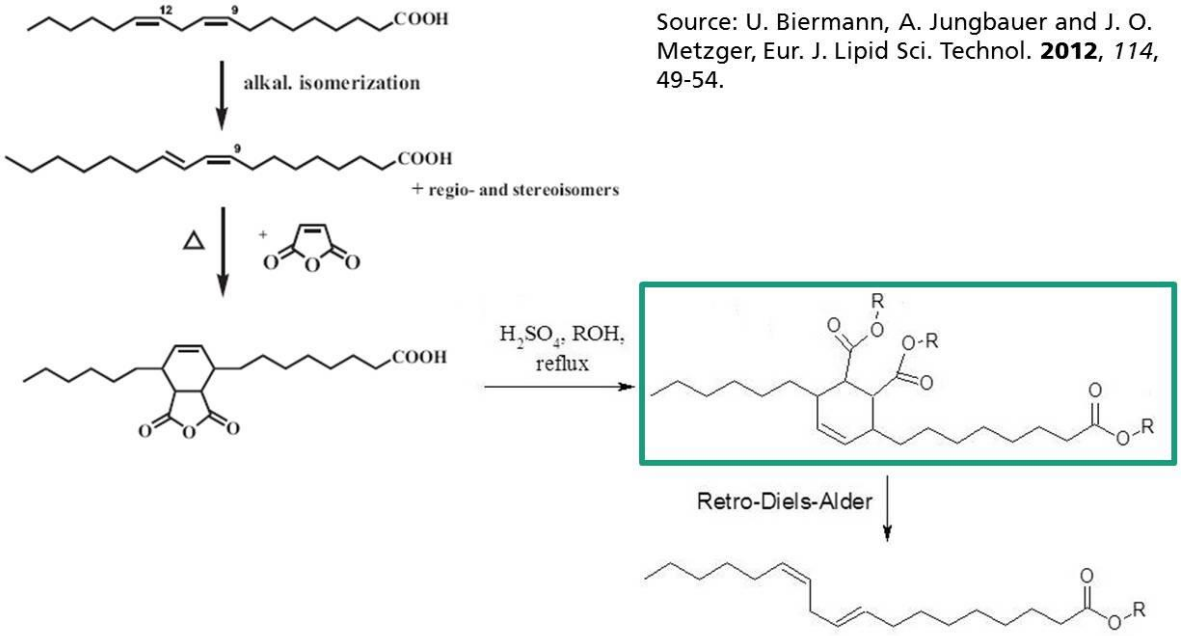
Solche eine Veresterungsreaktion kann während einer Ansäuerung oder Trocknung unter reduziertem Druck und Temperatur (40 °C) stattfinden. Die verbleibenden Protonen katalysieren die Polyester Synthese. Dies ist vielleicht die Erklärung für den großen Unterschied in der Probenzusammensetzung zwischen der ersten Probe vom März (PHS 607) und unseren Proben aus der Hochskalierung (Tabelle 8; PHS 632 und PHS 638). 18-Hydroxy-octadecansäure 9,10 Epoxy, 9,10,18-trihydroxy octadecansäure und Dodecandisäure wurden zu Verbindungen mit höherem Molekulargewicht umgewandelt (MW bis zu 52000 Da). Die Bedingungen für die Hochskalierung benötigt eine weitere Optimierung, da sie für solch empfindliche Bestandteile zu grob ist.

Tabelle 8: Zusammensetzung von Suberin FAs mittels GC-MS bestimmt (AzChem)

Trimethylsilyl Derivate von	PhS 607	PhS 632	PhS 638
9-Octadecenoic acid	5,7	2,0	2,6
9,10-epoxy-18-Hydroxy-octadecanoic acid	30,7	5,7	8,5
1-Monolinoleoyglycerol	1,2	1,6	2,4
20-Hydroxy-eicosanoic acid	3,3	1,6	1,8
9,10,18-Trihydroxy octadecanoic acid	5,1	2,6	1,2
Docosanedioic acid	6,2	2,6	2,7
Betulin	0,3	0,7	0,5
Unidentified	1,5	0,3	0,3
Unidentified	0,0	0,3	0,6
Higher MW material (not eluting from GC-column)	45,9	83,1	80,0
Total	100,0	100,0	100,0

2.1.4 Abtrennung von mehrfach ungesättigten FA von gesättigten und einfach ungesättigten FA

U. Biermann, A. Jungbauer und J. O. Metzger schrieben letztlich von der selektiven chemischen Modifikation von Linolsäure (LA) zu FAs mit drei funktionellen Gruppen, entweder Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppen (Abbildung 16) [2]. Der erste Schritt der beschriebenen Syntheseroute ist die Isomerisierung von mehrfach ungesättigten FAs um konjugierte C=C Doppelbindungen zu erhalten, welche in einem zweiten Schritt über eine Diels-Alder Reaktion mit Maleinsäure reagieren. Nach Ansäuerung in einem wässrigen oder alkoholischem Medium soll ein komplexes Produktspektrum von FAs mit drei Carboxylgruppen entstehen. Diese Produkte können als Weichmacher oder Vernetzer in Polymer Anwendungen interessant sein (Molekül (eingerahmt) in Abbildung 16).



Source: U. Biermann, A. Jungbauer and J. O. Metzger, Eur. J. Lipid Sci. Technol. **2012**, *114*, 49-54.

Abbildung 16: Prozessroute zur Abtrennung von mehrfach ungesättigten Fettsäuren von einfach ungesättigten und nicht-gesättigten Fettsäuren.

Durch den oben dargestellte Syntheseweg sollen die mehrfach ungesättigten FAs von den gesättigten und einfach ungesättigten FAs von Sylfat™ 2LT getrennt werden. Die trifunktionalen Diels-Alder Addukte sind polarer als die restlichen normalen FAs und deshalb sind sie einfacher durch Extraktion oder Kristallisation zu trennen. Nach der Abtrennung der Diels-Alder Addukte können diese durch eine Retro Diels-Alder Reaktion wieder in ungesättigte Fettsäuren umgewandelt werden (Abbildung 17).

Sylfat™ 2LT ist eine Zusammensetzung aus verschiedenen gesättigten, mono- und mehrfach ungesättigten FAs (Tabelle 3), bei der in dieser FA Mischung mehrere Diel-Alder Addukte möglich sind (Abbildung 17).

Die große Variation von Produkten und Nebenprodukten die sich durch die Verwendung von Sylfat™ 2LT im oben beschriebenen Syntheseweg ergeben, erschwert die Analyse. Deshalb wurden die Reaktionen zuerst mit LA durchgeführt und anschließend mit Sylfat™ 2 LT wiederholt.

[2] U. Biermann, A. Jungbauer and J. O. Metzger, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 49-54.

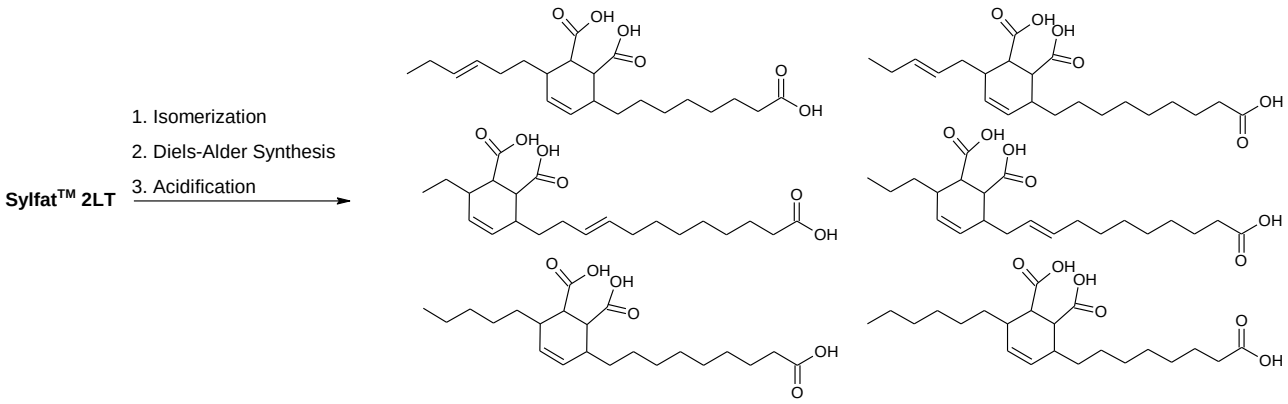


Abbildung 17: Syntheseweg und mögliche Produkte mit Sylfat™ 2LT

Die Isomerisierung von LA und Sylfat™ LT wurde mittels GC-MS überprüft (Abbildung 19).

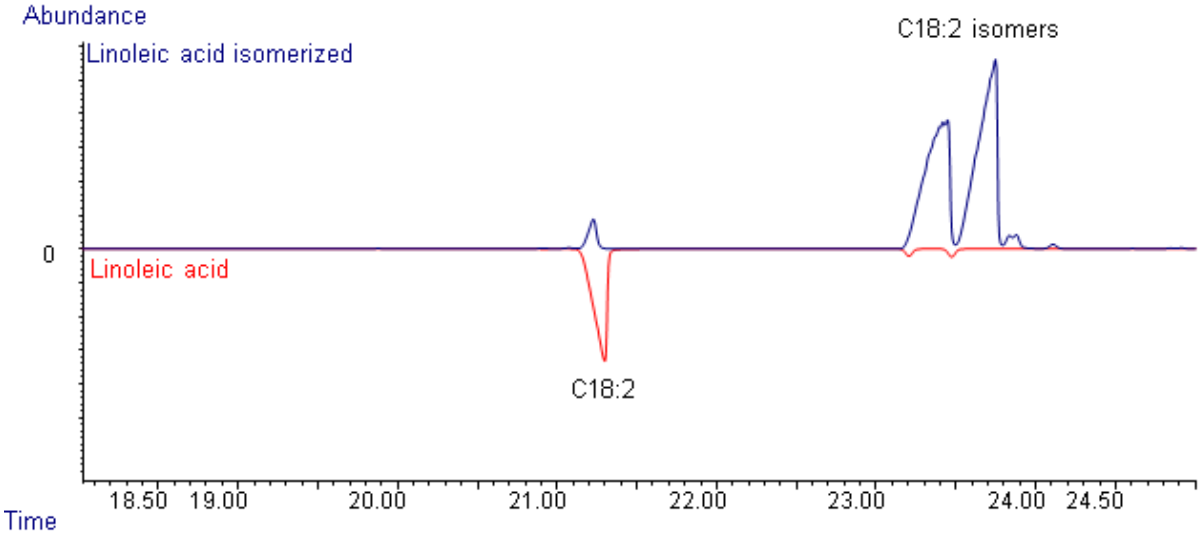


Abbildung 18: Vergleich der Elutionskurven von LA (unten) mit isomerisierter LA (oben).

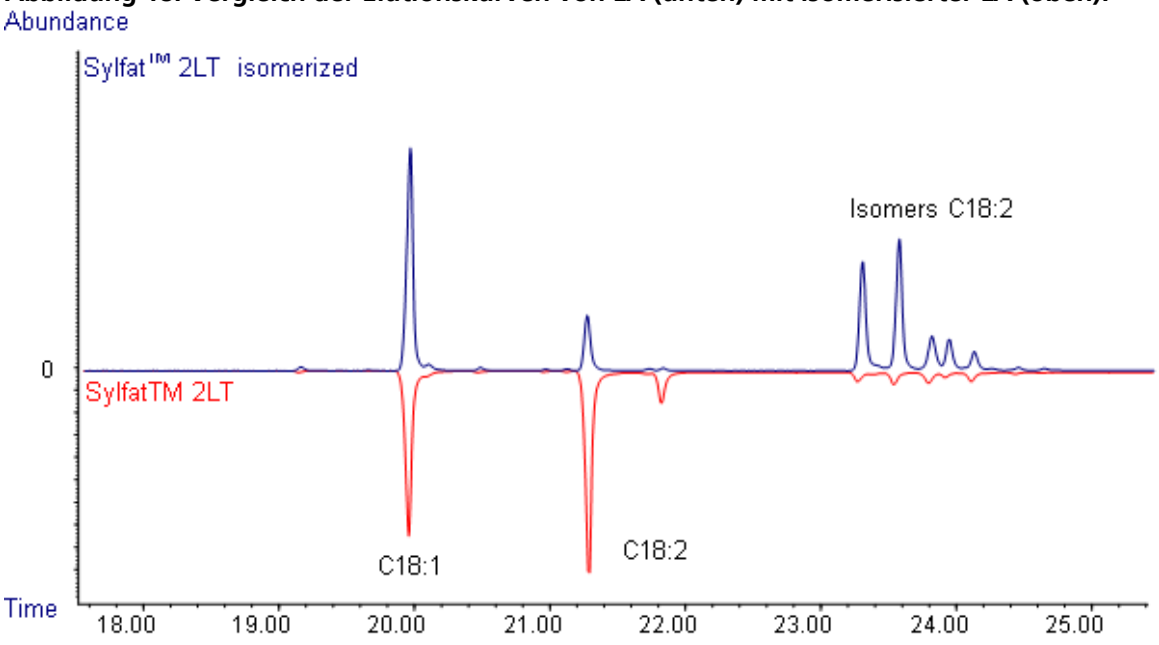


Abbildung 19: Vergleich der Elutionskurven von Sylfat™ 2LT (unten) mit isomerisiertem Sylfat™ 2 LT (oben).

Die Elutionskurven zeigen, dass das LA Signal (C18:2) bei einer Retentionszeit von 21,3 min. zu zwei Hauptsignalen bei einer Retentionszeit von 23,1 – 24,1 min. verschoben wird (Abbildung 18 und 19). Bei der Isomerisierung von LA sind folgende Produkte möglich. 9,11-Octadecandisäure und 10,13-Octadecandisäure und wenige Nebenprodukte (z.B Regio- und Stereoisomere).Die Elutionskurve zeigt ausserdem eine unvollständige Umsetzung, deshalb wurde die Isomerisation mit einer größeren Menge an Sylfat™ 2 LT wiederholt und im Abstand von 8 Std. Proben gezogen und eine Reaktionskontrolle mittels GC-MS durchgeführt (Tabelle 9). Sylfat™ 2LT besitzt mehr als 50 % mehrfach ungesättigte FAs im Vergleich zu LA und Linolensäure. Über 30 % davon sind Ölsäure. Mit ansteigender Reaktionszeit sinkt die Menge an LA und Linolensäure, wohingegen die Menge an Ölsäure konstant bleibt. Nach 32 Std. sind mehr als 90 % der in Sylfat™ 2LT enthaltenen LA zu 9,11-Octadecandisäure und 10,13-Octadecandisäure umgewandelt, die beide zwei C-C Doppelbindungen enthalten. Das Verhältnis 9,11-octadecandisäure zu 10,13-octadecandisäure ist zu jeder Zeit annähernd ausgeglichen (zum Schluss 19:21), was vermuten lässt, dass beide Produkte gleichmäßig hergestellt wurden.

Tabelle 9: Kinetische Untersuchungen der Isomerisierungsreaktion

Nr.	Zeit [Std.]	Ölsäure Methylester [Flächen-%]	Linolsäure-methylester [Flächen-%]	Linolen-säuremethyl-ester [Flächen-%]	9,11-Octadecan-dimethyl-ester [Flächen-%]	10,13-Octadecan-dimethyl-ester [Flächen-%]
Sylfat™ 2LT	0	28.77	42.94	9.12	0	0
STM 51_1	8	30.95	35.79	7.29	3.31	2.5
STM 51_2	16	29.53	10.36	1.68	16.29	17.17
STM 51_3	24	29.85	4.64	0.74	18.38	19.65
STM 51_4	32	30.26	2.40	0.40	18.99	20.56
STM 51_5	40	30.20	1.30	0.25	19.40	20.92
STM 51_6	48	30.35	0.98	0.38	19.39	21.11
STM 51_7	56	30.29	0.75	0.38	19.38	21.40
STM 51_8	64	30.18	0.63	0.36	19.64	21.60
STM 51_9	72	30.60	0.67	0.35	19.36	21.25
Stabilitäts-test	2 Wochen	29.22	13.00	2.47	14.85	15.73

Theoretisch sollten die Isomere mit zwei konjugierten C-C Doppelbindungen (9,11-octadecandisäure und 10,13-octadecandisäure) stabiler sein als die Isomere mit zwei nicht konjugierten C-C Doppelbindungen (LA). Während der Reaktion verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Isomeren mit zwei konjugierten C-C Doppelbindungen. Aber ein Stabilitätstest zeigte, dass eine Rückreaktion stattfindet und nach einer gewissen Zeit alle Isomere im Gleichgewicht vorliegen (für den Stabilitätstest wurden die Isomerisierungslösungen für zwei Wochen bei Raumtemperatur gelagert). Dies bedeutet, dass die Reaktionslösung bei Raumtemperatur nicht stabil ist. Wird die Lösung jedoch bei 4°C gelagert, zeigt sich keine Änderung.

Nach der Isomerisierung von LA zu 9,11-octadecandisäure und 10,13-octadecandisäure wurde über eine Diels-Alder Reaktion Maleinsäureanhydrid an die zwei konjugierten C-C Doppelbindungen addiert. Die Umsetzung wurde mit Dünnschichtchromatographie (DC) beobachtet (Laufmittel Cylcohexan und Ethylacetat 3:1) (Abbildung 20).

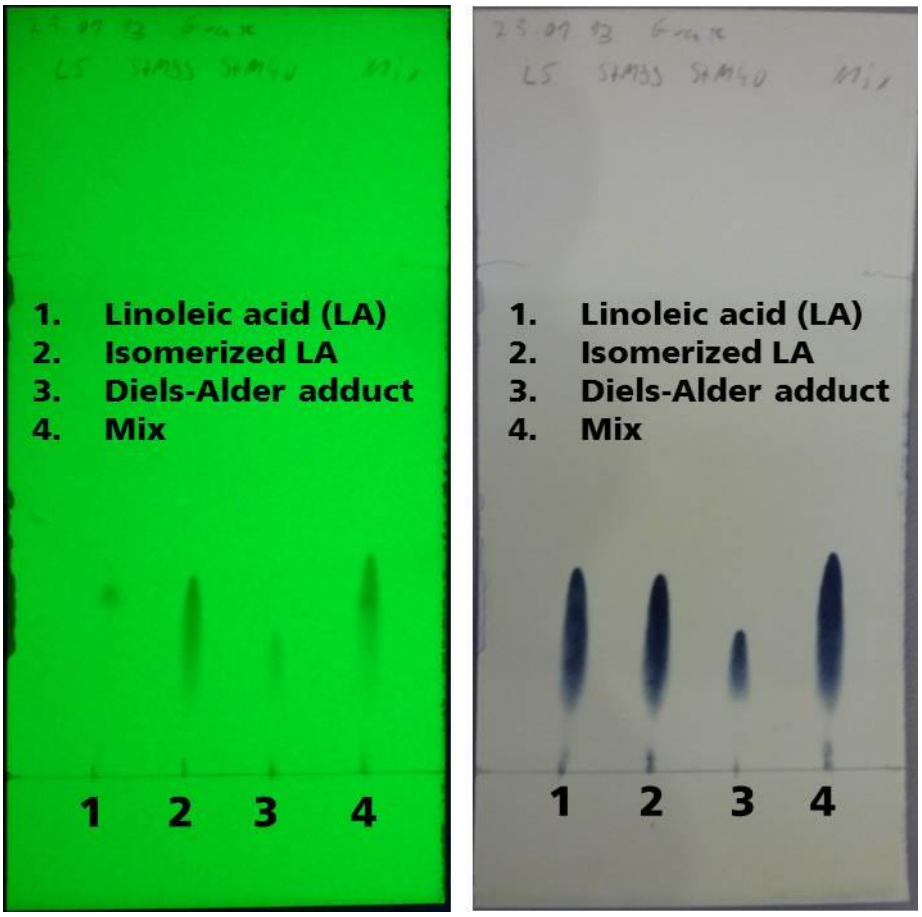


Abbildung 20: DC von LA (1), isomerisierte LA (2), Diels-Alder Addukt (3) und einer Mischung aus allen Komponenten (4); links unter UV-Licht und rechts mit Molybdatophosphorsäure als Indikator.

Die breiten Punkte aus der DC Platte (Abbildung 20) und die GC-MS Ergebnisse (Abbildung 18) deuten darauf hin, dass die erhaltenen Produkte eine Mischung aus verschiedenen Komponenten sind. Dies wurde durch eine NMR Analyse (Abbildung 21) bestätigt. Die chemische Verschiebung für die nicht konjugierte C-C Doppelbindungen von LA zeigt ein breites Multiplett Signal bei ca. 5,35 ppm. Dieses Signal wird nach der Isomerisierung in zwei Triplets und zwei Multipletts aufgespalten. Dies liegt daran, dass zwei Hauptprodukte (9,11-octadecandisäure und 10,13-octadecandisäure) gebildet werden, die konjugierte C-C Doppelbindungen mit delokalisiertem π–Elektronensystem enthalten. Nach der Diels-Alder Reaktion bildet sich ein Singulett bei 6,27 ppm. Dies wird von den Protonen aus dem sechsgliedrigen Ring des Diels-Alder Adduktes hervorgerufen. Im Spektrum sind immer noch Signale von den isomerisierten LAs sichtbar, was auf eine unvollständige Aufreinigung hindeutet.

