

# Vanillin durch Adsorption aus Schwarzlauge und elektrochemischen Abbau von Lignin

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Dominik Schmitt**

geb. in Mainz

Mainz, 2015

---

Dekan:

Erster Gutachter:

Zweiter Gutachter:

Fachnahes Mitglied der Prüfungskommission:

Datum der Promotionsprüfung:

29.10.2015

*„Für Johanna und alle, die noch kommen“*



## Danksagung



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Lignin und Schwarzlauge .....	4
1.1.1	Ligninursprung und Eigenschaften .....	4
1.1.2	Der Kraft-Prozess und Zusammensetzung von Schwarzlauge .....	7
1.1.3	Oxidative Lignin-Abbaumethoden und Ligninmodelverbindungen .....	12
1.2	Grundlagen und Anwendung der elektroorganischen Synthese .....	19
1.2.1	Die Cation-Pool-Methode .....	21
1.2.2	Elektroorganische Kreuzkupplungsreaktionen .....	23
1.2.3	Elektrochemischer Abbau von Lignin .....	25
1.3	Adsorption an Ionenaustauscherharzen .....	30
1.3.1	Herstellung und Eigenschaften von stark basischen Anionenaustauscherharzen.....	31
1.3.2	Adsorption von organischen Ionen an stark basischen Anionenaustauschern .....	32
1.4	Anwendungsgebiete von Phenolderivaten .....	34
1.4.1	Vanillin als Baustein in der organischen Synthese .....	35
1.4.2	Polymere aus nachwachsenden Phenolderivaten .....	37
2	Zielsetzung.....	41
3	Diskussion.....	43
3.1	Ausbeutenbestimmung durch Zugabe eines internen Standards.....	43
3.1.1	Ermittlung von Kalibrierfaktoren für relevante Analyten .....	43
3.1.2	Einfluss von Analytkonzentration und Flächenverhältnis auf Kalibrierfaktoren.....	44
3.1.3	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unter Berücksichtigung des Zeitpunktes der ISTD-Zugabe.....	46
3.2	Adsorption aus Schwarzlauge .....	48
3.2.1	Ionenaustausch in Schwarzlauge im Stufenprozess.....	48

3.2.2	Isolierung, Charakterisierung und Synthese von ( <i>E</i> )-4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben.....	56
3.2.3	Ionenaustausch in Schwarzlauge im kontinuierlichen Prozess und Optimierung der Prozessführung.....	58
3.2.4	Einfluss der Flussrate auf den Adsorptions- und Desorptionsprozess.....	64
3.2.5	Wiederverwendbarkeit des eingesetzten Ionenaustauscherharzes.....	65
3.2.6	Einfluss der Zusammensetzung des Desorptionssystems auf die Freisetzung von adsorbierten Phenolaten .....	67
3.2.7	Adsorptionsexperimente im Schwarzlauge-Modellsystem .....	70
3.2.8	Einfluss der Belastung auf den Desorptionsprozess .....	72
3.2.9	Untersuchung der Fraktionierung in Modellsystemen .....	74
3.2.10	Fraktionierte Desorption von Phenolderivaten nach Adsorption aus Schwarzlauge .....	77
3.2.11	Substrateinfluss auf die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften.....	83
3.2.12	Fazit zur Adsorption aus Schwarzlauge .....	86
3.3	Elektrochemischer Abbau von <i>Kraft-Lignin</i> an diversen Elektroden .....	87
3.3.1	Untersuchung verschiedener Elektrodenmaterialien .....	88
3.3.2	Vorteile von Ni-Schaum- und Netz-Elektroden gegenüber planaren Elektroden.....	92
3.3.3	Anwendung des Prozesses auf verschiedene Ligninsorten.....	95
3.3.4	Aktivierung von Ni-Schaumelektroden .....	97
3.3.5	Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von Lignin .....	100
3.3.6	Erhöhung der Rohproduktqualität durch oxidative Entfernung elektronenreicher aromatischer Verbindungen .....	103
3.3.7	Einfluss der Temperatur auf den elektrochemischen Abbau von Lignin .....	107
3.3.8	Produktisolierung durch Ionenaustausch im Stufen- und im kontinuierlichen Prozess .....	109
3.3.9	Adsorption von Vanillin (4) an stark basischem Anionenaustauscherharz im präparativen Maßstab.....	112
3.3.10	Elektrolyse bei hohen Ligninkonzentrationen und Optimierung des Prozesses.....	113
3.3.11	Fazit zum elektrochemischen Abbau von <i>Kraft-Lignin</i> .....	117
3.4	Kombination von Adsorption und elektrochemischem Abbau.....	118

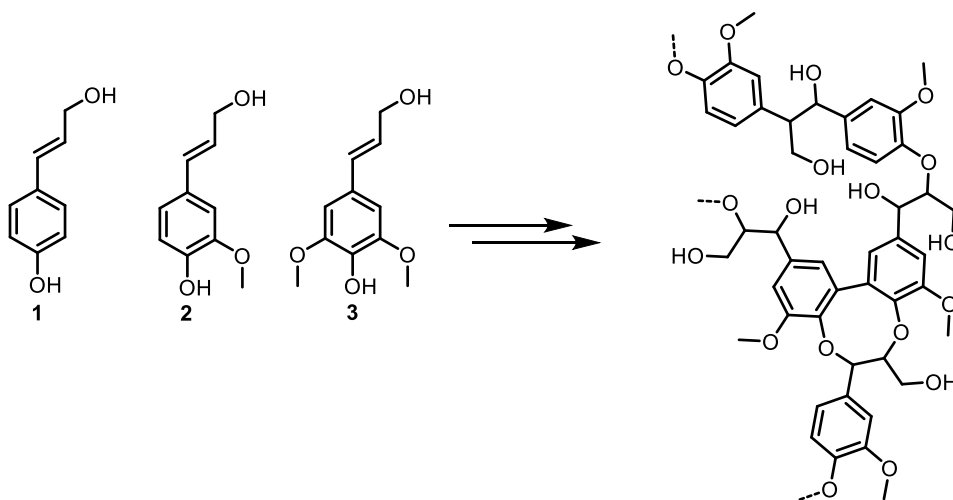
3.4.1	Elektrochemische Behandlung von Schwarzlauge .....	118
3.4.2	Elektrochemische Behandlung von abgereicherter Schwarzlauge .....	119
3.4.3	Optimierung des elektrochemischen Abbaus von <i>Kraft-Lignin</i> in abgereicherter Schwarzlauge.....	122
3.4.4	Fazit zur Kombination von Adsorption und elektrochemischer Oxidation von <i>Kraft-Lignin</i> .....	124
4	Zusammenfassung.....	126
5	Ausblick.....	130
6	Experimentalteil .....	134
6.1	Allgemeine Methoden.....	134
6.2	AAV1: Kalibrierung des Gaschromatographen.....	138
6.3	Konventionelle Isolierung verschiedener Phenolderivate aus Schwarzlauge.....	142
6.4	AAV2: Adsorption aus Schwarzlauge im Stufen-Prozess .....	143
6.5	Isolierung von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben aus Schwarzlauge .....	145
6.6	Synthese von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben .....	146
6.6.1	4-( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)oxy-3-methoxybenzaldehyd .....	146
6.6.2	( <i>E</i> )-4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben .....	147
6.7	AAV3: Adsorption aus Schwarzlauge-Modellsystemen im kontinuierlichen Prozess.....	149
6.8	AAV4: Adsorption aus Schwarzlauge im kontinuierlichen Prozess.....	150
6.9	AAV5: Wiederholte Adsorption aus Schwarzlauge an Dowex Monosphere 550a OH.....	155
6.10	AAV6: Fraktionierte Desorption nach Adsorption aus Schwarzlauge-Modellsystemen.....	157
6.11	AAV7: Fraktionierte Desorption nach Adsorption aus Schwarzlauge .....	159
6.12	Synthese von 4-Hydroxy-3-methoxystilben .....	161
6.13	AAV8: Substrateinfluss auf das Desorptionsverhalten nach Adsorption in Modellsystemen.....	162
6.14	AAV9: Elektrochemischer Abbau von Lignin an verschiedenen Elektrodenmaterialien.....	164
6.15	Elektrochemische Behandlung von Vanillin (4) an Ni-Schaumelektroden.....	180
6.16	AAV10: Produktisolierung nach Elektrolyse durch Adsorption im Stufen-Prozess.....	181

---

6.17	Belastungsuntersuchung zur Adsorption von Vanillin (4) im kontinuierlichen Prozess .....	182
6.18	AAV11: Anreicherung von Vanillin an Ionenaustauscherharz nach elektrochemischem Abbau .....	184
6.19	AAV12: Elektrochemische Behandlung von Schwarzlauge .....	185
6.20	AAV13: Elektrochemische Behandlung von abgereicherter Schwarzlauge .....	186
6.21	AAV14: Aktivierung von Ni-Schaumelektroden in Schwarzlauge .....	189
7	Anhang.....	192
7.1	Strukturdaten zur Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen.....	192
7.1.1	4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben.....	192
8	Abkürzungsverzeichnis .....	194
9	Literaturverzeichnis.....	196

# 1 Einleitung

Phenole stellen eine Gruppe von Feinchemikalien mit einem breiten industriellen Anwendungsfeld dar. Verbindungen dieser Klasse werden als Wirkstoffe, Nahrungsmittelzusätze, Konservierungsmittel, als Bausteine in der organischen Synthese und Vorstufen für verschiedene Polymere eingesetzt.<sup>[1-5]</sup> Der Ursprung dieser Verbindungen liegt dabei nahezu ausschließlich in fossilen Rohstoffen. Durch petrochemische Methoden werden jedes Jahr bis zu 10 Millionen Tonnen an Phenol und dessen Veredelungsprodukten gewonnen (Stand 2008).<sup>[6]</sup> Der Bedarf an Phenol übersteigt dabei drastisch die Mengen, die durch Steamcracken aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden kann, sodass zusätzlich Benzol durch den Cumol-Prozess zu Phenol umgesetzt wird.<sup>[7]</sup> Die zunehmende Verknappung fossiler Rohstoffe bei gleichzeitigem steigendem Bedarf macht eine Erschließung nachwachsender Phenol- und Aromatenquellen erforderlich.<sup>[8]</sup> Die größte natürlich vorkommende Quelle für aromatische Feinchemikalien ist Lignin.<sup>[9,10]</sup> Der biopolymere Holzbestandteil wird aus drei verschiedenen Phenylpropaneinheiten, *p*-Coumarylalkohol (**1**), Coniferylalkohol (**2**) und Sinapylalkohol (**3**), den sogenannten Monolignolen, aufgebaut (Schema 1).<sup>[11]</sup>



Schema 1: Aufbau von Lignin durch enzymatische Polymerisation der Monolignole *p*-Coumarylalkohol (**1**), Coniferylalkohol (**2**) und Sinapylalkohol (**3**).<sup>[11]</sup>

Diese Zusammensetzung erklärt den hohen Anteil aromatischer Strukturelemente der diesen Rohstoff äußerst attraktiv für die Gewinnung von Feinchemikalien macht.<sup>[12]</sup> Die Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen setzt voraus, dass die zeitintensive Umsetzung der Biomasse, die auf natürlichem Weg mehrere Millionen Jahre in Anspruch nimmt, durch moderne katalytische Prozess in kurzer Zeit und nach Möglichkeit unter atmosphärischen Bedingungen stattfinden kann.<sup>[13]</sup> Im Rahmen moderner Gewinnungsprozesse für Cellulose zur Papierproduktion findet ein erster

Behandlungsschritt von pflanzlicher Biomasse statt, der zu einem ersten Aufschluss der Biomasse und der Trennung der letztlich unlöslichen Cellulose von Lignin und Hemicellulosen ermöglicht. Aufbauend auf diesen Prozessen, die jährlich Biomasse im multi-millionen-Tonnen-Maßstab umsetzen, können Prozesse entwickelt werden, die gezielt zur Gewinnung von flüssigen Treibstoffen, festen Energieträgern und aromatischen Feinchemikalien führen. Insbesondere letztere sind von großer Bedeutung zur Erhaltung bestehender chemischer Produktionskaskaden. Heutzutage werden bereits Prozesse erprobt, die katalytisch den Abbau der verschiedenen Holzpolymere zu niedermolekularen Fragmenten ermöglichen.<sup>[10]</sup>

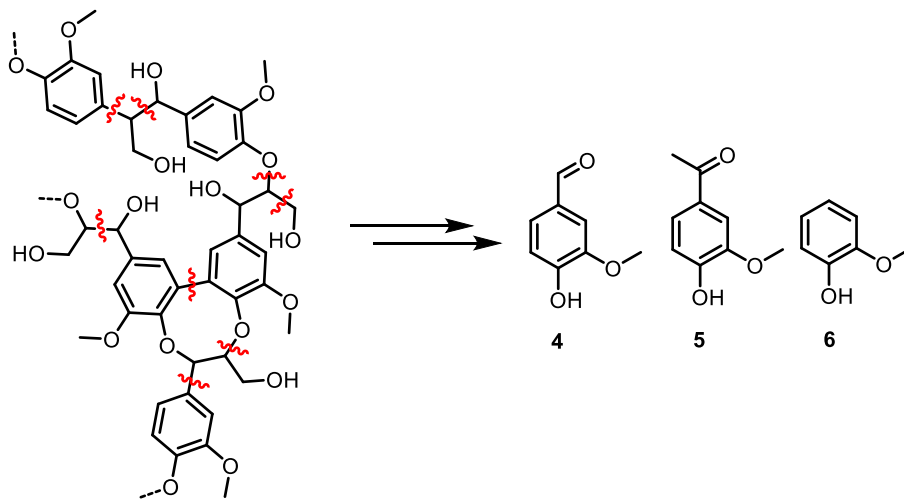
**Tabelle 1:** E-Faktoren für verschiedene Produkte der chemischen Industrie, die von petrochemischen Prozessen abhängig sind.<sup>[14]</sup>

Eintrag	Produktionsbereich	Produktionskapazitäten <sup>[a]</sup>	E-Faktor
		[Jahrestonnen]	[kg <sub>Abfall</sub> · kg <sub>Produkt</sub> <sup>-1</sup> ]
1	Grundchemikalien	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>6</sup>	<1 – 5
2	Feinchemikalien	10 <sup>2</sup> – 10 <sup>4</sup>	5 – >50
3	Pharmazeutika	10 – 10 <sup>3</sup>	25 – >100

[a] = Jährliche Produktion in dem jeweiligen Bereich weltweit oder Kapazitäten eines Einzelstandorts.

Voraussetzungen für einen erfolgreichen und industriell relevanten Katalyseprozess ist dabei sowohl Wirtschaftlichkeit als auch die Berücksichtigung von Umwelteffekten. Ein effizientes Katalysesystem sollte dabei eine hohe Atomökonomie sowie einen niedrigen E-Faktor aufweisen.<sup>[14,15]</sup> Dies bedeutet eine hohe Umsatzzahl, einen hohen Umsatz pro Zeiteinheit sowie möglichst milde umwelt- und kostenschonende Reaktionsbedingungen.<sup>[16]</sup> Biomasse kann dabei zur Produktion von Grundchemikalien, Feinchemikalien und zu dessen Veredelungsprodukten wie beispielsweise Pharmazeutika eingesetzt werden.<sup>[17]</sup> Durch die Weiterentwicklung des Steamcrack-Verfahrens konnte die Effizienz deutlich gesteigert werden, was zu geringeren Preisen und niedrigen E-Faktoren bei der Produktion von Grundchemikalien führte (Tabelle 1).<sup>[16]</sup> Die Produktion von aromatischen Feinchemikalien und darauf aufbauend von Veredelungsprodukten aus nachwachsenden Rohstoffen bietet das größte Potenzial unter wirtschaftlichen Aspekten sowie bei der Verringerung bestehender E-Faktoren und den damit einhergehenden Abfallströmen.<sup>[16]</sup> Die Nutzung von Lignin bietet aufgrund der Vielzahl an aromatischen Strukturelemente die besten Voraussetzungen um nachhaltig die Produktion von Feinchemikalien wie Vanillin (**4**), Acetovanillon (**5**) und Guajakol (**6**) zu realisieren (Schema 2). Allerdings ist keines der bekannten katalytischen Verfahren zur Umsetzung von pflanzlicher Biomasse zu bestehenden petrochemischen Prozessen konkurrenzfähig.<sup>[18]</sup> Zunehmender Preisdruck und die bereits genannte Verknappung wird jedoch in Zukunft zu einer erhöhten

Nachfrage nach solchen Prozessen führen, sodass auf diesen Gebieten auf lange Sicht Forschungsbedarf bestehen wird.



Schema 2: Zugang zu den Feinchemikalien Vanillin (4), Acetovanillon (5) und Guajakol (6) durch Depolymerisation und Abbau von Lignin.

## 1.1 Lignin und Schwarzlauge

### 1.1.1 Ligninursprung und Eigenschaften

Das Biopolymer Lignin stellt einen der Hauptbestandteile pflanzlicher Biomasse dar.<sup>[19,20]</sup> Zusammen mit Cellulose und Hemicellulosen bildet Lignin ein Kompositmaterial, das Flexibilität mit Robustheit kombiniert und auf diesem Weg die Widerstandsfähigkeit von Hölzern ermöglicht (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Die Kristallinität der Cellulose ist dabei für die Robustheit verantwortlich. Das lineare Biopolymer Cellulose bildet dabei lange Ketten aus  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpften Glucoseeinheiten.<sup>[21]</sup>

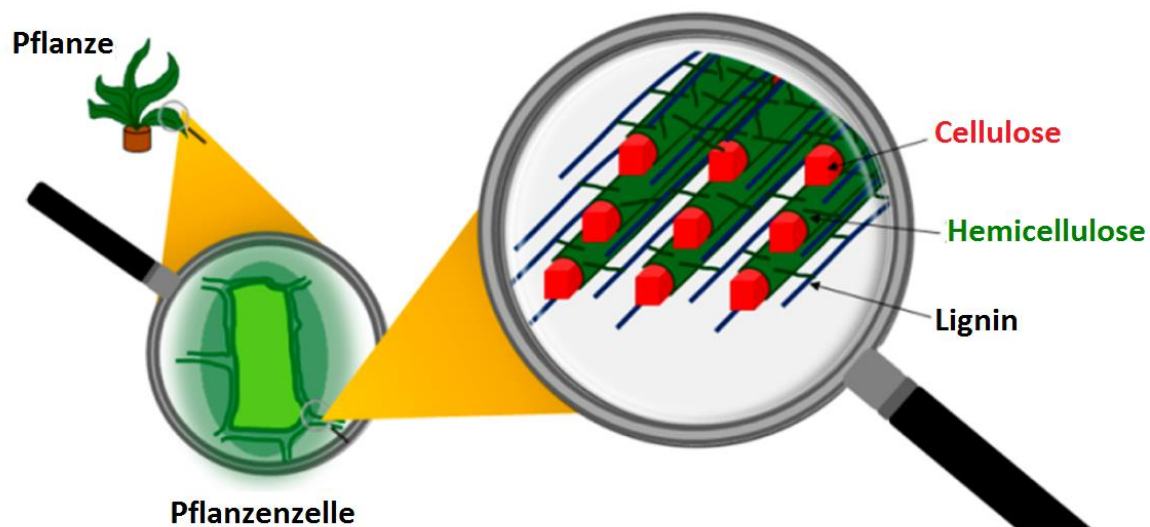
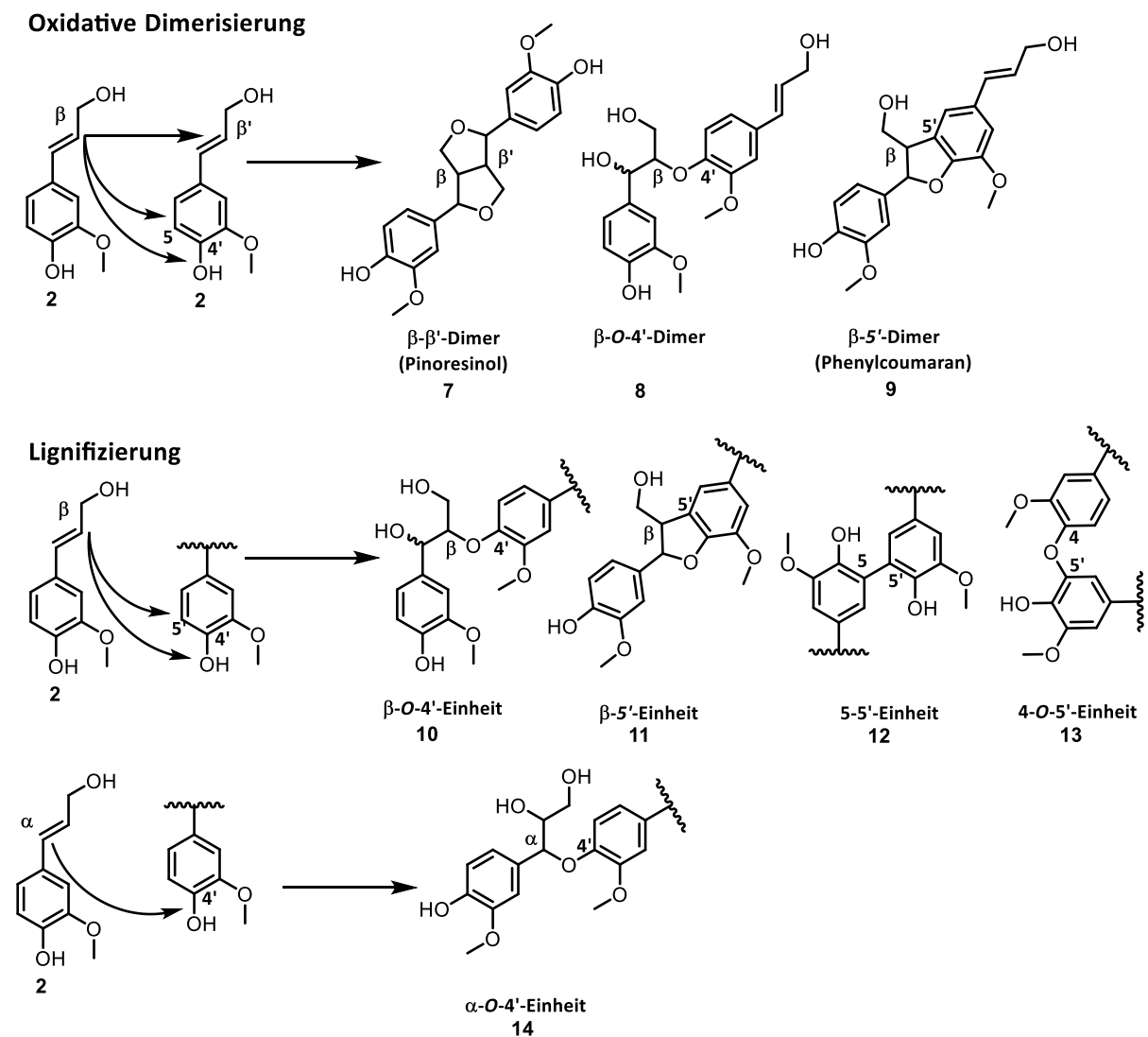


Abbildung 1: Schematischer Aufbau pflanzlicher Biomasse durch die drei Biopolymere Cellulose, Hemicellulose und Lignin.<sup>[9]</sup>

Tabelle 2: Einfluss des Biomassenursprungs auf die Zusammensetzung aus Hemicellulose, Cellulose und Lignin der pflanzlichen Biomasse.<sup>[11,22,23]</sup>

Eintrag	Biomassenursprung	Anteil Hemicellulose	Anteil Cellulose	Anteil Lignin
		[%]	[%]	[%]
1	Miscanthus (Gräser)	24-33	45-52	9-13
2	Rutenhirse	26-33	37-32	17-18
3	Maisstroh	31	37	18
4	Pappeln	16-22	42-48	21-27
5	Eukalyptus	24-28	39-46	39-32
6	Koniferen	23	46	28

Die Ausbildung starker intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen führt letztlich zum kristallinen Charakter und erklärt die Stabilität des Polymers. Der amorphe Charakter des Lignins sorgt für die hohe Flexibilität des Holzes und verknüpft die kristallinen Cellulose-Domänen miteinander. Der Ligninanteil in Hölzern hängt dabei von verschiedenen Parametern ab und liegt in der Regel im Bereich von 15 – 35%. Insbesondere der Ursprung der Biomasse ist dabei von Bedeutung, aber auch die Verfügbarkeit von Nährstoffen, sowie klimatische Bedingungen beeinflussen die Zusammensetzung der einzelnen Hölzer (Tabelle 1).<sup>[11]</sup> In Deutschland besteht der Großteil der Waldflächen, die letztlich für die Papierproduktion genutzt werden, aus Koniferenhölzern, die einen Ligninanteil von ca. 28% aufweisen.<sup>[23]</sup> Die chemische Struktur des Lignins ist dabei auf eine statistische, enzymatische Polymerisation der Phenylpropaneinheiten (1) – (3) zurückzuführen.<sup>[24]</sup>



Schema 3: Unterschiede zwischen Dimerisierungs- und Lignifizierungsreaktionen die zum Aufbau von Lignin führen.<sup>[25]</sup>

Im Lignin werden die Strukturelemente, die auf *p*-Coumaryl- (**1**), Coniferyl- (**2**) und Sinapylalkohol (**3**) zurückzuführen sind, aufgrund der Substitutionsmuster am aromatischen Kern als *p*-Hydroxyphenyl- (H), Guajacyl- (G) bzw. Syringyl- (S)-Einheiten bezeichnet. Beim Aufbau des Polymers gilt es zwischen der selteneren Dimerisierung von zwei Monolignolen und der hauptsächlich stattfindenden Lignifizierung, der schrittweisen Verlängerung eines Ligninmoleküls, zu unterscheiden. Bei der Dimerisierung von zwei Monolignolen können Strukturen gebildet werden wie das  $\beta$ -5'- (**7**)-,  $\beta$ -O-4' (**8**)- oder  $\beta$ - $\beta$ '-Dimer (**9**), die im Rahmen der Lignifizierung nicht oder lediglich deutlich seltener gebildet werden. Gebildete Dimere können dann ebenfalls zur Lignifizierung beitragen und in das Polymer eingebaut werden. Aufgrund der geringeren Häufigkeit der Dimerisierung treten die daraus resultierenden Strukturelemente jedoch deutlich seltener im Ligningerüst auf (Schema 3). Die Bildung von  $\beta$ - $\beta$ '-Strukturelementen ist aufgrund des unterschiedlichen Verknüpfungsmechanismus im Rahmen der Lignifizierung nicht möglich. Das mit Abstand häufigste Strukturelement der Lignifizierung ist die  $\beta$ -O-4' (**10**)-Einheit. Weitere deutlich seltener auftretende Verknüpfungsarten sind die  $\beta$ -5' (**11**)-, 5-5' (**12**)-, 4-O-5' (**13**)- und die  $\alpha$ -O-4' (**14**)-Einheiten (Tabelle 3).<sup>[25–27]</sup>

**Tabelle 3:** Anteil der verschiedenen Verknüpfungstypen des Lignins in Weichhölzern.<sup>[26]</sup>

Eintrag	Verknüpfungstyp	Dimerstruktur	Anteil des Verknüpfungstyps in Weichholz [%]
1	$\beta$ -O-4'	$\beta$ -Arylether	45-50
2	5-5'	Biphenyl	18-25
3	$\beta$ -5'	Phenylcoumaran	9-12
4	$\alpha$ -O-4'	$\alpha$ -Arylether	6-8
5	4-O-5	Diarylether	4-8
6	$\beta$ - $\beta$ '	Pinoresinol	3

Die  $\beta$ -O-4' (**10**)-Einheit ist dabei nicht nur das häufigste Strukturelement, sondern auch die am leichtesten zu spaltende Verknüpfungsstelle im Biopolymer. Aus diesem Grund sind Modellverbindungen dieses Typs die am weitesten verbreitetsten zur Untersuchung von Abbauprozessen von Lignin.<sup>[28–30]</sup> Das robusteste und chemisch inerteste Strukturelement stellt die 5-5' (**12**)-Verknüpfungseinheit dar. Die Inhomogenität des Lignins sowie die unterschiedliche Widerstandsfähigkeit der verschiedenen Strukturelemente, erschwert die Entwicklung universeller und nutzbarer Abbauprozesse, die in der Lage sind alle Strukturelemente sinnvoll abzubauen. Aus diesem Grund wird der Fokus der Forschung auf den Abbau der  $\beta$ -O-4' (**10**)-Einheit gelegt.<sup>[31]</sup> Die physikalischen Eigenschaften des Lignins, die sich letztlich auf die Eigenschaften und physikalische

Widerstandsfähigkeit des jeweiligen Lignins auswirken, ist stark vom Anteil der H-, G- und S-Einheiten im Lignin abhängig. Aufgrund des hohen Substitutionsgrades am aromatischen Kern der S-Einheiten treten Verzweigungen im Polymer deutlich seltener auf als in Ligninen, die hauptsächlich aus H- und G-Einheiten aufgebaut werden (Abbildung 2). Ein hoher Anteil an G-Einheiten tritt dabei häufig in Koniferen auf, die den Hauptanteil des mitteleuropäischen Waldbestandes darstellen. Ein hoher Anteil an S-Einheiten hingegen ist typisch für viele Gräser und Laubhölzer.<sup>[11]</sup> Höher verzweigtes Lignin führt zu einem erhöhten amorphen Charakter des Lignins, was direkt zu einer erhöhten Duktilität von Koniferen im Vergleich zu Laubhölzern führt. Neben diesen physikalischen Unterschieden weisen die höher verzweigten Lignine der Koniferen, eine höhere chemische und biologische Resistenz auf und verrotten langsamer. Ein Grund hierfür ist der höhere Anteil an 5-5'(12)-Verknüpfungen der G-Einheiten. G-Einheiten sind im Gegensatz zu S-Einheiten aufgrund des vorliegenden Substitutionsmusters in der Lage diese direkte C-C-Knüpfung aufzubauen, die deutlich aufwendiger ist, chemisch bzw. biochemisch zu spalten.<sup>[25]</sup>

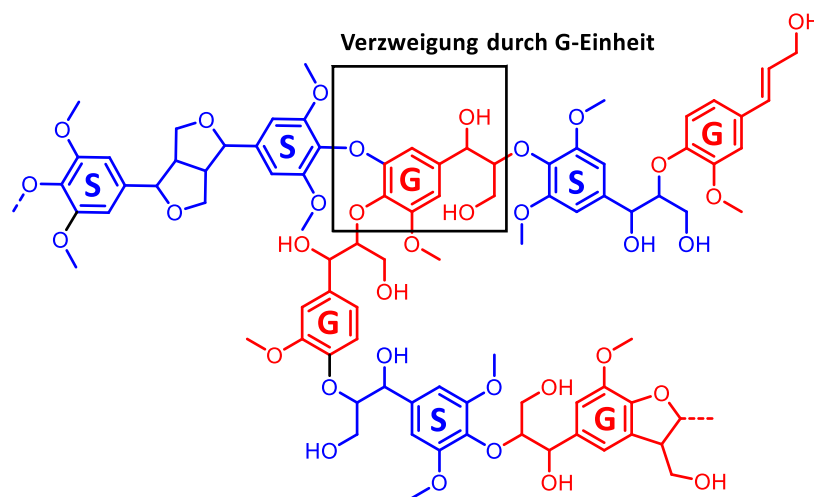
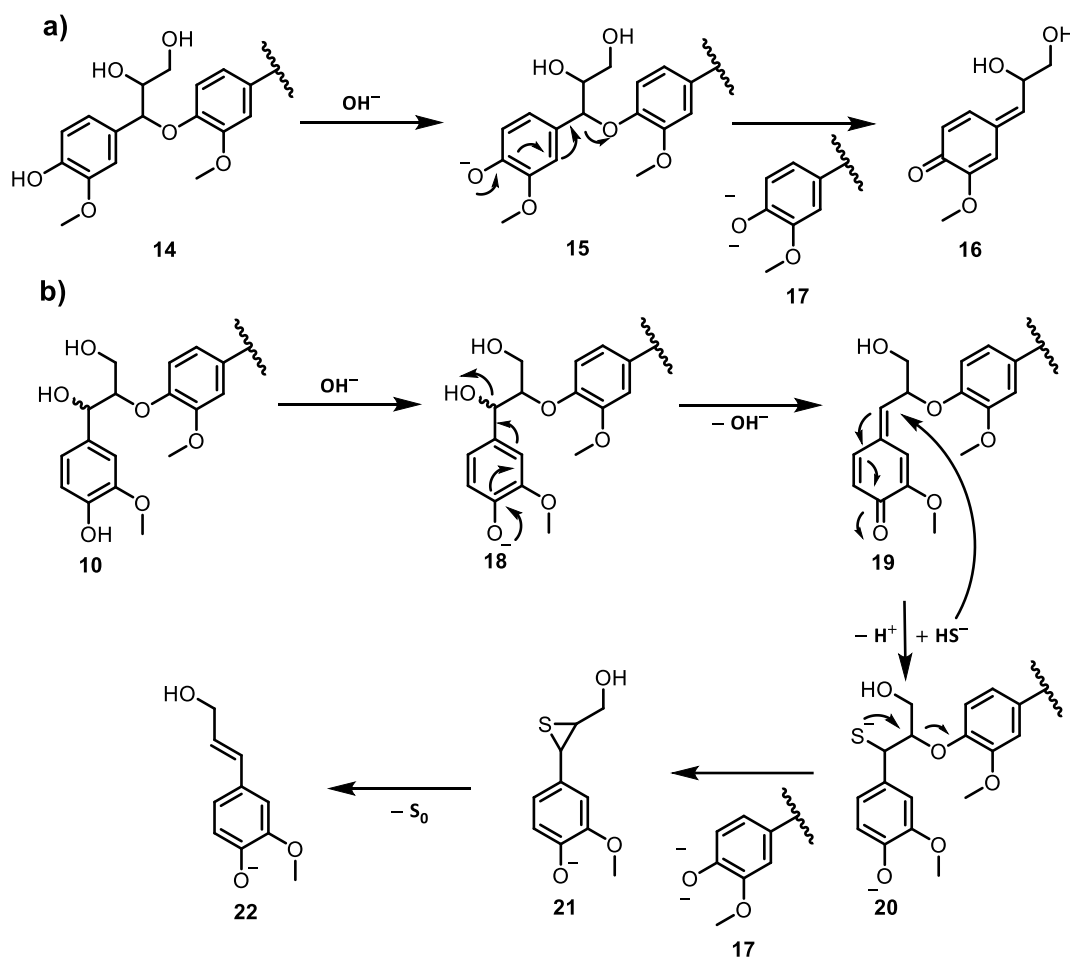


Abbildung 2: Einfluss von Verknüpfungen durch G- und S-Einheiten im Lignin auf die Struktur des Polymers (S-Einheiten: blau; G-Einheiten: rot).<sup>[32]</sup>

### 1.1.2 Der Kraft-Prozess und Zusammensetzung von Schwarzlauge

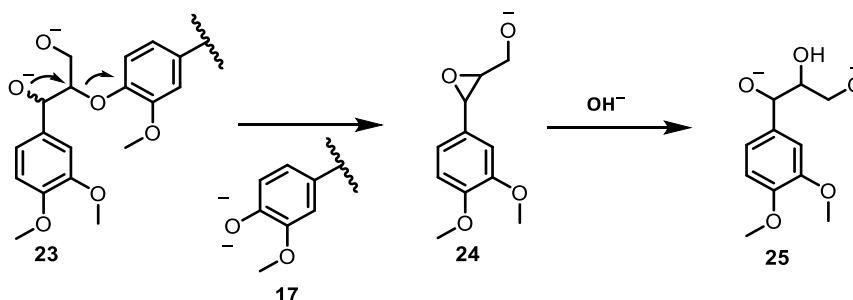
Abseits der Nahrungsmittelindustrie wird pflanzliche Biomasse heutzutage großtechnisch zur Gewinnung von Cellulose für die Papierindustrie genutzt. Die weltweite Biomasse-Produktion beträgt dabei jährlich ca. 170 Milliarden Tonnen. Der Anteil des Lignins von dieser Gesamtmenge beträgt ca. 20% und stellt nach Cellulose den zweitgrößten Posten dar.<sup>[33]</sup> Lignin fällt dabei als Abfallprodukt der Cellulosegewinnung an. Für qualitativ hochwertige Cellulose ist eine Trennung dieses Holzpolymers von Lignin und Hemicellulose notwendig. Dies wird heutzutage fast ausschließlich durch den *Kraft*-Prozess realisiert. Weltweit werden 75% der Cellulose, die zur Papierherstellung verwendet wird, durch den *Kraft*-Prozess gewonnen.<sup>[34]</sup> Bei diesem Prozess wird zerkleinertes Holz bei Temperaturen

>170 °C und Drücken von bis zu 5 bar für mehrere Stunden in einer stark basischen Weißlauge behandelt. Die Weißlauge besteht dabei aus einer wässrigen Lösung aus NaOH und Na<sub>2</sub>S.<sup>[35,36]</sup> Ziel dieses Prozesses ist es bestehende kovalente Bindungen zwischen Lignin, Cellulose und Hemicellulose zu brechen und durch Abbau- und Kondensationsreaktionen insbesondere am Lignin lösliche Fragmente zu bilden. Die Cellulose bleibt auch in ihrer chemischen Inertheit nahezu unverändert, ist unlöslich und kann auf diesem Weg durch einfache Filtration von den gelösten Fragmenten abgetrennt werden.<sup>[26,37]</sup> Die wichtigsten Strukturelemente des Lignins sind heute weitgehend identifiziert und seit den 1980er Jahren wurden durch *Gierer et al.* die wichtigsten Abbau- und Kondensationsreaktionen beschrieben.<sup>[12,37,38]</sup> Die stattfindenden Abbaureaktionen führen dabei hauptsächlich zu einer Spaltung der dominierenden  $\beta$ -O-4'(10)-,  $\alpha$ -O-4'(14)- und  $\beta$ -5'(11)-Strukturelemente. Der Abbaumechanismus wird dabei stark durch das Vorliegen freier phenolischer Funktionen am jeweiligen Strukturelement beeinflusst. Phenolische  $\alpha$ -O-4'(14)-Strukturelemente werden dabei am einfachsten und bereits in der initialen Phase des Kraft-Prozesses gespalten.<sup>[37]</sup>



Schema 4: Bindungsspaltung am Beispiel von a) phenolischen  $\alpha$ -O-4'- und b) phenolischen  $\beta$ -O-4'-Strukturelementen.<sup>[37]</sup>

Hierbei findet zunächst in Gegenwart des basischen Mediums die Deprotonierung der phenolischen Funktion von **14** unter Bildung von **15** statt. Die Chinonmethidstruktur **16** entsteht anschließend durch die Spaltung der  $\alpha$ -O-4'-Verknüpfung unter gleichzeitiger Freisetzung des Phenolats **17**. Das Chinonmethid **16** stellt dabei eine reaktive Spezies dar, die unter den herrschenden Bedingungen leicht zum entsprechenden Phenolat reduziert werden kann (Schema 4).



Schema 5: Spaltung von nicht-phenolischen  $\beta$ -O-4'-Verknüpfungen im Rahmen des *Kraft*-Prozesses.

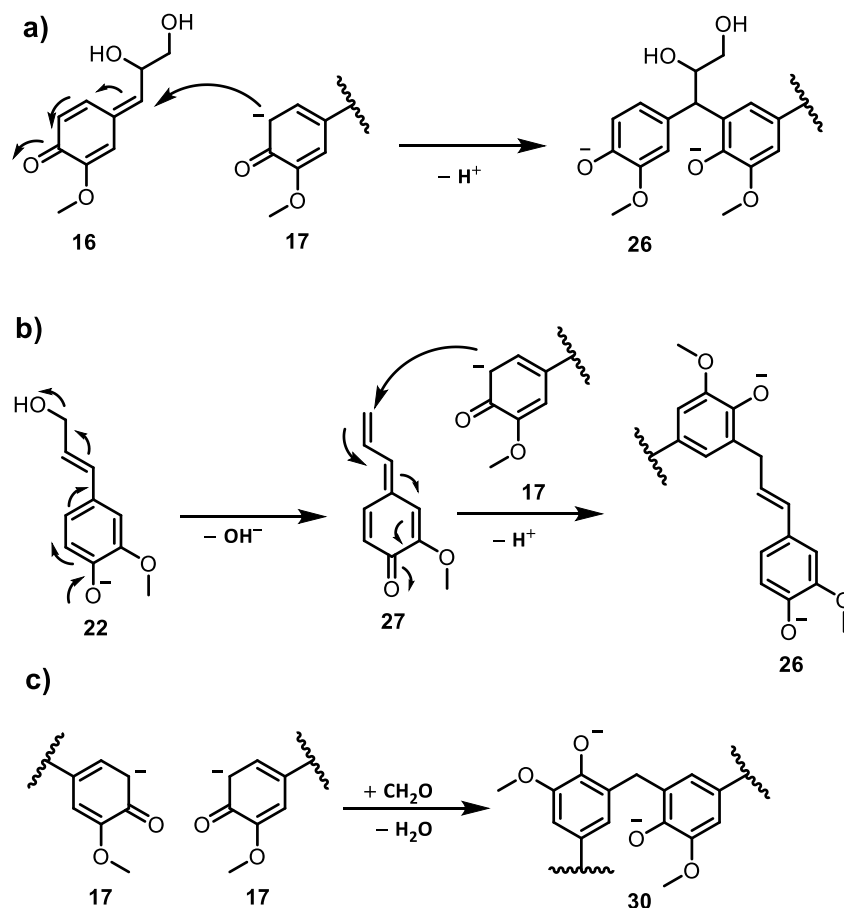
Phenolische  $\beta$ -O-4'-Verknüpfungen folgen bei der Spaltung während des *Kraft*-Prozesses einem ähnlichen Mechanismus. Auch hier tritt im ersten Schritt die Deprotonierung von **10** zu **18** ein. Analog erfolgt die Bildung eines Chinonmethids **19** allerdings unter Abspaltung eines Hydroxidions. Im weiteren Verlauf ist die Gegenwart von Sulfidionen, die im Rahmen des *Kraft*-Prozesses durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}$  gewährleistet ist, entscheidend. Der nukleophile Angriff eines Sulfidions an der Chinonmethidstruktur **19** führt zur Rearomatisierung und der Ausbildung der phenolischen Struktur **20**. Durch eine folgende intramolekulare  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion findet die Bindungsspaltung der  $\beta$ -O-4'-Verknüpfungen statt unter Bildung des Thiirans **21** und Abspaltung des phenolischen Fragments **17**. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen während des *Kraft*-Prozesses ist das gebildete Thiiran **21** nicht stabil und führt zur Abspaltung von elementarem Schwefel unter Ausbildung des Phenylpropan-Fragmentes **22**. Die Spaltung phenolischer Strukturelemente findet gegenüber nicht-phenolischen Strukturelementen deutlich bevorzugt statt, da die Deprotonierung phenolischer Funktionen unter den basischen Bedingungen sehr schnell und effizient abläuft. Bei nicht-phenolischen  $\beta$ -O-4'-Strukturen verläuft der Mechanismus der Bindungsspaltung über die Deprotonierung einer alkoholischen Funktion, die zum allgemeinen Strukturelement **23** führt (Schema 5). In einer intramolekularen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion in Analogie zu Schema 4b, findet die Bindungsspaltung unter Bildung des Fragments **17** und des Epoxids **24**. In Gegenwart des alkalischen Mediums findet an diesem Fragment eine Ringöffnungsreaktion zum Triol **25**, das sich durch eine verbesserte Löslichkeit im wässrigen Medium auszeichnet.<sup>[37]</sup>

Tabelle 4: Zusammensetzung von aus Koniferen gewonnener Schwarzlauge.<sup>[39]</sup>

Eintrag	Komponente	Gewichtsanteil der Komponenten an Schwarzlauge
1	Kraft-Lignin	31
2	aliphatische Carbonsäuren	29
3	Phenol und Polysaccharide	7
4	anorganische Salze <sup>[a]</sup>	33

[a] = Auftretende anorganische Salze: NaOH, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaCl und andere in Spuren.

Die stattfindenden Bindungsspaltungen führen zu Fragmenten mit geringerem Molgewicht verglichen mit den ursprünglichen Strukturelementen **13**, **10**, **23** und **11**. In Kombination mit einer erhöhten Anzahl freier phenolischer Funktionen in den Fragmenten führt dies zu verbesserter Löslichkeit im alkalischen Medium und letztlich zur Delignifizierung und zur Trennung von Lignin und Cellulose.



Schema 6: Möglichkeiten zur Bildung neuer C-C-Bindungen durch a) primäre Kondensation, b) sekundäre Kondensation und c) Phenol-Formaldehyd-Kondensation.

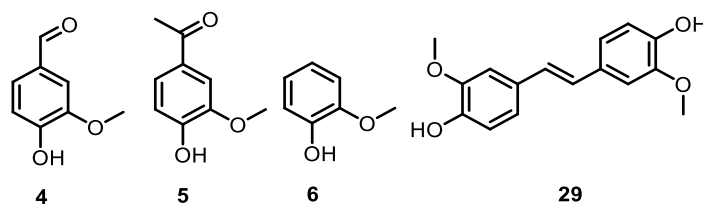
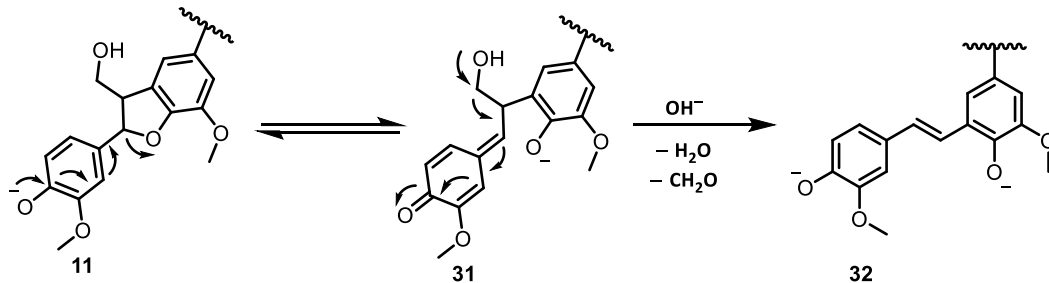


Abbildung 3: Aus Schwarzlauge isolierbare Phenolderivate.

Neben den beschriebenen Bindungsspaltungen finden im Rahmen des *Kraft*-Prozesses Kondensationsreaktionen statt. Diese verlaufen unter Ausbildung neuer C-C-Bindungen. Diese neu geknüpften C-C-Bindungen werden unter den Bedingungen des *Kraft*-Prozesses nur sehr langsam gespalten und führen dazu, dass *Kraft*-Lignin-Partikel im Laufe des Prozesses zunehmend inerte und nicht vollständig abgebaut werden. Bei den neu gebildeten C-C-Bindungen handelt es sich hauptsächlich um Aryl-Alkyl-Verknüpfungen. Die sogenannte primäre Kondensation stellt dabei den häufigsten Kondensationsschritt dar und ist in Schema 6a dargestellt. Hierbei findet eine Konjugat-Addition eines zuvor abgespaltenen Phenolat-Fragmentes **17** an ein Chinonmethid **16** statt, das auf diesem Weg die Möglichkeit zur Rearomatisierung und zur Bildung von **26** erhält. Alternativ kann eine C-C-Bindungsknüpfung durch den Angriff von **16** an einem vinylogem Chinonmethidsystem **27** stattfinden und das sekundäre Kondensationsprodukt **28** bilden. Das vinyloge System **27** wird zuvor durch Abspaltung eines Hydroxidions am Phenolat **22** erhalten (Schema 6b). Letzteres stellt, wie in Schema 4 beschrieben, das Spaltungsprodukt eines  $\alpha$ -O-4'(**14**)-Strukturelements dar. In Gegenwart des durch Spaltungsreaktionen gebildeten Formaldehyds können darüber hinaus zwei phenolische Einheiten **17** miteinander unter Bildung von **30** kondensieren (Schema 6c). Aufgrund der drastischen Bedingungen während des *Kraft*-Prozesses, die sowohl zur Delignifizierung, zur Kondensation von Ligninfragmenten als auch zu dem hier nicht beschriebenen Abbau von Hemicellulosen zu aliphatischen Carbonsäuren führt, stellt Schwarzlauge ein äußerst komplexes Gemisch von organischen und anorganischen Komponenten dar. In Tabelle 4 sind die Bestandteile der Schwarzlauge mit entsprechenden Anteilen aufgeführt. Insbesondere die niedermolekularen phenolischen Anteile der Schwarzlauge stellen attraktive Feinchemikalien dar, die heute aufwendig aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden müssen. Allerdings ist der genaue Gehalt der niedermolekularen phenolischen Komponenten in Schwarzlauge bislang noch nicht bestimmt worden. In Abbildung 3 sind die am häufigsten in Schwarzlauge auftretenden Phenolderivate Vanillin (**4**), Acetovanillon (**5**), Guajakol (**6**) und 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (**29**) dargestellt.<sup>[35]</sup> Die Bildung von Stilbenen erfolgt dabei durch eine Reaktion an phenolischen Phenylcoumaran-Strukturelementen **11** (Schema 7). In Analogie zu Schema 4a und Schema 4b wird hierbei eine Chinonmethidstruktur **31** ausgebildet. Unter Abspaltung von Formaldehyd und Rearomatisierung der phenolischen Struktur bildet sich das Stilben **32**. Aufgrund der Bildung vieler

industriell bedeutender Phenolderivate im Rahmen des *Kraft*-Prozesses stellt die Nutzung von Schwarzlauge eine nachhaltige und vielversprechende Alternative zur konventionellen, petrochemischen Gewinnung von Feinchemikalien dar.

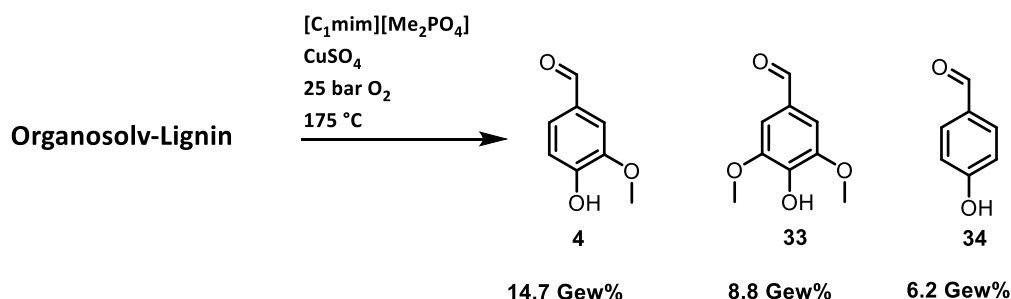


Schema 7: Ausbildung von Stilbenstrukturen durch Spaltung von phenolischen  $\alpha$ -O-4'-Strukturelementen.

### 1.1.3 Oxidative Lignin-Abbaumethoden und Ligninmodellverbindungen

Durch den hohen Anteil an phenolischen Strukturelementen stellt Lignin eine vielversprechende und vor allem nachhaltige Alternative zur petrochemischen Gewinnung verschiedener niedermolekularer Phenolderivate dar.<sup>[40]</sup> Die strukturelle Inhomogenität sowie die komplexen Verknüpfungen des Polymers sind jedoch große Herausforderungen für einen universellen Abbauprozess.<sup>[41]</sup> In der Vergangenheit wurde bereits intensiv der Einsatz chemischer Oxidationsmittel zum Abbau von Lignin zu phenolischen Feinchemikalien untersucht. Diese führten jedoch zu einem sehr breiten Produktspektrum oder aufgrund der Toxizität vieler eingesetzter Reagenzien zu einer starken Verunreinigung der Produkte.<sup>[42]</sup> Dies limitierte die Anwendungsgebiete der erhaltenen Phenole für pharmazeutische- und Lebensmittelanwendungen drastisch und erforderte einen hohen Aufwand bei der Produktreinigung. Zudem sind in den meisten Prozessen drastische und unwirtschaftliche Reaktionsbedingungen mit Temperaturen  $>170\text{ °C}$  und Drücken  $>5\text{ bar}$  erforderlich. Das Zielprodukt vieler Abbauprozesse stellt Vanillin **4** aufgrund seiner Bedeutung als Aromachemie dar. Der Einsatz von Vanillin **4** als Nahrungsmittelzusatz setzt eine hohe Reinheit dieses Produktes voraus. Diese muss durch den Gewinnungsprozess gewährleistet sein und **4** darf keine Spuren toxischer Nebenprodukte enthalten. Seit langem bekannte Reagenzien für den oxidativen Abbau von Lignin zu Vanillin **4** sind u.a. Nitrobenzol, Luftsauerstoff in Gegenwart von Metalloxiden oder  $\text{CoCrO}_4$ .<sup>[42,43]</sup> Insbesondere Rückstände von Übergangsmetallsalzen sind für die Produktqualität bedenklich. Der Einsatz von Nitrobenzol führt zudem zu toxischen Azoverbindungen, die ebenfalls aufwendig entfernt werden müssen. Neuere Methoden verwenden meist katalytische Systeme auf Basis von komplexeren, metallsalzbasierten Katalysatoren wie den Co-Salen-Komplex in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittelsysteme.<sup>[9]</sup> Liu *et al.* präsentierten einen der vielversprechendsten Ansätze. Hierbei wurde Organosolv-Lignin in ionischen Flüssigkeiten und in Gegenwart von  $\text{CuSO}_4$  als heterogener Katalysator und Sauerstoff als Oxidationsmittel erfolgreich zu

Vanillin (**4**), Syringaldehyd (**33**) und *p*-Hydroxybenzaldehyd (**34**) umgesetzt.<sup>[44]</sup> Durch diese Methode konnten sehr gute Ausbeuten an Vanillin von bis zu 14.7 Gew% und eine Gesamtausbeute an den Phenolderivaten **4**, **33** und **34** von 29.7 Gew% erzielt werden bei vollständigem Umsatz des eingesetzten Lignins (Schema 8).



**Schema 8:** Oxidativer Abbau von Organosolv-Lignin zu Vanillin (**4**), Syringaldehyd (**33**) und *p*-Hydroxybenzaldehyd (**34**) in der ionischen Flüssigkeit 1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat ([C<sub>1</sub>mim][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]).

Nachteilig bei diesem Prozess ist jedoch die geringe Verfügbarkeit des eingesetzten Organosolv-Lignins, die hohen Reaktionstemperaturen von 175 °C, der hohe erforderliche Sauerstoffpartialdruck von 25 bar und die komplexe Aufarbeitung der Reaktionslösung, was eine technische Anwendung ausschließt (Tabelle 5, Eintrag 4). Die Bedingungen für diesen Prozess wurden dabei in Anlehnung an den bestehenden von der Fa. *Borregard* entwickelten Prozess zur Vanillin (**4**)-Gewinnung aus Lignosulfonaten adaptiert.<sup>[45]</sup>

**Tabelle 5:** Oxidative Abbaumethoden verschiedener Ligninsorten und entsprechende Ausbeuten an Vanillin (**4**).

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	Ligninsorte	Oxidationsmittel	T [°C]	p [bar]	4 [Gew%]
<b>1</b> <sup>[42]</sup>	-	3 M NaOH	<i>Klasen</i> -Lignin	Nitrobenzol	>160	>5	12.9
<b>2</b> <sup>[45]</sup>	CuSO <sub>4</sub>	3 M NaOH	Lignosulfonat	Sauerstoff	150	10	13.0
<b>3</b> <sup>[45]</sup>	CuSO <sub>4</sub>	2 M NaOH	Organosolv-Lignin	Sauerstoff	175	25	10.2
<b>4</b> <sup>[44]</sup>	CuSO <sub>4</sub>	[C <sub>1</sub> mim][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>[a]</sup>	Organosolv-Lignin	Sauerstoff	175	25	14.7
<b>5</b> <sup>[46]</sup>	TiO <sub>2</sub>	Wasser	Alkali-Lignin	Sauerstoff	20	1	Spuren
<b>6</b> <sup>[48]</sup>	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 M NaOH	Alkali-Lignin	Sauerstoff	140	1	Spuren
<b>7</b> <sup>[47]</sup>	CH <sub>3</sub> ReO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	<i>Kraft</i> -Lignin	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25	1	0.9

[a] = 1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat

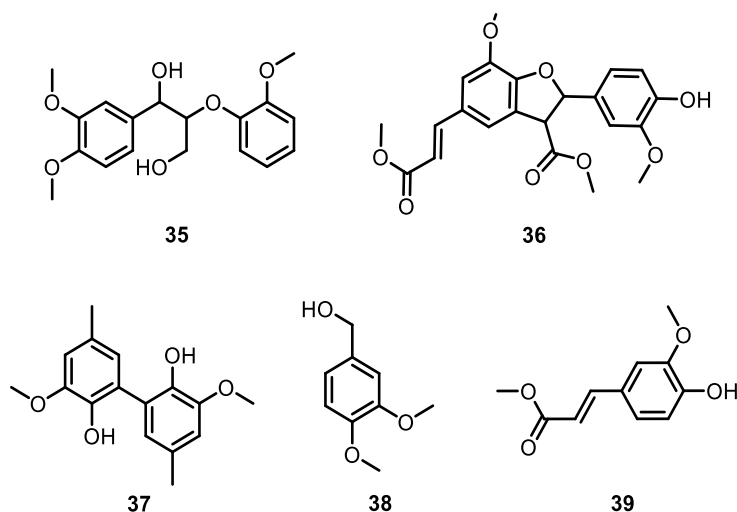
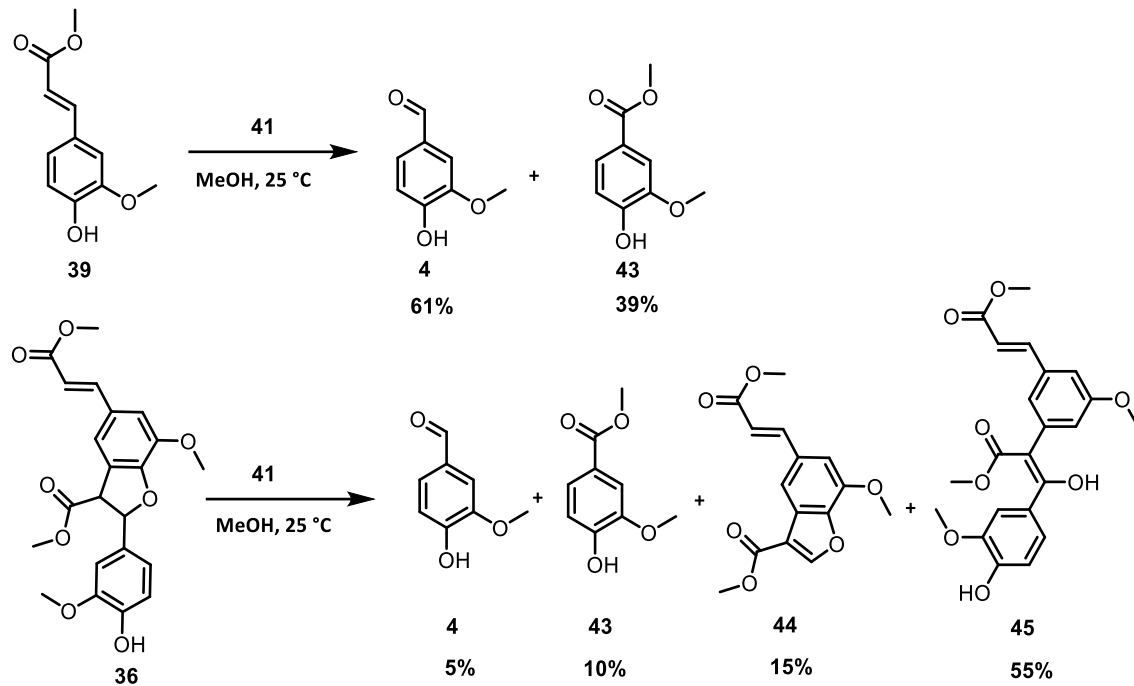


Abbildung 4: Gängige monomere und dimere Ligninmodellverbindungen.

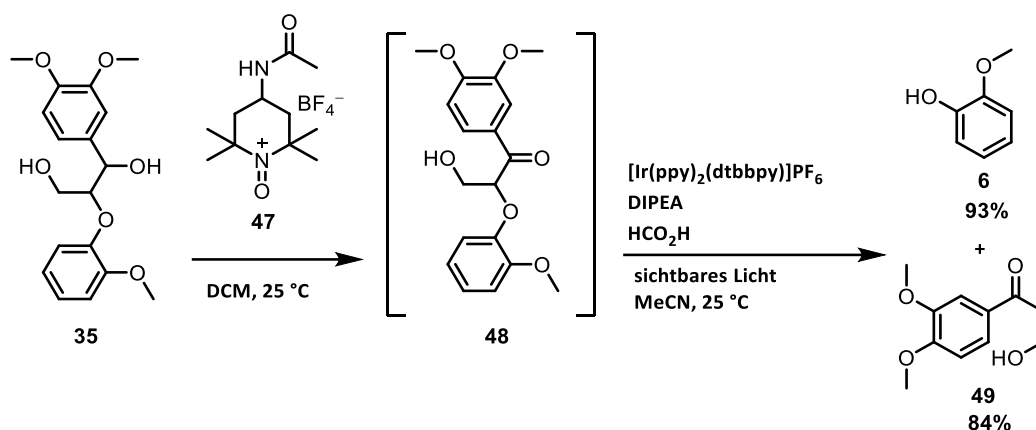
Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel ermöglicht hierbei eine Steigerung der Vanillinausbeute von nahezu 50%. Heterogene katalytische Ligninabbauprozesse auf Basis von Übergangsmetallen führen häufig nur zu strukturellen Veränderungen des Lignins und niedermolekulare phenolische Abbauprodukte werden meist nur in Spuren beobachtet. Gut untersuchte Übergangsmetallkatalysatoren sind dabei auf Basis von Pd, Ti, Fe, und Re.<sup>[46–48]</sup> Tabelle 5 fasst die Ausbeuten an Vanillin (**4**) durch die vielversprechendsten Oxidationsprozesse zusammen. Neben diesen Systemen, die bereits an realen Ligninsystemen untersucht wurden, werden vielversprechende Systeme für Abbaureaktionen zunächst an Ligninmodellverbindungen erforscht. Diese Modellverbindungen sind meist niedermolekulare Verbindungen, die einzelne Verknüpfungen im Ligningerüst simulieren. Für alle bekannten Strukturelemente des Lignins gibt es entsprechende Modellverbindungen (Abbildung 4). Aufgrund der großen Häufigkeit des  $\beta$ -O-4'-Strukturelements ist die Modellverbindung **35**, die einen solchen Verbindungstyp simuliert die Bedeutendste. Aber auch für die Modell-Synthese anderer bedeutender Strukturelemente wie Phenylcoumaran-Modellverbindungen **36** sowie 5-5'-verknüpfte Modellverbindungen **37** sind Beispiele bekannt.<sup>[18,29,49,50]</sup> Darüber hinaus gibt es noch monomere Ligninmodellverbindungen wie Veratrylalkohol (**38**) und Ester der Ferulasäure **39** an denen häufig nur einfache Oxidationsprozesse simuliert werden. Ein großer Nachteil dieser mono- und dimeren Modellverbindungen ist, dass sie nicht den polymeren Charakter des Lignins wiedergeben. Um diesem Dilemma zu entgehen wurden kürzlich Synthesen für oligomere Ligninmodellverbindungen publiziert, die unter großem synthetischem Aufwand die Bildung von Lignin mit hexamerer Untereinheit **40** ermöglichen (Abbildung 5).<sup>[28]</sup>





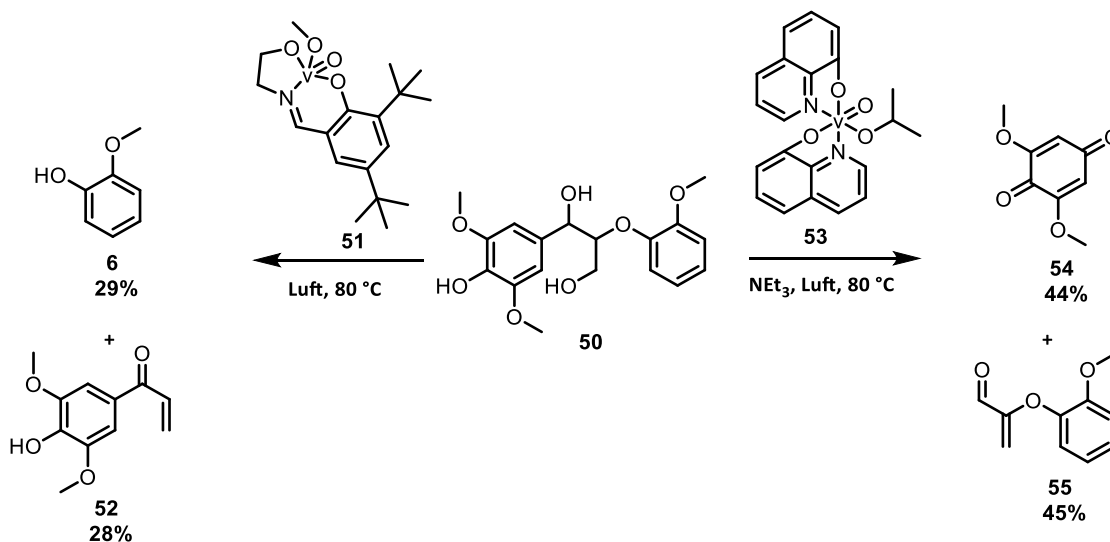
Schema 9: Einsatz des Co-Salen-Komplexes (**41**) zum Abbau der Ligninmodellverbindungen **39** und **36**.

