

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50527/2018 (51) Int. Cl.: **C07G 1/00** (2011.01)
 (22) Anmeldetag: 27.06.2018 **C08L 97/00** (2006.01)
 (43) Veröffentlicht am: 15.01.2020

(56) Entgegenhaltungen:
 Beisl, Stefan et. al. „Production of micro- and nanoscale lignin from wheat straw using different precipitation setups“ *Molecules* (2018), 23(3), 633/1-633/14, publiziert am 11. März 2018 [online], [abgerufen am 24.04.2018]. Abgerufen im Internet <URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/23/3/633/htm>>

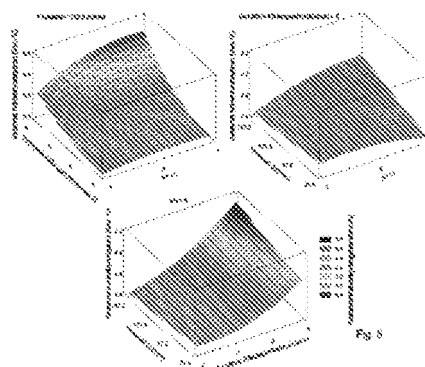
(71) Patentanmelder:
 Technische Universität Wien
 1040 Wien (AT)

(72) Erfinder:
 Friedl Anton Univ.-Prof. Dr.
 1130 Wien (AT)
 Beisl Stefan Dipl.Ing.
 84339 Unterdietfurt (DE)
 Miltner Angela Dipl.Ing. Dr.
 3034 Maria Anzbach (AT)
 Miltner Martin Dipl.Ing. Dr.
 3034 Maria Anzbach (AT)
 Harasek Michael Prof. Dr.
 1160 Wien (AT)

(74) Vertreter:
 Sonn & Partner Patentanwälte
 1010 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens, bei welchem eine partikelfreie ligninhaltige Lösung und ein Fällungsmittel in einer Mischvorrichtung zusammengeführt werden und anschließend aus der Mischvorrichtung wieder hinausgeleitet werden, wobei eine Mischgüte der ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel von zumindest 90% und eine Fällung von Ligninpartikel erzielt wird, wodurch eine Suspension von Ligninpartikel entsteht, und welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Verweilzeit in der Mischvorrichtung einen Zeitraum von 30 Sekunden nicht übersteigt.



Zusammenfassung:

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens, bei welchem eine partikelfreie ligninhaltige Lösung und ein Fällungsmittel in einer Mischvorrichtung zusammengeführt werden und anschließend aus der Mischvorrichtung wieder hinausgeleitet werden, wobei eine Mischgüte der ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel von zumindest 90% und eine Fällung von Ligninpartikel erzielt wird, wodurch eine Suspension von Ligninpartikel entsteht, und welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Verweilzeit in der Mischvorrichtung einen Zeitraum von 30 Sekunden nicht übersteigt.

[Fig. 5]

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel durch Versetzen einer partikelfreien ligninhaltigen Lösung mit einem Fällungsmittel.

Lignine sind feste Biopolymere bestehend aus phenolischen Makromolekülen, die in die pflanzliche Zellwand eingelagert sind. In Pflanzen sind Lignine vor allem für die Festigkeit des pflanzlichen Gewebes verantwortlich. Bei der Herstellung von Zellulose oder Papier aus pflanzlichem Material wird der feste Zellwandbestandteil Lignin durch verschiedene Verfahren (z.B. Sulfitverfahren, Kraft-Aufschluss, Organosolv Verfahren) von der Zellulose getrennt.

Viele Petrochemikalien werden von konventionellen Rohöl-verarbeitenden Raffinerien produziert, obgleich erwartet wird, dass künftig viele Produkte und Chemikalien von Bioraffinerien produziert werden, die mit lignozellulosehaltiger Biomasse, wie beispielsweise landwirtschaftlichen Reststoffen, gespeist werden. Dies macht den Ausdruck "Abfall" im Zusammenhang mit der Terminologie der Biomasseverarbeitung hinfällig, da jeder Produktionsstrom das Potenzial aufweist, zu einem Nebenprodukt oder zu Energie anstelle von Abfall umgewandelt zu werden. Allerdings wird Lignin, das auf der Erde am zweithäufigsten vorkommenden Biopolymer nach Zellulose, in Zelluloseprojekten der ersten Generation zu wenig genutzt, und der Großteil dieses Lignins wird derzeit als Energiequelle verwendet. Wirtschaftsanalysen haben jedoch nachgewiesen, dass die Verwendung von Biomasse nur für Energieanwendungen in vielen Fällen wirtschaftlich nicht tragbar ist und die Nutzung der gesamten Biomasse mithilfe vielfältiger Prozesse erforderlich ist, um ihren wirtschaftlichen Nutzen zu erhöhen. Lediglich etwa 40% des produzierten Lignins werden benötigt, um den internen Energiebedarf einer Bioraffinerie abzudecken. Daher steht der Großteil des produzierten Lignins zur Verfügung, um den Ertrag einer Bioraffinerie, über die Verwertung der Kohlehydratanteile hinaus, zu steigern.

Lignin ist ein in hohem Maße unregelmäßig verzweigter polyphenolischer Polyether, der aus den primären Monolignolen, p-Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol besteht, die über aromatische und aliphatische Etherbindungen

verknüpft sind. Grob können drei verschiedene Typen von Ligninen unterschieden werden: Weichholz-Lignine sind nahezu ausschließlich aus Coniferylalkohol aufgebaut, Hartholz-Lignine aus Coniferyl- sowie Sinapylalkohol und Gras-Lignine aus allen drei Typen. Die hohe Komplexität und Inhomogenität der Ligninstruktur wird in vielen Fällen durch die derzeit angewandten Vorbehandlungs-Technologien sogar noch weiter gesteigert und führt zu zusätzlichen Herausforderungen für die Weiterverarbeitung und Verwertung des Lignins. Im Vergleich zu anderen Vorbehandlungs-Technologien wird das Lignin mit dem im vorliegenden Fall verwendeten Organosolv-Verfahren in relativ reiner, niedermolekularer Form aus der Biomasse extrahiert. Dieses Lignin zeigt ein Minimum an Kohlehydrat- und mineralischen Verunreinigungen und erleichtert Anwendungen des Lignins von höherem Wert als der Wärme- und Energieerzeugung.

Ein Ansatz zur Überwindung dieser hohen Komplexität und Inhomogenität besteht in der Produktion und Anwendung von nanostrukturiertem Lignin. Nanostrukturierte Materialien, insbesondere im Bereich von 1-100 nm, bieten einzigartige Eigenschaften aufgrund ihrer erhöhten spezifischen Oberfläche, wobei ihre wesentlichen chemischen und physikalischen Interaktionen durch die Oberflächeneigenschaften bestimmt werden. Folglich kann ein nanostrukturiertes Material deutlich andere Eigenschaften aufweisen, als ein größer dimensioniertes Material derselben Zusammensetzung. Daher hat die Herstellung von Lignin-Nanopartikeln und anderen Nanostrukturen während der letzten Jahre das Interesse unter Forschern geweckt.

Lignin-Nano- und Mikropartikel finden diverse potenzielle Anwendungen, die von verbesserten mechanischen Eigenschaften von Polymer-Nanokompositen, bakteriziden und antioxidativen Eigenschaften und Imprägnationen, bis zu Arzneistoffträgern für hydrophobe und hydrophile Substanzen reichen. Außerdem kann eine Carbonisierung der Lignin-Nanostrukturen zu hochwertigen Anwendungen wie der Verwendung in Superkondensatoren zur Energiespeicherung führen. Des Weiteren gibt es erste Versuche der Hochskalierung eines Fällungsprozesses in Tetrahydrofuran-Wasser-Lösungsmittelsystemen. Allerdings haben die meisten bis heute veröffentlichten Herstellungsmethoden einen sehr hohen

Lösungsmittelverbrauch miteinander gemein. Riesige Mengen an Lösungsmitteln werden für die Reinigung des Lignins vor der Fällung, die Fällung selbst und die nachgeschaltete Verarbeitung benötigt.

In der US 2014/0275501 wird die Herstellung von Lignin beschrieben, welches einen geringeren Grad an Degradierung aufweist als herkömmlich isoliertes Lignin. Dabei wird aus einer

Lignin umfassenden Biomasse mithilfe eines Fluids umfassend subkritisches oder superkritisches Wasser Lignin extrahiert. Das

Extraktionsmittel kann neben Wasser beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol umfassen, wobei ein solches Gemisch mindestens 80 Vol% des organischen Lösungsmittels umfasst. Lignin kann schließlich aus einer ligninhaltigen Extraktionslösung mittels Senkung des pH-Werts auf ca. 2 gefällt werden.

Die WO 2016/197233 betrifft ein Organosolv-Verfahren, mit dessen Hilfe hochreines Lignin umfassend mindestens 97% Lignin hergestellt werden kann. Dabei wird ein ligninhaltiges Ausgangsmaterial zunächst mit einem Lösungsmittelgemisch umfassend Ethanol und Wasser behandelt, um Verbindungen aus dem Ausgangsmaterial zu entfernen, die sich in dem Lösungsmittelgemisch lösen. Anschließend wird das ligninhaltige Material mit einer Lewis-Säure, die sich ebenfalls in einem Lösungsmittelgemisch umfassend beispielsweise Ethanol und Wasser befindet, behandelt. Schließlich wird Lignin durch Senkung des pH-Werts aus der ligninhaltigen Lösung gefällt.

Die NZ 538446 betrifft Verfahren zur Behandlung von ligninhaltigen Materialien, wie z.B. Holz, um beispielsweise Wirkstoffe in diese einzubringen. Ein Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel wird jedoch nicht geoffenbart.

In der WO 2010/058185 wird ein Verfahren zur Behandlung von

Biomasse beschrieben, im Zuge dessen die Biomasse mithilfe von Ultraschall und einem wässrigen Lösungsmittelsystem in Lignin und anderen Komponenten getrennt wird. In einem möglichen Verfahrensschritt wird gemäß dieser internationalen

Patentanmeldung Lignin mittels Verdampfung aus einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gewonnen.

Auch in der WO 2012/126099 wird ein Organosolv-Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe aromatische Verbindungen, d.h. Lignin, aus einer Biomasse isoliert und durch Verdampfung bzw. Senkung des pH-Werts gefällt werden können.

In der WO 2013/182751 werden Verfahren zur Fraktionierung von Lignin offenbart, bei dem zunächst Lignin mit einem organischen Lösungsmittel und Wasser gelöst wird. Anschließend wird die Mischung ultrafiltriert, so dass Ligninfraktionen hergestellt werden können, die ein bestimmtes molekulares Gewicht aufweisen. Anschließend kann das Lignin gefällt werden.

Die WO 2010/026244 betrifft u.a. verschiedene Organosolv-Verfahren, mit denen Cellulose hergestellt werden kann, das u.a. mit Lignin angereichert ist.

Lignine und insbesondere Nanolignin findet in einer Vielzahl von industriellen Anwendungen Eingang. Das gewonnene Nanolignin kann vielfältig weiterbearbeitet werden, indem z.B. chemische (z.B. medizinisch oder enzymatisch aktive) Liganden am Nanolignin fixiert werden oder das Nanolignin durch Ultraschallbehandlung UV-schützend wirksam gemacht werden kann.

Nanolignin basierte Kunststoffe zeichnen sich durch hohe mechanische Stabilität und hydrophobe Eigenschaften (schmutzabweisend) aus. Dadurch eignen sie sich für viele Einsatzgebiete, u.a. z.B. für den Einsatz in der Automobilindustrie. Im Speziellen kann Nanolignin in unterschiedlichen Arten von Füllungen, als verstärkende Fasern u.Ä. Anwendung finden. Die einschlägige Literatur zeigt z.B., dass eine kontrollierte Polymerisation von Nanoligninpartikeln mit Styrol oder Methylmethacrylat eine Verzehnfachung der Materialbelastbarkeit gegenüber einer Lignin/Polymer Mischung ergibt.

Nanolignin auf Textiloberflächen aufgebracht erwirkt einen aktiven Schutz gegen UV-Strahlung. Dies kann zu einem Einsatz in der Herstellung funktionaler Textilien führen.

Die feuchtigkeitsabweisenden und antibakteriellen Eigenschaften von Nanolignin eröffnen Anwendungsbereiche in der Verpackungsindustrie (Herstellung spezieller Verpackungsfolien), insb. im Bereich der Verpackung von Lebensmitteln.

Lignin-Nanopartikel können mit Silberionen durchzogen und mit einer kationischen Polyelektrolytschicht beschichtet sein, so dass sich eine natürlich abbaubare und "grüne" Alternative zu Silbernanopartikeln ergibt.

Durch die hohe Biokompatibilität und antibakterielle Wirkung eignet sich Nanolignin u.a. für den Einsatz in Biofilmen für Implantate. Ebenso kann Nanolignin in der Pharmaindustrie z.B. im Bereich der Wirkstoffverabreichung eingesetzt werden.

Partikel aus Lignin, insbesondere Nanopartikel aus Lignin, werden derzeit hauptsächlich durch Lösung von bereits isoliertem und gefälltem Lignin (meist unter Verwendung von Ligninsulfonate oder Lignosulfonatquellen z.B. Schwarzlauge oder Alkalilignin) hergestellt. Dabei weist das erstmalig gefällte Lignin keine Partikel- bzw. Nanopartikelstruktur auf. Diese Strukturen können dadurch erzeugt werden, in dem bereits gefälltes Lignin einerseits gelöst und anschließend nochmals gefällt oder andererseits gemahlen wird (siehe CN 103145999). Ligninpartikel bzw. Nanolignin kann auch aus Schwarzlauge, ein ligninreiches Nebenprodukt bzw. Abfallprodukt bei der Papier- bzw. Zelluloseherstellung, mittels CO₂-Hochdruckextraktion hergestellt werden (CN 102002165). In der CN 104497322 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine mit Ultraschall behandelte Ligninlösung tropfenweise in deionisiertes Wasser gegeben wird und anschließend Nanolignin mittels Zentrifuge abgetrennt wird.