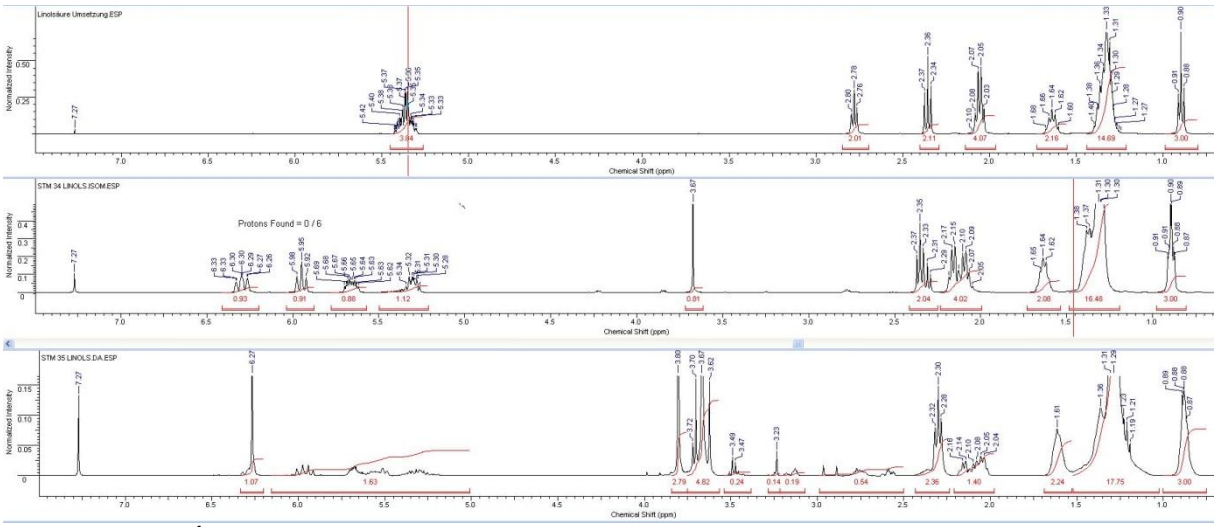


Abbildung 21: ^{1}H-NMR Spektrum von (oben nach unten) LA, isomerisierte LAs und Diels-Alder Addukt

Während der Diels-Alder Reaktion wurde ein unlösliches, festes Material von unbekannter molekularer Struktur erzeugt, was vernetzte Oligomere oder Polymere sein können, die durch die Polymerisation von Maleinsäureanhydrid als Nebenreaktion gebildet wurden. Mehrere Extraktions- und Kristallisationsversuche wurden durchgeführt um die FAs von den Diels-Alder Addukten abzutrennen. Dies hat aber nicht funktioniert, da immer beide Substanzen analysiert wurden.

Mit dem Ziel die FAs von den Diels-Alder Addukten zu trennen, wurden mehrere Chromatrographie Versuche durchgeführt. Eine Auftrennung war mit einer Mischung aus Cyclohexan/Diethylether im Verhältnis 8:2 unter Verwendung von RediSep® Normalphase Kieselsäure Säulen möglich. Die Fraktionen 1 und 2 wurden separat gesammelt, so wie es in der Elutionskurve in Abbildung 22 zu sehen ist. Die Lösemittel der Fraktionen wurden unter vermindertem Druck verdampft und der ölige Rückstand wurde mittels ^{1}H-NMR Spektrum analysiert (Abbildung 23). Das Spektrum 1 von Fraktion 1 wurde als LA Methylester und Spektrum 2 von Fraktion 2 als eine Mischung von verschiedenen Diels-Alder Addukten identifiziert. Die verschiedenen Diels-Alder Addukte wurden erwartet, da 9,11-octadecandisäure und 10,13-octadecandisäure zwei unterschiedliche Diels-Alder Produkte bilden. Keiner dieser isomerisierten Komponenten wurde in Spektrum 1 gefunden, was darauf hindeutet dass sie alle durch das Diels-Alder Addukt oder LA umgesetzt wurden.

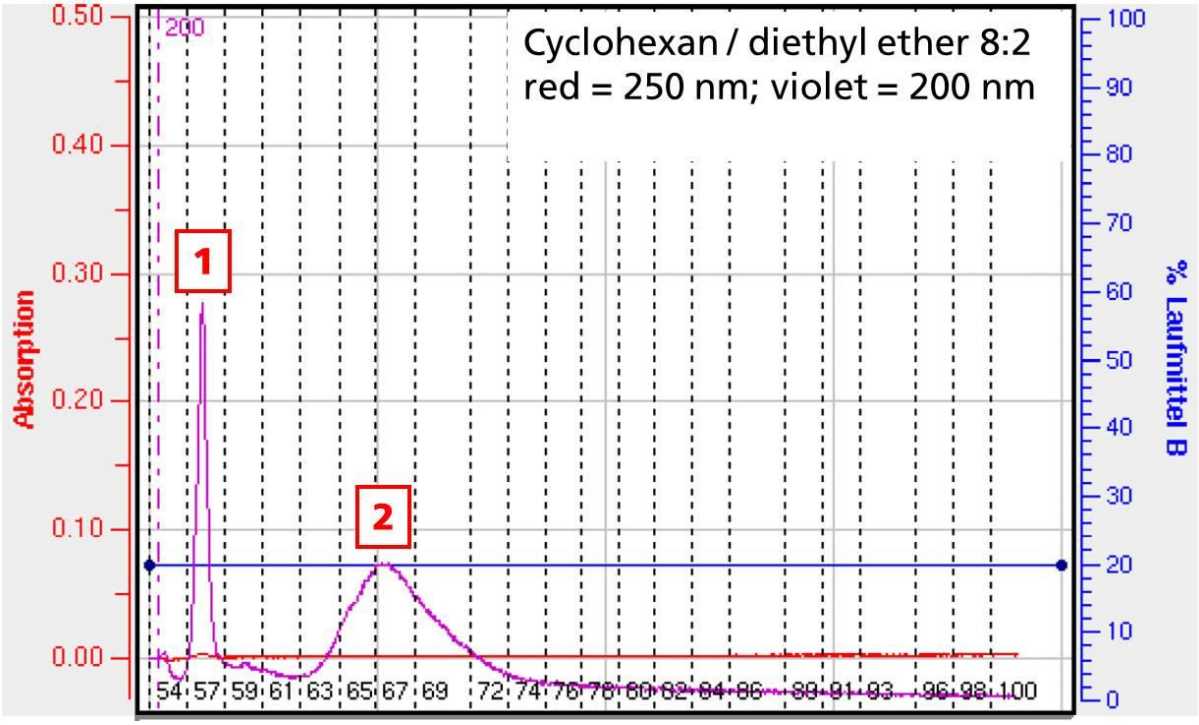


Abbildung 22: Elutions-Chromatogramm der Diels-Alder Addukten aus Abbildung 21

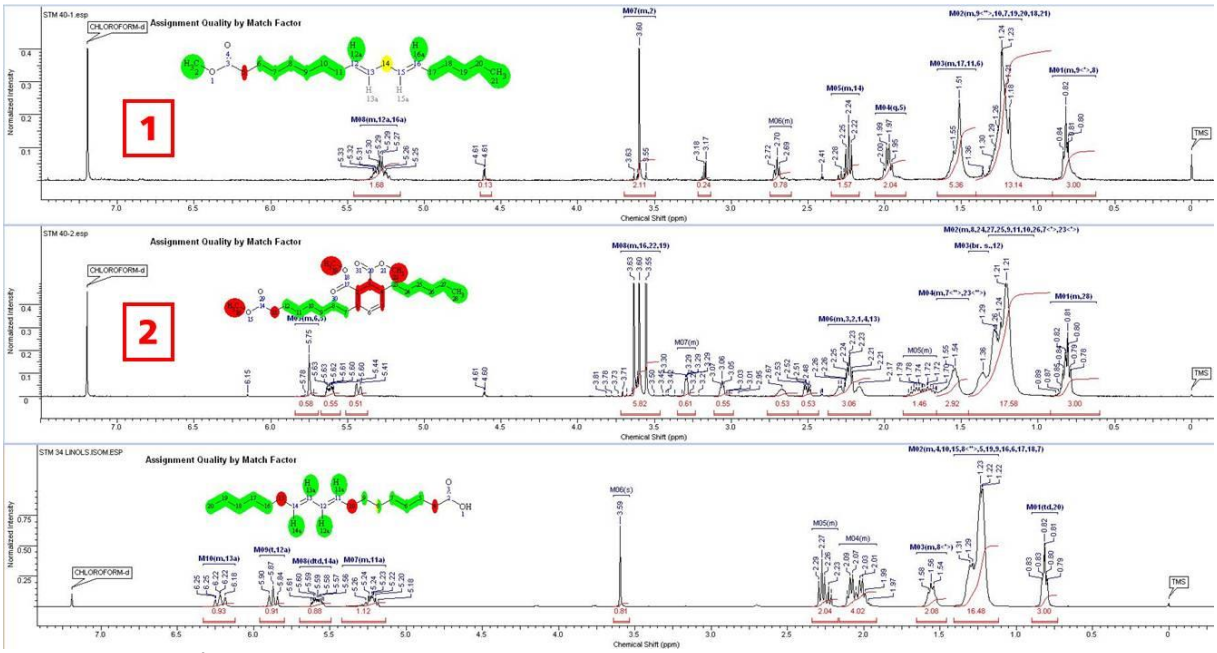


Abbildung 23: ^{1}H-NMR von Fraktion 1 (oben; 1), Fraktion 2 (mitte; 2) und isomerisiertem LA (unten)

Eine Probe des unaufgereinigtem Diels-Alder Adduktes aus LA wurde an den C=C Doppelbindungen im Sechsring hydriert. Die Hydrierung stabilisiert das Diels-Alder Addukt, da für eine Rekristallisation über die Retro-Diels-Alder Reaktion freie π-Elektronen nötig sind. Die so hergestellten trifunktionalen Komponenten sind für die Anwendung als Weichmacher oder Vernetzer interessant.

Die Hydrierung kann über ^{1}H-NMR überprüft werden. Die charakteristischen Signale für die C=C Doppelbindung bei 6.27 ppm sind nicht vorhanden.

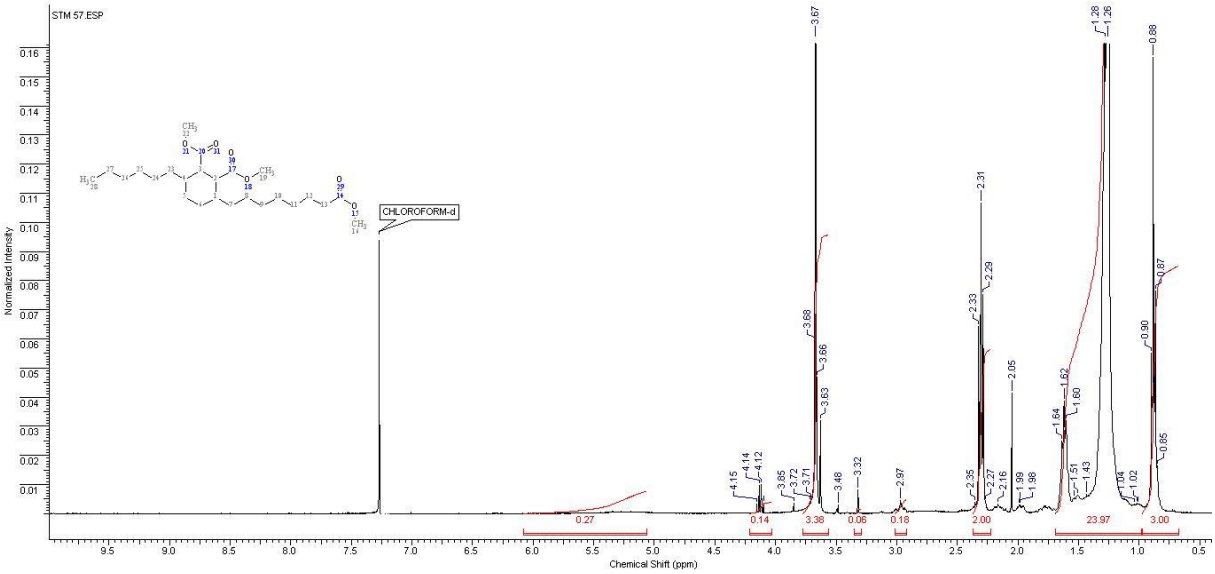


Abbildung 24: ^{1}H-NMR Spektrum des hydrierten Diels-Alder Adduktes.

Sylfat™ 2LT wurde auch zu einem Diels-Alder Addukt umgesetzt, aber nicht weiter hydriert. Es war nicht möglich die Sylfat™ 2LT Diels-Alder Addukte über flüssig/flüssig Extraktion oder Kristallisation aufzutrennen. Stattdessen wurden davon 250,0 g zum Projektpartner RES geschickt um dort Anwendungstests in der Polyolsynthese durchzuführen. Als trifunktionale Komponente lassen sich Verzweigungsmittel für PUR Systeme herstellen.

2.2 Arbeitspaket 2: Chemische und biotechnologische Konversion von Fettsäuren

2.2.1 Hydrothermale Spaltung von Sylfat™ 2LT

Es wurden drei verschiedene Hochdruckreaktionen an Sylfat™ 2LT untersucht. Die Reaktionen wurden in annähernd super kritischem Wasser und bei drei unterschiedlichen Reaktionszeiten in einem kontinuierlichen Festbettreaktor durchgeführt (Abbildung 25). Die Reaktanden fließen durch den Festbettreaktor mit kontrolliertem Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis und Massenstrom.

Abbildung 25: kontinuierlicher Festbettreaktor.

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen der hydrothermalen Reaktionen in annähern super kritischen Wasser. * FA = Sylfat™ 2LT

Nr..	Bedingung	Zeit	Druck	Temperatur	Massenfluss	Gesammtelte Masse	
	[FA*:solvent = 1:3]	[s]	[bar]	[°C]	[g/h]	[g]	[%]
1	hydro 1 (FA:H_2O)	600	250	350	2864.84	114.9	96.2%
2	hydro 2 (FA:H_2O)	1200	250	350	1432.42	118.1	98.9%
3	hydro 3 (FA:H_2O)	2400	250	350	716.21	109.7	92.0%
4	hydro 4 (FA:H_2O)	4800	250	350	358.11	55.8	46.8%
5	iso 1(FA:$NaOH_{aq}$)	600	250	200	4036.88	106.5	63.3%
6	iso 2 (FA:$NaOH_{aq}$)	1200	250	200	2018.44	105.3	62.6%
7	iso 3 (FA:$NaOH_{aq}$)	2400	250	200	1009.22	96.3	57.2%
8	iso 4 (FA:$NaOH_{aq}$)	4800	250	200	504.61		-
9	oxi 1 (FA: (H_2O:NaOH:H_2O_2))	600	250	70	4500.79	41.7	55.6%
10	oxi 2 (FA: (H_2O:NaOH:H_2O_2))	1200	250	70	2250.39	8.9	11.9%
11	oxi 3 (FA: (H_2O:NaOH:H_2O_2))	2400	250	70	1125.20	29.8	39.6%
12	oxi 4 (FA: (H_2O:NaOH:H_2O_2))	4800	250	70	562.60	1.6	2.1%

In der ersten hydrothermalen Reaktion (Nr. 1 bis 4 in Tabelle 10) wurde Sylfat™ 2LT mit hohen Temperaturen (350 °C) und Drücken (250 bar) beaufschlagt, mit Wasser als Reaktionspartner. GC-MS Analysen zeigten, dass sich Sylfat™ 2LT nach längerer Reaktionszeit zu einer komplexen Mischung aus niedermolekuaren Bestandteilen zersetzt (Abbildung 26). Bis zu einer Reaktionszeit von 10 min. zeigt Sylfat™ 2LT keine signifikante Änderung in der GC-MS Analyse, aber nach 80 min. verschwinden die Signale und eine signifikante Änderung in den Abbauprodukten ist zu sehen. Mit ansteigender Reaktionszeit werden mehr Fettsäuren umgesetzt und zersetzt, so dass sich die Lösungen dunkler verfärben.

Der zweite Typ der hydrothermalen Konversion war ein Isomerisierungsexperiment (Nr. 5 bis 8 in Tabelle 10) bei dem Sylfat™ 2LT mit Natriumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 250 bar behandelt wurde. Die GC-MS Analyse zeigt, dass Sylfat™ 2LT erfolgreich isomerisiert wurde (Abbildung 27).Nach 40 min. waren bereits die meisten mehrfach ungesättigten FAs isomerisiert. Aber lange Reaktionszeiten (> 50 min.) führte zur Verstopfung des Festbettreaktors.

Die Oxidation von Sylfat™ 2LT (Nr. 9 bis 12, Tabelle 10) war die dritte Art von hydrothermaler Reaktion die getestet wurde. Dafür wurde Sylfat™ 2LT mit einer Mischung aus Natriumhydroxid und Peroxidlösung bei 70 °C und 250 bar oxidiert. Der Versuch Nr. 10 (Tabelle 10) erbrachte das Beste Ergebnis in der GC-MS Analyse (Abbildung 28). Die Produktfraktion enthält 21,81 % von 9-oxononansäure und 9,41 % von Nonandisäure, welche vielversprechende Bausteine zur Herstellung von Polymeren sind.

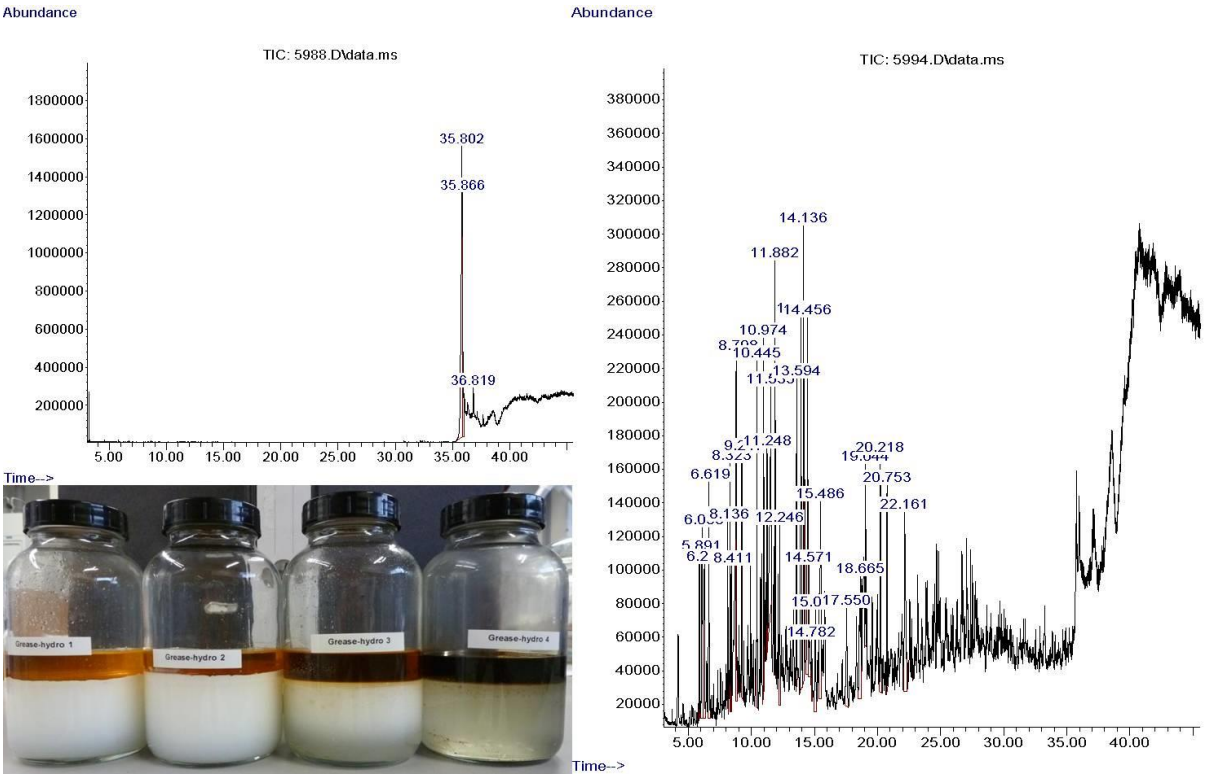


Abbildung 26: GC-MS Spektrum nach 10 min. Reaktionszeit (oben links); GC-MS Spektrum nach 80 min. Reaktionszeit (rechts); Proben No. 1 bis 4 (unten links, von links nach rechts).

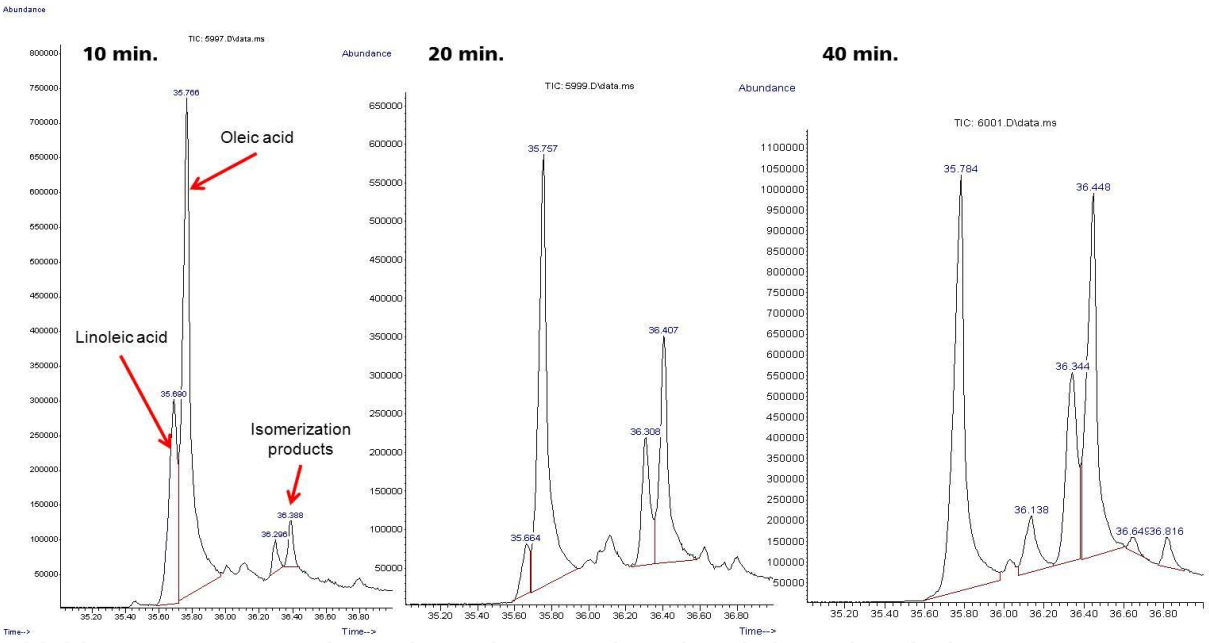
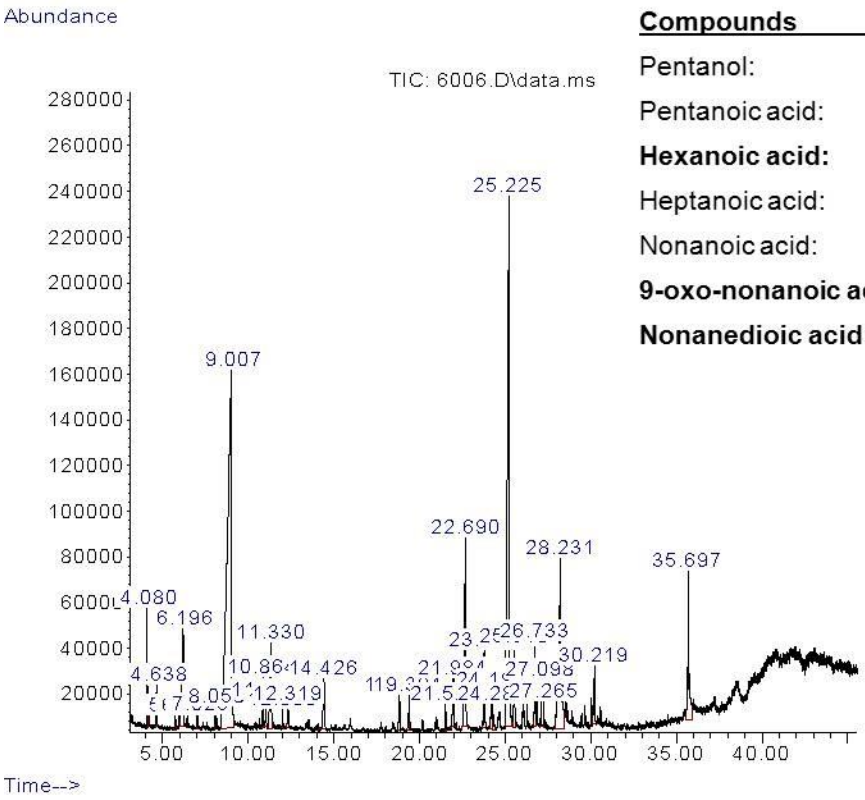


Abbildung 27: GC-MS Spektren der Proben Nr. 5 bis 7 (von links nach rechts).