Hier zeigt sich eindrucksvoll, dass bereits unter Einsatz einfacher Modellsubstrate eine Vielzahl an verschiedenen Abbauprodukten gebildet werden und dass für einen erfolgreichen technischen Prozess eine hohe Selektivität des Prozesses erforderlich ist. Das Derivat des Co-Salen-Komplexes **42** stellt eine Variante dieses Komplexes dar, das eine erhöhte Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten aufweist und bereits erfolgreich für die selektive und quantitative Umsetzung von Veratrylalkohol **38** zu Veratrylaldehyd **46** eingesetzt wurde.<sup>[52]</sup> Der Einsatz von **42** ermöglicht es die Bildung von **43** zu unterdrücken, das unter Einsatz von **41** als häufiges Nebenprodukt auftritt. *Stephenson et al.* setzten kürzlich ein anderes sehr erfolgreiches Katalysatorsystem für die Umsetzung einer  $\beta$ -O-4'-Modellverbindung **35** ein. Hierbei kommt ein Iridiumkomplex als Photokatalysator in Gegenwart von sichtbarem Licht und des Bobbitt-Salzes (**47**) als Oxidationsmittel zum Einsatz. Dieses Katalysatorsystem führt zu einer sehr effizienten Umsetzung der Modellverbindung **35** über das Oxidationsprodukt **48** zu Guajakol (**6**) und dem aromatischen Keton **49**.<sup>[31]</sup>



Schema 10: Photokatalysierte Umsetzung einer  $\beta$ -O-4'-Modellverbindung 35 in Gegenwart von 4-(Acetylamino)-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxopiperidiniumtetrafluoroborat (47).

Der Einsatz von Vanadium-Komplexen ermöglicht es selektiv zwischen C-O- und C-C-Bindungsspaltung, wenn auch bei mäßigen Ausbeuten, an der  $\beta$ -O-4'-Modellverbindung 50 zu unterscheiden.<sup>[53]</sup> Durch Variation des Ligandensystems am Vanadiumion lässt sich die Chemoselektivität der Reaktion steuern und ermöglicht so eine selektive Umsetzung der Modellverbindung. Einsatz des Vanadiumkatalysators 51 führt zur selektiven C-O-Bindungsspaltung und damit zur Bildung von Guajakol (6) und dem vinylogenen Keton 52.



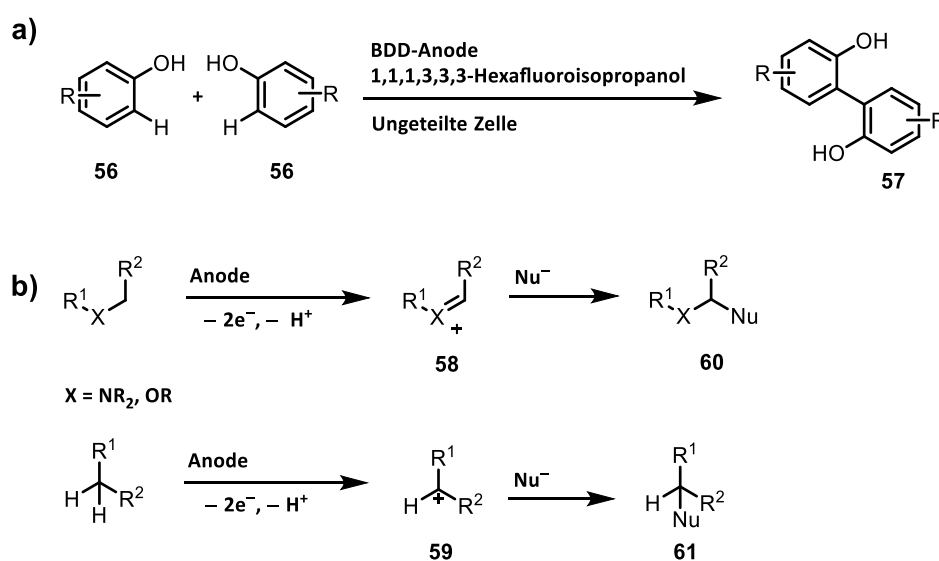
Schema 11: Steuerung der Chemoselektivität bei der Umsetzung der Ligninmodellverbindung 50 durch Variation des eingesetzten Katalysators.

Einsatz des Vanadiumkatalysators 53 führt zur selektiven C-C-Bindungsspaltung und damit zur Bildung des Benzochinons 54 und Enolethers 55 (Schema 11). Charakteristisch für alle hier beschriebenen katalytischen Methoden zur Umsetzung von Lignin-Modellverbindungen ist, dass eine Übertragung auf das reale System Lignin bislang scheiterte. Keines der Systeme konnte bislang zur

oxidativen Bildung von niedermolekularen Phenolderivaten aus Lignin genutzt werden. Darüber hinaus ist eine Rückgewinnung solcher komplexer Katalysatoren nach einer Umsetzung von Lignin äußerst schwierig. Dies bedeutet, dass selbst wenn eine Umsetzung erfolgreich verläuft, eine technische Realisierung aufgrund der hohen Kosten für die Katalysatorsysteme sehr unwahrscheinlich ist. Ein erfolgreiches System für den Abbau von Lignin zu Feinchemikalien verzichtet daher im Idealfall auf einen Katalysator, der zurückgewonnen werden muss.

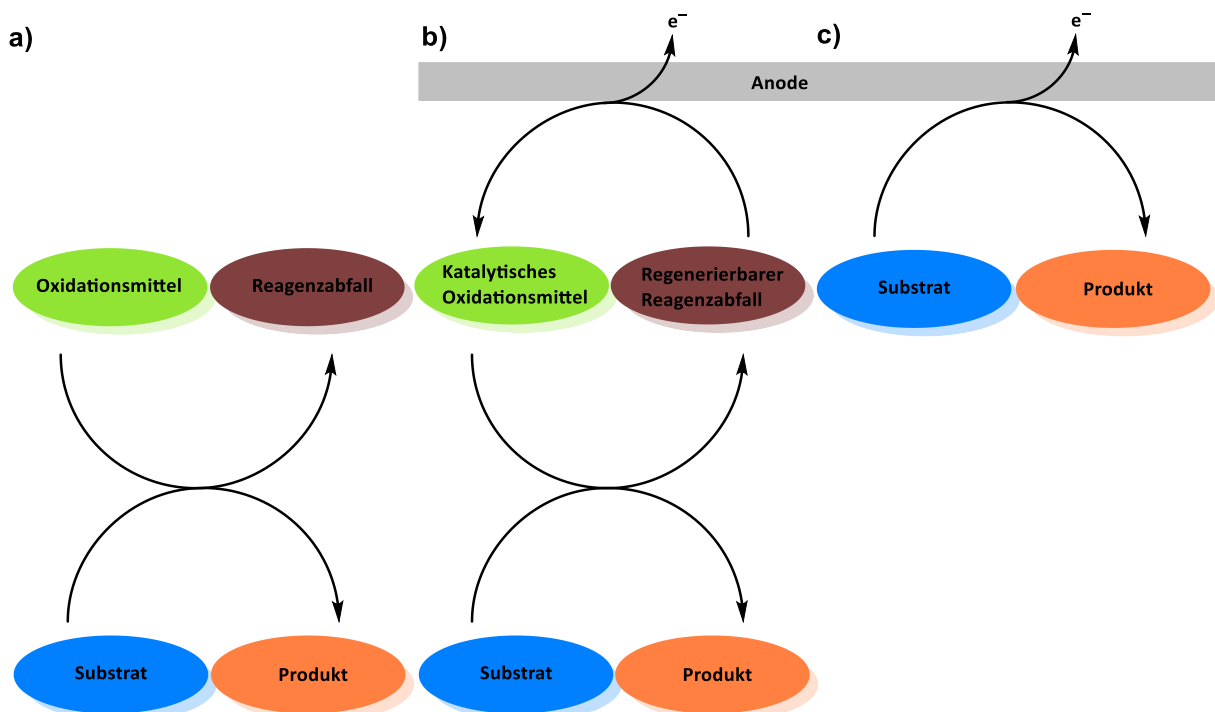
## 1.2 Grundlagen und Anwendung der elektroorganischen Synthese

Die elektroorganische Synthese stellt ein interdisziplinäres Grenzgebiet aus physikalischer, anorganischer und organischer Chemie dar.<sup>[54]</sup> Das Ziel dieser Synthesetechnik besteht in der Substitution klassischer organisch-chemischer Reduktions- und Oxidationsmittel durch Anwendung von elektrischem Strom.<sup>[55]</sup> Der Hauptvorteil, der sich hieraus ergibt, liegt in der Vermeidung von Abfallprodukten, da Elektronen durch die Kathode in das System eintreten und dieses durch die Anode verlassen und hierbei kein Reagenzabfall im System anfällt.<sup>[56]</sup> Darüber hinaus ist der direkte Einsatz von Elektronen als Reagenz deutlich kostengünstiger als jedes andere konventionelle chemische Reagenz. Viele elektrochemische Umsetzungen verlaufen zudem hochselektiv und unter hohen Ausbeuten.<sup>[57]</sup> Als Beispiele sind hier Kreuzkupplungen von Phenolen (**56**) zu Biphenolen (**57**) und die von *Yoshida et al.* entwickelte *Cation-Pool-Methode* zur Bildung und Anreicherung der kationischen Intermediate **58** und **59**. Die anschließende Umsetzung mit Nucleophilen zu den entsprechenden Additionsprodukten **60** und **61** wird in den folgenden Abschnitten genauer erläutert (Schema 12).<sup>[58]</sup> Viele elektroorganische Reaktionen erfüllen zudem die Kriterien der Click-Chemie und gehören damit zu einem höchst aktuellen Gebiet der chemischen Forschung.<sup>[59]</sup> Im Bereich der elektroorganischen Synthese wird zwischen direkten und indirekten Prozessen unterschieden. Bei einem direkten elektrochemischen Prozess finden direkte Ein-Elektronen-Übertragungen zwischen der jeweiligen Elektrode und dem Substrat statt.<sup>[60]</sup> Das hierbei gebildete organische Radikal-Anion bzw. Radikal-Kation reagiert nun in einer Folgereaktion zu einem stabilen Produkt.



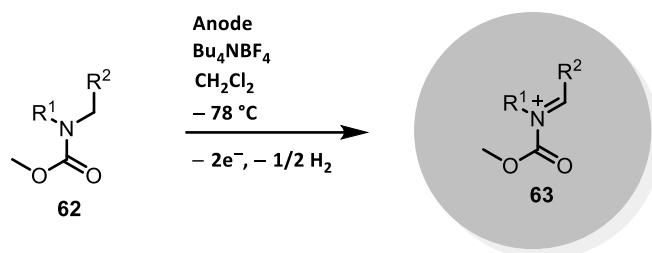
Schema 12: Beispiele für moderne elektroorganische Synthesen anhand von a) übergangsmetallfreien Phenol-Phenol-Kreuzkupplungen, b) b) Syntheserouten gemäß der Cation-Pool-Methode.

Dies geschieht unter gleichzeitigem Bruch bestehender oder der Bildung neuer Bindungen. Findet eine solche Folgereaktion nicht statt, so ist der Prozess reversibel und das Substrat wird zurückgebildet. Bei einem indirekten Prozess ist die Gegenwart eines Redox-Mediators für eine erfolgreiche Umsetzung des Substrates erforderlich.<sup>[61]</sup> Der vorliegende Redox-Mediator erfüllt dabei die Aufgabe des Reagenzes und ermöglicht die stattfindende Redox-Reaktion. Nachdem der Mediator verbraucht wurde, wird dieser durch eine Ein-Elektronen-Übertragung von bzw. zu der jeweiligen Elektrode regeneriert und steht dadurch für einen weiteren Reaktionszyklus zur Verfügung. Indirekte elektroorganische Reaktionen sind dabei zwischen den heterogenen direkten Ein-Elektronen-Übertragungen an der Elektrodenoberfläche und den homogenen konventionellen Redox-Reaktionen unter Einsatz chemischer Reagenzien einzuordnen (Schema 13).<sup>[58]</sup>



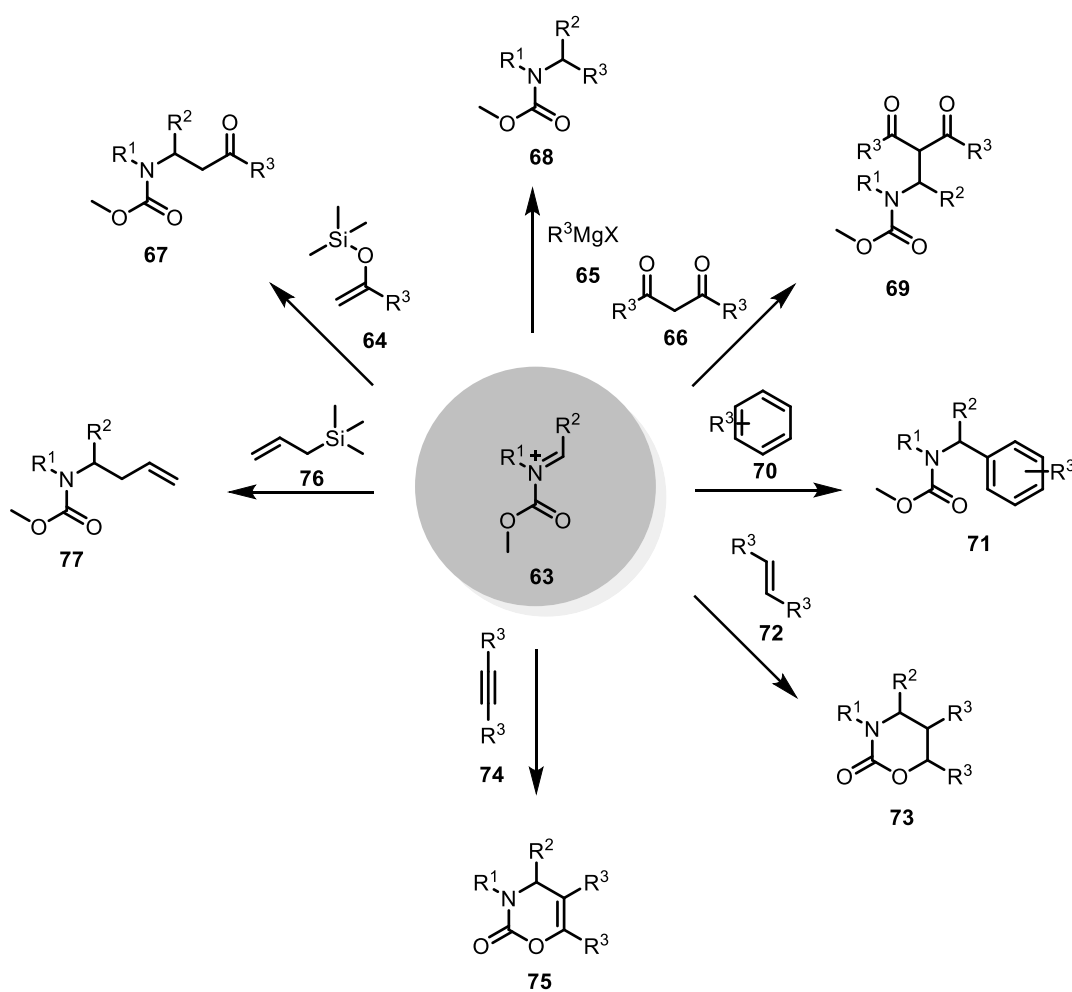
**Schema 13:** Vergleich zwischen konventionellen und elektrochemischen Redox-Systemen. a) Konventionelle Oxidation eines Substrates unter Bildung des Zielproduktes und Reagenzabfall, b) elektrochemische Oxidation unter Einsatz eines katalytisch aktiven Redox-Mediators, der anodisch regeneriert wird und c) direkte elektrochemische Oxidation ohne Einsatz eines chemischen Reagenzes.<sup>[58]</sup>

### 1.2.1 Die Cation-Pool-Methode



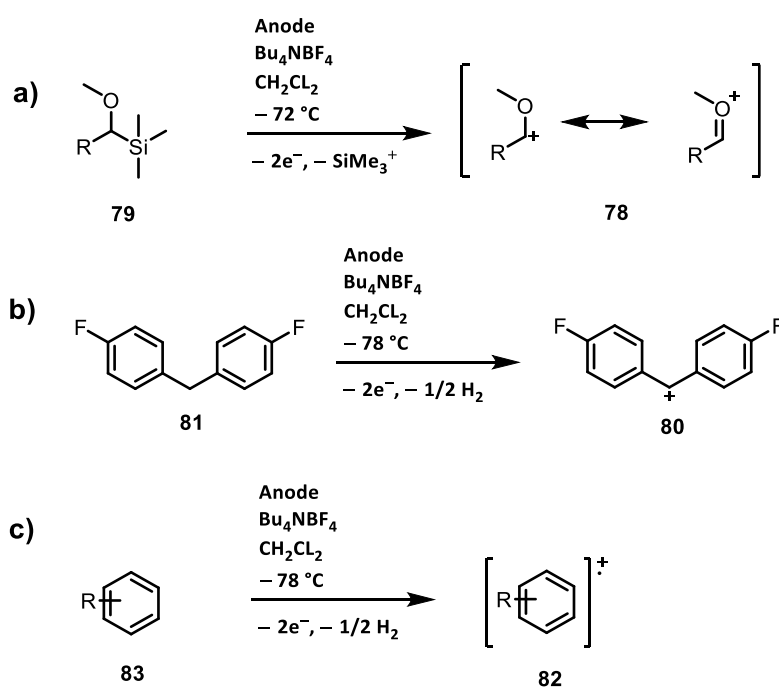
Schema 14: Elektrochemische Erzeugung eines *N*-Acyliiminium-Derivats.

Die von *Yoshida et al.* etablierte Cation-Pool-Methode stellt eine der vielseitigsten Methoden zur elektrochemischen Knüpfung von C-C-Bindungen dar. Hierbei findet die Bildung und Anreicherung eines kationischen Intermediates auf elektrochemischen Weg statt (Schema 12c).<sup>[57]</sup>



Schema 15: Reaktionsmöglichkeiten eines elektrochemisch erzeugten *N*-Acyliiminium-Derivates mit verschiedenen Kohlenstoffnucleophilen.<sup>[57]</sup>

Durch Zugabe eines entsprechenden Kohlenstoffnucleophils wird dann eine neue C-C-Bindung aufgebaut. Die im initialen Schritt gebildeten Kationen **58** und **59** stellen dabei äußerst reaktive Zwischenprodukte dar. Damit eine Anreicherung dieser reaktiven Intermediate möglich ist, sind meist Temperaturen unterhalb  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  erforderlich.<sup>[62]</sup> Eines der am besten untersuchten Systeme im Bereich des *Cation-Pools* ist die elektrochemische Erzeugung von *N*-Acyliminium-Derivaten (Schema 14).<sup>[63]</sup> Hierbei findet eine Zwei-Elektronenübertragung durch anodische Oxidation des Carbamats **62** unter Bildung der *N*-Acyliminium-Verbindung **63** statt. Das gebildete Kation kann dann mit einer Vielzahl an verschiedenen Kohlenstoff-Nucleophilen umgesetzt werden und ermöglicht die Einführung gängiger für die organische Synthese bedeutender funktioneller Gruppen. Der Angriff des entsprechenden Kohlenstoffnucleophils erfolgt dabei stets am Iminiumkohlenstoff unter Knüpfung einer neuen C-C-Bindung. Die *N*-Acyliminium-Verbindung reagiert dabei nicht nur als einfaches Elektrophil wie in bei Umsetzungen mit den Substraten **64** bis **66** zum Keton **67**, Alkylierungsprodukt **68** und Knoevenagel-Produkt **69**. Auch energetisch anspruchsvollere Reaktionen wie elektrophile aromatische Substitutionen unter Einsatz des Substrats **70** zum substituierten Aromat **71** oder komplexere Reaktionen wie 1,3-dipolare Cycloadditionen unter Einsatz von Olefinen **72** zum Tetrahydro-1,3-oxazin-2-on **73** oder Acetylenen **74** zum 3,4-Dihydro-1,3-oxazin-2-on **75** sowie Allylierungen durch das Allylsilan **76** zum *N*-Allylcarbamate **77** können realisiert werden (Schema 16).

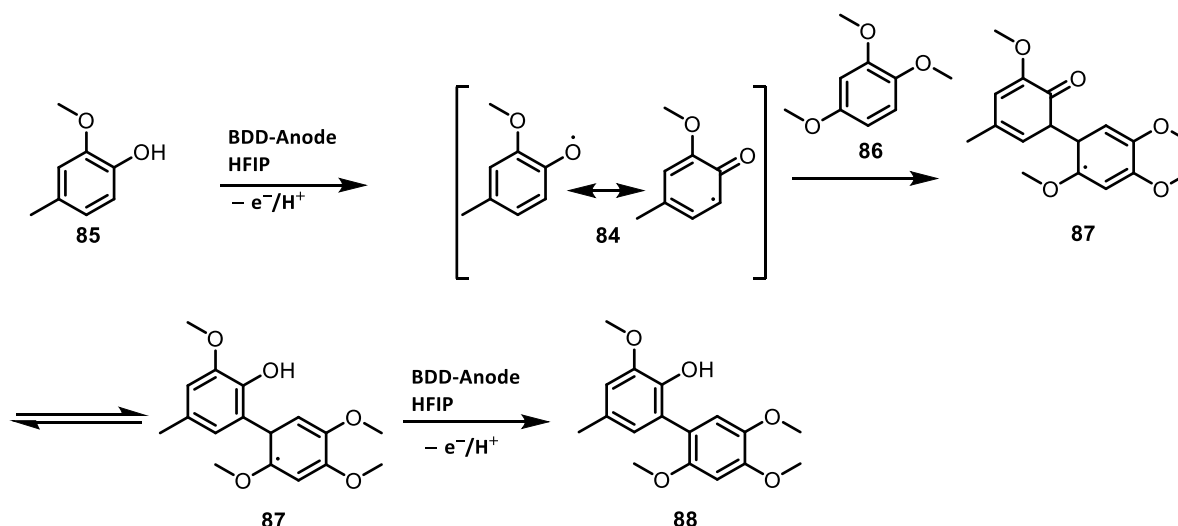


Schema 16: Weitere Beispiele für die Cation-Pool-Methode. a) Bildung von Alkoxy-carbenium-Ionen, b) Bildung von Diaryl-carbenium-Ionen und c) Bildung Aryl-Radikal-Kationen.

Durch anschließende Umsetzung des gebildeten Carbamats zum Amin stellt die Methode eine Möglichkeit zur Einführung von Aminofunktionen dar. Durch die Vielseitigkeit des *Cation Pools* steht diese Synthesestechnik in direkter Konkurrenz zu gängigen und etablierten Aminierungsmethoden. Die elektrochemische Bildung einer Alkoxy-carbenium-Verbindung **78** aus einer  $\alpha$ -substituierten Alkoxyverbindung **79**, eines Diaryl-carbenium-Ions **80** aus einem Diarylmethan **81** sowie eines Aryl-Radikal-Kations **82** aus einem Aryl **83** stellen weitere Beispiele für die *Cation-Pool*-Methode dar (Schema 16). Hierdurch kann die Einführung von Alkoxyfunktionen, Diarylsubstituenten ermöglicht werden, sowie die Kreuzkupplung von Arylen zu Biarylen auf elektrochemischem Wege realisiert werde.<sup>[64]</sup>

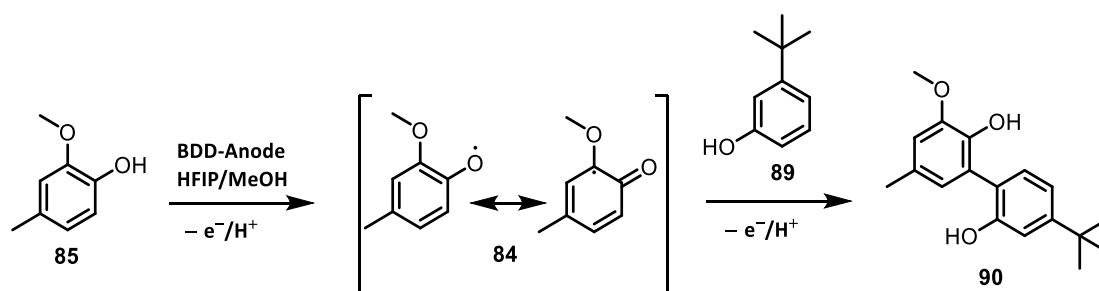
### 1.2.2 Elektroorganische Kreuzkupplungsreaktionen

Für die Synthese asymmetrischer Biaryle wurden in der Vergangenheit bereits leistungsstarke Methoden entwickelt.<sup>[21,65]</sup> Traditionell werden solche C-C-Kreuzkupplungsreaktionen durch Pd-katalysierte Transformationen in Gegenwart geeigneter Abgangsgruppen realisiert. Die bekanntesten Reaktionen in diesem Bereich stellen die Heck-, Stille- und Suzuki-Kupplung dar. Der Einsatz teurer Pd-Katalysatoren sowie die Bildung toxischer Abfallprodukte sind drastische Nachteile dieser Methoden. Aufgrund dieser Tatsache stellen diese Reaktionstypen zwar bedeutende Reaktionen im Labormaßstab dar, ihre technische Bedeutung ist allerdings gering. Die direkte elektrochemische Realisierung solcher C-C-Kreuzkupplungsreaktionen ermöglicht es teure Katalysatorsysteme sowie die Bildung von Reagenzabfall zu vermeiden.<sup>[56,66]</sup> Der Einsatz von BDD-Elektroden sowie 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) im Elektrolyt hat sich dabei als ein erfolgreiches System etabliert. Diese Kombination ermöglicht ein sehr breites elektrochemisches Fenster und bietet damit gute Bedingungen für die Oxidation von Phenolen und Arenen, deren Oxidationspotentiale im Bereich von +1.0 V (gegen das Referenzsystem Ag/AgCl) liegen. Entscheidend für eine bevorzugte Bildung des Kreuzkupplungsproduktes im Vergleich zu den möglichen Homokupplungsprodukten ist die Gegenwart von Wasser oder Methanol im Elektrolytssystem. Ein Beispiel für eine elektrochemische Kreuzkupplungsreaktion ist in Schema 17 dargestellt. Phenoxyradikale **84** werden elektrochemisch ausgehend von **85** an einer BDD-Elektrode gebildet, die in Gegenwart von HFIP stabilisiert werden. Ein nukleophiler Angriff der Arenkomponente **86** am gebildeten Phenoxyradikal **84** führt anschließend zum gewünschten, tautomeren Kreuzkupplungsprodukt **87**. Ein weiterer Oxidationsschritt des gebildeten Radikals sowie Rearomatisierung führen zum Zielprodukt **88** mit einer Ausbeute von 69% und einer Selektivität >100:1 im Verhältnis zum Homokupplungsprodukt.



Schema 17: Anodische Kreuzkupplung von 4-Methylguajakol (85) und 1,2,4-Trimethoxybenzol (86) an BDD in HFIP/MeOH.<sup>[66]</sup>

Die anodische Kreuzkupplung ist allerdings nicht nur auf Phenol-Aren-Kupplungen begrenzt. Auch Phenol-Phenol-Kreuzkupplungen können auf diesem Weg realisiert werden.<sup>[67]</sup> Die dabei gebildeten Biphenole sind interessante Liganden für Katalysatorsysteme.<sup>[68]</sup> In Schema 18 ist ein Beispiel für eine solche Phenol-Phenol-Kreuzkupplung dargestellt. Das elektronenreichere Phenol **85** wird unter Bildung des entsprechenden Phenoxyradikals **84** oxidiert. Das im Überschuss zugegebene elektronenärmere Phenol **89** greift nun nukleophil am Phenoxyradikal **84** an. Ein zweiter Oxidationsschritt und Rearomatisierung führt zum gewünschten Biphenol **90** mit einer Ausbeute von 63% und einer Selektivität >100:1 im Verhältnis zum Homokupplungsprodukt.

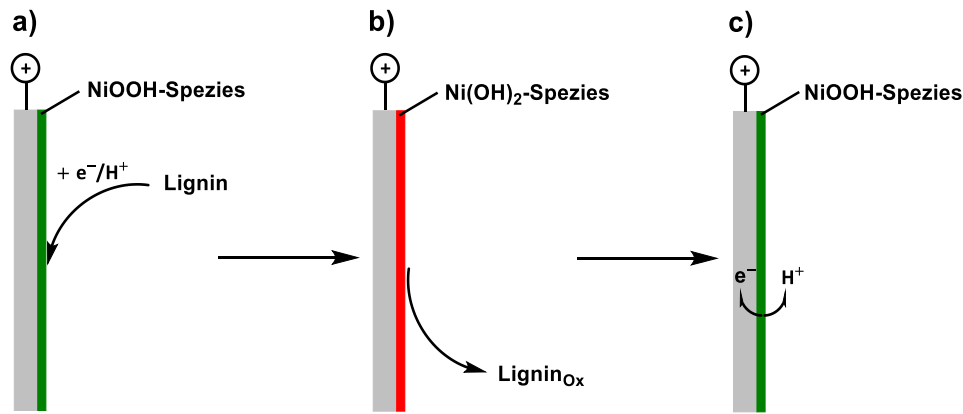


Schema 18: Anodische Kreuzkupplung von 4-Methylguajakol (85) mit 3-*t*-Butylphenol (89) zum Biphenol 90 an BDD in HFIP/MeOH.

Durch die hohe Atomökonomie und den Verzicht von Abgangsfunctionalitäten stellen die beschriebenen Kreuzkupplungsreaktionen ein leistungsstarkes Beispiel für den Einsatz elektrochemischer Methoden in der modernen organischen Synthese dar.

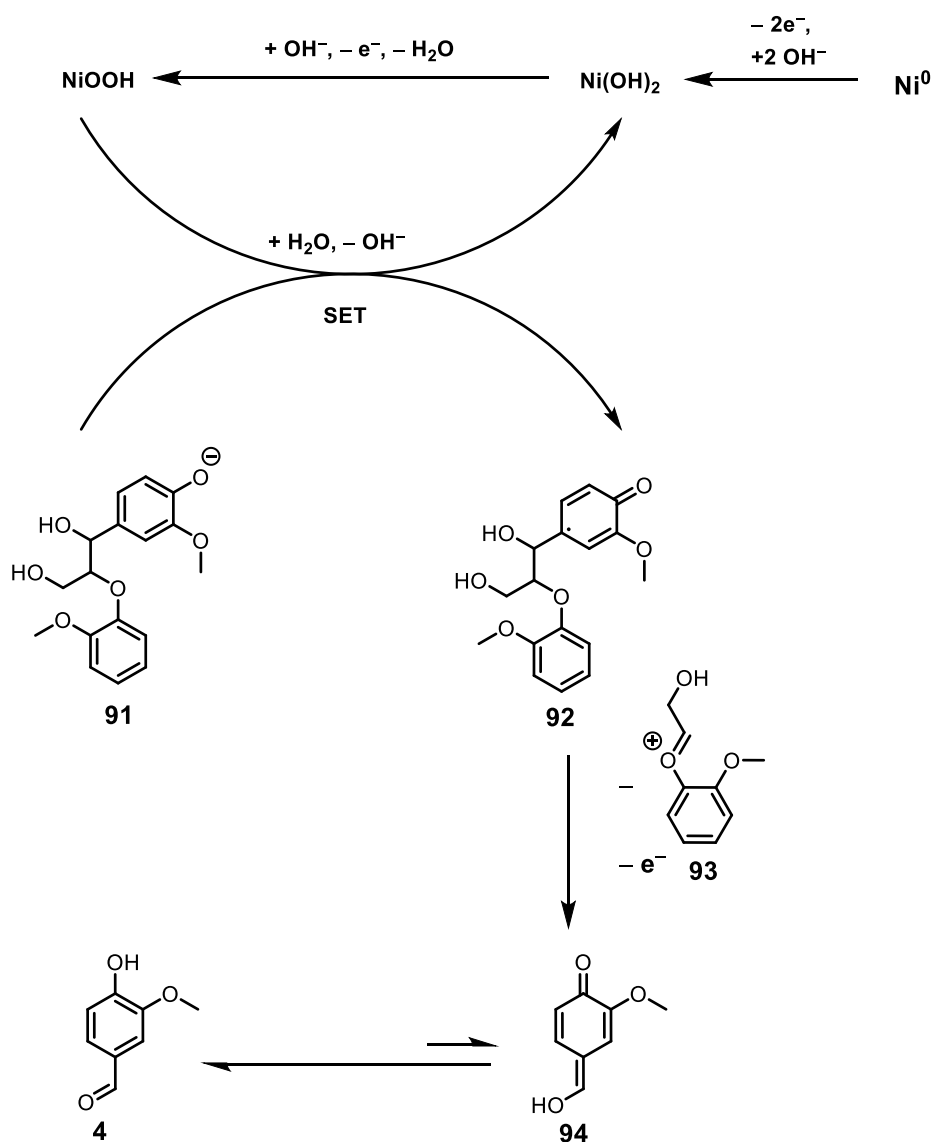
### 1.2.3 Elektrochemischer Abbau von Lignin

Die größten Herausforderungen an einen technisch realisierbaren Prozess zum oxidativen Abbau von Lignin sind, wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, ein stabiles Katalysatorsystem, unbedenkliche und kostengünstige Reagenzien sowie eine hohe Selektivität. Eine direkte elektrochemische Reaktion kann diese Anforderungen, ein stabiles Elektrodenmaterial vorausgesetzt, erfüllen. In der Vergangenheit wurde der elektrochemische Abbau von Lignin in verschiedenen elektrochemischen Systemen bereits untersucht.<sup>[43,69–72]</sup> Das bislang erfolgreichste System ist dabei von *Utley et al.* beschrieben worden.<sup>[73]</sup> Hierbei wird Lignosulfonat sowohl in einem Stufen- als auch in einem kontinuierlichen Prozess elektrochemisch an Ni-Elektroden umgesetzt. Als Elektrolyt dient hierbei 3 M NaOH. Weitere Additive sind nicht erforderlich. Die Ausbeuten an Vanillin (**4**) liegen bei diesem Prozess zwischen 5-10 Gew%. Problematisch sind jedoch die drastischen Bedingungen, die für eine erfolgreiche Durchführung notwendig sind. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 140-170 °C, was in Kombination mit dem wässrigen Elektrolyten zu Drücken von bis zu 5 bar führt. Dies macht es erforderlich, die Reaktion im Autoklaven durchzuführen, was eine Skalierung der Reaktion deutlich erschwert und insbesondere im kontinuierlichen Prozess eine spezielle Flusszelle erfordert. Die Durchführung einer Elektrolyse in einem wässrigen System, bei Temperaturen >100 °C und Drücken bis 5 bar bringt allerdings noch weitere Sicherheitsrisiken mit sich. Während der Elektrolyse wird ein weiterer Druckanstieg im System beobachtet, der aus der Entwicklung von Wasserstoff während der Reaktion resultiert. Für ein sicheres Arbeiten unter diesen Bedingungen ist Luft- bzw. Sauerstoffausschluss im System erforderlich um die Explosionsgefahr weitgehend zu reduzieren. Der beschriebene Prozess ermöglicht es jedoch ohne Zusatz eines Reagenzes Lignin oxidativ abzubauen. Zudem weisen die eingesetzten Ni-Elektroden eine hohe Korrosionsbeständigkeit im System auf. Damit sind die Anforderungen eines stabilen Katalysatorsystems sowie die Vermeidung von Reagenzabfall erfüllt. Die Selektivität des Prozesses wird nicht weiter diskutiert, allerdings deuten die drastischen Bedingungen auf die Bildung weiterer Nebenprodukte hin. Die beschriebene elektrochemische Reaktion stellt dabei weder eine direkte elektrochemische Reaktion noch eine klassische indirekte elektrochemische Reaktion dar, da kein Mediator zugesetzt wird. Allerdings wirkt eine im alkalischen Medium ausgebildete NiOOH-Spezies an der Oberfläche der Ni-Elektrode als Oxidationsmittel. Diese Spezies wird während des Abbaus verbraucht unter Bildung einer Ni(OH)<sub>2</sub>-Spezies und anschließend elektrochemisch regeneriert (Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Ablauf der elektrochemischen Oxidation von Lignin im alkalischen Medium an Ni-Elektroden. a) Adsorption des Lignins an der Elektrodenoberfläche und Oxidation durch die NiOOH-Spezies, b) Desorption des oxidierten Lignins, c) Elektrochemische Regeneration der NiOOH-Spezies durch Oxidation der Ni(OH)<sub>2</sub>-Spezies.

Dadurch ist der Mediator an der Oberfläche der Elektrode immobilisiert und dieser muss nicht im Anschluss an die Elektrolyse aus dem Elektrolyt zurückgewonnen werden. Der zugrundeliegende Mechanismus für den elektrochemischen Abbau von Lignin an Ni-Elektroden wurden bereits untersucht und ist durch Reaktionen an Ligninmodelverbindungen untermauert (Schema 19).<sup>[69,73]</sup> Im alkalischen Medium findet durch Passivierung an der Ni-Oberfläche die Bildung einer Ni(OH)<sub>2</sub>-Spezies statt. Diese Spezies wird an der Anode weiter zu einer NiOOH-Spezies oxidiert. Diese Spezies stellt das Reagenz dar, dass die Oxidation des  $\beta$ -O-4'-Strukturelementes **91** zum Radikal **92** ermöglicht. Ein weiterer Oxidationsschritt am Radikal **92** unter Abspaltung des Carbanion **93** führt zur Bildung des Chinonmethids **94**, das ein Tautomer des Vanillins **4** darstellt. Ein ungelöstes Problem dieses Prozesses ist jedoch eine effiziente und kostengünstige Isolierungsmethode. Die Ausbeutenbestimmung erfolgt in der Literatur durch HPLC-Analytik nach Neutralisation eines Aliquots der Produktlösung. Die Bestimmung der Ausbeute erfolgt durch einen externen Standard. Die Neutralisation des Elektrolyten und anschließende Produktisolierung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion stellt keine für einen technischen Prozess geeignete Aufarbeitungsmethode dar, da große Mengen an Natronlauge durch ein entsprechendes Säureäquivalent neutralisiert werden und dies ein sehr kostenintensiver Prozess ist. Weiterhin lässt sich ausfallendes Lignin nur durch einen aufwändigen Filtrationsprozess von der Produktlösung trennen. Bei weiteren in der Literatur beschriebenen Prozessen zum elektrochemischen Abbau von Lignin muss zwischen oxidativen Behandlungen von Lignin zur Gewinnung von Feinchemikalien und oxidativen Behandlungen von Lignin zur Abwasseraufreinigung unterschieden werden.



Schema 19: Elektrochemische Oxidation eines  $\beta$ -O-4'-Strukturelementes 91 an einer Ni-Anode.

Bei letzteren ist das Ziel die Totaloxidation von Lignin und dessen Fragmenten zu  $\text{CO}_2$  um die Abwasserbelastung zu reduzieren. Erfolgreich wurde dies an  $\text{PbO}_2$ -Nanopartikeln realisiert.<sup>[74]</sup> Die Umsetzung von Lignin zu Feinchemikalien und insbesondere Vanillin wurde hauptsächlich in wässrigen Systemen untersucht. Der Fokus der Untersuchungen lag dabei meist auf dem Einfluss der Elektrodenmaterialien auf den elektrochemischen Abbau. *Parpot et al.* untersuchten den Einfluss von DSA-,  $\text{PbO}_2$  und Ni-Elektroden in 1 M NaOH auf den elektrochemischen Abbau von Lignin.<sup>[70]</sup> In allen Systemen konnte Lignin erfolgreich unter Bildung von Vanillin (**4**) umgesetzt werden. Allerdings waren die Ausbeuten sehr gering und es wurde die Bildung vieler niedermolekularer Nebenprodukte beobachtet. Der Einsatz von  $\text{IrO}_2$ -Elektroden führte ebenfalls zu einer erfolgreichen Umsetzung von Lignin zu Vanillin (**4**), allerdings konnten lediglich Spuren von **4** bzw. dem direkten Überoxidationsprodukt Vanillinsäure (**135**) beobachtet werden.<sup>[71]</sup> Einen anderen Ansatz verfolgen

Hempelmann *et al.*, die den elektrochemischen Abbau von Lignin in ionischen Flüssigkeiten durchführen. Allerdings erfordert dieses System eine Reaktionstemperatur von mindestens 60 °C um eine vollständige Lösung des Lignins in der ionischen Flüssigkeit zu ermöglichen. Als Elektrode wird bei diesem Prozess eine  $\text{Ru}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_x$  genutzt. Der größte Nachteil dieses Systems ist allerdings das komplexe Produktgemisch, das bei dieser potentiostatischen Elektrolyse erhalten wird (Abbildung 8), weshalb auch die Ausbeuten der jeweiligen Produkte nicht quantifiziert wurde.

Tabelle 6: Ausbeuten an Vanillin (4) durch verschiedene Methoden für den elektrochemischen Abbau von Lignin.

Eintrag	Anode	Ligninsorte	T [°C]	p [bar]	Elektrolyt	4 [Gew%]
1 <sup>[73]</sup>	Ni	Lignosulfonat	170	5	3 M NaOH	9.6
2 <sup>[70]</sup>	DSA <sup>[a]</sup>	Kraft-Lignin	25	1	1 M NaOH	Spuren
3 <sup>[74]</sup>	PbO <sub>2</sub>	Kraft-Lignin	25	1	1 M NaOH	Spuren
4 <sup>[70]</sup>	Ni	Kraft-Lignin	25	1	1 M NaOH	Spuren
5 <sup>[71]</sup>	DSA <sup>[b]</sup>	Kraft-Lignin	60	1	0.5 M NaOH	Spuren
6 <sup>[72]</sup>	$\text{Ru}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_x$	Alkali-Lignin	110	1	PIL <sup>[c]</sup>	n.q.

[a] = Ti/RuO<sub>2</sub>, [b] = Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>, [c] = PIL = „Protic ionic liquid“ Triethylammoniummethansulfonat, n.q. = nicht quantifiziert.

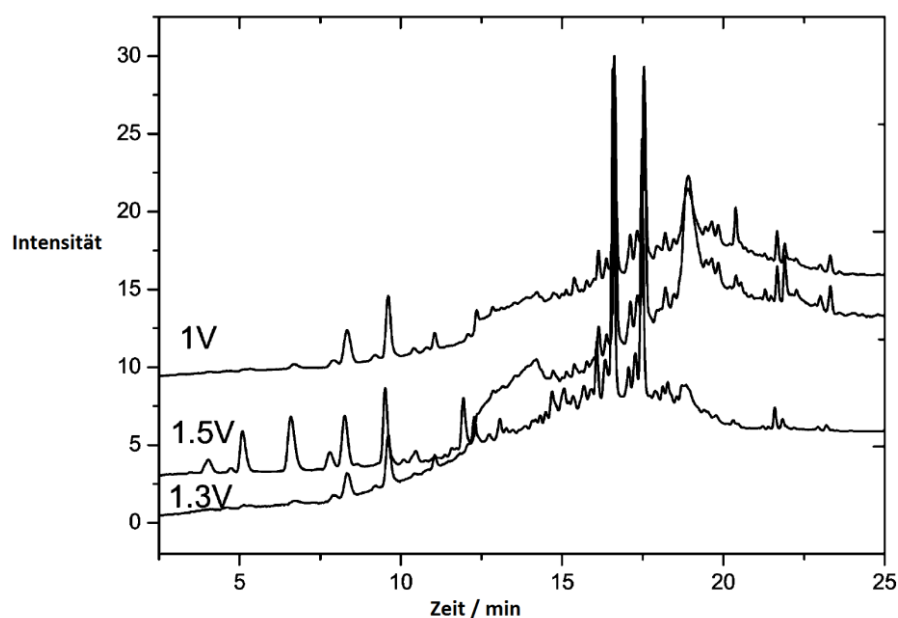


Abbildung 8: Produktvielfalt nach elektrochemischem Abbau von Lignin in ionischen Flüssigkeiten an einer  $\text{Ru}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_x$ -Anode bei Potentialen von 1.0, 1.3 und 1.5 V nach Hempelmann *et al.*<sup>[72]</sup>

Aufgrund der Komplexität des Systems in Bezug auf das Elektrodenmaterial, den Elektrolyten und der Produktvielfalt stellt dieser Prozess keinen Fortschritt gegenüber den elektrochemischen

---

Umsetzungen im alkalischen Medium dar. Die bislang etablierten elektrochemischen Prozesse werden in Tabelle 6 bzgl. Ausbeuten und Reaktionsparametern gegenübergestellt.

### 1.3 Adsorption an Ionenaustauscherharzen

Polymere Ionenaustauscherharze stellen eine Klasse von Adsorbentien dar, die in der Lage sind Komponenten durch eine Kombination aus Physisorption und Ionosorption zu adsorbieren. Die Entwicklung dieser Harze ist auf *Adam* und *Holmes* zurückzuführen.<sup>[75]</sup> Ionenaustauscherharze weisen ein polymeres Rückgrat auf, das meist durch Polymerisation von Styrol **95** und Divinylbenzol **96** auf quervernetzten Styrol-Divinylbenzolpolymeren **97** oder deutlich seltener durch Umsetzungen von Acrylaten **98** mit Divinylbenzol **96** auf Acrylat-Divinylbenzolpolymeren **99** beruht (Abbildung 9).<sup>[76]</sup> An solch einer Matrix wird im Falle der hier betrachteten stark basischen Anionenaustauschern **100** eine ionische Funktionalität eingeführt, bei der es sich meist um eine quartäre Ammoniumfunktion, die Hydroxid als Gegenion aufweist, handelt. Aufgrund der Quervernetzung sind diese Harze unlöslich weisen jedoch, insbesondere aufgrund der ionischen Funktionalitäten ein ausgeprägtes Quellverhalten in Abhängigkeit der gewählten flüssigen Phase auf.<sup>[77]</sup> Das polymere Rückgrat ermöglicht physisorbitive Wechselwirkungen mit einem entsprechenden geladenen oder ungeladenen Adsorptiv.

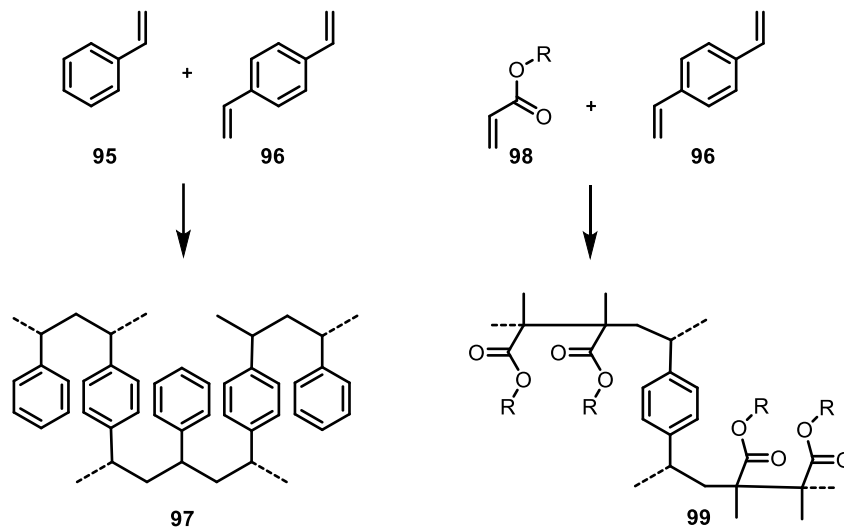


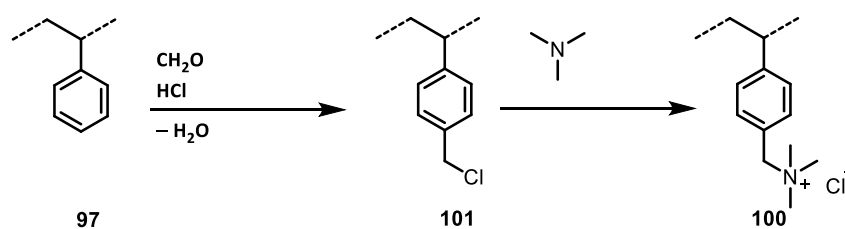
Abbildung 9: Herstellung von Styrol-Divinylbenzolharzen **97** und Acrylat-Divinylbenzolharzen als polymere Matrix für Ionenaustauscherharze.

Durch die ionische Funktionalität des Harzes sind zudem ionische Wechselwirkungen mit einem geladenen Adsorptiv möglich. Dies führt dazu, dass Ionenaustauscher eine selektive Adsorption aus einer Lösung ermöglichen im Gegensatz zu deutlich unselektiveren Adsorbentien wie beispielsweise unfunktionalisierten Polymerharzen oder Aktivkohle. Selektivität wird bei diesen Adsorbentien meist nur durch die Porengröße realisiert. Die Einsatzgebiete von Anionenaustauscherharzen liegen weitgehend im Bereich der Abwasseraufbereitung. Insbesondere die Adsorption von Schwermetallionen wird durch Einsatz von stark sauren Kationenaustauschern großtechnisch

realisiert.<sup>[78]</sup> Anionenaustauscher werden zur Enthärtung von Wasser, sowie zur Aufreinigung von verschiedenen Zuckerlösungen eingesetzt.<sup>[79]</sup> Die Entfernung von organischen Verunreinigungen aus wässrigen Lösungen wird häufig durch stark basische Anionenaustauscher realisiert.<sup>[80]</sup> Der pH-Wert der wässrigen Phase hat dabei einen drastischen Einfluss auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten. Dies stellt einen erheblichen Vorteil gegenüber nicht-ionischen Adsorbentien dar, da durch die Variation des pH-Wertes die Desorption adsorbierter Komponenten erzwungen werden kann. Im Gegensatz zu nicht-ionischen Adsorbentien wie Aktivkohle zeichnen sich Ionenaustauscherharze aufgrund dieses Verhaltens durch ihre Wiederverwendbarkeit aus.

### 1.3.1 Herstellung und Eigenschaften von stark basischen Anionenaustauscherharzen

Die Synthese von Ionenaustauscherharzen beginnt mit der Synthese des Polymerrückgrates. Hierbei wird zwischen gelartigen und makroporösen Harzen differenziert. Diese beiden Klassen von Harzen unterscheiden sich dabei hauptsächlich durch den Vernetzungsgrad des Harzes und der Porengröße.<sup>[81]</sup> Gesteuert wird der Vernetzungsgrad durch den Anteil eines Quervernetzers während der Polymerisation, meist wird hierfür Divinylbenzol (**96**) eingesetzt. Sowohl gelartige als auch makroporöse Harze werden durch Suspensionspolymerisation hergestellt, was zu einer einheitlichen Korngröße führt.<sup>[82]</sup> Bei gelartigen Harzen liegt der Anteil an Divinylbenzol im Bereich von 1-2%. Dies führt zu einer geringen Vernetzung aber auch sehr kleinen Porendurchmessern im Bereich zwischen 10-15 Å. Durch den geringen Vernetzungsgrad, zeichnen sich gelartige Harze durch ein sehr starkes Quellverhalten aus und Volumenänderungen von bis zu 20% sind hierbei möglich.<sup>[83]</sup> Bei makroporösen Harzen liegt der Divinylbenzol-Anteil bei bis zu 25%, dies führt zu sehr robusten und formstabilen Harzen, die nur ein sehr schwaches Quellverhalten aufweisen. Die Verteilung der Porendurchmesser dieser Harze ist meist sehr breit verteilt und kann in Extremfällen mehrere hundert nm betragen.<sup>[84]</sup> Entscheidend für die Ausbildung solch großer Porenetzwerke sind die Polymerisationsbedingungen. Der Einsatz eines Porogens ist dabei die am weitesten verbreitete Methode zur Erzeugung einheitlicher Porendurchmesser.<sup>[85]</sup> Porogene können dabei niedermolekulare Verbindungen oder Polymere sein, die als Platzhalter während der Polymerisation dienen. Das polymere Harz bildet sich um das Porogen und dieses wird im Anschluss an den Polymerisationsprozess aus dem Netzwerk gewaschen und hinterlässt eine Kavität. Die Einführung ionischer Funktionalitäten an ein Styroldivinylbenzolharz erfolgt im Anschluss an den Polymerisationsprozess von Styrol (**95**) und Divinylbenzol (**96**) unabhängig davon, ob es sich um ein gelartiges oder makroporöses Harz handelt.



Schema 20: Zweistufige Funktionalisierung eines Styrol-Divinylbenzolharzes **97** mit einer quartären Ammoniumfunktion zu einem stark basischen Anionenaustauscherharz **100**.

Im Fall eines stark basischen Anionenaustauscherharzes auf Basis eines Styrol-Divinylbenzolharzes wird am Polymer zunächst eine Chlormethylierung zum funktionalisierten Harz **101** durchgeführt und anschließend erfolgt durch Substitution mit Trimethylamin die Bildung des stark basischen Anionenaustauscherharzes **100** (Schema 20).<sup>[83]</sup>

### 1.3.2 Adsorption von organischen Ionen an stark basischen Anionenaustauschern

Traditionell wurden Ionenaustauscher zur Adsorption anorganischer Ionen im Rahmen der Abwasseraufreinigung bzw. zur Entionisierung von Wasser eingesetzt. Im Vordergrund stand bei diesen Prozessen die Substitution der Gegenionen der ionischen Funktionalitäten des Ionenaustauscherharzes. Allerdings können Ionenaustauscherharze nicht nur auf ihre ionischen Funktionalitäten reduziert werden. Aufgrund des polymeren Rückgrats treten auch starke van der Waals- und im Falle eines aromatischen Rückgrats vor allem  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Harz und dem jeweiligen Adsorptiv auf.<sup>[80]</sup> Aus diesem Grund eignen sich Ionenaustauscherharze hervorragend zur Adsorption organischer Ionen. Stark basische Anionenaustauscherharze eignen sich dabei insbesondere zur pH-abhängigen Adsorption von Phenolderivaten aus wässrigen Lösungen.<sup>[86]</sup> Phenolische Verunreinigungen in Abwässern sind weit verbreitet insbesondere die Abwässer von Olivenmühlen, Raffinerien und Zellstoffwerken sind stark mit Phenolen belastet.<sup>[87]</sup> Gängige Methoden zur Entfernung dieser Verunreinigungen beruhen auf der Totaloxidation der organischen Komponenten zu CO<sub>2</sub>, Membran- und Filtrationstechniken sowie Adsorption an nicht-ionischen Adsorbentien.<sup>[88]</sup> Der oxidative Abbau von organischen Komponenten ist energie- und kostenintensiv und zudem bedenklich aus ökologischer Sicht. Der Einsatz von Filtrations- und nicht-ionischen Adsorptionstechniken geht häufig mit einem hohen Verschleiß der eingesetzten Filter und Adsorbentien einher. Der Einsatz stark basischer Anionenaustauscher ermöglicht aufgrund der pH-Abhängigkeit von Adsorptions- und Desorptionprozessen eine gute Wiederverwendbarkeit der Adsorbentien.

Die Adsorption von Phenolaten in alkalischen Medien verläuft dabei sehr effizient, da sowohl  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem polymeren Rückgrat des Harzes und des aromatischen

Grundgerüsten des Phenolats auftreten sowie ionische Wechselwirkungen zwischen den ionischen Funktionalitäten des Harzes und dem ionischen Anteil des Phenolats.<sup>[80]</sup> Die Austauschkapazitäten der untersuchten stark basischen Anionenaustauschern überstiegen dabei deutlich die Austauschkapazitäten gängiger nicht-ionischer Adsorbentien.<sup>[86]</sup> Neben der Adsorption von Phenolderivaten ist die Adsorption komplexierter Schwermetallionen der Färbindustrie wie dem Azofarbstoff Lanasyn Navy M-DNL (**102**) an stark basischen Anionenaustauscher von aktuellem Interesse (Abbildung 10).<sup>[89]</sup>

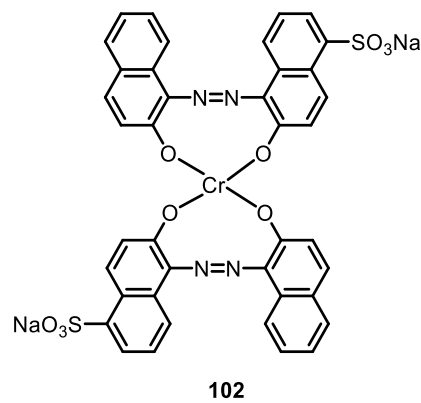


Abbildung 10: Struktur des Farbstoffs Lanasyn Navy M-DNL (**102**).

## 1.4 Anwendungsgebiete von Phenolderivaten

Phenole stellen eine Klasse von Chemikalien dar, deren Ursprung nahezu ausschließlich petrochemischer Natur ist.<sup>[90]</sup> Phenole sind sehr vielseitige Verbindungen, die als elektronenreiche, aromatische Verbindungen für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet sind. Besondere Bedeutung wird Phenolen als Nahrungsmittelzusätze, Pharmazeutika, Antioxidantien, Bausteine in der organischen Synthese und als Monomere oder deren Vorläufer für die Synthese von Polymeren zu Teil.<sup>[91,92]</sup> Acetovanillon (**5**) auch als Apocynin bekannt stellt einen bedeutenden Inhibitor für die NADPH-Oxidase dar und wird als Therapeutikum bei chronisch Entzündungskrankheiten sowie bei neurodegenerativen Erkrankungen eingesetzt.<sup>[93]</sup> Ein prominentes Antioxidant stellt Resveratrol (**103**) dar, welches vermehrt in roten Weintrauben gefunden wird und antikanzerogene Eigenschaften aufweist. Dieses Antioxidant (**103**) wird dabei als mitverantwortlich für den positiven, gesundheitlichen Einfluss von Rotwein betrachtet (Abbildung 11).<sup>[94]</sup>

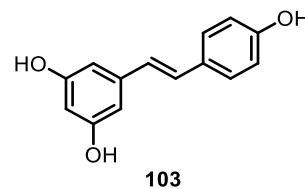


Abbildung 11: Strukturformel von Resveratrol (**103**).

Eine große Bedeutung als Synthesebaustein besitzt Vanillin (**4**). Als elektronenreiche aromatische Verbindung, die Funktionalisierungen am aromatischen Gerüst ermöglicht, weist Vanillin (**4**) zudem eine Aldehydfunktion und eine Hydroxyfunktion auf, die weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten eröffnen (Abbildung 12). Über 90% aller industriell hergestellten Polymere bestehen aus Ethylen, Butadien oder Phenolen. Dadurch sind Phenole von entscheidender Bedeutung für die Herstellung verschiedener polymerbasierter Materialien wie beispielsweise Phenol-Formaldehydharzen.<sup>[90]</sup> Insbesondere Vanillin (**4**) bietet sich aufgrund der Multifunktionalität des Moleküls als Baustein für zukünftige Polymere an.

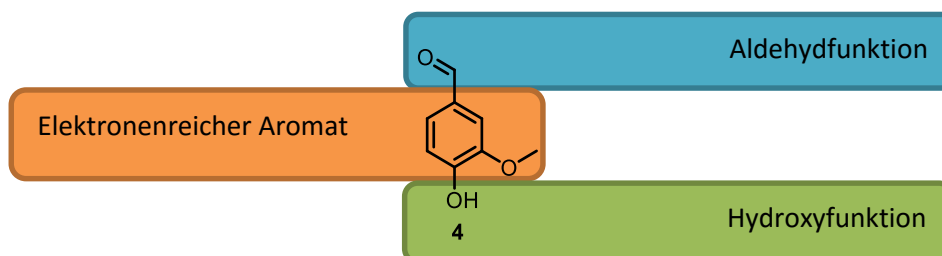
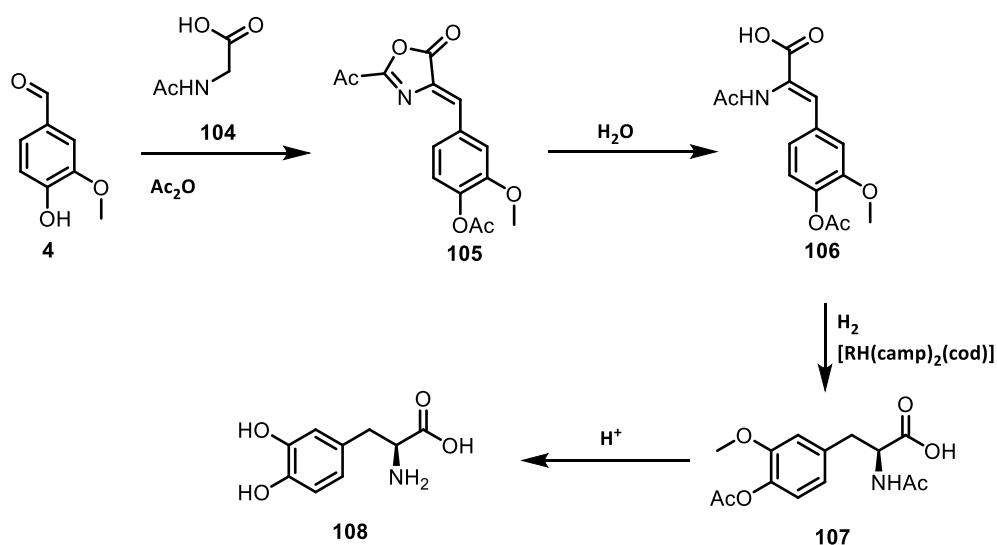


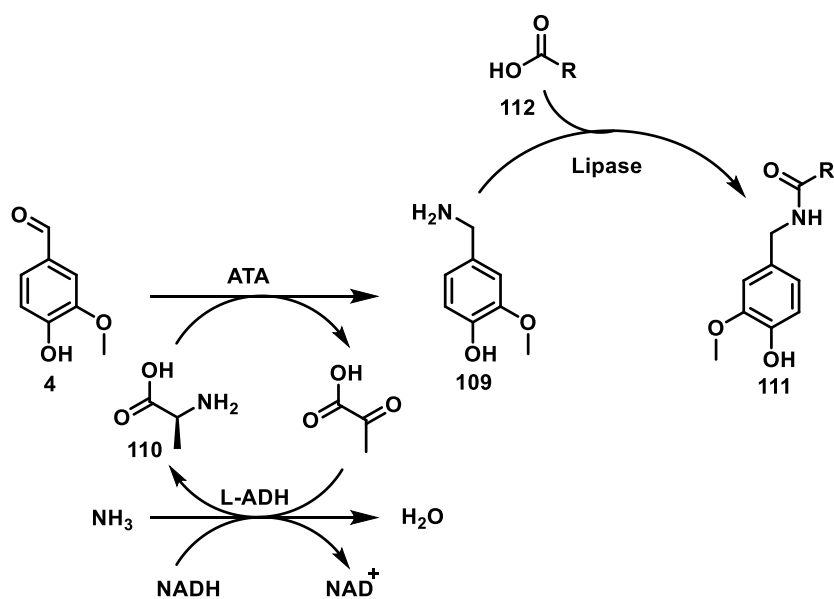
Abbildung 12: Funktionalitäten des Vanillins (**4**).

### 1.4.1 Vanillin als Baustein in der organischen Synthese



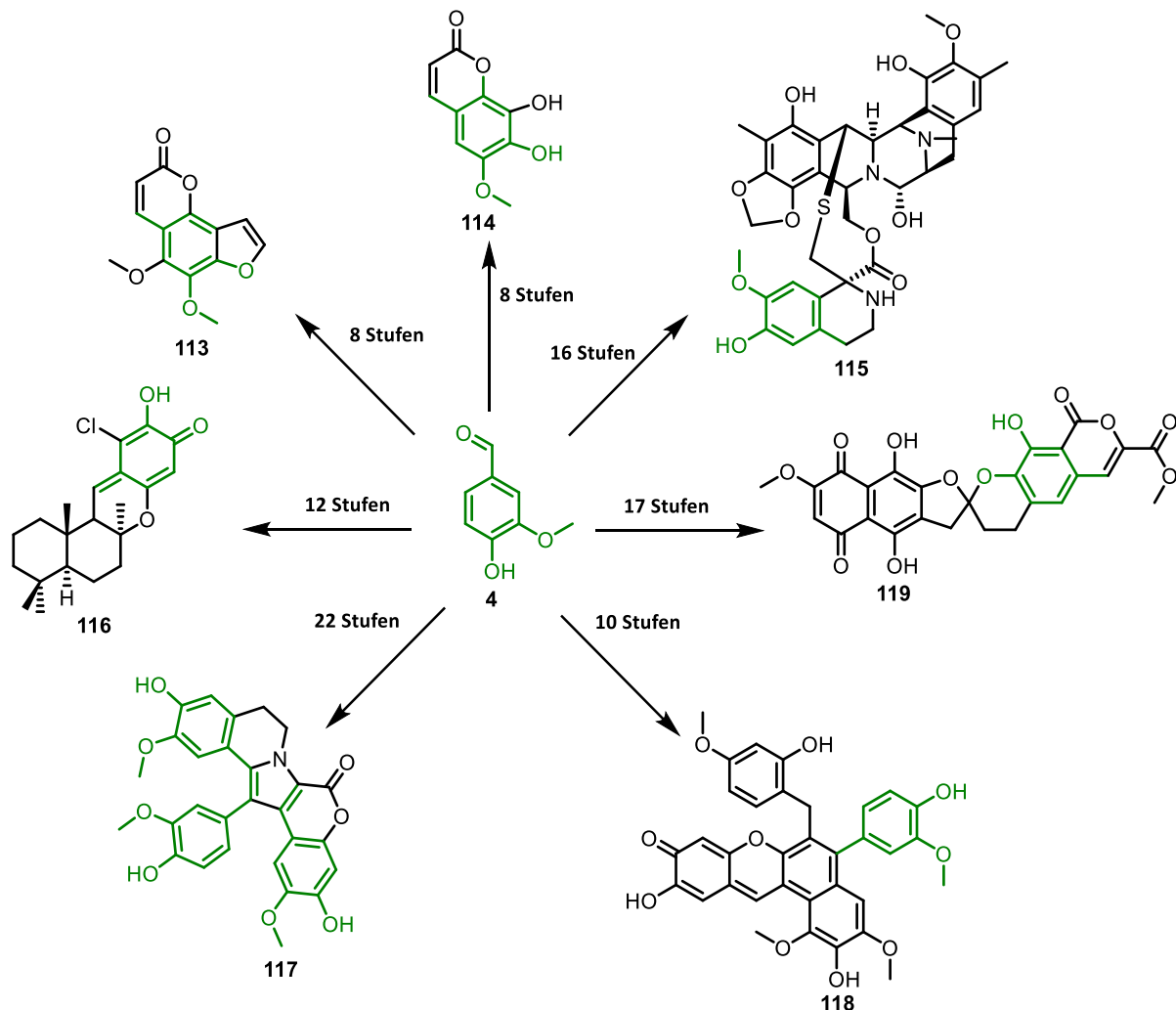
Schema 21: L-DOPA Synthese nach *Knowles et al.* ausgehend von Vanillin (4).