In Beisl et al. (Molecules 23 (2018), 633-646) wird ein Verfahren zur Herstellung von Lignin Micro- und Nanopartikel beschrieben, bei welchem verschiedene Parameter bei der Fällung vom Ligninpartikel aus Ligninlösungen beschrieben werden.

Gegenüber diesem Stand der Technik stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, Verfahren zur Herstellung

von Ligninpartikel aus ligninhaltigen Lösungen zur Verfügung zu stellen, mit denen gut reproduzierbare und hinsichtlich ihrer Größenverteilung möglichst homogene Ligninnanopartikel hergestellt werden können, wobei die Verfahren kosten- und zeit-effizient sowie leicht in großtechnische Maßstäbe transferierbar sein sollten. Vor allem sollten die erhaltenen Partikel Nanopartikel sein und deren mittlere Größe unter 400 nm, vorzugsweise unter 300 nm, weiter bevorzugt unter 200 nm oder noch mehr bevorzugt auch unter 100 nm liegen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens, bei welchem eine partikelfreie ligninhaltige Lösung und ein Fällungsmittel in einem Mischer zusammengeführt werden und anschließend aus dem Mischer wieder hinausgeleitet werden, wobei eine Mischgüte der ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel von zumindest 90% und eine Fällung von Ligninpartikel erzielt wird, wodurch eine Suspension von Ligninpartikel entsteht, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Verweilzeit im Mischer einen Zeitraum von 5 Sekunden nicht übersteigt.

Weiters betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens, bei welchem eine partikelfreie ligninhaltige Lösung und ein Fällungsmittel in einer Mischvorrichtung zusammengeführt werden und anschließend aus der Mischvorrichtung wieder hinausgeleitet werden, wobei eine Mischgüte der ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel von zumindest 90% und eine Fällung von Ligninpartikel erzielt wird, wodurch eine Suspension von Ligninpartikel entsteht, wobei die Mischvorrichtung zumindest einen Mischer und die daraus hinausleitende Leitung mit einem Durchmesser von 10 mm oder kleiner umfasst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Verweilzeit in der Mischvorrichtung einen Zeitraum von 30 Sekunden nicht übersteigt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnte überraschenderweise durch eine äußerst kurze Mischphase bei der Fällung der Ligninpartikel eine Qualität der Ligninpartikel und eine Ausbeute gewährleistet werden, die denjenigen von sehr viel komplexeren Prozessen entsprechen.

Insbesondere stellte sich überraschenderweise heraus, dass die Verfahrensführung, die von Beisl et al. (Molecules 23 (2018), 633-646) beschrieben worden ist, sogar – was den Fällungsschritt anbelangt – noch signifikant reduziert werden kann, ohne dass damit Ausbeuteverluste oder Qualitätsverluste in der resultierenden Partikelzusammensetzung hingenommen werden müssten. Tatsächlich können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zuverlässiger Weise Nanopartikel mit mittleren Größen von teilweise weit unter 400 nm, beispielsweise unter 250 nm, insbesondere unter 150 nm, erzielt werden und dies in einer beachtenswerten Homogenität (s. Beispielteil). Weiters kann das erfindungsgemäße Verfahren gemäß bevorzugter Ausführungsformen mit Wasser allein als Fällungsmittel durchgeführt werden, wodurch eine äußerst einfache, schnelle, umweltfreundliche und kostengünstige Großproduktion derartiger Ligninpartikel ermöglicht wird. Zusätzlich kann eine vergleichbare Ausbeute an Ligninpartikel erreicht werden, falls reines Wasser als Fällungsmittel im Vergleich zu einer Mischung von Wasser und Schwefelsäure mit einem pH Wert von 5 als Fällungsmittel, wie in Beisl et al. (Molecules 23 (2018), 633-646) gezeigt wird, verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass in einem kontinuierlichen Verfahren der Lignin-Fällungsschritt in einer gegenüber dem Stand der Technik verkürzten Mischschritt vorgenommen wird. Das Verfahren kann daher entweder dadurch definiert werden, dass die Verweilzeit in einem Mischer bzw. in der gesamten Mischvorrichtung sehr kurz gehalten wird (also unter 5 Sekunden im Mischer oder unter 30 Sekunden in der gesamten Mischvorrichtung).

Als „Mischvorrichtung“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Einheit in der kontinuierlichen Verfahrensführung zur Herstellung der Ligninpartikel verstanden, in welcher die partikelfreie ligninhaltige Lösung mit dem Fällungsmittel kontaktiert und vermischt wird und eine Fällung der Ligninpartikel herbeigeführt wird. Diese besteht erfindungsgemäß zumindest aus einem Mischer, in dem die partikelfreie ligninhaltige Lösung mit dem Fällungsmittel so vermischt wird, dass eine möglichst umfassende Vermischung der beiden Komponenten herbeigeführt wird und dies innerhalb sehr

kurzer Zeit. Daher ist auch in der Regel der erfindungsgemäße Fällungsprozess bereits in der kurzen Verweilzeit im Mischer im Wesentlichen abgeschlossen, d.h., dass die Partikelgröße der Ligninpartikel im Wesentlichen bereits vollständig definiert ist. In nachfolgenden Prozessschritten werden dann im Allgemeinen lediglich mittels gezielter oder zufälliger Verfahrensmaßnahmen Größenänderungen durch beispielsweise Aneinanderlagerung („Aggregation“) ermöglicht bzw. erzielt. Der „Fällungsprozess“ ist aber jedenfalls dann bereits im Mischer abgeschlossen, wenn eine Mischgüte (Durchmischung) der partikelfreien ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel zu mehr als z.B. 90 oder 95% erfolgt ist. In Ausnahmefällen kann es allerdings auch in den Ableitungen vom Mischer z.B. durch Wandreibung zu einer weiteren Durchmischung (und dadurch gegebenenfalls zu Fällungsprozessen) kommen, wenn die Durchmischung der partikelfreien ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel im Mischer unzureichend war. Demgemäß kann der Mischprozess der vorliegenden Erfindung in dem die Fällung der Ligninpartikel erreicht wird, auch in einer Mischvorrichtung durchgeführt werden, die neben dem eigentlichen Mischer auch noch (dünne) Leitungen umfasst, in denen aufgrund von Wandreibung und einem kleinen Durchmesser eine allfällige aus dem Mischer noch unvollständig gemischte Fällungsmittel/Ligninlösung eine weitere Mischung und Fällung erfahren kann. Damit es überhaupt zu derartigen weiteren wesentlichen Vermischung kommen kann, kommen hierfür aber nur Leitungen mit einem Durchmesser von 10 mm oder kleiner, insbesondere von 5 mm oder kleiner, in Frage. Sobald die Mischung aus Fällungsmittel und Ligninlösung aus dem Mischer oder aus thermisch Vorrichtung Austritt

Unter einer „partikelfreien ligninhaltigen Lösung“ wird jede Lösung verstanden, in der Lignin gelöst ist, und in der keine, die Fällung von Ligninpartikel und deren geplante Verwendung störenden Partikel enthalten sind. Je nach Art der Herstellung der partikelfreien ligninhaltigen Lösung und dem ligninhaltigen Ausgangsmaterial mit dem diese erhalten worden ist, sind zur Herstellung von „partikelfreien“ ligninhaltigen Lösungen eventuell physikalische oder chemische Reinigungsschritte vorzusehen, mit welchen derartigen Partikel

gegebenenfalls entfernt werden. Die „partikelfreie ligninhaltige Lösung“ ist daher entweder eine mit Lignin gesättigte Lösung zu verstehen oder eine – im Hinblick auf die Lignin-Konzentration – verdünnte Form davon. In der partikelfreien ligninhaltigen Lösung gemäß der vorliegenden Erfindung liegt also die Lignin-Konzentration bei den gegebenen Bedingungen unter der Löslichkeitsgrenze. Vorzugsweise wird die partikelfreie ligninhaltige Lösung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Bedingungen und unter Verwendung von Lösungsmitteln vorgegeben, die eine möglichst hohe Lignin-Konzentration erlaubt.

Mit dem „Fällungsmittel“ wird dann ein Zustand herbeigeführt mit dem in der partikelfreien ligninhaltigen Lösung die Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Dies kann zwar prinzipiell sowohl durch Zugabe von flüssigen, gasförmigen als auch festen Fällungsmitteln in den Mischer erzielt werden; erfindungsgemäß bevorzugt ist allerdings die Zugabe von flüssigen Fällungsmitteln. Flüssige Fällungsmittel können im kontinuierlichen Verfahrensstrom der partikelfreien ligninhaltigen Lösung relativ einfach zugeführt werden (beispielsweise durch getrennte Zuführung in den Mischer, durch ein T-Stück unmittelbar vor dem Mischer oder durch Einleitung des Fällungsmittels in den Lösungsstrom ebenfalls unmittelbar vor dem Mischer). Dies gilt zwar auch für die Zugabe von festen Fällungsmittel oder für die Einleitung gasförmiger Fällungsmittel, jedoch ist die erfindungsgemäße Vorgabe der kurzen Kontaktzeit bzw. der kurzen Mischzeit Mischer von 5 Sekunden oder darunter verfahrenstechnisch etwas aufwendiger, vor allem wenn gewöhnliches Wasser als Fällungsmittel zur Anwendung kommen soll.

Die „Mischgüte“ ist definiert durch die Varianz der Konzentrationen in einem Kontrollvolumen. Das Kontrollvolumen ist im vorliegenden Fall eine infinitesimal kleine Länge des Strömungsquerschnitts. Die Mischgüte ist ein Maß für die Homogenität oder Gleichmäßigkeit einer Mischung und errechnet sich aus statistischen Grundgrößen. Das gebräuchlichste Maß ist der Variationskoeffizient. Je näher dieser Wert an 0 liegt, desto gleichmäßiger ist die Mischung. Zur Veranschaulichung wird er von 1 subtrahiert und in %

angegeben. Somit bedeuten 100% Mischgüte (oder Variationskoeffizient = 0) den besten, praktisch aber nicht erreichbaren Mischungszustand. Der letztendlich relevante Wert ist somit $(1 - \text{Variationskoeffizient}) \cdot 100\%$. Mathematisch gesehen ist der Variationskoeffizient der Quotient aus der Standardabweichung der chemischen Zusammensetzung von Proben aus dem Mischraum, dem arithmetischen Mittelwert der Proben. Bei statischen Mischern ist der Mischraum der Querschnitt des Mischerrohrs mit einer infinitesimal kleinen Länge. Der Wert kann somit als Relativfehler der Sollzusammensetzung über den Mischerquerschnitt interpretiert werden. Bei einer Mischgüte von 95% (Variationskoeffizient = 0,05; oft als technische Homogenität bezeichnet) würden – wie aus der Stochastik bekannt – rund 68% aller Proben in einem Bereich von $\pm 5\%$ von der Sollzusammensetzung liegen. Schon 96% lägen im Bereich $\pm 10\%$. Dies besitzt Allgemeingültigkeit für alle normalverteilten Zufallsexperimente. Von einer technischen Homogenität wird daher hier ab 95% gesprochen (Definition Mischgüte STRIKO Verfahrenstechnik; s. auch: Wikipedia „Mischen (Verfahrenstechnik)“).

Wie oben erwähnt ist das erfindungsgemäße Verfahren vor allem durch das Vorsehen einer kurzen Misch- bzw. Kontaktzeit zwischen der partikelfreien ligninhaltigen Lösung und dem Fällungsmittel charakterisiert. Diese soll innerhalb dieser kurzen Zeit eine im wesentlichen vollständige Fällung ermöglichen, wodurch die erfindungsgemäß gewünschten Ligninpartikel gebildet werden. Die Verweilzeit im Mischer soll erfindungsgemäß daher einen Zeitraum von 5 Sekunden nicht überschreiten.

Gemäß bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens können aber noch deutlich reduzierte Verweilzeiten in der Mischvorrichtung bzw. im Mischer vorgesehen werden. So beträgt Weise die Verweilzeit im Mischer nicht mehr als 4 Sekunden, vorzugsweise nicht mehr als 3 Sekunden, noch mehr bevorzugt nicht mehr als 2 Sekunden, insbesondere nicht mehr als 1 Sekunde, nicht. Derart kurze Mischzeiten haben sich dennoch als ausreichend herausgestellt, um die gewünschten Ligninpartikel in der gewünschten Qualität und in der gewünschten Größe zu erhalten.

Wenn die Mischung in der gesamten Mischvorrichtung erzielt werden soll, beträgt die Verweilzeit in der Mischvorrichtung in besonders bevorzugten Ausführungsformen nicht mehr als 25 Sekunden, vorzugsweise nicht mehr als 20 Sekunden, insbesondere nicht mehr als 15 Sekunden.

Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Mischer ausgewählt aus einem statischen Mischer, einem dynamischen Mischer oder Kombinationen davon. Ein statischer Mischer enthält keine beweglichen Teile und wird daher auch als „passiver Mischer“ bezeichnet. Dynamische Mischer gemäß der vorliegenden Erfindung schließen sowohl Mischer mit beweglichen mechanischen Teilen als auch sämtliche aktiven Mischer ein. In aktiven Mixern wird die Energie, die für die relative Verschiebung von Teilchen der Ausgangsstoffe benötigt wird, nicht von den Ausgangsstoffen selber bezogen (z.B. Ultraschallwellen, Vibrationen durch aufsteigende Blasen oder pulsierender Einstrom). „Passive“ Mischer schließen alle Mischer ein, bei denen die benötigte Energie den einströmenden Ausgangsstoffen entzogen wird.

Vorzugsweise umfasst die partikelfreie ligninhaltige Lösung mindestens ein organisches Lösungsmittel und Wasser.