Compounds	MSD-Area-%
Pentanol:	1.22
Pentanoic acid:	3.80
Hexanoic acid:	**33.71**
Heptanoic acid:	2.80
Nonanoic acid:	6.40
9-oxo-nonanoic acid:	**21.81**
Nonanedioic acid:	**9.41**

Abbildung 28: GC-MS Spektrum und Produkte der Probe Nr. 10.

2.2.2 Ozonolyse von Sylfat™ 2LT

Eine zweite chemische oxidative Spaltung von Sylfat™ 2LT die getestet wurde, war die Ozonolyse. Die Ozonolyse ist eine gebräuchliche und hoch effektive Methode um C-C Doppelbindungen in eine Reihe von Verbindungen, wie z.B. Carbonsäuren, Ketone, Aldehyde und Alkohole, umzuwandeln [3]. Es ist ein einfaches Verfahren welches, bedingt durch die hohe Reaktivität von Ozon gegenüber C-C Doppelbindungen, unter milden Bedingungen durchgeführt wird. Die Ozonolyse von Ölsäure zu Azelainsäure und Pelargonsäure ist heutzutage ein technischer Prozess, der aber aufgrund seiner hohen Expolsionsgefahr relativ selten genutzt wird.

Tabelle 11: Oxidationspotential von ausgewählten Oxidantien.

Oxidant/ Reduziertes Produkt	Oxidations potential [V]
Fluorine/Hydrogen fluoride	3.0
Ozone/Oxygen	2.1
Hydrogen peroxide/Water	1.8
Potassium permanganate/Manganese dioxide	1.7
Chlorine dioxide/HClO	1.5
Chlorine/Chloride	1.4

Die Ozonolyse Reaktion wurde so ausgelegt um die maximale Menge an Azelainsäure herzustellen. Azelainsäure ist eine difunktionale Verbindung die für die Produktion von Polyestern und Polyamiden verwendet wird. Es ist uns nicht bekannt, dass Sylfat™ 2LT jemals zuvor bei einer Ozonolysereaktion verwendet wurde.
In der Abbildung 29 ist der Ozonolysemechanismus dargestellt. Zuerst findet die Cycloadditionsreaktion von Ozon mit den Doppelbindungen zur Bildung eines primären Ozonid (Molozinid, Primärozonid)statt, gefolgt von der Zersetzung bzw. Cycloreversion des Ozonids (2), um ein Aldehyd und Carbonyloxid (auch Criegee Zwischenprodukt oder Criegee Biradical, hier als Zwitterion dargestellt) herzustellen. Das Abbauverhalten des Zwitterions hängt teilweise von seiner Struktur ab, aber hauptsächlich von seiner chemischen Umgebung. Das Carbonyloxid ist hoch reaktiv und eröffnet mehrere Reaktionsmöglichkeiten sowie Reaktionsprodukte. Wenn das Lösemittel inert ist, muss das Zwitterion mit sich selber oder mit dem Aldehyd reagieren. Die Re-cycloaddition (3) bildet ein monomeres Ozonid (1,2,3-Trioxolan auch Staudinger Ozonid oder sekundäres Ozonid genannt) als Hauptprodukt und polymere Ozonide als Nebenprodukte. Die Dimerisation (4) von zwei Carbonyl Oxiden kann 1,2,3,4-Tetroxane (dimere Peroxide, normalerweise werden für Carbonyl Oxide Ketone benötigt), Polyperoxide oder Aldehyde und Sauerstoff bilden. Reaktionen von solchen Zwitterionen mit protischen Lösemitteln (im vorliegenden Fall ist es Pelargonsäure) sind Additionsreaktionen. Umlagerungsreaktionen (6) würden zu Carbonsäuren führen.

Die ganzen Reaktionen laufen während dem Ozonolysereaktionsprozesses ab. Um die Bildung von Azelainsäure zu verhindern sind weitere Reaktionen notwendig um die Produktpalette in Richtung Aldehyden und Carbonsäuren zu verschieben. Die Aldehyde müssen zu Carbonsäuren weiter oxidiert werden. Ausserdem müssen alle Peroxidprodukte während und nach dem Ozonolysereaktionsprozesses zerstört werden. Peroxide sind gefährlich, da sie zu stark exothermen Reaktionen und Explosionen neigen. Um dies zu vermeiden wurde die Reaktion gekühlt und überwacht. Nach der Ozonolysereaktion wurde Wasser hinzugegeben und alles langsam auf 100 °C, unter einen kontinuierlichen Sauerstoffstrom, erhitzt. Dies diente dazu Peroxid Produkte zu zersetzten und die Oxidation zu Carbonsäuren fortzuführen.

Die hergestellten Aldehyd Produkte werden über die Bayer-Villinger Oxidation oder der Oxidation mit Ozon oder Wasserstoffperoxid (Abbildung 30) zu Carbonsäuren umgewandelt. Ozon und Wasserstoffperoxid besitzen sehr hohe Oxidationspotentiale (Tabelle 11). In Anwesenheit von Protonen oxidieren die Peroxosäuren Aldehyde zu Carbonsäuren. Aufgrund dieser Oxidationsreaktionen wird die Zusammensetzung der komplexen Reaktionsmischung in Richtung der Zielfunktion Carbonsäure verschoben. Die Protonen und die Peroxosäuren stammen vom Lösemittel Pelargonsäure und Sylfat™ 2LT selbst. Peroxosäuren wurden während dem Oxidationsprozess durch Hydrogenperoxid und Carbonsäure gebildet (Abbildung 31).

Die hergestellten dimeren Peroxide und Ozonide zersetzten sich in Anwesenheit von Wasser und Säure zu Hydrogenperoxid und Aldehyden (Abbildung 32).

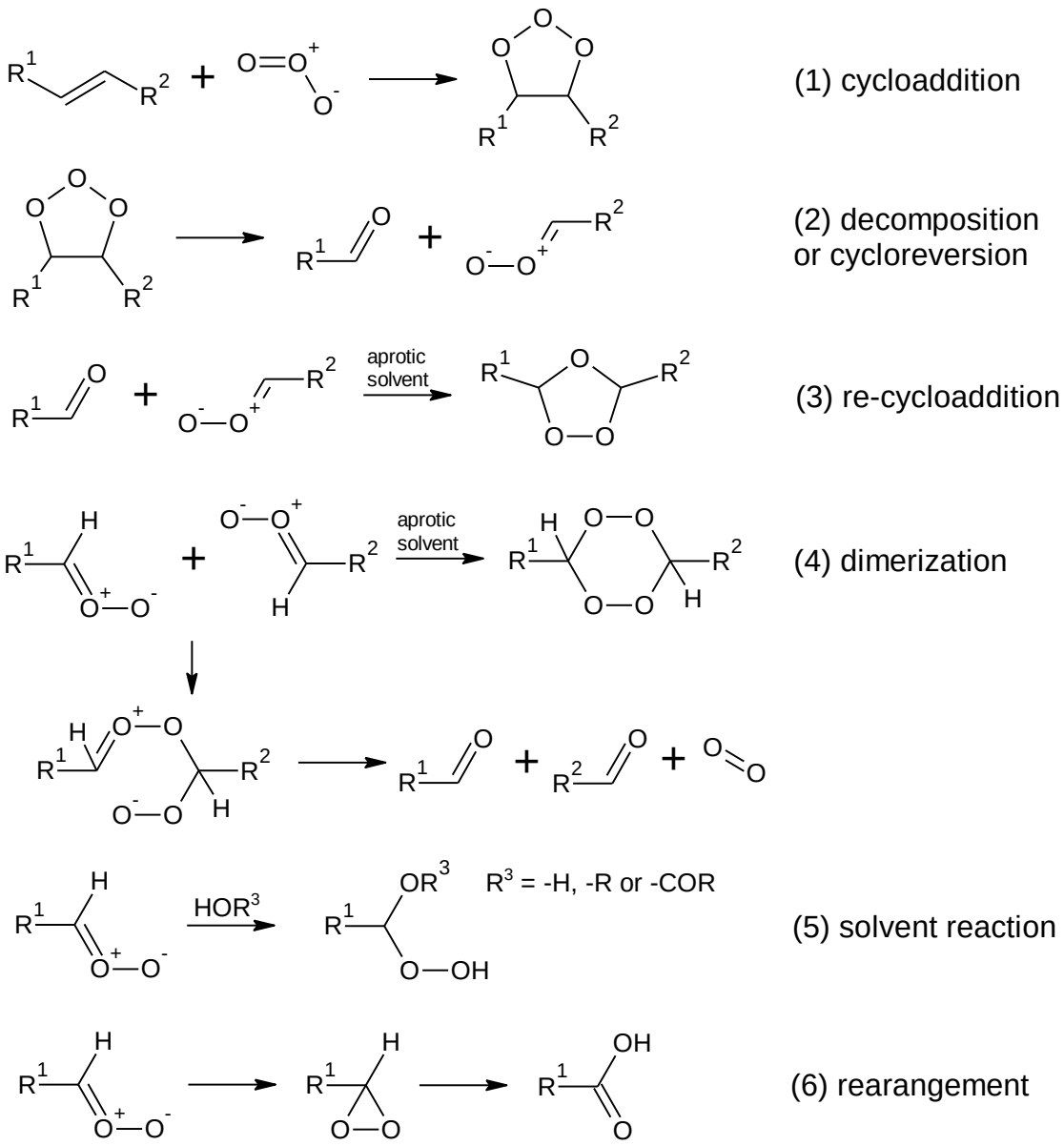


Abbildung 29: Ozonolyse Reaktionsmechanismus gemäß Literatur [3].

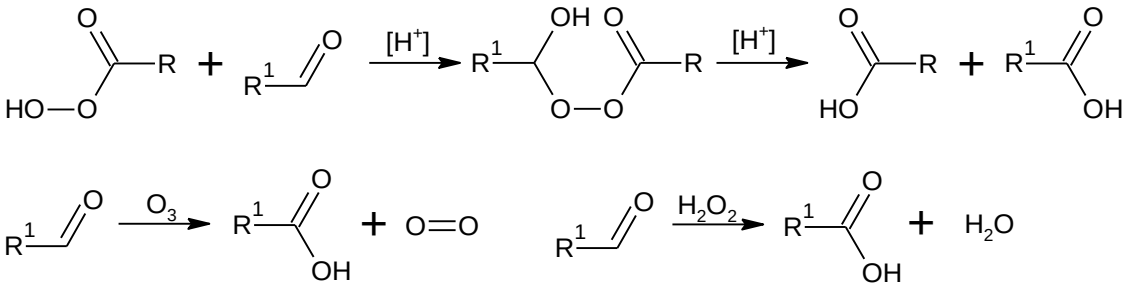


Abbildung 30: Oxidationsreaktion von Aldehyden zu Carbonsäuren.

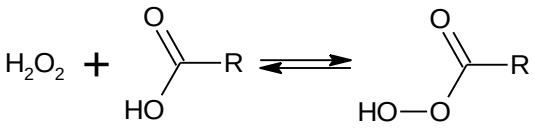


Abbildung 31: Bildung von Peroxosäuren.

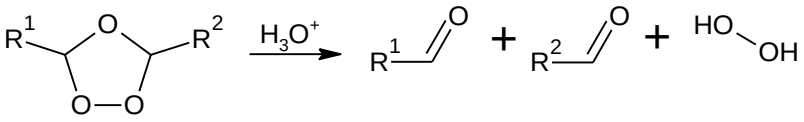


Abbildung 32: Zersetzung von Oxonid durch Säure und Wasser.

Die Umsetzung von Azelainsäure (1,9-Nonandisäure) und Pelargonsäure (9-Nonansäure) wurde nach der Methylierung mittels GC-MS überprüft (Abbildung 33). Nach 2,5 Std. Ozonolyse und 1 h zusätzlicher Zeit unter Sauerstoff (ständiges Rühren) nimmt der Anteil an ungesättigten FAs zu und Azelainsäure und Pelargonsäure werden gebildet. Jedoch war die Reaktion nicht vollständig abgeschlossen.

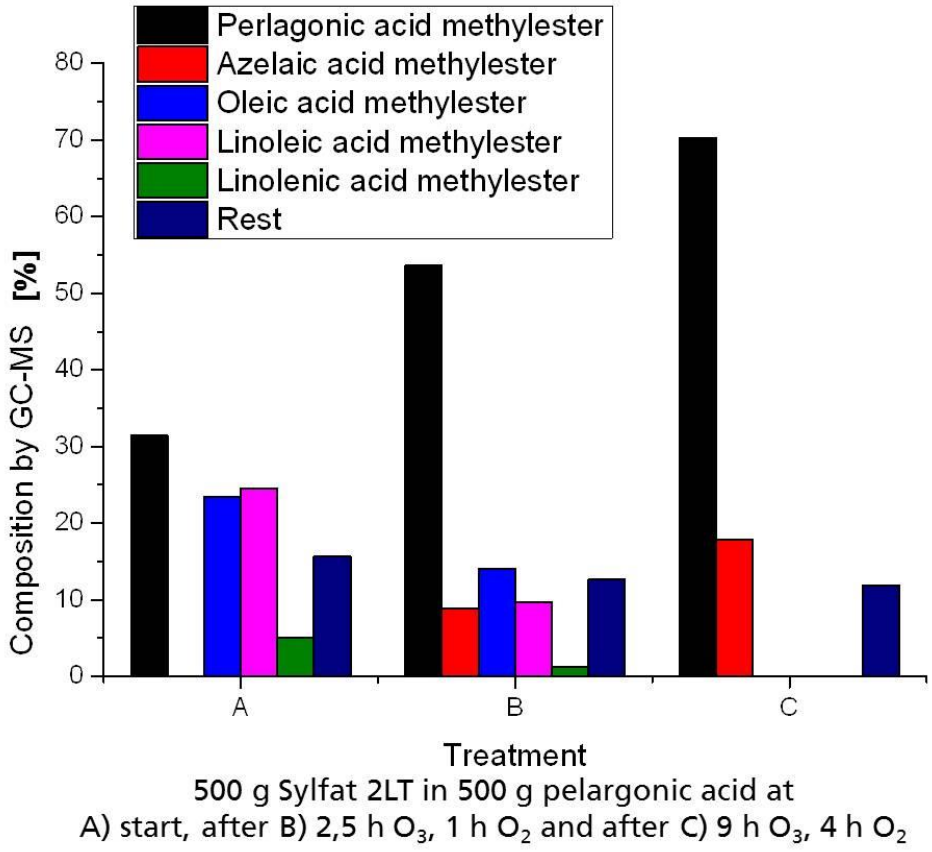


Abbildung 33: Produkt Zusammensetzung des Ozonolyse Prozesses nach Methylierung (durch GC-MS ermittelt).

Nach 9 Std. Ozonolyse und 9 Std. unter konstantem Sauerstoffstrom (ständiges Rühren) zeigt sich eine vollständige Umsetzung im GC-MS. Alle ungesättigten FAs wurden umgesetzt und der Anteil von Azelainsäure und Pelargonsäure ist gestiegen.

Es wurde erwartet dass Reste von Aldehyden im GC-MS gefunden werden, aber aufgrund der ähnlichen Retentionszeiten (RT) von Azelainsäuredimethylester (RT: 16.45 min.) und 9-Oxonanosäuremethylester (RT: 16.47 min) wurde nur ein Signal in der Elutionskurve der GC-MS Analyse gefunden (Abbildung 35). Die Suche nach Aldehyden sollte nach Entfernung des Lösemittels (Pelargonsäure), beziehungsweise nach Aufkonzentrierung des Produktes (Azelainsäure), fortgesetzt werden. Es wurde eine stufenweise Aufreinigung durchgeführt. Der erste Schritt beinhaltete die Destillation und der zweite Schritt die Extraktion des Rückstandes mit Wasser.

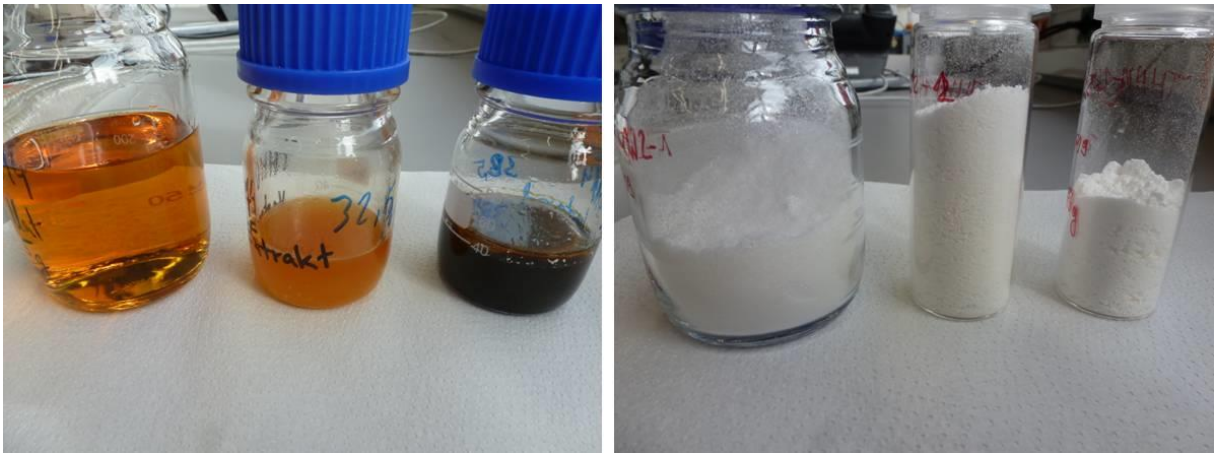


Abbildung 34: Bild mit Proben von der Aufreinigung nach dem Ozonolysereaktionsprozess. Linkes Bild: Destillat, n-Heptan Extrakt vom Rückstand und Rückstand (von links nach rechts); Rechtes Bild: Azelainsäure kristallisiert aus heißem Wasser nach Extraktion des Rückstandes.

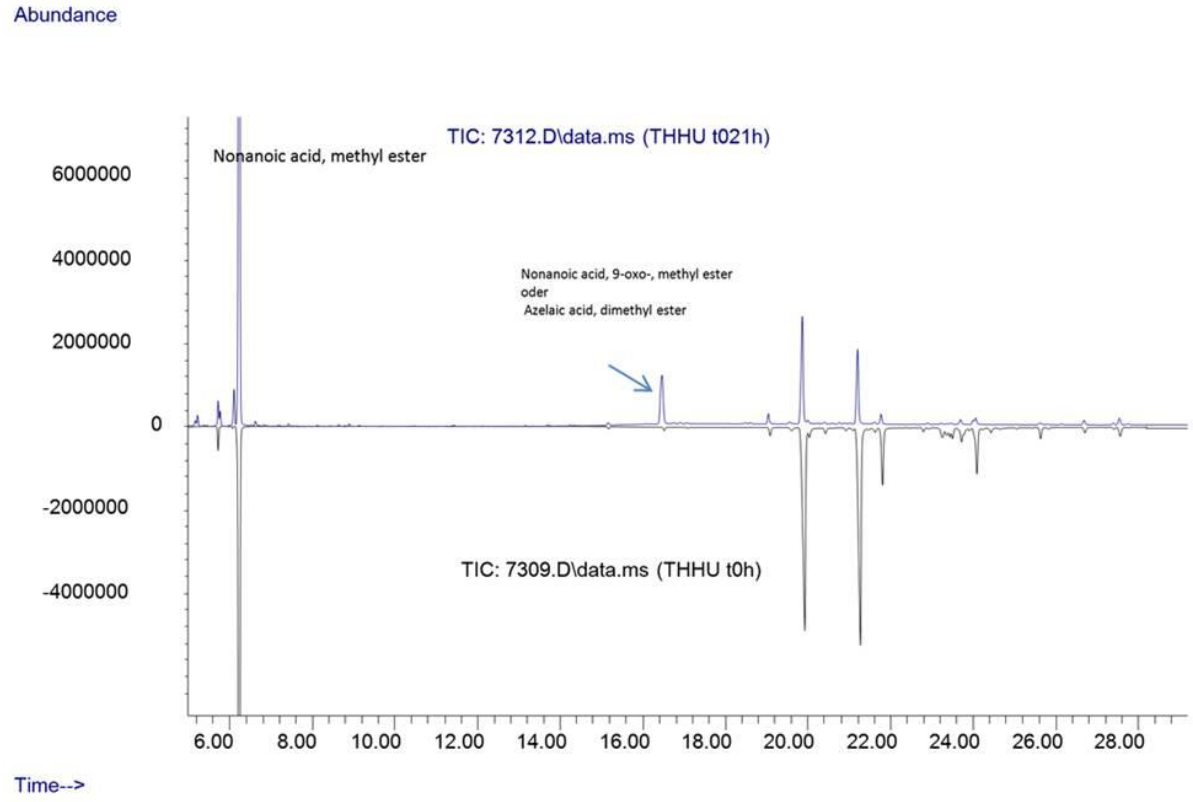


Abbildung 35: GC-Elutionskurve der Ozonolyse Produkte

Im Destillationsschritt wurde die meiste Pelargonsäure abdestilliert (Abbildung 36). Im Rückstand waren aber immer noch Verunreinigungen und Pelargonsäure enthalten, die durch eine Extraktion mit heißem Wasser entfernt werden sollen. Azelainsäure ist in heißem Wasser viel

besser löslich als Pelargonsäure. Nach der Heißextraktion wurde die wässrige Phase getrocknet und ein weißer Feststoff wurde erhalten. Diese weiße Feststoff wurde mittels ^{1}H-NMR Spektroskopie analysiert und mit handelsüblicher Azelainsäure verglichen (Abbildung 37). Die Spektren stimmen bis auf ein kleines Signal bei δ = 0.87 – 0.90 ppm, was vermutlich Reste von Pelargonsäure sind, und eine winziges Signal bei δ = 9.8 ppm, was von den restlichen Aldehyden im Produkt stammt, überein.