Die Funktionalitäten des Bausteins Vanillin (4) wurden in der Vergangenheit schon häufig für die Synthese industriell bedeutender und komplexer Synthesen verwendet. Eines der bedeutendsten Beispiele hierfür ist die von *Knowles et al.* entwickelte Synthese von L-DOPA (Schema 21).<sup>[95]</sup> Den Nobelpreis erhielt *Knowles* zusammen mit *Noyori* und *Sharpless* zwar für seinen Beitrag zur asymmetrischen Hydrogenierung. Der Baustein Vanillin (4) stellte für ihn dabei, aufgrund der hervorragenden Verfügbarkeit dieses Industrieproduktes bei der Fa. *Monsanto*, den idealen Baustein für seine Syntheseplanung dar.<sup>[96]</sup>



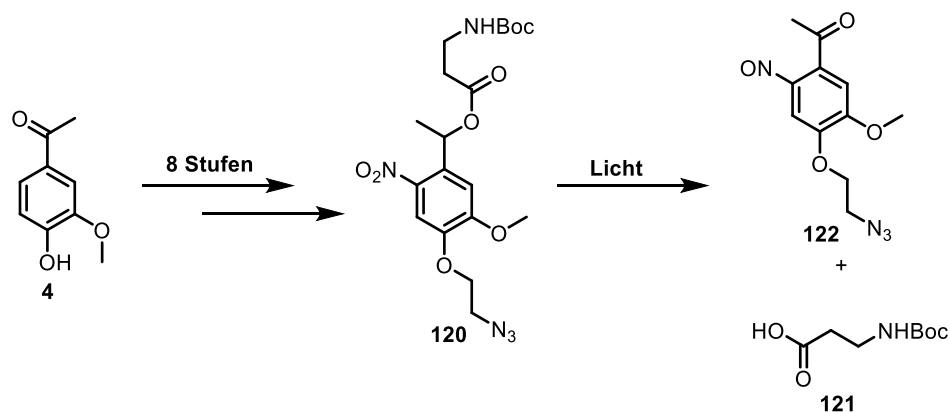
Schema 22: Enzymkatalysierte Synthese von Capsaicinoiden ausgehend von Vanillin (4).

Vanillin (**4**) wird als Substrat in diesem Prozess mit acetyliertem Glycin **104** in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zum Kondensationsprodukt **105** umgesetzt. Nach anschließender Hydrolyse zum Zimtsäurederivat **106** erfolgt der selektive Schlüsselschritt zur acetylgeschützten Aminosäure **107**. Saure Entschützung führt zum Zielprodukt L-DOPA (**108**). Neben dieser prominenten Anwendung ist Vanillin (**4**) der wichtigste Baustein für die Synthese verschiedener Capsaicinoide, die als Nahrungsmittelzusätze, Selbstverteidigungswaffen, Analgetica oder als Anti-Tumor-Medikamente eingesetzt werden.<sup>[97]</sup> In nur zwei Schritten können mit Hilfe einer Enzymkaskade verschiedene Capsaicinoide hergestellt werden.<sup>[3]</sup> Die Schlüsselschritte stellen hierbei die Überführung der Aldehydfunktion des Vanillins (**4**) durch eine Amintransaminase (ATA) in das entsprechende Amin **109** dar. Als Amindonor wird hierzu L-Alanin (**110**) eingesetzt. Verbrauchtes L-Alanin (**110**) wird in Gegenwart einer L-Alanindehydrogenase (L-ADH) durch Ammoniak und NADH regeneriert.



Schema 23: Verschiedene Naturstoffe die ausgehend von Vanillin (**4**) synthetisiert wurden. Die auf Vanillin (**4**) zurückzuführenden Strukturelemente im Naturstoff sind grün markiert.

Das gewünschte Capsaicinoid **111** wird anschließend durch Umsetzung des Benzylamins **109** mit der entsprechenden Säure **112** in Gegenwart einer Lipase erhalten (Schema 22). Der leichte Zugang zu diesen Capsaicinoiden ergibt sich aus hohen Funktionalitäten und Reaktivitäten des Bausteins Vanillin (**4**). Besonders bewährt hat sich der Einsatz von Vanillin (**4**) als vielfältig einsetzbares Ausgangsmolekül für den Aufbau komplexer Naturstoffe. Die im vorherigen Abschnitt beschriebene hohe Funktionalität ermöglicht es in wenigen Stufen komplexe und multifunktionelle Gerüste aufzubauen.<sup>[3]</sup> Die Coumarine Pimpinellin (**113**) und Fraxetin (**114**) sowie die Naturstoffe Ecteinascidin (**115**), (+)-Chlorpoupehenon (**116**), Lamellarin D (**117**), Santaburin A (**118**),  $\gamma$ -Rubromycin (**119**) sind nur einige aktuelle Beispiele für Naturstoffsynthesen, bei denen Vanillin (**4**) als Startmolekül eingesetzt wird (Schema 23).<sup>[4,5,98]</sup> Auch bei der Entwicklung moderner funktioneller organischer Moleküle oder Materialien wird Vanillin (**4**) eingesetzt. Vanillinbasierte Trägermaterialien für den gezielten Wirkstofftransport wurden kürzlich von *Anseth et al.* präsentiert. Die Wirkstofffreisetzung in den oberen Hautschichten wird dabei durch Licht induziert, das zu einer Photolyse und zur Freisetzung des Wirkstoffes führt. Ausgehend von Vanillin (**4**) wird in acht Stufen der funktionale Nitroaromat **120** hergestellt (Schema 24).<sup>[99]</sup> Durch Behandlung mit UV-Licht wird die Esterbindung gespalten und führt zur Bildung der Boc-geschützten Aminosäure **121** und dem Acetophenonderivat **122**, das sich leicht über die Azidfunktion mit einem Wirkstoff verknüpfen lässt.

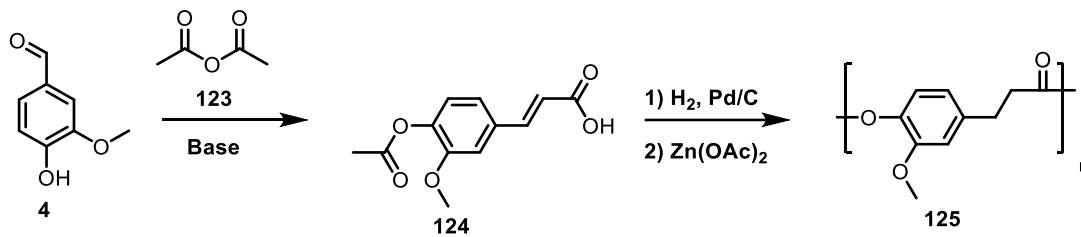


Schema 24: Syntheschema photolabiler Linker für die gezielte Freisetzung von Wirkstoffen am Wirkort.

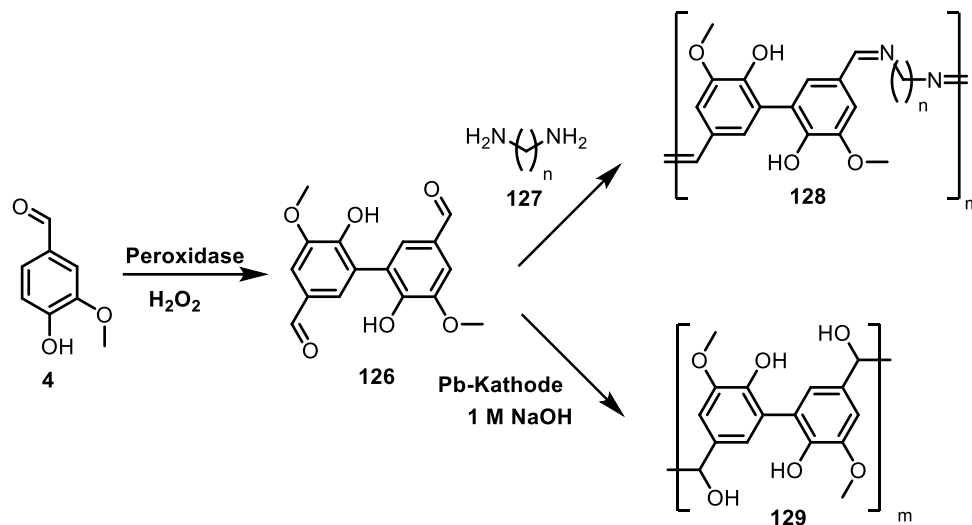
### 1.4.2 Polymere aus nachwachsenden Phenolderivaten

Materialien auf Polymerbasis sind ein bedeutender Bestandteil unseres täglichen Lebens. Die Produktion von Polymeren ist bislang jedoch direkt an die Ausbeutung fossiler Rohstoffe gekoppelt, da die relevanten Monomere bzw. deren Vorläufer Ethylen, Butadien und Phenol Erzeugnisse der petrochemischen Industrie sind.<sup>[71,90]</sup> Innerhalb der letzten Dekade wurden unter den Aspekten der grünen Chemie und dem von *Sharpless* eingeführten Terminus der Click-Chemie Anstrengungen unternommen Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe zu Synthetisieren.<sup>[59]</sup> Um bereits heute

konkurrenzfähig zu Polymeren der petrochemischen Industrie zu sein, ist der Einsatz eines nachwachsenden Rohstoffes notwendig, der in entsprechendem Umfang zur Verfügung steht. Pflanzliche Biomasse stellt eine solche Rohstoffquelle dar.<sup>[100]</sup> Der Fokus liegt dabei auf der Nutzung von Lignin, das aufgrund der polyphenolischen Struktur eine alternative Rohstoffquelle für Phenole darstellt.<sup>[20]</sup> Ein eleganter Ansatz ermöglicht es durch eine Aldolkondensation von Vanillin (**4**) und Essigsäureanhydrid (**123**) das Zimsäurederivat **124** herzustellen.

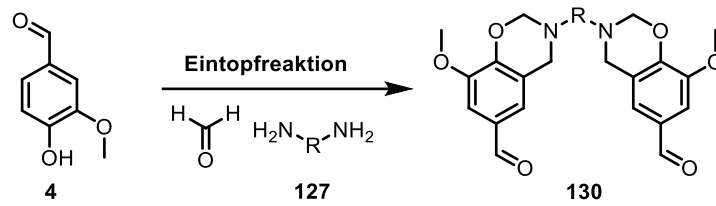


Schema 25: Synthese eines PET-analogen Polymers **125** ausgehend von Vanillin (**4**).



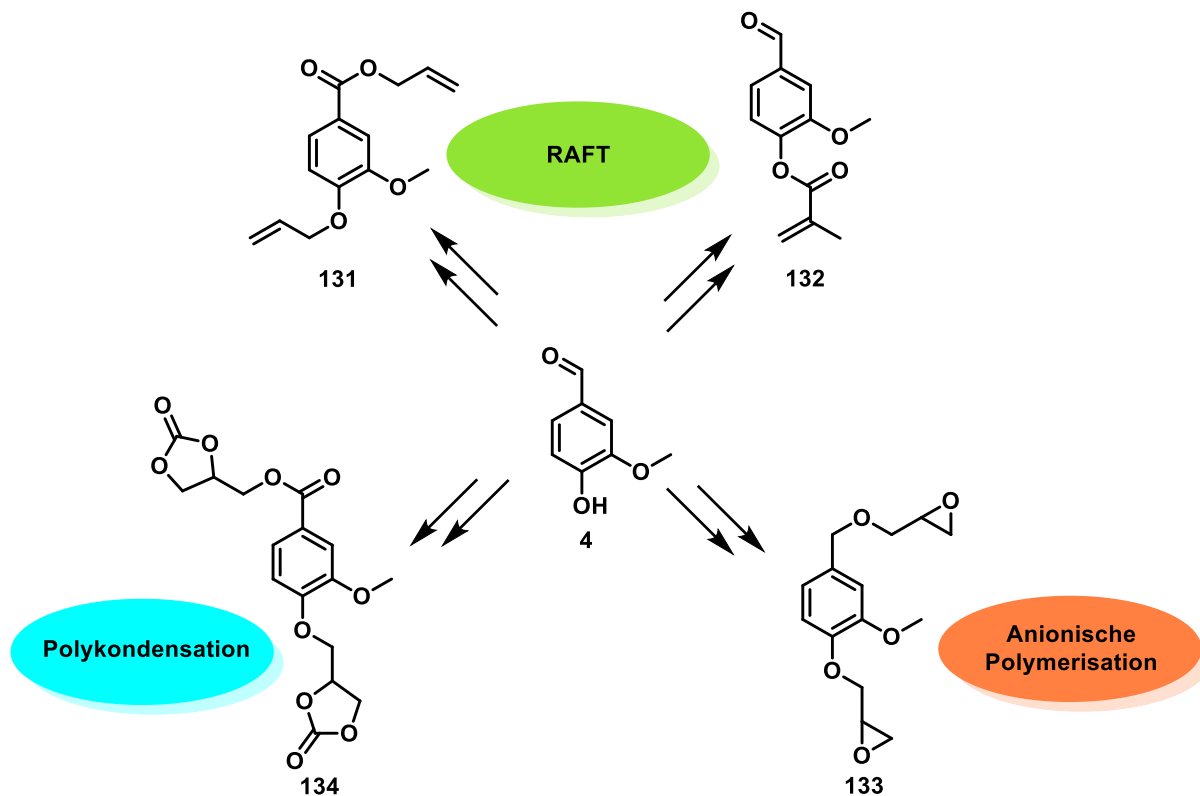
Schema 26: Synthese linearer Polymere mit freien phenolischen und Hydroxy-Funktionen ausgehend von einem Vanillindehydrodimer **126**

Dieses stellt ein bifunktionelles Monomer dar, das mit sich selbst in Gegenwart der Lewisäure  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  zur Bildung des Polykondensats **125** führt und sehr ähnliche Eigenschaften wie Polyethylterephthalat aufweist (Schema 25).<sup>[90]</sup> Die Anordnung der Aldehydfunktion zur Hydroxyfunktion des Vanillins (**4**) in *para*-Position stellt beste Voraussetzungen für die Synthese linearer Polymere dar. Durch oxidative Kupplung von Vanillin (**4**) zum Vanillindehydrodimer **126** durch eine Peroxidase ermöglicht es zudem Verzweigungen im Polymer zu realisieren (Schema 26).<sup>[2]</sup>



Schema 27: Herstellung von Bisbenzoxazinen aus Vanillin (4).

Umsetzung mit einem Diamin **127** führt zur Ausbildung eines linearen Schiff-Basen-Polymers **128** entlang der aldehydischen Funktionen. Verzweigungen können nun über die phenolischen Funktionen am finalen Polymer **128** realisiert werden. Alternativ lässt sich ausgehend von Divanillin **126** reduktiv ein lineares Polymer **129** an einer Blei-Kathode herstellen. Die Verknüpfung erfolgt hier ebenfalls entlang der Aldehydfunktion und ermöglicht ebenfalls eine Verzweigung über die phenolischen und die Hydroxy-Funktionen (Schema 26).<sup>[2]</sup> Im Bereich der Duroplasten lassen sich Polybenzoxazine auf Basis von Vanillin (**4**) darstellen.



Schema 28: Funktionalisierung von Vanillin (4) zur Herstellung von Monomeren für verschiedene Polymerisationstechniken.

Diese Polymere finden breite Anwendungen als Matrixmaterialien für Komposite, Hochtemperaturbeschichtungen oder Membranmaterialien.<sup>[101]</sup> Durch Umsetzung von Vanillin (**4**) mit Formaldehyd und einem Diamin **127** lassen sich Bisbenzoxazine **130** herstellen, die als Monomere für

die Synthese von Polybenzoxazinen eingesetzt werden können. Durch die Kettenlänge des eingesetzten Diamins **127** lassen sich die Eigenschaften des Polymers dabei gezielt einstellen (Schema 27). Neben diesen konkreten Anwendungen für Polymersynthesen lassen sich durch einfache Umsetzungen an Vanillin (**4**) eine Vielzahl an Funktionalitäten einführen, die es ermöglichen Vanillin (**4**) als Monomer für verschiedene Polymerisationstechniken einzusetzen. Umsetzung von Vanillin (**4**) mit Allylalkohol oder Methylmethacrylat nach vorangegangener Oxidation des Vanillins (**4**) führt zu den Olefinen **131** und **132**, die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisationen (RAFT) ermöglichen.<sup>[92,102]</sup> Durch Funktionalisierung mit Glycidol zum Epoxid **143** können anionische Polymerisationen durchgeführt werden. Durch Einführung von Carbonatfunktionen zum Dicarbonat **134** werden Stufenwachstumsreaktionen ermöglicht, die zur Bildung von Polyhydroxyurethanen (PHU) führen (Schema 28).<sup>[103]</sup> Die genannten Beispiele stellen nur einen kleinen Ausschnitt möglicher Polymerisationsreaktionen und Monomersynthesen dar, zeigen jedoch eindrucksvoll, wie sich die Multifunktionalität des Vanillins (**4**) für vielseitige Polymeranwendungen nutzen lässt.

## 2 Zielsetzung

Der nachwachsende Rohstoff Lignin stellt aufgrund der einzigartigen polymeren, phenolischen Struktur und eines jährlichen Volumens im Multimilliarden-Tonnen-Maßstab die einzige Alternative zur petrochemischen Gewinnung von aromatischen Feinchemikalien dar.<sup>[20,33]</sup> Darüberhinaus fällt Lignin bereits als Abfallprodukt der Zellstoffindustrie an und wird heutzutage nahezu ausschließlich als Energieträger genutzt.<sup>[9]</sup> Diese rein energetische Nutzung ermöglicht eine effiziente Rückgewinnung anorganischer Prozesschemikalien, ignoriert jedoch das Potenzial dieses Polymers für die chemische Industrie und die damit einhergehende Wertschöpfungskette. Im Rahmen des weltweit dominierenden Zellstoff-Gewinnungs-Prozesses, dem *Kraft*-Prozess, fällt die Schwarzlauge als primäres Abfallprodukt an. Dieses enthält neben anorganischen Salzen und Hemicellulosen die Fragmentierungsprodukte des Protolignins. Bei diesen handelt es sich um das *Kraft-Lignin* sowie die niedermolekularen Phenolderivate **4**, **5**, **6** und **29** (Abbildung 13a).<sup>[37]</sup> Schwarzlauge stellt somit ein komplexes System dar, welches neben dem Rohstoff *Kraft-Lignin* bereits verschiedene Wertprodukte enthält, die durch die energetische Nutzung der Schwarzlauge ebenfalls verbraucht werden. Ziel dieser Arbeit ist es, den Rohstoff Schwarzlauge als Rohstoff für die Gewinnung von phenolischen Feinchemikalien zu erschließen. Hierzu soll ein Prozess entwickelt werden, der die Adsorption von Phenolen aus Schwarzlauge mit einer anschließenden, direkten und hochselektiven elektrochemischen Umsetzung des *Kraft-Lignins* zum wertvollen Aromastoff Vanillin (**4**) kombiniert.

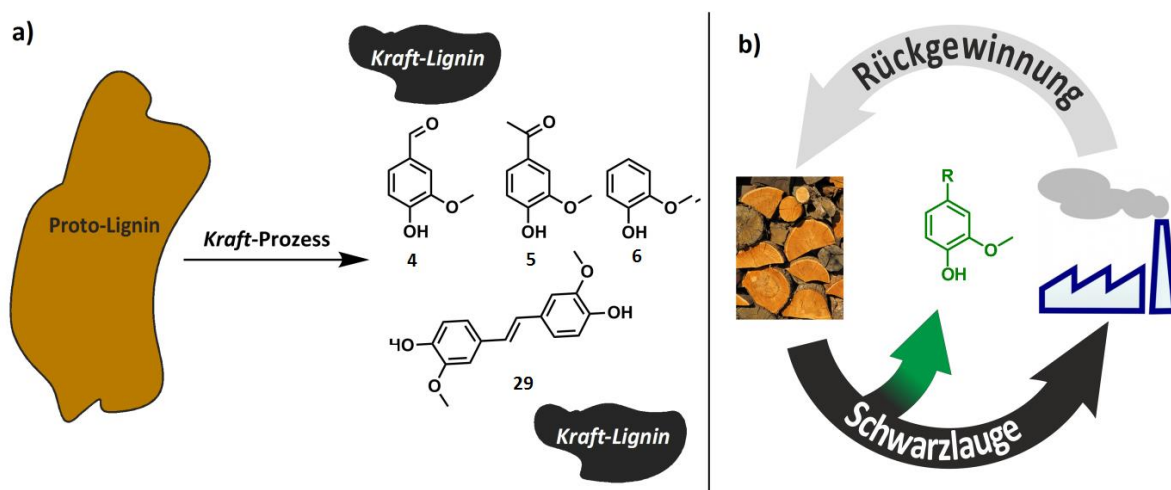


Abbildung 13: a) Bildung der niedermolekularen Phenolderivate **4**, **5**, **6** und **29** sowie *Kraft-Lignin* aus Protolignin im Rahmen des *Kraft*-Prozesses. b) Schematische Darstellung des Zielprozesses.

Die erhaltene abgereicherte und elektrochemisch behandelte Schwarzlauge soll dennoch weiterhin der regulären Chemikalienrückgewinnung sowie der energetischen Verarbeitung zugeführt werden können. Bestehende industrielle Stoffströme sollen durch die Anwendung des neuartigen Konzeptes

effizienter genutzt und gleichzeitig in ihrer bestehenden Funktion jedoch nicht beeinträchtigt werden (Abbildung 13b). Zur Adsorption aus Schwarzlauge soll der Einsatz stark basischer Anionenaustauscher sowie die Optimierung der Adsorptions- und Desorptionsbedingungen untersucht werden. Im Rahmen der elektrochemischen Behandlung werden zunächst die Anwendung verschiedener Elektrodenmaterialien und –geometrien sowie die Optimierung des Prozesses im Hinblick auf die Raum-Zeit-Ausbeute der Zielprodukte untersucht. Die Erkenntnisse über den elektrochemischen Prozess sollen anschließend auf das deutlich komplexere System der Schwarzlauge übertragen werden und zum gewünschten kombinierten Prozess aus Adsorption und elektrochemischem Abbau führen.

## 3 Diskussion

### 3.1 Ausbeutenbestimmung durch Zugabe eines internen Standards

Eine bekannte Herausforderung bei Lignin-Abbauprozessen sind die geringen Konversionsgrade der eingesetzten Biomasse.<sup>[18]</sup> Die Isolierung der Zielprodukte aus dem Rohproduktgemisch gestaltet sich schwierig und erfordert entsprechende Ansatzgrößen, um eine verlässliche Aussage über die reale Ausbeute zu erhalten. Für die Durchführung von Reihenexperimenten ist eine leistungsstarke Spurenanalytik erforderlich, die zudem eine Quantifizierung verschiedener Produkte ermöglicht. Für die Charakterisierung und Quantifizierung verschiedener niedermolekularer Analyten eignen sich gaschromatographische Techniken unter Einsatz eines internen Standards (ISTD). Eine Einpunkt-Kalibrierung stellt hierbei die häufigste Methode zur Quantifizierung der untersuchten Analyten dar.<sup>[18]</sup> Entscheidend für eine erfolgreiche Anwendung dieser Methode ist die Ermittlung von Kalibrierfaktoren für jeden Analyten. Für die anschließende Quantifizierung ist es zudem erforderlich, dass das Verhältnis der Signalintegrale von Analyt und Standard im ähnlichen Bereich liegen, wie dies der Fall bei der Kalibrierung war. Der ermittelte Kalibrierfaktor stellt dabei eine charakteristische Größe dar, die nur in Kombination des jeweiligen Gaschromatographen, Analyten und eingesetzten ISTD gültig ist.

#### 3.1.1 Ermittlung von Kalibrierfaktoren für relevante Analyten

Bei den für den elektrochemischen Abbau von Lignin und Adsorptionsexperimenten in Schwarzlauge relevanten niedermolekularen Phenolderivaten handelt es sich um Vanillin (**4**), Acetovanillon (**5**), Guajakol (**6**), 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (**29**) sowie um das Überoxidationsprodukt Vanillinsäure (**135**). Diese niedermolekularen Komponenten liegen im Massenbereich zwischen 124 und 272 g·mol<sup>-1</sup> und sind dadurch gaschromatographisch gut zu identifizieren. Die Ermittlung der entsprechenden Kalibrierfaktoren  $\epsilon_i$  für die Anwendung einer ISTD-Methodik erfolgte dabei gemäß AAV1. Vor der Bestimmung der Kalibrierfaktoren ist allerdings die Wahl eines geeigneten ISTD erforderlich. In der Vergangenheit wurde zur Quantifizierung von Vanillin (**4**), Acetovanillon (**5**) und Vanillinsäure (**135**) der Standard *n*-Hexadecan eingesetzt.<sup>[104,105]</sup> Der Einsatz dieses Standards bringt jedoch zwei Probleme mit sich: Die Retentionszeiten der Analyten (**4**), (**5**) und (**135**) unterscheiden sich bei der geeignetsten Methode nur sehr gering von der Retentionszeit des *n*-Hexadecans (**136**), was bei entsprechend ausgeprägter Signalverbreiterung zu einer Überschneidung der Signale führen kann (Tabelle 7). Weiterhin unterscheidet sich die chemische Struktur des aliphatischen

Kohlenwasserstoffes grundlegend von der Struktur der aromatischen Analyten. Für eine verlässliche Quantifizierung mittels einer ISTD-Methode sollte die chemische Struktur von Analyt und Standard ähnlich sein. Aus diesem Grund wurde der Standard Dodecylbenzol (**137**) als mögliche Alternative untersucht. Die ermittelten Kalibrierfaktoren für die verschiedenen Analyten unter Einsatz der verschiedenen Standards sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Kalibrierfaktoren  $\epsilon_i$  und Retentionszeiten  $R_F$  für verschiedene Analyten unter Einsatz der internen Standards *n*-Hexadecan (**136**) und Dodecylbenzol (**137**).

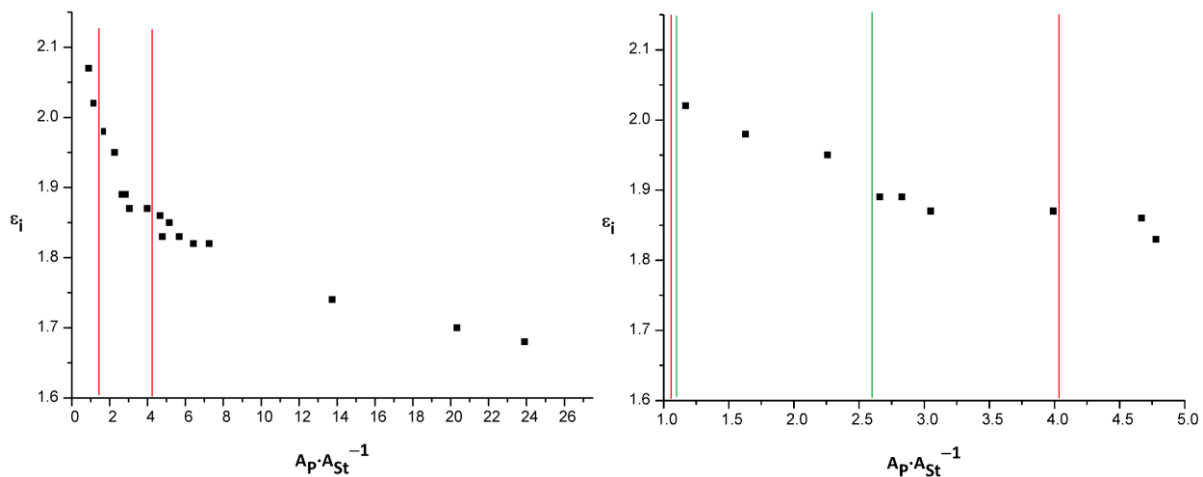
Kürzel	ISTD	Analyt	$R_F$ [min]	$\epsilon_i$
DSC-001a	(136)	-	13.0 <sup>[a]</sup>	-
DSC-722	(137)	-	16.0 <sup>[a]</sup>	-
DSC-001a	(136)	Vanillin (4)	10.6 <sup>[b]</sup>	1.89
DSC-001b	(136)	Acetovanillon (5)	11.8 <sup>[b]</sup>	1.74
DSC-417	(137)	Vanillin (4)	10.6 <sup>[b]</sup>	2.01
DSC-417	(137)	Acetovanillon (5)	11.8 <sup>[b]</sup>	1.86
DSC-417	(137)	Guajakol (6)	6.3 <sup>[b]</sup>	1.49
DSC-417	(137)	4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29)	22.9 <sup>[b]</sup>	1.90

[a] = Retentionszeit des eingesetzten ISTD. [b] = Retentionszeit des untersuchten Analyten.

Die ermittelten Kalibrierfaktoren stellen dabei Ergebnisse reiner Einpunkt-Kalibrierungen dar. Da die Ausbeuten der verschiedenen Analyten jedoch in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen variieren, war es erforderlich, die Belastbarkeit der Kalibrierfaktoren zu untersuchen. Hierzu wurde der Einfluss verschiedener Konzentrationsverhältnisse auf die Kalibrierfaktoren untersucht.

### 3.1.2 Einfluss von Analytkonzentration und Flächenverhältnis auf Kalibrierfaktoren

Um die Auswirkungen schwankender Analytkonzentrationen bei konstanter Konzentration des eingesetzten Standards auf den jeweiligen Kalibrierfaktor zu untersuchen, wurden Lösungen unterschiedlicher Analytkonzentration hergestellt und mit jeweils 2  $\mu\text{L}$  des ISTD *n*-Hexadecan versetzt. Der Einfluss einer Zunahme des Verhältnisses  $A_P \cdot A_{St}^{-1}$  auf den Kalibrierfaktor  $\epsilon_i$  am Beispiel des Analyten Vanillin (**4**) gemäß Gleichung 2, Abschnitt 6.1.1.3 ist grafisch in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Einfluss des Flächenverhältnisses des Analyts Vanillin (4) ( $A_P$ ) zum Standard *n*-Hexadecan (136) ( $A_{St}$ ) auf den Kalibrierfaktor  $\epsilon_i$ . a) über den gesamten untersuchten Verhältnisbereich und b) vergrößerter Ausschnitt im Wertebereich für  $A_P \cdot A_{St}^{-1}$  von 1.0 – 5.0. Der rot markierte Bereich grenzt Werte für  $\epsilon_i$  bei einem Flächenverhältnis zwischen ca. 1.0 und 4.0 ein, der grüne Bereich grenzt Werte für  $\epsilon_i$  bei einem Flächenverhältnis zwischen ca. 1.0 und 2.5 ein.

Hier zeigt sich, dass ein Anstieg des Verhältnisses  $A_P \cdot A_{St}^{-1}$  in kleiner werdenden Kalibrierfaktoren resultiert. Um eine möglichst gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zur Quantifizierung des Analyten zu erzielen, ist es daher sinnvoll in einem Bereich des Flächenverhältnisses  $A_P \cdot A_{St}^{-1}$  zu arbeiten, der einen möglichst konstanten Wert für  $\epsilon_i$  aufweist. In einem Wertebereich von ca. 1.0 - 4.0 für das Verhältnis  $A_P \cdot A_{St}^{-1}$  ist dies der Fall und Abweichungen für  $\epsilon_i$  in diesem Wertebereich sind <10% (Abbildung 14). Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse lagen dabei sogar nahezu ausschließlich im Wertebereich für  $A_P \cdot A_{St}^{-1}$  zwischen 1.0 – 2.5. In diesem Bereich sind die Abweichungen für ermittelte Ausbeuten noch geringer und liegen bei Werten <5%. Ein analoger Zusammenhang zwischen dem Signalverhältnis  $A_P \cdot A_{St}^{-1}$  und dem ermittelten Kalibrierfaktoren konnte unter Einsatz des internen Standards Dodecylbenzol (137) für alle Analyten beobachtet werden (vergleiche Abschnitt 6.2.1.2). Neben dem Konzentrationsverhältnis von Analyt und Standard ist es zudem erforderlich, in Konzentrationsbereichen zu arbeiten, die zu reproduzierbaren Detektorsignalen führen. Da die Signalintensität, die vom Gerät ausgegeben wird, nicht linear mit der jeweiligen Analytkonzentration zusammenhängt. Dies führt bei zu geringer Intensität zu einer fehlerhaften Verschiebung zu niedrigeren Ausbeuten, aufgrund begrenzter Sensitivität des Detektors. Bei zu hohen Intensitäten wird zunächst eine Signalverbreiterung beobachtet, die zu einer fehlerhaften Verschiebung zu erhöhten Ausbeuten führt oder im Extremfall zu einer Blendung des Detektors. Bei Vanillin (4)-Konzentrationen im Bereich zwischen 1.5-4.5 mg·ml<sup>-1</sup>, die mittels einer Verdünnungsreihe hergestellt wurden, weist ein errechneter  $\epsilon_i$  bei konstantem Verhältnis von  $A_P \cdot A_{St}^{-1}$  Abweichungen von maximal  $\pm 5\%$  auf (Abbildung 15).

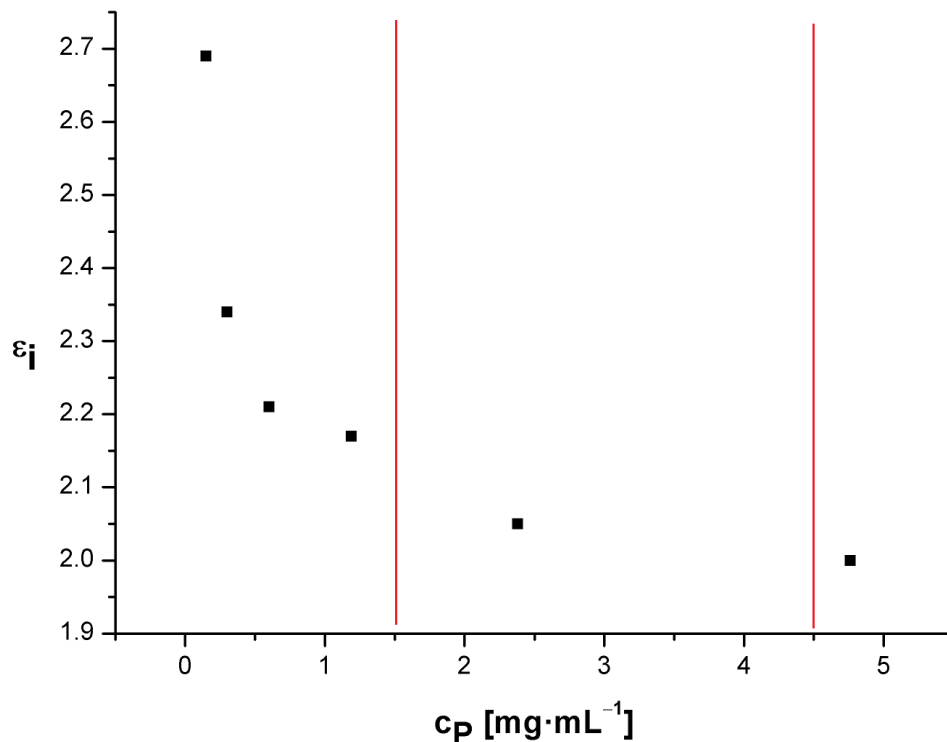


Abbildung 15: Einfluss der Konzentration des Analyts Vanillin (4) ( $c_p$ ) bei identischer Konzentration des Standards *n*-Hexadecan (136) auf den Kalibrierfaktor  $\epsilon_i$ . Der rot markierte Bereich grenzt den Bereich für  $\epsilon_i$  bei einer Analytkonzentration im Bereich zwischen ca. 1.5 und 4.5 ein.

### 3.1.3 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unter Berücksichtigung des Zeitpunktes der ISTD-Zugabe

Der Zeitpunkt der Standardzugabe wirkt sich entscheidend auf den Wert der bestimmten Ausbeute aus. Bislang wurde der entsprechende ISTD unmittelbar nach Abschluss der durchgeführten Reaktion dem Elektrolyten zugesetzt.<sup>[104,105]</sup> Dies ermöglicht es auftretende Ausbeutenverluste im Rahmen des Aufarbeitungsprozesses durch Neutralisation, Filtration und Flüssig-Flüssig-Extraktion auszublenden und ermöglicht eine Aussage über die tatsächlich gebildete Produktmenge. Für einen technischen Prozess ist jedoch die Netto-Ausbeute an Produkt entscheidend, die am Ende des Prozesses inklusive des Aufarbeitungsprozesses erhalten wird. Hierzu wurde das Protokoll dahingehend modifiziert, dass der ISTD am Ende des Aufarbeitungsprozesses, kurz vor der gaschromatographischen Vermessung zugesetzt wird. Dies ermöglicht eine realistische Aussage über die Netto-Produktausbeute sowie im Vergleich mit Experimenten bei denen der ISTD vor der Aufarbeitung zugesetzt wurde eine Aussage über Produktverluste während des Aufreinigungsprozesses. In Tabelle 8 sind vergleichende Experimente für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* an bereits in der Vergangenheit untersuchten Elektrodenmaterialien zusammengefasst. Bei den vergleichenden Experimenten wurde der ISTD jeweils vor der Aufarbeitung und nach der Aufarbeitung zugesetzt und die Ausbeuten unter Einsatz des ermittelten Kalibrierfaktors bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine frühe

Standardzugabe vor der Aufarbeitung eine erhöhte Ausbeute der Analyten im Bereich zwischen 26-39% simuliert. Die erhaltene Netto-Ausbeute fällt um den entsprechenden Betrag geringer aus. Dies zeigt zudem, dass die Aufarbeitung durch Neutralisation, Filtration und Flüssig-Flüssig-Extraktion mit drastischen Ausbeutenverlusten einhergeht. Dies ist vermutlich auf die großen Mengen an *Kraft-Lignin*, die im Rahmen der Neutralisation anfallen, zurückzuführen. Das *Kraft-Lignin* verhält sich dabei in der Lösung selbst als Adsorbens. Weiterhing wirkt sich die hohe Lipophilie des eingesetzten ISTD *n*-Hexadecan bei diesem Zugabezeitpunkt zusätzlich negativ aus. Dies führt zu Ausbeutenverlusten durch Adsorption an ausgefallenen *Kraft-Lignin*-Partikeln. Bei den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Ergebnissen wurde der Standard, wenn nicht explizit genannt, stets nach der Aufarbeitung zugesetzt, um eine Aussage über die jeweilige Netto-Ausbeute treffen zu können.

**Tabelle 8:** Einfluss des Standardzugabezeitpunktes auf die ermittelten Ausbeuten an Vanillin (4) und Acetovanillon (5) durch elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin*.

DSC-	Elektrodenmaterial	4 [Gew%]	Abweichung <sup>[c]</sup> [%]	5 [Gew%]	Abweichung <sup>[c]</sup> [%]
180 <sup>[a]</sup>	Monel 400k	1.01	34	0.08	37
218 <sup>[b]</sup>	Monel 400k	0.67		0.05	
39 <sup>[a][105]</sup>	Cobalt	1.89	26	0.28	25
220 <sup>[b]</sup>	Cobalt	1.41		0.21	
71 <sup>[a][105]</sup>	Stellite 21 (SP 1090)	2.87	39	0.35	31
222 <sup>[b]</sup>	Stellite 21 (SP 1090)	1.75		0.24	

[a] = Zugabe des ISTD (*n*-Hexadecan) erfolgte vor Aufarbeitung des Elektrolyten.

[b] = Zugabe des ISTD (*n*-Hexadecan) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung des Elektrolyten durch Neutralisation, Filtration und Flüssig-Flüssig-Extraktion.

[c] = Abweichung der Ausbeute bei Einsatz identischer Elektrodenmaterialien und unterschiedlichen Zugabezeitpunkten des ISTD.

Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>.

Materialzusammensetzungen siehe Tabelle 62.

## 3.2 Adsorption aus Schwarzlauge

Schwarzlauge stellt das primäre Abfallprodukt der Zellstoffgewinnung durch den *Kraft*-Prozess dar. Wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, finden verschiedene Fragmentierungsreaktionen während des Prozesses statt, die zur Bildung vieler niedermolekularer Phenolderivate führen. Dies ermöglicht prinzipiell die Nutzung dieses Prozessstroms als alternativen und nachhaltigen Rohstoff für die Produktion phenolischer Feinchemikalien. Die komplexe Zusammensetzung der Schwarzlauge verhinderte bislang die Nutzung dieser Rohstoffquelle und die entstehende Prozessströme werden heutzutage ausschließlich zur Energieerzeugung eingesetzt. Eine Grundvoraussetzung für die Gewinnung von Feinchemikalien aus Schwarzlauge stellt eine Methodik dar, die eine selektive Abtrennung von Wertprodukten aus der komplexen Systemzusammensetzung ermöglicht. Der Einsatz stark basischer Ionenaustauscherharze stellt hierbei eine elegante Möglichkeit dar, um organische Ionen in Abhängigkeit des pH-Wertes bzw. der Säurekonzentration im jeweiligen Lösungsmittelsystem reversibel zu adsorbieren bzw. zu desorbieren. In den folgenden Abschnitten wird sowohl die Zusammensetzung der Schwarzlauge hinsichtlich des Phenolanteils diskutiert sowie Adsorptions- und Desorptionsprozesse der verschiedenen Phenolderivate an stark basischen Anionenaustauschern.

### 3.2.1 Ionenaustausch in Schwarzlauge im Stufenprozess

Schwarzlauge stellt eine stark alkalische Lösung dar, die einen pH im Bereich von ca. 13 - 14 aufweist.<sup>[106]</sup> Um Zugang zu den enthaltenen Phenolderivaten, die als Phenolate im basischen Medium vorliegen, zu erhalten ist bei Anwendung konventioneller Techniken eine Einstellung des pH-Werts auf Werte <4 und anschließende Flüssig-Flüssig-Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel zielführend. Durch das Ansäuern der Schwarzlauge fallen jedoch zunächst große Mengen an *Kraft-Lignin* aus, die vor Durchführung der Flüssig-Flüssig-Extraktion aufwendig durch Filtration abgetrennt werden müssen. Das nach der Extraktion erhaltene organische Rohprodukt wurde dann gaschromatographisch auf niedermolekulare organische Komponenten untersucht. In Abbildung 16 ist das entsprechende Gaschromatogramm abgebildet. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Anzahl an niedermolekularen Komponenten im Produktgemisch weniger umfangreich ist als zunächst angenommen. Die Hauptkomponenten ließen sich dabei durch Referenz- sowie GC-MS-Messungen als Guajakol (**6**), Vanillin (**4**) und Acetovanillon (**5**) identifizieren. Die Ausbeuten der verschiedenen Komponenten wurden dabei durch Zugabe des internen Standards Dodecylbenzol (**136**) bestimmt und sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Konzentrationen der Komponenten 4, 5 und 6 in Schwarzlauge die durch konventionelle Aufarbeitung bestimmt werden konnten.

Kürzel	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-607	0.29	0.20	0.12	0.61

Reaktionsführung gemäß der experimentellen Vorschrift aus Abschnitt 6.3.

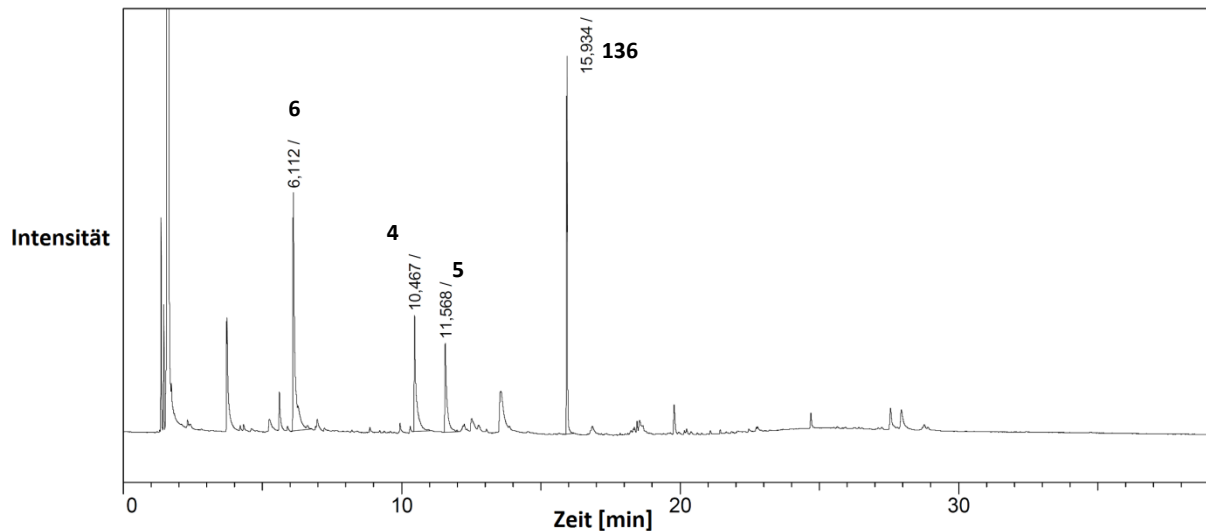


Abbildung 16: Gaschromatogramm des organischen Rohproduktes nach Ansäuern von Schwarzlauge und anschließender Flüssig-Flüssig-Extraktion der sauren wässrigen Phase.

Die Gesamtausbeuten an den beobachteten Komponenten liegen dabei insgesamt bei 0.61 mg·mL<sup>-1</sup>. Dieses Protokoll ermöglicht einen Zugang zu den verschiedenen Feinchemikalien und stellt eine Möglichkeit dar, den Abfallstrom Schwarzlauge als alternativen Rohstoff für die Gewinnung von Feinchemikalien zu nutzen. Problematisch bei dieser Vorgehensweise sind jedoch unter technischen Gesichtspunkten die Neutralisation der Schwarzlauge sowie die aufwendige Abtrennung des ausfallenden Feststoffes durch Filtration. Durch den Neutralisationsprozess entstehen hohe Kosten für den Säureeinsatz bei gleichzeitig moderater Ausbeute an den verschiedenen Phenolderivaten. Zudem geht mit der Neutralisation eine Wärmeentwicklung einher, die im technischen Maßstab ein erhebliches Gefährdungspotenzial aufweist und deshalb abgeführt werden muss. Der problematischste Aspekt dieser Isolierungsmethode ist jedoch der Verbrauch des Natriumhydroxids durch den Neutralisationsprozess. Dieses wird in modernen Zellstofffabriken durch Einengung der Schwarzlauge und Verbrennung organischer Komponenten zwecks Energiegewinnung zurückgewonnen. Durch die vollständige Neutralisation der Schwarzlauge entstehen auf diesem Weg sowohl Kosten für den Säureeinsatz als auch zusätzliche Kosten für die Neubeschaffung des notwendigen Natriumhydroxids. Ein erfolgreicher und wirtschaftlicher Isolierungsprozess muss es ermöglichen, die Wertprodukte selektiv aus der Schwarzlauge zu entfernen, ohne dass eine vollständige Neutralisation erfolgt und Lignin ausgefällt wird.

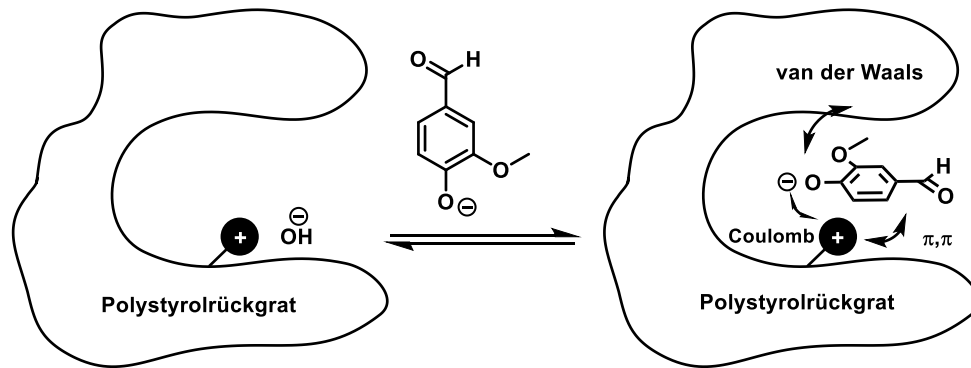


Abbildung 17: Schematische Darstellung der herrschenden Wechselwirkungen zwischen einem stark basischen Anionenaustauscherharz auf Polystyrolbasis und Vanillin (4) als Beispiel für ein Phenolat im alkalischen Medium.

Durch Einsatz stark basischer Anionenaustauscher wird zudem das Ausfällen von *Kraft-Lignin* vermieden. Ein vielversprechender Ansatz stellt in diesem Zusammenhang der Einsatz von stark basischen Anionenaustauschern dar. Die theoretische Überlegung hierbei ist, dass die in alkalischer Lösung vorliegenden Phenolate am Ionenaustauscherharz adsorbiert werden. Verantwortlich hierfür ist eine Kombination attraktiver Coulomb-, van der Waals- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (Abbildung 17). Die dominierenden Wechselwirkungen sind im alkalischen Medium die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen der ionischen Ammoniumfunktion des Harzes und dem Phenolat. Starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem polymeren, aromatischen Rückgrat des Harzes und dem aromatischen Charakter des Phenolats unterstützen diesen Adsorptionsprozess und ermöglichen eine gute Penetration des Adsorptivs in das Netzwerk des Harzes. Durch die poröse Struktur stark basischer Anionenaustauscher wird zudem ein Größenausschluss realisiert, der es ermöglicht größere *Kraft-Lignin*-Partikel auszuschließen (Abbildung 18). Auf diesem Weg kann eine unselektive Adsorption höhermolekularer organischer Fragmente vermieden werden. Voraussetzung für einen erfolgreichen Größenausschluss ist die Wahl der richtigen polymeren Matrix mit entsprechender Porosität. Makroretikuläre Harze weisen häufig Porengrößen bis zu mehreren hundert Nanometer auf.<sup>[83,107]</sup> *Kraft-Lignin*-Partikel weisen eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung auf. Dies ist auf die drastischen Bedingungen im Rahmen des *Kraft*-Prozesses zurückzuführen. Dadurch entstehen eine Vielzahl von unterschiedlichen Partikeln, die Radien  $<300$  nm aufweisen.<sup>[108]</sup> Der Einsatz von makroretikulären Harzen eignet sich daher nur bedingt, da *Kraft-Lignin*-Partikel diese Poren verstopfen können und somit das Harz für die gewünschte Adsorption niedermolekularer Phenolderivate deaktivieren. Gelartige Harze weisen in der Regel geringere Porendurchmesser im Bereich weniger Nanometer auf ( $<5$  nm).<sup>[107]</sup> Die Anwendung dieser Harze ermöglicht es *Kraft-Lignin*-Partikel effizienter auszuschließen als im Falle makroretikulärer Harze.

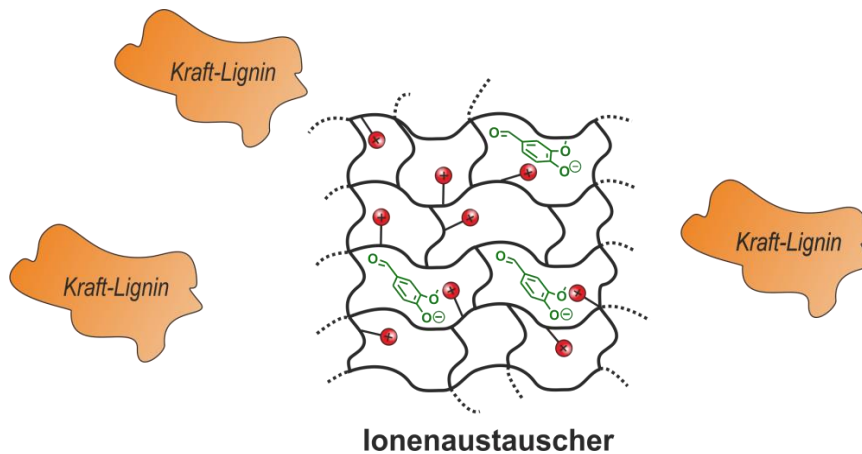
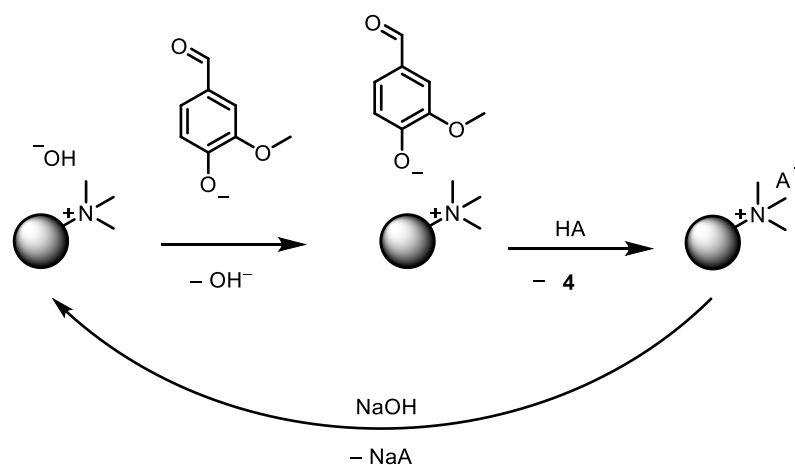


Abbildung 18: Veranschaulichung des Größenausschlusseffektes während des Adsorptionsprozesses niedermolekularer Phenolderivate in Gegenwart von *Kraft-Lignin*-Partikeln in Schwarzlauge.

In der Vergangenheit hat sich der Einsatz des gelartigen, stark basischen Ionenaustauscherharzes *Dowex Monosphere 550a OH<sup>TM</sup>* zur Adsorption von Vanillin (**4**) sowohl in Modelllösungen als auch in ersten Experimenten zur Adsorption aus Schwarzlauge bewährt.<sup>[105]</sup> Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde dieses Harz als Grundlage für alle weiteren Experimente zur Adsorption aus Schwarzlauge eingesetzt. Die Anwendbarkeit stark basischer Anionenaustauscher für die selektive Adsorption niedermolekularer Phenolderivate aus Schwarzlauge wurde zunächst im Stufenprozess untersucht. Innerhalb der gewählten Kontaktzeit findet die Adsorption der Zielkomponenten statt und das beladene Harz kann im Anschluss durch Filtration abgetrennt werden. Zugang zu den gewünschten Zielprodukten wird durch anschließende Behandlung des Harzes im entsprechenden Desorptionssystem erhalten. Durch Behandlung mit Natronlauge erfolgt die Regeneration des Harzes (Schema 29).



Schema 29: Allgemeiner Ablauf von Adsorption, Desorption und Regeneration an stark basischem Anionenaustauscherharz am Beispiel des Phenolderivats Vanillin (**4**).

Die Wahl des Desorptionssystems und der korrekten Zusammensetzung ist dabei ein entscheidender Faktor für die effiziente Freisetzung der Zielkomponenten. Ein erfolgreiches System muss dabei die herrschenden Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Ionenaustauscherharz vollständig aufheben. Ein Säureanteil im System führt zur Protonierung der adsorbierten Phenolate und hebt die dominierenden ionischen Wechselwirkungen auf. Zudem muss die freizusetzende Komponente eine gute Löslichkeit im Desorptionssystem aufweisen, um eine Aufhebung der schwächeren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zu gewährleisten. Ein gutes Desorptionssystem für die Freisetzung adsorbierter Phenolate besteht daher aus einer Säure und mindestens einem Lösungsmittel, das gute Lösungseigenschaften für die Zielprodukte aufweist. Nach Möglichkeit sollte dieses Lösungsmittel zusätzlich vollständig wasserlöslich sein, um eine gute Penetration in die wassergefüllten Poren des Harzes zu ermöglichen.

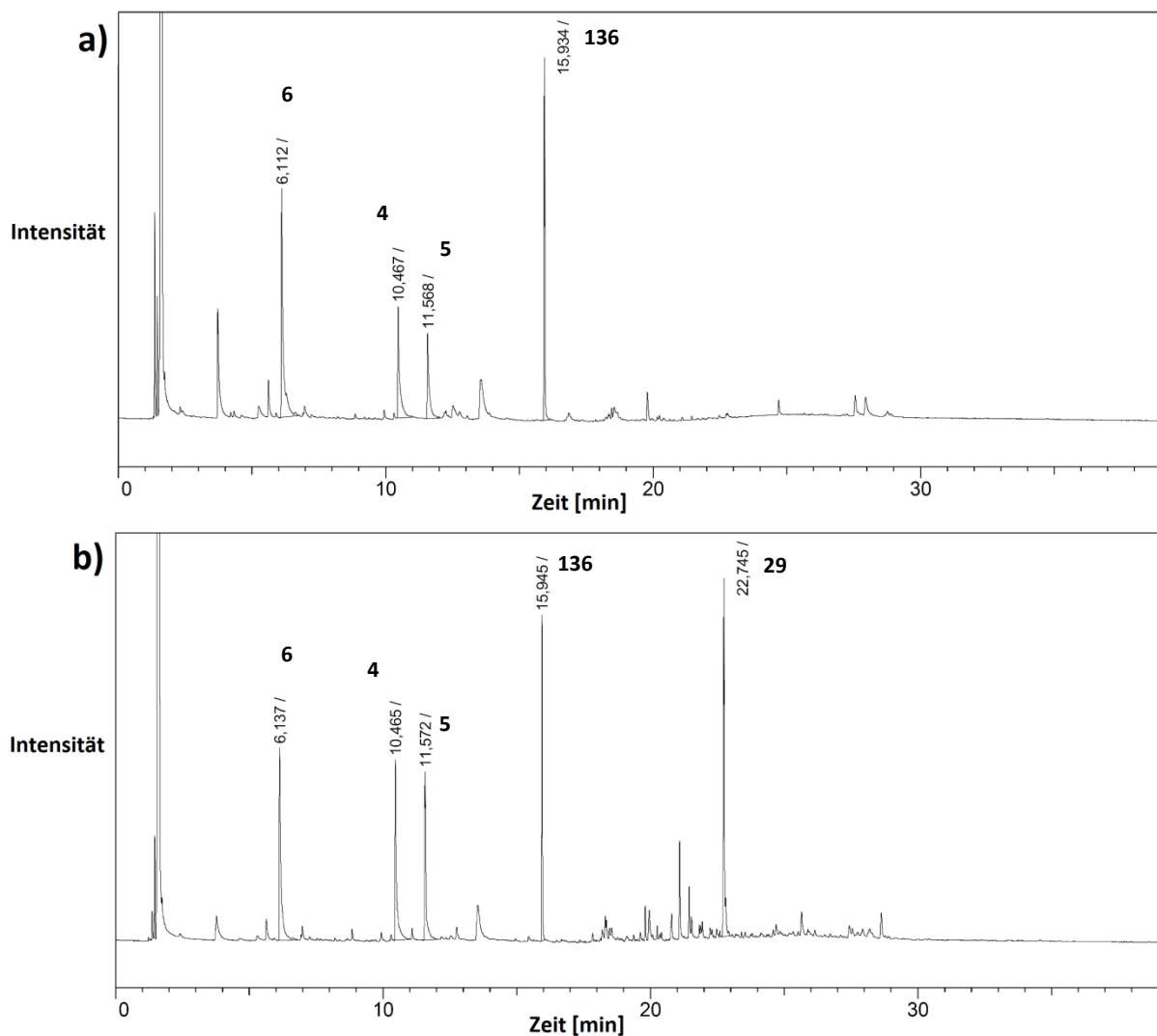


Abbildung 19: Gaschromatogramme der Rohproduktzusammensetzung nach a) konventioneller Aufarbeitung von Schwarzlaug zur Isolierung von Phenolderivaten und b) Adsorption im Stufenprozess an stark basischem Ionenaustauscherharz und Freisetzung der adsorbierten Komponenten im Desorptionssystem MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Erste Experimente zur Adsorption aus Schwarzlauge und anschließender Freisetzung der adsorbierten Komponenten wurden unter Einsatz des Desorptionssystem MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) durchgeführt. Dieses System erschien vielversprechend, da neben dem Einsatz einer starken Säure die vollständige Mischbarkeit des Systems mit Wasser gewährleistet wurde. Denkbar wäre auch ein System zu wählen, das ausschließlich aus MeOH und Schwefelsäure besteht. Dies wurde allerdings vermieden um die Bildung von Dimethylsulfat zu verringern. Durch Einsatz des Systems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnten die Komponenten **6**, **4** und **5** erfolgreich desorbiert werden. Eine überraschende Beobachtung war jedoch, dass zusätzlich zu diesen drei Hauptkomponenten ein weiteres sehr intensives Signal im Gaschromatogramm auftrat, das zuvor nicht beobachtet werden konnte (Abbildung 19a und b). Diese Verbindung konnte im weiteren Verlauf als 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (**29**) identifiziert werden (Abschnitt 3.2.2). Die Tatsache, dass **29** durch konventionelle Aufarbeitung nicht erhalten werden konnte, stellt einen weiteren Nachteil dieser Methodik dar. Die geringe Löslichkeit des Stilbenderivats **29** im sauren, wässrigen Medium liefert eine Erklärung hierfür. Beim Ansäuern der Schwarzlauge fallen neben dem ebenfalls im Säuren unlöslichen *Kraft-Lignin* weitere Komponenten aus, die unter diesen Bedingungen unlöslich sind. Das Stilbenderivat gehört ebenfalls dazu und konnte aus diesem Grund nicht in der organischen Rohproduktfraktion beobachtet werden. In weiteren Experimenten wurde zunächst der Einfluss des Desorptionssystems auf die Effizienz der Freisetzung untersucht. Hierzu wurden verschiedene Systemzusammensetzungen unter Einsatz der Säuren Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure sowie der Lösungsmittel Wasser, Ethylacetat und Methanol untersucht (Tabelle 10).

**Tabelle 10:** Einfluss des Desorptionssystems auf die Freisetzung verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge.

Kürzel-	Produktisolierung <sup>[a]</sup>	6	4	5	29	Gesamt
		[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-607	Konventionelle Methodik	0.29	0.20	0.12	-	0.61
NBE-442S	Stufenprozess MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45/50/5)	0.15	0.21	0.13	0.13	0.62
NBE-440S	Stufenprozess MeOH/H <sub>2</sub> O/HCl (96/2.5/1.5)	0.22	0.31	0.19	0.32	1.04
NBE-438S	Stufenprozess EtOAc/AcOH (80/20)	0.18	0.27	0.15	0.48	1.08
DSC-591	Stufenprozess MeOH/AcOH (90/10)	<b>0.28</b>	<b>0.32</b>	<b>0.20</b>	<b>0.41</b>	<b>1.21</b>

[a] = Angewendete Isolierungsmethode, bei Anwendung eines Stufenprozesses erfolgt zusätzlich die Angabe des Desorptionssystems und der entsprechenden Systemzusammensetzung in Klammern.

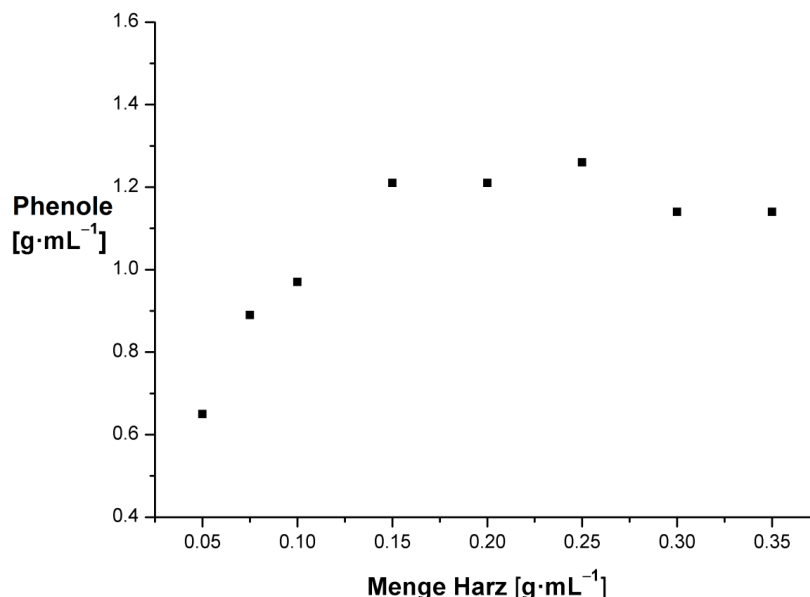
Adsorptionsbedingungen: 40 mL Schwarzlauge, 6 g Dowex Monosphere 550a OH, 1 h Kontaktzeit.

Desorptionsbedingungen: 50 mL des Desorptionssystems, 1 h Kontaktzeit.