Die partikelfreie ligninhaltige Lösung kann erfindungsgemäß auf alle möglichen Weisen zur Verfügung gestellt werden. Vorzugsweise werden aber prinzipiell ligninhaltige Lösungen aus etablierten industriellen Verfahren als Ausgangsmaterial im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet. Demgemäß wird die partikelfreie ligninhaltige Lösung vorzugsweise durch ein Kraft-Lignin-(KL-) Verfahren, ein Soda-Lignin-Verfahren, ein Lignosulfonat-(LS-) Verfahren, ein Organosolv-Lignin-(OS-) Verfahren, ein Dampf-Explosions-Lignin-Verfahren, ein Hydrothermales-Verfahren, ein Ammoniak-Explosions-Verfahren, ein superkritisches CO₂-Verfahren, ein Säure-Verfahren, ein Ionisches-Flüssigkeits-Verfahren, ein biologisches-Verfahren oder ein enzymatisches Hydrolyse-Lignin-(EHL-) Verfahren erhalten. Gegebenenfalls können die aus diesen Prozessen entstehenden Ligninpräparationen durch zusätzliche geeignete Schritte in eine partikelfreie ligninhaltige Lösung, die dem erfindungsgemäßen Verfahren zugeführt werden, übergeführt werden. Beispielsweise bekommt

man EHL Lignin erst nach der Vorbehandlung mit einem der anderen beschriebenen Prozesse und anschließender enzymatischer Hydrolyse. Das Lignin bleibt dann als Feststoff zurück und muss dann erst in einem Lösungsmittel gelöst werden um eine ligninhaltige Lösung zu erhalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Fällungsmittel Wasser oder eine verdünnte Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder eine organische Säure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, oder CO_2 , wobei Wasser als Fällungsmittel besonders bevorzugt ist.

Wie bereits oben erwähnt, wird das Fällungsmittel so zugegeben das sich Ligninpartikel aus der ligninhaltigen Lösung bilden. Dabei muss die Löslichkeitsgrenze durch Zugabe des Fällungsmittels überschritten werden. Vorzugsweise ist das Fällungsmittel eine Lösung und das Volumen des Fällungsmittels beträgt zumindest das 0,5-fache, vorzugsweise zumindest das 2-fache, insbesondere zumindest das 5-fache, des Volumens der ligninhaltigen Lösung bzw. das Volumen des Fällungsmittels beträgt das 1-fache bis 20-fache, vorzugsweise das 1,5-fache bis 10-fache, insbesondere das 2-fache bis 10-fache, des Volumens der ligninhaltigen Lösung. Vorzugsweise wird daher ein flüssiges Fällungsmittel derart zugegeben, dass die Konzentration des Lösungsmittels in der ligninhaltigen Lösung im Bereich von 1 bis 10.000 Gew%/s, vorzugsweise 10 bis 5.000 Gew%/s, vorzugsweise 10 bis 1.000 Gew%/s, vorzugsweise 10 bis 100 Gew%/s, insbesondere 50 bis 90 Gew%/s, im Misch-/Fällungsprozess reduziert wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der pH-Wert des Fällungsmittels im Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise von 3 bis 11, insbesondere von 4 bis 8, bzw der pH-Wert der Suspension von Ligninpartikel im Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise von 3 bis 11, insbesondere von 4 bis 8.

Vorzugsweise wird in der Mischvorrichtung bzw. im Mischer eine im wesentlichen vollständige Durchmischung erzielt. Demgemäß wird gemäß bevorzugter Ausführungsformen eine Mischgüte der ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel von

zumindest 95%, vorzugsweise von zumindest 98%, insbesondere von zumindest 99%, erzielt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die partikelfreie ligninhaltige Lösung ein organisches Lösungsmittel enthält, vorzugsweise ein Alkohol, ein Keton oder THF, wobei Ethanol besonders bevorzugt ist, insbesondere in einer Mischung mit Wasser. Das Wasser/Ethanol-System zur Lösung von Lignin ist auf dem vorliegenden Gebiet gut beschrieben und bekannt, vor allem hinsichtlich der optimalen Lösungsbedingungen als auch hinsichtlich der quantitativen Fällungsbedingungen. Überraschenderweise hat sich aber erfindungsgemäß herausgestellt, dass manche dieser Parameter im erfindungsgemäßen Verfahren nicht so kritisch sind, wie im Stand der Technik beschrieben. Beispielsweise ist die Abhängigkeit der Ausbeute vom pH-Wert im Rahmen der vorliegenden Erfindung erstaunlicherweise nicht so kritisch; tatsächlich erwiesen sie erfindungsgemäß die ausbeuten beispielsweise bei pH 5 und pH 7 als durchaus vergleichbar.

Erfindungsgemäß bevorzugt enthält die partikelfreie ligninhaltige Lösung ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise einen C₁- bis C₅-Alkohol, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,2,3-triol, Butan-1,2,3,4-tetraol und Pentan-1,2,3,4,5-pentol; oder ein Keton, ausgewählt aus Aceton und 2-Butanon.

Vorzugsweise enthält die partikelfreie ligninhaltige Lösung ein organisches Lösungsmittel in einer Menge von 10 bis 90 Gew%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew%, noch mehr bevorzugt 30 bis 70 Gew%, noch mehr bevorzugt 40 bis 60 Gew%, noch mehr bevorzugt 50 bis 65 Gew%. Auf diesem Gebiet sind wie erwähnt die optimalen Lösungsbedingungen für die einzelnen organischen Lösungsmittel weitgehend bekannt. Es ist daher nicht nur bekannt welche organischen Lösungsmittel prinzipiell als ligninlösende Lösungsmittel geeignet sind (nur diese sind natürlich erfindungsgemäß als „organische Lösungsmittel“ gemäß der vorliegenden Erfindung anzusehen), sondern auch in welcher Menge diese prinzipiell einzusetzen sind (beispielsweise auch in Mischung mit Wasser) und bei welchen Mengen bzw. bei

welchen Bedingungen die Löslichkeit von Lignin besonders groß sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell bei allen Temperaturen durchgeführt werden, bei welchem die partikelfreie ligninhaltige Lösung in flüssiger Form vorliegt. Vorzugsweise kommen allerdings erfindungsgemäß Verfahrenstemperaturen zur Anwendung, die ein effizientes und gegebenenfalls energiesparendes Betreiben des Verfahrens erlauben. Daher wird die erfindungsgemäße Fällung bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 5 bis 80°C, noch mehr bevorzugt von 10 bis 60°C, noch mehr bevorzugt von 15 bis 50°C, noch mehr bevorzugt von 20 bis 30°C, durchgeführt wird. Der Einfachheit halber kann man das erfindungsgemäße Fällungsverfahren bei Raumtemperatur bzw. bei Umgebungstemperatur durchführen.

Wie oben erwähnt, ist die partikelfreie ligninhaltige Lösung eine gesättigte Ligninlösung oder eine verdünnte Form davon. Abhängig vom Lösungsmittel und Ursprung des Lignins ist natürlich die absolute Konzentration an Lignin in einer gesättigten Lösung unterschiedlich. Vorzugsweise kommen erfindungsgemäß partikelfreie ligninhaltige Lösungen zur Anwendung, die Lignin in einer Menge von 0,1 bis 50 g Lignin/L, vorzugsweise auf 0,5 bis 40 g/L, noch mehr bevorzugt auf 1 bis 30 g/L, noch mehr bevorzugt auf 2 bis 20 g/L, enthalten.

Im erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren wird die Suspension mit den erhaltenen Ligninpartikel aus dem Mischer bzw. der Mischvorrichtung weitergeleitet und dem weiteren Herstellungsprozess unterworfen. Dies kann durch Einbringung in Sammelbehälter erreicht werden, von dem aus weitere Reinigungsschritte wie zum Beispiel Waschen oder Zentrifugieren der Ligninpartikel folgen können. Vorzugsweise werden daher die Ligninpartikel bzw. die Suspension von Ligninpartikel nach dem Mischer bzw. nach der Mischvorrichtung in einen Suspensionsbehälter eingebracht. Wie bereits oben erwähnt, werden in diesem Stadium des Verfahrens keine prinzipiellen Änderungen bei den Ligninpartikel mehr vorgenommen, insbesondere keine weiteren wesentlichen Fällungsprozesse oder Prozesse, die die Partikelgröße

wesentlich nach unten verschieben. Falls erwünscht, können gezielt Aggregationsprozesse eingeleitet werden.

Wie ebenfalls oben erwähnt, können dem erfindungsgemäßen Fällungsverfahren partikelfreie ligninhaltige Lösungen vielerlei Ursprungs zugrunde gelegt werden. Prinzipiell wird Lignin durch Extraktion ligninhaltiger Rohstoffe erhalten. Vorzugsweise wird dabei die partikelfreie ligninhaltige Lösung durch Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial, ausgewählt aus Material von Mehrjahrespflanzen, vorzugsweise Holz, Holzabfälle oder Strauchschnitt, oder Material von Einjahrespflanzen, vorzugsweise Stroh, oder biogenen Abfällen, erhalten. Dabei kann das ligninhaltige Ausgangsmaterial mit einer mittleren Größe von 0,5 bis 50 mm, vorzugsweise von 0,5 bis 40 mm, noch mehr bevorzugt von 0,5 bis 30 mm, noch mehr bevorzugt von 1 bis 25 mm, noch mehr bevorzugt von 1 bis 20 mm, noch mehr bevorzugt von 5 bis 10 mm, dem Extraktionsprozess unterworfen werden.

Zur Gewinnung von Lignin aus ligninhaltigen Rohstoffen existieren eine Reihe von auch industriell etablierten Extraktionsprozessen, die auch erfindungsgemäß als bevorzugte Herstellungsverfahren Anwendung finden. Demgemäß erfolgt vorzugsweise die Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial bei einer Temperatur von 100 bis 230°C, vorzugsweise von 120 bis 230°C, noch mehr bevorzugt von 140 bis 210°C, noch mehr bevorzugt von 150 bis 200°C, noch mehr bevorzugt von 160 bis 200°C, noch mehr bevorzugt von 170 bis 200°C, noch mehr bevorzugt von 170 bis 195°C, noch mehr bevorzugt von 175 bis 190°C. Die Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial kann beispielsweise bei einem Druck von 1 bis 100 bar, vorzugsweise 1,1 bis 90 bar, noch mehr bevorzugt 1,2 bis 80 bar, noch mehr bevorzugt 1,3 bis 70 bar, noch mehr bevorzugt 1,4 bis 60 bar, vorgenommen werden.

Gegebenenfalls wird die partikelfreie ligninhaltige Lösung durch Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial und anschließender Entfernung von noch im Extraktionsgemisch vorhandenen festen Partikel erhalten.

Wie ebenfalls eingangs beschrieben, sind die erfindungsgemäß erhältlichen Partikel von hochwertiger Qualität, vor allem was ihre Nanopartikeleigenschaften,

Größenverteilung und Homogenität anbelangt. Trotz der erfindungsgemäß kurzen Fällungszeit weisen die erhaltenen Partikel ein vergleichsweise sehr geringen Durchmesser auf.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Ligninpartikel weisen gemäß bevorzugter Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Suspension einen mittleren Durchmesser von unter 400 nm, vorzugsweise von unter 250 nm, noch mehr bevorzugt von unter 200 nm, noch mehr bevorzugt von unter 150 nm, insbesondere von unter 100 nm, auf.

Zumindest 50% oder mehr der erfindungsgemäß erhältlichen Ligninpartikel weisen gemäß ebenfalls bevorzugter Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Suspension eine Größe, gemessen als hydrodynamischer Durchmesser (HD), insbesondere gemessen mit dynamischer Lichtstreuung (DLS), von unter 400 nm, vorzugsweise von unter 300 nm, noch mehr bevorzugt von unter 250 nm, insbesondere von unter 150 nm, noch mehr bevorzugt von unter 100 nm, auf.

Zumindest 60% oder mehr, vorzugsweise zumindest 70% oder mehr, noch bevorzugter zumindest 80% oder mehr, insbesondere zumindest 90% oder mehr, der erfindungsgemäß erhältlichen Ligninpartikel weisen gemäß ebenfalls bevorzugter Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Suspension eine Größe, gemessen als hydrodynamischer Durchmesser (HD), insbesondere gemessen mit dynamischer Lichtstreuung (DLS), von unter 500 nm, vorzugsweise von unter 300 nm, noch mehr bevorzugt von unter 250 nm, noch mehr bevorzugt von unter 200 nm, insbesondere von unter 100 nm, auf.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und der Zeichnungsfiguren näher erläutert, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Es zeigen:

Figur 1. (a) Trübung gegen Ethanolkonzentration in Lösung/Suspension. Die Ethanolkonzentration wurde durch Zuführung von Fällungsmittel bei verschiedenen pH-Werten zu dem Organosolv-Extrakt in einem Rührkessel stufenweise gesenkt. (b) Die Aufnahmen der Partikelsuspensionen und Überstände nach Zentrifugation stammen aus Fällungen in dem statischen Mischer mit pH 5 Fällungsmittel und einer Flussrate von 112,5 ml/min.

Figur 2. Effekt der Interaktion der unabhängigen Variablen auf den hydrodynamischen Durchmesser der resultierenden Partikel und REM-Bilder ausgewählter Fällungsparameter.

Figur 3. Verteilungen des hydrodynamischen Durchmessers von und REM-Bilder von Lignin-Partikeln, die direkt aus Organosolv-Extrakt bzw. aus einer Lösung von gereinigtem Lignin ausgefällt wurden. Die verwendeten Parameter waren pH 7, Fällungsmittel/Extrakt-Verhältnis von 5 und eine Flussrate von 112,5 ml/min in dem statischen Mischer.

Figur 4. (a) Boxplot-Diagramme des relativen Kohlehydratanteils, der in den 34 Einzelexperimenten gefunden wurde. (b) Boxplot-Diagramm des gesamten Kohlehydratgehalts in der direkten Ausfällung aus Organosolv-Extrakten und in dem gereinigten Lignin.

Figur 5. Effekt der Interaktion der unabhängigen Variablen auf den gesamten Kohlehydratgehalt des resultierenden trockenen Fällungsprodukts.