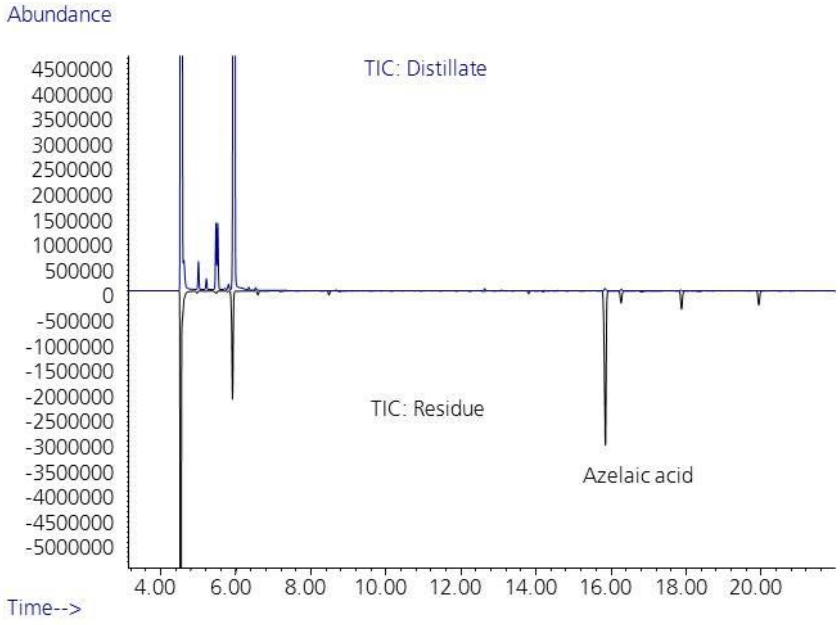


Abbildung 36: GC Elutionskurve von Destillat und Rückstand.

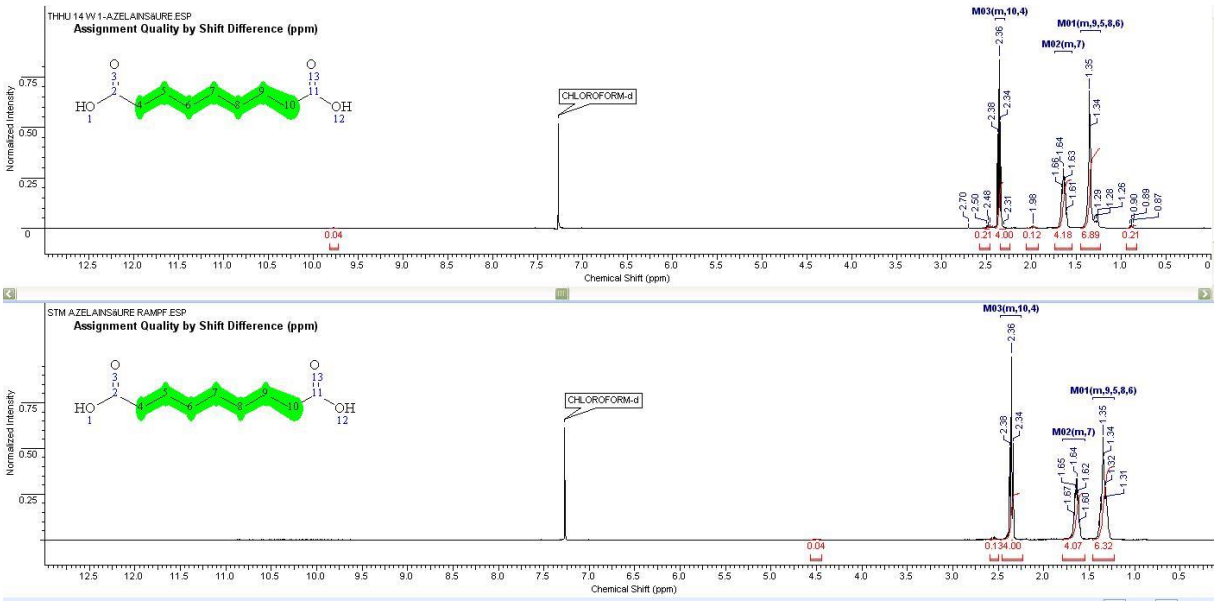


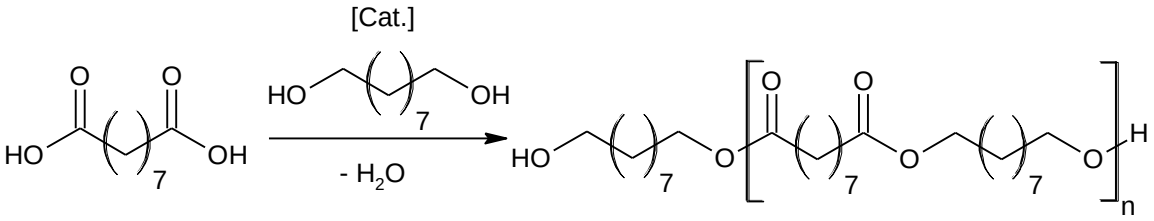
Abbildung 37: ^{1}H-NMR Spektrum von der aufgereinigten Azelainsäure (oben) und einer kommerziell erhältlichen Azelainsäure (unten, von RES zur Verfügung gestellt).

Die Azelainsäure aus der Ozonolyse wurde RES für die Weiterverwendung zur Verfügung gestellt

2.3 Arbeitspaket 3: Anwendungstestung für nachhaltige, grüne Produkte

2.3.1 Polyesterpolyole und Polyurethane aus Azelainsäure

Im Arbeitspaket 2 zeigten wir die Spaltung von Tallölfettsäuren zu Azelainsäure und Pelargonsäure mit hoher Ausbeute und Reinheit. Nun stellen wir die Synthese von definierten Polyesterpolyole aus Azelainsäure und 1,9-Nonandiol durch Lösungspolymerisation dar (Schema 1). 1,9-Nonandiol kann durch Hydrierung aus Azelainsäure hergestellt werden.



Schema 1: Polyesterpolyolsynthese aus Azelainsäure und 1,9-Nonandiol.

Bei Verwendung eines Überschusses an 1,9-Nonandiol und Ausfällung wird ein reiner und definierter Polyester mit endständiger Hyroxyl Gruppe erhalten, der für weitere Polyurethanreaktionen verwendet werden kann. Das Integral der Signale bei δ = 3.6 ppm lässt im Vergleich zu den anderen Signalen im ^{1}H-NMR Spektrum eine hohe Reinheit und eine niedrige Polydispersität (M_w/M_n = 1.18) des erhaltenen Produktes vermuten.

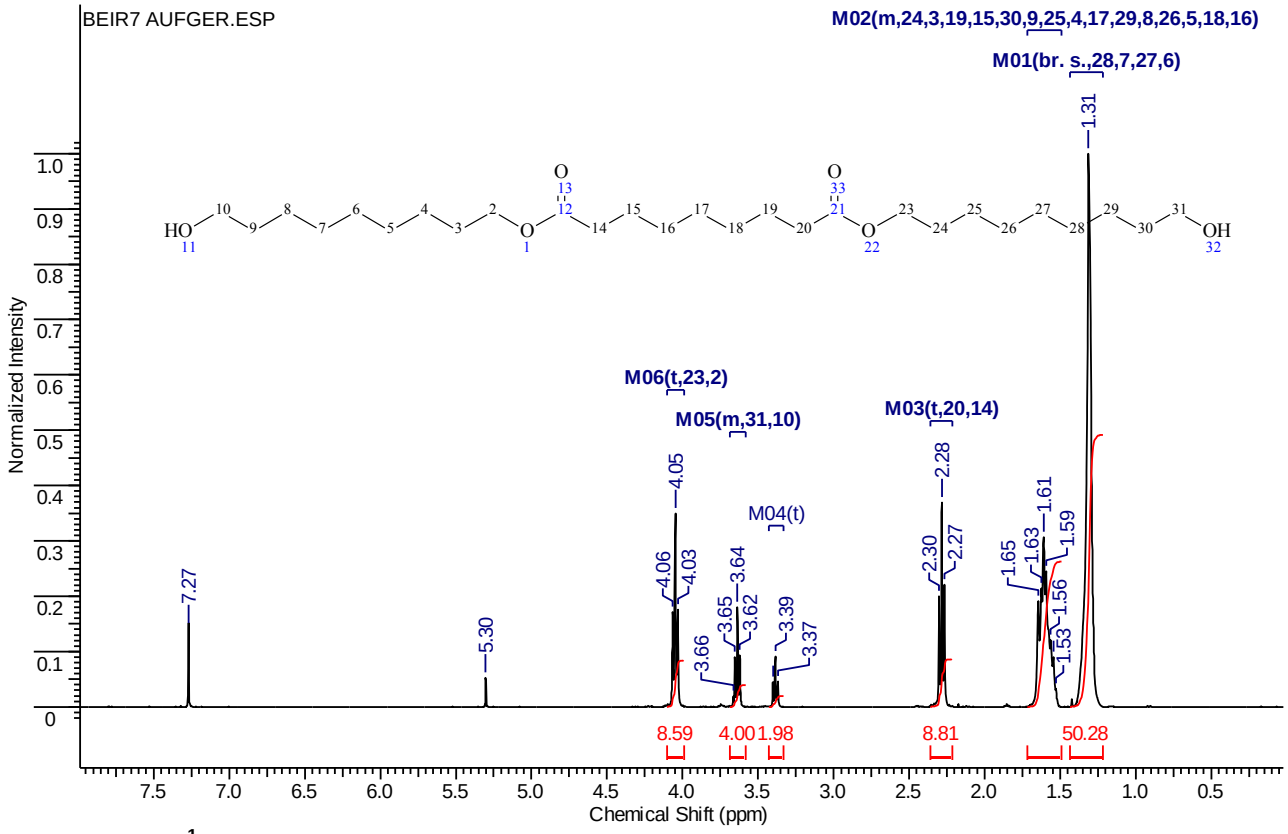


Abbildung 38: ^{1}H-NMR Spektrum von Polyesterpolyol aus Azelainsäure und 1,9-Nonandiol.

Das Polyesterpolyol hat einen Schmelzpunkt von ca. 50 °C gemäß DSC und zeigt bis 300 °C keine Zersetzung (Abbildung 39). Die Glassübergangstemperatur ist nahe dem Schmelzpunkt.

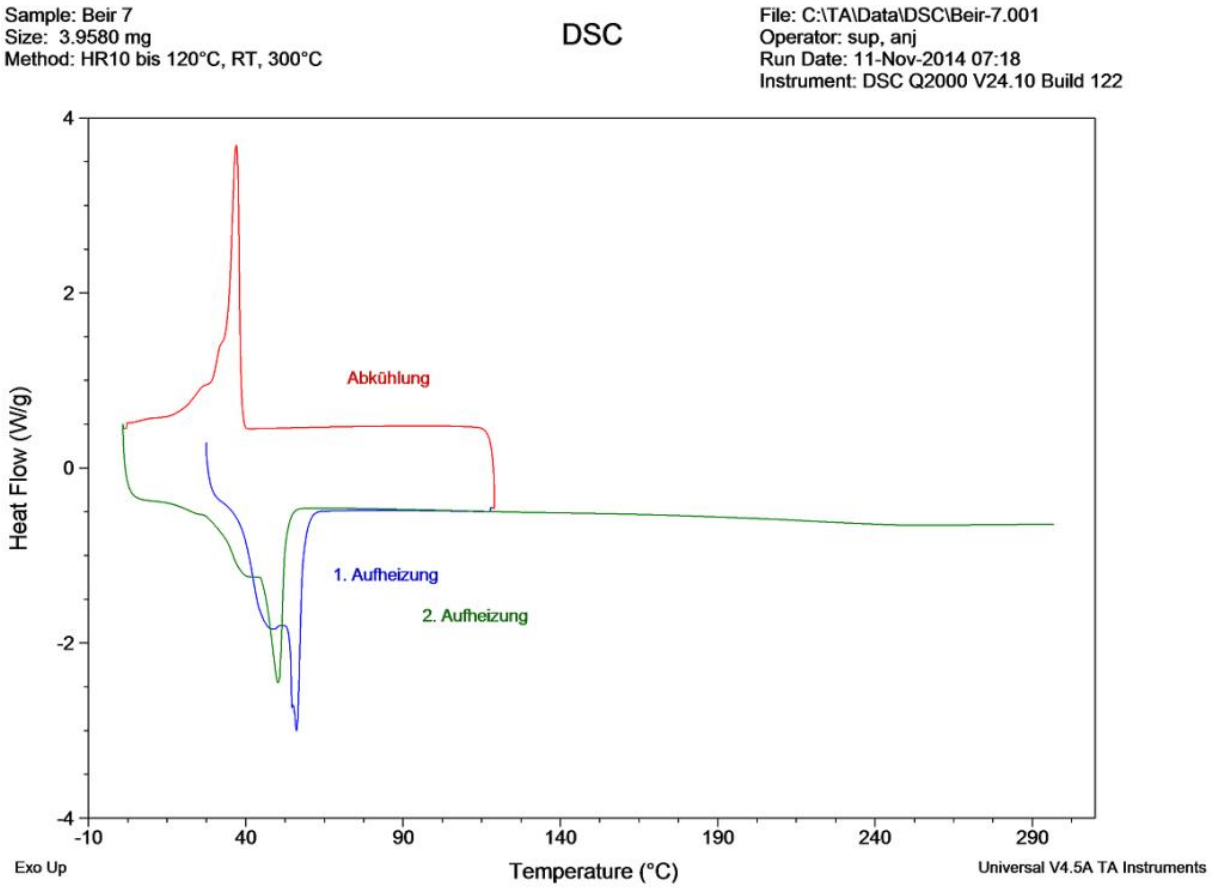
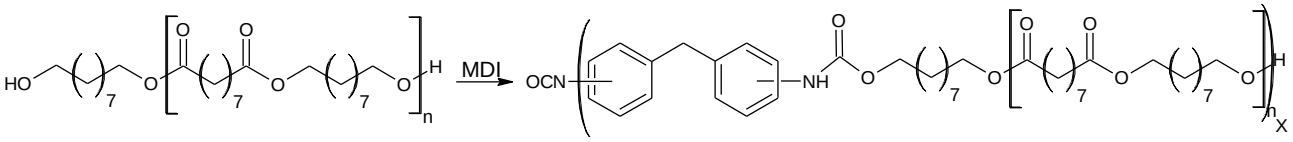


Abbildung 39: DSC Kurve von Polyesterpolyol aus Azelainsäure und 1,9-Nonandiol.

Das Polyesterpolyol wurde mit Methylen Diphenyl Isocyanat (MDI) zu einem thermoplastischen Polyurethan (TPU) umgesetzt (Schema 2).



Schema 2: Umsetzung von Polyesterpolyol mit MDI zu TPU.

Das erhaltenen PUR hat ein Molekulargewicht von 34000 g/mol, M_w/M_n = 2.8 und einen niedrigen Schmelzpunkt von ca. 40 °C gemäß DSC (Abbildung 40). Das DSC zeigt außerdem eine langsame Zersetzung des TPUs mit steigender Temperatur.

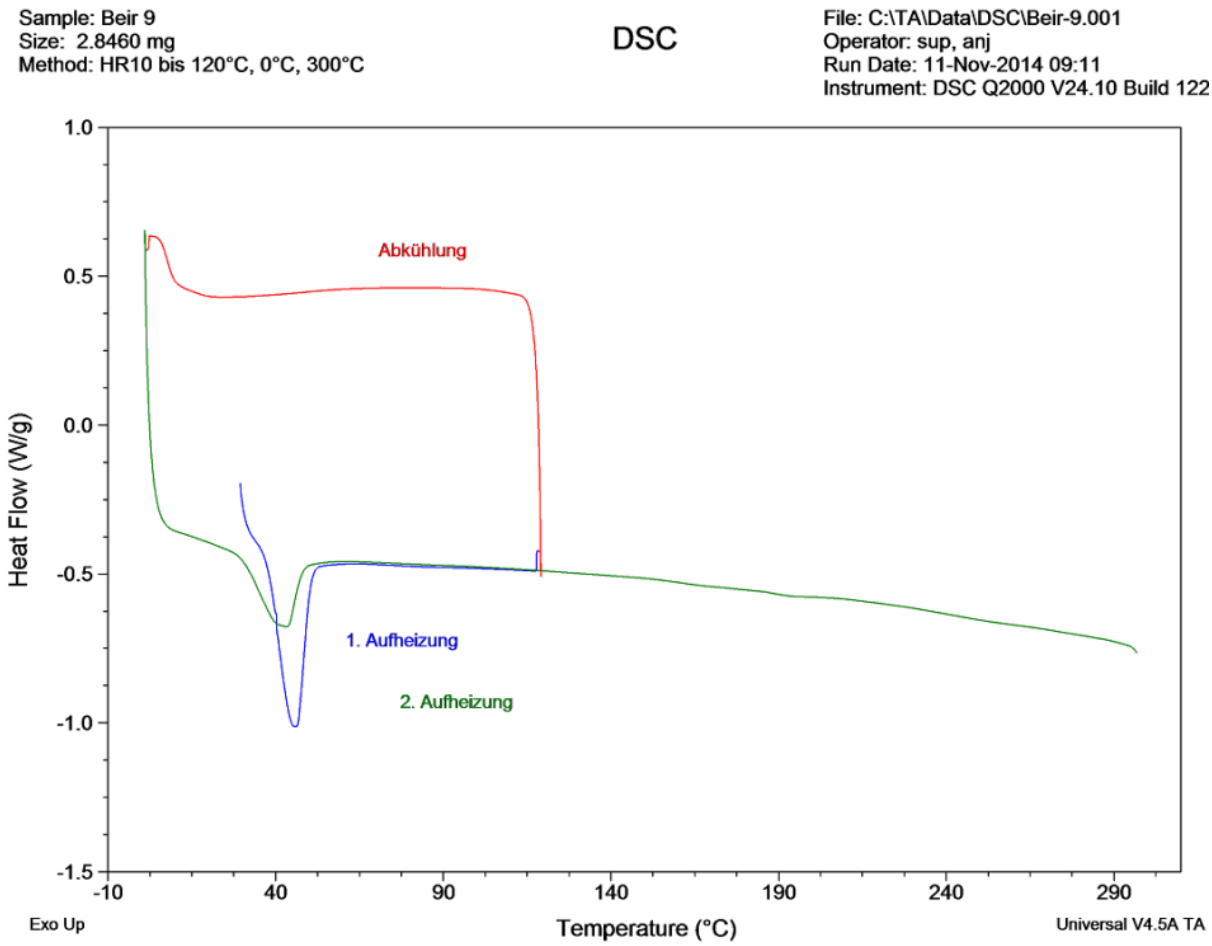


Abbildung 40: DSC Kurve von TPU aus MDI und Polyesterpolyol.

Dieses Polyesterpolyol und TPU kann kann bei der Herstellung von Thermoplasten oder in Vergussmassen eingesetzt werden. Die Materialien sind farblos, einfach zu lagern und aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes einfach zu verarbeiten (Abbildung 41).

Abbildung 41: Bilder von Polyesterpolyol (links) und TPU (rechts).

2.3.2 Kinetik der Betulinreaktion mit Isocyanat (NCO)

Die in diesem Projekt hergestellte Betulin Fraktion wurde in einer PUR Reaktion, bei der MDI zu in heißem Cyclohexan gelösten Betulin zugegeben wurde, getestet. Dabei wurden Proben nach 10, 20, 30, 45 und 60 min. entnommen um den Gehalt des verbleibenden NCO zu messen. Nach 10 min in heißem Lösemittel sind 50% von NCO verbraucht und nach 20 min. und einem Restanteil von 40% NCO scheint die Reaktion von Betulin mit MDI angeschlossen zu sein. Dies bedeutet, dass 60% Betulin umgesetzt wurden (Abbildung 42). Erä et. al. beschrieben die Reaktionskinetik von Betulinol aus Birkenborke und Desmondur E22 in Toluol bei 110 °C.[1] Wenn die Ergebnisse der Kinetikuntersuchungen in dieser Arbeit vergleichbar mit den Ergebnissen von Erä´s sind, dann ist das Betulin aus dem Prozess, beschrieben in WP2, nicht so reaktiv wie das reine Betulinol. Betulinol wird nach 20 min Reaktionszeit zu 70% umgesetzt. Beide biobasierten Produkte sind weniger reaktiv als ein Standardpolyol z.B: Desmophen 2061 BD. Desmophen 2061 BD ist bereits nach 10 min. Reaktionszeit zu 80% umgesetzt.