Die erzielten Ausbeuten unter Einsatz eines Stufen-Adsorptionsprozesses wurden den Ergebnissen, die durch konventionelle Aufarbeitung erhalten wurden, gegenübergestellt. Der Einsatz eines Stufen-Adsorptionsprozesses ist der konventionellen Produktisolierungsmethodik deutlich überlegen. Die Gesamtausbeute an Phenolderivaten übersteigt in jedem Fall die Ausbeute, die durch konventionelle Aufarbeitung erzielt werden konnte. Dies ist nicht nur auf die zusätzliche Ausbeute an Stilbenderivat **29** zurückzuführen, die durch Einsatz von Adsorption zugänglich wird. Durch Wahl des entsprechenden Desorptionssystems können die Ausbeuten an **4**, **5** und **6** im Vergleich zur konventionellen Aufarbeitungstechnik übertroffen werden. Produktverluste im Rahmen der konventionellen Produktisolierung sind durch die Bildung und aufwendige Abtrennung des ausfallenden *Kraft-Lignins* zu erklären. Der gebildete Feststoff fungiert aufgrund der großen Oberfläche selbst als Adsorbens und Phenolderivate werden an der Feststoffoberfläche adsorbiert oder werden beim Ausfällen des Feststoffes von den Partikeln eingeschlossen. Auf diesem Weg werden nicht unerhebliche Produktmengen aus der Reaktionslösung entfernt und reduzieren die Gesamtausbeute an Phenolderivaten. Zwischen den niedermolekularen Phenolderivaten und den *Kraft-Lignin*-Partikeln herrschen aufgrund der phenolischen Struktur des Partikels und der daraus resultierenden chemischen Ähnlichkeit starke intermolekulare Wechselwirkungen. Diese ermöglichen eine effiziente Adsorption der Phenolderivate. Unter den im Rahmen des Stufenprozesses eingesetzten Desorptionssystemen ist das System MeOH/AcOH (im Massenverhältnis 9/1) das Vielversprechendste. Insbesondere die Desorption der Komponenten **4**, **5** und **6** verliefen sehr effizient und es werden die höchsten Ausbeuten an diesen Komponenten erzielt. Zudem war die Desorption des Stilbenderivates **29** ebenfalls sehr effizient und wird lediglich im System EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2) übertroffen. Dies ist vermutlich auf die bessere Löslichkeit des Stilbenderivates **29** in Ethylacetat im Vergleich zu Methanol zurückzuführen. Das System EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2) eignete sich jedoch weniger für die Freisetzung der Komponenten **4**, **5** und **6**. Die geringe Wasserlöslichkeit dieses Systems erweist sich als problematisch. Nach dem Adsorptionsprozess sind die Poren des Ionenaustauscherharzes mit Wasser gefüllt. Bei Behandlung des Harzes im Desorptionsschritt mit dem System EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2) ist die Durchdringung der Poren aufgrund der ausgebildeten Grenzfläche schlecht, was sich negativ auf die Effizienz der Freisetzung auswirkt. Das vollständig mit Wasser mischbare System MeOH/AcOH (im Verhältnis 9/1) wies hier einen deutlichen Vorteil auf. Die Systeme MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) und MeOH/H<sub>2</sub>O/HCl (im Verhältnis 96/2.5/1.5) konnten nicht überzeugen. Insbesondere die Desorption von **29** verlief in beiden Fällen deutlich schlechter als in den Systemen MeOH/AcOH (im Verhältnis 9/1) und EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2). Insbesondere im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) wurde die Freisetzung des Stilbenderivats **29** nahezu vollständig unterdrückt. Hierbei drückte sich erneut die schlechte Löslichkeit von **29** im sauren, wässrigen Medium aus und

führte in diesem Fall zu einer weitgehenden Immobilisierung der Komponente auf dem Harz. Das System MeOH/H<sub>2</sub>O/HCl (im Verhältnis 96/2.5/1.5) verhielt sich zwar ähnlich wie das System EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2), allerdings ist das System MeOH/H<sub>2</sub>O/HCl vollständig löslich und bietet daher prinzipiell bessere Voraussetzungen als das System EtOAc/AcOH. Zudem ist der Einsatz von HCl aus technischer Sicht problematisch, da eine Einschleusung von Chlorid-Ionen in den Prozessstrom vermieden werden muss. In den im Folgenden beschriebenen Experimenten im Stufen-Adsorptionsprozess wurde das effizienteste System MeOH/AcOH (im Verhältnis 9/1) zur Freisetzung von Phenolderivaten nach Adsorption aus Schwarzlauge eingesetzt.

Im weiteren Verlauf wurde der Einfluss der eingesetzten Harzmenge auf den Adsorptionsprozess in Schwarzlauge untersucht. Hierzu wurden identische Proben an Schwarzlauge mit unterschiedlichen Mengen an Ionenaustauscherharz versetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 zusammengefasst. Hierbei zeigte sich, dass ab einer eingesetzten Menge an Ionenaustauscherharz von 0.15 g·mL<sup>-1</sup> bezogen auf die eingesetzte Menge Schwarzlauge kein Anstieg des ermittelten Gesamtgehalts an Phenolderivaten mehr zu beobachten ist. Eine weitere Erhöhung der eingesetzten Harzmenge auf bis zu 0.35 g·mL<sup>-1</sup> führte zudem zu einer Verringerung des ermittelten Gesamtgehalts an Phenolderivaten. Ein Überschuss an Ionenaustauscherharz in einem Stufenprozess wirkte sich dabei negativ auf die Freisetzung adsorbierter Komponenten aus.



**Abbildung 20:** Einfluss der eingesetzten Menge an Ionenaustauscherharz auf den ermittelten Gehalt an Phenolderivaten in Schwarzlauge nach Adsorption im Stufenprozess und Desorption im System MeOH/AcOH (im Verhältnis 9/1).

Dieser Überschuss führte während der Desorption zuvor adsorbierter Komponenten zu einer Readsorption am aromatischen Grundgerüst und damit zu einer unvollständigen Freisetzung.<sup>[109]</sup> Bei Anwendung eines Stufenprozesses ist es daher entscheidend die richtige Menge an Ionenaustauscherharz einzusetzen. Ziel ist eine effiziente Adsorption aus Schwarzlauge zu gewährleisten und gleichzeitig einen zu großen Überschuss an Harz während der Desorption und damit einhergehende Readsorption zu vermeiden.

### 3.2.2 Isolierung, Charakterisierung und Synthese von (*E*)-4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben

Das in Schwarzlauge als Hauptkomponente auftretende 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (**29**) stellte zunächst eine unbekannte Verbindung im System dar. Durch GC-MS-Techniken war keine eindeutige Identifizierung der Komponente möglich. Da die konventionelle Aufarbeitung durch Ansäuern der Reaktionslösung und anschließender Flüssig-Flüssig-Extraktion keinen direkten Zugang zu dieser Verbindung lieferte, erfolgte eine Isolierung dieser Komponente zusammen mit den anderen Phenolderivaten zunächst durch Adsorption im Stufenprozess an stark basischem Anionenaustauscherharz, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Durch Anwendung dieser Technik wird ein Rohprodukt erhalten, das stark mit den Phenolen **4**, **5**, **6** und **29** angereichert ist. Abtrennung der flüchtigeren Komponenten **4**, **5** und **6** wurde durch Kugelrohrdestillation realisiert. Durch säulenchromatographische Aufreinigung wurde die reine Verbindung **29** erhalten. Die Charakterisierung erfolgte zunächst durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie-Methoden. Die Substitutionsmuster am Aromaten wurden dabei durch HMBC- bzw. HSQC-Experimente charakterisiert, sodass der Verbindung die eindeutige Struktur von **29** zugeordnet werden konnte. Kristallisation der Komponente **29** und anschließende Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls belegten zusätzlich die Struktur (Abbildung 21).

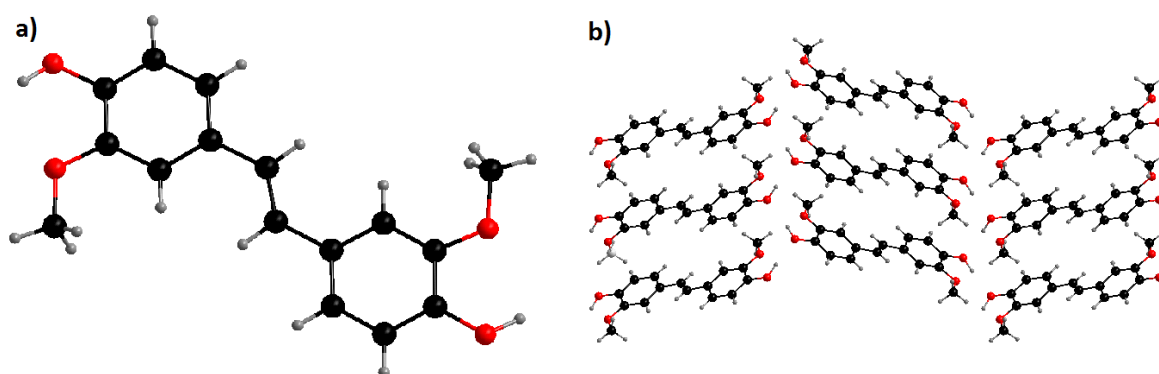
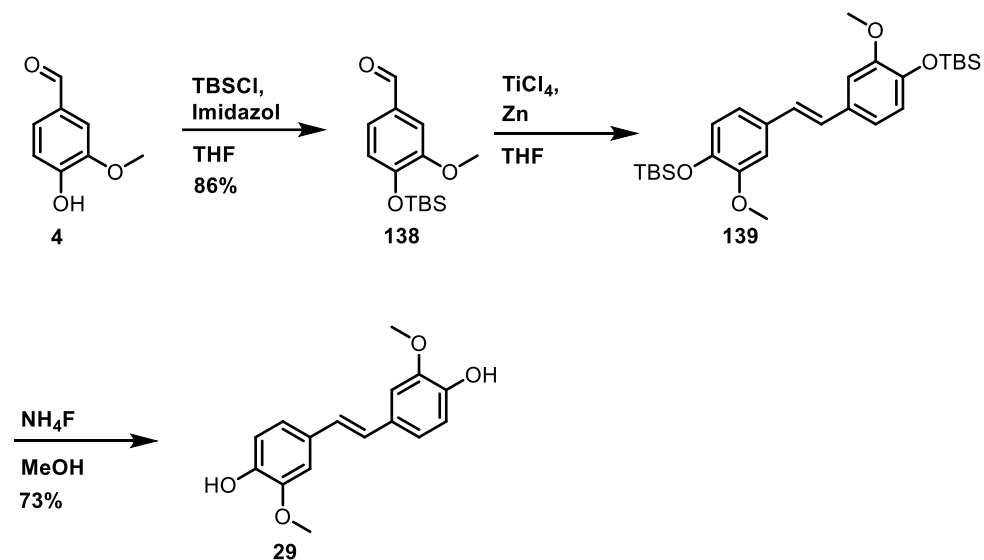


Abbildung 21: a) Molekülstruktur von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben und b) Anordnung in der Kristallstruktur.

Das somit eindeutig erhaltene Stilbenderivat **29** ist bereits literaturbekannt und wurde in der Vergangenheit bereits erfolgreich aus den Wurzeln von *Leuzea Carthamoides* isoliert.<sup>[110]</sup> Die beobachtete Kristallstruktur stellte jedoch eine neue Phase dieser Verbindung dar, die bislang noch nicht beschrieben wurde.

Für die Kalibrierung des Gaschromatographen auf die Verbindung **29** wurde diese im Labor als Referenzsubstanz hergestellt. Hierzu wurde dem in Schema 30 beschriebenen Syntheseweg gefolgt. Zunächst wurde Vanillin (**4**) mit TBSCl zum geschützten Vanillin (**138**) umgesetzt. Durch eine McMurry-Kupplung der Verbindung **138** wurde das zweifach geschützte Stilbenderivat **139** erhalten. Die Verbindung **139** wurde nicht weiter aufgereinigt sondern direkt durch Entfernung der Schutzgruppen in Gegenwart von Ammoniumfluorid zum Zielprodukt **29** umgesetzt.



Schema 30: Syntheseroute zur Herstellung des Stilbenderivats **29** ausgehend von Vanillin (**4**).

Die auf diesem Weg erhaltene Referenzverbindung **29** wurde zur Kalibrierung des Gaschromatographen für die Ausbeutenbestimmung unter Einsatz des internen Standards Dodecylbenzol (**136**) eingesetzt. Auf diesem Weg konnte die ISTD-Methode erfolgreich zur Quantifizierung der Menge des Stilbenderivats (**29**) in allen Adsorptionsexperimenten in Schwarzlauge angewendet werden.

### 3.2.3 Ionenaustausch in Schwarzlauge im kontinuierlichen Prozess und Optimierung der Prozessführung

Durch Adsorption im Stufenprozess findet in der Regel keine vollständige Adsorption der Zielprodukte statt. Verantwortlich hierfür ist die Tatsache, dass die Adsorption einen Gleichgewichtsprozess darstellt und somit zwangsläufig ein Restgehalt des Adsorptivs in Lösung bleibt. Dies konnte auch im Rahmen der Adsorption verschiedener Phenolderivate im Stufenprozess beobachtet werden. Nach Durchführung des Stufenprozesses wurde das erhaltene basische Filtrat, das nach dem Adsorptionsschritt erhalten wurde, jeweils auf Restgehalte an den Komponenten **4**, **5**, **6** und **29** untersucht. Hierbei konnte stets ein Restgehalt der Komponenten **4**, **5** und **6** beobachtet werden (Abbildung 24a). In Abschnitt 3.2.1 konnte gezeigt werden, dass ab einer eingesetzten Harzmenge von  $0.15 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  eine Sättigung bzgl. der Ausbeute an den verschiedenen Phenolderivaten durch anschließende Desorption erreicht wird. Unter diesen Bedingungen bleibt jedoch ein Restgehalt an den Phenolderivaten **4**, **5** und **6** von ca. 20% in der basischen Lösung enthalten (Tabelle 11). Eine Steigerung der eingesetzten Harzmenge auf  $0.30 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  reduziert zwar den Restgehalt an Phenolderivaten im basischen Filtrat drastisch, jedoch wird keine Steigerung der Gesamtausbeute im Rahmen der Desorption beobachtet. Dies zeigt, dass ein Stufenprozess ungeeignet für eine vollständige Desorption ist. Eine gängige Technik um das Gleichgewicht kontinuierlich zu verschieben, ist die Anwendung eines kontinuierlichen Prozesses zur Adsorption.<sup>[109]</sup> Realisiert wird ein solcher Prozess meist durch einen Säulenaufbau, der das Pumpen der Adsorptionslösung über ein Säulenbett bestehend aus dem jeweiligen Adsorbens ermöglicht (Abbildung 22).

**Tabelle 11:** Einfluss der eingesetzten Harzmenge auf den Restgehalt im basischen Filtrat sowie die Gesamtausbeute nach Desorption im Rahmen eines Stufenadsorptionsprozesses.

Kürzel	Harz	Restgehalt im basischen Filtrat <sup>[a]</sup>	Gesamtmenge desorbiert <sup>[a]</sup>
	[g·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]
<b>NBE-439B</b>	0.15	0.25	1.21
<b>DSC-721</b>	0.30	0.05	1.14

[a] = Summe der in der jeweiligen Fraktion via ISTD-Methode bestimmten Mengen an **4**, **5**, **6** und **29**.  
 Adsorptionsbedingungen: 40 mL Schwarzlauge, Dowex Monosphere 550a OH, Schwerkraft, 4 BV·h<sup>-1</sup>.  
 Desorptionsbedingungen: Gegenstrom, 2 BV·h<sup>-1</sup>, 5 BV MeOH/AcOH (90/10).



**Abbildung 22: Apparativer Aufbau für die Prozessführung bei Adsorptions- und Desorptionsexperimenten im kontinuierlichen Prozess.**

Im Anschluss an den Adsorptionsprozess erfolgt die Freisetzung adsorbierter Komponenten durch Behandlung des Säulenbetts mit dem entsprechenden Desorptionssystem ebenfalls im kontinuierlichen Prozess. Großen Einfluss auf das Desorptionsverhalten hat hierbei die Flussrichtung beim Desorptionsprozess unter Berücksichtigung der Flussrichtung beim Adsorptionsprozess. Die Desorption sollte dabei im Gegenstrom zur Flussrichtung während der Adsorption stattfinden. Dies begründet sich damit, dass eine vollständige Adsorption einen Überschuss an eingesetztem Adsorbens voraussetzt. Dieser Überschuss wird in der Regel so gewählt, dass im oberen Drittel des Säulenbetts nahezu die gesamte Menge des Adsorptivs gebunden wird, um einen Durchbruch der zu adsorbierenden Komponenten auszuschließen.<sup>[109]</sup> Die Adsorption wird dabei meist als Schwerkraft-Adsorption realisiert. Erfolgt die Desorption nun in derselben Flussrichtung wie die Adsorption sind deutlich größere Mengen an Eluent erforderlich, da die freigesetzten Komponenten noch einen größeren Bereich des Säulenbetts passieren müssen (Abbildung 23a). Erfolgt die Desorption hingegen im Gegenstrom, müssen die freigesetzten Komponenten lediglich einen kleineren Bereich des Säulenbetts passieren und es ist weniger Eluent für eine vollständige Desorption erforderlich (Abbildung 23b).

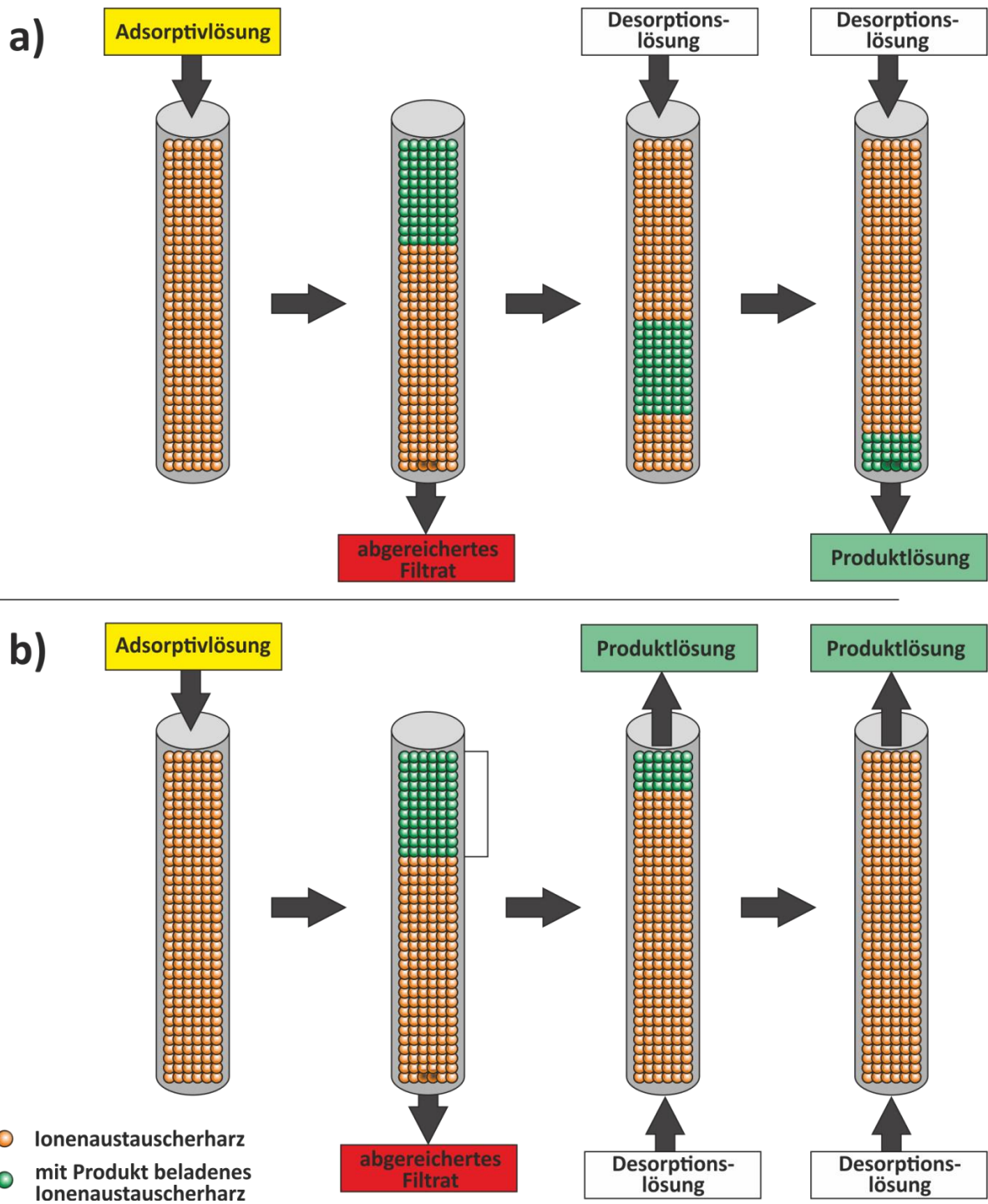
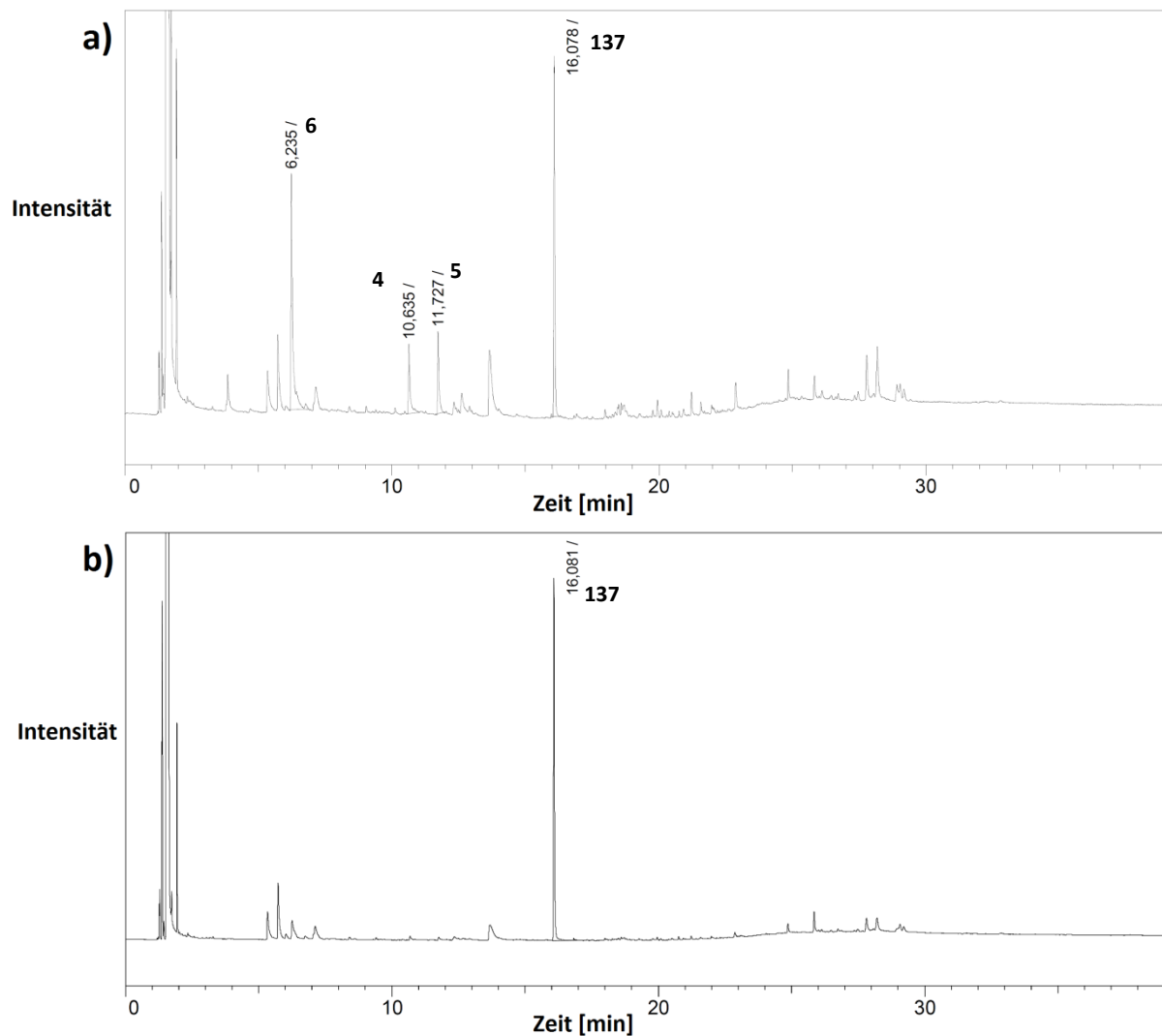


Abbildung 23: Einfluss der Desorptionsrichtung nach Schwerkraft-Adsorption auf die Freisetzung adsorbierter Produkte.  
 a) Schwerkraft-Desorption, b) Desorption im Gegenstrom.



**Abbildung 24:** Zusammensetzung des basischen Filtrats nach Adsorption aus Schwarzlauge. a) Restgehalt an Phenolderivaten im basischen Filtrat nach Adsorption im Stufenprozess, b) vollständige Abreicherung der Schwarzlauge durch Adsorption im kontinuierlichen Prozess.

Dies ist ebenfalls eine Konsequenz der kontinuierlichen Verschiebung des Gleichgewichts, die eine Anreicherung an Phenolen in der überstehenden Lösung vermeidet. In ersten Experimenten wurden die Ergebnisse unter Anwendung eines kontinuierlichen Prozesses mit dem Stufenprozess unter Anwendung des Desorptionssystems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) verglichen. Durch diese Prozessführung war es möglich, die Schwarzlauge vollständig abzureichern, sodass im basischen Filtrat kein Restgehalt an Phenolderivaten beobachtet werden konnte (Abbildung 24b). Dies stellte einen erheblichen Fortschritt im Vergleich zum Stufenprozess dar. Darüber hinaus ermöglichte der Einsatz eines kontinuierlichen Prozesses im Vergleich zum Stufenprozess eine deutlich effizientere Freisetzung der adsorbierten Komponenten. Die Realisierung des Desorptionsprozesses im Gegenstrom zur Flussrichtung während der Adsorption führte dabei ebenfalls zu dem erwarteten positiven Effekt und führte zu einer effizienteren Freisetzung der Phenolderivate als bei identischer Flussrichtung (Tabelle 12). Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 gezeigt,

war das System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) zunächst zwar vielversprechend, erwies sich jedoch nachteilig für eine effiziente Desorption von **29**. Hierbei wirkt sich die schlechte Löslichkeit von Phenolen im wässrigen sauren Medium negativ auf die Desorption aus. Insbesondere beeinflusst dies die Desorption der Komponente **29**, die zwei phenolische Funktionen aufweist.

**Tabelle 12:** Vergleich verschiedener Produktisolierungstechniken zur Gewinnung von Phenolderivaten aus Schwarzlauge.

Kürzel	Produktisolierung <sup>[a]</sup>	6	4	5	29	Gesamt
		[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-607	Konventionelle Methodik	0.29	0.20	0.12	-	0.61
NBE-442S	Stufenprozess MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45/50/5)	0.15	0.21	0.13	0.13	0.62
DSC-416a	Kontinuierlicher Prozess <sup>[b]</sup> MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45/50/5)	0.33	0.19	0.14	0.09	0.75
NBE-449B	Kontinuierlicher Prozess <sup>[c]</sup> MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45/50/5)	<b>0.36</b>	<b>0.28</b>	<b>0.20</b>	<b>0.18</b>	<b>1.02</b>

[a] = Angewendete Isolierungsmethode, bei Anwendung eines Stufenprozess erfolgt zusätzlich die Angabe des Desorptionssystems und der entsprechenden Systemzusammensetzung in Klammern.

[b] = Desorption in identischer Flussrichtung wie Adsorption.

[c] = Desorption im Gegenstrom im Vergleich zur Adsorption.

Adsorptionsbedingungen: 40 mL Schwarzlauge, 6 g Dowex Monosphere 550a OH, Schwerkraft, 4 BV·h<sup>-1</sup>.

Desorptionsbedingungen: Gegenstrom, 2 BV·h<sup>-1</sup>, 5 BV der jeweiligen Desorptionslösung.

Um die Freisetzung der verschiedenen Phenolderivate und insbesondere von **29** effizienter zu gestalten wurden weitere Desorptionssysteme im kontinuierlichen Prozess in Analogie zu den Experimenten im Stufenprozess aus Abschnitt 3.2.1 untersucht (Tabelle 13). Werden die Gesamtausbeuten an Phenolderivaten unter Einsatz des gleichen Desorptionssystems im Stufenprozess mit den Ergebnissen des entsprechenden kontinuierlichen Prozesses verglichen, so ist zu erkennen, dass der kontinuierliche Prozess in jedem Fall eine Steigerung der Gesamtausbeute ermöglicht. Das beste Ergebnis kann unter Anwendung des Desorptionssystems MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) im kontinuierlichen Prozess erzielt werden. Die auf diesem Weg erhaltene Gesamtausbeute an Phenolderivaten beträgt 1.58 mg·mL<sup>-1</sup>. Dies stellt eine Steigerung im Vergleich zu den ersten Experimenten im Stufenprozess unter Einsatz des Desorptionssystems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) um ca. 150% dar. Auch der direkte Vergleich der Systeme MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) und MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) unter Anwendung im kontinuierlichen Prozess zeigt, dass das System MeOH/AcOH eine deutliche Verbesserung darstellt und zu einer Steigerung der Gesamtausbeute von ca. 65% führt. Die Systeme MeOH/H<sub>2</sub>O/HCl (im Verhältnis 96/2.5/1.5) und EtOAc/AcOH (im Verhältnis 80/20) stellen ebenfalls vielversprechende Eluenten dar. Ausbeuten liegen hier im Bereich zwischen 1.31 und 1.44 mg·mL<sup>-1</sup> und damit nur geringfügig unterhalb der Ergebnisse unter Einsatz des Systems MeOH/AcOH (im

Verhältnis 90/10). Der Einsatz des Systems MeOH/H<sub>2</sub>O/HCl ist jedoch wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben aufgrund der Einführung von Chlorid in das Ionenaustauschersystem problematisch.

**Tabelle 13:** Einfluss des Desorptionssystems auf die Freisetzung verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge im Stufen- und im kontinuierlichen Prozess.

Kürzel	Prozess	Desorptionssystem	6	4	5	29	Gesamt
			[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]
NBE-442S <sup>[a]</sup>	Stufen	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45/50/5)	0.15	0.21	0.13	0.13	0.62
NBE-440S <sup>[a]</sup>	Stufen	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCl (96/2.5/1.5)	0.22	0.31	0.19	0.32	1.04
NBE-438S <sup>[a]</sup>	Stufen	EtOAc/AcOH (80/20)	0.18	0.27	0.15	0.48	1.08
DSC-591 <sup>[a]</sup>	Stufen	MeOH/AcOH (90/10)	0.28	0.32	0.20	0.41	1.21
NBE-449B <sup>[b]</sup>	Kont.	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45/50/5)	0.36	0.28	0.20	0.18	1.02
NBE-453B <sup>[b]</sup>	Kont.	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCl (96/2.5/1.5)	0.38	0.34	0.26	0.46	1.44
NBE-451B <sup>[b]</sup>	Kont.	EtOAc/AcOH (80/20)	0.37	0.32	0.20	0.42	1.31
DSC-547 <sup>[b]</sup>	Kont.	MeOH/AcOH (90/10)	<b>0.35</b>	<b>0.39</b>	<b>0.28</b>	<b>0.56</b>	<b>1.58</b>

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Desorptionsbedingungen im kontinuierlichen Prozess: 5 BV bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

[a] = Durchführung gemäß AAV5, Abschnitt 6.3.

[b] = Durchführung gemäß AAV7, Abschnitt 6.8.

Die verringerte Ausbeute unter Einsatz des Systems EtOAc/AcOH ist vermutlich auf die begrenzte Mischbarkeit dieses Systems mit Wasser zurückzuführen. Dies führt zu einer verschlechterten Durchdringung der nach Adsorption aus Schwarzlauge mit Wasser gefüllten Poren des Ionenaustauschers. Auffällig ist, dass die Wahl des Desorptionssystems und des Prozesses sich am drastischsten auf die Freisetzung des Stilbenderivats **29** ausüben. Insbesondere im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) wird das Stilbenderivat **29** nur unvollständig freigesetzt. Verantwortlich für dieses Verhalten ist vermutlich der hohe Wasseranteil in diesem System. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Stilbenderivats **29** im sauren wässrigen Medium verläuft die Freisetzung weniger effizient und führt zu der beobachteten unvollständigen Freisetzung. In Gegenwart der organischen Lösungsmittel MeOH, EtOAc und AcOH weist **29** eine deutlich bessere Löslichkeit auf und die Desorption verläuft effizienter. Die Freisetzung der Komponenten **4**, **5** und **6** werden durch die Wahl des Desorptionssystems weniger stark beeinflusst. Auch hohe Wasseranteile werden, wie im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 45/50/5) angewendet wurden, toleriert und führten zu einer effizienten Freisetzung, die etwa im Bereich des Systems MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) liegen. Dennoch wurden bei Anwendung dieses Systems im kontinuierlichen Prozess die höchsten Ausbeuten aller Phenolderivate beobachtet.

### 3.2.4 Einfluss der Flussrate auf den Adsorptions- und Desorptionsprozess

Die Flussrate stellt einen entscheidenden Faktor für erfolgreiche und effiziente Adsorption bzw. Desorption der Phenolderivate **4**, **5**, **6** und **29** dar. Hierbei gilt es, im Fall der Adsorption die maximale Flussrate zu ermitteln, die realisiert werden kann ohne, dass ein Durchbruch der zu adsorbierenden Komponenten beobachtet wird. Bis zu einer Adsorptionsrate von  $8 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  konnte dabei kein Durchbruch der Phenolderivate beobachtet werden. Zur besseren Vergleichbarkeit mit bis dahin durchgeführten Experimenten wurde für alle folgenden Experimente eine Adsorptionsrate von  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  angewendet. Deutlicheren Einfluss hat die Flussrate auf den Desorptionsprozess. Hier wurden Flussraten im Bereich zwischen  $2 - 16 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  untersucht. Die Erhöhung der Flussrate führt dabei kontinuierlich zu einer verringerten Gesamtausbeute an den verschiedenen Phenolderivaten von maximal  $1.30 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  auf bis zu  $0.78 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (Tabelle 14 und Abbildung 25). Überraschend ist dabei die Beobachtung, dass sich die geringere Gesamtausbeute fast ausschließlich durch Ausbeutenverluste bei den Komponenten **4**, **5** und **6** zusammensetzt. Die Elution des Stilbenderivats **29** wird nur geringfügig durch die Veränderung der Flussrate beeinflusst.

Tabelle 14: Einfluss der Flussrate während des Desorptionsprozesses auf die Freisetzung der verschiedenen Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge.

Kürzel	Flussrate Desorption [ $\text{BV}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	6 [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]	4 [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]	5 [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]	29 [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]	Gesamt [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]
NBE-452B	2	0.36	0.32	0.20	0.42	1.30
NBE-459B	4	0.32	0.26	0.17	0.42	1.17
NBE-460B	6	0.23	0.23	0.14	0.36	0.96
NBE-461B	8	0.20	0.21	0.13	0.36	0.90
NBE-458B	10	0.19	0.19	0.13	0.39	0.90
NBE-457B	16	0.14	0.17	0.11	0.37	0.79

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Desorptionsbedingungen: 5 BV des Desorptionssystems EtOAc/AcOH (80/20).

Durchführung gemäß AAV 6.8.

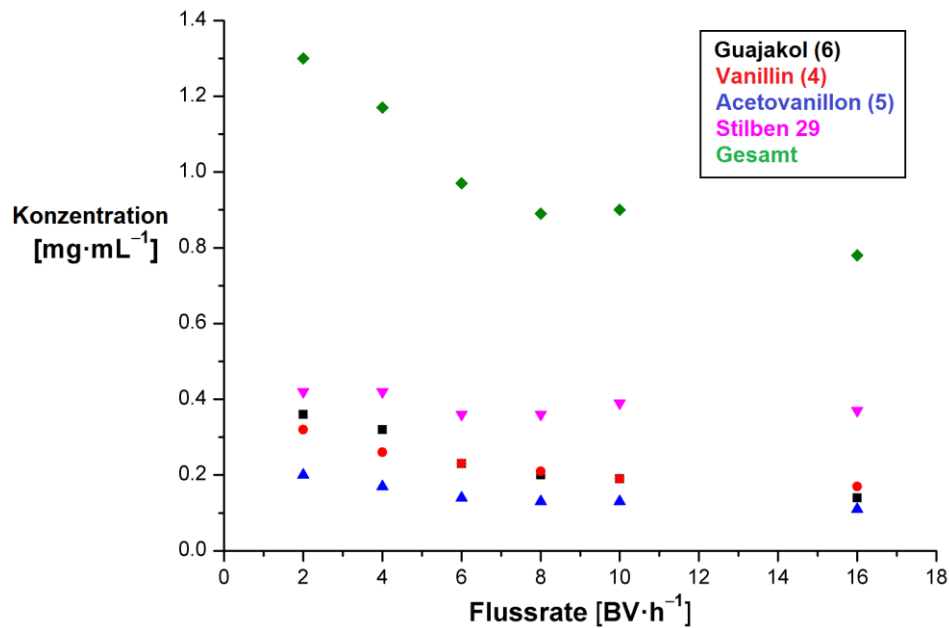


Abbildung 25: Einfluss der Flussrate während der Desorption auf die Freisetzung verschiedener Phenolderivate.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liefert die gelartige Struktur des eingesetzten Ionenaustauscherharzes. Das Stilbenderivat **29** besitzt einen deutlich größeren Moleküldurchmesser als die Komponenten **4**, **5** und **6**. Dies führt dazu, dass diese drei Komponenten eine wesentlich größere effektive Oberfläche durch die gelartige Matrix erfahren als die Verbindung **29**. Dieser Effekt ist in Analogie zur Gel-Permeations-Chromatographie zu interpretieren. Aus diesem Grund wird das Stilbenderivat **29** schneller eluiert und weniger stark durch die Flussrate während der Desorption beeinflusst als die Komponenten **4**, **5** und **6**. Dies zeigt, dass die gelartige Struktur des Ionenaustauscherharzes nicht nur wie in Abschnitt 3.2.1 einen Größenausschlusseffekt in Bezug auf die *Kraft-Ligninpartikel* mit sich bringt, sondern zudem aufgrund der Porengrößenverteilung des Harzes auch einen Permeationseffekt aufweist. Dieser wirkt sich auf die Retentionszeit der verschiedenen Komponenten aus. Diese Eigenschaft könnte in Zukunft für die Auftrennung der verschiedenen Komponenten im Rahmen des Desorptionsprozesses genutzt werden.

### 3.2.5 Wiederverwendbarkeit des eingesetzten Ionenaustauscherharzes

Der Einsatz eines stark basischen Anionenaustauschers zur Adsorption von Phenolderivaten aus Schwarzlauge stellt, wie in den vorangehenden Abschnitten beschrieben, eine leistungsstarke Isolierungsmethode dar. Ein vielversprechender Aspekt ist insbesondere die Regenerierbarkeit des Harzes und die damit einhergehende Wiederverwendbarkeit.

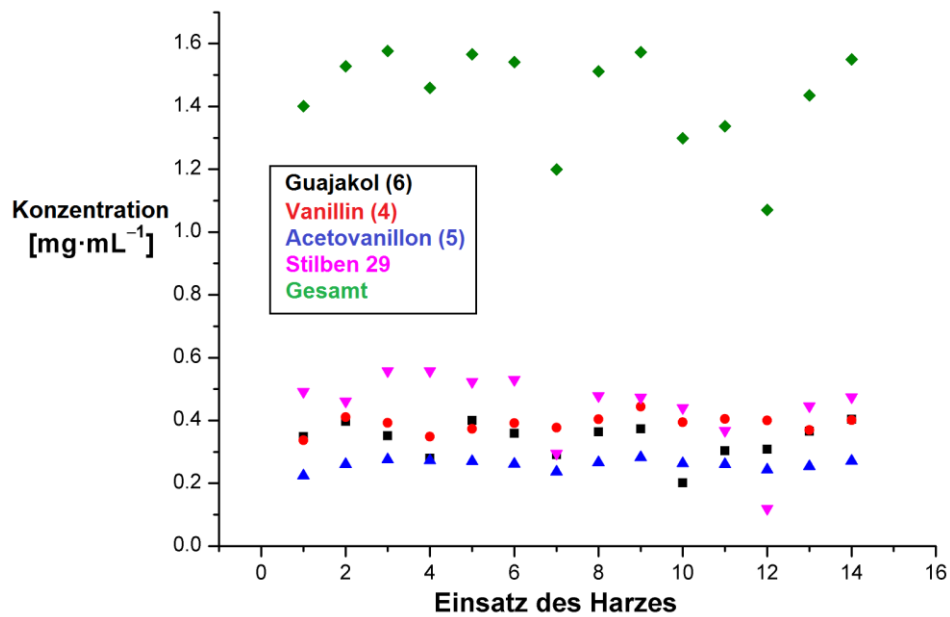


Abbildung 26: Einfluss des wiederholten Einsatzes desselben Ionenaustauscherharzes auf die Reproduzierbarkeit der Ausbeuten durch Adsorption aus Schwarzlauge. Durchführung gemäß AAV8.

Aus technischer Sicht haben die Lebensdauer sowie die Anzahl an Adsorptions- und Desorptionszyklen, die durchgeführt werden können bevor das Harz ersetzt werden muss, einen drastischen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Die Wiederverwendbarkeit des untersuchten Harzes wurde durch wiederholte Adsorption aus Schwarzlauge untersucht. Hierzu wurden insgesamt 14 Zyklen bestehend aus Adsorption, Desorption und Regeneration unter Einsatz derselben Harzprobe durchgeführt. Die Desorption erfolgte dabei unter Einsatz des Desorptionssystems MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10). Der Einfluss des wiederholten Einsatzes auf die Ausbeute ist in Abbildung 26 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass über den gesamten Untersuchungsumfang die Ausbeuten an den verschiedenen Phenolderivaten gut zu reproduzieren waren. Die Gesamtausbeute an Phenolderivaten lag dabei wiederholt im Bereich zwischen 1.4 – 1.6 mg·mL<sup>-1</sup>. Lediglich beim 7. und 12. Einsatz des Harzes ist eine starke Abweichung in Bezug auf die Gesamtausbeute an Phenolderivaten zu beobachten. Hier wirken sich die überraschenden Abweichungen bei der Ausbeute des Stilbenderivats **29** im Rahmen dieser zwei Experimente aus. Die Desorption des Stilbenderivats ist aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen zwischen dem Harz und des größeren aromatischen Systems von **29** komplexer. Dies kann sich negativ auf das Desorptionsverhalten auswirken. Zudem birgt die Bestimmung der Ausbeute durch die ISTD-Methodik Fehlerpotenzial, was in Einzelfällen zu Abweichungen führen kann. Letztlich konnte jedoch keine eindeutige Erklärung für diese sehr punktuell auftretenden Abweichungen gefunden werden, sodass diese Messwerte als Ausreißer betrachtet werden, da bei weiteren Reproduktionsexperimenten die Ausbeuten an **29** erneut im Bereich zwischen 0.45 - 0.55 mg·mL<sup>-1</sup> lagen. Die bestimmten Ausbeuten für **4** und **5** konnten jedoch bei wiederholtem Einsatz des Harzes

sehr gut reproduziert werden und lagen im Bereich von  $0.34 - 0.41 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  für Vanillin (**4**) und im Bereich von  $0.22 - 0.28 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  für Acetovanillon (**5**). Deutlich stärkere Schwankungen wies die bestimmte Ausbeute an Guajakol (**6**) im Rahmen der Reproduktionsexperimente unter Einsatz desselben Ionenaustauscherharzes auf. Hier lagen die Ausbeuten im Rahmen der Reproduktionsexperimente im Bereich zwischen  $0.20 - 0.40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Während des Aufarbeitungsprozesses nach der Desorption der Komponenten wurde das Rohprodukt durch Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer unter reduziertem Druck entfernt. Da Guajakol (**6**) die Verbindung mit dem niedrigsten Siedepunkt darstellt, sind uneinheitliche Produktverluste durch den Destillationsprozess denkbar und stellen eine mögliche Erklärung für die Schwankung der Ausbeuten dar. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Einsatz von stark basischen Anionenaustauschern sich auch bei wiederholtem Einsatz desselben Ionenaustauscherharzes bewährt hat. Es wurde eine gute Reproduzierbarkeit der bestimmten Ausbeuten an den verschiedenen Phenolderivaten beobachtet und es konnte keine Beeinträchtigung der Gesamtaustauschkapazität im Rahmen des Experimenteumfangs festgestellt werden.

### 3.2.6 Einfluss der Zusammensetzung des Desorptionssystems auf die Freisetzung von adsorbierten Phenolaten

In Abschnitt 3.2.3 hat sich gezeigt, dass sich die Anwendung verschiedener Desorptionssysteme insbesondere auf das Desorptionsverhalten des Stilbenderivates **29** auswirkt. Die Komponenten **4**, **5** und **6** wurden deutlich weniger durch die Wahl des Desorptionssystems beeinflusst. Insbesondere das System  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (im Verhältnis 45/50/5) führte zu einer unvollständigen Desorption des Stilbenderivats **29** (Tabelle 15).

Tabelle 15: Vergleich des Einflusses der Desorptionssysteme  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (im Verhältnis 45/50/5) und  $\text{MeOH}/\text{AcOH}$  (im Verhältnis 90/10) auf die Freisetzung verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge.

Kürzel	Desorptionssystem	6	4	5	29	Gesamt
		$[\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}]$	$[\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}]$	$[\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}]$	$[\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}]$	$[\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}]$
NBE-449B <sup>[a]</sup>	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (45/50/5)	0.36	0.29	0.20	0.18	0.95
NBE-647 <sup>[a]</sup>	$\text{MeOH}/\text{AcOH}$ (90/10)	0.44	0.43	0.29	0.43	1.59

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Desorptionsbedingungen im kontinuierlichen Prozess: 5 BV bei  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ .

[a] = Durchführung gemäß AAV7, Abschnitt 6.8.

Die beiden Systeme unterscheiden sich durch den Säurebestandteil und die Gegenwart von Wasser im System  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Entscheidend für die verringerte Effizienz in Bezug auf die Freisetzung des Stilbenderivats ist vermutlich der Wasseranteil im System.

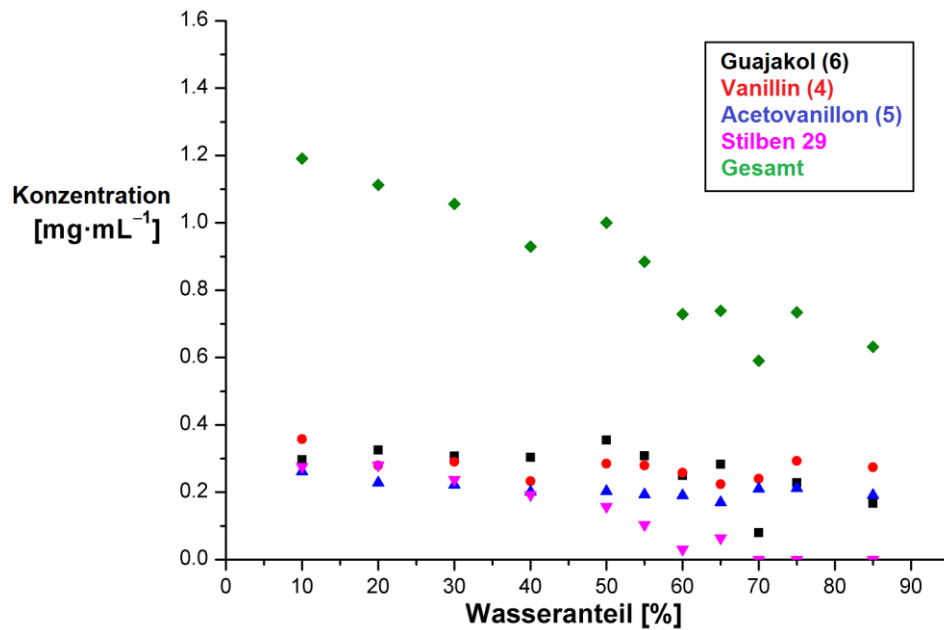
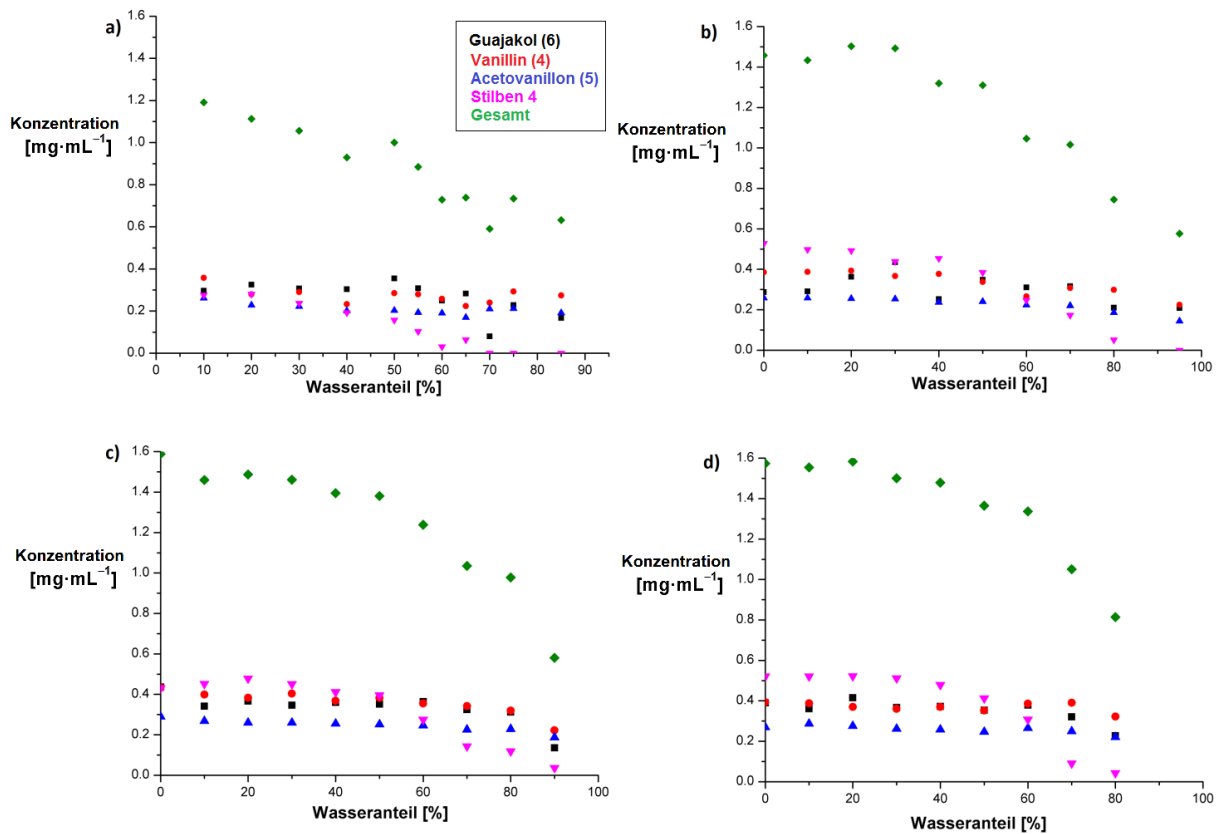


Abbildung 27: Einfluss der Zusammensetzung des Desorptionssystems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Freisetzung verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge bei konstantem Säureanteil von 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Desorptionsbedingungen: 5 BV bei 2 BV·h<sup>-1</sup> im Gegenstrom.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Stilbenderivats **29** im sauren wässrigen Medium bleibt unter den gewählten Desorptionsbedingungen ein Großteil des Stilbenderivats **29** adsorbiert und wird nicht freigesetzt. Lässt sich durch die Einstellung der Zusammensetzung des Desorptionssystems die Selektivität der Freisetzung beeinflussen, so könnte dies für eine Fraktionierung der adsorbierten Phenolderivate genutzt werden. Dies würde eine teilweise Auftrennung der Komponenten bereits beim Desorptionsprozess ermöglichen. Der Einfluss des Wasseranteils im Desorptionssystem MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei konstantem Säureanteil von 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde daraufhin systematisch untersucht. Hierzu wurden identische Adsorptionsexperimente in Schwarzlauge durchgeführt und im Rahmen der Desorption im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der Wasseranteil im Bereich zwischen 10 – 85% variiert. In Abbildung 27 ist das Ergebnis der Versuchsreihe grafisch dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass durch einen erhöhten Wasseranteil im Desorptionssystem eine geringere Gesamtausbeute an Phenolderivaten erzielt wird. Dieser Verlust ist aber fast ausschließlich durch eine verringerte Freisetzung des Stilbenderivats (**29**) zu erklären. Die Ausbeuten an **4**, **5** und **6** werden durch den Wasseranteil im System deutlich weniger beeinflusst. Allerdings treten ab einem Wasseranteil von ca. 40% im System deutlichere Schwankungen in Bezug auf die Ausbeuten an **4**, **5** und **6** auf. Bei einem Wasseranteil von 85% im System liegt die kombinierte Ausbeute an **4** - **6** ca. 30% niedriger als bei einem niedrigem Wasseranteil von 10% im Desorptionssystem. Bei einem Wasseranteil von ca. 75%, wird die kombinierte Ausbeute an **4** - **6** nur noch um lediglich 20% reduziert. Das Stilbenderivat hingegen wird ab einem Wasseranteil von 75% vollständig auf dem Harz immobilisiert und kann nicht im Eluat beobachtet werden. Dies zeigt, dass durch Einstellung der Zusammensetzung des

Desorptionssysteme eine Abtrennung einzelner Komponenten möglich ist. Im Falle des Stilbenderivats **29** ist dies gut zu realisieren, da sich diese Komponente deutlich von den Verbindungen **4 - 6** in Bezug auf die chemische Struktur unterscheidet. Aufgrund des ausgedehnteren aromatischen Systems wirken auch im sauren Medium stärkere Wechselwirkungen zwischen dem polymeren Rückgrat des Harzes und dem aromatischen System der Verbindung **29**. Untersucht wurde im Anschluss, ob die beobachtete Immobilisierung des Stilbenderivats **29** auch im System MeOH/AcOH durch Zusatz an Wasser realisiert werden kann. Die Vorteile dieses Systems sind die erhöhte Effizienz bei der Desorption der Komponenten **4 - 6** sowie der Einsatz von Essigsäure als Säurekomponente. Ein Überschuss dieser Säure kann im Rahmen der Aufarbeitung destillativ entfernt werden. Im Falle von Schwefelsäure als Säurekomponente ist dies nicht möglich. Zudem bietet der Einsatz von Schwefelsäure, die eine oxidierende Säure darstellt, stets die Gefahr der Überoxidation des empfindlichen Aldehyds Vanillin **4**. Zur Untersuchung des Einflusses der Zusammensetzung des Desorptionssystems MeOH/AcOH wurden dem System bei unterschiedlichen Säureanteilen systematisch Wasser zugesetzt und dadurch der Anteil an MeOH im System reduziert. Die Desorption wurde dabei bei verschiedenen Säureanteilen im System von 5%, 10% und 20% Essigsäure durchgeführt, um den Einfluss des Essigsäureanteils zu untersuchen, da Essigsäure in diesem Fall auch als organisches Lösungsmittel auftritt. Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Abbildung 28 im direkten Vergleich zum Einfluss des Wasseranteils im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass eine Immobilisierung des Stilbenderivats **29** auch in diesem System bei erhöhtem Wasseranteil möglich ist. Allerdings toleriert das System MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH deutlich höhere Wasseranteile, bevor ein signifikanter Einfluss auf das Desorptionsverhalten des Stilbenderivats beobachtet wird. Im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei konstantem Säureanteil von 5% wird bereits bei einem Wasseranteil von 10% im System eine verringerte Ausbeute an **29** im Rahmen der Desorption beobachtet als bei Anwendung des Systems MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH unabhängig vom angewendeten Säureanteil (vergleiche Abbildung 28a mit Abbildung 28b-d). Eine Erhöhung des Wasseranteils im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt zu einem kontinuierlichen Abfall der Ausbeute an **29** bis ab einem Anteil von 60% das Stilbenderivat weitgehend immobilisiert bleibt (Abbildung 28a). Im System MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH bleibt die Desorption des Stilbenderivats bis zu einem Wasseranteil von ca. 40% weitgehend unbeeinflusst (Abbildung 28b-d). Erst bei weiterer Erhöhung des Wasseranteils im System wird eine deutliche Verringerung der desorbierten Menge an **29** beobachtet.



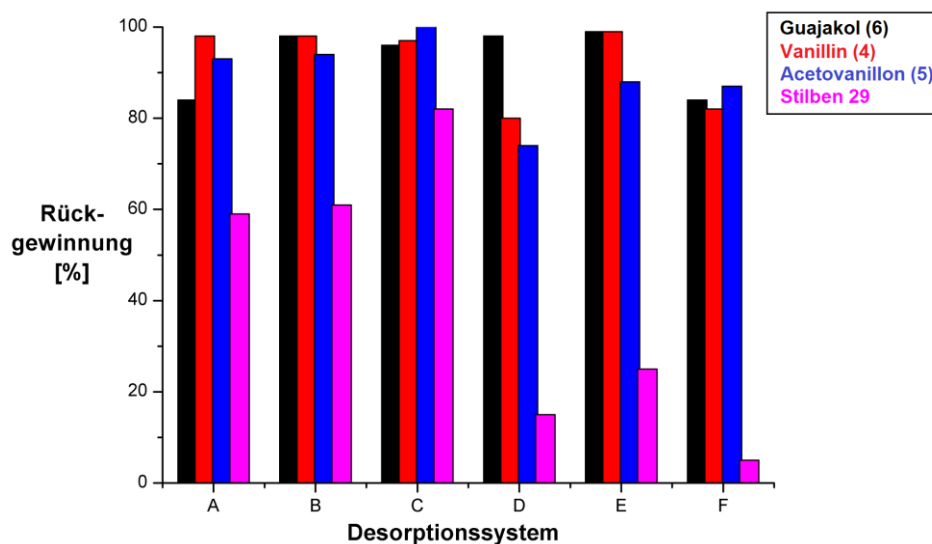
**Abbildung 28:** Einfluss der Systemzusammensetzung auf die Desorption verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge, a) im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei konstantem Säureanteil von 5%, b) im System MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH bei konstantem Säureanteil von 5%, c) im System MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH bei konstantem Säureanteil von 10% und d) im System MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH bei konstantem Säureanteil von 20%. Desorptionsbedingungen: 5 BV, bei 2 BV·h<sup>-1</sup> im Gegenstrom.

Allerdings kann eine vollständige Immobilisierung des Stilbenderivats **29** nur bei der Systemzusammensetzung MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH im Verhältnis 0/95/5 beobachtet werden. Bei sämtlichen anderen Systemzusammensetzungen werden immer mindestens geringe Mengen >0,04 mg·mL<sup>-1</sup> an Stilbenderivat **29** im Eluat beobachtet. Darüber hinaus bietet das System MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH bei hohen Wasseranteilen keine Vorteile in Bezug auf die Desorption der Komponenten **4 - 6**. Auch in diesem System wird bei sehr hohen Wasseranteilen >70% eine reduzierte Effizienz in Bezug auf die Freisetzung der Phenolderivate **4 - 6** beobachtet. Für eine Abtrennung der Komponenten **4 - 6** von **29** bietet sich also das System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5 an. Bei dieser Zusammensetzung wurde eine vollständige Immobilisierung des Stilbenderivats **29** beobachtet und gleichzeitig die höchste kombinierte Ausbeute an **4 - 6** von 0,73 mg·mL<sup>-1</sup> erzielt.

### 3.2.7 Adsorptionsexperimente im Schwarzlauge-Modellsystem

In Abschnitt 3.2.3 konnte gezeigt werden, dass das System MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) die effizienteste Desorption der Phenolderivate ermöglichte. Da der genaue Gehalt der in Schwarzlauge

enthaltenen Phenolderivate nicht bekannt ist und nur durch die Adsorptionsexperimente bestimmt wurde, sollte anhand von Modellexperimenten die Vollständigkeit der Desorption im System MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) überprüft werden und mit den anderen Desorptionssystemen verglichen werden. Hierzu wurden alkalische Schwarzlauge-Modellösungen hergestellt, die eine Konzentration in Bezug auf die verschiedenen Komponenten **4**, **5**, **6** und **29** von je  $0.50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  aufwies. Im Anschluss wurden diese Komponenten an stark basischem Anionenaustauscherharz adsorbiert. Danach erfolgte eine Behandlung mit jeweils verschiedenen Desorptionssystemen und die Eluate wurden anschließend via ISTD-Methode auf den Gehalt an den verschiedenen Phenolen untersucht. Auf diesem Weg sollte überprüft werden, wie effizient die Desorptionen unter Einsatz verschiedener Desorptionssysteme ablaufen und ob unter Einsatz des Systems MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) tatsächlich eine vollständige Desorption der Komponenten vorliegt. Die Ergebnisse unter Anwendung verschiedener Desorptionssysteme sind in Abbildung 29 zusammengefasst.<sup>[111]</sup>



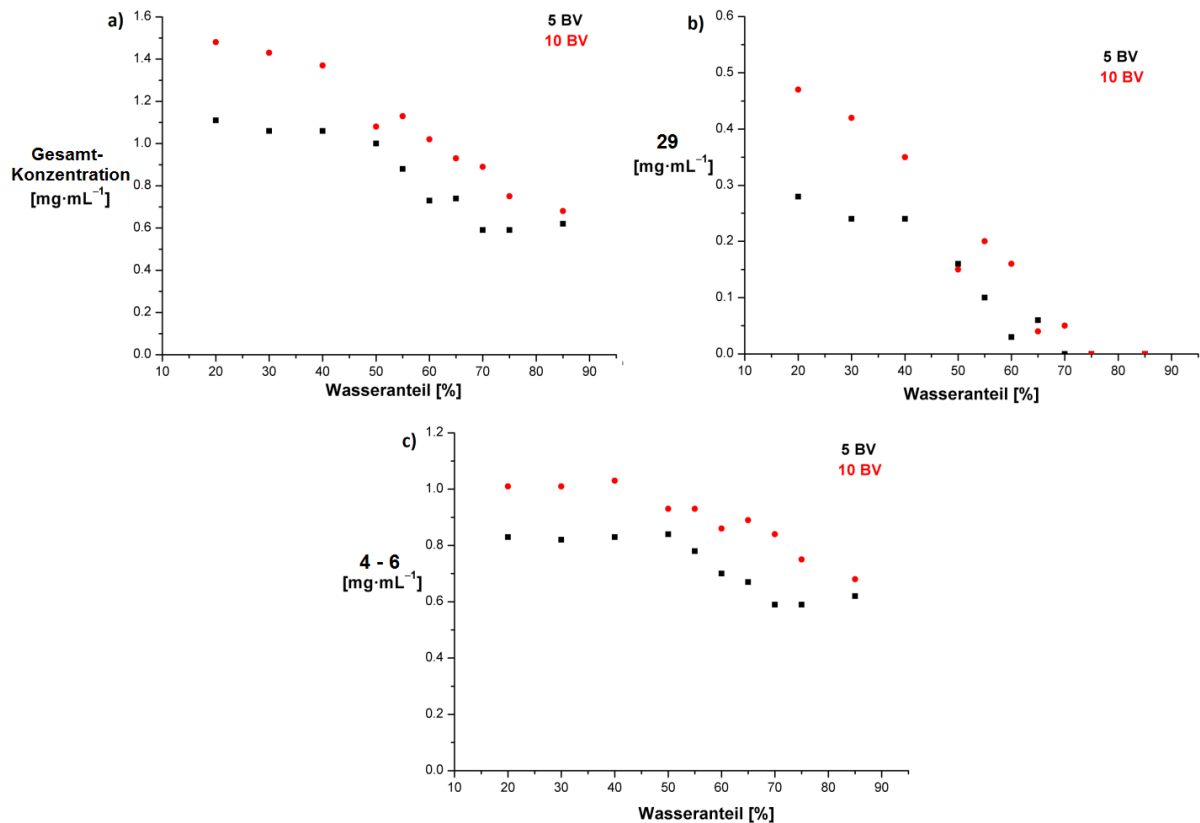
**Abbildung 29:** Rückgewinnung der Phenolderivate 4, 5, 6 und 29 nach Adsorption aus Schwarzlauge-Modellsystemen und anschließender Desorption in unterschiedlichen Systemen und bei unterschiedlichen Belastungen. Durchführung gemäß AAV6, Abschnitt 6.5. Desorptionssysteme: A) MeOH/AcOH (80/20), 5 BV; B) MeOH/AcOH (80/20), 10 BV; C) MeOH/AcOH (90/10), 5 BV; D) MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75/20/5), 5 BV; E) MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75/20/5), 10 BV; F) MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20/75/5), 10 BV.