BEISPIELE: Direkte Fällung von Lignin-Nanopartikeln

Zusammenfassung:

Lignin in Mikro- und Nanogröße zeigt verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu heutzutage verfügbarem standardmäßigem Lignin und hat in den letzten Jahren an Interesse gewonnen. Lignin ist die größte erneuerbare Ressource auf der Erde mit einem aromatischen Skelett, wird aber für relativ geringwertige Anwendungen eingesetzt. Die Verwendung von Lignin im Mikro- bis Nanomaßstab könnte jedoch zu wertvollen Anwendungen führen. Die derzeitigen Herstellungsverfahren verbrauchen hohe Mengen an Lösungsmitteln für die Reinigung und Fällung. Das in dieser Arbeit untersuchte Verfahren wendet die direkte Fällung von Lignin-Nanopartikeln aus Organosolv-Vorbehandlungsextrakt in einem statischen Mischer an und kann den Lösungsmittelverbrauch drastisch verringern. pH-Wert, Verhältnis von Fällungsmittel zu Organosolv-Extrakt und Flussrate im Mischer wurden als Fällungsparameter in Bezug auf die resultierenden Partikeleigenschaften untersucht. Partikel in Größenbereichen von 97,3 nm bis 219,3 nm konnten produziert

werden, und bei bestimmten Fällungsparametern erreichen die Kohlehydratverunreinigung ebenso niedrige Werte wie in gereinigten Lignin-Partikeln. Die Ausbeuten lagen unabhängig von den Fällungsparametern bei $48,2 \pm 4,99\%$. Die präsentierten Ergebnisse können zur Optimierung der Fällungsparameter in Hinblick auf Partikelgröße, Kohlehydratverunreinigungen oder dem Lösungsmittelverbrauch verwendet werden.

EINFÜHRUNG

Diese Arbeit fokussiert sich auf die direkte Fällung von Lignin-Nanopartikeln aus Organosolv-Vorbehandlungsextrakten (OSE) in einer Weizenstroh-Bioraffinerie, wobei potenziell der Lösungsmittelverbrauch des gesamten Verfahrens reduziert wird. Die Fällung wird in einem statischen Mischer durchgeführt, was zu kleineren Partikeln im Vergleich zu einer Chargen-Fällung führt (Beisl et al., Molecules 23 (2018), 633-646). Sie kombiniert die am häufigsten angewandten Fällungsverfahren des „Solvent shifting“ und „pH shifting“ und verringert die Ligninlöslichkeit durch Herabsetzen der Lösungsmittelkonzentration und Senken des pH-Werts (Lewis et al., Industrial Crystallization; Cambridge University Press: Cambridge, 2015; S. 234-260). Der Grad der Lignin-Übersättigung, die während des Verfahrens vorherrschenden hydrodynamischen Bedingungen und der pH-Wert des die Partikel umgebenden Fluids sind wichtige Parameter, die die endgültige Partikelgröße und -verhalten beeinflussen. Diese genannten Verfahrensbedingungen werden durch Variieren der Fällungsparameter pH-Wert, Verhältnis von Fällungsmittel zu OSE und der Flussrate im statischen Mischer untersucht. Die resultierenden Partikel wurden in Bezug auf Partikelgröße, Stabilität, Kohlehydratverunreinigung und Ausbeute des Verfahrens untersucht. Die besten Fällungsparameter wurden identifiziert und ein Vergleich mit der Fällung des zuvor gereinigten und wieder gelösten Lignins wurde vorgenommen.

EXPERIMENTELLER TEIL

MATERIALIEN

Das verwendete Weizenstroh wurde im Jahr 2015 im Bundesland Niederösterreich geerntet und unter trockenen

Bedingungen bis zur Verwendung gelagert. Die Partikelgröße wurde in einer Schneidmühle, ausgestattet mit einem 5 mm Sieb, vor der Vorbehandlung zerkleinert. Die Zusammensetzung des trockenen Strohs war 16,1 Gew.-% Lignin und 63,1 Gew.-% Kohlehydrate, bestehend aus Arabinose, Glukose, Mannose, Xylose und Galaktose. Ultrareines Wasser (18 MΩ/cm) und Ethanol (Merck, Darmstadt, Deutschland, 96 Vol.-%, undenaturiert) wurde bei der Organosolv-Behandlung verwendet, und Schwefelsäure (Merck, 98%) wurde zusätzlich in den Fällungsschritten verwendet.

ORGANOSOLV-VORBEHANDLUNG

Die Organosolv-Vorbehandlung wurde durchgeführt, wie zuvor beschrieben in Beisl et al. (Molecules 23 (2018), 633-646). Kurz dargestellt wurde Weizenstroh bei einer Maximaltemperatur von 180°C für 1 h in 60 Gew.-% wässrigem Ethanol behandelt. Restliche Partikel wurden durch Zentrifugation abgetrennt. Die Zusammensetzung des Extrakts kann in Tabelle 1 gefunden werden.

FÄLLUNG

Die angewandte Fällungs-Anordnung ist allgemein beschrieben in Beisl et al. (Molecules 23 (2018), 633-646). Allerdings wurde im Vergleich zu Beisl et al. die in der Mischvorrichtung (bestehend aus dem T-Verbindungsstück, einem 20,4 cm langen Rohr mit einem Innendurchmesser von 3,7 mm, das die statischen Mischelemente enthält, und dem 1 m langen Gummischlauch (Durchmesser 4 mm)) verbrachte Zeit für die vorliegende Erfindung beträchtlich kürzer gewählt. Während bei Beisl et al. die Zeit in der statischen Mischvorrichtung mehr als 36 s (Volumen: etwa 15 ml mit einer Flussrate von etwa 24 ml/min) und die Zeit im statischen Mischer selbst mehr als 5 s betrug (Volumen: etwa 2,2 ml mit einer Flussrate von etwa 24 ml/min), werden im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung kürzere Mischzeiten verwendet (30 s oder weniger). Die Zeit in der Mischvorrichtung in den vorliegenden Beispielen liegt im Bereich von etwa 23 s bis 3 s und die Zeit im Mischer liegt in den vorliegenden Beispielen im Bereich von etwa 5 s bis 0,6 s.

Die Anordnung besteht aus zwei Spritzenpumpen, einem statischen Mischer und einem gerührten Sammelgefäß. Die Rührergeschwindigkeit im Sammelgefäß wurde auf 375 rpm eingestellt. Die angesäuerten Fällungsmittel mit einem pH-Wert von 3 und 5 wurde mit Schwefelsäure eingestellt und das pH 7 Fällungsmittel war reines Wasser. Die Partikel wurden aus der Suspension nach Fällung in einer ThermoWX-80+ Ultrazentrifuge (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) bei 288.000 g für 60 min abgetrennt. Der Überstand wurde dekantiert, und die ausgefällte Substanz wurde gefriergetrocknet. Für das gereinigte Lignin wurde Lignin aus demselben Extraktionsprozess ausgefällt und durch wiederholte Ultraschallbehandlung, Zentrifugation und Ersetzung des Überstands gereinigt. Das gereinigte Lignin („purified lignin“; PL) wurde gefriergetrocknet und dann in einem Ethanol/Wasser-Gemisch bei gleichen Ethanolkonzentrationen im Vergleich zu unverdünntem OSE gelöst. Dieser künstliche Extrakt wurde für den Vergleich mit der direkten Fällung verwendet.

DESIGN DER EXPERIMENTE

Das experimentelle Design und die statistische Auswertung der Ergebnisse daraus wurden unter Verwendung der Software Statgraphics Centurion XVII (Statpoint Technologies, Inc., USA) vorgenommen. Ein face-centered (flächenzentriertes) Central Composite Design, umfassend drei Zentralpunkte mit einer vollen Wiederholung (34 Einzelexperimente) wurde für die Fällungsparameter Flussrate im statischen Mischer, pH-Wert des Fällungsmittels und Volumenverhältnis von Fällungsmittel zu OSE angewendet. Die Flussraten im statischen Mischer wurden auf 37,5 ml/min, 112,5 ml/min und 187,5 ml/min eingestellt. Das Fällungsmittel zu Extrakt Volumenverhältnisse wurde auf 2, 5 und 8 eingestellt, während die pH-Werte des Fällungsmittels 3, 5 und 7 betragen. Das Signifikanzniveau wurde in allen statistischen Tests mit $\alpha=0,05$ festgelegt.

Die Ergebnisse aus dem face-centered Central Composite Design wurden zur Beschreibung der Effekte der unabhängigen Variablen mit einem kubischen Modellansatz verwendet. Hohe Determinationskoeffizienten wurden für den Kohlehydratgehalt

(R^2 0,89/Adj. R^2 0,87) und die Partikelgröße (0,92/0,88) erreicht. Nicht-signifikante Faktoren wurden schrittweise aus dem Modell entfernt und wurden in den Ergebnissen nicht berücksichtigt.

CHARAKTERISIERUNG

Die Ethanolkonzentrations-abhängige Trübung der Partikelsuspension wurde mit einem Hach 2100Qis (Hach, CO, USA) bestimmt. Um innerhalb des Kalibrationsbereichs zu bleiben, wurde der Extrakt 1:6 nach Volumen mit Ethanol/Wasser verdünnt, um die unverdünnte Ethanolkonzentration des Extrakts beizubehalten. Wasser oder Schwefelsäure/Wasser-Gemische wurden nach und nach in ein mit dem verdünnten Extrakt befülltes Rührgefäß gegeben und nach jeder Zugabe gemessen.

Der hydrodynamische Durchmesser (HD) der Partikel wurde mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) (ZetaPALS, Brookhaven Instruments, Holtsville, NY, USA) gemessen. Die Messungen wurden in der Partikelsuspension direkt nach Fällung – sowohl unverdünnt als auch in einer 1:100 Verdünnung mit reinem Wasser – durchgeführt. Unverdünnte Messungen wurden um ihre Viskosität und den Refraktionsindex des erhaltenen Überstands nach Zentrifugation korrigiert. Für Langzeit-Stabilitätstests wurden die Partikel bei 8°C gelagert, aber bei 25°C gemessen.

Das ζ -Potenzial wurde mit einem ZetaPALS (Brookhaven Instruments, Holtsville, NY, USA) untersucht. Getrocknete Partikel wurden in Wasser bei einer entsprechenden Konzentration von 20 mg/L dispergiert und vor der Messung 24 h gealtert. Jede Messung setzte sich aus fünf Durchläufen, bei jeweils 30 Unter-Durchläufen, zusammen und wurde bei 25°C durchgeführt.

Gefriergetrocknete Partikel wurden in Hexan dispergiert, auf einem Probenhalter ausgestrichen und in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) (Fei, Quanta 200 FEGSEM) untersucht. Die Proben wurden mit 4 nm Au/Pd (60 Gew.-%/40 Gew.-%) vor der Analyse sputterbeschichtet.

Der Kohlehydratgehalt wurde anhand der Probenpräparation in Befolgung der laboratory analytical procedure (LAP) des National Renewable Energy Laboratory (NREL): "Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass" (Sluiter et

al., Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass; Denver, 2008), bestimmt, doch wurden die Proben nach Durchführung der Hydrolyse nicht neutralisiert. Ein Thermo Scientific ICS-5000 HPAEC-PAD-System (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) mit deionisiertem Wasser als Eluent wurde zur Bestimmung von Arabinose, Glukose, Mannose, Xylose und Galaktose verwendet.

Die Ausbeute wurde anhand der Differenz im Trockenmassegehalt der Partikelsuspension direkt nach Fällung und des Überstands der Partikelsuspension nach Zentrifugation bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

VERHÄLTNIS VON FÄLLUNGSMITTEL/ORGANOSOLV-EXTRAKT

Die Löslichkeit von Lignin hängt stark von der Ethanolkonzentration in Ethanol/Wasser-Lösungsmittelgemischen und dem Typ von Lignin ab (Buranov et al., Bioresour. Technol. 101 (2010), 7446-7455). Um die erforderliche finale Ethanolkonzentration im Fällungsverfahren und damit das Verhältnis von Fällungsmittel zu OSE bestimmen zu können, wurde die Trübung in Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration gemessen (siehe Figur 1). Reines Wasser und Wasser/Schwefelsäure-Gemische wurden nach und nach zu dem OSE in einem Rührkolben bei einer anfänglichen Ethanolkonzentration von 56,7 Gew.-% gegeben. Um innerhalb des Messbereichs des Trübungsmessgeräts zu bleiben, wurde der anfängliche OSE um einen Faktor von 1:6 nach Masse unter Beibehaltung der anfänglichen Ethanolkonzentration verdünnt. Die unverdünnte Ligninkonzentration von 7,35 g/kg wurde daher auf 1,23 g/kg reduziert. Dies könnte zu einer leichten Verschiebung der Trübungsmaxima hin zu niedrigeren Ethanolkonzentrationen führen, da die Löslichkeitsgrenze bei niedrigeren Ethanolkonzentrationen erreicht ist. Die Maxima der Trübungskurven werden für die Bestimmung der für die Fällung benötigten minimalen Fällungsmittel/OSE-Verhältnisse herangezogen. Die Trübungsmaxima sind bei 19,9 Gew.-%, 18,1 Gew.-% und 17,9 Gew.-% zur Zugabe von Fällungsmittel mit einem pH von 2, 5 bzw. 7 erreicht. Das niedrigste Fällungsmittel/OSE-Verhältnis für die Fällungs-Experimente

wurde daher auf 2 festgelegt, was zu einer finalen Ethanolkonzentration in der Suspension von 17,6 Gew.-% führte. Weitere untersuchte Verhältnisse wurden auf 5 und 8 festgelegt, was zu einer finalen Ethanolkonzentration von 8,7 Gew.-% bzw. 5,7 Gew.-% führte, um die Übersättigung des Lignins zu erhöhen. Die Verschiebung in den Maxima der Trübung hin zu höheren Ethanolkonzentrationen für abnehmende pH-Werte zeigt eine abnehmende Löslichkeit des Lignins mit abnehmenden pH-Werten an. Allerdings wurde der niedrigste pH-Wert des Fällungsmittels, der für die Fällungsexperimente in dem statischen Mischer angewendet wurde, auf 3 anstelle von 2 festgelegt aufgrund eines isoelektrischen Punkts bei einem pH-Wert von um 2,5, der bei den Messungen des ζ -Potenzials identifiziert wurde.

PARTIKELGRÖÖE

Die unabhängigen Variablen pH-Wert des Fällungsmittels, Flussrate im statischen Mischer und Fällungsmittel/OSE-Verhältnis wurden in Bezug auf den resultierenden Partikel-HD untersucht. Die resultierenden Partikelsuspensionen wurden mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) direkt nach Fällung in zwei Varianten gemessen: unverdünnt und in einer 1:100-Verdünnung mit Wasser. Nach Korrigieren der Viskosität und des Refraktionsindex für die unverdünnten Proben wurden die HDs für beide Verdünnungsvarianten mit einem gepaarten t-Test verglichen und zeigten signifikant gleiche Ergebnisse für beide Bedingungen. Die in Figur 2 gezeigten Ergebnisse basieren auf den HDs, die durch verdünnte Messungen erhalten wurden.