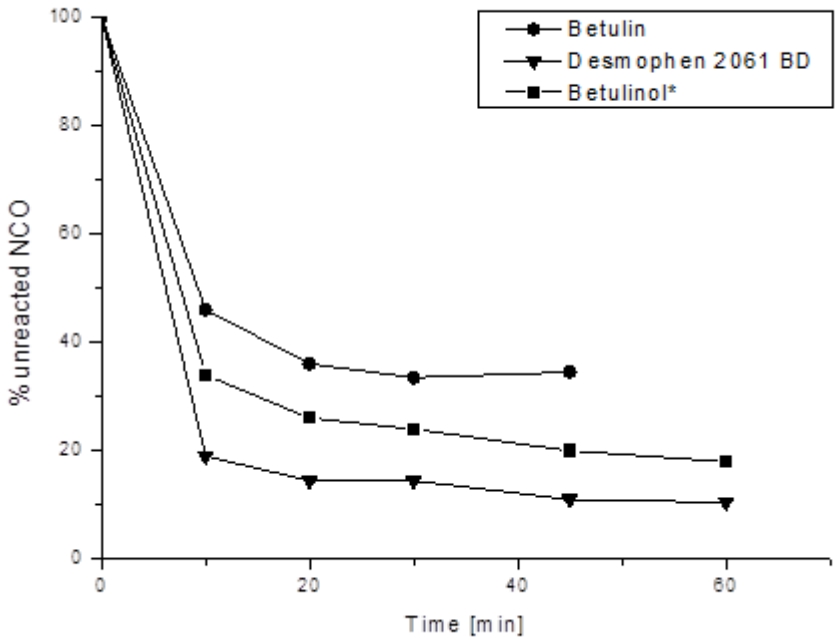


Abbildung 42: graphische Darstellung des nicht umgesetzem NCO (nach Zugabe von MDI zu heißer Lösung von Polyolen in Cyclohexan) gegen die Zeit aufgetragen. *Betulinol Ergebnisse aus Literatur entnommen. [2]

Selbst bei Temperaturen von 110 °C lässt sich Betulin nur schwer umsetzen, was an der Molekülstruktur liegen kann (sterische Hinderung und eine sekundäre Hydroxyl Gruppe). Betulin ist vermutlich weniger reaktiv als Betulinol aufgrund seines hohen Molekulargewichtes und seiner inhomogenen Produktzusammensetzung oder aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen beider Prozesse. Betulin war nur schwer löslich bei Raumtemperatur, deshalb wurde es für die kinetischen Untersuchungen in heißem Wasser gelöst.

Ein Vergleich von kinetischen Untersuchungen von verschiedenen Diolen mit MDI bei Raumtemperatur ist in Abbildung 43 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass größere Moleküle wie Desmophen 2061 BD und Bisphenol A viel weniger reaktiv sind als kleine Diole wie 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol. Bisphenol A ist reagiert sogar langsamer als Desmophen 261 BD. Dies liegt voraussichtlich an der zweiten Hydroxyl Gruppe am aromatischen Ring, diese ist weniger reaktiv wie eine primäre Hydroxyl Gruppe.

[1] V. Erä et al., angew. Makrom. Chemie. **1980**, *88*, 79 – 88.

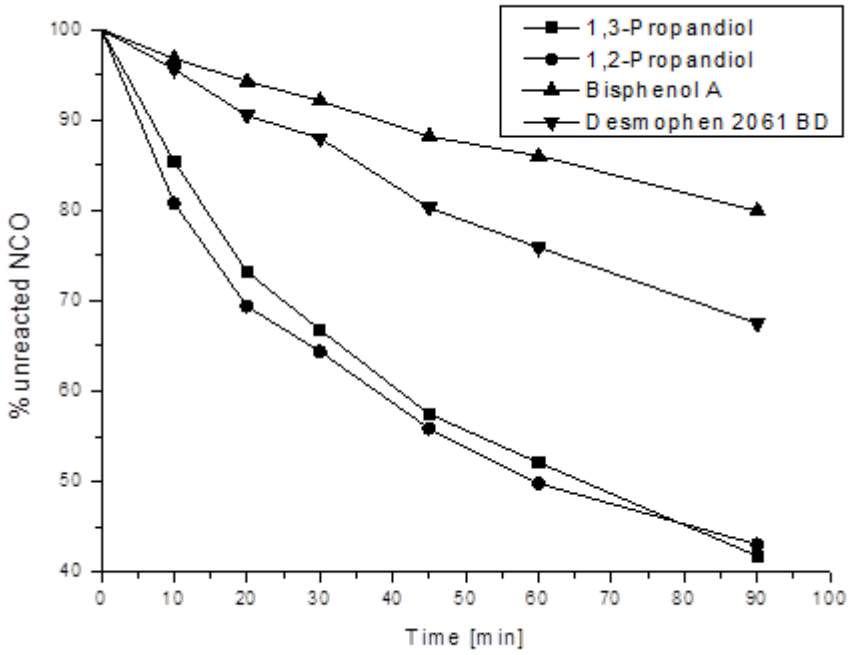
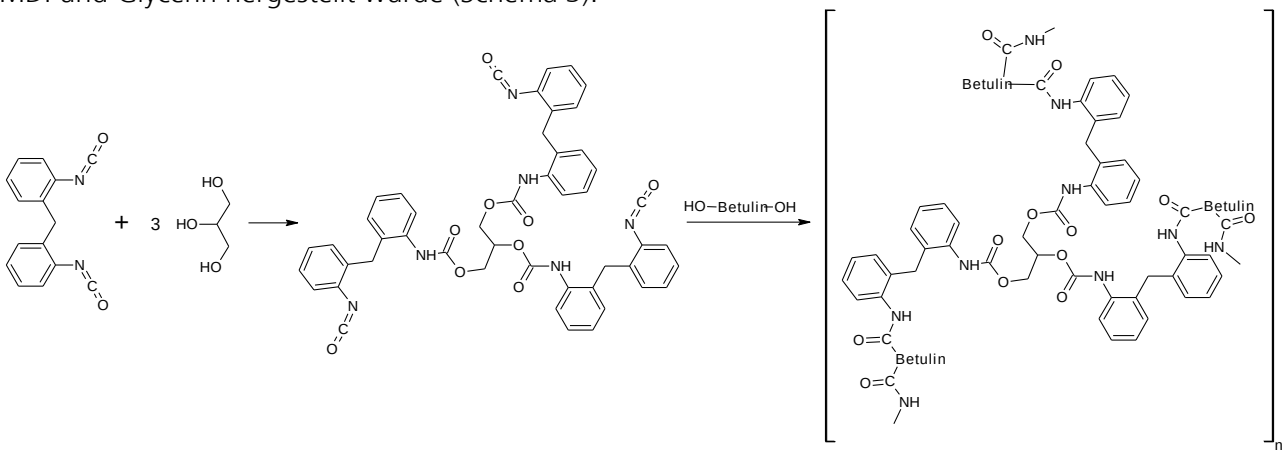


Abbildung 43: Kinetische Untersuchungen und Vergleich von verschiedenen Diolen mit MDI bei Raumtemperatur.

Diese Untersuchungsergebnisse zeigen dass Betulin für Anwendungen, bei denen hohe Reaktionsgeschwindigkeiten nötig sind, eher ungeeignet ist. Zusätzlich grenzt die schlechte Löslichkeit in den üblichen Lösemitteln die Anwendung stark ein. Dennoch kann Betulin aufgrund seiner besonderen Molekülstruktur für bestimmte Anwendungen interessant sein.

2.3.3 Synthese von PUR-Netzwerken mit Betulinfraktion

Jeromenok et al. beschrieben die Synthese von Betulin mit mikroporöser Struktur. Solche Strukturen werden momentan immer gefragter, da man sie als CO_2 Einfänger oder Speicher verwenden kann. Der Ansatz um solche Strukturen aus Betulin herzustellen began bereits im Arbeitspaket 2 mit der Synthese von einem trifunktionelen Isocyanat Vernetzungsmittel der mit MDI und Glycerin hergestellt wurde (Schema 3).



Schema 3: Syntheseweg zu PUR-Netzwerken mit Betulinfraktion.

[2]Jeromenok et al., Macromol. Rapid Commun. 2011, 32, 1846 – 1851.
Jeromenok et al. 2013, Chemistry Open, 2, 17 – 20.

Zur Lösung aus Vernetzer und THF wird Betulin zugegeben und gelöst. Die bei der Synthese verwendeten Stoffe wurden über IR Spektroskopie analysiert (Abbildung 44). Die Signale der OH-Banden von Glycerin bei $\nu = 3100\text{-}3600\ cm^{-1}$ und des NCO Signals von MDI bei $\nu = 2200\ cm^{-1}$ sind aufgrund der Reaktion mit MDI im Endprodukt reduziert sichtbar (grün, Phs 919). Das Endprodukt zeigt aber eine erhöhte Extinktion bei $\nu = 1690\text{-}1650\ cm^{-1}$, was auf eine CONHR Gruppe hinweist.

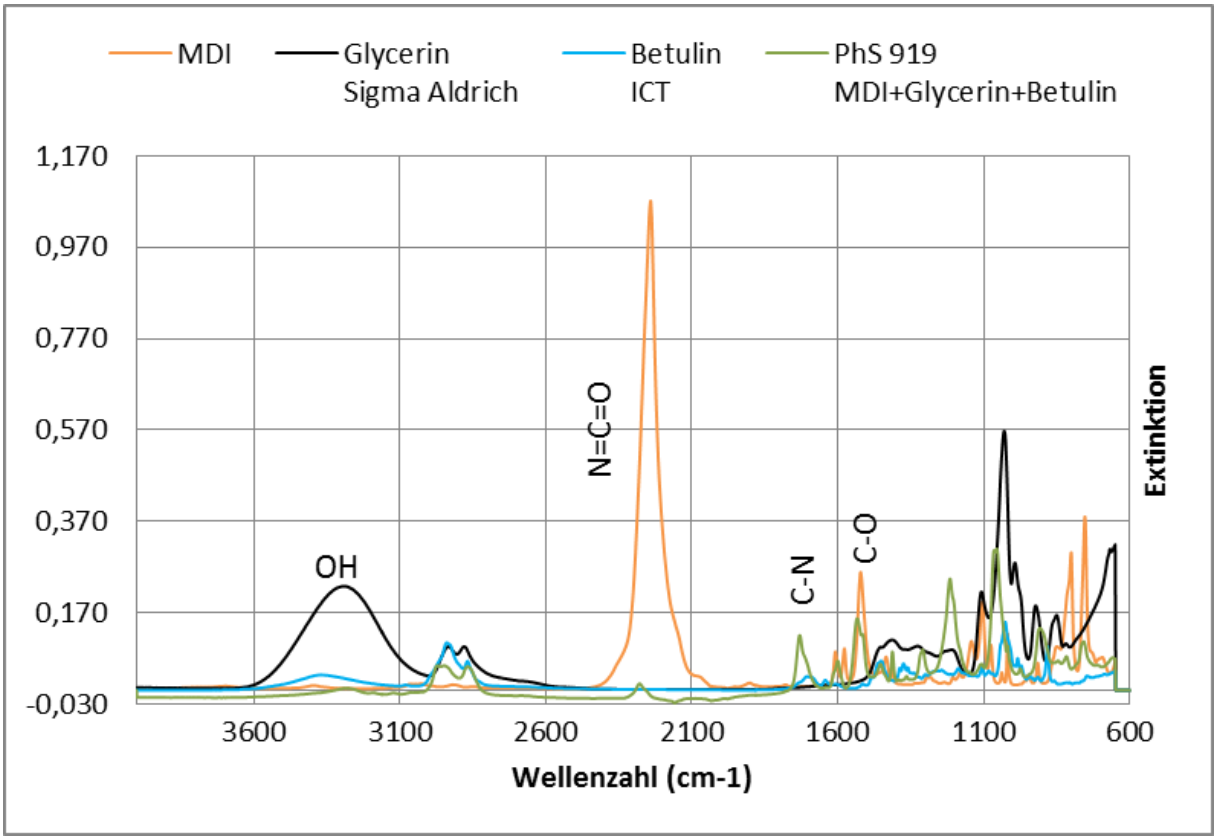


Abbildung 44: IR Spektrum von MDI, Glycerin, Betulin und das hergestellte Endprodukt (phs 919).

Das Endprodukt wurde getrocknet, in 1,4-Dioxan gequollen und gefriergetrocknet. Der flüssige Rückstand wurde über REM analysiert um die Porosität zu ermitteln (Abbildung 45). Der Durchmesser der Poren beträgt ca. 4 µm, was um einiges größer ist als die in der Arbeit von Jeromenok[2] dokumentierten porösen Strukturen von 3 nm.

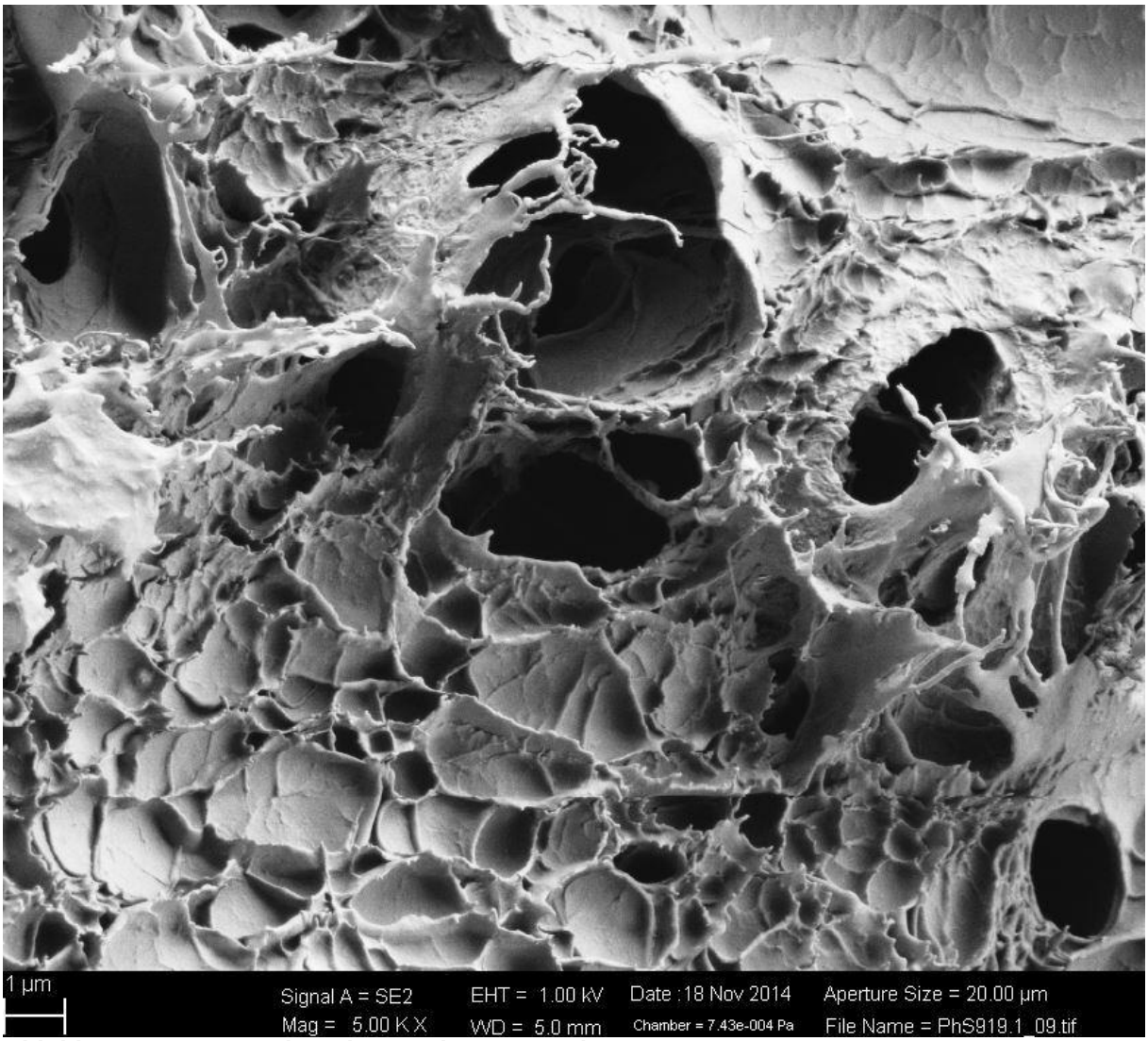
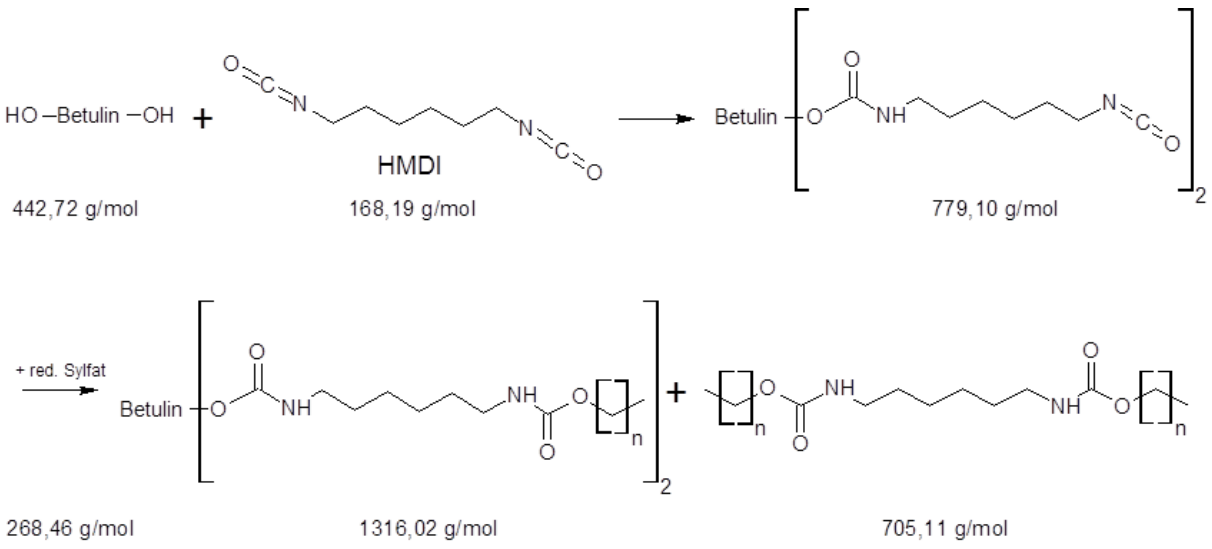


Abbildung 45: REM Analyse des Betulin PUR Struktur.

2.3.4 Synthese eines Betulin Polyurethan Klebrigmachers mit Sylfat 2LT



Schema 4: Syntheseweg des Betulin Polyurethan Klebrigmacher.

Ein auf Betulin basierender PUR Klebrigmacher wurde gemäß dem Schema 4 mit reduziertem Sylfat 2LT-OH in einer zwei-Schritt-Methode hergestellt. Sylfat LT wurde mit $LiAlH_4$ zu Sylfat 2LT-OH reduziert (Abbildung 46). Die Umsetzung wurde mittels IR (Abbildung 47) und NMR Spektroskopie (Abbildung 48 und 49) ausgewertet. Das charakteristische und scharfe Signal bei $\nu = 1650\ cm^{-1}$ zeigt dass es keine C=0 Extinktion im Produkt gibt (Sylfat 2LT-OH, PhS 906), wohingegen das Produkt ein typischen breites Signal für OH bei $\nu = 3100\text{-}3600\ cm^{-1}$ aufweist. Dies deutet auf eine erfolgreiche Umsetzung hin.

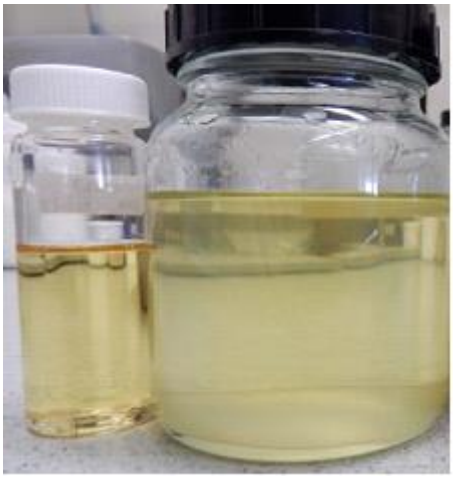


Abbildung 46: Probe von Sylfat 2 LT (links) und dem reduzierten Sylfat 2LT-OH (PhS 906) (rechts).

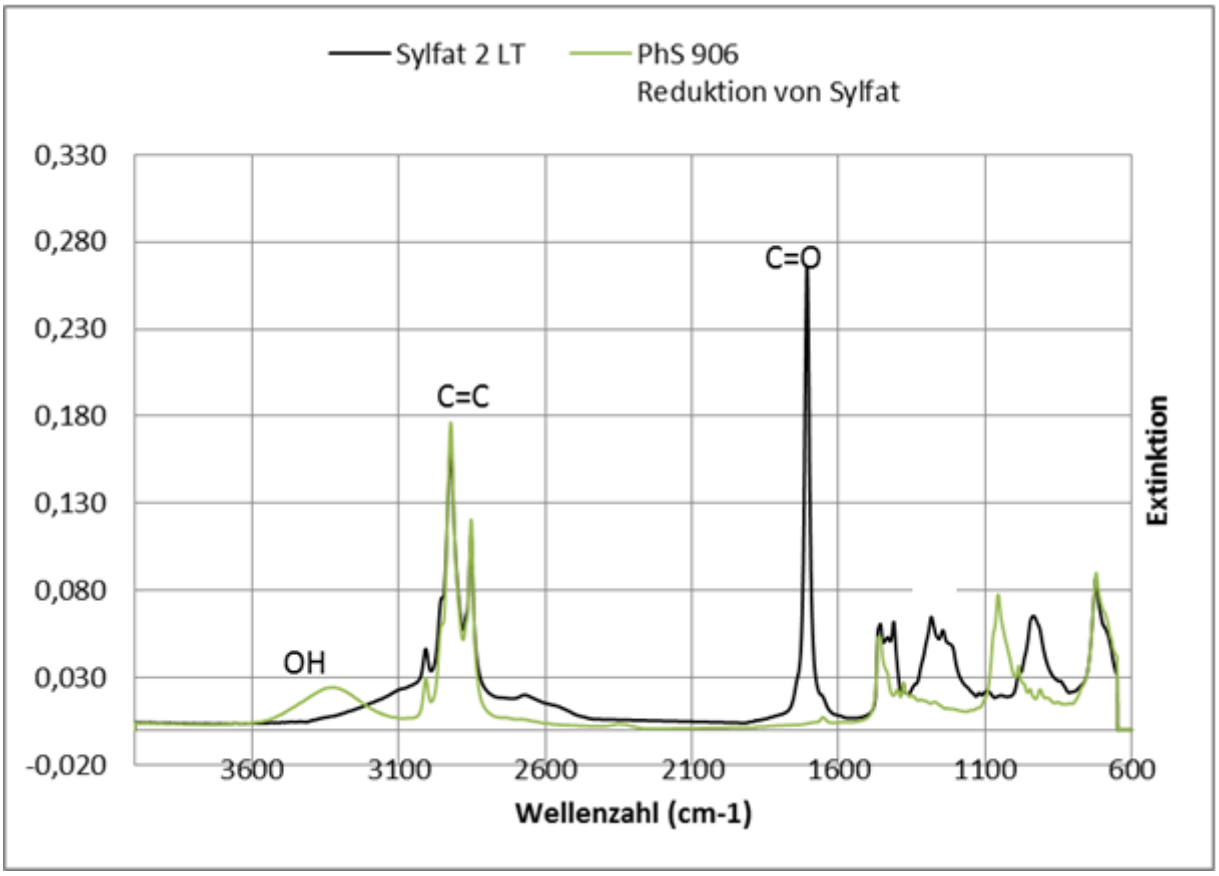


Abbildung 47: IR Spektrum von Sylfat 2LT und Sylfat 2LT-OH (PhS 906).