Hierbei zeigte sich, dass das Desorptionssystem einen starken Einfluss auf die Freisetzung der verschiedenen Komponenten hat. Insbesondere die Freisetzung des Stilbenderivats **29** war stark vom Desorptionssystem abhängig. Bei Anwendung des Systems MeOH/AcOH im Verhältnis 80/20 wurde eine Rückgewinnung der Komponenten **4-6** jeweils mindestens >80% beobachtet, lediglich das Stilbenderivat **29** verblieb größtenteils adsorbiert und es konnte eine Rückgewinnung von 60% beobachtet werden (Abbildung 29, System A). Auch eine Erhöhung der Belastung von 5 BV auf 10 BV bei Anwendung des gleichen Desorptionssystems führte zu keiner erhöhten Rückgewinnung der

Komponente **29**, jedoch wurden die Komponenten **4 - 6** alle quantitativ zurückgewonnen (Abbildung 29, System B). Ein verringerter Säureanteil im System MeOH/AcOH (Verhältnis 90/10) führte schließlich zum effizientesten System für die Desorption der verschiedenen Phenolderivate (Abbildung 29, System C). Selbst bei einer Belastung von 5 BV konnte in diesem Fall eine quantitative Desorption der Komponenten **4 - 6** beobachtet werden. Darüber hinaus wurde auch das Stilbenderivat **29** unter diesen Bedingungen nahezu vollständig desorbiert mit einer beobachteten Rückgewinnung >80%. Ist eine einstufige vollständige Desorption aller adsorbierten Phenolderivate gewünscht, so stellt das System MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10 das Mittel der Wahl dar. Ist eine Immobilisierung des Stilbenderivats **29** gewünscht, so stellt der Eluent MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wie in Abschnitt 3.2.6 beschrieben, das vielversprechendste System dar. Bei Anwendung des Systems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 75/20/5 und einer Belastung wurde lediglich **6** quantitativ desorbiert. Die Komponenten **4** und **5** wurden lediglich zu ca. 80% zurückgewonnen (Abbildung 29, System D). Bei Anwendung dieses Systems ist die verringerte Rückgewinnung von **29** bereits deutlich zu erkennen und es wurden lediglich ca. 15% zurückgewonnen. Eine Erhöhung der Belastung auf 10 BV führte zu einer nahezu quantitativen Desorption der Komponenten **4 - 6** und die Rückgewinnung der Komponente **29** wird auf ca. 20% erhöht (Abbildung 29, System E). Für eine Immobilisierung des Stilbenderivats **29** ist das System in dieser Zusammensetzung ungeeignet, da immer noch ein großer Anteil an **29** desorbiert wird. Aus diesem Grund wurde der Wasseranteil im System erhöht und der Eluent MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Zusammensetzung 20/75/5 mit einer Belastung von 10 BV eingesetzt. Bei dieser Zusammensetzung konnten die Komponenten **4 - 6** mit Werten >85% zurückgewonnen werden. Gleichzeitig wurden weniger als 5% der adsorbierten Menge an Stilbenderivat **29** freigesetzt (Abbildung 29, System F). Eine Belastung von 10 BV stellt dabei ein sinnvolles Limit für Untersuchungen dar, da eine nahezu vollständige Desorption der Komponenten **4 - 6** ermöglicht wird und eine Anwendung höherer Belastungen ein unverhältnismäßig großes Maß an Abfall verursachen würde. Für eine Abtrennung des Stilbenderivates **29** erwies sich der Eluent MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit hohem Wasseranteil somit am vielversprechendsten.

### 3.2.8 Einfluss der Belastung auf den Desorptionsprozess

In Abschnitt 3.2.6 konnte gezeigt werden, dass durch geeignete Wahl und Zusammensetzung des Desorptionssystems das Stilbenderivat **29** vollständig auf dem Harz immobilisiert werden kann. Als besonders geeignet hat sich hierbei das System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Massenverhältnis 75/20/5 erwiesen.



**Abbildung 30:** Einfluss der Belastung auf die Desorption verschiedener Phenolderivate bei unterschiedlicher Systemzusammensetzung nach Adsorption aus Schwarzlaug. Desorptionsbedingungen: 2 BV·h<sup>-1</sup> im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei konstantem Säureanteil von 5%. a) Einfluss auf die Gesamtausbeute an desorbierten Phenolderivaten, b) Ausbeute an 29, c) kombinierte Ausbeute der Komponenten 4 - 6.

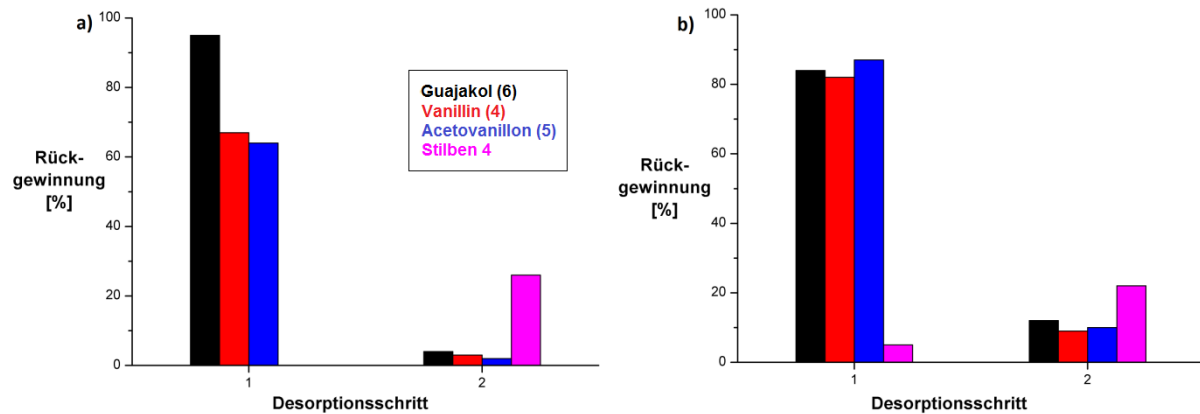
Allerdings verläuft unter den gewählten Bedingungen auch die Desorption der Komponenten 4 - 6 nicht vollständig. Eine Möglichkeit die Desorption der Komponenten 4 - 6 effizienter zu gestalten, ist eine Erhöhung der Belastung während der Desorption. Liegt eine Immobilisierung der Komponente 29 vor, so kann eine Erhöhung der Belastung zu einer gesteigerten kombinierten Ausbeute an 4 - 6 führen. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde der Einfluss der Belastung bei verschiedenen Systemzusammensetzungen auf das Gesamtdesorptionsverhalten, sowie die Desorption der kombinierten Ausbeute an 4 - 6 sowie der Komponente 29 untersucht (Abbildung 30). Hierbei zeigt sich, dass eine erhöhte Belastung insbesondere bei niedrigen Wasseranteilen zu einer erhöhten Gesamtausbeute an Phenolderivaten führt. Die maximale Gesamtausbeute liegt im Bereich von ca. 1,5 mg·mL<sup>-1</sup> bei einem Wasseranteil von 20% und einer Belastung von 10 BV (Abbildung 30a). Dies liegt etwa im Bereich der maximalen Ausbeute, die unter Einsatz des besten Desorptionssystems MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) bei einer Belastung von 5 BV erzielt werden konnte. Die Vorteile einer erhöhten Belastung werden jedoch bei zunehmendem Wasseranteil im System geringer. Bei einem hohen Wasseranteil von 85% führt eine Erhöhung der Belastung von 5 BV auf 10 BV zu keiner signifikanten Steigerung der Ausbeute mehr. Wird lediglich das Desorptionsverhalten des Stilbenderivats 29 betrachtet, so ist zu erkennen, dass ab einem Wasseranteil von 75% im System

eine vollständige Immobilisierung des Stilbenderivats **29** unabhängig von der angewendeten Belastung beobachtet wurde (Abbildung 30b). Bei einem Wasseranteil von 65% wurden sowohl bei einer Belastung von 5 BV als auch bei 10 BV nur sehr geringe Mengen an **29** im Eluat beobachtet. Diese Zusammensetzung stellt den Grenzbereich zwischen Immobilisierung und stark verlangsamter Freisetzung dar, sodass diese Systemzusammensetzung ebenfalls für eine Abtrennung der Komponente **29** von **4-6** in Frage kommt. Bei niedrigen Wasseranteilen im System zwischen 20 – 40% zeigte eine Erhöhung der Belastung den größten Effekt. Eine Steigerung von 5 BV auf 10 BV führte auch in diesem Fall zum größten Anstieg der beobachteten Ausbeute. Allerdings lag die maximal beobachtete Ausbeute an **29** weiterhin unterhalb der Maximalausbeute im System MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10). Die Freisetzung der Komponenten **4 - 6** ließ sich ebenfalls durch die angewendete Belastung beeinflussen (Abbildung 30c). Bei niedrigen Wasseranteilen im Bereich zwischen 20 – 40% führt eine Erhöhung der Belastung von 5 BV auf 10 BV zum deutlichsten Anstieg der kombinierten Ausbeute an **4 - 6** von ca.  $0.8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  auf Werte im Bereich von  $1.0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Dieser Wert entspricht der maximalen Ausbeute, die auch unter Einsatz des effizientesten Systems MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) beobachtet werden konnte. Eine Erhöhung des Wasseranteils auf Werte >40% führte zu dem erwarteten Einbruch der kombinierten Ausbeute. Durch Erhöhung der Belastung von 5 BV auf 10 BV konnte diesem Effekt jedoch entgegengewirkt werden. Bis zu einem Wasseranteil von 65% konnten bei einer Belastung von 10 BV hohe kombinierte Ausbeuten der Komponenten **4 - 6** im Bereich von  $0.9 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  erzielt werden. Dadurch fällt der Ausbeutenverlust deutlich geringer aus als bei Anwendung einer Belastung von 5 BV, die zu einem Einbruch der kombinierten Ausbeute auf bis zu  $0.6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  bei einem Wasseranteil von 65% führt. Anhand dieser Ergebnisse zeigt sich, dass für die Abtrennung von **29** von den Komponenten **4-6** das System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 30/65/5 bei einer Belastung von 10 BV am besten geeignet ist. Diese Bedingungen ermöglichten die höchste kombinierte Ausbeute an **4 - 6**. Gleichzeitig wurden lediglich Spuren des Stilbenderivats **29** im Eluat beobachtet, sodass der Großteil dieser Komponente adsorbiert am Ionenaustauscherharz verblieb.

### 3.2.9 Untersuchung der Fraktionierung in Modellsystemen

Wie in den vorangehenden Abschnitten beschrieben, ist durch Anwendung des Systems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mit Wasseranteilen >65% eine nahezu quantitative Desorption der Komponenten **4 - 6** nach Adsorption aus Schwarzlauge oder Schwarzlauge-Modellsystemen möglich. Gleichzeitig wird das Stilbenderivat **29** immobilisiert und bleibt am Harz adsorbiert. Diese Eigenschaft sollte zur fraktionierten Desorption der Komponenten **4 - 6** und dem Stilbenderivat **29** genutzt werden. Die Überlegung ist hierbei, dass nach Adsorption aus Schwarzlauge in einer initialen Desorption im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit hohem Wasseranteil die Komponenten **4 - 6**, wie in Abschnitt 3.2.7 beschrieben, nahezu quantitativ desorbiert werden. In einem folgenden zweiten Desorptionsschritt

mit dem effizientesten Desorptionssystem MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10 sollte dann das verbliebene immobilisierte Stilbenderivat abgetrennt werden können. Die Realisierbarkeit dieses zweistufigen Prozesses wurde zunächst in Modellsystemen in Analogie zu Abschnitt 3.2.7 überprüft.



**Abbildung 31:** Einfluss der Zusammensetzung des initialen Desorptionssystems auf die Freisetzung der Phenolderivate 4, 5, 6 und 29 nach Adsorption aus Schwarzlauge Modellsystemen. Durchführung gemäß AAV9, Abschnitt 6.10. a) Desorptionsschritt 1: 10 BV MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5; Desorptionsschritt 2: 5 BV MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10; b) Desorptionsschritt 1: 10 BV MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 25/70/5; Desorptionsschritt 2: 5 BV MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10.

In Abbildung 31 sind die Ergebnisse für die ersten Experimente zur fraktionierten Desorption grafisch dargestellt. Nach Adsorption im Schwarzlauge-Modellsystem wurde das beladene Harz in einem ersten initialen Desorptionsschritt mit dem System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5 behandelt. Hierdurch wurde eine vollständige Immobilisierung des Stilbenderivats **29** erzielt (Abbildung 31a). Die Desorption der Komponenten **4 - 6** verlief allerdings ebenfalls unvollständig. Die Desorption von **6** verlief nahezu quantitative jedoch wurde im Fall von **4** und **5** lediglich eine Rückgewinnung im Bereich zwischen 60-70% erzielt. Dennoch sollte dies in einem zweiten Desorptionsschritt durch Behandlung mit dem System MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10 zu einer Anreicherung des Stilbenderivats **29** im Eluat des zweiten Desorptionsschrittes führen. Eine Anreicherung von **29** im zweiten Desorptionsschritt wurde zwar beobachtet, allerdings lag die prozentuale Rückgewinnung bei etwa 30%. Dies bedeutet, dass auch nach dem zweiten Desorptionsschritt der Großteil von **29** auf dem Harz adsorbiert verblieb. Im Ergebnis konnte jedoch eine Anreicherung von **29** im Vergleich zu den Komponenten **4 - 6** erzielt werden. Im zweiten Desorptionsschritt wurden jeweils weniger als 5% der Komponenten **4 - 6** beobachtet. In einem zweiten Experiment wurde zunächst versucht die initiale Desorption zu optimieren, sodass die Komponenten **4 - 6** in diesem Desorptionsschritt annähernd quantitativ zurückgewonnen werden. Zu diesem Zweck wurde die Zusammensetzung des initialen Desorptionssystems angepasst und der MeOH-Anteil im System auf 25% erhöht (Abbildung 31b). Dies hatte eine verbesserte Rückgewinnung der Komponenten **4 - 6** im ersten Desorptionsschritt zur Folge. Die prozentuale Rückgewinnung

dieser Komponenten lag nun jeweils im Bereich zwischen 80 – 90%. Allerdings wurden unter diesen Bedingungen auch geringe Mengen (<5%) des Stilbenderivats **29** desorbiert. Der zweite Desorptionsschritt führte allerdings auch bei diesem Experiment zu einer unvollständigen Desorption von **29** im Bereich von ca. 25% entgegen der Erwartung im System MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10). Eine Erklärung für dieses Verhalten lag zu diesem Zeitpunkt nicht vor und die im Modellversuch erhaltenen Ergebnisse sollten zunächst auf das reale System übertragen werden. Festzuhalten bleibt, dass durch einen ersten initialen Desorptionsschritt im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (im Verhältnis 25/70/5) eine nahezu quantitative Desorption der Komponenten **4 - 6** realisiert werden konnte. Durch einen zweiten Desorptionsschritt mit dem System MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) gelang zwar eine Anreicherung von **29** im Eluat jedoch keine vollständige Desorption.

### 3.2.10 Fraktionierte Desorption von Phenolderivaten nach Adsorption aus Schwarzlauge

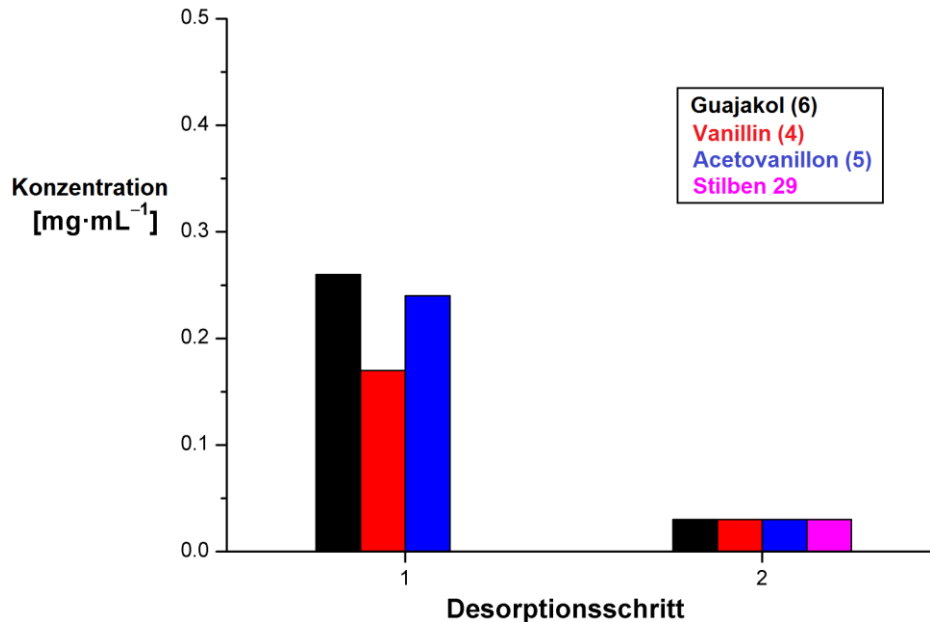


Abbildung 32: Einfluss der Zusammensetzung des initialen Desorptionssystems auf die Freisetzung der Phenolderivate 4, 5, 6 und 29 nach Adsorption aus Schwarzlauge. Durchführung gemäß AAV10, Abschnitt 6.11. Desorptionsschritt 1: 10 BV MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5; Desorptionsschritt 2: 5 BV MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10.

Die in Abschnitt 3.2.9 beschriebenen Erkenntnisse sollten nun auf das reale System übertragen werden. Hierzu wurde zunächst eine vollständige Adsorption aus Schwarzlauge im kontinuierlichen Prozess durchgeführt. Für den initialen Desorptionsschritt, der die Desorption der Komponenten 4 - 6 ermöglichen sollte, wurde zunächst das System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5 angewendet (Abbildung 32). Dies führte erwartungsgemäß zu einer Desorption der Komponenten 4 - 6 bei gleichzeitiger Immobilisierung des Stilbenderivats 29 auf dem Harz. Ein direkt angeschlossener zweiter Desorptionsschritt unter Anwendung des Systems MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) führte jedoch nur zur Desorption einer geringen Menge an 29 sowie der Komponenten 4 - 6. Bei einer einstufigen direkten Desorption unter Einsatz des Systems MeOH/AcOH (im Massenverhältnis 90/10) werden hingegen alle Komponenten 4, 5, 6 und 29 erfolgreich und vollständig desorbiert (Abbildung 33a nach Abbildung 33b).

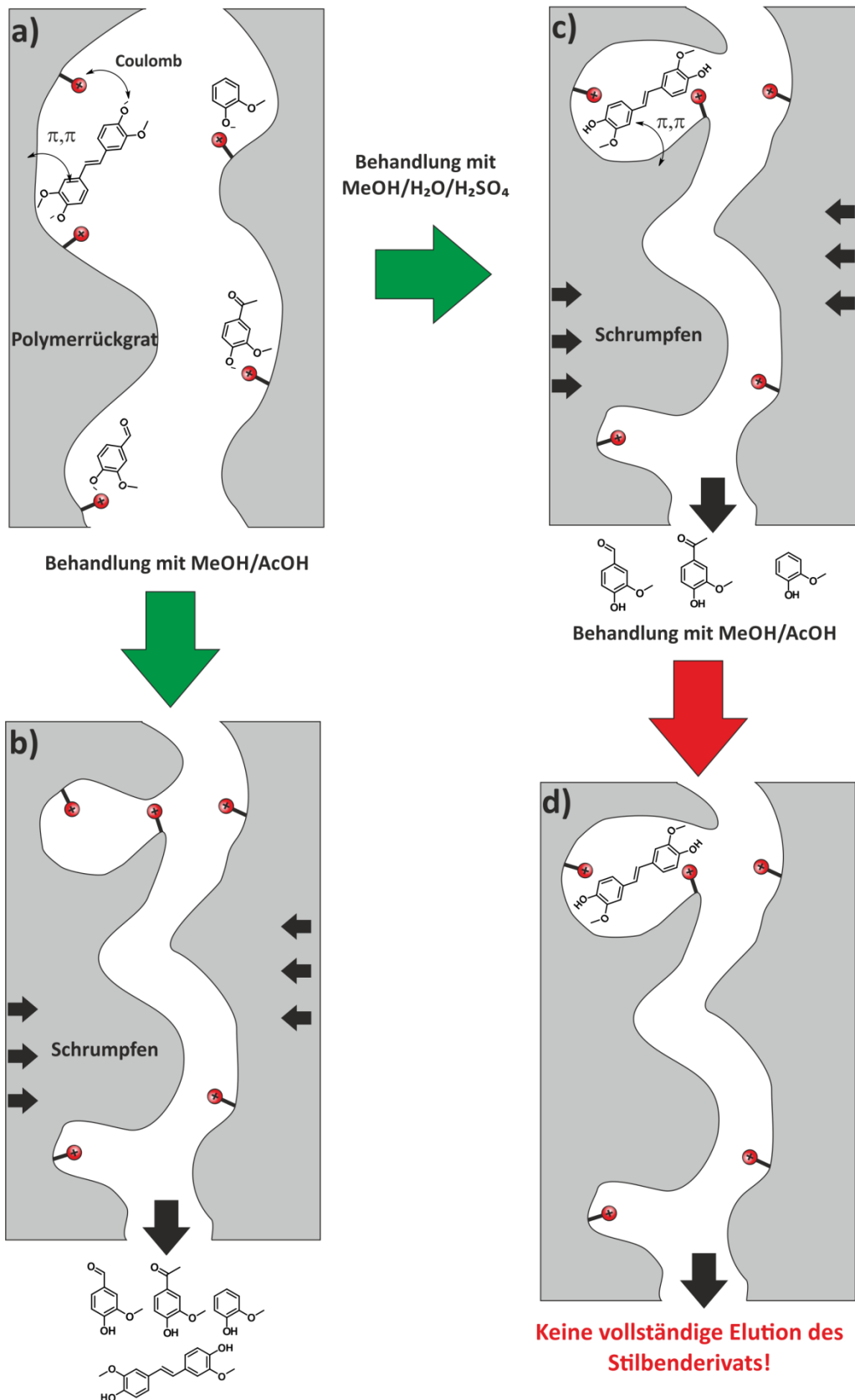


Abbildung 33: Einfluss des Quellverhaltens auf die Desorption verschiedener Phenolkomponenten. a) Beladenes Ionenaustauscherharz; zwischen den Phenolaten und dem Harz herrschen sowohl Coulomb- als auch  $\pi, \pi$ -Wechselwirkungen. b) Einstufige Desorption mit MeOH/AcOH; vollständige Desorption aller Komponenten. c) Behandlung des beladenen Harzes mit MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Coulomb-Wechselwirkungen werden aufgehoben, starke  $\pi, \pi$ -Wechselwirkungen zwischen Harz und Stilbenderivat bleiben bestehen. d) Stilbenderivat kann nicht desorbiert werden durch vorhergehenden Einschuss beim Quellprozess.

Dies unterstützt die Beobachtung aus Abschnitt 3.2.9, dass im Rahmen eines zweiten direkt angeschlossenen Desorptionsschrittes keine bzw. nur eine geringe Freisetzung der immobilisierten Komponente **29** möglich ist. Verantwortlich für diese verschlechterte Desorption ist vermutlich das Quellverhalten des gelartigen Ionenaustauscherharzes. Wird der Desorptionsprozess zweistufig geführt und mit dem Desorptionssystem MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit hohem Wasseranteil die initiale Freisetzung durchgeführt, findet zunächst keine Freisetzung der Komponente **29** statt. Coulomb-Wechselwirkungen zwischen **29** und den ionischen Funktionen des Harzes werden zwar aufgehoben, jedoch verhindern die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Polymerrückgrat und dem aromatischen System von **29** die Freisetzung. Die Komponenten **4 - 6** sind in diesem System ausreichend löslich um erfolgreich freigesetzt zu werden (Abbildung 33a nach Abbildung 33c). Ein Schrumpfprozess des Harzes findet auch bei Einsatz dieses Desorptionssystems statt. Dies führt zu einer Verringerung der Porengröße und immobilisiertes **29** wird anteilig in diesen Poren eingeschlossen. Der Versuch das eingeschlossene Stilbenderivat **29** nun in einem zweiten Desorptionsschritt durch Behandlung mit dem Desorptionssystem MeOH/AcOH freizusetzen scheitert daraufhin. Die Löslichkeit des Stilbenderivats in diesem Desorptionssystem ist zwar gut genug um die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Polymerrückgrat des Harzes und dem aromatischen System zu überwinden, jedoch sind große Anteile der Zielmoleküle in den verkleinerten Poren des Harzes eingeschlossen und eine Freisetzung wird verhindert (Abbildung 33c nach Abbildung 33d). Um das Stilbenderivat **29** dennoch nach erfolgreicher Elution der Komponenten **4 - 6** freizusetzen, ist es nötig die Poren wieder aufzuweiten. Dies kann durch eine Behandlung mit 1 M NaOH zwischen dem ersten und dem zweiten Desorptionsschritt realisiert werden. Der erste Desorptionsschritt von Abbildung 34a nach Abbildung 34b läuft hierbei analog zu Abbildung 33. Die Poren verkleinern sich, das Stilbenderivat **29** wird in den Poren eingeschlossen und die anderen Phenolderivate **4 - 6** werden erfolgreich freigesetzt. Die Behandlung des Harzes mit 1 M NaOH führt nun zu einem Aufquellen des Harzes und dadurch zu einer Vergrößerung der Poren. Das Stilbenderivat **29** wird erneut deprotoniert und bleibt aufgrund attraktiver Coulomb- und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen immobilisiert (Abbildung 34b nach Abbildung 34c). Wird das Harz nun mit dem Desorptionssystem MeOH/AcOH behandelt, werden sowohl Coulomb- als auch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen aufgrund guter Löslichkeit überwunden bevor die Poren wieder schrumpfen. Dies führt zur erfolgreichen Freisetzung des Stilbenderivats **29** (Abbildung 34c nach Abbildung 34d).

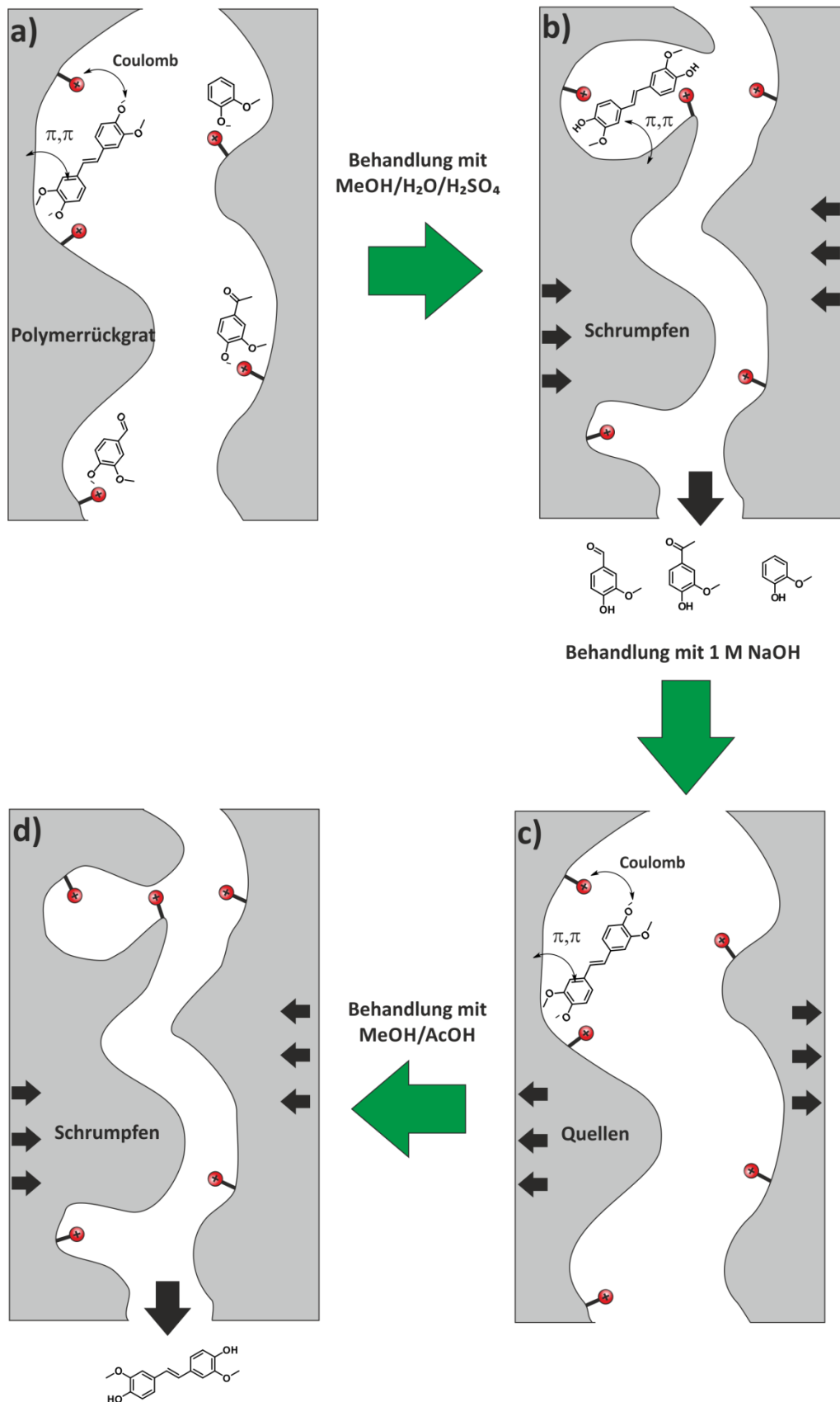
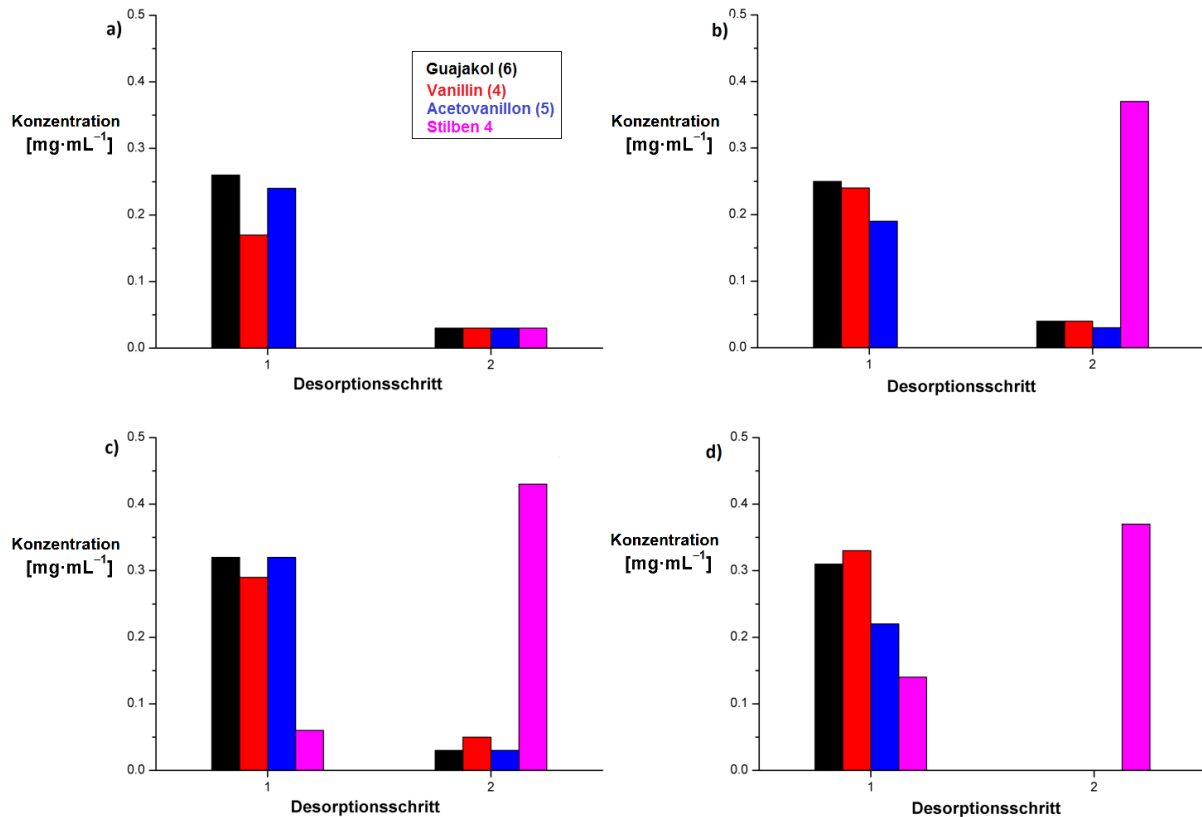


Abbildung 34: Konzept zur erfolgreichen zweistufigen, fraktionierten Desorption verschiedener Phenolderivate durch Aufweitung der Poren mit 1 M NaOH. a) Beladenes Ionenaustauscherharz. b) Behandlung des beladenen Harzes mit MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Coulomb-Wechselwirkungen werden aufgehoben, starke π,π-Wechselwirkungen zwischen Harz und Stilbenderivat bleiben bestehen. c) Behandlung des Harzes mit 1 M NaOH, die Poren quellen auf, das Stilbenderivat bleibt immobilisiert. d) Anschließende Behandlung des Harzes mit dem System MeOH/AcOH führt zu erfolgreicher Freisetzung des Stilbenderivats.



**Abbildung 35:** Einfluss der Zusammensetzung des initialen Desorptionssystems auf die Freisetzung der Phenolderivate 4, 5, 6 und 29 nach Adsorption aus Schwarzlauge. Durchführung gemäß AAV10, Abschnitt 6.11. Desorptionsschritt 1: a) 10 BV MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5 keine Regeneration mit 1 M NaOH, b) 10 BV MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5, Regeneration mit 1 M NaOH, c) 10 BV MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 25/70/5, Regeneration mit 1 M NaOH d) 10 BV MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 30/65/5, Regeneration mit 1 M NaOH; Desorptionsschritt 2: 5 BV MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10.

Diese Überlegung wurde anschließend durch mehrstufige Desorptionsprozesse nach Adsorption aus Schwarzlauge überprüft. Hierzu wurde in einem initialen Desorptionsschritt unter Einsatz des Systems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5 eine Immobilisierung des Stilbenderivats **29** erzielt (Abbildung 35b). Im direkten Anschluss wurde das Harz mit 1 M NaOH behandelt, um ein erneutes Aufquellen des Harzes zu realisieren ohne dabei das Stilbenderivat **29** zu desorbieren. Im zweiten Desorptionsschritt wurde nun, das Desorptionssystem MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10 angewendet. Hierbei zeigt sich, dass durch die beschriebene Behandlung eine effiziente Freisetzung des immobilisierten Stilbenderivates **29** im zweiten Desorptionsschritt erfolgreich realisiert werden konnte. Der direkte Vergleich des Ergebnisses aus Abbildung 35b mit dem Vergleichsexperiment ohne Zwischenbehandlung mit 1 M NaOH in Abbildung 35a zeigt, dass auf diesem Weg die gewünschte Fraktionierung erzielt werden kann. Zu erkennen ist allerdings, dass die initiale Desorption nicht vollständig verläuft, sodass noch Spuren der Komponenten **4 - 6** im zweiten Desorptionsschritt eluiert werden. Dies sollte durch Anpassung des initialen Desorptionssystems optimiert werden. Hierzu wurden zwei weitere zweistufige Desorptionsexperimente nach Adsorption

aus Schwarzlaugung durchgeführt, bei denen ebenfalls eine Zwischenbehandlung mit 1 M NaOH durchgeführt wurde. Bei diesen Experimenten wurde für die initiale Desorption das System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit den Zusammensetzungen 25/70/5 (Abbildung 35c) und 30/65/5 (Abbildung 35d) angewendet. Der zweite Desorptionsschritt wurde jeweils mit dem System MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10 durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass durch Anwendung des Systems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 25/70/5 im initialen Desorptionsschritt, die Freisetzung der Komponenten **4 - 6** deutlich effizienter gestaltet werden konnte als bei einer Systemzusammensetzung im Verhältnis 20/75/5. Die kombinierte Ausbeute der Komponenten **4 - 6** fällt dabei  $>0.9 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  und entspricht damit nahezu der kombinierten Ausbeute von ca.  $1.0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , die bei einstufiger Desorption im effizientesten System MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) erzielt werden kann (vergleiche Abschnitt 3.2.3). Allerdings wird bei dieser Zusammensetzung des initialen Desorptionssystems auch die Elution einer geringen Menge an **29** beobachtet, sodass hier keine klare Abtrennung vorliegt. Im zweiten Desorptionsschritt wird nach Zwischenbehandlung mit 1 M NaOH eine nahezu quantitative Desorption der Komponente **29** beobachtet, allerdings liegt auch hier, wie bei den Ergebnissen aus Abbildung 35b, eine geringfügige Verunreinigung dieser Fraktion durch die Komponenten **4 - 6** vor. Eine weitere Erhöhung des MeOH-Anteils im initialen Desorptionssystem auf eine Zusammensetzung von 30/65/5 (MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) führt zu einer vergleichbaren Effizienz der Desorption in Bezug auf die Freisetzung der Komponenten **4 - 6**, wie bei einer Systemzusammensetzung im Verhältnis 25/70/5 (MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Allerdings wird zudem eine erhöhte Menge an **29** im Eluat des initialen Desorptionsschrittes beobachtet. Im zweiten Desorptionsschritt konnte unter diesen Bedingungen im Eluat ausschließlich die Komponente **29** beobachtet werden. Dies zeigt, dass auf diesem Weg die isolierte Freisetzung dieser Komponente möglich ist, wenn auch Rückstände an **29** im Eluat des ersten Desorptionsschrittes verbleiben. In Abbildung 36 sind zur Veranschaulichung der fraktionierten Desorption die Gaschromatogramme der zwei Fraktionen des Experiments aus Abbildung 35d dargestellt. Gut zu erkennen ist hier insbesondere das isolierte Signal der Komponente **29** in der Fraktion des zweiten Desorptionsschrittes in Abbildung 36b. Anhand dieser Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass eine Abtrennung der Komponenten **4 - 6** von **29** direkt im Rahmen des Desorptionsprozesses möglich ist. Anwendbar sind dabei im initialen Desorptionsschritt Zusammensetzungen im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit MeOH-Anteilen im Bereich zwischen 20 – 30%.

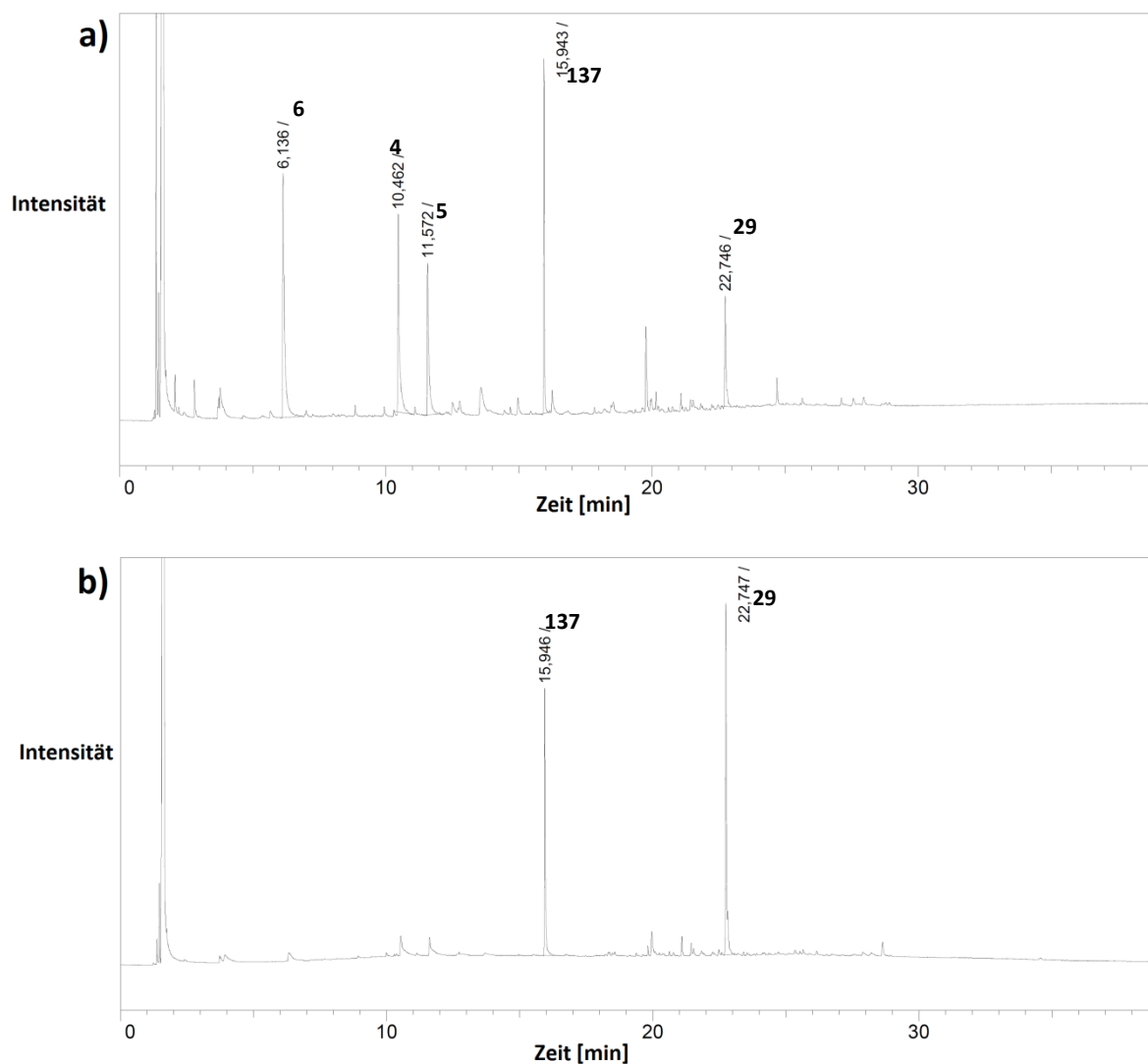


Abbildung 36: Zusammensetzung der organischen Phasen nach fraktionierter Desorption. a) Zusammensetzung des Eluats der initialen Desorption im System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 30/65/5 und b) Zusammensetzung des Eluats des zweiten Desorptionsschrittes im System MeOH/AcOH im Verhältnis 90/10.

### 3.2.11 Substrateinfluss auf die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften

Die Experimente zur fraktionierten Desorption zwecks Abtrennung des Stilbenderivates **29** haben gezeigt, dass sich die chemische Struktur der untersuchten Phenolderivate drastische Auswirkungen auf das Desorptionsverhalten der Komponenten hat. Das Stilbenderivat **29** weist im direkten Vergleich zu den Komponenten **4 - 6** sowohl ein ausgeprägteres aromatisches System als auch eine höhere Anzahl an Hydroxyfunktionen auf (Abbildung 37). Das ausgeprägtere aromatische System erhöht dabei primär den Anteil an  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem aromatischen Rückgrat. Die erhöhte Anzahl an Hydroxyfunktionen sorgt auch im nicht deprotonierten Zustand für verstärkte Wechselwirkungen mit den ionischen Funktionalitäten des Ionenaustauscherharzes. In einem Modellversuch wurde untersucht, welche Wechselwirkungen sich stärker auf das Desorptionsverhalten auswirken.

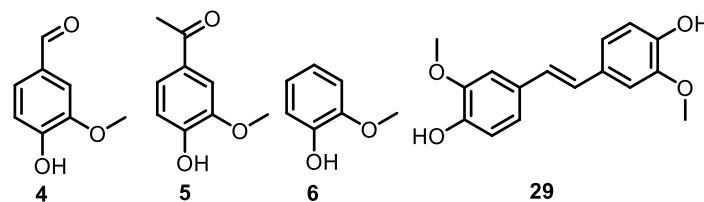


Abbildung 37: In Schwarzlauge auftretende Phenolderivate Vanillin (4), Acetovanillon (29), Guajakol (6) und 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29).

Hierzu wurden die Desorptionseigenschaften des Stilbenderivats **29** mit dem Desorptionsverhalten von 4-Hydroxy-3-methoxystilben **140** verglichen. Diese beiden Verbindungen weisen ein sehr ähnliches aromatisches Gerüst auf und unterscheiden sich hauptsächlich durch die Anzahl an Hydroxyfunktionen am Molekül (Abbildung 38). Die entscheidende Überlegung beim Vergleich des Desorptionsverhaltens hierbei war, dass für den Fall, dass die beiden Komponenten ein analoges Desorptionsverhalten aufweisen, der Einfluss der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bedeutender ist. Unterscheiden sich die beiden Komponenten in ihrem Desorptionsverhalten und Verhält sich **140** wie die Komponenten **4 - 6**, so überwiegt der Einfluss der polaren Wechselwirkungen und ist maßgeblich für die Unterschiede im Desorptionsverhalten der Komponente **29** im Vergleich mit den Komponenten **4 - 6** verantwortlich.

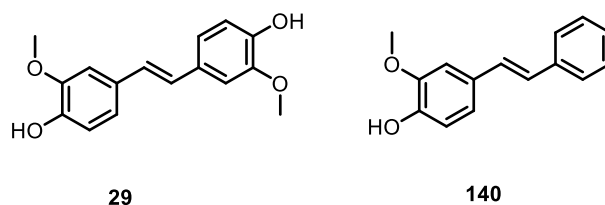


Abbildung 38: Strukturen von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29) und 4-Hydroxy-3-methoxystilben (137).

Zu diesem Zweck wurden Modelllösungen aus 1 M NaOH hergestellt, die eine Konzentration der Komponenten **29** und **140** von je  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  aufwiesen. Die Komponenten wurden im kontinuierlichen Prozess vollständig an stark basischem Anionenaustauscherharz adsorbiert. Durch Behandlung mit unterschiedlichen Desorptionssystemen und anschließender Bestimmung der zurückgewonnenen Menge der jeweiligen Komponenten wurde das Desorptionsverhalten der Komponenten untersucht. Eine Behandlung des beladenen Harzes mit dem System MeOH/AcOH (im Verhältnis 80/20) wurde erwartungsgemäß eine nahezu quantitative Rückgewinnung beobachtet und es war möglich beide Komponenten parallel zu eluieren (Abbildung 39, Desorptionssystem A). Im folgenden Experiment wurde das System MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Massenverhältnis 20/75/5 zur Desorption angewendet.

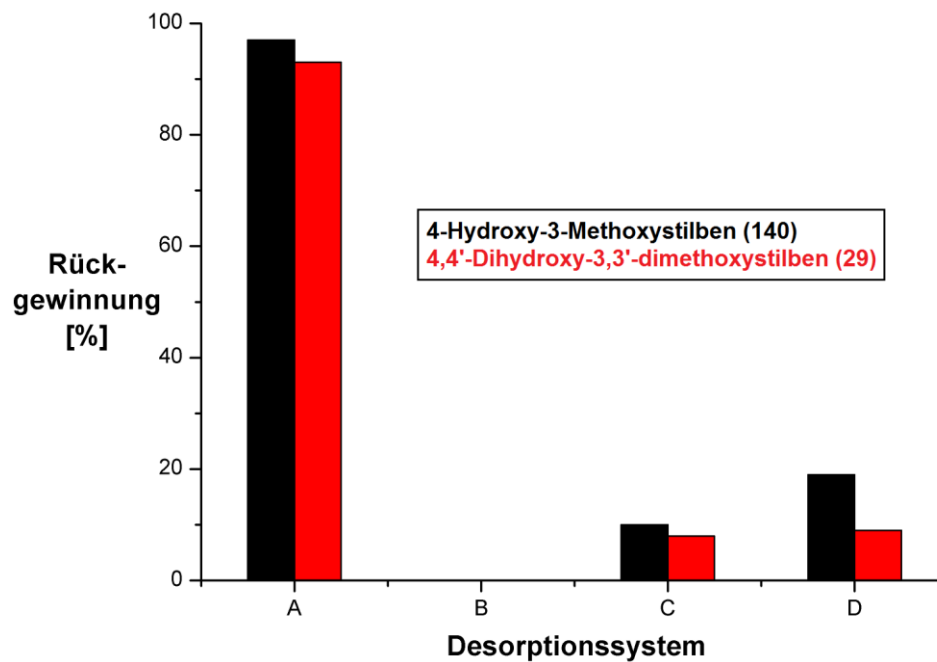


Abbildung 39: Einfluss des Desorptionssystems auf die Freisetzung der Komponenten 140 und 29 nach Adsorption in einer alkalischen Modelllösung. Desorptionssysteme: A) MeOH/AcOH im Verhältnis 8/2, B) MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 20/75/5, C) MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 30/65/5, D) MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 40/55/5. Desorptionsbedingungen: 5 BV des jeweiligen Systems bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

Die Experimente aus Abschnitt 3.2.7 haben gezeigt, dass die Anwendung eines solchen Systems zur Immobilisierung der Komponente **29** führt. Auch in diesem Fall kann die erfolgreiche Immobilisierung der Verbindung **29** bei Anwendung dieses Desorptionssystems beobachtet werden und **29** wurde im Eluat nicht beobachtet (Abbildung 39). Die Komponente **140** konnte ebenfalls nicht im Eluat beobachtet werden und verblieb immobilisiert auf dem Harz. Dies zeigt, dass die Komponente **140** ein sehr ähnliches Desorptionsverhalten aufweist, wie die Komponente **29**. Dies ist ein eindeutiger Hinweis, dass im sauren Medium die starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem polymeren Rückgrat des Harzes sowie den Stilbenderivaten **29** und **140** herrschen und die Immobilisierung der Komponenten ermöglichen. In weiteren Experimenten wurde der MeOH-Anteil im Desorptionssystem systematisch erhöht, dies führte zu Zusammensetzungen des Desorptionssystems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 30/65/5 und 40/55/5 (Abbildung 39, Desorptionssysteme C und D). Wird das Desorptionsverhalten der Komponenten **29** und **140** in diesen Systemen verglichen so ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß weiterhin nur geringe Mengen von **29** und **137** zurückgewonnen werden. Auffällig ist jedoch, dass die Desorption der Komponenten **140** effizienter verläuft und größere Mengen zurückgewonnen werden. Dies ist vermutlich auf den Einfluss der fehlenden zweiten Hydroxyfunktion im Fall der Komponente **140** zurückzuführen. Auch wenn im sauren Medium die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen das Desorptionsverhalten dominieren, so beeinflussen die polaren Wechselwirkungen zwischen den ionischen Funktionen des Harzes und den

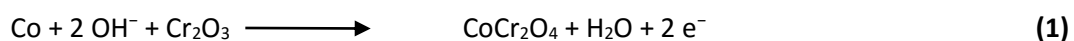
Hydroxyfunktionen der Phenole dennoch das Desorptionsverhalten. Die Ergebnisse zeigen, dass die unterschiedlichen Wechselwirkungen, die zwischen dem Ionenaustauscherharz und verschiedenen Phenolderivaten wirken, eine sehr einfache Abtrennung aufgrund der chemischen Struktur unter sehr milden Bedingungen ermöglichen. Dieses Konzept kann daher zur Entwicklung einer Methode für die Abtrennung verschiedener Phenolderivate genutzt werden, die sich maßgeblich in ihrer chemischen Struktur und insbesondere in der Größe des vorliegenden aromatischen Systems unterscheiden.

### 3.2.12 Fazit zur Adsorption aus Schwarzlauge

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Anwendung von stark basischen Ionenaustauscherharzen eine einfach zu handhabende Methode zur Isolierung von Phenolderivaten darstellt. Im Rahmen der Isolierung konnten alle enthaltenen Phenolderivate erfolgreich identifiziert und charakterisiert werden. Die Realisierung eines kontinuierlichen Adsorptionsprozesses ermöglichte es, die eingesetzte Schwarzlauge vollständig in Bezug auf den Anteil an niedermolekularen Phenolderivaten abzureichern. Im realen System Schwarzlauge sowie in entsprechenden Modellsystemen hat sich gezeigt, dass die Anwendung des Desorptionssystem MeOH/AcOH (im Verhältnis 90/10) zu einer nahezu quantitativen Freisetzung der zuvor adsorbierten Komponenten unter äußerst milden Bedingungen führt. Insbesondere werden erhöhte Temperaturen, wie es bei destillativen Methoden der Fall wäre, sowie der Einsatz oxidierender Säuren vermieden. Durch die geschickte Wahl verschiedener Desorptionssysteme zur Freisetzung der Komponenten war es zudem möglich, eine Fraktionierung der enthaltenen Phenolderivate zu realisieren. Als entscheidender Faktor wurde hierbei der Einfluss des Wasseranteils im Desorptionssystem identifiziert. Dies führte zu einer erfolgreichen Abtrennung von **29** von den Komponenten **4-6** im Rahmen des Desorptionsprozesses. In Experimenten in Modellsystemen konnte zudem gezeigt werden, dass die chemische Struktur der verschiedenen Phenole und insbesondere starke Wechselwirkungen zwischen dem polymeren, aromatischen Rückgrat des Ionenaustauscherharzes und dem Stilbenderivat **29** für das unterschiedliche Desorptionsverhalten verantwortlich sind. Die Untersuchung des Einflusses der chemischen Struktur verschiedener Phenole auf das Desorptionsverhalten stellt die Grundlage für ein Konzept zur Auftrennung verschiedener Phenole dar.

### 3.3 Elektrochemischer Abbau von *Kraft-Lignin* an diversen Elektroden

Der elektrochemische Abbau von Lignin an Ni-Elektroden stellt einen indirekten elektrochemischen Prozess dar (Abschnitt 1.2.3).<sup>[69]</sup> Verbrauch und Regeneration einer NiOOH-Schicht ermöglicht den oxidativen Abbau von Lignin. Die Ausbildung solcher Metalloxidschichten ist auch an anderen Übergangsmetallen und deren Legierungen möglich. In der Vergangenheit wurden bereits einige Materialien auf ihre Eignung für solch einen medierten Prozess untersucht. Vielversprechende Bestandteile waren dabei neben Ni-Basislegierungen, Co-, Cu- und Ag-basierte Materialien.<sup>[104]</sup> Der große Vorteil von Ni-basierten Materialien ist die hohe Korrosionsbeständigkeit der Elektroden im alkalischen Reaktionsmedium. Elementares Co, Cu und Ag leiden unter diesen Bedingungen sehr stark während eines elektrochemischen Prozesses. Dies hat eine Verunreinigung der Zielprodukte mit Schwermetallionen zur Folge. Die Korrosion führt zu einem sehr schnellen Verschleiß der Elektroden, welcher zusätzliche Kosten verursacht. Durch die Herstellung von Legierungen, die anteilig aus geeigneten Materialien für den elektrochemischen Abbau von Lignin bestehen, kann Korrosion unter Umständen unterdrückt werden. Co-basierte Materialien ermöglichten eine deutliche Steigerung der Ausbeuten gegenüber Ni-basierten Materialien.<sup>[105]</sup> Durch den Einsatz von Co-Basislegierungen konnte Korrosion zudem weitgehend unterdrückt werden. Dieses Verhalten ist in der Literatur für die Co-Basislegierung Stellite 6 im alkalischen Medium bereits bekannt.<sup>[112]</sup> Stellite 6 wurde ebenfalls für den elektrochemischen Abbau von Lignin untersucht. Neben Co ist der Hauptbestandteil der Legierung Cr. Bereits an Luftsauerstoff findet die Ausbildung einer Chromoxid-Schicht an der Oberfläche statt. Diese Deckschicht ist mit Domänen aus elementarem Cobalt durchzogen. Im Rahmen eines elektrochemischen Prozesses im alkalischen Medium wird das Cobalt oxidiert und in die Chromoxidschicht eingebaut. Auf diesem Weg werden Co-Ionen an der Oberfläche in einer stabilen Matrix gebunden und der Massenverlust durch Korrosion wird reduziert (Gleichung 1).



Dadurch verändern sich allerdings die Oxidationseigenschaften der Legierung, was zu einem Ausbeutenverlust an Vanillin (**4**) im Rahmen des elektrochemischen Abbaus von *Kraft-Lignin* führte. Trotz auftretender Korrosion im Fall Co-basierter Elektrodenmaterialien stellt der Einsatz von Legierungen eine Möglichkeit dar, eine Ausbeutensteigerung an Vanillin (**4**) zu erzielen. Die Untersuchung weiterer Übergangsmetall-basierter Legierungen bietet somit eine vielversprechende Option zur Optimierung des elektrochemischen Prozesses.

### 3.3.1 Untersuchung verschiedener Elektrodenmaterialien

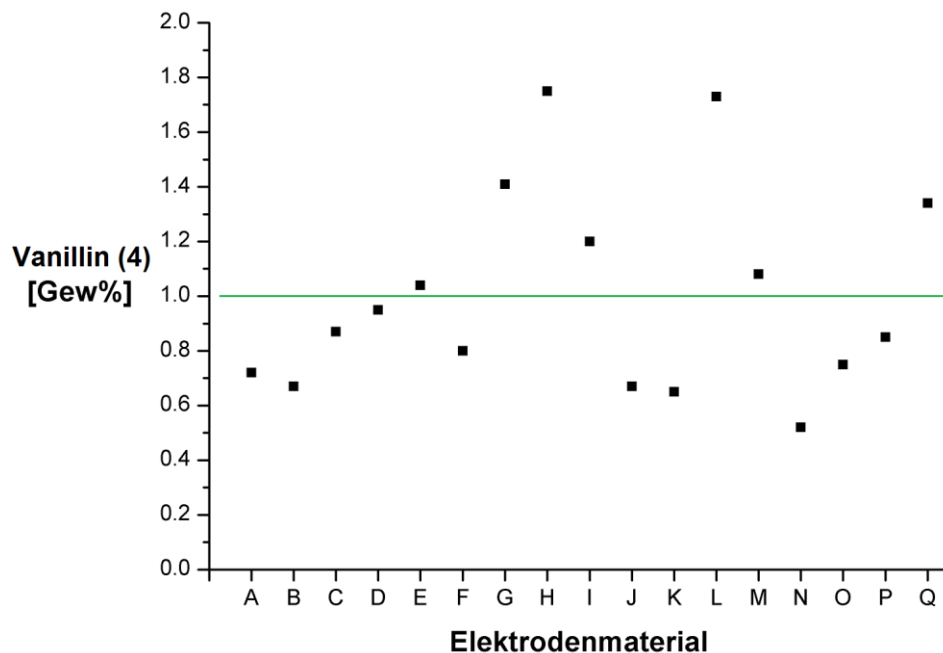
Bei der Wahl weiterer Übergangsmetalllegierungen als Elektrodenmaterialien für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* wurden Materialien auf Basis von Ni, Co, Fe und Ti untersucht (Tabelle 16).

**Tabelle 16:** Für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* eingesetzte Elektrodenmaterialien und deren Zusammensetzungen.

Eintrag	Legierung	Kennung	Zusammensetzung	Basismaterial
1	Ni	A	Ni99.9	Ni
2	Monel 400k	B	Ni65/Cu33/Fe2	Ni
3	Waspaloy	C	Ni58/Cr19/Co14 (Spuren: Mo/Ti/Al/Fe)	Ni
4	Nichem 3010	D	Ni91.5/P8.5 (Spuren: Pb)	Ni
5	Nichem HP1151	E	Ni88.4/P11.6	Ni
6	Nichem 1122	F	Ni93/P7	Ni
7	Co	G	Co99.9	Co
8	Stellite 21 (SP 1090)	H	Co66.5/Cr28/Mo5/C0.5	Co
9	Stellite 21 (5% V)	I	Co62.5/Cr28/Mo5/C0.5/V4	Co
10	Permendur 49	J	Co49/Fe49/V2	Co
11	Havar	K	Co42.5/Cr20/Ni13/Mo3/W2.8/Mn1.6	Co
12	Tribaloy T-400C	L	Co53.6/Cr17/Mo27/Si2.4	Co
13	Deloro 40g	M	Co82.1/Cr7.5/C0.3/Si4/Fe5/B1.1	Co
14	Glasverschluss- legierung	N	Fe54/Ni29/Co17	Fe
15	Invar 36	O	Fe64/Ni36	Fe
16	Kovar	P	Fe54/Ni29/Co17	Fe
17	Ti/Al/V	Q	Ti90/Al6/V4	Ti

Materialien mit diesen Übergangsmetallen als Basis sind aufgrund hoher Korrosionsbeständigkeit weit verbreitet und bieten daher gute Voraussetzungen für den Einsatz als Elektrodenmaterialien im alkalischen Medium. Alle untersuchten Materialien eigneten sich dabei für den elektrochemischen Abbau, unterschieden sich jedoch in den möglichen Ausbeuten an **4**. Die Ausbeuten an **4** unter Einsatz der verschiedenen Materialien lagen dabei im Bereich zwischen 0.5 – 1.8 Gew% (Abbildung 40). Die Selektivität des Prozesses ist dabei hervorragend und als einzige Reaktionsprodukte werden Vanillin (**4**) als Hauptprodukt und Acetovanillon (**5**) als Nebenprodukt beobachtet. Die Legierung

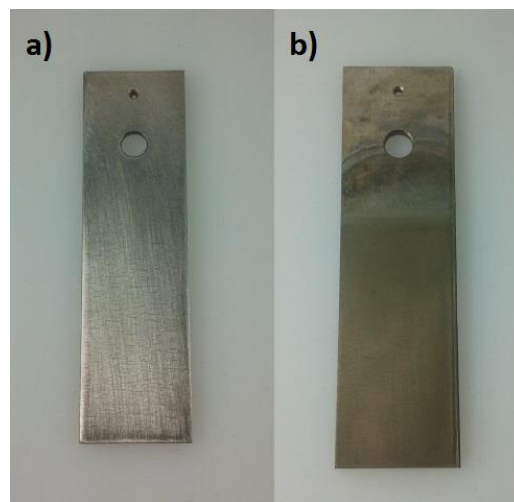
*Waspaloy* stellte dabei ein vielversprechendes Material dar. Die Legierung setzt sich hauptsächlich aus Ni, Cr und Co zusammen (Zusammensetzung *Waspaloy*: Ni58/Cr19/Co14, Spuren von Mo/Ti/Al/Fe). Durch die Anteile an Ni und Co wurde eine Kombination der hohen Korrosionsbeständigkeit von Ni-basierten Materialien mit den hohen Ausbeuten unter Einsatz von Co-Basismaterialien an **4** erwartet. Allerdings konnte lediglich die hohe Korrosionsstabilität Ni-basierter Materialien beobachtet werden. Die Ausbeuten an **4** unter Einsatz dieser Legierung lagen jedoch deutlich unter 1.0 Gew% und stellen damit keinen Fortschritt zu bereits untersuchten Elektrodenmaterialien dar. Die Gegenwart von Cr und Ni in der Legierung führt vermutlich zur Ausbildung einer Oxidschicht, die Co und dessen Ionen an der Oberfläche binden und auf diesem Weg eine Teilnahme am elektrochemischen Oxidationsprozess unterbinden.



**Abbildung 40:** Ausbeuten an Vanillin (**4**) durch elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* unter Einsatz verschiedener Elektrodenmaterialien. Messpunkte oberhalb der grünen Linie überschreiten eine Ausbeute von 1.0 Gew%. Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>.

Die höchsten Ausbeuten an Vanillin (**4**) wurden unter Einsatz von Co-basierten Materialien erzielt. Allerdings stellt Deloro 40g das einzige Material dar, das sich während des Prozesses nicht optisch veränderte und bei dem auch kein Massenverlust beobachtet wurde. Die Ausbeute lag bei 1.1 Gew% und damit deutlich unterhalb der maximalen Werte unter Einsatz von korrosionsempfindlichen Co-Materialien. Der Einsatz korrosionsempfindlicher Materialien, wie SP 1090 und Tribaloy T-400C führte zu Ausbeuten bis zu 1.8 Gew%. Der Einsatz von Ni-basierten Materialien führte in der Regel zu deutlich geringeren Ausbeuten an **4**. Allerdings waren alle untersuchten Ni-basierten Materialien vollständig korrosionsstabil.

Vielversprechend sind die Nichem-Materialien und insbesondere Nichem HP1151. Mit diesem Material konnte ohne Massenverlust durch Korrosion eine Ausbeute an Vanillin **4** von 1.04 Gew% erzielt werden, was bei Ni-basierten Materialien das beste Ergebnis darstellt. Die Nichem-Materialien der Fa. *Atotech* stellen dabei Ni-basierte Materialien dar, die unterschiedliche Phosphor-Anteile aufweisen (Tabelle 62). Ein großer Vorteil dieser Materialien ist, dass die Nichem-Materialien lediglich sehr dünne Schichten bestehend aus NiP in verschiedenen Zusammensetzungen darstellen. Als Trägermaterial für diese dünnen Schichten können verschiedenste Materialien eingesetzt werden.



**Abbildung 41: Oberflächliche Veränderungen an einer Ti/Al/V-Legierung durch im Rahmen des elektrochemischen Abbaus von Lignin. a) Die Anode vor der Elektrolyse, b) die Anode nach der Elektrolyse.**

Sämtliche Fe-basierten Materialien führten zu geringen Ausbeuten unterhalb 1.0 Gew% und litten während des elektrochemischen Prozesses stark unter Korrosion, sodass diese Materialien keine Alternative als Elektrodenmaterialien darstellen. Die untersuchte Ti/Al/V-Legierung führte zu guten Ausbeuten an Vanillin (**4**) von 1.34 Gew%. Zudem konnte kein Massenverlust durch Korrosion während des elektrochemischen Prozesses beobachtet werden. Diese guten Ergebnisse sollten in Reproduktionsexperimenten untermauert werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass bei einem zweiten Einsatz der Elektroden die Ausbeuten an **4** auf 1.63 Gew% steigen. Allerdings war ebenfalls zu beobachten, dass bei weiterem Einsatz der Elektroden ein Einbruch der Ausbeuten auf ca. 1.0 Gew% resultierte (Tabelle 17). Dies ging mit der Ausbildung einer dunklen Oberflächenschicht einher (Abbildung 41). Dies spricht auch in diesem Fall für eine Beeinflussung der Oberfläche durch Passivierung, wie dies bereits bei Co-basierten Materialien beobachtet werden konnte.<sup>[105]</sup>

Tabelle 17: Einfluss des wiederholten Einsatz von Ti/Al/V-Elektroden auf die Ausbeuten an Vanillin (4), Acetovanillon (5), Guajakol (6) und Vanillinsäure (135).

Kürzel	Einsatz der Elektrode	(4) [Gew%]	(5) [Gew%]	(6) [Gew%]	(135) [Gew%]
DSC-271	1	1.34	0.37	0.19	0.31
DSC-280	2	1.63	0.43	0.18	0.67
DSC-283	3	1.02	0.34	0.28	0.80
DSC-289	4	0.99	0.32	0.16	-
DSC-296 <sup>[a]</sup>	5	1.22	0.34	0.27	-
DSC-297 <sup>[b]</sup>	6	1.32	0.38	0.26	0.32

[a] = Erster Einsatz der Elektrode nach mechanischer Abtragung der Oberfläche.

[b] = Zweiter Einsatz der Elektrode nach mechanischer Abtragung der Oberfläche.