Die resultierenden HDs umfassen von 97,3 nm bis 219,3 nm. Der kleinste HD wird in Fällungen mit einem Fällungsmittel/OSE-Verhältnis von 6,29, pH 7 und einer Flussrate von 132,06 ml/min erreicht. Die Partikel mit dem höchsten HD resultieren aus einem Fällungsmittel/OSE-Verhältnis von 2, pH 4,93 und einer Flussrate von 187,5 ml/min.

Der HD der Partikel zeigt eine starke Abhängigkeit von der Flussrate mit Minima von zwischen 107,25 ml/min und 138,0 ml/min in Abhängigkeit von pH und Verhältnis. Dieses Verhalten

könnte aus sich verändernden Flussbedingungen entspringen, die das Gleichgewicht aus primärer Nukleierung und Agglomeration durch Ändern der Übersättigung von Lignin und der Kollisionsrate der resultierenden Partikel beeinflussen. Bei niedrigen Flussraten ist die Übersättigung vergleichsweise gering und bilden sich größere Partikel. Mit zunehmenden Flussraten nimmt die Übersättigung des Lignins zu, was zu kleineren Partikeln führt. Eine weiter erhöhte Übersättigung führt jedoch zu höheren Kollisions- und Agglomerationsraten (Lewis et al., Industrial Crystallization; Cambridge University Press: Cambridge, 2015; S. 234-260).

Ein ähnliches Verhalten kann für das Fällungsmittel/OSE-Verhältnis beobachtet werden. HDs nehmen mit zunehmenden Verhältnissen aufgrund einer höheren Übersättigung und kohärent zunehmenden Nukleierungsraten ab. Zum Beispiel nimmt bei einem konstanten pH-Wert von 5 und einer Flussrate von 112,5 ml/min der HD der Partikel von 172,9 nm auf 117,3 nm und 101,7 nm für Verhältnisse von 2, 5 bzw. 8 ab. Die mechanische Energiezuführung nimmt jedoch aufgrund der konstanten Flussrate nicht zu. Daher hängen die Partikelkollisionsraten lediglich von den Partikelkonzentrationen ab. Folglich führen höheren Fällungsmittel/OSE-Verhältnisse kohärent zu geringerer Agglomeration (Lewis et al., Industrial Crystallization; Cambridge University Press: Cambridge, 2018; S. 130-150).

Der pH-Wert zeigt den geringsten Einfluss der untersuchten Variablen auf den HD. Der HD nimmt von 104,0 nm auf 131,2 nm zu, indem der pH-Wert des Fällungsmittels von 3 auf 7 bei einem konstanten Fällungsmittel/OSE-Verhältnis von 5 und einer Flussrate von 112,5 ml/min angehoben wird. Der vergrößerte HD bei niedrigen pH-Werten könnte durch das ζ -Potenzial der Partikel erklärbar sein, welches auf pH-Werte von 3 abnimmt und den isoelektrischen Punkt bei pH-Werten von um 2,5 erreicht.

Der OSE enthält nicht nur Lignin, sondern auch Komponenten wie Kohlehydrate, Essigsäure und verschiedene Abbauprodukte, die während des Fällungsprozesses als Verunreinigungen betrachtet werden müssen. Um den Einfluss dieser Verunreinigungen zu untersuchen, wurde Lignin aus eingesetztem OSE aufgereinigt und in einer wässrigen Ethanollösung mit

einer Ethanolkonzentration von 56,7 Gew.-%, gleich dem unverdünnten OSE, gelöst. Die Löslichkeit des PL erreichte ihre Grenze bei einer Konzentration von 6,65 g/kg, welche niedriger ist als die Ligninkonzentration von 7,35 g/kg in dem OSE. Daher wurde der OSE zu der gleichen Ligninkonzentration bei konstanter Ethanolkonzentration verdünnt. Die Fällungsparameter wurden auf pH 7, Verhältnis 5 und eine Flussrate von 112,5 ml/min festgelegt, was den nächstgelegenen experimentellen Punkt zu den berechneten Parametern für die kleinsten Partikel dargestellt. Die HD-Verteilungen und REM-Bilder der Fällung direkt aus OSE und des gelösten PL sind in Figur 3 gezeigt. Die PL-Fällung resultiert in einem HD von $77,62 \pm 2,74$ nm, wohingegen die Fällung direkt aus dem OSE zu einem höheren HD von $102,7 \pm 7,75$ nm führt. Ein vergleichbares Ergebnis wurde von Richter et al. (Langmuir 2016, 32 (25), 6468–6477) mit Organosolv-Lignin, gelöst in Aceton, und einer Fällung, die zu Partikeln mit etwa 80 nm im Durchmesser führte, erreicht. Die REM-Bilder zeigen lediglich geringfügige Unterschiede und in beiden Fällen getrennte Partikel. Basierend auf den DLS-Ergebnissen kann jedoch ein negativer Einfluss der Verunreinigungen hinsichtlich der Partikelgröße verzeichnet werden.

AUSBEUTE

Die Ausbeuten der Fällung wurden als unabhängig von den Fällungsparametern befunden und wiesen einen Mittelwert von $48,2 \pm 4,99\%$ auf. Die Standardabweichung ist recht hoch, doch sind die Werte normal verteilt. Zum Vergleich konnte Tian et al. (ACS Sustain. Chem. Eng. 2017, 5 (3), 2702–2710) Werte zwischen 41,0% und 90,9% unter Anwendung eines Dialyseverfahrens unter Verwendung von Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für Pappel-, Küstenkiefer- und Maisstroh-Lignin und Wasser als Fällungsmittel erreichen. Überdies stellt diese Arbeit das vergleichbarste, in der Literatur zu findende Verfahren dar, da es eine gesamte Prozesskette von dem Rohmaterial bis zu den fertigen Ligninpartikel inklusive Verunreinigungen betrachtet. Yearla et al. (J. Exp. Nanosci. 2016, 11 (4), 289–302) zeigten ein Verfahren, das 33% bis 63%

Ausbeute erbrachte, indem Lignin/Aceton/Wasser-Gemische schnell in Wasser gegeben wurden.

KOHLEHYDRATVERUNREINIGUNGEN

Über Lignin hinaus enthält der OSE auch Kohlehydrate als einer Hauptquelle von Verunreinigungen während der Fällung. In Bezug auf die Konzentration beläuft sich der gesamte Kohlehydratgehalt in dem Extrakt auf 10,2% des Ligningehalts. Daher wurde die resultierende ausgefällte Substanz nach der Zentrifugation und Gefriertrocknung in Bezug auf ihren Kohlehydratgehalt analysiert.

Der relative Anteil der Kohlehydrate ist in Figur 4a gezeigt. Glukose, mit einem relativen Anteil von $47,2 \pm 3,36\%$, ist die vorherrschende Kohlehydratverbindung in der ausgefällten Substanz. Figur 4b vergleicht die in der ausgefällten Substanz der direkten OSE-Experimente gefundenen Kohlehydratkonzentrationen mit den PL-Präzipitaten. Der gesamte Kohlehydratgehalt in dem PL beträgt $2,41 \pm 0,25$ Gew.-% und scheint kovalent an das Lignin gebunden zu sein. Der niedrigste Kohlehydratgehalt, der innerhalb aller direkten OSE-Präzipitate gefunden wurde, betrug 2,39 Gew.-%, was in dem Konzentrationsbereich des PL liegt. Dies zeigt auf, dass bestimmte Fällungsparameter eine Fällung von nahezu reinem Lignin bezogen auf die in dem OSE gelösten Kohlehydrate, die auf den Partikeln verbleiben, erlauben. In Figur 5 sind die Abhängigkeiten der Kohlehydratgehalte von pH-Wert, Flussrate und Verhältnis von Fällungsmittel/OSE dargestellt.

Um das Verhalten von Kohlehydratverunreinigungen weiter zu untersuchen, wurden deren Konzentrationen mit den in der Fällungsanalyse verwendeten unabhängigen Variablen korreliert. Allerdings war eine Korrelation zwischen Partikelgröße oder berechneter Oberfläche nicht offenkundig. Die Ergebnisse sind in einem vergleichbaren Bereich wie die Ergebnisse von Huijgen et al. (Ind. Crops Prod. 2014, 59, 85–95), die Kohlehydratgehalte in ausgefällten Weizenstroh-Organosolv-Ligninen von 0,4 Gew.-% bis 4,9 Gew.-% mit Behandlungstemperaturen zwischen 190°C und 210°C erzielten. Die höheren Temperaturen verglichen mit den in dieser Arbeit

angewendeten 180°C begünstigen jedoch die Kohlehydrat-Spaltung und führen zu niedrigeren Konzentrationen.

Im Gegensatz zu der Folgerung, dass ein höherer Verdünnungsfaktor den Kohlehydratgehalt senken würde, steigt die Kohlehydratkonzentration mit einer Erhöhung des Fällungsmittel-zu-Extrakt-Verhältnisses. Die Kohlehydratkonzentrationen für ein Verhältnis von 2 liegen zwischen 2,35 Gew.-% und 2,80 Gew.-% für Präzipitationen mit pH 3 und einer Flussrate von 187,5 ml/min bzw. pH 4,79 und einer Flussrate von 37,5 ml/min. Für ein Verhältnis von 8 kann ein Konzentrationsminimum von 3,47 Gew.-% sowie ein Maximum von 6,10 Gew.-% beide bei einer Flussrate von 187,5 ml/min und einem pH-Wert des Fällungsmittels von 3 bzw. 7 gefunden werden.

Ein gegensätzliches Verhalten ist bei zunehmenden Flussraten bemerkbar, die entweder zu einem abnehmenden oder einem zunehmenden Kohlehydratgehalt in der ausgefällten Substanz führt, je nach pH-Wert und Verhältnis von Fällungsmittel/OSE. Für eine Kombination aus pH 3, Fällungsmittel und einem Verhältnis von 2, nimmt die Kohlehydratkonzentration von 2,72 Gew.-% auf 2,35 Gew.-% ab durch Erhöhen der Flussrate von 37,5 auf 187,5 ml/min. Auf der anderen Seite steigt durch eine Erhöhung der Flussrate um 150,0 ml/min bei einem pH-Wert von 5 und einem Verhältnis von Fällungsmittel/OSE von 8 der Kohlehydratgehalt von 4,18 Gew.-% auf 5,21 Gew.-%.

Der pH-Wert zeigt einen steigenden Einfluss auf zunehmende Fällungsmittel/OSE-Verhältnisse und Flussraten. Die Kohlehydratkonzentration bei ansonsten konstanten Fällungsparametern kann um bis zu 43% reduziert werden, indem der pH-Wert des Fällungsmittels geändert wird. Diese maximale Reduktion wird bei einem Fällungsmittel/OSE-Verhältnis von 8 und einer Flussrate von 187,5 ml/min erreicht, und der Kohlehydratgehalt kann von 6,09 Gew.-% auf 3,47 Gew.-% reduziert werden, indem der pH-Wert von 7 auf 3 verändert wird.

SCHLUSSFOLGERUNG

Der Einfluss der Fällungsparameter pH-Wert, Verhältnis von Fällungsmittel zu Organosolv-Extrakt und Flussrate in dem Mischer wurde in Bezug auf die resultierenden Partikeleigenschaften untersucht. Die direkte Fällung der Lignin-Nanopartikel aus Weizenstroh-Organosolv-Extrakten kann den Lösungsmittelverbrauch in einem Herstellungsverfahren für Lignin-Nanopartikel drastisch senken. Partikel mit Größenbereichen von 97,3 nm bis 219,3 nm konnten hergestellt werden, und die Kohlehydratverunreinigungen erreichten bei bestimmten Fällungsparametern ebenso niedrige Werte wie in gereinigten Ligninpartikeln. Die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse können zur Optimierung der Fällungsparameter in Hinblick auf Partikelgröße, Kohlehydratverunreinigungen oder dem Lösungsmittelverbrauch bei einem unkomplizierten Verfahrensdesign verwendet werden.

Tabelle 1. Zusammensetzung des in den Fällungsexperimenten verwendeten Organosolv-Extrakts

Verbindung/Eigenschaft	Wert	Einheit
Ethanol	511	g/l
Gesamte Kohlehydrate ¹	0,677	g/l
Monomere Kohlehydrate ¹	0,201	g/l
Essigsäure	1,43	g/l
Säureunlösliches Lignin	5,53	g/l
Säurelösliches Lignin	1,09	g/l
Dichte ²	0,901	g/ml
Trockenmasse ³	1,57	Gew.-%

¹ Summe der Arabinose-, Galaktose-, Glukose-, Xylose- und Mannose-Konzentrationen; ² bei 25°C; ³ bestimmt bei 105°C

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens, bei welchem eine partikelfreie ligninhaltige Lösung und ein Fällungsmittel in einem Mischer zusammengeführt werden und anschließend aus dem Mischer wieder hinausgeleitet werden, wobei eine Mischgüte der ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel von zumindest 90% und eine Fällung von Ligninpartikel erzielt wird, wodurch eine Suspension von Ligninpartikel entsteht, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit im Mischer einen Zeitraum von 5 Sekunden nicht übersteigt.