Die Umsetzung kann auch in der ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektroskopie dargestellt werden, da die chemische Verschiebung der Signale von Position 2 sichtbar ist
(Abbildung 48 und 49).

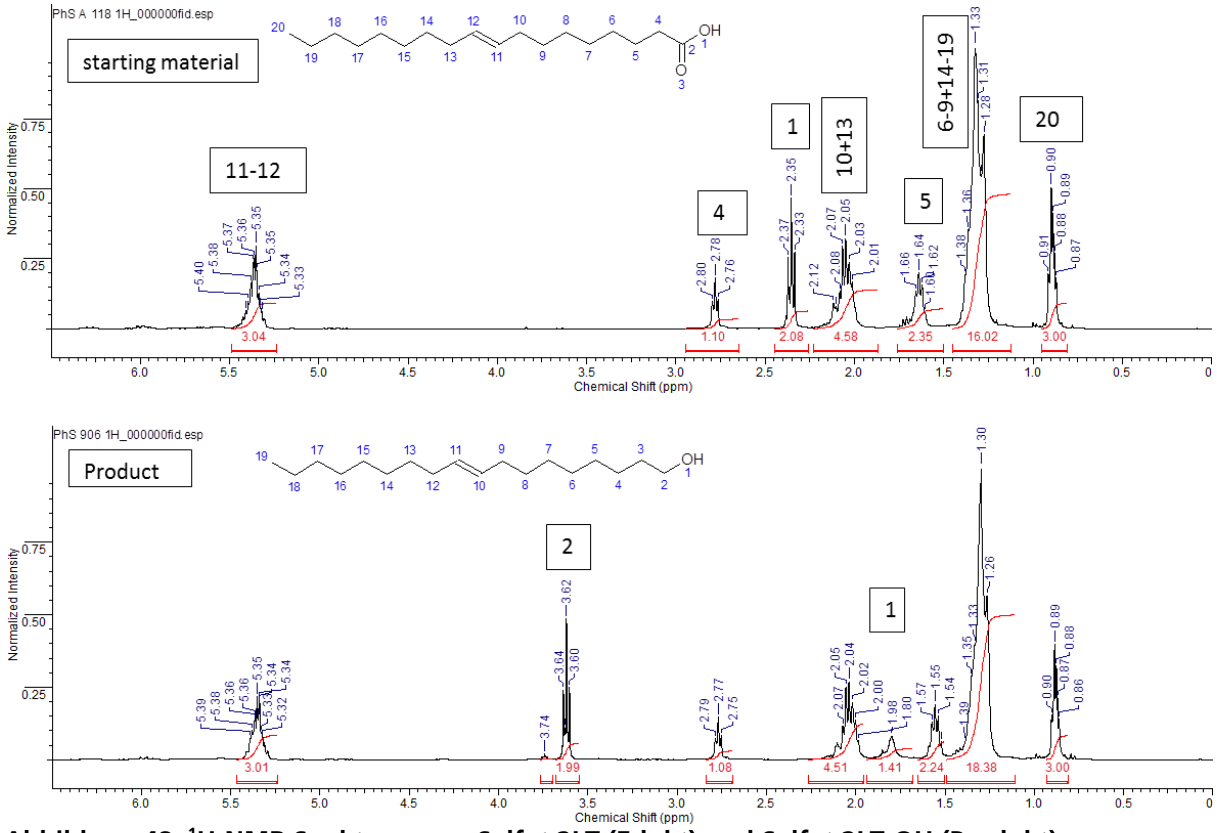


Abbildung 48: ^{1}H-NMR Spektrum von Sylfat 2LT (Edukt) und Sylfat 2LT-OH (Produkt).

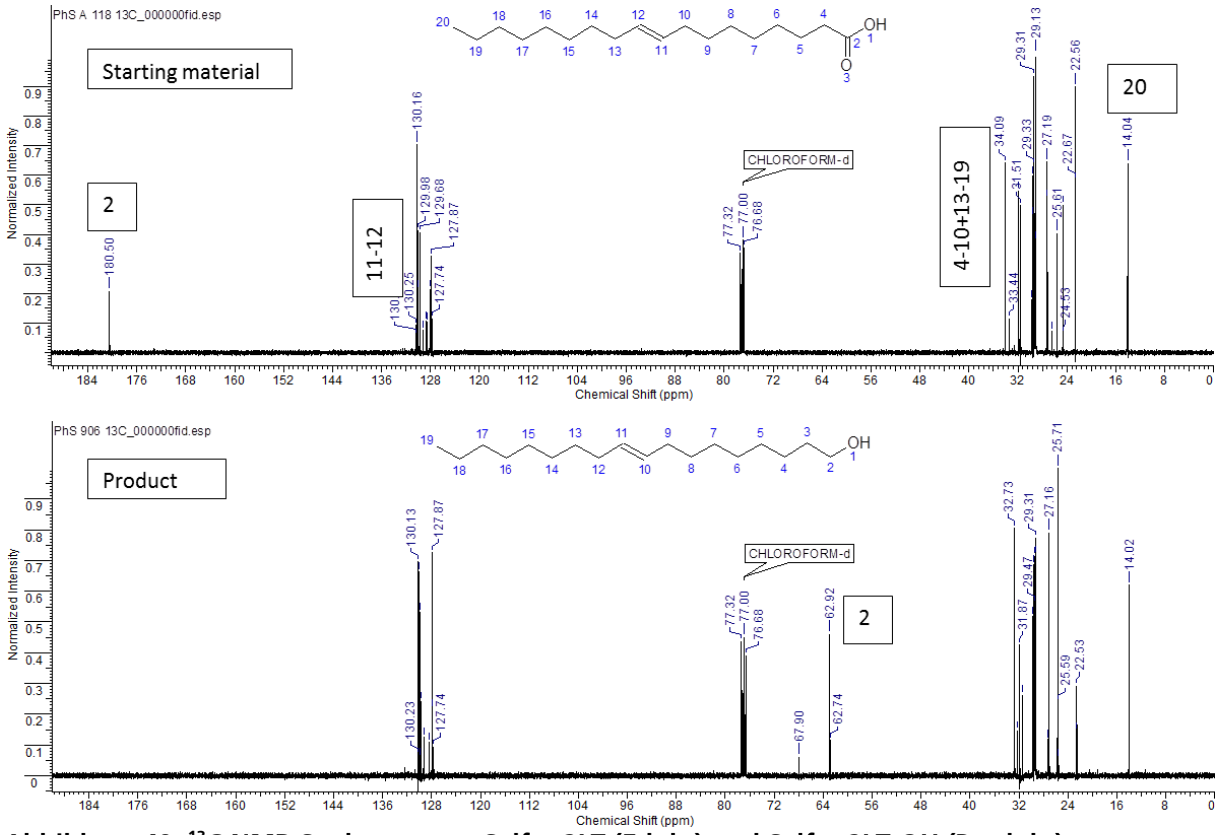


Abbildung 49: ^{13}C-NMR Spektrum von Sylfat 2LT (Edukt) und Sylfat 2LT-OH (Produkt):

3 Erzielte Ergebnisse von Rampf Eco Solutions (RES)

3.1 Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ereignisse.

Im Berichtszeitraum standen noch keine Monomere aus den Arbeitspaketen (WP1, WP2) für die Arbeiten bei Rampf zur Verfügung. Aus diesem Grunde wurde die Entwicklung von neuen Polyolen und Polyurethanen zunächst auf Basis von Modellsubstanzen durchgeführt. Die Modellsubstanzen wurden nach den Kriterien Verfügbarkeit und weitgehende, chemische Ähnlichkeit bezüglich Molmasse, Funktionalitäten und Struktur zu den zu erwartenden Monomeren (WP1, WP 2) ausgewählt.
Als Monomere wurden hierbei Oleinsäure, Linolsäure, Octadecandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, epoxidierte Fettsäuren, Ricinolsäure und Mevalonsäure als Modellsubstanzen für die Tallöl bzw. Suberin-Fettsäuren aus WP 1 eingesetzt.
Azealinsäure, 1,9-Nonandiol, Dodecandiol, Nonandiamin und Dodecandiamin wurden als Modellsubstanzen für die Konversationsprodukte aus Arbeitspaket 2 (WP2) ausgewählt.
Die Modellsubstanzen wurden hinsichtlich der typischen polyol- bzw. polyurethanrelevanten Eigenschaften wie Hydroxylzahl, Säurezahl, Wassergehalt, Viskosität und Molmasse (GPC) charakterisiert/analysiert und entsprechende Analysevorschriften für diese Substanzen angepasst/optimiert.
Die erste Fraktion von Suberin Fettsäuren wurden vom Projektpartner Fraunhofer ICT geliefert und analysiert.
Betulin, welches bei der Extraktion von Birkenrinde als Nebenprodukt anfällt, wurde als potentielles Bio-Monomer untersucht. Betulin enthält zwei funktionelle Gruppen (Hydroxylgruppen), die sich für die Vernetzung mit Isocyanat zu Polyurethan-Kunststoffen eignen. Weitergehende Arbeiten wurden deshalb auch auf das Bio-Monomer Betulin erweitert.
Esterpolyole mit unterschiedlichen Molmassen und Funktionalitäten für andere Polyurethan-Applikationen und Esterpolyole auf Basis von 100% Biomonomeren wurden entwickelt.
Ein Scale-Up der Esterpolyol-Produktion in den Technikums-Maßstab wurde durchgeführt.
Neuartige Polyurethane auf Basis der entwickelten Esterpolyole wurden synthetisiert.

3.1.1 Herstellung von Esterpolyolen

Auf Basis der Modellsubstanzen wurden Syntheseverfahren für die Esterpolyolherstellung entwickelt und die ersten Esterpolyole synthetisiert. Die Esterpolyol-Synthese erfolgte im Labormaßstab (Abb. 50).

Abbildung 50: Herstellung von Esterpolyolen im Labormaßstab

Für die ersten Versuchsreihen wurden Ricinolsäure und Dodecandicarbonsäure als Monomer für die Veresterung zum Polyol eingesetzt. Für die Veresterung wurden verschiedene Veresterungsprozesse (Azeotrop, Vakuum) sowie verschiedene Katalysatorsysteme untersucht.
In nachstehender Tabelle sind typische Polyolspezifikationen von zwei Esterpolyolen dargestellt.

Tabelle 12: Spezifikationen von Esterpolyolen basierend auf den Monomeren Dicarbonsäure und Hydroxycarbonsäure (Modellsubstanzen)

Monomer	OH value	moleculare weight	acid value	viscosity
ricinolic acid	271	414	0,2	1550 mPas/25°C
dodecanoic diacid/diethylene glycol	301	372	2,6	mp 46°C

Im Vergleich zu den typischen, für die Esterpolyol-Herstellung eingesetzte Dicarbonsäuren wie z.B Adipinsäure wurde bei der Esterpolyolherstellung mit den höhermolekularen Carbonsäuren eine Anpassung der Veresterungs-Parameter erforderlich um die gewünschte, quantitative Umsetzung mit niedrigen Säurezahlen zu erhalten.
Insbesondere die Schmelzpunkte der hergestellten Esterpolyole erhöhen sich bei Einsatz der höhermolekularen Monomere und müssen hinsichtlich der späteren Verarbeitung gegebenenfalls durch Einführung von Co-Polymeren reduziert werden.
Neben der Herstellung von Esterpolyolen mit niedrigerer Molmasse (400, Abb 51) wurden die ersten Polyole mit höheren Molmassen (2000) für flexiblere bzw. weiche Polyurethane entwickelt.

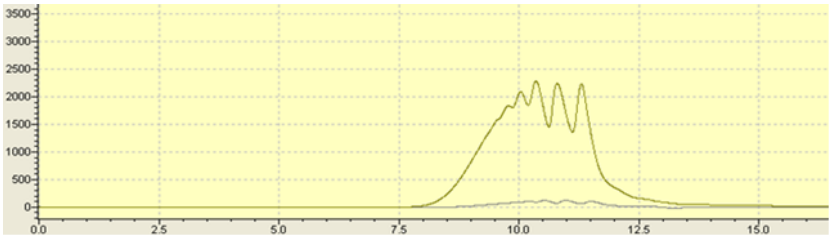


Abbildung 51: Molmassenverteilung (GPC) eines Ricinolsäureesterpolyols (Hydroxylzahl 271)

Die ermittelten Molmassen entsprechen der für Ester typischen Molmassenverteilung.
In den folgenden Esterpolyolsynthesen wurde 1,9-Nonandiol (modifizierte Produkte aus Arbeitspaket WP2) eingesetzt für die Herstellung linearer Ester.

Tabelle 13: Polyesterpolyole auf Basis 1,9-Nonandiol im Vergleich zu Standard Esterpolyolen

Charge	Monomer 1	Monomer 2	OH value	moleculare weight	acid value	viscosity
F14	Ricinolic acid	(Diethylene glycol)	271	410	0,2	1550 mPas/25°C
F10	Dodecanoic diacid	Diethylene glycol	301	370	2,6	mp 46°C
F26	Adipinic acid	1,9-Nonanediol	297	380	1,6	mp 46-48°C
F27	Adipinic acid	1,9-Nonanediol	115	980	2,2	mp 56-58°C
F28	C4-6 dicarboxylic acids	1,9-Nonanediol	270	420	1,2	mp 30°C
target	Difunctional polyester	polyols	300/56	370/2000	<3	mp <50° (80°C)

In den vorhergehenden Arbeiten wurden überwiegend bifunktionelle Esterpolyole auf Basis von 1,9-Nonandiol als Konversationsprodukt (WP2) hergestellt.
In folgenden Arbeiten wurden Esterpolyole auf Basis von 1,9-Nonandicarbonsäure, als zweites Konversationsprodukt (WP2) entwickelt und hergestellt. Ebenso wurden gezielt Esterpolyole mit höherer Funktionalität entwickelt. Derartige, höherfunktionelle Esterpolyole werden in „harten" Polyurethanen wie z.B. Hartschaum eingesetzt. Um den Anteil an Bio-Monomeren zu erhöhen wurden auch Esterpolyole auf Basis von 100% Bio-Monomeren entwickelt. Die Spezifikationen der neu entwickelten Polyole sind in nachstehender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 14: Polyesterpolyole auf Basis 1,9-Nonandicarbonsäure sowie auf Basis von 100% Bio-Monomeren mit unterschiedlichen Molmassen und Funktionalitäten

Charge	Monomer 1	Monomer 2	OH value	functionality	acid value	viscosity
T1	Azealic Acid	DEG/TMP	143	3	1,51	3599
T2	Azealic Acid	Trimethylolpropan (TMP)	425	6	0,94	32993
T3	Azealic Acid	Diethyleneglycol (DEG)	72	2	2,1	1920
T4	Azealic Acid	1,4-Butandiol	64	2	3,31	Mp: 63°C
T5	Adipin Acid	Diethyleneglycol (DEG)	91	2	0,36	2270
T6	Azealic Acid	1,3 Propandiol (Bio)	96	2	2,01	Mp: 46°C
F29	Azealic Acid	1,9-Nonanediol	93	2	0,69	Mp: 64°C

Wie in obiger Tabelle dargestellt, können entsprechende, einsetzbare Polyole auf Basis der Azealinsäure hergestellt werden. Mit Variation der korrespondierenden Glykoleinheit kann die Viskosität und der Schmelzpunkt beeinflusst werden, wie auch bei der Umsetzung mit Standard-Dicarbonsäuren bekannt ist.
Es ist möglich, Esterpolyole mit einer Funktionalität von 3 bzw. 6 herzustellen. Diese können als Vernetzerpolyole in entsprechenden Polyurethanen eingesetzt werden.
Auf Basis des biobasierten 1,3-Propandiol können mit dem Bio-Monomer Azealinsäure entsprechende Esterpolyole mit einem Bio-Monomeranteil von 100% hergestellt werden. Überraschend war, dass auch die Kombination C9-Diol verestert mit C9-Disäure zu einem Esterpolyol mit Schmelzpunkt unter 100°C führte. Das ebenfalls 100% biobasierte Esterpolyol eignet sich aufgrund des linearen Aufbaus ideal für die Herstellung von Elastomeren.
Co-Ester mit unterschiedlichen Monomeren (Charge T1) konnten erfolgreich produziert werden, so dass auch die Herstellung von Co-Estern in Kombination mit unterschiedlichen Glykolen/Dicarbonsäuren (Konversationsprodukte) möglich ist.

3.1.2 Scale Up

Nach den erfolgreichen Entwicklungen im Labormaßstab wurde die Esterpolyolproduktion in den Technikums-Maßstab übertragen und optimiert. Die Esterpolyol-Synthese auf Basis Azealinsäure wurde erfolgreich im 20 l –Technikumsreaktor durchgeführt.

Abbildung 52: Scale Up (20 l Batch Reaktor) der Esterpolyolsynthese

Die Spezifikationen der Produkte im Technikumsmaßstab waren mit den Laboransätzen nahezu identisch. Es wurden größere Mengen an Esterpolyolen in Batchgrößen bis zu 16 kg hergestellt.
Beim Einsatz von C9-Monomeren bei der Esterpolyolsynthese ist der Schmelzpunkt des hergestellten Esterpolyols ein kritischer Wert. Für die Verarbeitung als Polyolkomponente müssen die Esterpolyole in einem relativ kleinen Temperaturfenster flüssig sein. Um die Schmelzpunkte der synthetisierten Esterpolyole zu analysieren wurden DSC-Messungen durchgeführt.

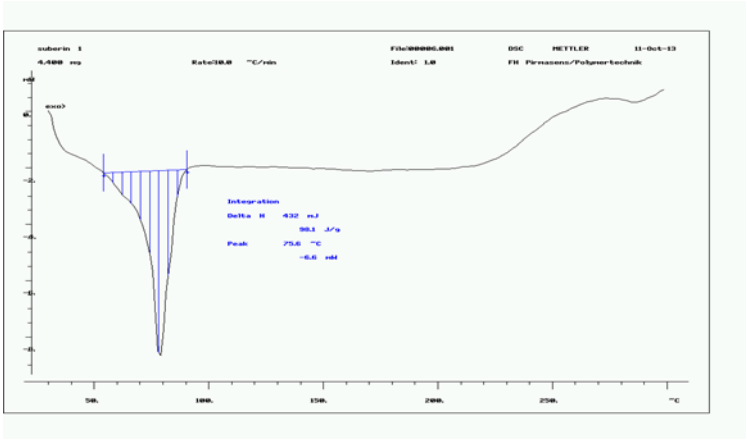


Abbildung 52: DSC-Analyse eines Esterpolyols

Die DSC-Analysen zeigen prinzipiell bei nahezu allen Produkten definierte Schmelzpunkte. Nach dem Aufschmelzen der Esterpolyole sind diese klaren Flüssigkeiten. Eine Verarbeitung der Esterpolyole ist somit möglich, wenn die Verarbeitung bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt möglich ist. Die übliche Verarbeitungstemperatur von Esterpolyolen liegt im Bereich von 20-60°, in einigen Fällen bei bis zu 120°C.

3.1.3 Esterpolyole auf Basis der Tall oil/Suberin-Fettsäuren

Es wurden auch Esterpolyole auf Basis der unmodifizierten Fettsäure-Gemische entwickelt. Zielsetzung dabei war es, diese Fettsäuren direkt ohne weitere chemische Modifikation bzw. Aufreinigung einzusetzen und damit kostenintensive Prozeßschritte zu vermeiden.
Aufgrund der Monofunktionalität führten die Tall-Öl-Fettsäuregemische erwartungsgemäß zu einer Verschlechterung der Kunststoff-Eigenschaften, wobei in Konzentrationsbereichen von bis zu 30% bei der Esterpolyolherstellung eine Hydrophobierung bei akzeptablen Produkteigenschaften erreicht wurde.
In ersten Versuchen wurden Esterpolyole auf Basis der Suberin-Fettsäuren von Projektpartner ICT hergestellt.

Abbildung 53: Suberin-Fettsäuren von Fraunhofer ICT als Monomere für die Esterpolyol-Herstellung

Die ersten Polyole mit einer Hydroxylzahl von 407 mg KOH/g wurden hergestellt. Allerdings sind die hergestellten Produkte sehr hochviskos. Die ersten Ergebnisse waren aber sehr vielversprechend, weshalb weitere Arbeiten mit den entsprechenden Fettsäuren durchgeführt wurden.

3.1.4 Esterpolyole auf Basis TOFA

Wie zuvor erwähnt sind die monofunktionellen Fettsäuren vom TOFA nicht geeignet, um lange Polymerketten aufzubauen. TOFA wurde deshalb als Co-Agens getestet, um Esterpolyole zu modifizieren. Esterpolyole mit einem Gehalt von 17% TOFA wurden erfolgreich entwickelt und produziert.