Elektrolysebedingungen: : 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>.

Eine mechanische Abtragung der Oberfläche führte zu einer Wiederherstellung der ursprünglichen Aktivität des Elektrodenmaterials und es konnten wieder Ausbeuten von 1.3 Gew% erzielt werden. Ein weiterer Nachteil dieses Materials ist die geringere Selektivität im Vergleich zu Ni- oder Co-basierten Materialien. Unter Einsatz von Ni- und Co-basierten Materialien werden ausschließlich Vanillin (4) und Acetovanillon (5) gebildet. Unter Einsatz von Ti/Al/V als Elektrodenmaterial werden zudem Guajakol (6) und das Überoxidationsprodukt Vanillinsäure (135) sowie weitere Komponenten beobachtet, die lediglich in Spuren auftreten und nicht weiter charakterisiert wurden (Abbildung 42). Eine mögliche Erklärung für die mangelnde Selektivität sowie die Bildung von Überoxidationsprodukten ist die erhöhte Klemmspannung von bis zu 6.8 V, die beim Einsatz der Ti/Al/V-Legierung anliegt. Bei Ni- und Co-basierten Materialien liegt diese zwischen 2.8-3.5 V. Aufgrund der hohen Korrosionsstabilität von Ni-basierten Materialien sowie der hohen Selektivität des elektrochemischen Prozesses unter Einsatz dieser Materialien wurden die folgenden Experimente mit Ni-basierten Materialien durchgeführt.

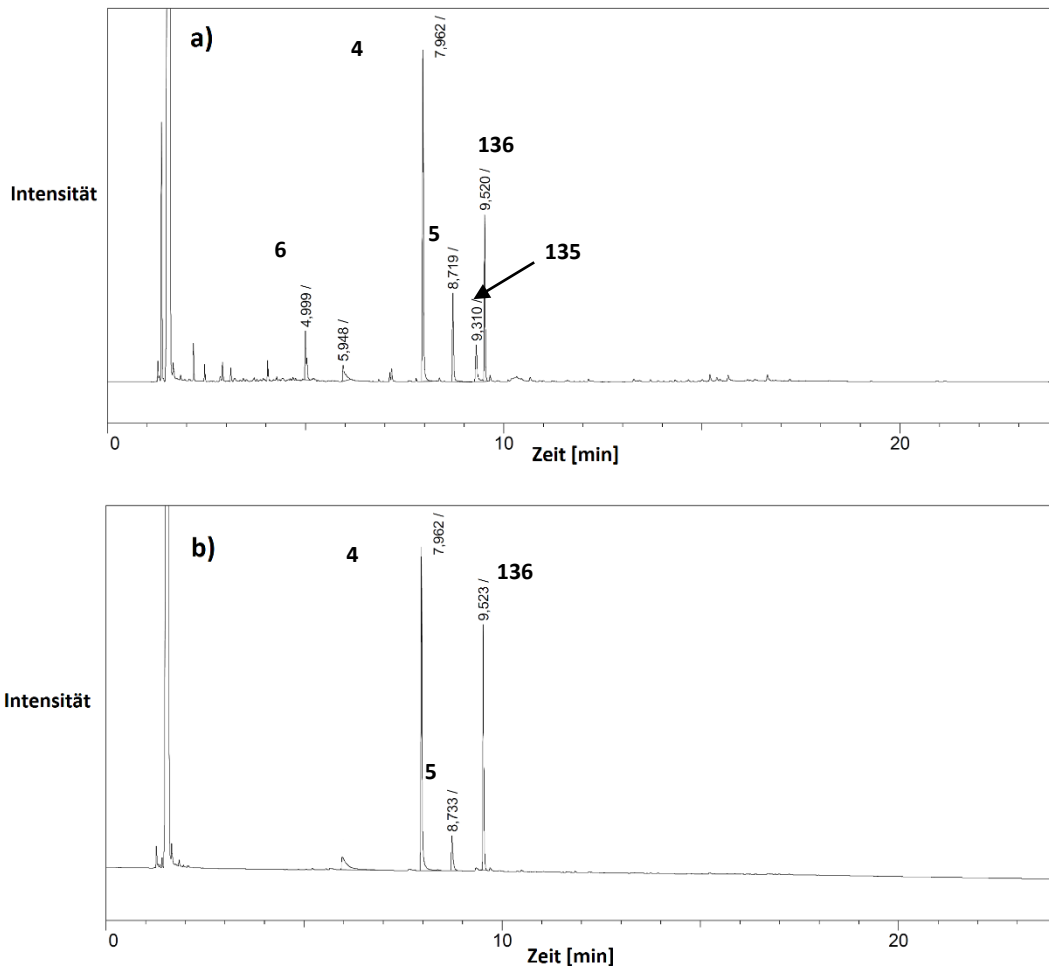


Abbildung 42: Gaschromatogramme der Rohprodukte nach Elektrolyse von *Kraft-Lignin* an a) Ti/Al/V-Legierung und b) Ni-Elektroden.

### 3.3.2 Vorteile von Ni-Schaum- und Netz-Elektroden gegenüber planaren Elektroden

Die in der Vergangenheit beschriebenen elektrochemischen Prozesse für den oxidativen Abbau von Lignin wurden stets bei geringen Stromdichten durchgeführt. Niedrige Stromdichten sind notwendig um die zeitintensiven Transportprozesse, die bei elektrochemischen Prozessen an der Elektrode stattfinden, zu ermöglichen. Die Kombination niedriger Stromdichten mit den in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Ausbeuten bedeutet eine geringe Raum-Zeit-Ausbeute. Für einen erfolgreichen und wirtschaftlichen technischen Prozess ist eine gute Raum-Zeit-Ausbeute eine Grundvoraussetzung. Eine Optimierung lässt sich durch Vergrößerung der Elektrodenoberfläche erreichen. Hierdurch kann bei gleichbleibender effektiver Stromdichte die Stromstärke erhöht und dadurch die Reaktionsdauer verkürzt werden. Durch Einsatz dreidimensionaler Elektrodengeometrien, wie im Falle von Netz- oder Schaumelektroden, lässt sich eine solche Oberflächenvergrößerung realisieren.

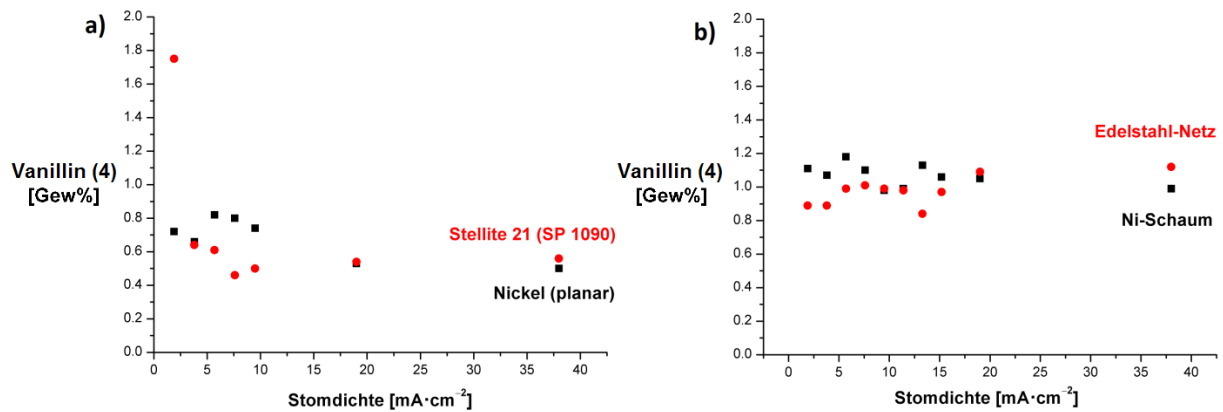


Abbildung 43: Einfluss der Stromdichte auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* an a) planaren Elektroden und b) dreidimensionalen Elektroden.

Unter Einsatz planarer Elektrodenmaterialien brechen die Ausbeuten an **4** bei einem Anstieg der Stromdichte ein. Besonders deutlich wird dies unter Einsatz des Co-basierten Elektrodenmaterials. Hierfür wurde der Einsatz von Ni-Schaum und verschiedenen Netz-Elektroden auf Ni-Basis vergleichend mit verschiedenen planaren Elektrodenmaterialien untersucht. In Abbildung 43 ist der Einfluss der Stromdichte unter Einsatz planarer Elektroden, sowie der vielversprechendsten dreidimensionalen Elektrodengeometrien dargestellt. Im Falle planarer Elektroden bestehend aus der Co-Basislegierung SP 1090 führt bereits eine Erhöhung der Stromdichte von  $1.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  auf  $3.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  zu einem Einbruch der Ausbeute an **4** von 1.8 Gew% auf 0.6 Gew%. Bei einer Stromdichte von  $38 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  wird sowohl unter Einsatz von Ni als auch SP 1090 lediglich eine Ausbeute im Bereich zwischen 0.5 - 0.6 Gew% erzielt. Durch Einsatz Ni-basierter dreidimensionaler Elektroden können deutlich höhere relative Stromdichten realisiert werden. Die Stromdichte bezieht sich dabei immer auf den geometrischen Ausschnitt der Elektrode, dies bedeutet, dass die effektive Stromdichte deutlich geringer ist. Unter Einsatz von Ni-Schaum- und Edelstahl-Netz-Elektroden können unabhängig von der eingesetzten Stromdichte im Bereich zwischen  $1.9 - 38.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  konstante Ausbeuten an **4** im Bereich von 1.0 Gew% erzielt werden. Bei einer hohen Stromdichte von  $38.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  liegen die Ausbeuten sogar im Bereich zwischen 1.0 – 1.2 Gew%. Durch die Maschenstruktur der Elektroden ist die Oberfläche im Vergleich zu planaren Elektroden stark vergrößert. Besonders ausgeprägt ist dies bei den Ni-Schaumelektroden, da die Oberfläche um den Faktor 80 vergrößert ist im Vergleich zu einer planaren Elektrode (Abbildung 44). Die Ni-Schaum-Elektrode besitzt eine Matrix aus aufgeschäumten Polypropylen, die nachträglich mit chemisch abgeschiedenem Ni beschichtet wird. Durch die eingesetzte Methode zur Abscheidung von Ni in Gegenwart von Hypophosphit werden vermutlich geringe Mengen an Phosphor im einstelligen Prozentbereich in das System eingebaut werden.



Abbildung 44: Foto einer Ni-Schaum-Elektrode.

Charakteristisch für den Einsatz von Ni-Schaumelektroden ist jedoch, dass Ausbeuten an Vanillin (**4**) durch wiederholten Einsatz in basischen, ligninhaltigen Lösungen zunehmen. In Abbildung 45 ist der Anstieg der Ausbeute innerhalb der ersten 10 Elektrolysen unter identischen Bedingungen dargestellt. Verantwortlich für diesen Effekt ist vermutlich die oberflächliche Veränderung der Elektrode durch die Behandlung im alkalischen Medium. An Luftsauerstoff neigt Ni zur Passivierung.<sup>[113]</sup> Durch die elektrochemische Behandlung wird diese inerte Ni-Oxidschicht in die reaktive NiOOH-Schicht überführt, was letztlich eine Steigerung der Ausbeute mit sich bringt.

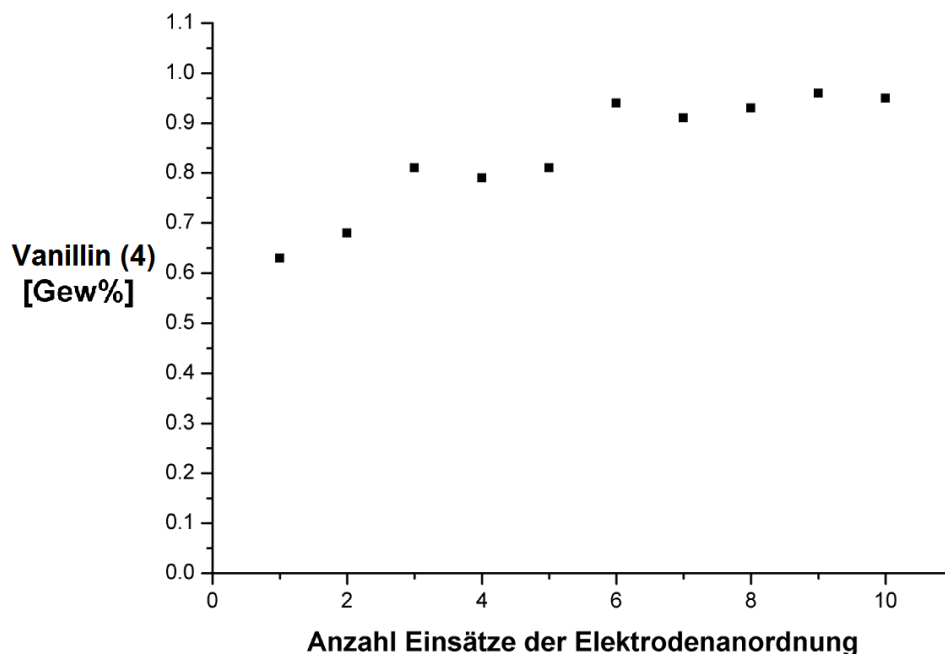


Abbildung 45: Auswirkungen von wiederholtem Einsatz von Ni-Schaumelektroden auf die Ausbeuten an Vanillin (**4**) im Rahmen des elektrochemischen Abbaus von Lignin. Elektrolysebedingungen: 0.525 g *Kraft-Lignin*, 85 g 3 M NaOH, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

An planaren Ni-Elektroden konnte solch eine Ausbeutensteigerung bei wiederholtem Einsatz nicht beobachtet werden. Verantwortlich sind auch hier vermutlich die im Vergleich zum Ni-Schaum

deutlich geringere Oberfläche sowie der schlechtere Massentransfer. Dadurch wird der positive Einfluss einer oberflächlichen Veränderung des Nickels nivelliert. Hinzu kommt, dass es sich bei den eingesetzten Ni-Schäumen um ein Ni/P-System handelt. Die Aktivierung ist daher an planaren Ni-Elektroden nicht direkt vergleichbar.

### 3.3.3 Anwendung des Prozesses auf verschiedene Ligninsorten

*Kraft-Lignin* stellt die Ligninquelle mit dem größten Produktionsvolumen dar.<sup>[26]</sup> Neben diesem Prozess sind der Organosolv-, Acetosolv- und Granit-Prozess die am weitesten verbreiteten Methoden zur Gewinnung von Cellulose und dem Abfallprodukt Lignin. Der Soda-Prozess unterscheidet sich vom *Kraft-Prozess*-lediglich durch die Abwesenheit von Natriumsulfid in der Reaktionslösung.

**Tabelle 18:** Für den elektrochemischen Abbau eingesetzte Ligninsorten sowie das für den jeweiligen Prozess relevante Reaktionsmedium und der Ursprung der verarbeiteten Biomasse.

Eintrag	Kennung	Prozess	Reaktionsmedium	Biomassenursprung
1	L1	Kraft	Wässrige NaOH, Na <sub>2</sub> S	Koniferen
2	L2	Kraft	Wässrige NaOH, Na <sub>2</sub> S	Eukalyptus
3	L3	Organosolv	Ethanol	Laubholz
4	L4	Acetosolv	Aceton	Stroh
5	L5	Granit	Wässrige NaOH	Bagasse

Organosolv- und Acetosolv-Prozess unterscheiden sich vom *Kraft-Prozess* hauptsächlich durch den Einsatz von Ethanol bzw. Aceton als Lösungsmittel während des Prozesses. Auch bei diesen Prozessen wird bei Temperaturen bis zu 180 °C und Drücken bis zu 10 bar gearbeitet. Neben dem eingesetzten Prozess hat zudem der Ursprung der Biomasse einen Einfluss auf das erhaltene Lignin. Der Einfluss der unterschiedlichen Ligninsorten sowie der ursprünglich eingesetzten Biomasse auf den in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen elektrochemischen Prozess an Ni-Schaumelektroden, wurde daraufhin untersucht. Eine Aufstellung der verschiedenen Ligninsorten und dem Biomasseursprung ist in Tabelle 18 dargestellt. Insbesondere der Vergleich zwischen den *Kraft-Lignin*-Sorten aus Koniferen und Eukalyptus ist dabei interessant.

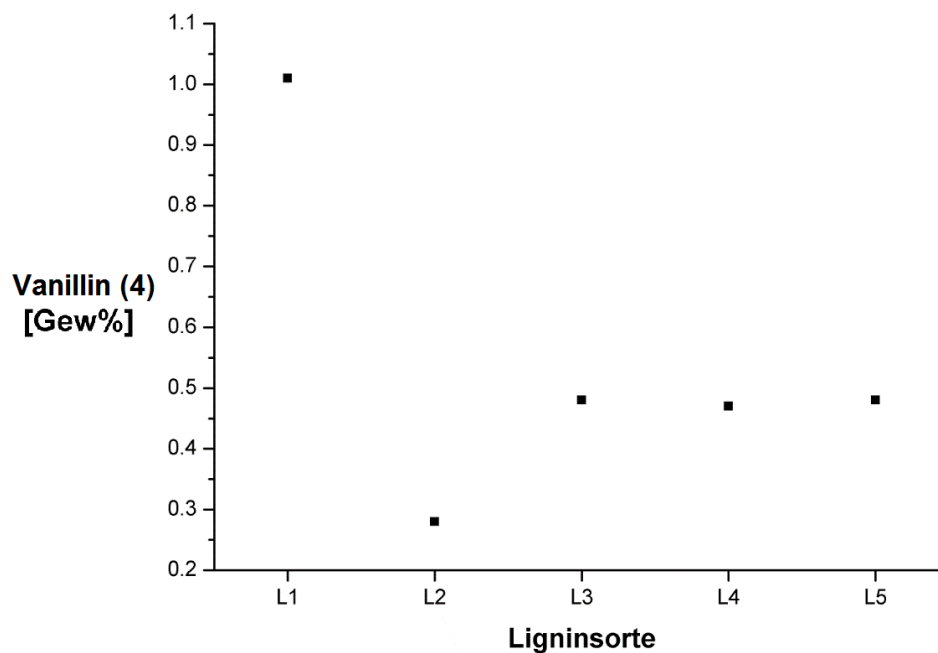


Abbildung 46: Einfluss der Ligninsorte auf die Ausbeute an Vanillin (4) durch elektrochemischen Abbau von Lignin an Ni-Schaumelektroden. Informationen über den Gewinnungsprozess und den Biomassenursprung der Ligninsorten L1 – L5 sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Die Ausbeuten an Vanillin bei Einsatz verschiedener Ligninsorten ist in Tabelle 52 zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass der angewendete elektrochemische Prozess am besten für die Umsetzung von *Kraft-Lignin*, das aus Koniferen gewonnen wurde, geeignet ist. Die Ausbeuten liegen hier, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben im Bereich von 1.0 Gew%. Die gute Eignung für diesen elektrochemischen Prozess resultiert vermutlich aus den ähnlichen Bedingungen während des *Kraft*- und des elektrochemischen Prozesses. Die anderen untersuchten Ligninproben lösen sich zwar ebenfalls vollständig, aber insbesondere die durch den Organosolv- und Acetosolv-Prozess gewonnenen Ligninsorten lösen sich erst bei Temperaturen >70 °C vollständig. Durch die schlechtere Löslichkeit zeichnen sich diese Ligninsorten durch ein schlechteres Quellverhalten der Ligninpartikel aus, was den Zugang reaktiver Stellen am Partikel zur Elektrodenoberfläche verschlechtert. Der Vergleich der Ausbeuten an **4** durch Umsetzung der Ligninsorten L1 und L2 zeigt, dass der Ursprung der Biomasse ebenfalls einen entscheidenden Einfluss hat. Beide Ligninsorten wurden durch den *Kraft*-Prozess gewonnen. Bei der Sorte L2, die zu einer Ausbeute von ca. 0.3 Gew% nach elektrochemischer Behandlung führte, wurde Eukalyptus als Biomasse eingesetzt. Diese zeichnet sich durch einen geringeren Anteil an Guajacyl-Einheiten im Lignin aus.<sup>[11,26]</sup> Dies hat zur Folge, dass weniger Vanillin (**4**) durch den Abbau gewonnen werden kann. Syringaldehyd (**33**), der durch den Abbau von Sinapyleinheiten gebildet werden könnte wird aber ebenfalls nicht als Produkt beobachtet. Dies kann durch den erhöhten Elektronenreichtum dieses Aromaten im Vergleich zu Vanillin (**4**) erklärt werden (Abbildung 47).

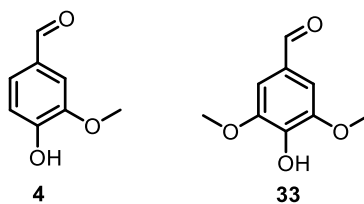


Abbildung 47: Vanillin (4) und der elektronenreichere Aromat Syringaldehyd (33).

Selbst wenn im Rahmen des elektrochemischen Prozess Syringaldehyd gebildet wird, so wird dieser vermutlich direkt an der Elektrodenoberfläche weiteroxidiert und durch Oligomer- bzw. Polymerbildung der Reaktionslösung entzogen. Aufgrund der guten Eignung des aus Koniferen gewonnenen *Kraft-Lignins* wurde dieses als Rohstoff für alle weiteren Untersuchungen eingesetzt.

### 3.3.4 Aktivierung von Ni-Schaumelektroden

In Abschnitt 3.3.3 wurde beschrieben, dass der wiederholte Einsatz von Ni-Schaumelektroden im Rahmen des elektrochemischen Abbaus von *Kraft-Lignin* zu einer Erhöhung der Ausbeute an **4** führt. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei der elektrochemischen Behandlung von Schwarzlauge beobachtet, deren Ergebnisse in Abschnitt 3.4 besprochen werden. Der Effekt der Aktivierung fällt allerdings bei elektrochemischer Behandlung von Schwarzlauge stärker aus und die maximale Ausbeute an Vanillin (**4**), die auf diesem Weg erzielt werden kann, erhöht sich deutlich. In Tabelle 19 sind die maximalen Ausbeuten an **4** durch Behandlung an Edelstahl-Netz-, neuem Ni-Schaum, und unterschiedlich aktivierten Ni-Schaumelektroden zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass der wiederholte Einsatz von Ni-Schaumelektroden für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* einen positiven Einfluss im Hinblick auf die Ausbeuten an **4** hat. Die Steigerung der Ausbeute an **4** im Vergleich zu neuen Ni-Schaumelektroden beträgt hierbei etwa 40% (Vergleiche Tabelle 19 Experimente DSC-492 und NBE-581). Stärker tritt dieser Effekt durch elektrochemische Behandlung der Elektroden in Schwarzlauge auf. Nach mehrmaliger Behandlung der Ni-Schaumelektroden in vollständig abgereicherter Schwarzlauge (siehe Abschnitt 3.2.2) und anschließender Durchführung eines Kontroll-experiments zum elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* steigt die Ausbeute an **4** im Vergleich zu neuen Ni-Schaumelektroden um ca. 120% an. Im Vergleich zu in *Kraft-Lignin*-haltigen Lösungen aktivierten Ni-Schaumelektroden beträgt der Anstieg der Ausbeute an **4** ca. 60%. Die Behandlung von Ni-Schaumelektroden in Schwarzlauge stellt dabei den effizientesten Weg dar, um die Ausbeute an Ni-Schaumelektroden zu steigern.

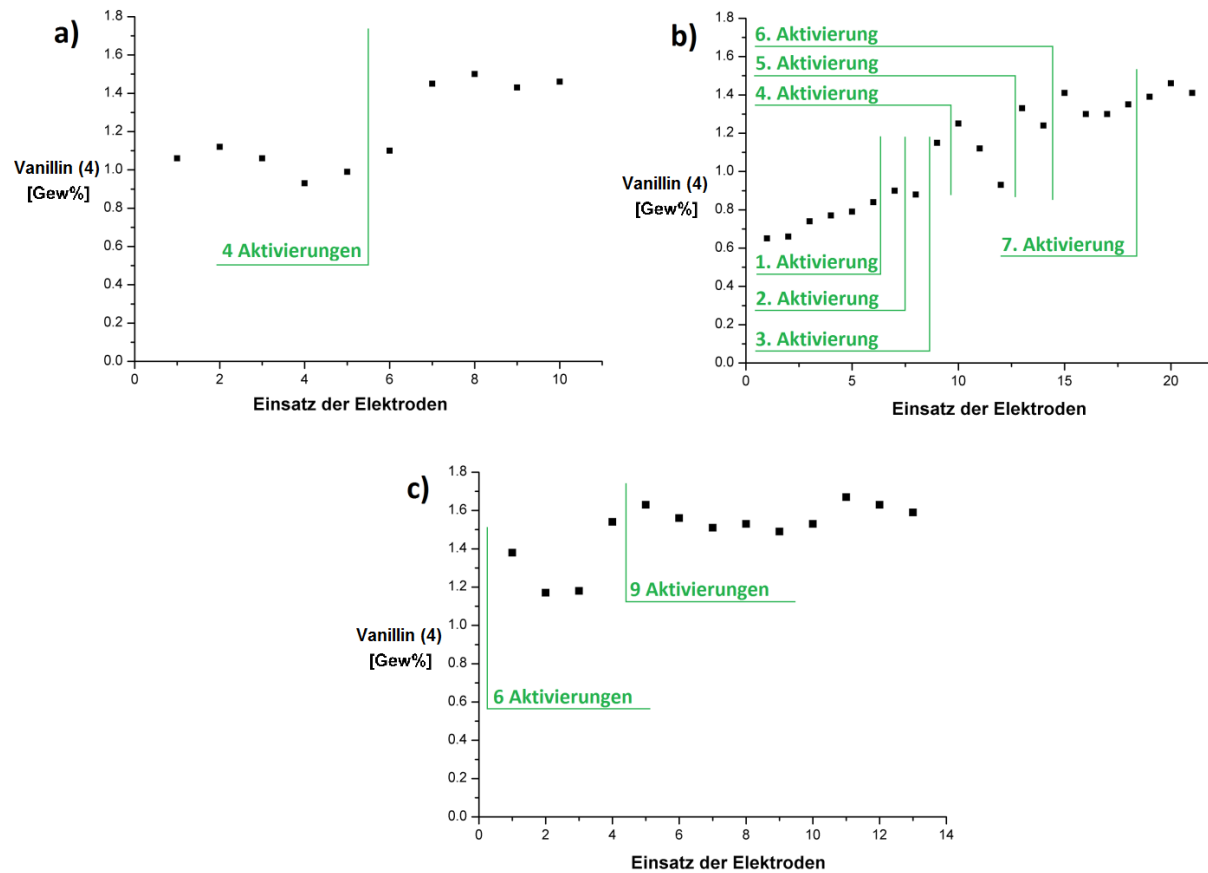
**Tabelle 19:** Einfluss verschiedener Aktivierungsmethoden auf die Ausbeuten an **4** durch Einsatz von Ni-Schaumelektroden im Vergleich mit Edelstahl-Netz-Elektroden.

Kürzel	Elektroden	<b>4</b> [mg]	<b>4</b> [Gew%]
DSC-341	Edelstahl-Netz	5.96	1.13
DSC-492	Ni-Schaum (neu)	3.53	0.68
NBE-581	Ni-Schaum (Lignin-aktiviert) <sup>[a]</sup>	4.99	0.95
DSC-651	Ni-Schaum (Schwarzlauge-aktiviert) <sup>[b]</sup>	7.96	1.52

[a] = Aktivierung erfolgte durch 10 identische Elektrolysen von *Kraft-Lignin* gemäß AAV2; Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

[b] = Aktivierung erfolgte gemäß AAV14.

Die Ausbildung einer oberflächenaktiven Spezies, die in Gegenwart der Schwarzlaugebestandteile ausgebildet wird, ist eine mögliche Erklärung für die Erhöhung der Elektrodenaktivität bis zu einem Maximum von ca. 1.5 Gew%. Die Abscheidung von Oligomeren an verschiedenen Elektrodenoberflächen aus phenolhaltigen Lösung ist dabei bekannt.<sup>[114]</sup> Solche Oligomerschichten können das Oxidationspotential oberflächenaktiver Spezies beeinflussen und sich auf diesem Weg positiv auf den elektrochemischen Prozess auswirken. Die Ausbildung dieser Schicht kann durch wiederholten Einsatz der Elektroden in Schwarzlauge erzielt werden und die Aktivität der Elektroden bleibt dauerhaft hoch. Hierzu wurden Ni-Schaumelektroden eingesetzt, die durch wiederholten Einsatz für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* bereits Ausbeuten an **4** im Bereich von ca. 1.0 Gew% erzielten (Abbildung 48a). Hierbei hat sich gezeigt, dass durch insgesamt vier Behandlungen der Elektroden in abgereicherter Schwarzlauge gemäß AAV14 eine dauerhafte Aktivierung der Elektroden erreicht wird, die konstante Ausbeuten im Bereich von 1.5 Gew% ermöglichen. In weiteren Experimenten wurde untersucht, wie schnell sich die Aktivierung durch Behandlung in Schwarzlauge einstellt und wie viele Behandlungsschritte in Schwarzlauge für eine dauerhafte Aktivierung der Elektroden erforderlich sind (Abbildung 48b). Für diese Untersuchung wurden neue Ni-Schaumelektroden eingesetzt und diese zunächst ohne Aktivierung für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* eingesetzt. Hierdurch findet zunächst ein moderater Anstieg der Ausbeute an **4** auf bis zu 0.9 Gew% statt. Anschließend wurden schrittweise Aktivierungen gemäß AAV14 durchgeführt und nach jeder Aktivierung durch eine Kontrollelektrolyse von *Kraft-Lignin* gemäß AAV2 der Verlauf der Aktivierung überprüft.



**Abbildung 48:** Einfluss der elektrochemischen Vorbehandlung von Ni-Schaumelektroden in vollständig abgereicherter Schwarzlauge gemäß AAV14 auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin*. a) Einfluss der Vorbehandlung auf zuvor für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* genutzte Ni-Schaumelektroden, b) Einfluss der Anzahl an Vorbehandlungsschritten auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin*, c) Limitierung und Optimierung des Vorbehandlungsprozesses durch initiale, wiederholte Behandlung neuer Ni-Schaumelektroden in Schwarzlauge.

Nach drei Behandlungsschritten der Elektroden in Schwarzlauge konnte ein erster sprunghafter Anstieg der Ausbeute an **4** von 0.9 auf 1.2 Gew% beobachtet werden (Abbildung 48b). Durch einen weiteren Aktivierungsschritt wurde die Ausbeute an **4** weiter auf 1.3 Gew% erhöht. An diesem Punkt wurden zwei weitere Kontrollelektrolysen in *Kraft-Lignin* gemäß AAV2 durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Aktivierung an diesem Punkt bereits dauerhaft ist. Hierbei hat sich gezeigt, dass nach vier Aktivierungsschritten zwar bereits hohe Ausbeuten von bis zu 1.3 Gew% erzielt werden können, allerdings die Aktivierung nicht anhält und in den folgenden Kontrollexperimenten die Ausbeute erneut auf 0.9 Gew% abfiel. Ein weiterer, fünfter Aktivierungsschritt führte jedoch zu einer Reaktivierung der Oberfläche und es konnten erneut Ausbeuten im Bereich von 1.3 Gew% erzielt werden. In einem weiteren folgenden Kontrollexperiment wurde allerdings auch hier wieder eine Verringerung der Aktivität und eine geringere Ausbeute von **4** im Bereich von 1.2 Gew% erzielt werden. Weitere Aktivierung in Schwarzlauge durch die Aktivierungsschritte sechs und sieben führten anschließend jedoch zu einer, im Rahmen der durchgeführten Kontrollexperimente, dauerhaften Aktivierung der Elektrode und es wurden konstante Ausbeuten an **4** im hohen Bereich

von 1.5 Gew% erzielt. Hierbei hat sich gezeigt, dass durch eine schrittweise Behandlung der Elektroden zunächst leichte Anstiege der Ausbeuten an Vanillin (**4**) zu beobachten sind. Die Stabilität der Elektrode im Hinblick auf konstante Ausbeuten an **4** stellt sich erst nach mehrfacher Behandlung und ca. sechs Behandlungsschritten ein. Ein deutlicher Anstieg der Ausbeuten ist jedoch bereits nach drei Behandlungen der Elektrode in Schwarzlauge zu beobachten. Diese Aktivierung ist zunächst nicht nachhaltig und nach wiederholtem Einsatz der Elektroden zum elektrochemischen Abbau von Lignin brechen die Ausbeuten an **4** wieder ein. Möglicherweise ist zu diesem Zeitpunkt die ausgebildete Oberflächenschicht noch nicht stabil genug, wird abgetragen und es folgt der Einbruch der Ausbeuten. Durch weitere Behandlung stellt sich jedoch eine Stabilität der Ausbeuten an **4** unter Einsatz aktivierter Elektroden ein und es kann kein Ausbeuteneinbruch mehr beobachtet werden. Untersucht wurde zudem, nach welcher Anzahl an Aktivierungsschritten der Ni-Schaumelektroden die maximale Aktivierung bzw. Ausbeute an **4** durch den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* erreicht werden kann. Hierzu wurden neue Ni-Schaumelektroden initial sechs Behandlungsschritten unterzogen. Diese initiale Aktivierung führt direkt zu hohen Ausbeuten an **4** allerdings unterlagen die Ausbeuten an **4** in Reproduktionsexperimenten noch Schwankungen, sodass weitere Aktivierungsschritte durchgeführt wurden. Nach insgesamt neun Aktivierungsschritten wurden konstant hohe Ausbeuten an **4** erzielt im Bereich zwischen 1.5 -1.6 Gew%. Da diese hohe Anzahl an Aktivierungsschritten keine weitere Verbesserung der Ausbeuten an **4** zur Folge hatte, stellt dieser Ausbeutenbereich bislang das Maximum der möglichen Vanillin (**4**)-Ausbeute durch elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* unter Einsatz aktivierter Ni-Schaumelektroden dar.

### **3.3.5 Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von Lignin**

Ein wichtiger Parameter für einen elektrochemischen Prozess stellt die applizierte Ladungsmenge dar. Da viele verschiedene elektrochemische Umwandlungen am Ligningerüst stattfinden können und zudem das Molekulargewicht des Biopolymers sehr uneinheitlich ist, wird die applizierte Ladungsmenge meist auf die Einwaage an Lignin bezogen und nicht auf die unbekannte Stoffmenge. Eine Optimierung dieses Parameters ermöglicht es die Kosten für den Strom sowie die Reaktionsdauer zu reduzieren. Hierzu wurde der Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf die Ausbeute an Vanillin (**4**) an Edelstahl-Netz-Elektroden, neuen Ni-Schaumelektroden sowie aktivierten Ni-Schaumelektroden systematisch in einem Bereich von 0 – 2688 C·g<sup>-1</sup> untersucht. Das Ergebnis der Reihenexperimente ist in Abbildung 49 dargestellt.

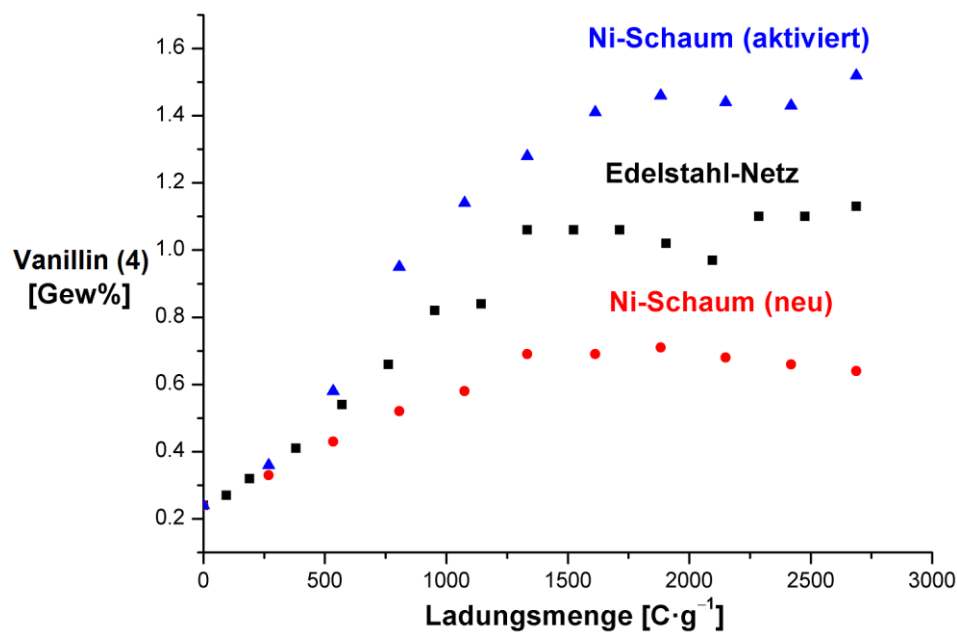


Abbildung 49: Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* an neuen Ni-Schaumelektroden, Edelstahl-Netz-Elektroden und aktivierten Ni-Schaumelektroden. Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 80 °C, 38 mA·cm<sup>-2</sup>.

Hierbei ist auffällig, dass bereits ohne Applikation von elektrischer Ladung eine geringe Menge von Vanillin (**4**) in der Reaktionslösung vorliegt. Dies sind Relikte aus dem *Kraft*-Prozess. Bereits bei diesem Gewinnungsprozess finden Fragmentierungsreaktionen statt, die zur Freisetzung von niedermolekularen Phenolderivaten wie **4** führen. Im Rahmen des *Lignoboost*-Prozesses, bei dem das *Kraft-Lignin* aus der Schwarzlauge ausgefällt wird, bleiben Anteile der gebildeten niedermolekularen Phenolderivate am *Kraft-Lignin* adsorbiert. Durch Lösen des *Kraft-Lignins* in Natronlauge und anschließende Neutralisation, Filtration und Flüssig-Flüssig-Extraktion erhält man Zugang zu diesen geringen Mengen an **4**. Durch elektrochemische Behandlung der Reaktionslösung ist unabhängig von den eingesetzten Elektroden ein nahezu linearer Anstieg der Vanillin (**4**)-Ausbeute bis zu einer applizierten Ladungsmenge von ca. 1300 C·g<sup>-1</sup> zu beobachten. Der Einsatz der genannten unterschiedlichen Elektroden führt innerhalb dieses Bereichs zu einem unterschiedlich steilen Anstieg der Ausbeute an Vanillin (**4**). Auffällig ist hier der deutliche Unterschied zwischen aktivierten und neuen Ni-Schaumelektroden bzgl. der Ausbeuten an **4** bei Ladungsmengen <1300 C·g<sup>-1</sup>. Durch Einsatz von Ni-Schaumelektroden wird hier eine deutlich höhere Ausbeute an **4** bis zu ca. 1.3 Gew% erzielt. Unter Einsatz neuer Ni-Schaumelektroden liegt die Ausbeute an **4** in diesem Bereich applizierter Ladung lediglich bei ca. 0.6 Gew%. Die Beobachtung einer Sättigungskurve bei Applikation von Ladung >1300 C·g<sup>-1</sup> ist jedoch bei den untersuchten Materialien identisch. Ab dieser Ladungsmenge wird keine weitere Bildung von **4** durch weitere Applikation von Ladung mehr beobachtet und die Ausbeute stagniert. Für dieses Verhalten ergeben sich prinzipiell zwei Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen, dass durch die Applikation weitere Ladung Vanillin (**4**) genauso

schnell durch die elektrochemische Behandlung verbraucht wird, wie es gebildet wird und es zu einer Gleichgewichtseinstellung kommt und zum anderen, dass weder weiteres Vanillin (**4**) gebildet noch bereits vorhandenes verbraucht wird. Aufgrund der Tatsache, dass die Bildung des Überoxidationsproduktes Vanillinsäure (**135**) in keinem Experiment beobachtet werden konnte, ist die Annahme, dass weder Vanillin (**4**) gebildet noch verbraucht wurde die wahrscheinlichere. Um dies zu überprüfen, wurden Kontrollexperimente durchgeführt. Hierzu wurde Vanillin (**4**) gelöst in Natronlauge einer direkten elektrochemischen Behandlung sowohl an Ni-Schaum- als auch an Edelstahl-Netz-Elektroden bei einem drastischen Ladungsüberschuss von 31 bzw. 58 F bezogen auf die eingesetzte Menge an Vanillin (**4**) unterzogen.

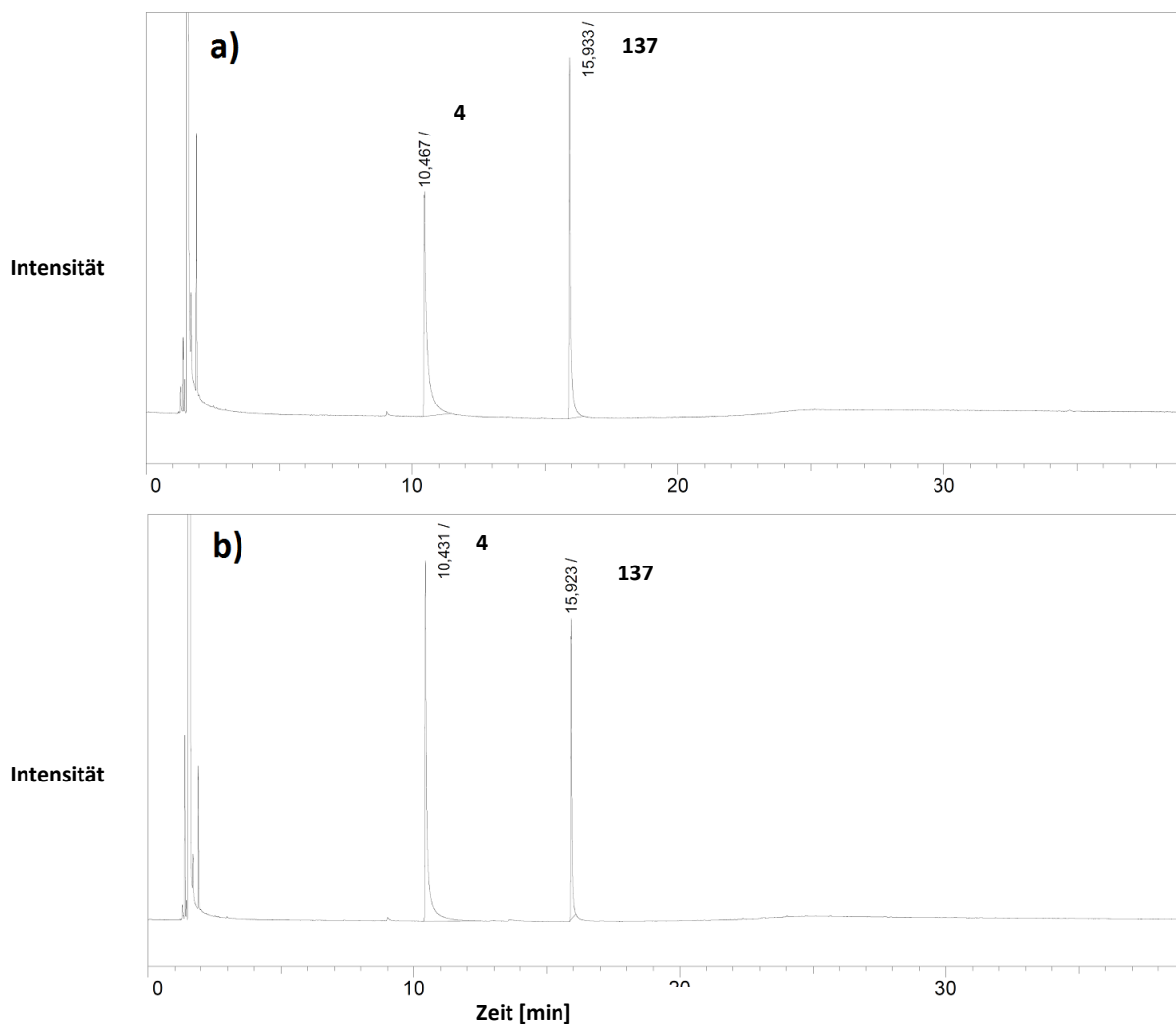


Abbildung 50: Gaschromatographische Untersuchung des Rohrprodukts nach elektrochemischer Behandlung von Vanillin (**4**) an a) Edelstahl-Netz-Elektroden und b) Ni-Schaumelektroden. Elektrolyseparameter: 85 g 3 M NaOH, 80 °C, 38 mA·cm<sup>-2</sup> a) 5.43 mg **4** und 58 F·mol<sup>-1</sup>, b) 10.21 mg **4** und 31 F·mol<sup>-1</sup>.

Die Produktisolierung erfolgte anschließend durch Neutralisation gefolgt von Flüssig-Flüssig-Extraktion. In keinem der Experimente konnte ein deutlicher Verlust an Vanillin (**4**) im Anschluss an

die elektrochemische Behandlung beobachtet werden. Geringe Verluste an Vanillin (**4**) lassen sich in diesen Experimenten durch den Aufarbeitungsprozess erklären. Zudem konnten bei der anschließenden gaschromatographischen Untersuchung keine Neben- oder Überoxidationsprodukte beobachtet werden. Vanillin (**4**) war die einzige Komponente die im Anschluss an die elektrochemische Behandlung zurückgewonnen wurde (Abbildung 50). Die Widerstandsfähigkeit von **4** gegenüber den Oxidationsbedingungen an Ni-basierten Materialien ist eine Grundvoraussetzung für den Erfolg der Methode insbesondere im Hinblick auf die Bildung von Überoxidationsprodukten und die Selektivität des Prozesses. Das maximale Oxidationspotential wird an Ni-Elektroden durch das Potential des Systems NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> bestimmt. Durch die Aldehydfunktion ist Vanillin (**4**) deutlich elektronenärmer als beispielsweise Guajakol (**5**). Dies verhindert eine Überoxidation von **4** unter den herrschenden Reaktionsbedingungen an Ni-Elektroden.

### 3.3.6 Erhöhung der Rohproduktqualität durch oxidative Entfernung elektronenreicher aromatischer Verbindungen

Im Rahmen der Untersuchung des Einflusses der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* in Abschnitt 3.3.4 wurde beobachtet, dass durch die elektrochemische Behandlung nicht nur Vanillin (**4**) gebildet, sondern auch andere im *Kraft-Lignin* auftretende Komponenten aus der Reaktionslösung entfernt werden. Vergleicht man die Gaschromatogramme der Rohprodukte nach einer applizierten Ladungsmenge von 2688 C·g<sup>-1</sup> und ohne elektrochemische Behandlung erkennt man, dass Komponenten wie Guajakol (**6**) und das Stilbenderivat **29** nach einer elektrochemischen Behandlung nicht mehr beobachtet werden können. Ohne elektrochemische Behandlung hingegen, werden diese Komponenten im Rohprodukt beobachtet. In Abbildung 52 sind die Gaschromatogramme der jeweiligen Rohprodukte vergleichend dargestellt. Die Anreicherung von Vanillin (**4**) durch die elektrochemische Behandlung ist hierbei gut zu erkennen. Eine effektive Zunahme an Acetovanillon (**5**) ist zwar nicht zu beobachten, allerdings kann dieses Produkt auch nach elektrochemischer Behandlung noch aus der Reaktionslösung isoliert werden. Die Komponenten **6** und **29** hingegen werden nicht beobachtet. Die elektronische Struktur der Komponenten **4** bis **29** liefert hierfür eine Erklärung. Die Phenolderivate **4** bis **29** liegen im alkalischen Medium alle als elektronenreiche Phenolate vor. Bei den Komponenten **4** und **5** wird dieser Effekt aufgrund der in Konjugation stehenden Carbonylfunktion etwas nivelliert, was eine Erhöhung des Oxidationspotentials mit sich bringt (Abbildung 51).

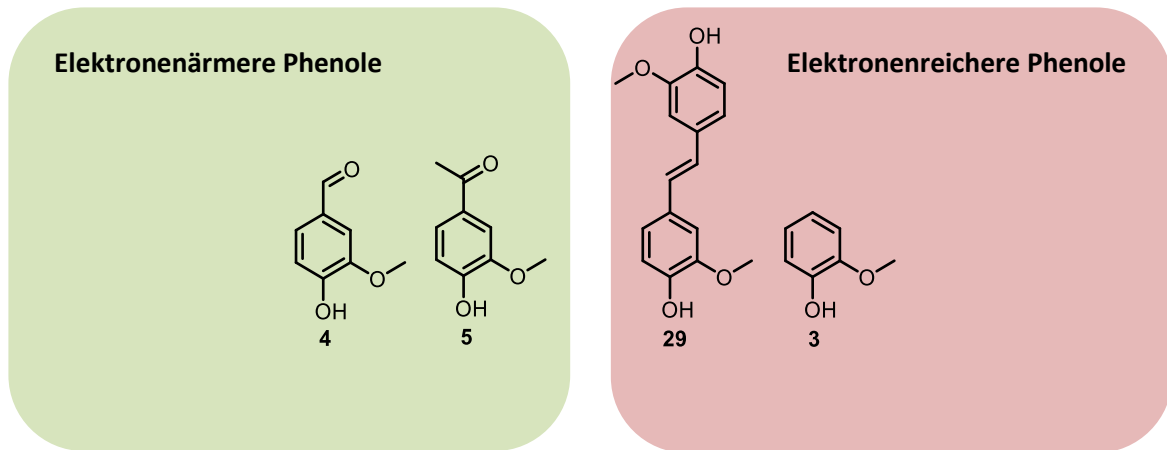


Abbildung 51: An *Kraft-Lignin* adsorbierte Phenolderivate die sich aufgrund durch unterschiedlichen Elektronenreichtum unterscheiden.

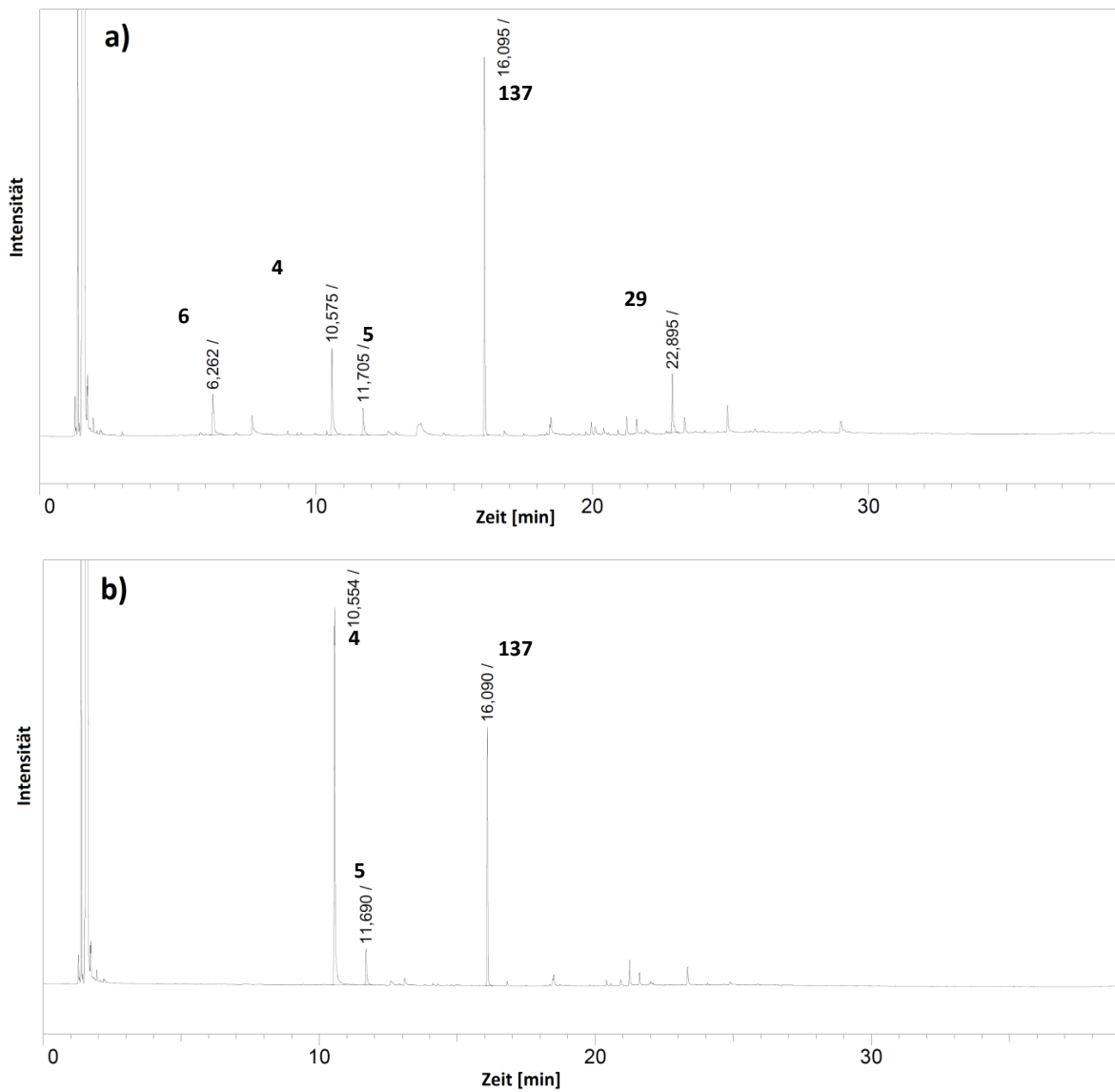
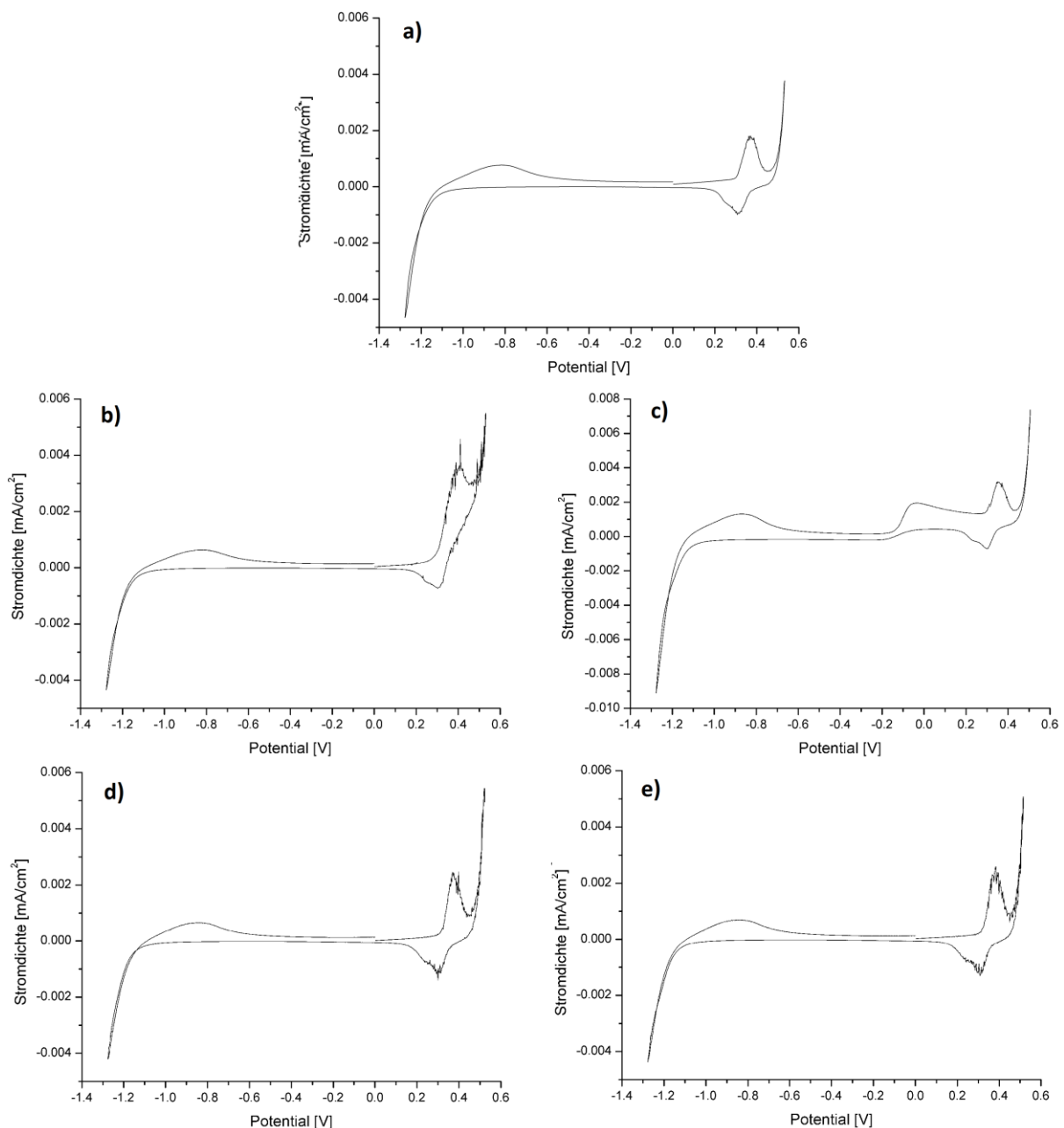


Abbildung 52: Einfluss der elektrochemischen Behandlung von *Kraft-Lignin* auf die Produktverteilung und -qualität, a) Rohproduktzusammensetzung ohne elektrochemische Behandlung, b) Rohproduktverteilung nach elektrochemischer Behandlung; Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 80 °C, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, Edelstahl-Netz-Elektroden.

Die Kontrolle des Potentials erfolgt bei einer Oxidation an Ni-basierten Elektroden im alkalischen Medium durch das Oxidationspotential des Systems NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>. Ab einem Potential von ca. 0.40 V (gegen Ag/AgCl) beginnt unter Einsatz von 1 M NaOH als Elektrolyt die reversible Oxidation von oberflächlichem Ni(OH)<sub>2</sub> zu NiOOH.<sup>[115]</sup> Dies stellt in diesem System das limitierende Potential für Oxidationsprozesse dar. Elektronenreichere Phenolderivate wie Guajakol (**6**) und das Stilbenderivat **29** neigen daher unter den oxidativen Bedingungen an Ni-basierten Elektroden eher zur Überoxidation und zur Bildung von Oligomeren und Polymeren als die elektronenärmeren Phenolderivate **4** und **5**. Die Oxidationspotentiale der Komponenten **4**, **5**, **6** und **29** wurden zum Vergleich mittels Cyclovoltammetrie an einer Ni-Arbeits Elektrode in 3 M NaOH bestimmt, um die Annahme der elektrochemischen Oxidation elektronenreicherer Phenolderivate zu untermauern (Abbildung 53). Zunächst wurde in einer Vergleichsmessung ohne Zugabe eines Analyten ein Cyclovoltammogramm im Potentialbereich zwischen -1.3 bis +0.5 V aufgenommen (Abbildung 53a). Hierbei war deutlich die reversible Oxidation der Oberflächenspezies der Ni-Arbeits Elektrode zu beobachten. Aufgrund der höheren Basenkonzentration im Vergleich zum oben genannten Literaturwert ist hier bereits ab einem Potential von ca. 0.3 V die Oxidation der Oberflächenspezies zu beobachten. Bei Zugabe des Analyten Guajakol (**6**) verändert sich das Cyclovoltammogramm deutlich (Abbildung 53b). In Gegenwart des elektronenreichen Aromaten wird eine deutliche Verbreiterung des Oxidationssignals der Oberflächenspezies beobachtet. Dies ist auf einen Verbrauch der neu gebildeten Oberflächenspezies durch den oxidationsempfindlichen Analyten zurückzuführen. Die Elektropolymerisation von Guajakol (**6**) an einer Platin-Arbeits Elektrode im alkalischen Medium ist dabei ein bekanntes Phänomen.<sup>[114]</sup> Die gebildeten Polymere scheiden sich dabei auf der Elektrodenoberfläche ab und beeinflussen sowohl die Oxidations- bzw. Reduktionseigenschaften der eingesetzten Arbeits Elektrode als auch die Affinität verschiedener Substrate zur Elektrodenoberfläche. Dies ist auch eine mögliche Erklärung für die Aktivierung von Ni-Schaumelektroden durch elektrochemische Behandlung in Lignin- bzw. Schwarzlauge-haltigen Lösungen. Durch die Ausbildung einer Schicht auf der Elektrodenoberfläche aus polymerisierten Phenolderivaten, wird die Affinität der gelösten Ligninpartikel gegenüber der beschichteten Elektrodenoberfläche erhöht. Verantwortlich sind hierfür attraktive van der Waals- und polare Wechselwirkungen. Diese attraktiven Wechselwirkungen unterstützen die Transportprozesse der Ligninpartikel zur Elektrodenoberfläche und erhöhen so die Effizienz des elektrochemischen Abbaus. In Gegenwart des Stilbenderivats **29** ist ebenfalls ein weiteres Oxidationssignal zu beobachten. **29** stellt allerdings eine deutlich elektronenreichere Verbindung dar, sodass das Oxidationspotential deutlich niedriger wird. Entscheidend ist jedoch auch in diesem Beispiel die vorherige Ausbildung der NiOOH-Spezies an der Elektrodenoberfläche. Das Oxidationssignal, das **29** zugeordnet werden kann liegt in einem Potentialbereich zwischen -0.2 bis +0.1 V wurde jedoch erst im zweiten Zyklus

beobachtet (Abbildung 53c). Dies zeigt, dass die beiden elektronenreichen Komponenten **6** und **29** erfolgreich elektrochemisch an einer Ni-Anode umgesetzt werden und die Bildung höhermolekularer Oxidationsprodukte folgt. Diese Beobachtung untermauert die Annahme, dass elektronenreiche Aromaten im Rahmen des elektrochemischen Abbaus von Lignin nicht als Reaktionsprodukte beobachtet werden, da diese direkt weiteren Oxidationsreaktionen ausgesetzt sind. Ein anderes Verhalten weisen hingegen die Analyten Vanillin (**4**) und Acetovanillon (**5**) auf (Abbildung 53d-e). In Gegenwart dieser beiden Analyten bleibt das Cyclovoltammogramm nahezu unverändert im Vergleich zur Referenzmessung aus Abbildung 53a. Lediglich die reversible Oxidation der  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Spezies an der Elektrodenoberfläche wird beobachtet. Dies zeigt, dass das Oxidationspotential dieser beiden im Vergleich zu den Komponenten **6** und **29** elektronenärmeren Komponenten zu hoch liegt und nicht durch die gebildete  $\text{NiOOH}$ -Spezies an der Elektrodenoberfläche oxidiert werden kann. Die hohe Selektivität des elektrochemischen Abbaus von Kraft-Lignin im alkalischen Medium lässt sich dementsprechend durch die unterschiedliche Lage der Oxidationspotentiale der jeweiligen Phenolderivate erklären. Gebildetes Vanillin (**4**) sowie Acetovanillon (**5**) werden durch den elektrochemischen Abbau von Kraft-Lignin gebildet und unterlaufen anschließend keine weitere Oxidation aufgrund der erhöhten Oxidationspotentiale. Die Komponenten **6** und **29** stellen deutlich elektronenreichere Komponenten dar und werden bevorzugt in Gegenwart der  $\text{NiOOH}$ -Spezies oxidiert. Am Kraft-Lignin bereits adsorbierte Mengen an **6** und **29** werden auf diesem Weg oxidiert unter Ausbildung höhermolekularer Spezies, die im Rahmen des angewendeten Aufarbeitungsprotokolls abgetrennt werden. Dies ist zudem eine mögliche Erklärung dafür, warum in Folge des elektrochemischen Abbaus von Kraft-Lignin keine Derivate des Syringols beobachtet werden. Diese Derivate sind ebenfalls deutlich elektronenreicher als Vanillin (**4**) und Acetovanillon (**5**) und werden in Analogie oxidativ durch Bildung höhermolekularer Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch entfernt.



**Abbildung 53:** Cyclovoltammogramme in verschiedenen alkalischen Elektrolyten. a) 3 M NaOH, b) Guajakol (6), c) 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29), d) Vanillin (4) und e) Acetovanillon (5), jeweils gelöst in 3 M NaOH. Parameter: 10 mmol·L<sup>-1</sup> Analytkonzentration, Ni-Arbeits- und GC-Gegenelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode in gesättigter wässriger KCl-Lösung.

### 3.3.7 Einfluss der Temperatur auf den elektrochemischen Abbau von Lignin

Der oxidative Abbau von Ligninen hängt in vielen Fällen drastisch von der Reaktionstemperatur ab.<sup>[116]</sup> Verantwortlich dafür ist unter anderem das Temperaturverhalten der Ligninpartikel in Lösung. Auch der elektrochemische Abbau von Lignin führt bei höheren Temperaturen zu erhöhten Ausbeuten an **4**. Durch eine erhöhte Temperatur werden die Transportprozesse an der Elektrode unterstützt und zudem findet eine Aufweitung der Ligninpartikel statt, welche die Zugänglichkeit oxidationsempfindlicher Strukturelemente des Partikels zur Elektrode unterstützen. Der Einfluss der

Reaktionstemperatur auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* an aktivierten Ni-Schaum- und Edelstahl-Netz-Elektroden wurde daraufhin im Bereich zwischen 25 -95 °C untersucht (Abbildung 54).