2. Verfahren zur Herstellung von Ligninpartikel im Rahmen eines kontinuierlichen Verfahrens, bei welchem eine partikelfreie ligninhaltige Lösung und ein Fällungsmittel in einer Mischvorrichtung zusammengeführt werden und anschließend aus der Mischvorrichtung wieder hinausgeleitet werden, wobei eine Mischgüte der ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel von zumindest 90% und eine Fällung von Ligninpartikel erzielt wird, wodurch eine Suspension von Ligninpartikel entsteht, wobei die Mischvorrichtung zumindest einen Mischer und die daraus hinausleitende Leitung mit einem Durchmesser von 10 mm oder kleiner umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit in der Mischvorrichtung einen Zeitraum von 30 Sekunden nicht übersteigt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit im Mischer einen Zeitraum von 4 Sekunden, vorzugsweise von 3 Sekunden, noch mehr bevorzugt von 2 Sekunden, insbesondere von 1 Sekunde, nicht übersteigt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit in der Mischvorrichtung einen Zeitraum von 25 Sekunden, vorzugsweise von 20 Sekunden, insbesondere von 15 Sekunden, nicht übersteigt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischer ausgewählt ist aus einem statischen Mischer, einem dynamischen Mischer oder Kombinationen davon.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung mindestens ein organisches Lösungsmittel und Wasser oder mindestens ein organisches Lösungsmittel umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung durch ein Kraft-Lignin-(KL-) Verfahren, ein Soda-Lignin-Verfahren, ein Lignosulfonat-(LS-) Verfahren, ein Organosolv-Lignin-(OS-) Verfahren, ein Dampf-Explosions-Lignin-Verfahren, ein Hydrothermales-Verfahren, ein Ammoniak-Explosions-Verfahren, ein superkritisches CO₂-Verfahren, ein Säure-Verfahren, ein Ionisches-Flüssigkeits-Verfahren, ein biologisches-Verfahren oder ein enzymatisches Hydrolyse-Lignin-(EHL-) Verfahren erhalten wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällungsmittel Wasser oder eine verdünnte Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder eine organische Säure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, oder CO₂ ist, oder eine verdünnte Lauge, vorzugsweise Natronlauge oder Kaliumhydroxyd ist, wobei Wasser als Fällungsmittel besonders bevorzugt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällungsmittel eine Lösung ist und das Volumen des Fällungsmittels zumindest das 0,5-fache, vorzugsweise zumindest das 2-fache, insbesondere zumindest das 5-fache, des Volumens der ligninhaltigen Lösung beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällungsmittel eine Lösung ist und das Volumen des Fällungsmittels das 1-fache bis 20-fache,

vorzugsweise das 1,5-fache bis 10-fache, insbesondere das 2-fache bis 10-fache, des Volumens der ligninhaltigen Lösung beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Fällungsmittels im Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise von 3 bis 11, insbesondere von 4 bis 8, ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Suspension von Ligninpartikel im Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise von 3 bis 11, insbesondere von 4 bis 8, ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in der Mischvorrichtung eine Mischgüte der ligninhaltigen Lösung mit dem Fällungsmittel von zumindest 95% erzielt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung ein organisches Lösungsmittel enthält, vorzugsweise ein Alkohol, ein Keton oder THF, wobei Ethanol besonders bevorzugt ist, insbesondere in einer Mischung mit Wasser.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung ein organisches Lösungsmittel enthält, vorzugsweise einen C₁-bis C₅-Alkohol, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Ethan-1,2-diol, Propan-1,2-diol, Propan-1,2,3-triol, Butan-1,2,3,4-tetraol und Pentan-1,2,3,4,5-pentol; oder ein Keton, ausgewählt aus Aceton und 2-Butanon.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 5 bis 80°C, noch mehr bevorzugt von 10 bis 60°C, noch mehr bevorzugt von 15 bis 50°C, noch mehr

bevorzugt von 20 bis 30°C, durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung Lignin in einer Menge von 0,1 bis 50 g Lignin/L, vorzugsweise auf 0,5 bis 40 g/L, noch mehr bevorzugt auf 1 bis 30 g/L, noch mehr bevorzugt auf 2 bis 20 g/L, enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension von Ligninpartikel aus dem Mischer oder der Mischvorrichtung in einen Suspensionsbehälter eingebracht wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung ein organisches Lösungsmittel in einer Menge von 10 bis 90 Gew%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew%, noch mehr bevorzugt 30 bis 70 Gew%, noch mehr bevorzugt 40 bis 60 Gew%, noch mehr bevorzugt 50 bis 65 Gew%, umfasst.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung durch Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial bei einer Temperatur von 100 bis 230°C, vorzugsweise von 120 bis 230°C, noch mehr bevorzugt von 140 bis 210°C, noch mehr bevorzugt von 150 bis 200°C, noch mehr bevorzugt von 160 bis 200°C, noch mehr bevorzugt von 170 bis 200°C, noch mehr bevorzugt von 170 bis 195°C, noch mehr bevorzugt von 175 bis 190°C, erhalten wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung durch Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial bei einem Druck von 1 bis 100 bar, vorzugsweise 1,1 bis 90 bar, noch mehr bevorzugt 1,2 bis 80 bar, noch mehr bevorzugt 1,3, bis 70 bar, noch mehr bevorzugt 1,4 bis 60 bar, erhalten wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung

durch Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial, ausgewählt aus Material von Mehrjahrespflanzen, vorzugsweise Holz, Holzabfälle oder Strauchschnitt, oder Material von Einjahrespflanzen, vorzugsweise Stroh, oder biogenen Abfällen, erhalten wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung durch Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial mit einer mittleren Größe von 0,5 bis 50 mm, vorzugsweise von 0,5 bis 40 mm, noch mehr bevorzugt von 0,5 bis 30 mm, noch mehr bevorzugt von 1 bis 25 mm, noch mehr bevorzugt von 1 bis 20 mm, noch mehr bevorzugt von 5 bis 10 mm, erhalten wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelfreie ligninhaltige Lösung durch Extraktion von ligninhaltigem Ausgangsmaterial und anschließender Entfernung von noch im Extraktionsgemisch vorhandenen festen Partikel erhalten wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Ligninpartikel in der Suspension einen mittleren Durchmesser von unter 400 nm, vorzugsweise von unter 250 nm, noch mehr bevorzugt von unter 200 nm, noch mehr bevorzugt von unter 150 nm, insbesondere von unter 100 nm, aufweisen.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 50% oder mehr der Ligninpartikel in der Suspension eine Größe, gemessen als hydrodynamischer Durchmesser (HD), insbesondere gemessen mit dynamischer Lichtstreuung (DLS), von unter 400 nm, vorzugsweise von unter 300 nm, noch mehr bevorzugt von unter 250 nm, insbesondere von unter 150 nm, noch mehr bevorzugt von unter 100 nm, aufweisen.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 60% oder mehr, vorzugsweise zumindest 70% oder mehr, noch bevorzugter zumindest 80% oder

mehr, insbesondere zumindest 90% oder mehr, der Ligninpartikel in der Suspension eine Größe, gemessen als hydrodynamischer Durchmesser (HD), insbesondere gemessen mit dynamischer Lichtstreuung (DLS), von unter 500 nm, vorzugsweise von unter 300 nm, noch mehr bevorzugt von unter 250 nm, noch mehr bevorzugt von unter 200 nm, insbesondere von unter 100 nm, aufweisen.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Fällungsmittel ein flüssiges Fällungsmittel ist und derart zugegeben wird, dass die Konzentration eines Lösungsmittels in der ligninhaltigen Lösung im Bereich von 1 bis 10.000 Gew%/s, vorzugsweise 10 bis 5.000 Gew%/s, vorzugsweise 10 bis 1.000 Gew%/s, vorzugsweise 10 bis 100 Gew%/s, insbesondere 50 bis 90 Gew%/s, im Mischer oder in der Mischvorrichtung reduziert wird.