Tabelle 15: Esterpolyol auf Basis 17% TOFA

name	hydroxyl vaule	acid value	viscoisty
PET F388	259	<1	1160

Auf Basis von Esterpolyolen mit unterschiedlichem TOFA-Anteil wurden Polyurethane entwickelt, hergestellt und analysiert.

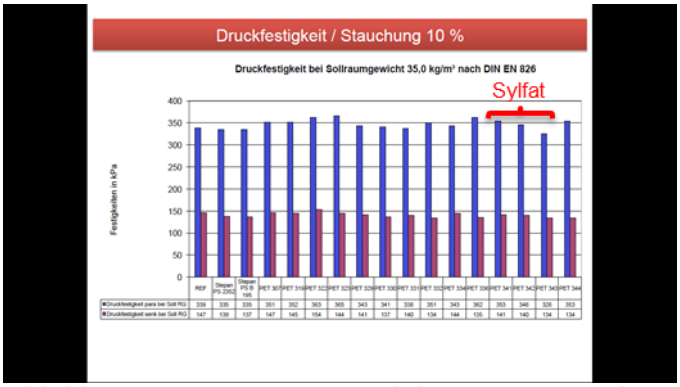


Abbildung 57: Dimensions-Stabilität von Hartschäumen auf Basis von Esterpolyolen mit 0%, 10%, 17% TOFA

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, sinkt die Dimensionsstabilität mit wachsendem Anteil an TOFA. Somit limitiert wie erwartet die Monofunktionalität von TOFA den Einsatz in Polyurethanen. TOFA kann in Polyurethane bis zu 20% zugesetzt werden, um gezielte Produkteigenschaften zu erreichen.

3.1.5 Esterpolyole auf Basis von oxidiertem TOFA

Oxidierte TOFA enthält ca. 34% Nonandisäure. In Kombination mit unmodifizierter TOFA enthält ox. TOFA somit bifunktionelle Komponenten. Esterpolyole auf Basis TOFA und ox. TOFA wurden hergestellt und die Spezifikationen verglichen.

Tabelle 16: Vergleich der Spezifikationen von Esterpolyolen auf Basis von TOFA bzw. ox. TOFA

name	material	hydroxyd value	acid value	viscosity
Ester F 32	Sylfat 2	379 mg KOH/g	0,4 mg KOH/g	30 mPas (25°)
Ester F 33	ox. TOFA	288 mg KOH/g	1,8 mg KOH/g	120 mPas (25°)

Das Esterpolyol auf Basis von ox. TOFA zeigt reduzierte Hydroxylzahlen und höhere Viskositäten. Oxidierte TOFA enthält mehr Carboxylgruppen (reduzierte Hydroxylzahl) und bifunktionelle Monomere. Aufgrund der Bifunktionalität werden höhere Molmassen aufgebaut, was letztendlich zu dem gemessenen Viskositätsanstieg führt.
Die Oxidation von TOFA stellt ein hervorragendes Verfahren dar, um den Anteil an bifunktionellen Monomeren und somit die Einsetzbarkeit in Polyurethanen zu erhöhen. Der stechende Geruch der ox. TOFA ist allerdings penetrant und ist nachteilig.

3.1.6 Esterpolyole auf Basis Suberin Fettsäuren (SFA)

Basierend auf den ersten Versuchen wurden weitere Esterpolyole auf Basis von unmodifizierten Suberin-Fettsäuren hergestellt.

name	hydroxid value	acid value	viscosity
Ester F 31	533	1,6 mg KOH/g	130 mPas(47°C)

Es ist möglich, unmodifizierte Suberin-Fettsäuren ohne weitere Trennungen direkt als Monomer für die Herstellung von Esterpolyolen einzusetzen. Entsprechend der höheren Funktionalität der SFA ist die Viskosität der hergestellten Esterpolyole relativ hoch. Die Viskosität liegt allerdings noch in einem einsetzbaren Bereich. Die höheren Funktionalitäten sind vorteilhaft für die mechanischen Eigenschaften in Hartschäumen.
Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden 5 Batche an SFA basierenden Esterpolyolen hergestellt und die Änderungen in den Spezifikationen geprüft.

Tabelle 17: Polyolspezifikationen von 5 Batchen SFA basierendes Esterpolyol (Reproduzierbarkeit)

Batch		F31	F38	F52	F52-1	F52-2
Batch size	[g]	300	500	300	300	300
Hydroxyl value	[mg KOH/g]	533	504	493	505	538
Acid value	[mg KOH/g]	1,6	5	3	2	3
viscosity	[mPa s/50°]	175	210	260	190	170

Die Variationen in den Produktspezifikationen liegen in einem sehr engen Bereich. Somit können die SFA basierenden Esterpolyole mit hoher Reproduzierbarkeit hergestellt werden. Zu untersuchen bleibt, welche Produktschwankungen prinzipiell beim Ausgangsrohstoff SFA und durch den vorgeschalteten Extraktions-Prozeß auftreten können.

3.1.7 Polyurethan-Herstellung

Auf Basis der neuen Esterpolyole wurden die ersten Polyurethane hergestellt. Als Isocyanatkomponente wurde hierbei ein polymeres Methylendiphenyldiisocyant (p-MDI) eingesetzt. Hergestellt wurden dabei Prüfkörper. Die physikalischen Eigenschaften der Polyurethane werden zurzeit getestet.

3.1.8 1,9-Nonandiol-basierende Polyurethane

Nonandiol enthält bereits Hydroxylgruppen und kann daher als Vernetzer direkt mit Isocyanat zu Polyurethan umgesetzt werden. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes von Nonandiol konnte die Verarbeitung nur bei höheren Materialtemperaturen (>50°C) und mit speziellen Isocyanaten als Reaktionspartner erfolgen.

Abbildung 58: Herstellung von Polyurethan-Prüfkörpern basierend auf Nonandiol

Wie im Bild dargestellt sind höhere Materialtemperaturen nötig, um das Nonandiol als Flüssigkeit zu verarbeiten. Für die Herstellung von Polyurethan-Prüfkörpern wurde eine Materialtemperatur von 70°C gewählt und verschiedene Isocyanate eingesetzt.

Tabelle 18: Verarbeitungsdaten von Nonandiol mit unterschiedlichen Isocyanaten

Polyol	Isocyanate	material [°C]	Mixing ratio	gel time	remarks
1,9-Nonanediol	p-MDI	70	100:167	< 12s	too fast reaction time
1,9-Nonanediol	MDI	70	100:183	<15s	fast reaction time
1,9-Nonanediol	HDI	70	100:240	60s*	
Blend 27% Nonanediol	MDI-Preplymer	70	100:120	60s*	Elastomer

In obiger Tabelle wird demonstriert, dass bei den hohen Materialtemperaturen die Umsetzung mit höherreaktiven Isocyanaten (MDI) nicht möglich ist. Die Reaktionszeit ist zu kurz um eine sorgfältige Verarbeitung zu gewährleisten.
Deshalb wurden spezielle Polyurethan-Systeme auf Basis des reaktionsträgeren HDI-Isocyanates entwickelt. Prüfkörper wurden produziert und die physikalischen Wertigkeiten analysiert.

Polyol	Isocyanate	Shore D	tensile strength [Mpa]	elongation at break [%]	remarks
1,9-Nonanediol	MDI (NCO31%)	74	16,7	4	
1,9-Nonanediol	MDI (NCO29%)	78	46	9	
1,9-Nonanediol	HDI (NCO22%)	58	10	139	
Blend 27% Nonanediol	MDI (NCO14%)	26	6	355	

Entsprechend den Spezifikationen in obiger Tabelle können auf Basis von reinem Nonandiol als Polyolkomponente harte Polyurethane mit einer relativ hohen Zugfestigkeit hergestellt werden. Durch Variation der Isocyanatkomponente bzw. durch Zusatz von Co-Polyolen können die mechanischen Wertigkeiten eingestellt und somit z.B. höhere Bruchdehnungen erreicht werden.

3.1.9 Polyurethane basierend auf neuen Esterpolyolen

Für Monomere mit Carboxylgruppen bzw. für die Erzielung größerer Molmassen wurde die Esterpolyolsynthese als Zwischenschritt durchgeführt. Auf Basis dieser innovativen Esterpolyole wurden entsprechende Polyurethane hergestellt (Abb. 59)

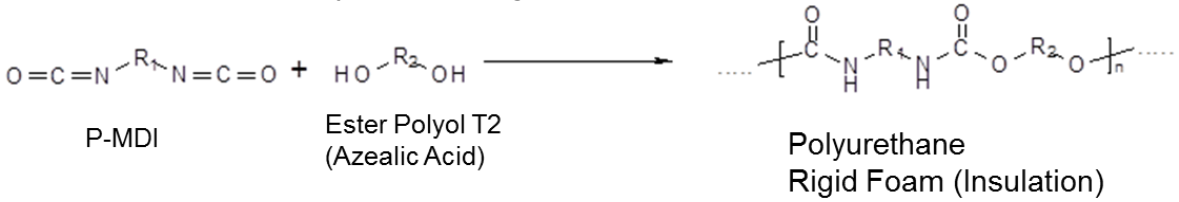
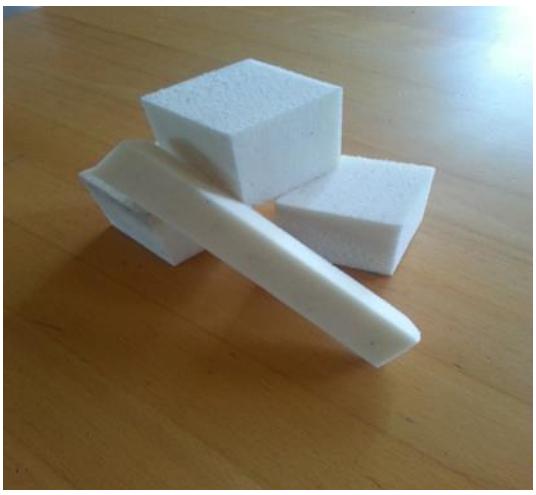


Abbildung 59: Herstellung von Polyurethan auf Basis von Esterpolyolen

Unter anderem wurden Hartschaumsysteme (Isolierschäume) mit bis zu 60% 1,9-Nonandicarbonsäure im Esterpolyol-Anteil produziert und die Wertigkeiten der Hartschäume ermittelt



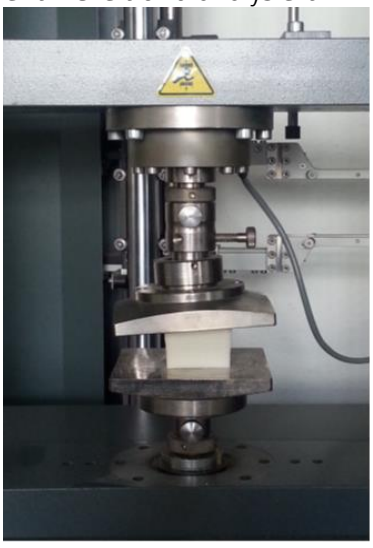
	Recypur 960	
Polyether polyol 1	60	0
Polyether polyol 2	20	20
Polyester (Bio based)	0	60
Catalysts	1,2	1,2
Blowing Agent	11	11
Flame Retardant	6,8	6,8
Stabilisizer	1	1
Isocyanat	106	106
Cream time [s]	24	21
rising time [s]	70	50
densitiy [kg/m3]	50	55
compression strength		

Abbildung 60: 1,9-Nonandicarbonsäure basierender PUR-Hartschaum mit den verarbeitungstechnischen und physikalischen Wertigkeiten

Die verarbeitungstechnischen Daten und die Hartschaumeigenschaften sind hervorragend, so dass eine Integration der neuartigen Bio-Monomere z.B. als Isolierschaum in der Bauindustrie sehr vielversprechend ist.
Die produzierten Hartschäume zeigen exzellente Schaum-Eigenschaften. Die Zellgröße ist sehr fein und einheitlich. Eine Feinzelligkeit wirkt sich in der Regel positiv auf die Wärmeleiteigenschaften von Isolierschäumen aus. Die Druckfestigkeit der Schäume ist hoch und vergleichbar mit konventionellen Hartschäumen. Die Schäume haben eine sehr helle, angenehme Farbe. Die festgestellten Eigenschaften sind sehr vielversprechend bezüglich des Einsatzes dieser Polyole in Hartschäumen.
Die formulierten Polyolkomponenten zeigen eine ausgezeichnete Mischbarkeit und Fließfähigkeit, beides sehr wichtige Parameter in einer Polyuurethan-Formulierung.
Somit scheint die Integration der neuen Esterpolyole sehr erfolgreich und der Einsatz in Polyurethanen sehr vielversprechend.

3.1.10 Hartschäume auf Basis von C9-Monomeren

Die Haupt-Konversationsprodukte von TOFA und SFA sind C9 Monomere (Diole, Disäuren). Entsprechend des Molekulargewichts und der Funktionalität sind C9-Monomere prinzipiell ideale Monomere für Polyurethane. Neue Polyurethane wurden auf Basis von C9-Esterpolyolen entwickelt und analysiert.



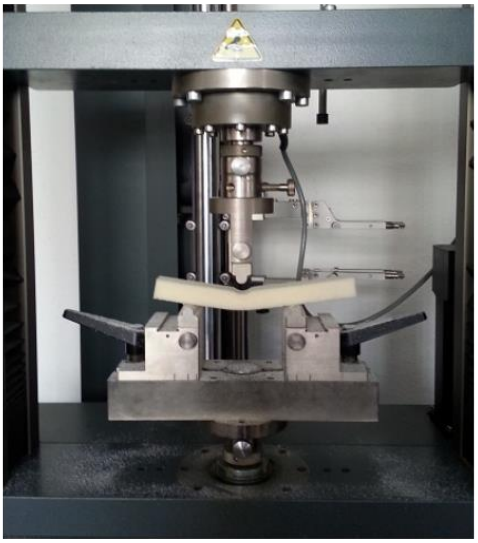
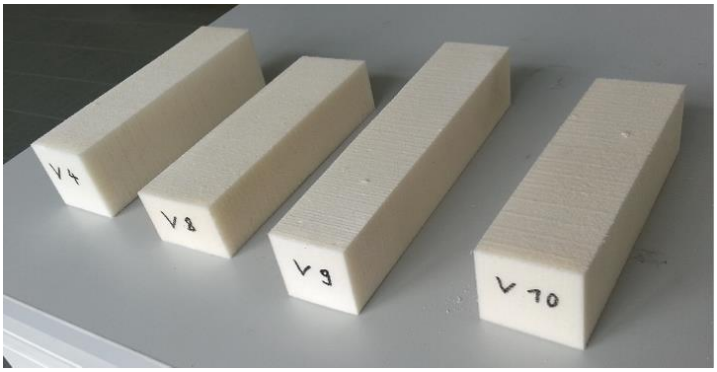


Abbildung 61: Analyse der Druckfestigkeit und Biegefestigkeit der neuen C9-Polyurethan-Hartschäume

Unterschiedliche Polyurethan-Formulierungen wurden entwickelt mit einem Anteil von 50-95% an C9 basierendem Esterpolyol. Die mechanischen Eigenschaften sind in der nächsten Tabelle dargestellt.

Tabelle 19: Physikalische Eigenschaften von C9 basierenden Polyurethan-Hartschäumen

trial	system	density [g/L]	Compression strength [Mpa]	Bending strength [Mpa]	dimension 4°C [%]	stability 70°C [%]
V 4	460	39	0,29	0,25	<0,3%	<0,3%
V 8	460	41,6	0,26	0,30	<0,3%	<0,3%
V 9	960	56	0,41	0,51	<0,3%	<0,3%
V 10	960	48	0,37	0,54	<0,3%	<0,3%



Alle untersuchten Eigenschaften sind im Bereich typischer Hartschäume. Auch hier sieht die Integration der C9-Monomere vielversprechend aus.

3.1.11 Elastomer auf Basis der C9-Monomere

Die C9-Monomere sind bifunktionell und damit ideale Monomere für die Herstellung von langkettigen, linearen Esterpolyolen und Polyurethanen (Elastomere).
Unterschiedliche Elastomere wurden entwickelt auf Basis von neuen Esterpolyolen, die als Monomere Azelainsäure und verschiedene Glykole (Diethylenglykol, Butandiol, Propandiol, Nonandiol) enthalten. Mit Variation der Monomere und der Molekulargewichte konnte eine weite Bandbreite an physikalischen Polyurethan-Eigenschaften (Shore Härte, Biegefestigkeit, Zugfestigkeit) eingestellt werden. Somit ist es möglich, maßgeschneiderte Esterpolyole und Elastomere herzustellen, die die typischen Eigenschaften von Elastomeren erfüllen. Auch für den Elastomerbereich gilt, dass die C9-Monomere ideal für diese Applikation sind.
Aufgrund des längeren Kettensegmentes werden bei den C9-Monomeren Vorteile in speziellen Polyurethan-Eigenschaften wie Hydrolyse oder chemische Beständigkeit vermutet.

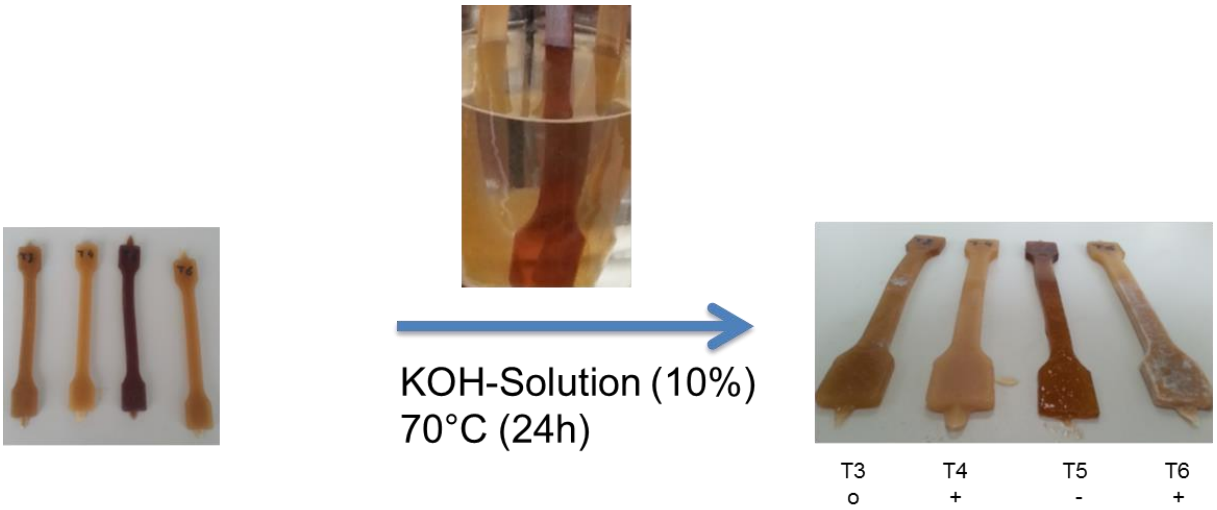


Abbildung 62: Hydrolysetest von Polyurethanen mit/ohne C9-Monomere

Die Integration der C9 Monomere in Esterpolyolen/Polyurethanen führt zu einer Verbesserung der Hydrolyseeigenschaften von Elastomeren. Dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber Standard-Elastomeren mit verringerten Hydrolyseeigenschaften.
Um die chemische Beständigkeit beurteilen zu können, wurden die Prüfkörper für 2h Methylenchlorid ausgesetzt. Hier zeigen die C9-basierenden Elastomere eine niedrigere Resistance gegenüber den Standard-Elastomeren.
Somit eignen sich C9 basierte Elastomere als Einsatz für hydrolysebeständige Applikationen, weniger für den Einsatz, wo Chemikalienbeständigkeit gefragt ist

3.1.12 Hartschäume auf Basis von SFA

Esterpolyole auf Basis von SFA wurden im Vorfeld produziert. Auf Basis dieser Esterpolyole wurden neue Polyurethan-Formulierungen entwickelt.

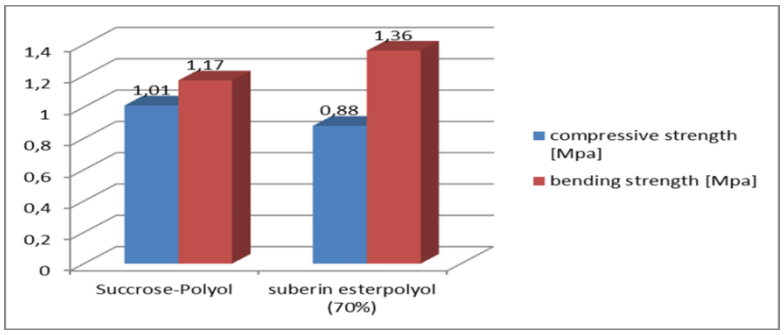


Abbildung 63.: Hartschaum basierend auf SFA mit den entsprechenden physikalischen Wertigkeiten im Vergleich zum konventionellen Schaum

Die Schaumeigenschaften des SFA basierenden Schaumes wurden mit den Eigenschaften eines Referenzproduktes verglichen. Es war überraschend, dass der SFA Schaum sehr gute

Eigenschaften aufzeigt. Die Druckfestigkeit ist reduziert, die Biegefestigkeit aber deutlich erhöht gegenüber dem Referenzprodukt. d.h., dass die SFA basierten Esterpolyole vergleichbare Werte zu einem hochfunktionellen Succrose-Polyol zeigen.
Die Konzentration an SFA-Esterpolyole war in diesen Versuchen 100%. Es zeigt sich hiermit, dass der Einsatz von SFA basierten Esterpolyolen in hohen Konzentrationen bei gleichbleibenden/besseren Produkteigenschaften möglich ist.
Aufgrund der bereits bestehenden Eigenfärbung des SFA sind auch die Polyole und Polyurethane braun gefärbt. Die leichte Eigenfärbung beeinträchtigt den Einsatz in Isolierschäumen nicht.
Wirtschaftlich kann das SFA basierende Esterpolyol mit einem höherfunktionellen Zuckerpolyol verglichen werden. Der Preis dieser Zuckerpolyole liegt bei 1,80-2,10 €/kg. Es ist davon auszugehen, dass das Roh-SFA wesentlich günstiger produziert werden kann, wenn nachfolgende Trenn- und Reinigungsschritte entfallen.
Aufgrund der gefundenen Ergebnisse ist der Einsatz des Roh-SFA als Monomer für die Polyurethan-Kunststoffindustrie sehr aussichtsreich und die Gewinnung des SFA sollte weiter in einem größeren Maßstab verfolgt werden.