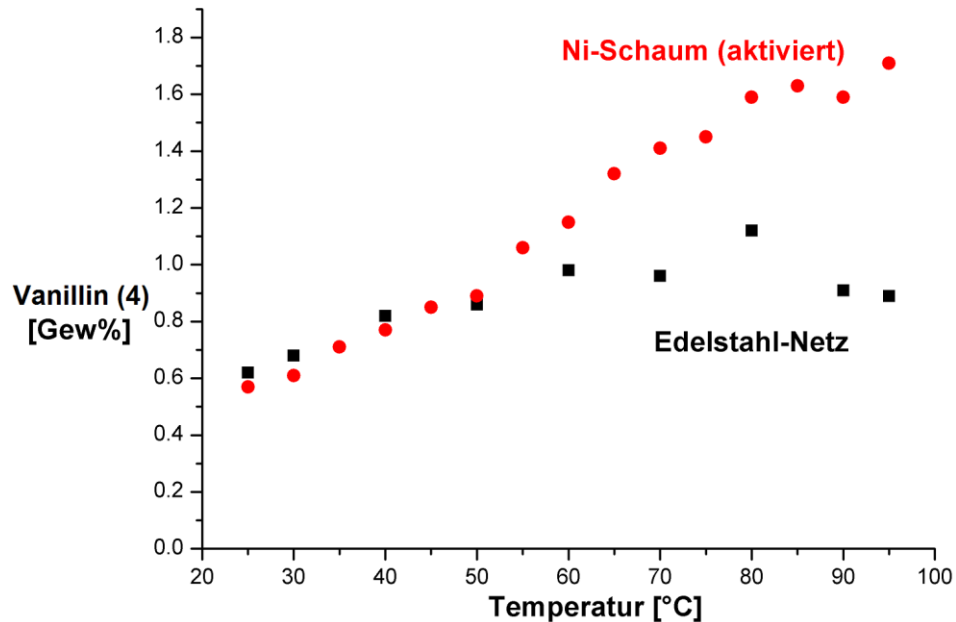


Abbildung 54: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* an aktivierten Ni-Schaum- und Edelstahl-Netz-Elektroden. Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 2688 C·g<sup>-1</sup>.

Hierbei zeigt sich der drastische Einfluss der Reaktionstemperatur auf den elektrochemischen Prozess. Bei einer Temperatur von 25 °C liegen die Ausbeuten an **4** unabhängig von den eingesetzten Elektroden im Bereich von ca. 0.6 Gew%. Eine kontinuierliche Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C führt weiterhin unabhängig von den eingesetzten Elektroden zu einem linearen Anstieg der Ausbeute an **4** bis zu ca. 0.9 Gew%. Ab dieser Temperatur zeigen aktivierte Ni-Schaum- und Edelstahl-Netz-Elektroden ein unterschiedliches Verhalten. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur führt im Fall von Edelstahl-Netz-Elektroden zu einem moderaten Anstieg der Ausbeute auf maximal 1.1 Gew% bei 80 °C. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf bis zu 95 °C führt zudem zu einer Verringerung der Ausbeute an **4** auf erneut 0.9 Gew%. Aktivierte Ni-Schaumelektroden hingegen führen zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute an **4** bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur. Auch oberhalb einer Reaktionstemperatur von 50 °C ist ein linearer Anstieg der Ausbeuten an **4** zu beobachten. Bei 80 °C wird hier eine Ausbeute von ca. 1.5 – 1.6 Gew% erzielt. Bei Einsatz dieser Elektrodenmaterialien zeigt sich jedoch, dass sogar eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur einen positiven Einfluss auf den elektrochemischen Abbau hat und bei einer Temperatur von 95 °C Ausbeuten bis zu 1.7 Gew% an **4** erzielt werden können. Da es das Ziel war, den Prozess hinsichtlich der Ausbeute an **4** unterhalb des Siedepunktes des

Elektrolytsystems bei Umgebungsdruck durchzuführen, wurde eine Reaktionstemperatur von 95 °C als Limit gewählt, das nicht überschritten wurde.

### **3.3.8 Produktisolierung durch Ionenaustausch im Stufen- und im kontinuierlichen Prozess**

Die konventionelle Route zur Produktisolierung nach elektrochemischer Behandlung von *Kraft-Lignin* in alkalischer Lösung erfordert die Neutralisation der Reaktionslösung, Abtrennung des ausfallenden Lignins durch Filtration und anschließende Flüssig-Flüssig-Extraktion der sauren wässrigen Phase. Diese Methodik enthält jedoch einige Schwächen, welche die Isolierung erschweren und einer technischen Realisierung im Weg stehen. Die vollständige Neutralisation des Elektrolyten erfordert große Mengen an Säureäquivalenten. Dies führt bei einer Vergrößerung des Ansatzes zu hohen Kosten. Durch die Neutralisation fallen zudem große Mengen an nicht umgesetztem *Kraft-Lignin* aus, die aufwendig durch Filtration entfernt werden müssen, was einen technisch anspruchsvollen und langwierigen Prozess darstellt. Eine alternative Methodik die sowohl die vollständige Neutralisation als auch das Ausfällen des *Kraft-Lignins* vermeidet ist eine Grundvoraussetzung für eine technische Realisierung dieses Prozesses. Der Einsatz von stark basischen Anionenaustauschern zur Produktisolierung, in Analogie zu den Adsorptionsexperimenten in Schwarzlauge in Abschnitt 3.2, stellt eine vielversprechende Alternative dar. Durch Adsorption an Anionenaustauschern ist es möglich, auch geringe Mengen an Phenolaten aus der alkalischen Lösung zu adsorbieren und auf diesem Weg aus der Reaktionslösung zu entfernen, ohne den Elektrolyten zu neutralisieren. Experimente zur Produktisolierung von **4** aus alkalischen Lösungen wurden sowohl im Stufen als auch im kontinuierlichen Prozess durchgeführt. Bei Experimenten zur Adsorption im Stufen-Prozess, wurde der Reaktionslösung nach erfolgreichem elektrochemischem Abbau das Ionenaustauscherharz zugesetzt und auf diesem Weg Phenolate am Harz adsorbiert. Nach Abtrennung des Harzes konnten durch saure Behandlung des Harzes die adsorbierten Komponenten wieder freigesetzt werden. Die eingesetzte Menge an Ionenaustauscherharz hat dabei einen drastischen Einfluss auf die Effizienz der Adsorption (Abbildung 55).

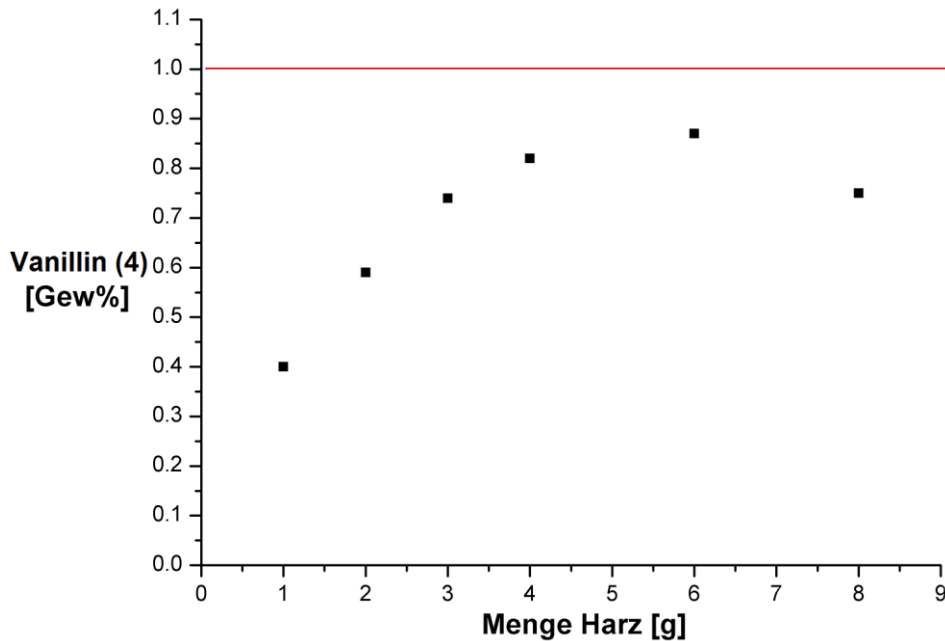


Abbildung 55: Einfluss der eingesetzten Menge Ionenaustauscherharz auf die via Stufen-Prozess isolierte Menge an Vanillin (4) nach elektrochemischem Abbau von *Kraft-Lignin* an Ni-Schaumelektroden. Die rote Linie markiert die Ausbeute an 4, die durch konventionelle Aufarbeitung bei sonst gleichbleibenden Bedingungen erhalten wurde.

Für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* wurden in diesem Fall Ni-Schaumelektroden eingesetzt, die nicht zuvor durch Behandlung in Schwarzlauge aktiviert wurden. In einem Kontrollexperiment wurde die maximale Ausbeute an Vanillin (4), die durch konventionelle Aufarbeitung erhalten werden konnte, auf ca. 1.1 Gew% bestimmt. Durch Isolierung im Stufen-Adsorptionsprozess konnte 4 erfolgreich und vollständig adsorbiert werden, sodass im basischen Filtrat keine Phenolderivate mehr beobachtet werden konnten. Allerdings sind für diese vollständige Adsorption große Mengen an Ionenaustauscherharz erforderlich. Die maximale Ausbeute an 4 die durch Adsorption im Stufen-Prozess isoliert werden konnte lag bei ca. 0.9 Gew% unter Einsatz von 6 g des Ionenaustauscherharzes. Dieser Wert liegt 0.2 Gew% unter der maximalen Ausbeute, die durch konventionelle Aufarbeitung erzielt werden kann. Wurden noch größere Mengen an Ionenaustauscherharz zugesetzt, so wurde ein Rückgang der isolierten Ausbeute beobachtet. Dies ist vermutlich auf Verluste durch eine verschlechterte Freisetzung der Phenolderivate zurückzuführen. Da sowohl Adsorption als auch Desorption Gleichgewichtsprozesse darstellen, ist bei einer größeren Menge an eingesetztem Harz in einem Stufenprozess mit einer höheren Restbeladung des Harzes zu rechnen, was zu Produktverlusten führt. Einen Ausweg bietet auch hier die Anwendung eines kontinuierlichen Prozesses. In Analogie zu Abschnitt 3.2.2 wurde dieser Prozess realisiert.

Aufgrund der hohen Affinität der Phenolate zum Adsorptiv werden Phenolderivate unter basischen Bedingungen vollständig am Harz immobilisiert und auch bei hohen Belastungen an basischem Eluenten nicht eluiert. Diese Eigenschaft lässt sich nutzen, um Vanillin (4) auf dem

Ionenaustauscherharz anzureichern, den Belegungsgrad des Harzes zu maximieren und eine größere absolute Produktmenge freizusetzen. Hierzu wurden mehrere Elektrolyseexperimente unter identischen Bedingungen durchgeführt und nach erfolgter Umsetzung über dieselbe mit Ionenaustauscherharz gepackte Säule geleitet. Auf diesem Weg sollte eine identische Menge an Vanillin (**4**) pro Elektrolyse gebildet werden und durch jeweilige Adsorption sollte **4** am Harz angereichert werden. Dies wurde mit unterschiedlichen Anzahlen an Elektrolyseprozessen untersucht (Tabelle 20). Die Adsorption von **4** verlief in jedem Fall vollständig. In keinem der basischen Filtrate konnte durch anschließende konventionelle Aufarbeitung **4** beobachtet werden. Dies zeigt auch, dass **4** vollständig immobilisiert vorliegt und nicht unter Belastung eines basischen Eluenten desorbiert wird. Bei wiederholter Adsorption nach elektrochemischem Abbau von *Kraft-Lignin* konnte die erwartete Anreicherung von **4** am Ionenaustauscherharz beobachtet werden. Nach der Adsorption zehn identischer Reaktionslösungen konnte eine Ausbeute von 67.2 mg bzw. bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem *Kraft-Lignin* 1.3 Gew% an Vanillin (**4**) desorbiert werden.

**Tabelle 20:** Anreicherung von Vanillin (**4**) an Ionenaustauscherharz nach elektrochemischem Abbau von *Kraft-Lignin* an Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Anzahl Elektrolysen <sup>[a]</sup>	V <sub>aH</sub> [mg]	V <sub>aH</sub> [Gew%]	V <sub>aB</sub> [mg]	V <sub>aB</sub> [Gew%]
NBE-566 <sup>[b]</sup>	1	5.82	1.11	-	-
DSC-538	2	15.94	1.52	-	-
DSC-540	4	25.80	1.23	-	-
DSC-542	10	67.17	1.28	-	-

Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 80 °C.

[a] = Die Elektrolysen werden unter identischen Bedingungen durchgeführt und gebildetes Vanillin (**4**) wird gemeinsam auf einer Säule aus Dowex MS 550a OH adsorbiert und anschließend die Gesamtmenge an **4** desorbiert. Bei jeder Elektrolyse wird neues *Kraft-Lignin* eingesetzt, keine repetitive Elektrolyse derselben *Kraft-Lignin*-Probe.

Adsorptionsbedingungen: 8 g Dowex Monosphere 550a OH, Schwerkraft, 4 BV·h<sup>-1</sup>.

Desorptionsbedingungen: Gegenstrom, 2 BV·h<sup>-1</sup>, 5 BV EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2).

[b] = Referenzexperiment zur Bestimmung der Ausbeute an Vanillin (**4**) bei einer Elektrolyse und konventioneller Aufarbeitung gemäß AAV2.

V<sub>aH</sub> = aus der Lösung adsorbierte und anschließend desorbierte Menge an Vanillin (**4**), V<sub>aB</sub> = im Filtrat verbliebenes Vanillin (**4**).

Die kontinuierliche Gleichgewichtsverschiebung reduziert die Restbeladung und ermöglicht auf diesem Weg eine effizientere Desorption des Phenolderivats **4** im Vergleich zum Stufenprozess. Die Adsorption von **4** verlief dabei wie auch schon die Adsorption im Stufenprozess vollständig und es konnten keine Phenolderivate mehr im basischen Filtrat beobachtet werden. Die Freisetzung des Phenolderivats **4** erfolgte dabei durch Einsatz der Desorptionssysteme EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2). Die Ausbeute durch Adsorption und Anreicherung im kontinuierlichen Prozess übertrifft die Ausbeute an Vanillin (**4**) die durch einen Stufenprozess isoliert werden konnte um 0.4 Gew%.

Darüber hinaus wurde auch die Ausbeute von 1.1 Gew% die durch konventionelle Aufarbeitung der Reaktionslösung erhalten wurde übertroffen (Tabelle 21). Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch das Ausfällen großer Mengen an *Kraft-Lignin* im Rahmen der konventionellen Aufarbeitung Produktverluste durch Adsorption am gebildeten Feststoff unvermeidlich sind. Durch Adsorption im kontinuierlichen Prozess und der Wahl eines geeigneten Desorptionssystems können diese Verluste unterdrückt werden, was eine erhöhte Gesamtausbeute zur Folge hat. Die Optimierung der Produktisolierung durch Einsatz von stark basischem Anionenaustauscherharz ermöglicht es, ohne kostenintensive, vollständige Neutralisation des Elektrolyten Zugriff zu den gebildeten Wertprodukten **4** und **5** zu erhalten. Zudem wird die Bildung von Feststoff vermieden und Produktverluste durch Adsorption am gebildeten Feststoff unterdrückt.

**Tabelle 21:** Auswirkungen der Produktisolierungsmethode auf die Ausbeute an Vanillin (**4**) nach elektrochemischem Abbau von *Kraft-Lignin* an Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Produktisolierung	Va [mg]	Va [Gew%]
NBE-566	Konventionelle Aufarbeitung	5.82	1.11
DSC-212 <sup>[a]</sup>	Adsorption (Stufenprozess)	4.56	0.87
DSC-542 <sup>[b]</sup>	Adsorption (Kontinuierlicher Prozess)	67.17	1.28

Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

[a] = Adsorptionsbedingungen: Reaktionslösung eines Experimentes, 6 g Dowex Monosphere 550a OH, 1 h Kontaktzeit, 300 rpm.

Desorptionsbedingungen: 1 h Kontaktzeit, 50 mL EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2), 1 h Kontaktzeit, 300 rpm.

[b] = Adsorptionsbedingungen: Reaktionslösungen von zehn identischen Adsorptionsexperimenten 8 g Dowex Monosphere 550a OH, Schwerkraft, 4 BV·h<sup>-1</sup>.

Desorptionsbedingungen: Gegenstrom, 5 BV EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2), 2 BV·h<sup>-1</sup>.

### 3.3.9 Adsorption von Vanillin (**4**) an stark basischem Anionenaustauscherharz im präparativen Maßstab

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts haben gezeigt, dass bereits geringe Mengen an Vanillin (**4**) sehr effizient an stark basischem Anionenaustauscherharz adsorbiert aber auch im größerem Maßstab auf dem Harz angereichert werden können. In einem Modellversuch wurde zudem untersucht, ob auch größere Mengen an Vanillin (**4**) im präparativen Maßstab erfolgreich adsorbiert und anschließend wieder quantitativ freigesetzt werden können. Ziel war es dabei Vanillin (**4**) im Multigramm-Maßstab aus einer basischen Lösung zu entfernen und anschließend freizusetzen. Hierzu wurde eine Säule mit Dowex Monosphere 550a OH, das eine Gesamtaustauschkapazität von 1.1 mÄq·g<sup>-1</sup> aufweist, gepackt und mit 1.1 Äquivalenten an Vanillin (**4**), bezogen auf die Gesamtaustauschkapazität des Harzes, belastet. Verwendet wurde hierzu eine Maßlösung aus Vanillin (**4**) (3 Gew%) in 1 M NaOH. Durch diese Sättigung mit Vanillin (**4**) wurde sichergestellt, dass die maximal mögliche Beladung des Harzes realisiert wird. Durch anschließende Behandlung des

Harzes mit dem Desorptionssystem EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2) wurde adsorbiertes Vanillin (**4**) freigesetzt und konnte anschließend quantifiziert werden. Das entladene Harz wurde anschließend regeneriert und durch Titration überprüft, ob die ursprüngliche Aktivität wieder vollständig hergestellt werden konnte. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse dieses Experiments zusammengefasst.

**Tabelle 22:** Gesamtmenge an Vanillin (**4**) desorbiert von maximal beladenem Dowex Monosphere 550a OH und gesamte Austauschkapazität nach Reaktivierung des Harzes.

DSC-	$x_i$ [mÄq·mL <sup>-1</sup> ]	$V_{ai}$ [mmol·mL <sup>-1</sup> ]	$V_{ad}$ [mmol·mL <sup>-1</sup> ]	$V_{ad,rel}$ [%]	$x_d$ [mÄq·mL <sup>-1</sup> ]
<b>684</b>	1.17	1.28	0.77	65.7	1.18

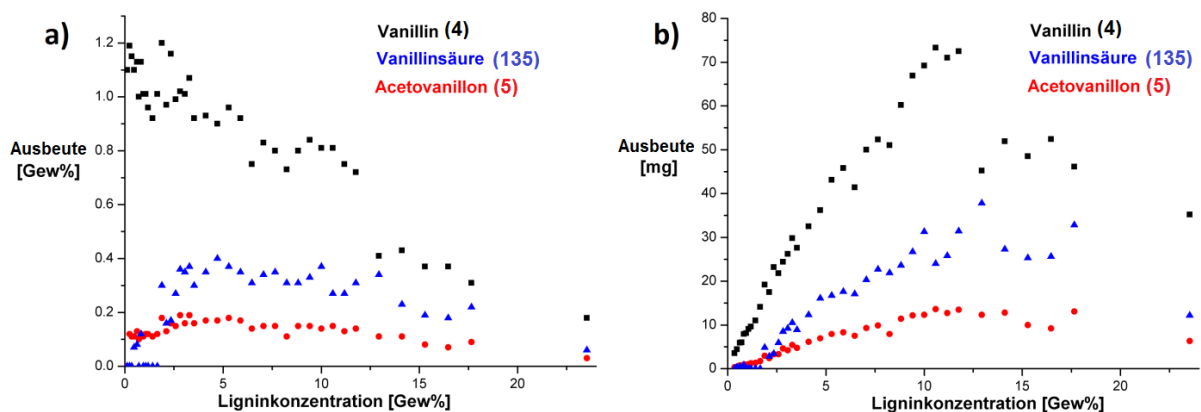
$x_i$  = Minimale, gesamt Austauschkapazität des neu eingesetzten Harzes (entsprechend den Angaben des Herstellers).  
 $V_{ai}$  = Gesamtmenge an Vanillin (**4**) bezogen auf die eingesetzte Menge an eingesetztem Harz, die das Säulenbett passiert.  
 $V_{ad}$  = Gesamtmenge an desorbiertem Vanillin (**4**) bezogen auf die eingesetzte Menge an Harz.  $V_{ad,rel}$  = Beladung des Harzes mit Vanillin (**4**) im Verhältnis zur gesamten Austauschkapazität des Harzes.  $x_d$  = Gesamte Austauschkapazität des Harzes nach Desorption von Vanillin (**4**).

Hierbei hat sich gezeigt, dass nicht die gesamte Kapazität des eingesetzten Ionenaustauscherharzes zur Adsorption von **4** genutzt werden kann. Allerdings werden ca. 66% der ionischen Funktionalitäten durch Phenolationen besetzt. Dies spiegelt ein realistisches und erwartungsgemäßes Ergebnis wieder, da die Phenolationen und der entsprechende Hydrodynamische Radius im Vergleich zu den Ionen des Harzes in der Hydroxidform deutlich größer sind. Dadurch sind nicht alle Positionen für die größeren Phenolationen frei zugänglich und nicht alle ionischen Funktionalitäten des Harzes können zur Adsorption genutzt werden. Die Regeneration des Harzes verlief zudem problemlos und es konnte die initiale Austauschkapazität des Harzes wiederhergestellt werden. Insgesamt konnten in diesem Experiment 2.02 g Vanillin (**4**) erfolgreich adsorbiert und anschließend quantitativ desorbiert werden. Dies zeigt, dass stark basische Anionenaustauscher eine gute Eignung für die Adsorption von Phenolaten aus alkalischen Lösungen aufweisen und zudem erfolgreich regeneriert und wiederverwendet werden können.

### 3.3.10 Elektrolyse bei hohen Ligninkonzentrationen und Optimierung des Prozesses

In den bislang präsentierten Experimenten zum elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* in alkalischen Lösungen wurde stets bei einer *Kraft-Lignin*konzentration von 0.6 Gew% gearbeitet. Dies hat bei Konversionsgraden im Bereich zwischen ca. 1.0 – 1.5 Gew% ein hohes Verhältnis von Elektrolyt zu Produkt zur Folge und führt zu einem entsprechend hohen Aufwand und Kosten bezogen auf die erhaltene Produktmenge. Aus diesem Grund ist eine Steigerung der *Kraft-Lignin*konzentration bei sonst gleichbleibenden Bedingungen sehr wünschenswert. In Reihenexperimenten wurde der Einfluss der *Kraft-Lignin*konzentration auf den elektrochemischen

Abbauprozess untersucht. Hierzu wurde die *Kraft*-Ligninkonzentration systematisch im Bereich zwischen 0.1 – 23.5 Gew% variiert, anschließend eine elektrochemische Behandlung an Ni-Schaumelektroden durchgeführt und schließlich die Ausbeuten an verschiedenen Phenolderivaten bestimmt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte bei diesen Experimenten nicht durch Adsorption an stark basischem Ionenaustauscherharz sondern durch konventionelle Aufarbeitung via Neutralisation mit 50%iger Schwefelsäure, Filtration und Flüssig-Flüssig-Extraktion. In Abbildung 56 sind die Auswirkungen unterschiedlicher *Kraft*-Ligninkonzentrationen sowohl auf die relativen als auch auf die absoluten Ausbeuten an Vanillin (**4**), Acetovanillon (**5**) sowie Vanillinsäure (**135**) dargestellt.



**Abbildung 56:** Variation der Ligninkonzentration im Rahmen des elektrochemischen Abbaus und Auswirkungen auf die a) relativen Ausbeuten und b) absoluten Ausbeuten an **4**, **5** und **135**.

In Abbildung 56a ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der *Kraft*-Ligninkonzentration zu einer Verringerung der relativen Ausbeute an **4** führt. Dieser negative Einfluss der *Kraft*-Ligninkonzentration auf die relative Ausbeute tritt besonders stark ab einer Konzentration von ca. 5.0 Gew% auf. Zudem wird ab einer *Kraft*-Ligninkonzentration von ca. 2.0 Gew% ein sprunghafter Anstieg an gebildeter Vanillinsäure (**135**) beobachtet. Die Menge an **135** bleibt dabei bis zu einer *Kraft*-Ligninkonzentration von ca. 12.5 Gew% konstant hoch. In Abbildung 56b sind die Absolutausbeuten der verschiedenen Komponenten gegen die jeweilige *Kraft*-Ligninkonzentration aufgetragen. Hier erkennt man, dass trotz verringerter relativer Ausbeuten an **4** ein nahezu linearer Anstieg der Absolutausbeute an **4** zu beobachten ist bis zu einer *Kraft*-Ligninkonzentration von ca. 11.0 Gew%. Dies bedeutet, dass auf diesem Weg bei einmaligem Baseneinsatz eine Erhöhung der Absolutausbeute pro Elektrolysegang möglich ist. Im Konzentrationsbereich zwischen 0.1 – 5.0 Gew% an *Kraft*-Lignin führt der beobachtete relative Ausbeutenverlust an **4** lediglich zu einer verringerten Ausbeute an **4** von ca. 1.1 Gew% bei einer *Kraft*-Ligninkonzentrationen <1.0 Gew% auf ca. 0.9 Gew% an **4** bei einer *Kraft*-Ligninkonzentration von ca. 5.0 Gew%. In diesem Ausbeutenbereich findet demnach ein sehr moderater relativer Ausbeutenverlust statt, wohingegen in diesem

Konzentrationsbereich die Absolutausbeute an **4** von ca. 5 mg auf ca. 40 mg um den Faktor 8 ansteigt. Bei nahezu gleichbleibenden Einsatzkosten für das Abfallprodukt *Kraft*-Lignin können auf diesem Weg die Kosten für Natronlauge um den Faktor 8 verringert werden. Bei *Kraft*-Ligninkonzentrationen >11.0 Gew% ist allerdings wieder ein Rückgang der Absolutausbeuten an **4** zu beobachten. Zudem wird gleichzeitig ein Maximum an gebildeter Vanillinsäure (**135**) erzielt. Die Bildung von **135** ist allerdings auf Überoxidation der Zielproduktes **4** zurückzuführen und ist damit für den Rückgang der relativen Vanillin (**4**)-Ausbeute mitverantwortlich. In Abschnitt 3.3.5 wurde bereits gezeigt, dass die Bildung von **135** keine Konsequenz der Applikation überschüssiger Ladung im Rahmen des elektrochemischen Prozesses ist. Problematisch ist in diesem Zusammenhang der Einsatz von verdünnter Schwefelsäure im Rahmen des konventionellen Aufarbeitungsprotokolls. Bei entsprechend hoher Konzentration an **4** in der Reaktionslösung führt Zugabe einer oxidierenden Säure zur Überoxidation des Zielproduktes zu **135**. Produktisolierung durch Einsatz stark basischer Anionenaustauscher stellt auch hier eine vielversprechende Alternative dar, die neben den in den Abschnitten 3.2.1 und 3.3.8 beschriebenen Vorteilen, eine äußerst milde Produktisolierung ermöglicht. Um den Einfluss der Aufarbeitungsmethodik auf die Bildung des Überoxidationsproduktes zu überprüfen wurden Vergleichsexperimente zum elektrochemischen Abbau von *Kraft*-Lignin bei einer Ligninkonzentration von 5.29 Gew% unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Produkte wurden jedoch jeweils unterschiedlich isoliert, durch konventionelle Aufarbeitung und durch Adsorption an stark basischen Anionenaustauschern (Tabelle 23).

**Tabelle 23:** Einfluss der Produktisolierungsmethode auf die Bildung des Überoxidationsproduktes **135** nach elektrochemischem Abbau von *Kraft*-Lignin.

Kürzel	Produktisolierung	Va [Gew%]	AV [Gew%]	VS [Gew%]
DSC-582	Konventionell	0.63	0.10	0.27
DSC-624	Konventionell	0.84	0.13	0.35
DSC-626 <sup>[a]</sup>	Adsorption	1.03	0.17	0.10

Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 4.500 g *Kraft*-Lignin, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

[a] = Adsorptionsbedingungen: 8 g Dowex Monosphere 550a OH, Schwerkraft, 4 BV·h<sup>-1</sup>.

Desorptionsbedingungen: Gegenstrom, 5 BV EtOAc/AcOH (im Verhältnis 8/2), 2 BV·h<sup>-1</sup>.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Tabelle 23 zeigt, dass durch Einsatz von stark basischem Anionenaustauscherharz die Bildung von Vanillinsäure (**135**) weitgehend unterdrückt werden kann. Durch Ansäuern der Reaktionslösung mit halbkonzentrierter Schwefelsäure werden bis zu 0.35 Gew% an **135** gebildet mit einem relativen Anteil dieses Nebenproduktes an der Gesamtausbeute von ca. 26%. Durch Einsatz von stark basischen Anionenaustauschern wird zunächst die Ausbeute am Zielprodukt **4** durch Vermeidung der Überoxidation erhöht und Ausbeuten an Vanillin (**4**) bis zu 1.03 Gew% unter den gewählten Bedingungen werden ermöglicht. Zudem wird die Bildung von

Vanillinsäure (**135**) auf 0.10 Gew% reduziert, sodass der Anteil von **135** an der Gesamtausbeute auf weniger als 8% reduziert wird. Eine vollständige Unterdrückung der Bildung von **135** ist bislang nicht möglich, was dem oxidationsempfindlichen, aldehydischen Charakter des Vanillins (**4**) geschuldet ist. In Abschnitt 3.3.5 wurde gezeigt, dass ab einer applizierten Ladungsmenge von ca.  $1500 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$  eine Sättigung bzgl. der Bildung von **4** beobachtet wird. Zwecks Optimierung der Reaktionsbedingungen bei hohen Ligninkonzentrationen im Bereich von 5.29 Gew% wurde der Einfluss der applizierten Ladungsmengen analog untersucht. In Abbildung 57 ist zu erkennen, dass auch hier ab einer applizierten Ladungsmenge von ca.  $1500 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$  kein bedeutender Anstieg der Ausbeute an **4** beobachtet werden kann.

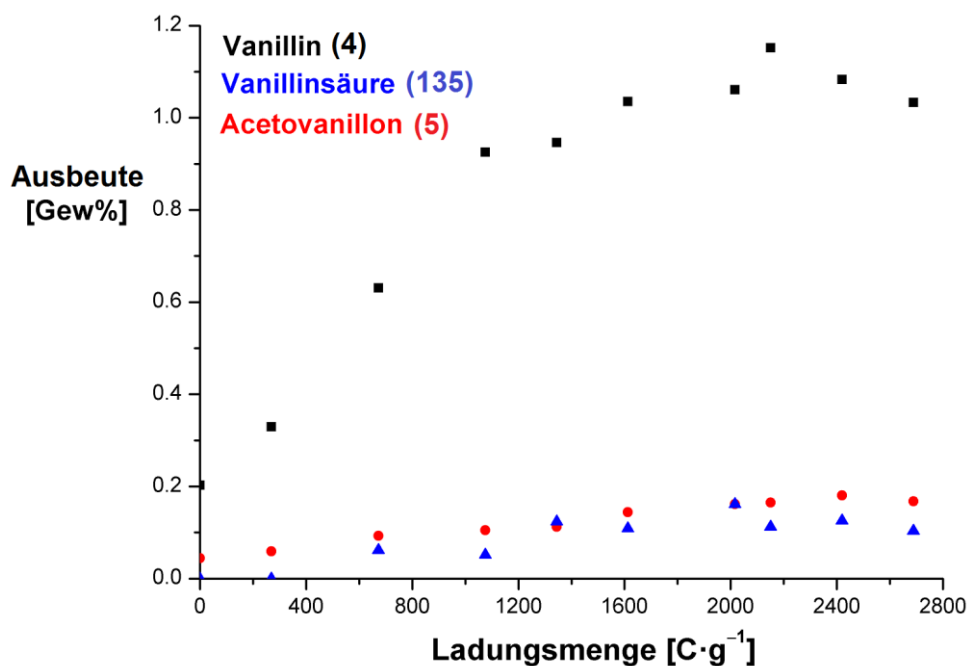


Abbildung 57: Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* an Ni-Schaumelektroden bei hohen Ligninkonzentrationen in Bezug auf die Ausbeuten an Vanillin (**4**) und des Überoxidationsproduktes Vanillinsäure (**135**).

Bei den in Abbildung 57 dargestellten Experimenten wurde die Ausbeute durch Adsorption an stark basischem Anionenaustauscherharz realisiert. Hierbei zeigte sich erneut, dass die Bildung des Überoxidationsproduktes **135** durch diese Aufarbeitungsmethode weitgehend unterdrückt werden kann. Zudem wird die Annahme unterstützt, dass die Überoxidation von **4** nicht auf elektrochemischem Weg stattfindet. Durch Applikation eines Überschusses an Ladung im Bereich zwischen  $1500 - 2688 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$  konnte keine Steigerung der Ausbeute des Überoxidationsproduktes **135** beobachtet werden.

### 3.3.11 Fazit zum elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin*

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch Einsatz von korrosionsstabilen, aktivierten Ni-Schaumelektroden bei Temperaturen <100 °C und Umgebungsdruck Ausbeuten an Vanillin (**4**) durch elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* bis zu 1.7 Gew% erzielt werden können. Dies stellt eine drastische Steigerung bisheriger Ergebnisse um bis zu 70% in Bezug auf die Ausbeute an **4** dar.<sup>[105]</sup> Der elektrochemische Prozess verläuft dabei hochselektiv und führt gezielt zur Bildung von **4** und Spuren von Acetovanillon (**5**). Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen wurde gezeigt, dass nicht nur die Bildung des Zielproduktes selektiv erfolgt, sondern auch, dass elektronenreiche, unerwünschte Nebenprodukte oxidativ aus dem Produktgemisch entfernt werden. Auf diesem Weg wird die Produktqualität zusätzlich erhöht. Erstaunlicherweise toleriert der Prozess zudem hohe Ligninkonzentrationen bis zu 5 Gew% nahezu ohne Ausbeutenverluste, was eine Einsparung der Rohstoffkosten in Bezug auf den Elektrolyten Natronlauge sowie eine Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute mit sich bringt. Die Anwendung von stark basischen Ionenaustauschern zur Produktisolierung in Analogie zu den Experimenten aus Abschnitt 3.2 stellt für diesen Prozess eine überlegene Aufarbeitungstechnik dar. Der Einsatz von Ionenaustauschern vermeidet Ausbeutenverluste, die durch ausfallendes *Kraft-Lignin* im Rahmen einer Neutralisation der Lösung anfallen. Zudem wird ein generelles Ansäuern der Reaktionslösung vermieden, was zu einer drastischen Kosteneinsparung in Bezug auf den Elektrolyt sowie das notwendige Säureäquivalent führt. Die Freisetzung adsorbierter Phenole verläuft dabei äußerst mild, da hierbei verdünnte, nicht-oxidierende Säuren zum Einsatz kommen. Überoxidation von Vanillin (**4**) zu Vanillinsäure (**135**), wie es beim Ansäuern der Reaktionslösung mit verdünnter Schwefelsäure beobachtet wird, kann durch Einsatz stark basischer Anionenaustauscher nahezu vollständig unterdrückt werden. Die Kombination von elektrochemischem Abbau von *Kraft-Lignin* und Produktisolierung durch stark basische Anionenaustauschern stellt damit ein neuartiges Konzept dar, dass für viele gängige Probleme des Ligninabbaus, wie breite Produktspektren und die Abtrennung der Produkte von nicht-umgesetztem Lignin, löst.

### 3.4 Kombination von Adsorption und elektrochemischem Abbau

In den vorangehenden Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die Nutzung von Abfallströmen der Zellstoffindustrie ein großes Potenzial zur Gewinnung niedermolekularer, phenolischer Feinchemikalien bietet. Durch Adsorption an stark basischen Ionenaustauscherharzen konnten die direkten Abbauprodukte des *Kraft-Prozesses* erfolgreich und selektiv aus dem komplexen Abfallstrom entfernt werden. Die elektrochemische Umsetzung von unter Laborbedingungen hergestellten alkalischen *Kraft-Lignin*-Lösungen führte zur selektiven Bildung des Wertproduktes Vanillin (**4**). Dieses konnte ebenfalls erfolgreich durch Einsatz stark basischer Ionenaustauscherharze isoliert werden. Überraschend war bei der Untersuchung des elektrochemischen Abbaus insbesondere, dass auch sehr hohe *Kraft-Lignin*-Konzentrationen im System toleriert werden. Schwarzlauge stellt dabei eine solche konzentrierte, alkalische *Kraft-Lignin*-haltige Lösung dar, die zudem durch anorganische Salze und andere organische Komponenten verunreinigt ist. Eine Übertragung des elektrochemischen Abbaus von *Kraft-Lignin* unter sauberen Laborbedingungen auf das reale System Schwarzlauge würde es ermöglichen die Ausbeute an Vanillin (**4**) in Bezug auf die eingesetzte Menge an Schwarzlauge drastisch zu erhöhen. Die Möglichkeit einer Ausbeutenoptimierung durch Kombination der zwei erfolgreichen Methoden wurde untersucht und ist in den folgenden Abschnitten beschrieben.

#### 3.4.1 Elektrochemische Behandlung von Schwarzlauge

In ersten Experimenten wurde untersucht, ob durch eine initiale elektrochemische Behandlung von Schwarzlauge eine Anreicherung von Vanillin (**4**) erzielt werden kann. Die gesamte Produktmenge der Komponenten **4**, **5**, **6** und **29** sollte dann durch einen angeschlossenen Adsorptionsprozess kollektiv isoliert werden. Die auf diesem Weg erhaltene Ausbeute wurde mit dem Ergebnis eines Adsorptionsexperimentes in Schwarzlauge ohne vorherige elektrochemische Behandlung verglichen (Abbildung 58). Hierbei ist zu erkennen, dass durch eine elektrochemische Vorbehandlung der Schwarzlauge keine Steigerung der Ausbeute nach Produktisolierung durch Adsorption beobachtet werden konnte. Bei genauer Betrachtung der Ergebnisse fällt auf, dass die Ausbeuten an Guajakol (**6**) und dem Stilbenderivat (**29**) in Folge einer elektrochemischen Vorbehandlung geringfügig sinken. In Analogie zu Abschnitt 3.3.6 muss auch hier davon ausgegangen werden, dass die Komponenten **6** und **29** die oxidationsempfindlichsten niedermolekularen Phenolderivate im System Schwarzlauge darstellen und bevorzugt elektrochemisch abgebaut werden. Die Gegenwart dieser Komponenten wirkt sich somit störend aus und verhindert eine elektrochemische Anreicherung von Vanillin (**4**), da die applizierte Ladung zur Oxidation der Komponenten verbraucht wird.

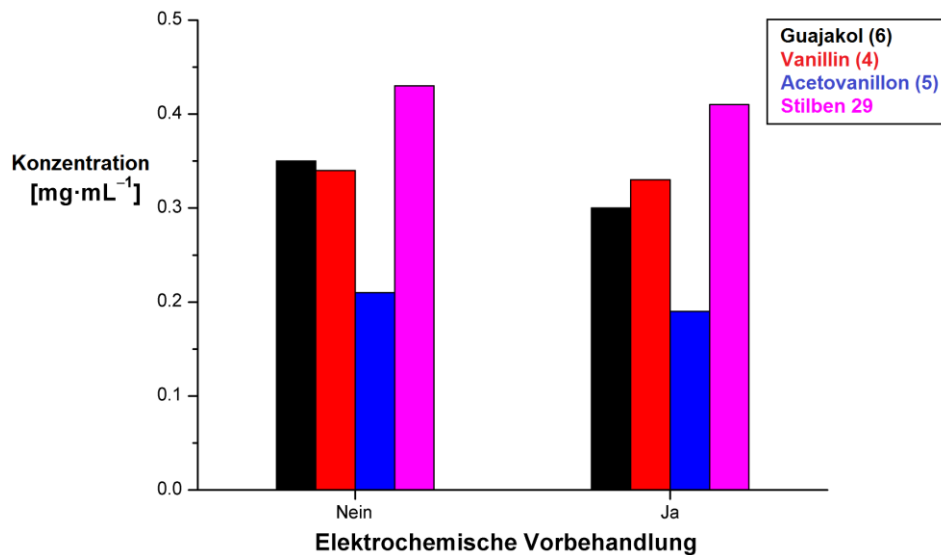


Abbildung 58: Einfluss einer elektrochemischen Vorbehandlung von Schwarzlauge auf die Ausbeuten an 4, 5, 6 und 29.

Eine erfolgreiche Oxidation des in Schwarzlauge enthaltenen *Kraft-Lignins* setzt dementsprechend eine Entfernung dieser oxidationsempfindlichen Komponenten aus der Schwarzlauge voraus, bevor ein erfolgreicher elektrochemischer Abbau des in Schwarzlauge gelösten *Kraft-Lignins* realisiert werden kann.

### 3.4.2 Elektrochemische Behandlung von abgereicherter Schwarzlauge

Durch den Einsatz von stark basischem Anionenaustauscherharz ist es möglich, wie im Abschnitt 3.2 beschrieben, niedermolekulare Phenolderivate aus Schwarzlauge zu entfernen, die sich störend auf den elektrochemischen Abbau des enthaltenen *Kraft-Lignins* auswirken. Um diese Annahme zu überprüfen wurde zunächst Schwarzlauge im Stufenprozess abgereichert. Die erhaltene unvollständig abgereicherte Schwarzlauge wurde anschließend elektrochemisch behandelt und die erhaltene Ausbeute an den Komponenten 4, 5, 6 und 29 mit der Ausbeute einer nicht elektrochemisch behandelten Probe verglichen (Abbildung 59). Aus den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2.1 war bekannt, dass eine Adsorption im Stufenprozess aufgrund der Gleichgewichtseinstellung unvollständig verläuft in Bezug auf die Komponenten 4 - 6 und geringe Anteile dieser Komponenten somit im basischen Filtrat verbleiben. Die Komponente 29 weist aufgrund des größeren aromatischen Systems sowie der im stark basischen vorliegenden zweifach negativen Ladung sowie dem größeren aromatischen System eine deutlich höhere Affinität zum Harz auf. Aus diesem Grund wird 29 bereits durch Adsorption im Stufenprozess vollständig aus der Schwarzlauge entfernt.

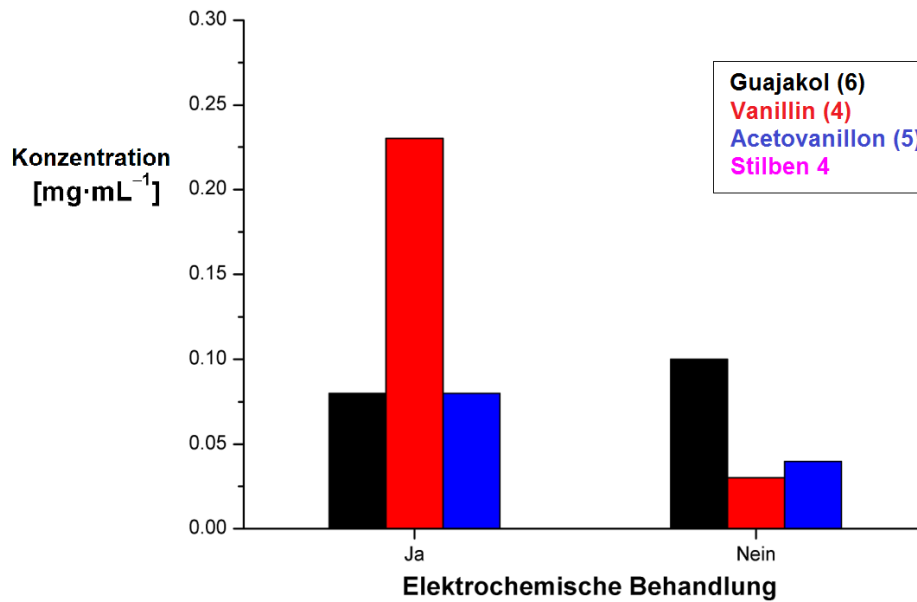


Abbildung 59: Einfluss einer elektrochemischen Behandlung von teilweise durch einen Stufenprozess abgereicherter Schwarzlauge auf die Ausbeuten an 4 - 6.

Wird das basische Filtrat, das Spuren der Komponenten 4 - 6 enthält, elektrochemisch behandelt ist deutlich zu erkennen, dass der Gehalt an Vanillin (4) ansteigt. Der Gehalt an 4 konnte auf diesem Weg ausgehend vom Restgehalt von  $0.03 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  bis auf  $0.23 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  erhöht werden. Erwartungsgemäß ist zudem ein geringfügiger Anstieg des Gehalts an 5 zu beobachten, der allerdings deutlich geringer ausfällt als der Anstieg des Gehalts an 4. Weiterhin wurde beobachtet, dass der Restgehalt an 6 abnimmt. Der Verlust an 6 im Rahmen des elektrochemischen Abbaus von *Kraft-Lignin* in Schwarzlauge ist auch in diesem Fall auf die elektrochemische Oxidation von 6 zu Oligomeren und Polymeren zurückzuführen, was zu einer Entfernung dieser Komponenten aus der Reaktionslösung führt. Dies zeigt, dass ein elektrochemischer Abbau von *Kraft-Lignin* im Abfallstrom Schwarzlauge möglich ist. Voraussetzung ist jedoch, dass störende, oxidationsempfindliche, organische Komponenten und insbesondere niedermolekulare, elektronenreiche Phenolderivate wie 6 und 29 zuvor aus der Lösung entfernt wurden. Durch Anwendung eines kontinuierlichen Prozesses ist es möglich, eine vollständige Abreicherung der Schwarzlauge vor elektrochemischer Behandlung zu erzielen. Ausgehend von vollständig abgereicherter Schwarzlauge konnte gezeigt werden, dass auf elektrochemischem Wege auch in diesem komplexen System selektiv 4 gebildet werden kann (Abbildung 60). Die eingesetzte, vollständig abgereicherte Schwarzlauge wurde vor Durchführung dieser Experimente jeweils mit 1 M NaOH verdünnt.

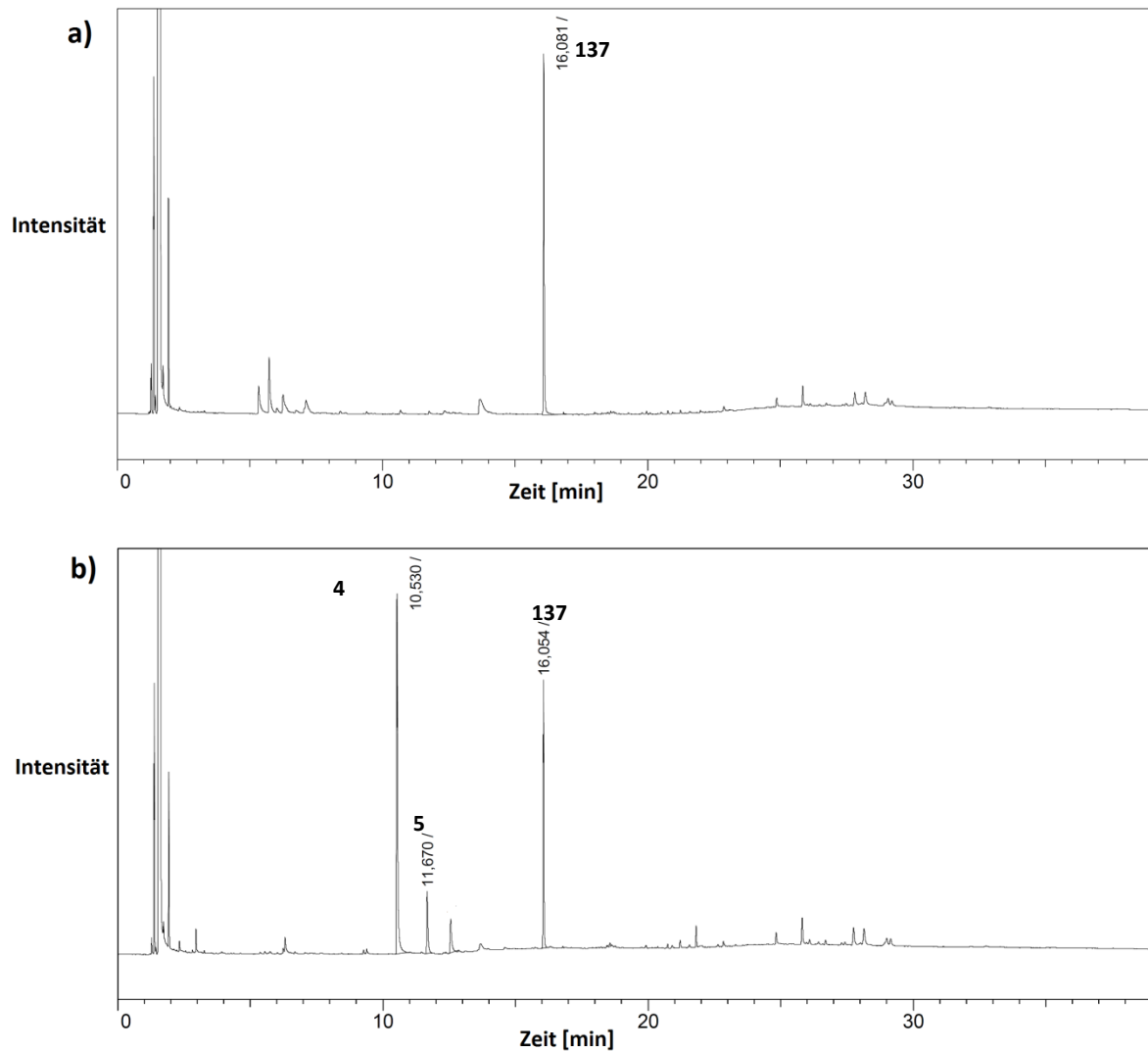


Abbildung 60: Vergleich der organischen Rohproduktzusammensetzung a) vollständig abgereicherter Schwarzlauge und b) elektrochemisch behandelte, zuvor vollständig abgereicherter Schwarzlauge.

Hierbei zeigt sich, dass auch im komplexen System Schwarzlauge der elektrochemische Abbauprozess von *Kraft-Lignin* hochselektiv verläuft und **4** sowie Spuren von **5** als einzige Reaktionsprodukte im Rahmen der elektrochemischen Behandlung gebildet werden. In ersten Experimenten konnte auf diesem Weg eine gut reproduzierbare Anreicherung im Bereich zwischen  $0.10$  -  $0.13 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  an Vanillin (**4**) durch elektrochemische Nachbehandlung erzielt werden (Tabelle 24).

**Tabelle 24:** Reproduzierbarkeit der Ausbeuten an elektrochemisch angereichertem Vanillin (4) durch Elektrolyse vollständig abereicherter Schwarzlauge.

Kürzel	Vanillin (4) <sup>[a]</sup> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Acetovanillon (5) <sup>[a]</sup> [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-419	0.12	0.03
DSC-425	0.11	0.04
DSC-439	0.10	0.03
DSC-441	0.11	0.03
DSC-442	0.13	0.03

Bedingungen Adsorption (kontinuierlich): 40 mL Dünnlauge, 40 mL 1 M NaOH, 17 mL Dowex Monosphere 550a OH, Adsorption bei 4 BV·h<sup>-1</sup> abwärtsgerichtet, gemäß AAV7, Abschnitt 6.8.

Elektrolysebedingungen: 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 1411 C, 80 °C, Ni-Schaumelektroden.

[a] = Durch elektrochemische Behandlung angereicherte Menge der jeweiligen Komponente bezogen auf die eingesetzte Menge an Schwarzlauge.

### 3.4.3 Optimierung des elektrochemischen Abbaus von *Kraft-Lignin* in abgereicherter Schwarzlauge

Ausgehend von den Ergebnissen aus Abschnitt 3.4.2 wurden die Bedingungen des elektrochemischen Prozesses angepasst. Ziel war es dabei die Ausbeute an 4, die im Rahmen des elektrochemischen Prozesses erzielt wird, zu steigern. Auf diesem Weg sollte die kombinierte Ausbeute aus Adsorption aus Schwarzlauge durch Einsatz stark basischer Anionenaustauscher und elektrochemischer Behandlung des abgereicherten Filtrats maximiert werden. Wichtige Faktoren für den Elektrodenprozess sind dabei die Konzentration der Schwarzlauge sowie die angewendete Stromdichte. Diese Faktoren wirken sich stark auf die stattfindenden Transportprozesse aus und stellen somit einen vielversprechenden Ansatzpunkt dar. Der Einfluss der Konzentration auf den Prozess wurde zunächst durch Verdünnung der abgereicherten Schwarzlauge untersucht (Tabelle 25).

**Tabelle 25:** Einfluss der Verdünnung auf den elektrochemischen Abbau von Lignin in vollständig abgereicherter Schwarzlauge.

Kürzel	Verdünnung	Vanillin (4) <sup>[a]</sup> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Acetovanillon (5) <sup>[a]</sup> [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-441	40 mL 1 M NaOH	0.11	0.03
DSC-426	40 mL 3 M NaOH	0.15	0.04
NBE-473A	Keine	0.34	0.06

Bedingungen Adsorption (kontinuierlich): 40 mL Schwarzlauge, 17 mL Dowex Monosphere 550a OH, Adsorption bei 4 BV·h<sup>-1</sup> abwärtsgerichtet.

Elektrolysebedingungen: 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 1411 C, 80 °C, Ni-Schaumelektroden.

[a] = Durch elektrochemische Behandlung angereicherte Menge der jeweiligen Komponente bezogen auf die eingesetzte Menge an Schwarzlauge.

Die ursprüngliche Annahme war, dass die Verdünnung der abgereicherten Schwarzlauge einen positiven Einfluss auf den elektrochemischen Abbau zur Folge hat. Auf diesem Weg sollten Transportprozesse insbesondere der gebildeten Produkte Weg von der Elektrode unterstützt und eine Belegung der Elektrodenoberfläche mit Verunreinigungen vermieden werden. Hierbei hat sich jedoch gezeigt, dass eine Verdünnung der abgereicherten Schwarzlauge sowohl mit 1 M NaOH als auch mit 3 M NaOH eine Verringerung der Ausbeute an **4** zur Folge hat. Der pH-Wert der Lösung scheint hierbei ein entscheidender Faktor zu sein, denn eine Verdünnung mit 1 M NaOH führt zu einer geringeren Ausbeute an **4** als eine Verdünnung mit 3 M NaOH. Das Verhalten der *Kraft-Lignin*-Partikel in Abhängigkeit des pH-Wertes wirkt sich bei hohen pH-Werten positiv auf den Abbauprozess aus. Die Aufweitung der Polymerstruktur des Polyelektrolyts ermöglicht eine verbesserte Zugänglichkeit der relevanten Strukturelemente.<sup>[117]</sup> Die höchste Ausbeute an **4** durch elektrochemische Behandlung wurde jedoch durch Einsatz von unverdünnter vollständig abgereicherter Schwarzlauge erzielt. Aus technischer Sicht ist der Einsatz unverdünnter Schwarzlauge wünschenswert, da auf diesem Weg eine Vergrößerung des Volumens vermieden wird und keine weitere Vorbehandlung des Abfallstroms erforderlich ist. Die Anwendung unverdünnter, vollständig abgereicherter Schwarzlauge führte zu einer Steigerung der Ausbeute an **4** von  $0.15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  bei Verdünnung mit 3 M NaOH auf bis zu  $0.34 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  unter Einsatz unverdünnter Schwarzlauge.

Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde der Einfluss der Stromdichte auf den elektrochemischen Prozess untersucht. Für die bisherigen Experimente wurde stets eine niedrige Stromdichte von  $1.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  angewendet. In Abschnitt 3.3.2 konnte gezeigt werden, dass unter Einsatz von Ni-Schaumelektroden für den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* allerdings deutlich höhere Stromdichten bis zu  $38.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  toleriert werden. Zu diesem Zweck wurde unter sonst identischen Bedingungen die Stromdichte im Bereich zwischen  $1.0 - 38.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  variiert (Abbildung 61). Hierbei zeigt sich, dass der elektrochemische Prozess in vollständig abgereicherter Schwarzlauge deutlich sensibler auf die angewendete Stromdichte reagiert als die im Labor hergestellten *Kraft-Lignin*-Lösungen. Die Erhöhung der angewendeten Stromdichte führt zu einem Einbruch der Vanillin (**4**)-Ausbeute von  $0.34 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  bei  $1.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  auf bis zu  $0.17 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  bei  $38.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Verantwortlich für dieses Verhalten ist vermutlich die hohe Konzentration der Schwarzlauge in Bezug auf gelöstes *Kraft-Lignin* und sowohl organische als auch anorganische Verunreinigungen im System. Diese erschweren die notwendigen Transportprozesse die für den Abbauprozess notwendig sind und verringern letztlich die Ausbeute an **4** bei Erhöhung der angewendeten Stromdichte.

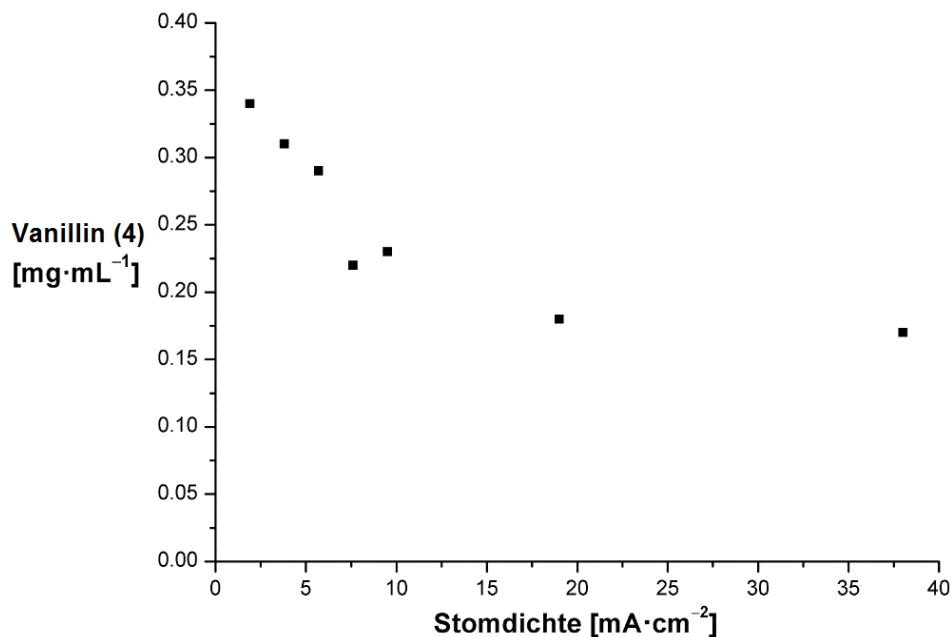


Abbildung 61: Einfluss der Stromdichte auf den elektrochemischen Abbau von Lignin in vollständig abgereicherter Schwarzlauge an Ni-Schaumelektroden.

### 3.4.4 Fazit zur Kombination von Adsorption und elektrochemischer Oxidation von *Kraft-Lignin*

Die Kombination von Adsorption an stark basischen Anionenaustauschern zur Abreicherung von Schwarzlauge und anschließender elektrochemischer Behandlung des basischen Filtrats stellt eine leistungsstarke Möglichkeit dar die Ausbeute an Phenolderivaten aus Schwarzlauge drastisch zu erhöhen. Der entscheidende Schlüsselschritt für den erfolgreichen elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* in Schwarzlauge stellt die vorangegangene Abreicherung dar. Die Komponenten **6** und **29** müssen aus der Reaktionslösung entfernt werden, da diese als elektronenreiche aromatische Komponenten bevorzugt oxidiert werden und bei Anwesenheit die applizierte Ladung verbrauchen. Sind diese Komponenten entfernt, stellt das in der abgereicherten Schwarzlauge gelöste *Kraft-Lignin* die oxidationsempfindlichste Komponente im System dar und kann erfolgreich elektrochemisch umgesetzt werden. Die außerordentliche Selektivität des elektrochemischen Abbaus von *Kraft-Lignin* die bereits in Abschnitt 3.3.6 beschrieben wurde, konnte ebenfalls bei Anwendung vollständig abgereicherter Schwarzlauge beobachtet werden. Diese überraschende Tatsache führt dazu, dass durch elektrochemische Nachbehandlung der Schwarzlauge eine hochselektive Anreicherung der wertvollen Aromachemie Vanillin (**4**) erreicht wurde. Durch Adsorption aus Schwarzlauge konnte eine Gesamtausbeute an Phenolderivaten von  $1.57 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  erzielt werden (vergleiche Abschnitt 3.2.3). Die Ausbeute an Vanillin (**4**) in dieser Fraktion betrug dabei  $0.39 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Die elektrochemische Behandlung der erhaltenen, abgereicherten Schwarzlauge führte unter optimierten Bedingungen zu einer zusätzlichen Ausbeute an **4** von  $0.34 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , sodass sich eine

kombinierte Gesamtausbeute von  $0.74 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  an **4** ergibt. Die kombinierte Gesamtausbeute erhöht sich dadurch von  $1.57 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  auf bis zu  $1.91 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Die Ausbeute an Vanillin (**4**) wird durch Kombination der beiden Techniken somit nahezu verdoppelt und die Gesamtausbeute um ca. 20% erhöht.

## 4 Zusammenfassung

Die Kombination von Adsorption aus Schwarzlauge an stark basischen Anionenaustauschern und den anschließenden elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* zur Gewinnung niedermolekularer, phenolischer Feinchemikalien konnte erfolgreich realisiert werden. Der Einsatz von Ionenaustauschern ermöglichte es niedermolekulare Phenole **4, 5, 6 und 29** erfolgreich aus der Lösung zu isolieren und anschließend vollständig zu charakterisieren. Durch Optimierung dieser Technik hin zu einer kontinuierlichen Prozessführung konnte der Anteil freier Aromaten aus der eingesetzten und nicht vorbehandelten Schwarzlauge vollständig abgereichert werden. Als ideales Desorptionsmittel stellte sich das System MeOH/AcOH heraus. Dieses verbindet eine vollständige Mischbarkeit des Systems mit Wasser sowie hervorragende Lösungseigenschaften für die Komponenten **4, 5, 6 und 29** miteinander. Durch Anwendung dieser neuartigen Technik konnte eine Gesamtausbeute an Phenolderivaten bis zu  $1.6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  Schwarzlauge erzielt werden. Entscheidend für den Erfolg dieser Adsorptionstechnik sind dabei drei kooperative Effekte (Abbildung 62):

1. Größenausschluss von *Kraft-Lignin*-Partikeln durch die gelartige Struktur des Polymerharzes ermöglicht eine selektive Adsorption niedermolekularer Phenole.
2. Attraktive Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den ionischen Funktionalitäten des Harzes und den Phenolaten.
3. Attraktive  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem polymeren Rückgrat des Harzes und dem aromatischen Grundkörper der Phenole.

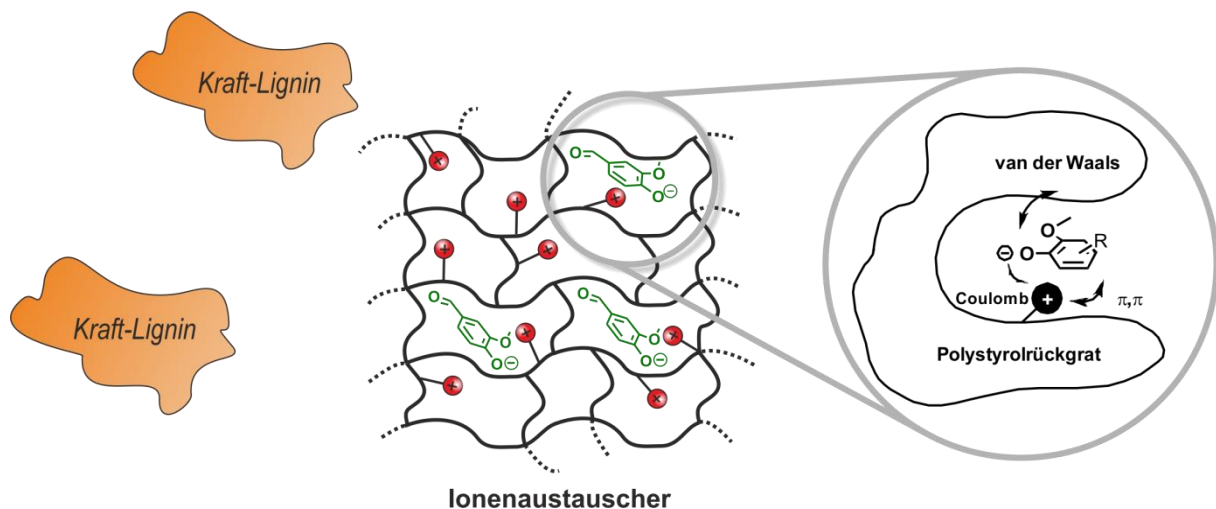
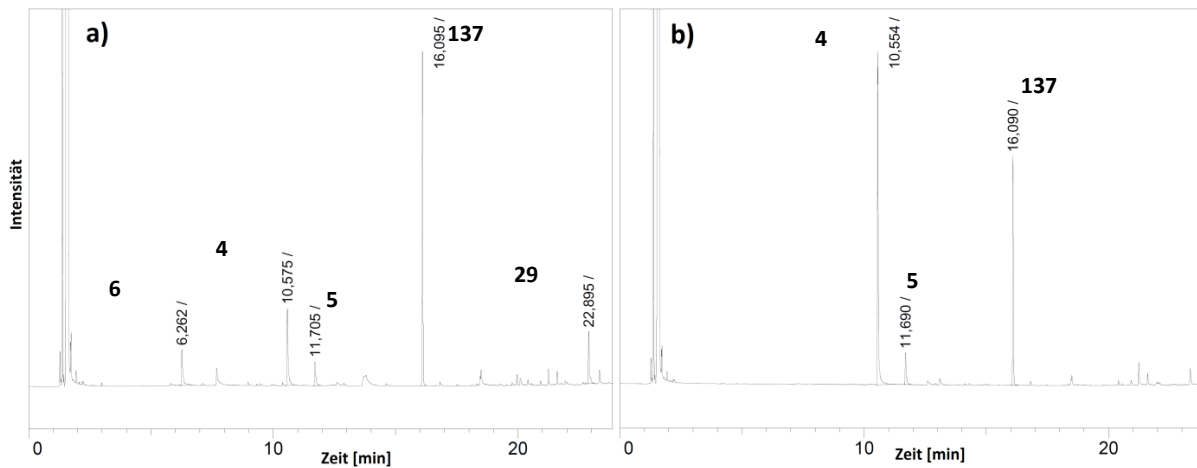


Abbildung 62: Grafische Darstellung der Kombination des Größenausschluss-Effekts von gelartigen Ionenaustauscherharzen gegenüber *Kraft-Lignin*-Partikeln und attraktiver Coulomb- und van der Waals-Wechselwirkungen im alkalischen Medium.