Fig. 2

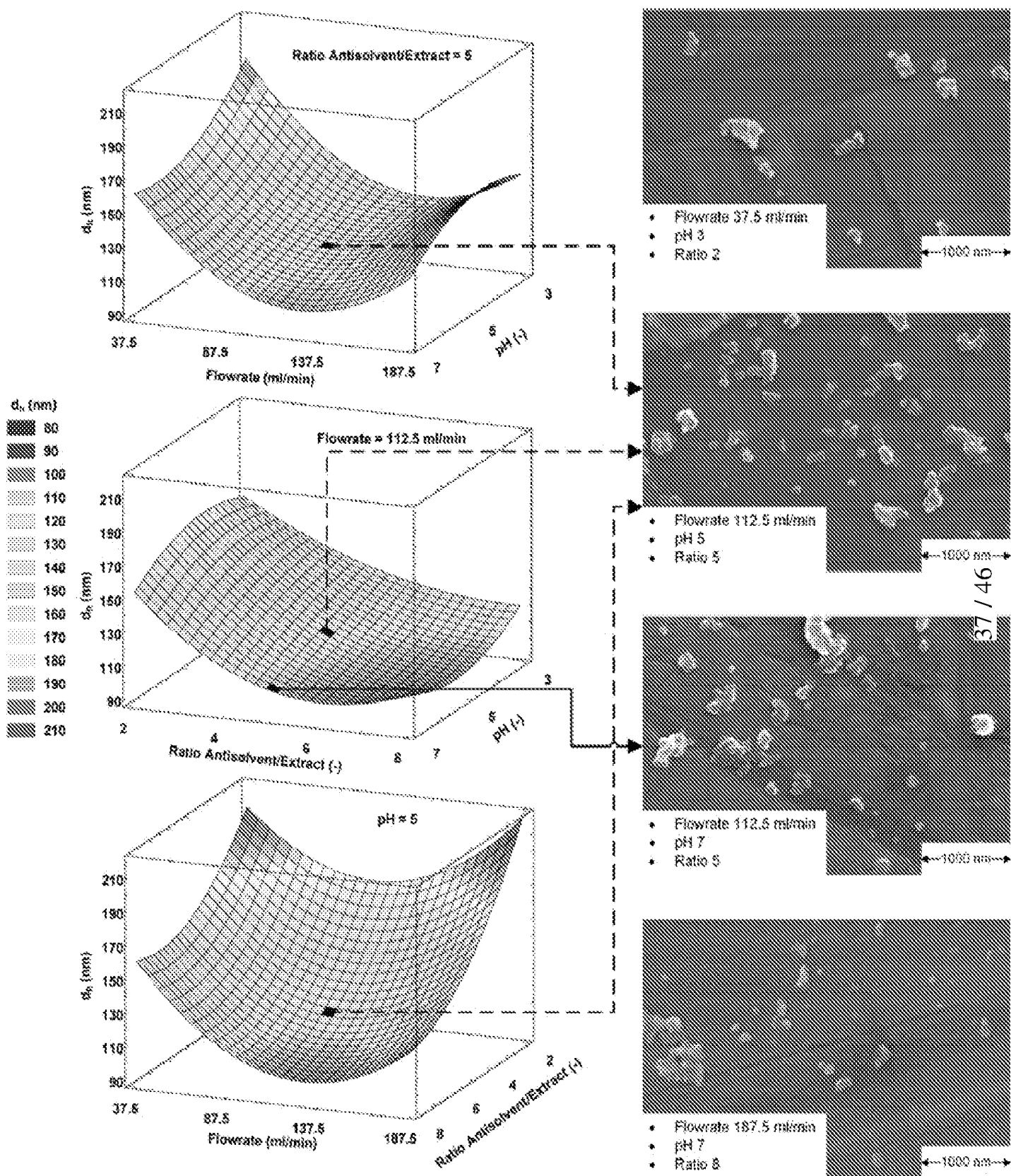


Fig. 3

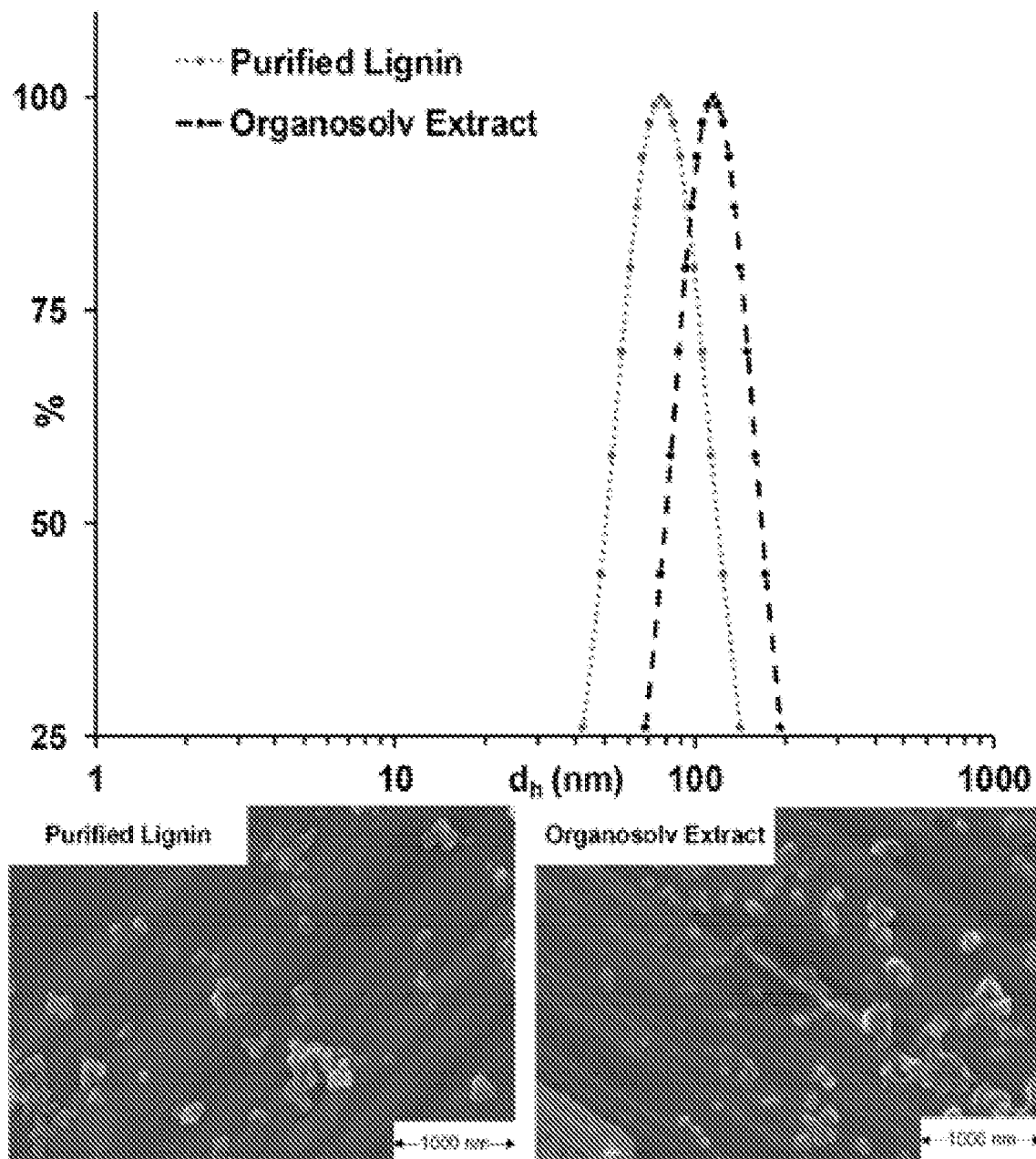
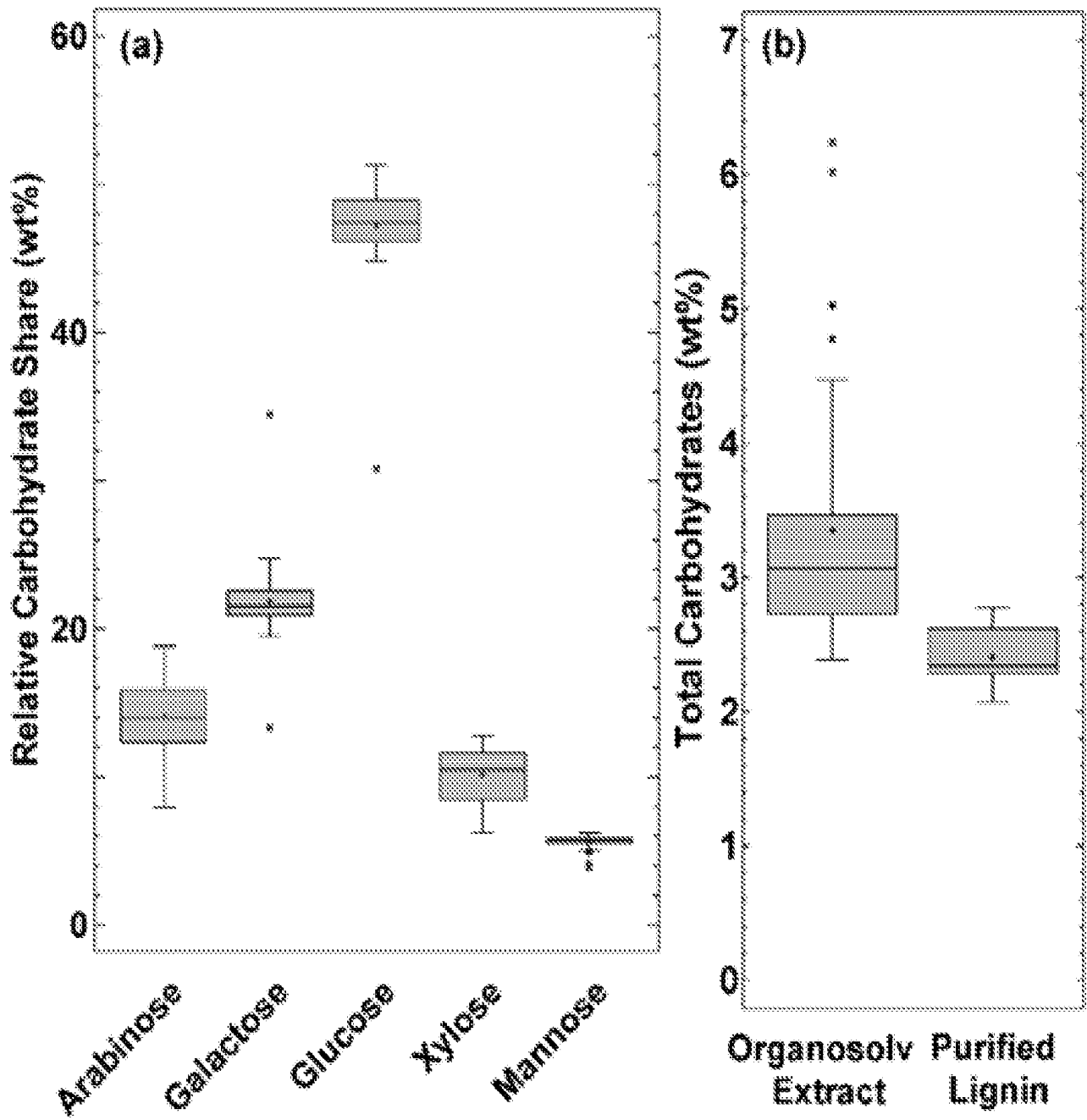


Fig. 4



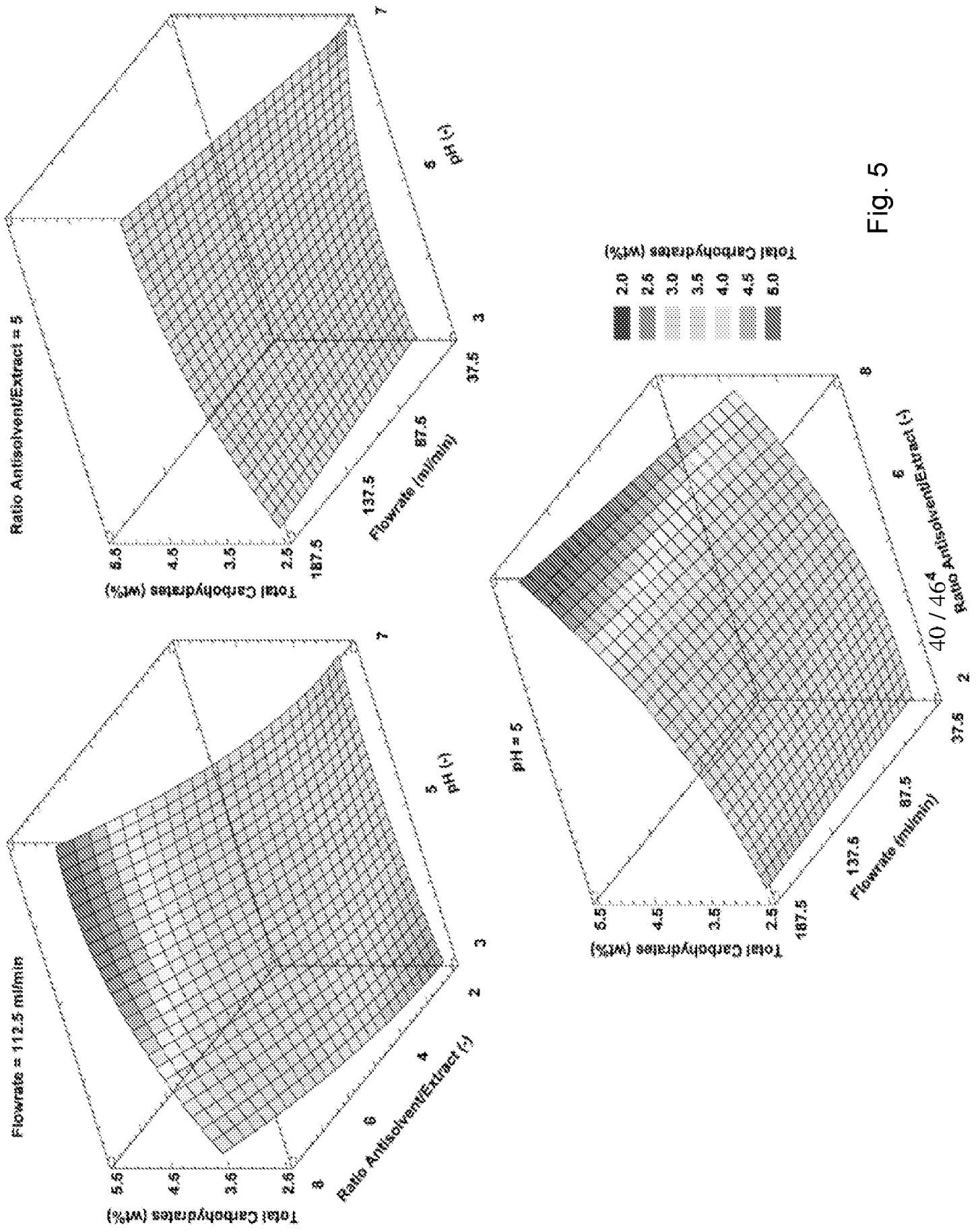


Fig. 5

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:

C07G 1/00 (2011.01); **C08L 97/00** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:

C07G 1/00 (2013.01); **C08L 97/005** (2013.01); **B82Y 40/00** (2017.08)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):

C07G, C08L, B82Y

Konsultierte Online-Datenbank:

EPDOC, WPIAP

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **27.06.2018** eingereichten Ansprüchen **1-28** erstellt.

Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	Beisl, Stefan et. al. „Production of micro- and nanoscale lignin from wheat straw using different precipitation setups“ <i>Molecules</i> (2018), 23(3), 633/1-633/14, publiziert am 11. März 2018 [online], [abgerufen am 24.04.2018]. Abgerufen im Internet <URL: https://www.mdpi.com/1420-3049/23/3/633/htm > Gesamtes Dokument, insbesondere Abschnitte 2.1., 2.2., 2.3, 3.1, 3.2.1, 3.2.2 (setup (b) und setup (c)); Fig. 1,3,5,9; Zusammenfassung; in der Anmeldung zitiert.	1-28

Datum der Beendigung der Recherche:

26.04.2019

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

MÜLLER-HIEL Renate

*) **Kategorien** der angeführten Dokumente:

X Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.

Y Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindungen für einen Fachmann naheliegend** ist.

A Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.

P Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.

E Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).

& Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.