3.1.13 Esterpolyole auf Basis Diels-Alder-Reaktionsprodukte

Die Diels-Alder-Reaktion (Fraunhofer ICT) ist eine sehr effektive Modifikation um die funktionellen Gruppen im TOFA zu erhöhen. Wie bereits zuvor erörtert begrenzt die Monofunktionalität den Einsatz von TOFA in größerem Umfang. Bei der Diels-Alder-Reaktion entstehen Monomere (oder Anhydride) mit 3 Carboxylgruppen. Diese können wiederum aufgrund der höheren Funktionalität als Vernetzer eingesetzt werden.

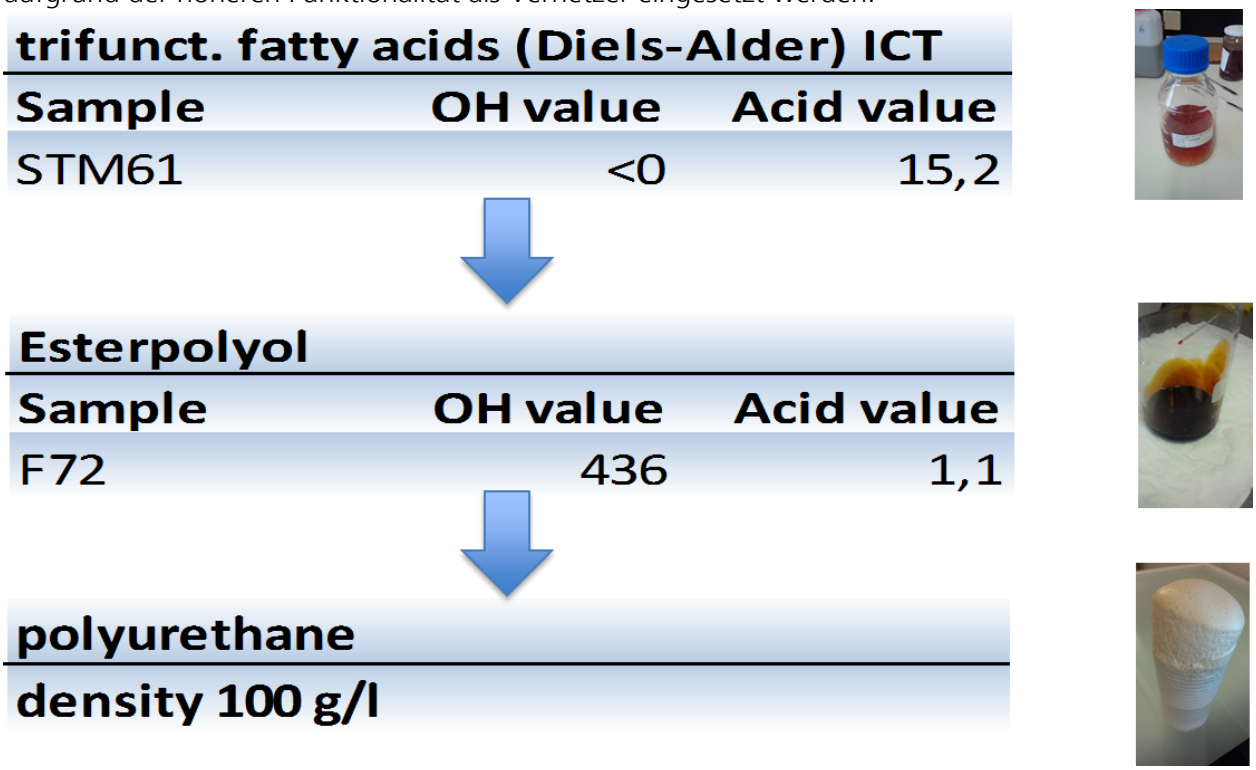


Abbildung 64: Dreifunktionelle Fettsäure (DIELS-ALDER, ICT), das daraus hergestellte Polyol und Polyurethan

Die trifunktionellen Fettsäuren (Diels-Alder, ICT) sind einsetzbare Monomere für die Produktion von Esterpolyole und Polyurethane. Der Hartschaum, basierend auf dem Diels-Alder-Reaktionsprodukt zeigen leicht Verbesserung in der Druckfestigkeit und damit bessere Schaumeigenschaften. Das Diels-Alder-Reaktionsprodukt wirkt als Vernetzer in PUR-Schäumen.
Auch die Diels-Alder-Reaktion ist eine effektive Möglichkeit, die geringe Funktionalität der TOFA-Fettsäuren zu erhöhen und damit diese Monomere in höheren Konzentrationen einzusetzen.

3.1.14 Esterpolyole, Prepolymere und Polyurethane auf der Basis von Betulin

Betulin ist ein sehr interessantes Nebenprodukt bei der Suberin Extraktion. Analog ist der Einsatz des Betulin mit zwei Hydroxylgruppen als Monomer denkbar. Vor Einsatz des Betulin als Polyolkomponente muss dies in gelöster oder flüssiger und damit verarbeitbarer Form vorliegen. Drei Wege wurden hierfür weiterverfolgt:

a) Schmelze
b) Lösen
c) Modifizierung

Der Schmelzpunkt des Betulin ist zu hoch, um dies flüssig zu verarbeiten. Auch die Löseversuche in „polyurethan freundlichen" Lösungsmittel war unbefriedigend. Wenn eine Auflösung erfolgte, dann nur in kleinen Konzentrationen unter Viskositätsanstieg mit ungelösten Anteilen.
Ähnliche Ergebnisse ergaben sich bei Einsatz als Monomer in der Esterpoylol-Synthese. Die Viskosität der Ester war relativ hoch und Trübungen wurden von unlöslichen Bestandteilen verursacht.
In späteren Analysen hat sich ergeben, dass das verwendete Betulin (ICT) verunreinigt war und ca. 50% Fremdstoffe enthält.
Die hohen Verunreinigungen sind die Ursache für die bei den Polyolkomponenten gefundenen Trübungen/Verunreinigungen und hohe Viskositäten.
Es ist nicht möglich, derartig verunreinigtes Betulin direkt einzusetzen. Weitere Aufreinigungen sind notwendig.

3.1.15 Esterpolyole und Polyurethane auf Basis oxidierter Fettsäuren (VTT)

Reines, unmodifiziertes SFA enthält überwiegend trifunktionelle Gruppen (Epoxide, Carboxyl, Hydroxyl) und wirkt daher im Esterpolyol/Polyurethan als Vernetzer. Mit der Modifizierung durch den Ozonolyse Prozeß (VTT) wird das SFA in überwiegend bifunktionelle Monomere mit niedrigen Molmassen überführt.

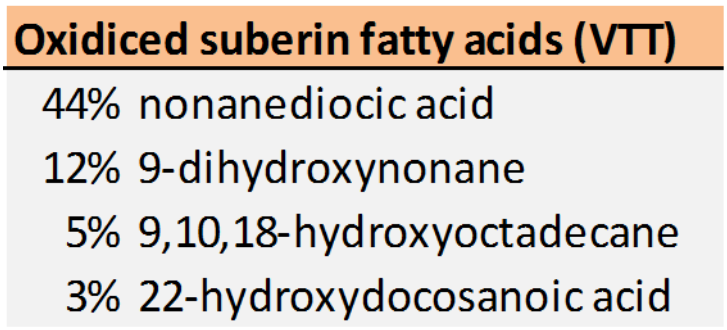


Abbildung 65: Oxidierte SFA von VTT

Die bifunktionellen Monomere eignen sich ideal für die Herstellung von Elastomeren.

Tabelle 20: Esterpolyol auf Basis oxidierter SFA (VTT)

Esterpolyols		suberin ester	ox. suberin exter
Hydroxyl value	[mg KOH/g]	500	431
Acid value	[mg KOH/g]	1,5	3
viscosity	[mPas/25°C]	solid	4770

Im Vergleich mit unmodifiziertem SFA sind die Esterpolyole auf Basis von ox. SFA flüssig. Entsprechend der niedrigen Molmasse und Funktionalität lassen sich mit der ox. SFA Esterpolyole herstellen, die bei Raumtemperatur flüssig und niedrigviskos sind.
Von der Struktur und Molmasse sind die ox. SFA ideal für den Einsatz in Elastomere. Eine weitere Aufreinigung/Trennung scheint nicht möglich zu sein.

4 Umsetzbarkeit und Verwertung der Prozesse und Produkte

4.1 Evaluation der technischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit und Nachhaltigkeit der Prozesse und Produkte

4.1.1 Aufreinigung von Fettsäuren (Arbeitspaket 1)

Die Auftrennung von Rohtallöl (CTO) zu aufgereinigten Tallölfettsäuren (TOFAs) wurde untersucht und mittels GC-MS charakterisiert. Die Ergebnisse wurden zusammen mit dem Partner AzChem evaluiert. AzChem bietet ein Produkt (Sylfat™ 2LT) mit einem niedrigen Sulfat Gehalt an, deshalb entschieden sich die Industriepartner und das Konsortium dieses Produkt für weitere Arbeiten zur Herstellung von Tallölfettsäuren bei der Aufgabenstellung 1.3 und dem Arbeitspaket 2 einzusetzen. Die verbleibenden Ressourcen aus Arbeitspaket 1 wurde für weiterführende Arbeiten an den Rohmaterialen mit Betulin Fraktionen und Suberin FAs, so wie es beim ersten Konsortium Treffen im Februar 2012 beschlossen wurde, verwendet.

Die Extraktion von Betulin und Suberin FAs aus Birkenborke wurde im Labormaßstab erfolgreich durchgeführt und gemäß dem Verfahren in Abbildung 4 hochskaliert. Für die Evaluierung der technischen und wirtschaftlichen Umsetzbarkeit der Hochskalierungsmethode wurden die Prozessparameter und Materialströme in Tablelle 12 zusammengefasst. 22,22 kg Birkenborke mit einer Körngröße größer als 1,5 mm ergab 8,2 kg von einer betulinreichen Fraktion (durch Soxhlet Extraktion mit Aceton als Lösemittel), welche einen leicht siedenden Betulinanteil von 85 bis 97 % aufwies (bestimmt mittels GC-MS). Bis zu 36 Gew.-% der Betulinfraktion sind Verbindungen aus mehreren Betulinbausteinen, also Betulinsubstanzen mit größerem Molekulargewicht. Die restlichen 14 kg der betulinfreien Birkenborke enthielt nach den Schritten Nr. 3 bis 9 (Tabelle11) 2,0 kg getrocknete Suberin Salze und 11,56 kg Birkenborkenabfall. Der Birkenborkenabfall kann der energetischen Verwertung zugeführt werden. Der Materialunterschied ging während der Verarbeitung verloren. Der größte Teil davon vermutlich während der Filtration. Nach ansäuern, waschen und trocknen (Schritte Nr.10 bis 16, Tabelle 11) wurden 1,6 kg Suberin FAs und Verbindungen mit höherem Molekulargewicht (hauptsächlich Oligomere von Suberin FAs) erhalten. 80-83 % davon waren Materialien mit höherem Molekulargewicht.

Alle Daten der Einträge Nr. 1 bis 9 (Tabelle11) wurden aus den Daten der praktischen Arbeit, mit der Annahme dass jeder Eintrag in einen Schritt durchgeführt wurde, abgeschätzt. Die Betulinextraktion von 22,22 kg Birkenborke (Eintrag Nr. 2 in Tabelle 11) wurde zum Beispiel in der Pilotanlage des ICT in 5 Extraktionsschritten à 4,5 kg Birenborke und je 90 L Aceton durchgeführt. Für Durchführung wurden mehr als zwei Wochen benötigt. Die zeitaufwendigsten Schritte bei der Extraktion waren das Auswechseln der Birkenborke und dem Lösemittel Aceton als auch das Aufheizen und Abkühlen der Extraktionsapparatur. Wäre es möglich 22,22 kg Birkenborke mit 450 L Aceton in einem Schritt zu extrahieren, dann würden dafür voraussichtlich 24 h benötigt (ohne Berücksichtigung der Aufheiz- und Abkühlzeiten und des Material- und Lösemittelwechsels). Diese Abschätzung wurde für unseren Industriepartner vorgenommen, der die Kosten ermitteln und die Umsetzbarkeit dieses Extraktionsprozesses auf eine Industrieanlage prüfen möchte.

Ein Vorteil des Prozesses der hier beschrieben ist (Tabelle 11), ist die hohe Ausbeute einer betulinreichen Fraktion aus Birkenborke. Fast das ganze Betulin, ungefähr 37 % der Gesamtmasse der Birkenborke, wurde erfolgreich zu einer Betulin Fraktion (85-97 % reines Betulin) umgesetzt. Nur 0,5 bis 0,7 % des Betulins ist noch im Suberin FA Endprodukt enthalten.

Irgendwann während dem Suberin FA Extraktionsprozesses (Schritte Nr. 3 bis 16, Tabelle 11) wird Suberin FA chemisch, vermutlich durch eine Additionsreaktion, zu höhermolekularen

Verbindungen umgesetzt. Diese höhermolekularen Verbindungen scheinen Di-, Tri-, und Oligomere von Suberin FAs zu sein. Der Anteil an Suberin Oligomeren liegt zwichen 80 und 83 Gew.-%. Solche Suberin Oligomere sind unproblematisch für die weitere Verwendung als Polyol Bausteine.
Die Abtrennung von mehrfach ungesättigten FAs von gesättigten und einfach ungesättigten FAs verlief über die Erhöhung der Polarität und selektiver Bildung von Wassestoffbrücken an die mehrfach gesättigten FAs in Form von Diels-Alder Addukten. Bei der Aufbereitung der Diels-Alder Addukten wurde in einem ersten Reaktionschritt Sylfat™ 2LT zu FAs mit konjugierten Doppelbindungen isomerisiert. Die Umsetzung wurde mittels GC-MS und NMR analysiert. Nach 32 h waren 90 % umgesetzt. Anschließend wurde Sylfat™ 2LT mit Diels-Alder Addukten umgesetzt und die aus FAs Diels-Alder Addukten hergestellten einfach- ungesättigten und gesättigten Fettsäuren über Säulenchromatographie getrennt. Trennungsmethoden wie die Flüssigchromatographie oder Kristallisation waren nicht notwendig. Proben vom Sylfat™ 2LT Diels-Alder Addukt wurden für Anwendungstest für Polyolsynthesen zum Projektpartner RES geschickt.

4.1.2 Chemische Umsetzung von Sylfat™ 2LT zu Dicarbonsäuren (Arbeitspaket 2)

Verschiedene hydrothermale Reaktionen mit Sylfat™ 2LT wurden getestet. Die Pyrolyse von Sylfat™ 2LT bei 350 °C und 250 bar war erfolgreich und ein breites Spektrum an niedermolekularen Verbindungen wurde erzeugt. Laut dem NIST Programm, welches Molekulstrukturen beim GC-MS vorhersagt, sind manche dieser Strukturen aromatisch. Die Isomerisierungsreaktion mit Sylfat™ 2LT bei 200 °C und 250 bar zeigte nach 40 min Reaktionszeit eine annähernd komplette Umsetzung. Sylfat™ 2LT wurde durch eine Mischung aus Natriumhydroxid und Peroxidlösung bei 70 °C und 250 bar oxidiert. Durch diese Methode wurden 75 g Sylfat™ 2LT zu 8,9 g (11,9 %) Oxidationsrohprodukt umgesetzt, welches 9,4 % (Flächen-% im GC-MS) der Zielverbindung 1,9-nonandisäure enthält.

Die Ozonolysereaktion von Sylfat™ 2LT erzeugte höhere Ausbeuten als die hydrothermale Oxidation. 125,0 g Sylfat™ 2LT wurden zu 29,3 g (23,4 %) Azelainsäurekonzentrat umgesetzt, welches eine Reinheit von 90 % besitzt (gemessen mit GC-MS und ^{1}H-NMR, nach 9 h Ozonolyse). Die Reaktionzeit ist zwar viel länger, aber die Umsetzung ist vollständig und die Aufreinigungsmethode bietet Potential um mehr Produkt zu erhalten. Die Ozonolysereaktion in Verbindung mit einer verbesserten Aufreinigungsmethode ist eine sehr vielversprechende Kombination um qualitativ hochwertige Polyester Polyol Bausteine herzustellen. Eine Optimierung der Aufreinigungsmethode und die Azelainsäureproduktion sind als nächste Schritte durchzuführen.

4.1.3 Polyesterpolyole und Polyurethane aus Azelainsäure

Polyesterpolyole und Polyurethane aus Azelainsäure, die in diesem Projekt hergestellt wurden, können wie gewöhnliche marktrelevante Monomere hergestellt und verwendet werden. Wir können in dieser Arbeit zeigen, dass niedrig schmelzende Polyurethane und Polyole chemisch zugänglich sind. Sie sind interessant als Bausteine und als Ausgangsstoff für Heißschmelzanwendungen wie Klebstoffe, Beschichtungen, Gussteile und ähnliches.

4.1.4 Produkte und Verwendung von Betulin

Rohbetulin konnte durch geringen Arbeitsaufwand in großen Mengen aus dem im Arbeitspaket 2 geschriebenen Auftrennungsprozess gewonnen werden. Die im Arbeitspaket 3 durchgeführten Anwendungstests zeigten, dass das Rohprodukt einige Nachteile aufweist. Die

Inhomogenität des Materials, besonders das hohe Molekulargewicht ist eine Herausforderung für Prozesse bei denen Betulin in kurzer Zeit gelöst sein soll oder reagieren muss. Für Anwendungen, bei denen eine definierte Molekülstruktur und eine größer Reaktivität benötigt wird, muss das Rohmaterial weiter aufgereinigt werden. Die Verwendung von Betulin als Klebrigmacher oder Baustein in einer mikroporösen polymeren Struktur scheint mit aufgereinigtem Betulin vielversprechend. Die Aufreinigung könnte durch Rekristallisation oder Lösungs- und Filtrationsmethoden durchgeführt werden.
Die weitere Aufreinigung des Rohbetulins verursacht weitere Kosten, was das wirtschaftliche Interesse senkt. Aber es gibt dennoch weitere potentielle Anwendungsmöglichkeiten für Rohbetulin oder seine Derivate, zum Beispiel als Additiv in Kunstoffen etc.

Tabelle 11: Prozessparameter und Materialfluss der Betulin und Suberin Extraktion aus Birkenborke.

	process step	Material input		Solvent		Chemicals		Temperature	Pressure	Time	Material outcome			Waste		
No.	Action	Name	[kg]	Type	[L]	Type	[kg] or [L]	[°C]	[mbar]	[h]	Name	[kg]	Material shape	Name	[kg]	Material shape
1	sieving	birch outer bark (bob)	26.72	-	-	-	-	-	-	2.0	bob > 0.7 mm	22.22	solid	bob < 0.7 mm	4.50	solid
2	betulin extraction	bob > 1.5 mm	22.22	acetone	450.0	-	-	73.0	300	24	betulin free bob	ca. 14.00 (dry)*	solid	betulin (dry)	8.2	solid
														acetone	400 L	
3	alkaline hydrolysis	betulin free bob	ca. 14.00	isopropanol	105.0	sodium hydroxide	1.12	82.0	-	2.0	heterogeneous mixture	-	dispersion			dispersion
4	hot filtration	suberin salts in solution + bob rest	-	-	-	-	-	82.0	500	0.5	heterogeneous mixture	-	dispersion			dispersion
5	washing	bob rest	ca. 12.4	isopropanol	70.0	-	-	82.0	-	1.0	heterogeneous mixture	-	dispersion			dispersion
6	hot filtration	in solution + bob rest	-	-	-	-	-	82.0	500	0.5	suberin salts	-	suspension	bob rest	11.56	suspension
7	freezing	suberin salts in solution	175 L	-	-	-	-	0 - 4	-	3.0	suberin salts	-	suspension			suspension
8	filtration	suberin salts dispersion in isopropanol	-	-	-	-	-	0 - 4	500	1.0	suberin (dampish)	-	solid	isopropanol	160 L	solid
9	drying	suberin salts (dampish)	-	-	-	-	-	40	10	72	suberin salts (solid)	ca. 2.00	solid			solid
10	acidification	suberin salts (solid)	ca. 2.00	water	19.6	2 % HCL	11.8	RT	-	1.0	suberin dispersion in water	-	suspension			suspension
11	filtration	suberin dispersion in water	-	-	-	-	-	RT	500	0.5	suberin (dampish)	-	solid	water	30 L	liquid
12	washing	suberin (dampish)	-	water	4.0	-	-	RT	-	0.5	suberin dispersion in water	-	dispersion			suspension
13	filtration	suberin dispersion in water	-	-	-	-	-	RT	500	0.5	suberin (dampish)	-	solid	water	3,8 L	liquid
14	washing	suberin (dampish)	-	water	4.0	-	-	RT	-	0.5	suberin dispersion in water	-	dispersion			suspension
15	filtration	suberin dispersion in water	-	-	-	-	-	RT	500	0.5	suberin (dampish)	-	solid	water	3,8 L	liquid
16	drying	suberin (dampish)	-	-	-	-	-	40	10	24	suberin	1.6	solid dry			

*without drying = direct use 40% acetone 60% betulin free bob

- was not determined due to the process

4.2 Verwertung

Die überwiegend sehr positiven Ergebnisse beim Einsatz von TOFA/SFA und deren Konversationsprodukte als Monomer für die Esterpolyol- bzw. Polyurethan-Produktion führen dazu, dass Rampf in diesen Monomeren ein sehr großes Marktpotential sieht. Rampf prüft deshalb die Möglichkeiten und Rahmenbedingungen, um die im Projekt vorgestellten Monomere und Verfahren in einen nächstgrößeren bzw. industriellen Maßstab zu bringen.

5 Erkenntnis von Dritten

Es sind keine neuen Erkenntnisse von dritter Seite bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant wären.

6 Veröffentlichungen

VTT Master's Thesis of Mikael Jumppanen (for Aalto University, Espoo/Finland) "Exploiting of suberin fatty acids in coating and packaging applications"

Vortrag über Inhalte des Projektes auf der UTECH Europe 2015 in Maastricht.

Weitere Präsentationen der Projektinhalte erfolgen u. A. auf der ACHEMA in Frankfurt und auf der Fraunhofer ICT Homepage.