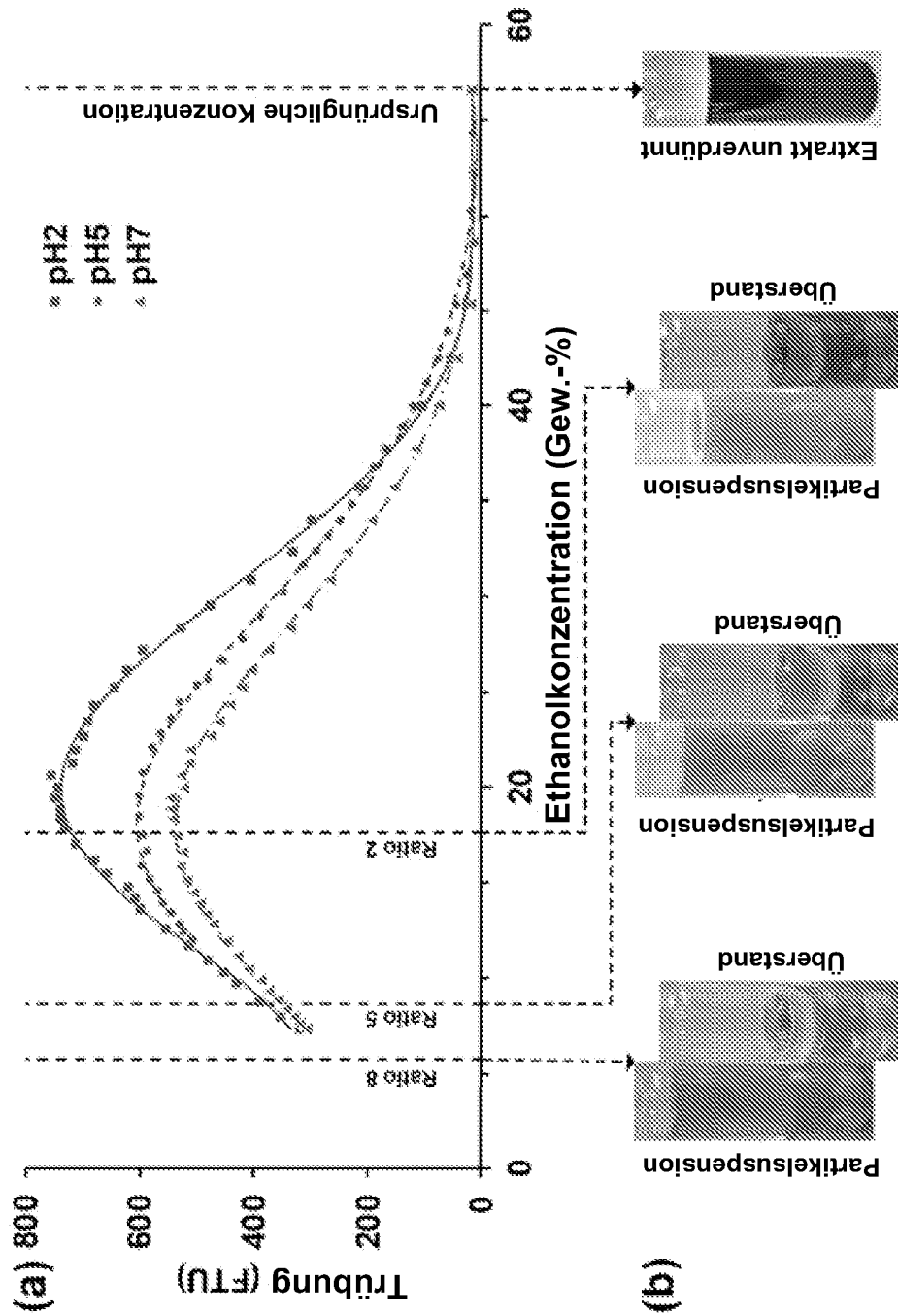


Fig. 1

Fig. 2

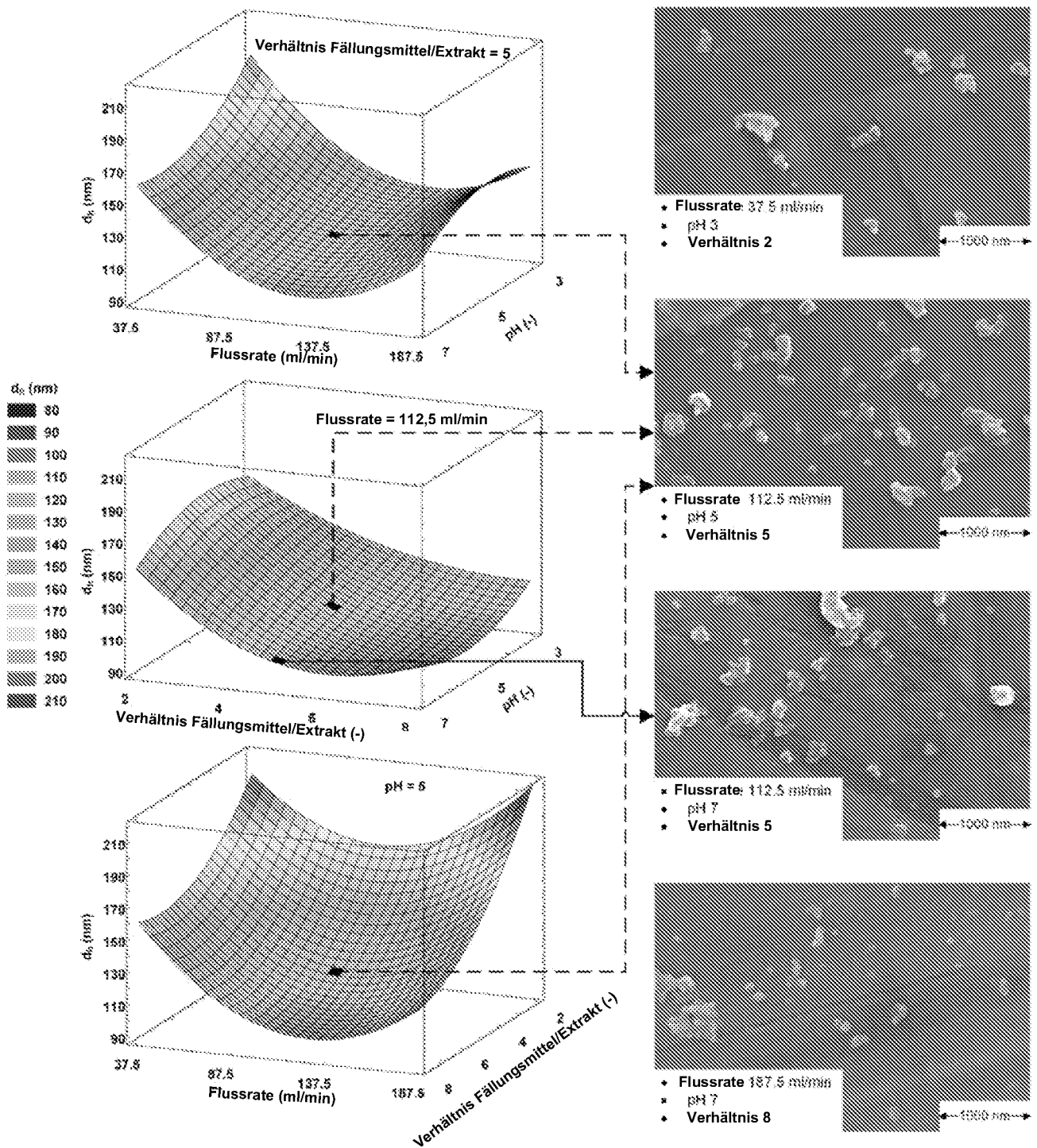


Fig. 3

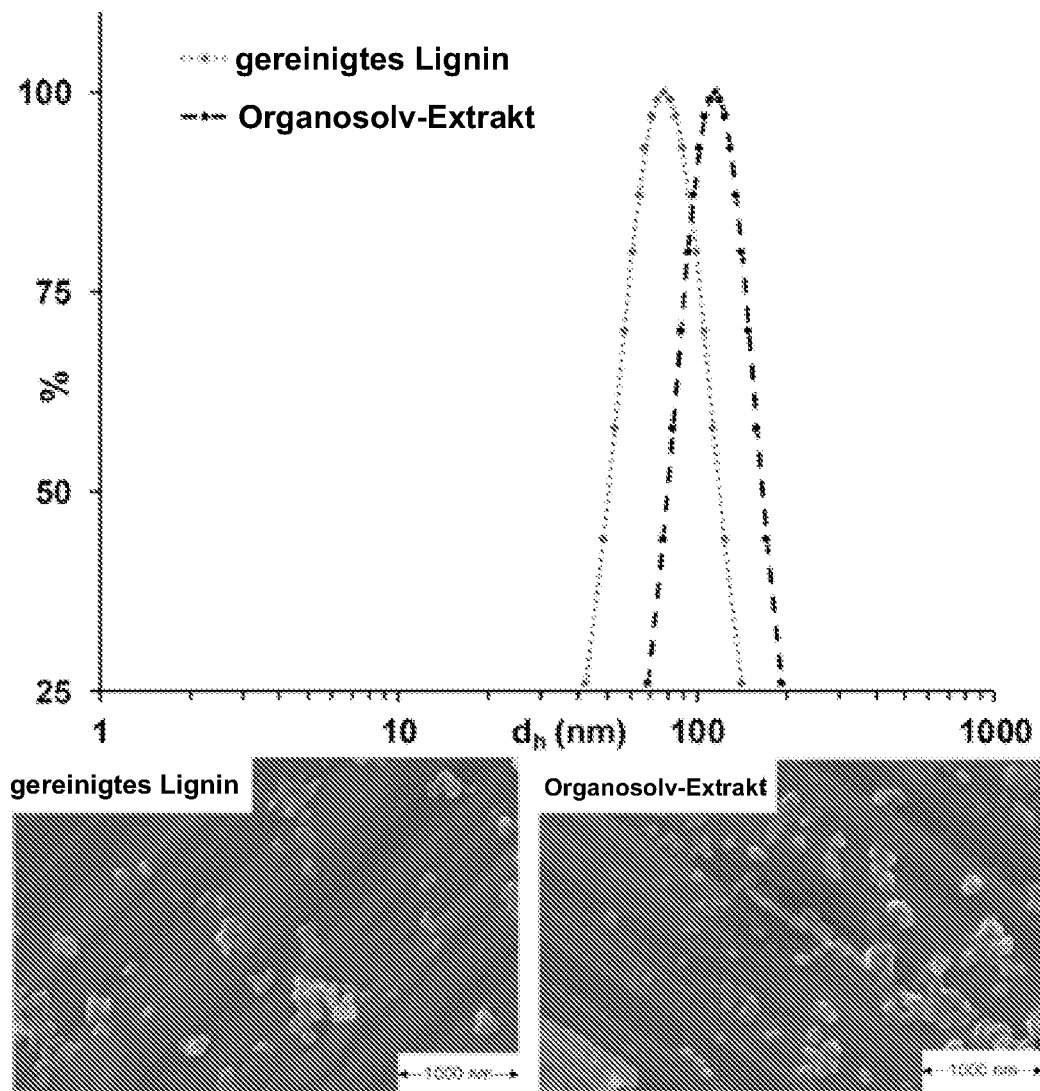
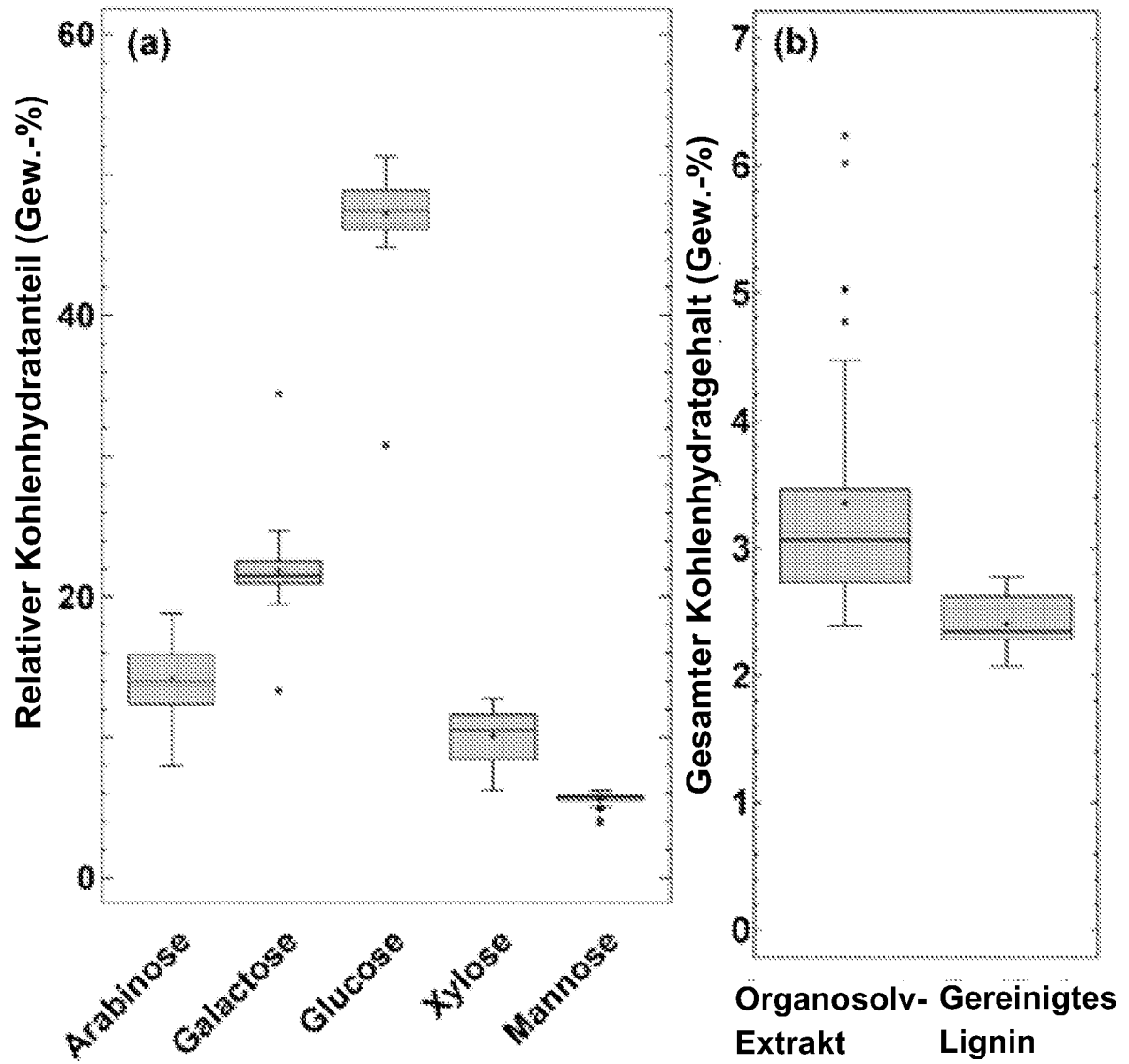


Fig. 4



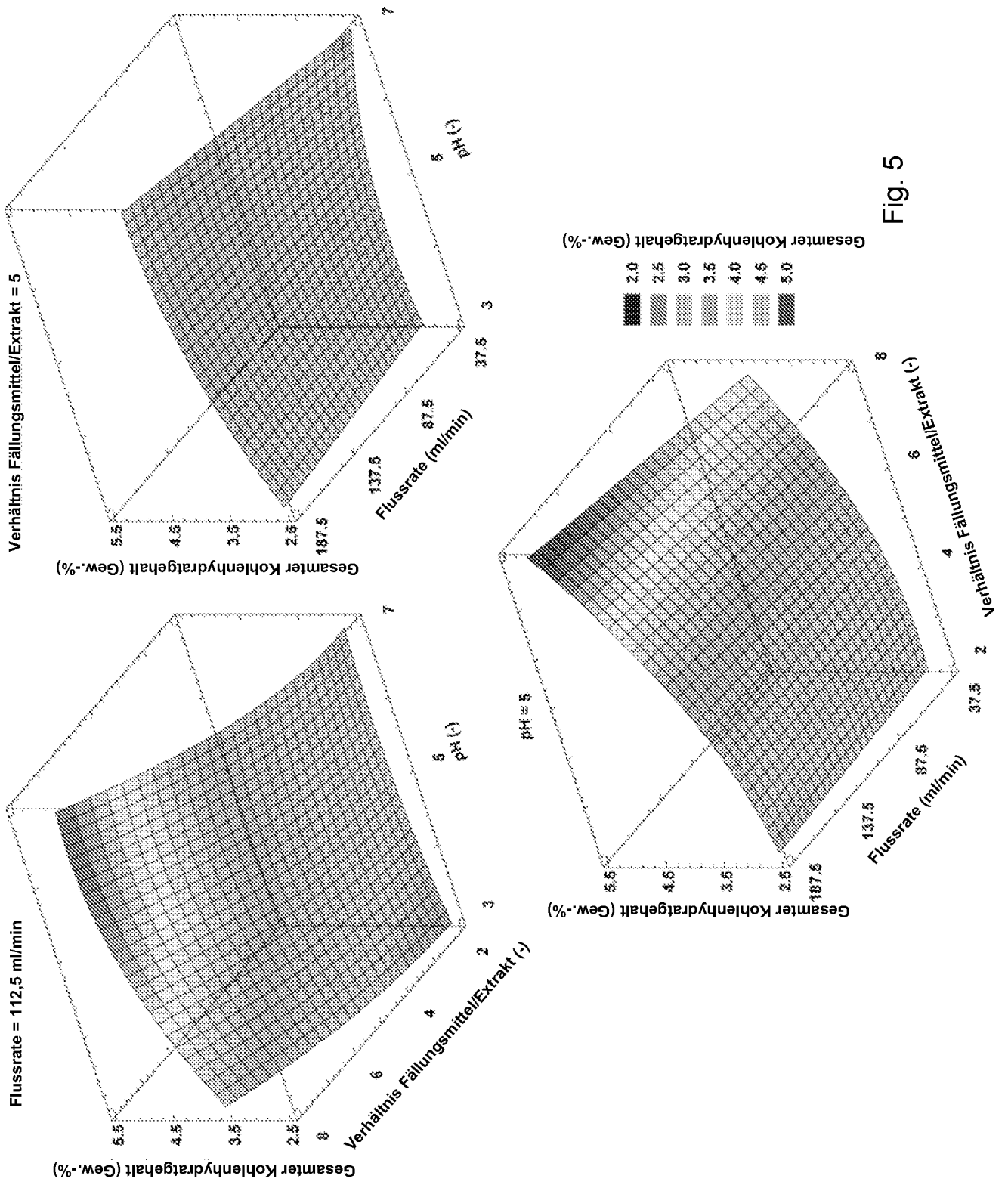


Fig. 5