**Abbildung 63:** Einfluss der elektrochemischen Behandlung von *Kraft-Lignin* auf die Produktverteilung und –qualität, a) Gaschromatogramm der Rohproduktzusammensetzung ohne elektrochemische Behandlung, b) Gaschromatogramm Rohproduktverteilung nach elektrochemischer Behandlung.

Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen wirken sich insbesondere im Rahmen der Desorption im sauren Medium aus. Die stärkeren Wechselwirkungen aufgrund des ausgedehnten aromatischen Systems des Stilbens **29** im Vergleich zu den Komponenten **4** - **6** konnten erfolgreich zur Abtrennung und Isolierung von **29** genutzt werden. Durch die erfolgreiche Realisierung eines zweistufigen Desorptionsprozesses war es möglich **29** selektiv freizusetzen. Der Einsatz von stark basischen Anionenaustauschern ist dabei nicht auf die Anwendung in Schwarzlauge beschränkt. Vielmehr stellt der Einsatz dieser funktionalen Adsorbentien eine allgemeingültige Methode dar, die zur Isolierung von Phenolderivaten aus alkalischen Lösungen genutzt werden kann. In Abhängigkeit der chemischen Struktur der Phenole können diese Komponenten dann im Rahmen des Desorptionsprozesses aufgetrennt werden.

Im Rahmen des hochselektiven elektrochemischen Abbaus von *Kraft-Lignin* zu Vanillin **4** wurden Ni-Schäume als geeignetstes Elektrodenmaterial ermittelt. Unter Einsatz dieser Elektroden wird die außergewöhnlich hohe Korrosionsstabilität des Ni-basierten Materials mit einer hohen Elektrodenoberfläche und optimierter Raum-Zeit-Ausbeute kombiniert. Der Einsatz von Ni-Schäumen ermöglichte es die Reaktionszeit auf 5% im Vergleich zum Einsatz von planaren Elektrodenmaterialien zu reduzieren. Der wiederholte Einsatz dieser Elektroden in *Kraft-Lignin*-haltigen Lösungen führte zu einer Aktivierung der Elektroden. Dies ermöglichte eine Steigerung der Ausbeute von 0.7 Gew% ohne Aktivierung auf bis zu 1.7 Gew% unter optimierten Reaktionsbedingungen. Weiterhin erfolgte eine Prozessoptimierung hinsichtlich der Reaktionstemperatur sowie der applizierten Ladungsmenge. Mit Hilfe von CV-Messungen konnte gezeigt werden, dass die hohe Selektivität des elektrochemischen Abbaus durch Überoxidation der elektronenreichen Komponenten **6** und **29** begründet werden kann (Abbildung 63).

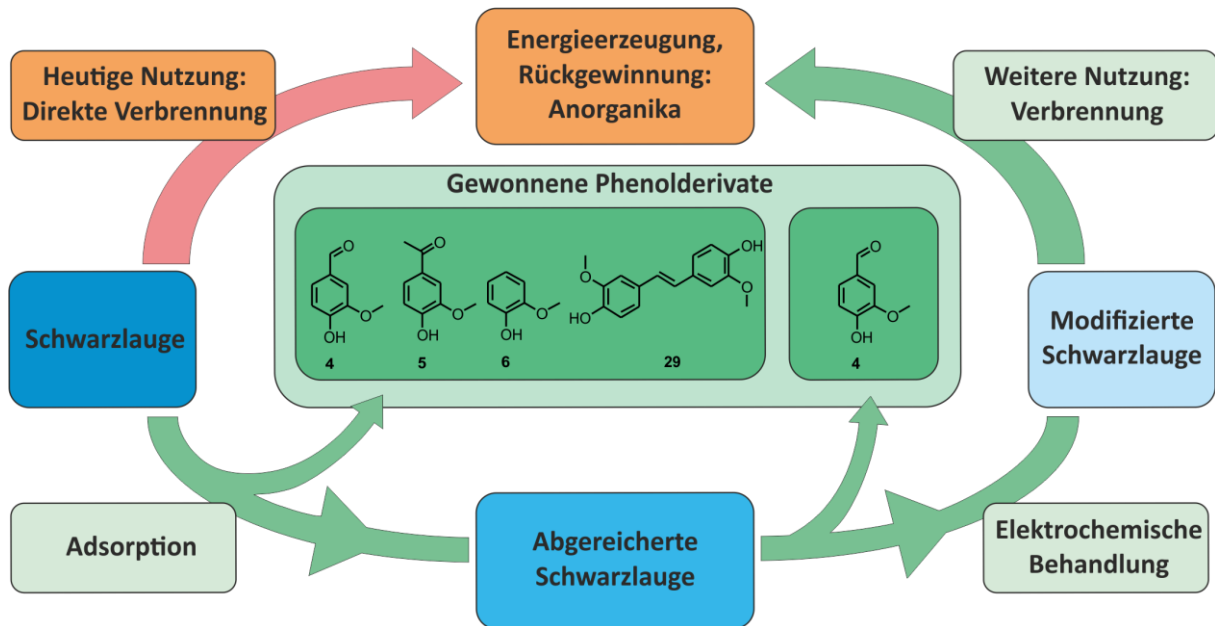


Abbildung 64: Grafischer Vergleich der heutigen Nutzung von Schwarzlauge zur Energieerzeugung und Chemikalienrückgewinnung mit dem neuen kombinierten Konzept aus Adsorption und elektrochemischer Behandlung zur Gewinnung der Phenolderivate 4, 5, 6 und 29.

Die Aldehydfunktion von **4** erhöht das Oxidationspotential des phenolischen Grundkörpers, sodass keine Oxidation durch die NiOOH-Spezies an der Elektrodenoberfläche stattfinden kann. Die gewonnenen Erkenntnisse über den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* konnten schließlich erfolgreich auf das primäre Abfallprodukt der Zellstoffindustrie Schwarzlauge übertragen werden. Dadurch war es möglich, ein kombiniertes Konzept bestehend aus Adsorption aus Schwarzlauge und elektrochemische Nachbehandlung der abgereicherten Lauge zu realisieren (Abbildung 64). Bestehende Verarbeitungsprozesse zur Energieerzeugung und Chemikalien-rückgewinnung werden durch die neuen Prozessschritte nicht beeinträchtigt.

Der entscheidende Schlüssel für eine erfolgreiche elektrochemische und hochselektive Anreicherung von **4** in Schwarzlauge ist die Abreicherung der Schwarzlauge durch Behandlung mit stark basischem Anionenaustauscherharz. Die direkte elektrochemische Behandlung von Schwarzlauge wird durch Gegenwart der vorliegenden oxidationsempfindlichen Phenole **6** und **29** erschwert. Die Abreicherung durch Anwendung von Anionenaustauschern entfernt diese Komponenten aus der Lösung. In vollständig abgereicherter Schwarzlauge konnte anschließend erfolgreich Vanillin (**4**) elektrochemisch durch Abbau des gelösten *Kraft-Lignins* gebildet werden. Diese elektrochemische Behandlung nach Adsorption ermöglichte eine zusätzliche Ausbeute an **4** im Bereich zwischen 0.3 – 0.4 mg·mL<sup>-1</sup>. In Kombination mit der Ausbeute durch Adsorption von ca. 1.6 mg·mL<sup>-1</sup> ergibt sich daraus eine kombinierte Ausbeute im Bereich von 1.9 – 2.0 mg·mL<sup>-1</sup>. Entscheidend ist dabei, dass die kombinierte Anwendung dieser Techniken nur durch Anwendung der Abreicherung durch Adsorption ermöglicht wird.

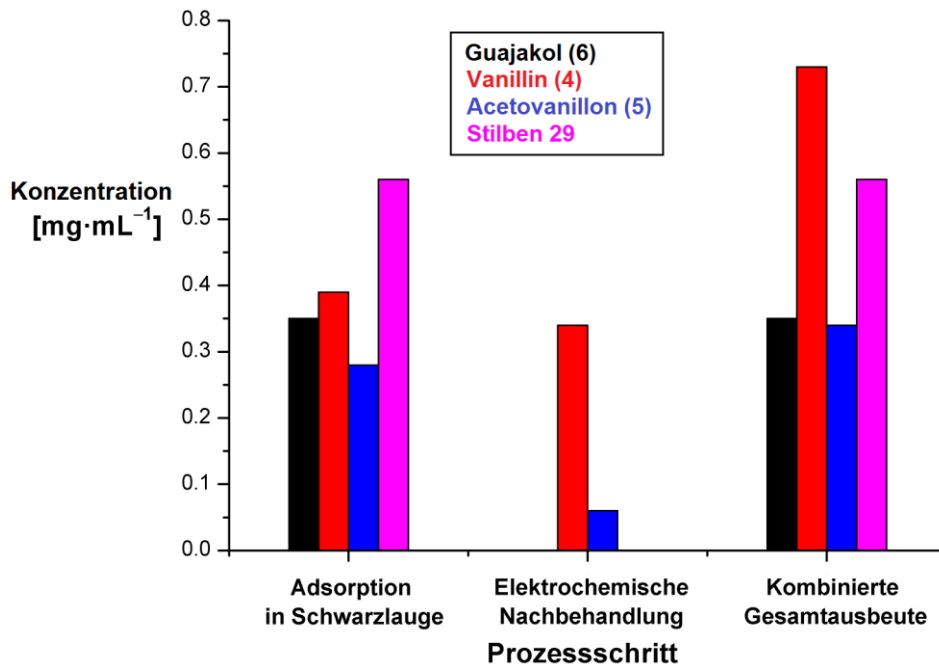


Abbildung 65: Ausbeuten an verschiedenen Phenolderivaten durch Adsorption aus Schwarzlauge, elektrochemische Behandlung und durch Kombination der beiden Techniken für die optimierte Nutzung von Schwarzlauge zur Gewinnung von Feinchemikalien.

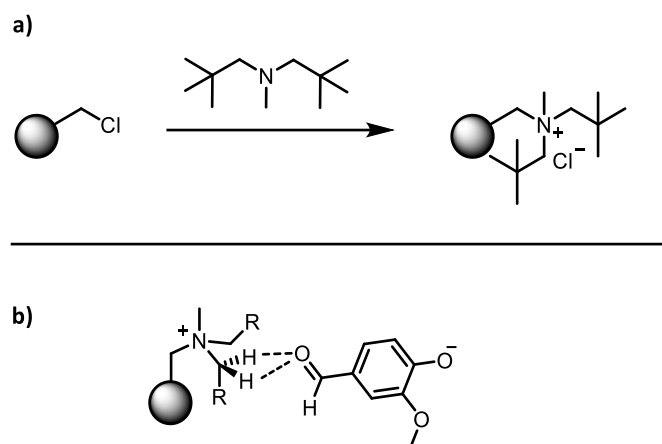
Durch die erfolgreiche Kombination von Adsorption aus Schwarzlauge und elektrochemischer Behandlung der abgereicherten Schwarzlauge ist es gelungen die Grundlage für die Nutzung dieses Abfallstromes für die Gewinnung niedermolekularer, phenolischer Feinchemikalien zu schaffen. Die Anwendung dieser Techniken erfolgte dabei ohne weitere Vorbehandlung des Rohstoffes Schwarzlauge. Durch den einfachen Einsatz ist die Implementierung in bestehende Stoffströme ohne negative Beeinflussung der etablierten Chemikalienrückgewinnung denkbar. Unter Berücksichtigung des enormen Umfangs des Abfallstroms Schwarzlauge im Multimillionen-Tonnen Maßstab kann durch diese Techniken eine Quelle erschlossen werden, die eine nachhaltige Alternative zur petrochemischen Produktion phenolischer Feinchemikalien darstellt. Die Menge an Vanillin (**\$001**) die auf diesem Weg erschlossen werden könnte übersteigt dabei den aktuellen jährlichen Weltmarktbedarf von mehr als 10000 Tonnen.<sup>[118]</sup>

## 5 Ausblick

Die kombinierte Anwendung von Adsorption und elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* in alkalischen Lösungen liefert die Grundlage für eine erfolgreiche Erschließung des Abfallstroms Schwarzlauge zur Gewinnung von phenolischen Feinchemikalien. Hierbei stellen zwei Prozessschritte den Schlüssel für eine erfolgreiche Kombination dar:

1. Der Einsatz stark basischer Anionenaustauscherharze zur Adsorption von Phenolaten in alkalischen Lösungen.
2. Der hochselektive elektrochemische Abbau von *Kraft-Lignin* an aktivierten Ni-Schaumelektroden.

Diese beiden Prozessschritte stellen Angriffspunkte für zukünftige Optimierungen dar. Die bislang eingesetzten stark basischen Anionenaustauscher stellen kommerziell erhältliche Harze dar, die gezielt für die Adsorption anorganischer Ionen im Bereich der Abwasseraufreinigung hergestellt wurden. Der Einsatz dieser Harze in Schwarzlauge führt neben der Adsorption von Phenolaten auch zur Adsorption von anorganischen Ionen. Dies führt zu einer geringeren effektiven Austauschkapazität in Bezug auf die gewünschten Phenolate, da ein Anteil der ionischen Funktionalitäten durch anorganische Ionen belegt wird. Durch die Herstellung neuer Ionenaustauscherharze, die andere ionische Funktionalitäten aufweisen als die bisher vorherrschenden Trimethylammoniumfunktionen kommerzieller Harze, könnte die Affinität der Harze gegenüber anorganischen Ionen reduziert werden. Dies würde eine Erhöhung der effektiven Austauschkapazität der eingesetzten Harze in Bezug auf die gewünschten Phenolderivate mit sich bringen. Denkbar sind hier Diisopropylmethylammonium- bzw. Methyldineopentylamin-funktionalisierte Harze. Die Herstellung dieser Harze kann dabei direkt aus Diisopropylmethylamin bzw. Methyldineopentylamin und einem gelartigen Merrifield-Harz erfolgen (Schema 31a). Neben der Erzeugung eines weicheren kationischen Zentrums im Vergleich zu den gängigen Trimethylamin-funktionalisierten Harzen entstehen durch den Einsatz von Methyldineopentylamin Methylenbrücken. Diese sind in der Lage Wasserstoffbrücken zu aromatischen Aldehyden auszubilden und auf diesem Weg die Affinität der Aldehyde gegenüber den quartären Ammoniumfunktionen zu erhöhen (Schema 31b). In Kombination wird durch den Einsatz dieser Harze die Affinität gegenüber anorganischen Ionen reduziert und die Affinität zu aromatischen Aldehyden erhöht.<sup>[119]</sup>



Schema 31: a) Funktionalisierung von Merrifield-Harz mit Methyl diisopentylamin. b) Wasserstoffbrücken zwischen einer Methyleninheit eines quartären Ammoniumsalzes und einem Aldehyd.

Der Einsatz von stark basischen Anionenaustauschern zur Adsorption von Phenolaten stellt darüber hinaus eine elegante Methode zur Isolierung von Phenolaten aus basischen Lösungen im präparativen Maßstab dar. Insbesondere zur Isolierung von Reaktionsprodukten wie Iodphenolen oder Iodhaltigen aromatischen Säuren, die sehr empfindlich auf die Zuführung thermischer Energie im Rahmen von Destillationen reagieren, stellt der Einsatz von stark basischen Anionenaustauschern eine milde Isolierungsmethode dar. Relevant könnte dies für die Rückgewinnung iodhaltiger Röntgenkontrastmittel wie beispielsweise der Amidotrizoesäure (**141**) oder Iopamidol (**142**) werden (Abbildung 66). Diese Kontrastmittel werden dem menschlichen Organismus in großen Mengen zugesetzt und können zur Zeit nicht effizient aus den Krankenhausabwässern zurückgewonnen werden.<sup>[120]</sup>

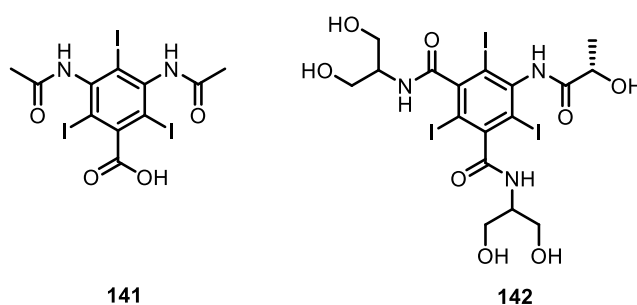
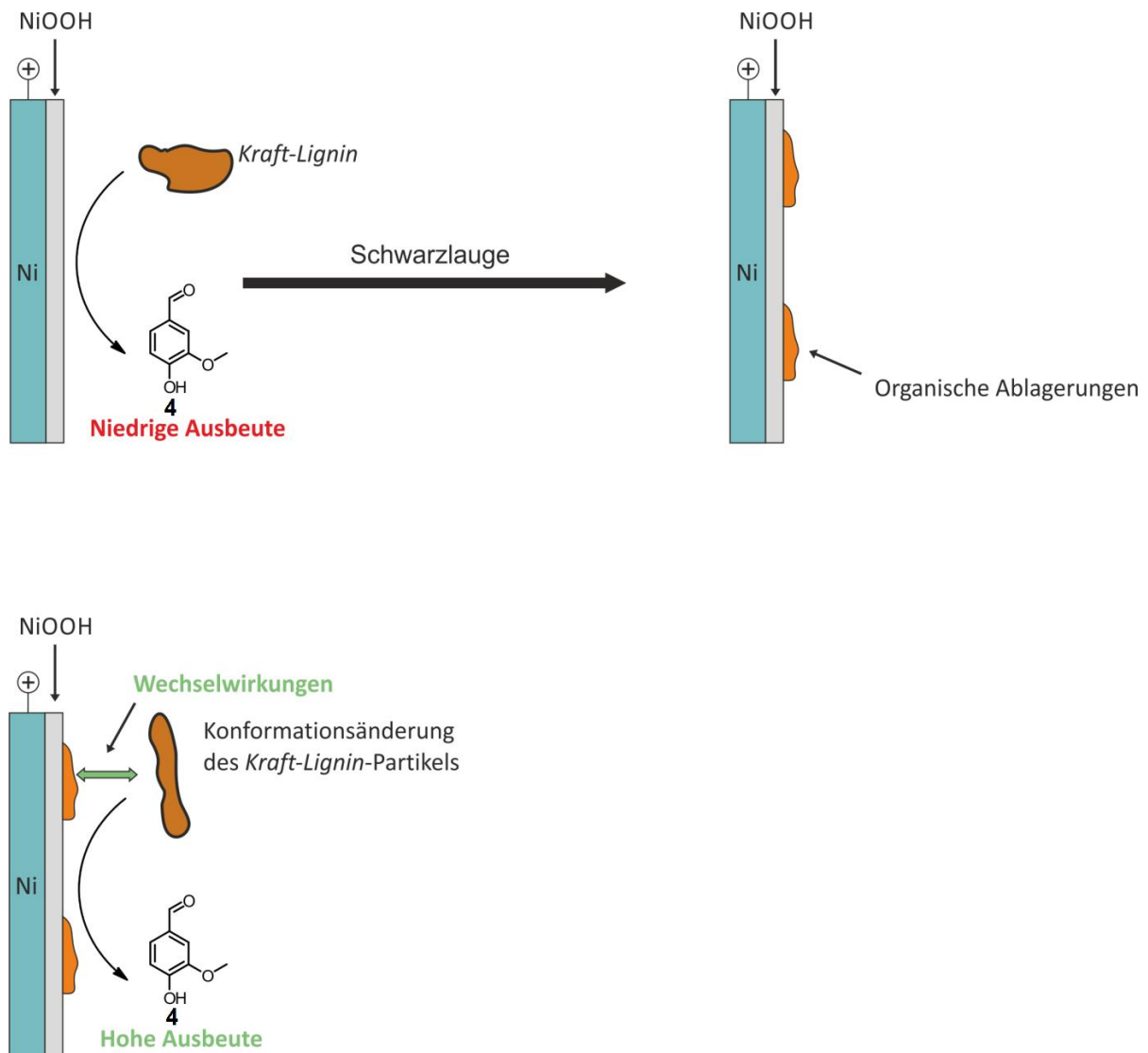


Abbildung 66: Strukturen der Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure (**141**) und Iopamidol (**142**).

Der Einfluss unterschiedlich ausgedehnter aromatischer Systeme auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten wurde erfolgreich für die Abtrennung des Stilbenderivates **29** von den Komponenten **4-6** nach Adsorption aus Schwarzlaug genutzt. Diese Unterschiede im Desorptionsverhalten könnten im präparativen Maßstab zur Trennung von phenolischen Kreuzkuppelungsprodukten eingesetzt werden. Eine destillative Trennung geht hier aufgrund der

hohen Siedepunkte häufig mit der Bildung von Zersetzungsprodukten einher. Der Einsatz von stark basischen Anionenaustauschern und die anschließende Auftrennung im Rahmen der Desorption unter Ausnutzung der unterschiedlichen Desorptionseigenschaften stellt hier eine vielversprechende Alternative unter milden Bedingungen dar.



**Abbildung 67:** Postulierter Einfluss der Aktivierung von Ni-Schaum-Elektroden auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin* durch Ausbildung einer mit organischen Komponenten funktionalisierten Oberfläche.

Der elektrochemische Abbau von *Kraft-Lignin* zu Vanillin (**4**) konnte an Ni-Schaumelektroden sehr effizient realisiert werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass der wiederholte Einsatz der Ni-Schaumelektroden in Schwarzlauge zu einer Aktivierung der Elektroden führte und die Effizienz des Abbaus deutlich gesteigert werden konnte. Die Ursache für diese Aktivierung ist bislang noch nicht eindeutig geklärt. Denkbar ist, dass in Gegenwart von *Kraft-Lignin* und anderen organischen Bestandteilen der Schwarzlauge die Abscheidung von organischen Komponenten an der Elektrode stattfindet (Abbildung 67). Auf diesem Weg wird die Elektrodenoberfläche lipophiler und

Wechselwirkungen zwischen der Elektrodenoberfläche und den *Kraft-Lignin*-Partikeln werden reduziert. Dies kann eine Konformationsänderung der Partikel in Gegenwart der funktionalisierten Oberfläche bewirken und so die Zugänglichkeit relevanter oxidationslabiler Strukturelemente des Partikels verbessern. Darüber hinaus ist durch die Abscheidung organischer Komponenten eine Veränderung des Oxidationspotentials der oberflächenaktiven NiOOH-Spezies denkbar, die sich positiv auf den Abbauprozess auswirkt. Die Untersuchung der möglicher Abscheidungsprozesse und insbesondere die Charakterisierung abgeschiedener Komponenten an der Elektrodenoberfläche steht dabei in Zukunft im Vordergrund. Eine vielversprechende Charakterisierungsmethode für die funktionalisierte Elektrodenoberfläche stellt dabei „Surface enhanced Raman spectroscopy“ dar. Diese Methode ermöglicht es funktionelle Gruppen auf Oberflächen abgeschiedener Verbindungen qualitativ zu charakterisieren. Auf diesem Weg kann möglicherweise die Ursache für die Steigerung der Effizienz der eingesetzten Ni-Schaumelektroden ermittelt werden und die Elektrodenoberfläche gezielter funktionalisiert werden.

## 6 Experimentaltteil

### 6.1 Allgemeine Methoden

#### 6.1.1.1 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit dem VA-Stand 663 der Fa. *Metrohm*, Herisau, Schweiz, angeschlossen an den Potentiostaten  $\mu$ -Autolab Typ III der Fa. *Eco Chemie B.V.*, Utrecht, Niederlande, durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine in einen Teflonschaft eingelassene Platin- oder Nickelscheibe (Durchmesser: 2 mm) verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Stift aus Glaskohlenstoff (glassy carbon). Eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Silberdraht in gesättigter wässriger KCl-Lösung), mit dem Elektrolyten verbunden über ein Diaphragma Typ D, diente als Potentialreferenz. Als Lösungsmittel wurde 3 M NaOH verwendet. Vor jeder Messung wurde der Elektrolyt fünf Minuten durch einen Argonstrom von Sauerstoff befreit.

#### 6.1.1.2 Flüssigkeitschromatographie

Die drucklosen flüssigkeitschromatographischen Trennungen wurden an Kieselgel Geduran Si60 (0.063-0.200 mm) der Fa. *Merck kGaA*, Darmstadt durchgeführt. Die als Eluentien verwendeten Lösungsmittel (Cyclohexan und Essigsäureethylester) wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destillativ gereinigt. Zur Dünnschichtchromatographie (DC) wurden PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Fa. *Merck kGaA*, Darmstadt, verwendet. Die R<sub>F</sub>-Werte sind in Abhängigkeit der verwendeten Laufmittelgemische angegeben. Das Anfärben der DC-Platen erfolgte mittels Cermolybdatophosphorsäure-Lösung. Durch kurzes Eintauchen und anschließendes Erhitzen mittels eines Heißluftföns, wurden die Platten zur Färbung gebracht.

#### 6.1.1.3 Gaschromatographie

Gaschromatographische Untersuchungen (GC) von Gemischen und Reinsubstanzen erfolgten mittels des Gaschromatographen GC-2010 der Fa. *Shimadzu*, Japan. Die Analysen wurden unter Verwendung einer Quarzkapillarsäule des Typs HP5 (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm, Schichtdicke der stationären Phase: 0.25  $\mu$ m) der Fa. *Agilent Technologies*, USA und eines Flammenionisationsdetektors durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten mit verschiedenen Temperaturprogrammen bei einer Injektortemperatur von 250 °C, einer Detektortemperatur von 300 °C und einer linearen Trägergasgeschwindigkeit von 45.5 cm·s<sup>-1</sup>. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet. Temperaturprogramme: method1 (Starttemperatur 50 °C, Heizrate 10 °C·min<sup>-1</sup> bis 290 °C, Endtemperatur 290 °C für 15 min), hart (Starttemperatur 50 °C, Heizrate 15 °C·min<sup>-1</sup> bis 290 °C, Endtemperatur 290 °C für 8 min).

GCMS-Untersuchungen wurden mit dem GCMS-QP2010 der Fa. *Shimadzu*, Japan unter Verwendung einer Quarzkapillarsäule des Typs HP1 (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm, Schichtdicke der stationären Phase: 0.25  $\mu\text{m}$ ) der Fa. *Agilent Technologies*, USA durchgeführt. Bei einer Injektortemperatur von 250 °C, einer Detektortemperatur von 300 °C und einer Trägergasgeschwindigkeit von 36.3  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  erfolgten die Untersuchungen mit verschiedenen Temperaturprogrammen, die im vorherigen Absatz aufgeführt sind. Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Die Produktausbeuten der elektrochemischen Oxidation von *Kraft-Lignin* wurden mit Hilfe verschiedener interner Standards (ISTD, *n*-Hexadecan (136) und Dodecylbenzol (137)) bestimmt. Dazu wurde eine Kalibrier Mischung durch sehr genaues Einwiegen hergestellt, die ungefähr die späteren Konzentrationsverhältnisse in der zu bestimmenden Probe repräsentieren sollte. Es wurden ähnliche Massen von Analyt und Standard eingesetzt. Die auf diese Weise hergestellten Kalibrierlösungen wurden mit dem Temperaturprogramm method1 chromatographiert. Durch den mathematischen Zusammenhang in Gleichung (2) wurde der substanz- und gerätespezifische Responsefaktor  $\epsilon_i$  bestimmt. Die Massenbestimmungen  $m_p$  der einzelnen Produkte erfolgten anhand des folgenden Zusammenhangs:

$$m_p = A_p \cdot A_{St}^{-1} \cdot m_{St} \cdot \epsilon_i \quad (2)$$

$m_p$  = Masse des zu bestimmenden Produktes.

$M_{St}$  = Masse des zugesetzten Standards.

$A_p$  = Fläche des Produktsignals im Gaschromatogramms.

$A_{St}$  = Fläche des Standardsignals im Gaschromatogramm.

$E_i$  = Responsefaktor für den zu untersuchenden Analyten.

#### 6.1.1.4 Laborjournalreferenz

Jeder experimentelle Versuch wurde mit einer fortlaufenden Referenznummer (DSC- bzw. NBE-) im Laborjournal gekennzeichnet.

#### 6.1.1.5 Lösungsmittel und Reagenzien

Essigsäureethylester, Cyclohexan und *tert*-Butylmethyleter (TBME) wurden destillativ gereinigt und in Flaschen gelagert. An dieser Stelle nicht erwähnte organische Lösungsmittel wurden als *pro analysi*-Ware direkt eingesetzt. Die kommerziell erhältlichen Feinchemikalien wurden in der Regel soweit nicht anders angegeben, wie vom Hersteller bezogen, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

### 6.1.1.6 Pumpen von Flüssigkeiten

Das Pumpen von Flüssigkeiten für Adsorptionen im kontinuierlichen Aufbau wurde eine Peristaltikpumpe des Typs *Heidolph pump 5201* ausgestattet mit einem Pumpenkopf des Typs *SP Quick* und einem *Viton*<sup>®</sup>-Schlauch der Fa. *Heidolph*, Schwabach, Deutschland sowie eine Membrandosierpumpe des Typs *Ritmo R 033/7-16* der Fa. *Fink Chem + Tech*, Leinfelden-Echterdingen, Deutschland, eingesetzt.

### 6.1.1.7 Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der *Johannes Gutenberg-Universität*, Mainz durchgeführt. Massenspektren und hochauflösende Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs *Qtof Ultima 3* der Fa. *Waters*, Milford, Massachusetts, USA, aufgenommen.

### 6.1.1.8 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden zunächst in der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der *Johannes Gutenberg-Universität Mainz* an einem Spektrometer des Typs *AC400* der Fa. *Bruker, Analytische Messtechnik*, Karlsruhe, durchgeführt. Als Lösungsmittel kamen  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{DMSO}-d_6$  zum Einsatz. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden unter Verwendung von TMS als internen Standard kalibriert. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben. Folgende Abkürzungen wurden für die Multiplizitäten der Signale verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), m (Multiplet). Alle Kopplungskonstanten  $J$  wurden mit der Anzahl der eingeschlossenen Bindungen in Hz angegeben. Die bei der Signalzuordnung angegebene Nummerierung entspricht der in den Formelschemata genutzten Bezifferung, welche nicht mit der IUPAC-Nomenklatur übereinstimmen muss.

### 6.1.1.9 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in der röntgenographischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der *Johannes Gutenberg-Universität Mainz* an einem Gerät des Typs *STOE IPDS2T Oxford Cryostreams 700er series* der Fa. *Oxford Cryosystems*, Oxford, UK, durchgeführt.

### 6.1.1.10 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Schmelzpunktbestimmungsgerätes *B545* der Fa. *Büchi Labortechnik AG*, Schweiz, gemessen und sind nicht korrigiert.

#### **6.1.1.11 Schutzgas**

Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden unter Argon in zuvor ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt.

#### **6.1.1.12 Text- und Datenverarbeitung**

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Textverarbeitungsprogramm *Word 2013* der Fa. *Microsoft* erstellt. Die Formelschemata wurden mit Hilfe von *ChemBioDraw Ultra 12.0* der Fa. *Cambridge Soft* gezeichnet. Die Grafiken wurden mit dem Vektorgrafikprogramm *Corel Draw X6* und des Bildbearbeitungsprogrammes *Corel Photopaint X6* der Fa. *Corel Corporation* bearbeitet. Basierend auf den Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen wurden Molekülstrukturen unter Verwendung von *Diamond 3.2* der Fa. *Crystal Impact GbR* dargestellt. Die Auswertung der CV-Daten sowie die Erstellung von weiteren Grafiken erfolgte mit *Origin*, Version 8 der Fa. *OriginLab*.

## 6.2 AAV1: Kalibrierung des Gaschromatographen

### 6.2.1.1 Probenherstellung durch eine Verdünnungsreihe

In einen GC-Probenbehälter wird eine genau definierte Masse des internen Standards *n*-Hexadecan sowie die gleiche Masse eines Analyten, eingewogen. Standard und Analyt werden in Essigsäureethylester gelöst und in einen 10 mL Messkolben überführt. Der Kolben wird mit Essigsäureethylester aufgefüllt. Mit Hilfe einer Vollpipette werden 5 mL der Lösung entnommen und in einen weiteren 10 mL Messkolben überführt und mit Essigsäureethylester aufgefüllt. Dieser Verdünnungsvorgang wird weitere viermal durchgeführt. Anschließend wird jede der sechs hergestellten Lösungen gaschromatographisch vermessen und gemäß Gleichung (1), Abschnitt 6.1 der Response-Faktor bestimmt.

### 6.2.1.2 Herstellung von Proben unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse

In einen GC-Probenbehälter wird eine definierte Menge der Substanz, auf die der Gaschromatograph kalibriert wird eingewogen. Die eingewogene Substanz wird durch Zugabe von 2 mL Essigsäureethylester im Probenbehälter gelöst. Der Lösung werden mit Hilfe einer 10  $\mu$ L-Hamilton-Spritze 2  $\mu$ L des entsprechenden ISTD zugesetzt. Anschließend wird die Probe gaschromatographisch vermessen und gemäß Gleichung (1), Abschnitt 6.1 der Response-Faktor bestimmt.

Tabelle 26: Auswirkungen der Konzentration von Analyt (Vanillin (4)) und ISTD (*n*-Hexadecan (136)) auf den Responsefaktor bei konstantem Komponenten-Verhältnis.

Kürzel	$A_V \cdot A_{St}^{-1} \cdot c_{St}$ [mg·mL <sup>-1</sup> ]	$C_V$ [mg·mL <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_i$
DSC-192-2b	2.39	4.76	2.00
DSC-192-2br	1.16	2.38	2.05
DSC-192-3b	0.55	1.19	2.17
DSC-192-4b	0.27	0.60	2.21
DSC-192-5b	0.13	0.30	2.34
DSC-192-6b	0.06	0.15	2.69

Insgesamt wurden jeweils 46.75 mg an *n*-Hexadecan (136) und Vanillin (4) eingewogen.  $A_V$  = Flächenangabe des Vanillinsignals im Gaschromatogramm;  $A_{St}$  = Flächenangabe des Standardsignals im Gaschromatogramm;  $c_V$  = Konzentration an Vanillin (4);  $c_{St}$  = Konzentration an Standard;  $\epsilon_i$  = aus dem Flächenverhältnis sowie den bekannten Mengen von Analyt zu Standard berechneter Responsefaktor.

Tabelle 27: Auswirkungen des Verhältnisses von Analyt (Vanillin (4)) zu ISTD (*n*-Hexadecan (136)) auf den Responsefaktor.

Kürzel	$A_V \cdot A_{St}^{-1} \cdot m_{St}$ [mg]	$m_V$ [mg]	$\epsilon_i$
DSC-192-V05	0.89	1.84	2.07
DSC-192-V07	1.17	2.36	2.02
DSC-192-V04	1.63	3.23	1.98
DSC-192-V08	2.26	4.37	1.95
DSC-192-V09	2.66	5.02	1.89
DSC-192-V15	2.83	5.34	1.89
DSC-192-V01	3.05	5.68	1.87
DSC-192-V10	3.99	7.44	1.87
DSC-192-V06	4.78	8.73	1.83
DSC-192-V12	4.67	8.68	1.86
DSC-192-V18	5.15	9.54	1.85
DSC-192-V20	5.68	10.38	1.83
DSC-192-V21	6.42	11.71	1.82
DSC-192-V13	7.26	13.17	1.82
DSC-192-V23	13.74	23.33	1.74
DSC-192-V24	20.33	34.56	1.70
DSC-192-V22	23.90	40.23	1.68

Jeder Probe wurden 2  $\mu$ L ( $\pm$  1.54 mg) *n*-Hexadecan (136) als ISTD zugesetzt.  $A_V$  = Flächenangabe des Vanillinsignals im Gaschromatogramm;  $A_{St}$  = Flächenangabe des Standardsignals im Gaschromatogramm;  $m_V$  = eingewogene Masse an Vanillin;  $m_{St}$  = zugegebene Masse an Standard;  $\epsilon_i$  = aus dem Flächenverhältnis sowie den bekannten Mengen von Analyt zu Standard berechneter Responsefaktor.

Tabelle 28: Auswirkungen des Verhältnisses von Analyt (Vanillin (4)) zu ISTD (Dodecylbenzol (137)) auf den Responsefaktor.

Kürzel	$A_P \cdot A_{St}^{-1} \cdot m_{St}$ [mg]	$m_P$ [mg]	$\epsilon_i$
DSC-722-V1646	0.49	1.65	3.38
DSC-722-V5707	2.61	5.71	2.18
DSC-722-V7758	3.78	7.76	2.05
DSC-722-V10055	5.22	10.06	1.93
DSC-722-V14250	7.84	14.25	1.82

Jeder Probe wurden 2  $\mu$ L ( $\pm$  1.71 mg) Dodecylbenzol (137) als ISTD zugesetzt.  $A_P$  = Flächenangabe des Analytsignals im Gaschromatogramm;  $A_{St}$  = Flächenangabe des Standardsignals im Gaschromatogramm;  $m_P$  = eingewogene Masse an Vanillin (4);  $m_{St}$  = zugegebene Masse an Standard;  $\epsilon_i$  = aus dem Flächenverhältnis sowie den bekannten Mengen von Analyt zu Standard berechneter Responsefaktor.

Tabelle 29: Auswirkungen des Verhältnisses von Analyt (Acetovanillon (5)) zu ISTD (Dodecylbenzol (137)) auf den Responsefaktor.

Kürzel	$A_p \cdot A_{St}^{-1} \cdot m_{St}$ [mg]	$m_p$ [mg]	$\epsilon_i$
DSC-722-AV1662	0.58	1.66	2.86
DSC-722-AV5311	2.70	5.31	1.97
DSC-722-AV7882	4.20	7.88	1.88
DSC-722-AV10110	5.76	10.11	1.75
DSC-722-AV14937	8.92	14.94	1.67

Jeder Probe wurden 2  $\mu$ L ( $\pm$  1.71 mg) Dodecylbenzol (137) als ISTD zugesetzt.  $A_p$  = Flächenangabe des Acetovanillonsignals im Gaschromatogramm;  $A_{St}$  = Flächenangabe des Standardsignals im Gaschromatogramm;  $m_p$  = eingewogene Masse an Acetovanillon (5);  $m_{St}$  = zugegebene Masse an Standard;  $\epsilon_i$  = aus dem Flächenverhältnis sowie den bekannten Mengen von Analyt zu Standard berechneter Responsefaktor.

Tabelle 30: Auswirkungen des Verhältnisses von Analyt (Guajakol (6)) zu ISTD (Dodecylbenzol (137)) auf den Responsefaktor.

Kürzel	$A_p \cdot A_{St}^{-1} \cdot m_{St}$ [mg]	$m_p$ [mg]	$\epsilon_i$
DSC-722-G2216	1.13	2.22	1.95
DSC-722-G5346	3.40	5.35	1.57
DSC-722-G7419	4.84	7.42	1.53
DSC-722-G10863	7.62	10.86	1.43
DSC-722-G14514	10.81	14.51	1.34

Jeder Probe wurden 2  $\mu$ L ( $\pm$  1.71 mg) Dodecylbenzol (137) als ISTD zugesetzt.  $A_p$  = Flächenangabe des Guajakolsignals im Gaschromatogramm;  $A_{St}$  = Flächenangabe des Standardsignals im Gaschromatogramm;  $m_p$  = eingewogene Masse an Guajakol (6);  $m_{St}$  = zugegebene Masse an Standard;  $\epsilon_i$  = aus dem Flächenverhältnis sowie den bekannten Mengen von Analyt zu Standard berechneter Responsefaktor.

Tabelle 31: Auswirkungen des Verhältnisses von Analyt (4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29)) zu ISTD (Dodecylbenzol (137)) auf den Responsefaktor.

Kürzel	$A_p \cdot A_{St}^{-1} \cdot m_{St}$ [mg]	$m_p$ [mg]	$\epsilon_i$
DSC-722-S1355	0.46	1.36	2.93
DSC-722-S5150	2.57	5.15	2.01
DSC-722-S7072	3.79	7.07	1.87
DSC-722-S9331	5.18	9.33	1.80
DSC-722-S14187	8.40	14.19	1.69

Jeder Probe wurden 2  $\mu$ L ( $\pm$  1.71 mg) Dodecylbenzol (137) als ISTD zugesetzt.  $A_p$  = Flächenangabe des 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilbensignals im Gaschromatogramm;  $A_{St}$  = Flächenangabe des Standardsignals im Gaschromatogramm;  $m_p$  = eingewogene Masse an 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29);  $m_{St}$  = zugegebene Masse an Standard;  $\epsilon_i$  = aus dem Flächenverhältnis sowie den bekannten Mengen von Analyt zu Standard berechneter Responsefaktor.

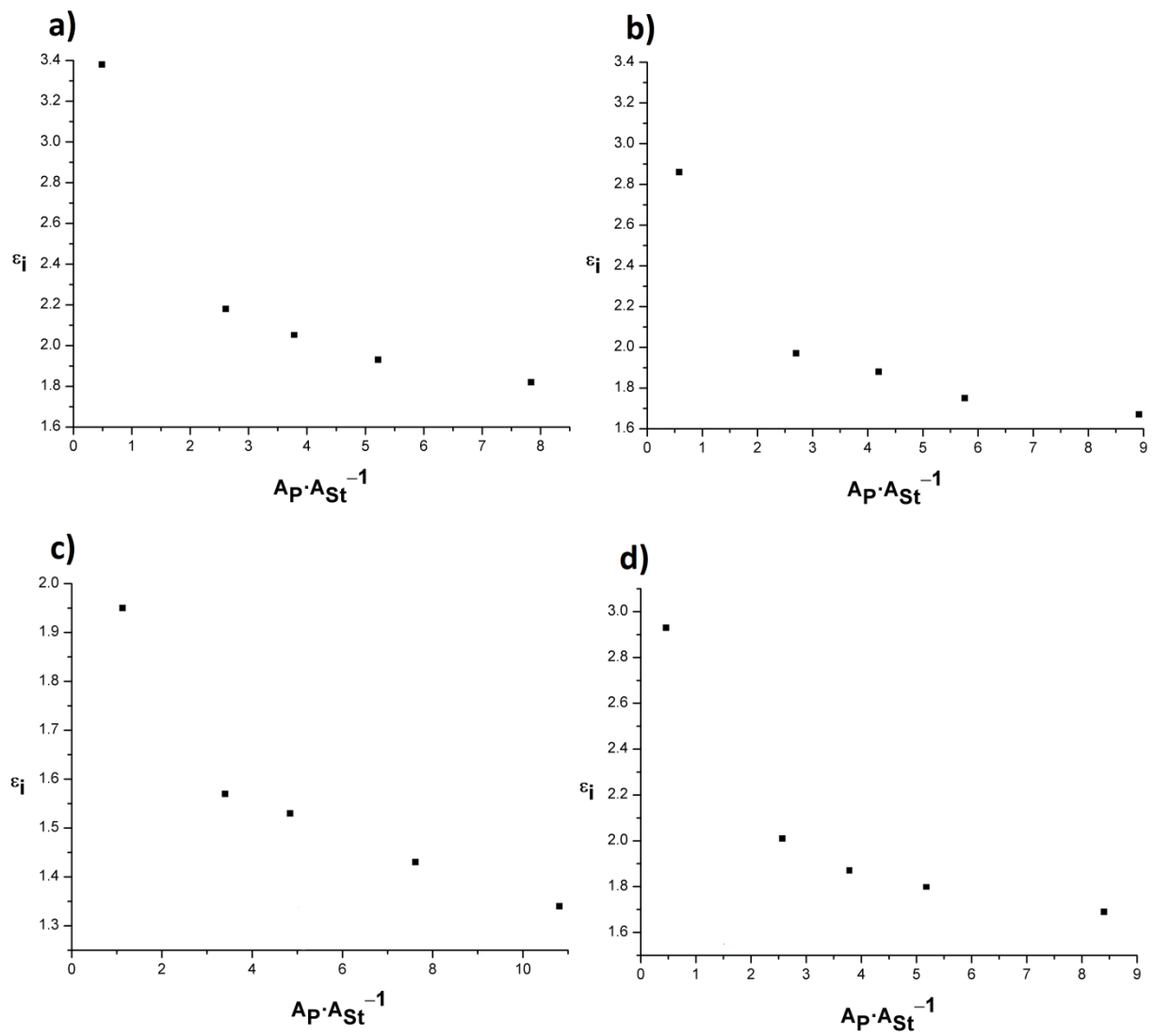


Abbildung 68: Einfluss des Flächenverhältnisses der Analyten a) Vanillin (4), b) Acetovanillon (5), c) Guajakol (6) und d) 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben ( $A_P$ ) zum Standard Dodecylbenzol (137) ( $A_{St}$ ) auf den Kalibrierfaktor  $\epsilon_i$ .

### 6.3 Konventionelle Isolierung verschiedener Phenolderivate aus Schwarzlauge

In einem 250 mL Becherglas werden 40 mL Schwarzlauge mit 80 mL Wasser versetzt. Der pH der Lösung wird durch Zugabe von 50%iger Schwefelsäure auf einen Wert von ca. 2 eingestellt. Der infolge der Zugabe von Schwefelsäure entstandene Feststoff wird über Kieselgur filtriert und gründlich mit ca. 25 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wird die organische Phase soweit eingeeengt bis ein goldgelber bis brauner, zäher Rückstand zurückbleibt. Der erhaltene zähe Rückstand wird anschließend in ca. 1 mL Essigsäureethylester gelöst und es werden 2  $\mu\text{L}$  des entsprechenden ISTD zugesetzt. Diese Lösung wird anschließend gaschromatographisch untersucht.

**Tabelle 32:** Konzentrationen der Komponenten 4, 5 und 6 in Schwarzlauge die durch konventionelle Aufarbeitung bestimmt werden konnten.

Kürzel	6 [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]	4 [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]	5 [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]	Gesamt [ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ]
DSC-607	0.29	0.20	0.12	0.61

## 6.4 AAV2: Adsorption aus Schwarzlaug im Stufen-Prozess

Zu 40 mL Dünnlauge, eventuell verdünnt mit einem entsprechenden Lösungsmittel, in einem 100 mL Schraubdeckelglas wird die entsprechende Menge an Dowex Monosphere 550a OH gegeben. Die Suspension wird für 1 h bei 300 rpm geschüttelt und das beladene Harz anschließend durch Filtration über eine Fritte der Porengröße 3 abgetrennt und das basische Filtrat (1) aufgefangen. Das Harz wird danach mit ca. 15 mL H<sub>2</sub>O gewaschen und erneut in das verschließbare Gefäß überführt. Dem beladenen Harz werden 80 mL einer Desorptionslösung zugesetzt und die Suspension für 1 h bei 300 rpm geschüttelt. Durch Filtration wird die saure organische Fraktion (2) vom Harz getrennt. Das basische Filtrat (1) wird unter kräftigem Rühren und Eiskühlung vorsichtig mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 1-2 eingestellt. Ausgefallener Feststoff wird mittels einer mit Kieselgur gepackten Fritte der Porengröße 3 abgetrennt. Die saure Lösung wird dreimal mit 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 2 mL Ethylacetat gelöst und anschließend gaschromatographisch auf Restgehalte an verschiedenen Phenolderivaten untersucht. Der sauren organischen Fraktion (2) werden 50 mL H<sub>2</sub>O zugesetzt und die Lösung wird dreimal mit ca. 80 mL Dichlormethan extrahiert. Die Phase wird mit 30 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel und Reste der Essigsäure werden unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 6 mL THF gelöst, mit 6 µL Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen.

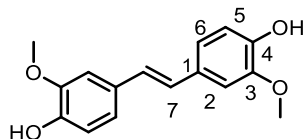
**Tabelle 33:** Einfluss der Menge an Ionenaustauscher und des eingesetzten Desorptionssystems auf die Ausbeuten verschiedener Phenolderivate durch Adsorption aus Schwarzlauge im Stufen-Prozess.

Kürzel	Desorptionssystem	m(IE)	6	4	5	29	Gesamt
		[g]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]
<b>NBE-438S</b>	EtOAc/AcOH (80/20)	6	0.18	0.27	0.15	0.48	1.08
<b>NBE-440S</b>	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCl (96/2.5/1.5)	6	0.22	0.31	0.19	0.32	1.04
<b>NBE-442S</b>	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (50/45/5)	6	0.15	0.21	0.13	0.13	0.62
<b>DSC-588</b>	MeOH/AcOH (90/10)	2	0.12	0.21	0.10	0.22	0.65
<b>DSC-589</b>	MeOH/AcOH (90/10)	3	0.17	0.26	0.14	0.32	0.89
<b>DSC-590</b>	MeOH/AcOH (90/10)	4	0.17	0.30	0.15	0.35	0.97
<b>DSC-591</b>	MeOH/AcOH (90/10)	6	0.28	0.32	0.20	0.41	1.21
<b>DSC-592</b>	MeOH/AcOH (90/10)	8	0.32	0.32	0.20	0.38	1.22
<b>DSC-593</b>	MeOH/AcOH (90/10)	10	0.33	0.32	0.22	0.39	1.26
<b>DSC-594</b>	MeOH/AcOH (90/10)	12	0.33	0.28	0.21	0.33	1.15
<b>DSC-596</b>	MeOH/AcOH (90/10)	14	0.27	0.30	0.22	0.35	1.14

Bedingungen Adsorption: 40 mL Dünnlauge, Kontaktzeit 60 min, 300 rpm.

Bedingungen Desorption: 50 mL des Desorptionssystems, Kontaktzeit 60 min, 300 rpm.

## 6.5 Isolierung von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben aus Schwarzlauge



Eine Suspension aus 40 mL Schwarzlauge und 10 g Dowex Monosphere 550a OH wird in ein 250 mL Schraubdeckelglas überführt und auf einer Rüttelplatte für 60 min bei 300 rpm geschüttelt. Die basische Lösung und das beladene Harz werden durch Filtration getrennt und das Harz wird gründlich mit Wasser gewaschen. Zu 80 mL einer Lösung aus EtOAc/AcOH (im Verhältnis 80/20) wird das beladene Harz gegeben und die Suspension wird erneut für 60 min bei 300 rpm geschüttelt. Die organische, saure Lösung wird durch Filtration vom Harz getrennt. Die organische Phase wird mit 50 mL Wasser versetzt und diese dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und flüchtige Komponenten werden durch Kugelrohrdestillation entfernt ( $p = 1 \cdot 10^{-3}$  mbar;  $T = 120$  °C). 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben wird säulenchromatographisch aufgereinigt ( $\text{SiO}_2$ , Cyclohexan/Ethylacetat = 95/5). Das Produkt wird als farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:**  $m = 14$  mg (0.05 mmol)

**R<sub>F</sub>** (Cyclohexan/Ethylacetat = 6/4) = 0.35

**GC:**  $t_R = 22.8$  min (Methode „methode1“)

**m<sub>P</sub>** = 215.5 °C, Umkristallisiert aus MeOH (Lit.:<sup>[110]</sup> 212 - 215 °C, umkristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1/1)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz,  $d^6$ -DMSO)  $\delta$ [ppm] = 3.82 (s, 3H; H-8); 6.73-6.75 (d,  $^3J_{5,6} = 8.1$  Hz, 1H; H-5); 6.92-6.94 (dd,  $^3J_{6,5} = 8.2$  Hz,  $^4J_{6,2} = 2.0$  Hz, 1H; H-6); 6.95 (s, 1H; H-7); 7.13-7.14 (d,  $^4J_{2,6} = 1.9$  Hz, 1H, H-2); 9.05 (s, 1H; OH).

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz,  $d^6$ -DMSO)  $\delta$ [ppm] = 55.55 (C8); 109.45 (C2); 115.55 (C5); 119.51 (C6); 125.74 (C7); 129.16 (C1); 146.12 (C4); 147.78 (C3)

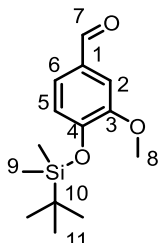
**MS (FD):** 272.2 [M]

**HRMS für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (ESI+) [M+H<sup>+</sup>]:** berechnet: 273.1121, gefunden: 273.1132. (Lit.:<sup>[110]</sup> 272.10480 [M<sup>+</sup>])

**Referenz im Laborjournal:** DSC-121

## 6.6 Synthese von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben

### 6.6.1 4-(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy-3-methoxybenzaldehyd



#### Syntheseführung:<sup>[121]</sup>

In einem gründlich ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 mL-Schlenkcolben werden 300 mL trockenes THF vorgelegt und 4.56 g (30 mmol, 1 Äq.) Vanillin sowie 6.15 g (90 mmol, 3 Äq.) Imidazol zugegeben und unter Rühren gelöst. Die Temperatur der Lösung wird mit Hilfe eines Eisbads auf 0 °C eingestellt. 6.78 g (45 mmol, 1.5 Äq.) TBDMSCl gelöst in 60 mL trockenem THF werden durch einen Tropftrichters innerhalb 1 h zur Reaktionslösung zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung langsam auf ca. 22 °C erwärmt und über Nacht (ca. 12 h) unter einer Argonatmosphäre gerührt.

Die Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie auf ihre Vollständigkeit untersucht und durch Zugabe von 150 mL gesättigter Natriumchloridlösung abgebrochen. Die wässrige Phase wird dreimal mit 80 mL Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen im Anschluss über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Eluent: Cyclohexan:Essigsäureethylester 9:1). Das reine Produkt stellt eine leicht gelbe Flüssigkeit dar.

**Ausbeute:** 6.86 g (26 mmol, 86%; Lit: 64%)

**R<sub>f</sub>** (Cyclohexan/Ethylacetat = 9/1) = 0.84

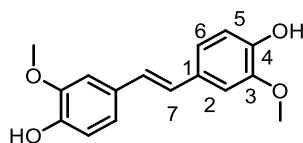
**GC:** t<sub>R</sub> = 22.8 min (Methode „methode1“)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO) δ[ppm] = 0.19 (s, 6H, H-9); 1.00 (s, 9H, H-11); 3.87 (s, 3H, H-8); 6.95-6.97 (d, 1H, H-5, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.0 Hz); 7.35-7.38 (dd, 1H, H-6, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>6,2</sub> = 1.9 Hz); 7.39-7.40 (d, 1H, H-2, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 1.9 Hz); 9.84 (s, 1H, H-7).

**MS (FD):** 266.4 [M]

**Referenz im Laborjournal:** DSC-200, DSC-202, DSC-250, DSC-282, DSC-MFR-11

## 6.6.2 (E)-4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben



### Syntheseführung:

In einem gründlich ausgeheizten und mit Argon gefluteten 500 mL-Schlenkkolben werden 200 mL trockenes THF vorgelegt und die Temperatur mit Hilfe eines Kryostaten auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Durch ein Septum werden langsam 20.0 mL (180 mmol, 10.7 Äq.) Titan-tetrachlorid zugegeben, gefolgt von 12.56 g (193.0 mmol, 11.4 Äq) Zink im Argongegenstrom. Die Reaktionslösung wird langsam unter Rühren und Rückflusskühlung auf eine Temperatur von  $66\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Im Anschluss wird der Kolbeninhalt mit Hilfe eines Eisbads auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und vorsichtig eine Lösung aus 4.50 g (16.9 mmol, 1 Äq.) 4-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-3-methoxybenzaldehyd in 50 mL THF zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 5 h unter Rückfluss bei einer Temperatur von  $66\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und die Vollständigkeit der Reaktion dünnschichtchromatographisch überprüft.

Es werden 100 mL 20%ige Natriumcarbonat-Lösung sowie 100 mL Dichlormethan zugesetzt und vorliegender Feststoff wird durch eine Filtration über Kieselgur abgetrennt. Der Filterkuchen wird gründlich mit Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird die organische Phase einmal mit 80 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das organische Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Dem Rohprodukt werden 60 mL Methanol, 40 mL THF sowie 0.80 g (21.6 mmol, 1.3 Äq.) Ammoniumfluorid zugesetzt und die Lösung wird für 24 h bei ca.  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird im Anschluss über eine kurze Säule aus Kieselgel ( $h = 3\text{ cm}$ ,  $d = 4\text{ cm}$ ) filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt zweimal aus Methanol umkristallisiert (5 mL pro 1 g Rohprodukt). Das reine Produkt wird als farblose bis leicht rötliche Nadeln erhalten.

**Ausbeute:** 1.69 (6.2 mmol, 73%)

**R<sub>F</sub>** (Cyclohexan/Ethylacetat = 6/4) = 0.35

**GC:**  $t_R = 10.9\text{ min}$  (Methode „hart“)

**m<sub>P</sub>** =  $215.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Umkristallisiert aus MeOH (Lit.:<sup>[110]</sup>  $212 - 215\text{ }^{\circ}\text{C}$ , umkristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1/1)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO) δ[ppm] = 3.82 (s, 3H; H-8); 6.73-6.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.1 Hz, 1H; H-5); 6.92-6.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>6,2</sub> = 1.9 Hz, 1H; H-6); 6.95 (s, 1H; H-7); 7.13-7.14 (d, <sup>4</sup>J<sub>2,6</sub> = 1.9 Hz, 1H, H-2); 9.05 (s, 1H; OH).

**<sup>13</sup>C NMR** (100 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO) δ[ppm] = 55.55 (C8); 109.45 (C2); 115.55 (C5); 119.51 (C6); 125.74 (C7); 129.16 (C1); 146.12 (C4); 147.78 (C3)

**MS (FD):** 272.2 [M]

**Referenz im Laborjournal:** DSC-261, DSC-290, DSC-MFR-14

## 6.7 AAV3: Adsorption aus Schwarzlauge-Modellsystemen im kontinuierlichen Prozess

Eine Säule ( $l = 15.0 \text{ cm}$ ,  $d = 1.2 \text{ cm}$ ) wird mit 17.2 mL des Ionenaustauscherharzes Dowex Monosphere 550a gepackt und mit 1 BV Wasser gespült. Anschließend wird eine Lösung aus 50 mL 1 M NaOH und je 25 mg der Phenolderivate Vanillin (4), Acetovanillon (5), Guajakol (6) und 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29) mit einer Flussrate von  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  abwärtsgerichtet über die Säulenpackung geleitet und das basische Filtrat (A) aufgefangen. Nach dem Adsorptionsprozess wird das Harz mit 4 BV Wasser bis zur pH-Neutralität gespült. Zur Desorption werden 5 BV der entsprechenden Desorptionslösung mit einer Flussrate von  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  im Gegenstrom über das Säulenbett gepumpt. Es wird eine saure, methanolische Lösung (B) erhalten. Das basische Filtrat (A) wird unter kräftigem Rühren und Eiskühlung vorsichtig mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 1-2 eingestellt. Die saure Lösung wird dreimal mit 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in ca. 2 mL Ethylacetat gelöst und anschließend gaschromatographisch auf verbliebene Phenolderivate untersucht. Der sauren, methanolischen Lösung (B) werden 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. Anschließend wird dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in ca. 6 mL THF gelöst, mit 6  $\mu\text{L}$  Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen.

Tabelle 34: Desorption von Phenolderivaten nach Adsorption aus Schwarzlauge-Modelllösungen unter Anwendung verschiedener Desorptionssysteme.

Kürzel	Desorptionssystem	Belastung [BV]	6 [%] <sup>[a]</sup>	4 [%] <sup>[a]</sup>	5 [%] <sup>[a]</sup>	29 [%] <sup>[a]</sup>	Gesamt [%] <sup>[a]</sup>
MFR-030	MeOH/AcOH (80/20)	5	84	98	93	59	84
MFR-020-2	MeOH/AcOH (80/20)	10	98	98	94	61	90
DSC-645	MeOH/AcOH (90/10)	5	96	97	100	82	94
MFR-021	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (75/20/5)	5	98	80	74	15	68
MFR-29	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (75/20/5)	10	99	99	88	25	78
NBE-769B	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20/75/5)	10	84	82	87	5	65

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

[a] = Die Ausbeute bezieht sich auf die prozentual zurückgewonnene Masse des jeweiligen Phenolderivates bzw. der Gesamtmasse aller Phenolderivate bezogen auf die initial eingewogene Menge.

## 6.8 AAV4: Adsorption aus Schwarzlauge im kontinuierlichen Prozess

Eine Säule ( $l = 15.0 \text{ cm}$ ,  $d = 1.2 \text{ cm}$ ) wird mit  $17.0 \text{ mL}$  des Ionenaustauscherharzes Dowex Monosphere 550a gepackt. Das Harz wird mit  $1 \text{ BV}$  destilliertem Wasser gespült.  $40 \text{ mL}$  Dünnlauge werden zunächst durch eine Fritte der Porengröße 3 filtriert gegebenenfalls entsprechend verdünnt und bei einer Flussrate von  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  abwärtsgerichtet über die Säule geleitet und das basische Filtrat (A) wird aufgefangen. Nach dem Adsorptionsprozess wird das Harz mit  $4 \text{ BV}$  destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gespült. Zur Desorption wird die Desorptionslösung mit der jeweiligen Flussrate im Gegenstrom über das Säulenbett gepumpt. Es wird eine saure Lösung (B) erhalten. Das basische Filtrat (A) wird unter kräftigem Rühren und Eiskühlung vorsichtig mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 1-2 eingestellt. Ausgefallener Feststoff wird mittels einer mit Kieselgur bepackten Fritte der Porengröße 3 abgetrennt. Die saure Lösung wird dreimal mit  $80 \text{ mL}$  Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit  $50 \text{ mL}$  gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in ca.  $2 \text{ mL}$  Ethylacetat gelöst und anschließend gaschromatographisch auf verbliebene Phenolderivate untersucht. Der sauren, methanolischen Lösung (B) werden  $50 \text{ mL H}_2\text{O}$  zugesetzt. Anschließend wird dreimal mit je  $80 \text{ mL}$  Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit  $30 \text{ mL}$  Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in ca.  $6 \text{ mL}$  THF gelöst, mit  $6 \mu\text{L}$  Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen.

**Tabelle 35:** Einfluss der Flussrichtung bei der Desorption von Phenolderivaten nach Adsorption aus Schwarzlauge im kontinuierlichen Prozess und Untersuchung der entsprechenden Restbelastung durch eine nachgeschaltete Desorption im Stufen-Prozess

Kürzel-	Schritt	Desorptionsrichtung	Prozess	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-416a <sup>[a]</sup>	I	Abwärtsgerichtet	Kontinuierlich	0.33	0.19	0.14	0.08	0.74
DSC-416b <sup>[b]</sup>	II		Stufen	0.14	0.19	0.12	0.36	0.81
DSC-422a <sup>[a]</sup>	I	Gegenstrom	Kontinuierlich	0.38	0.32	0.22	0.20	1.12
DSC-422b <sup>[b]</sup>	II		Stufen	0.03	0.06	0.04	0.17	0.30

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

[a] = Belastung:  $5 \text{ BV}$  einer Lösung aus  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (45/50/5) bei  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ , anschließende Regeneration mit  $5 \text{ BV } 1 \text{ M NaOH}$  bei  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$

[b] = Belastung:  $5 \text{ BV}$  einer Lösung aus  $\text{EtOAc}/\text{AcOH}$  (80/20 bei  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ ), Freisetzung gemäß AAV5, Abschnitt 6.3.

**Tabelle 36: Vergleich verschiedener Desorptionssysteme zur Freisetzung von Phenolderivaten sowohl im Stufen- als auch im kontinuierlichen Prozess nach Adsorption aus Schwarzlauge.**

Kürzel	Prozess	Desorptions-system	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
NBE-442S <sup>[a]</sup>	Stufen	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45/50/5)	0.15	0.21	0.13	0.13	0.62
NBE-440S <sup>[a]</sup>	Stufen	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCl (96/2.5/1.5)	0.22	0.31	0.19	0.32	1.04
NBE-438S <sup>[a]</sup>	Stufen	EtOAc/AcOH (80/20)	0.18	0.27	0.15	0.48	1.08
DSC-591 <sup>[a]</sup>	Stufen	MeOH/AcOH (80/20)	0.28	0.32	0.20	0.41	1.21
NBE-449B	Kont.	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45/50/5)	0.36	0.28	0.20	0.18	1.02
NBE-453B	Kont.	MeOH/H <sub>2</sub> O/HCl (96/2.5/1.5)	0.38	0.34	0.26	0.46	1.44
NBE-451B	Kont.	EtOAc/AcOH (80/20)	0.37	0.32	0.20	0.42	1.31
DSC-547	Kont.	MeOH/AcOH (90/10)	0.35	0.39	0.28	0.56	1.58

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Desorptionsbedingungen im kontinuierlichen Prozess: 5 BV bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

Kont. ≡ Kontinuierlich.

[a] = Durchführung gemäß AAV5, Abschnitt 6.3.

**Tabelle 37: Einfluss der Verdünnung von Schwarzlauge auf den kontinuierlichen Adsorptionsprozess in Schwarzlauge.**

Kürzel	Verdünnung	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-441	40 mL 1 M NaOH	0.33	0.32	0.20	0.19	1.04
DSC-426	40 mL 3 M NaOH	0.36	0.31	0.19	0.22	1.08
DSC-423	Keine	0.35	0.32	0.21	0.19	1.07

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Desorptionsbedingungen: 5 BV des Desorptionssystems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (45/50/5) bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

**Tabelle 38: Vergleich der Desorptionssysteme MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (45/50/5) und EtOAc/AcOH (80/20) zur Freisetzung nach Adsorption aus Schwarzlauge in einem zweistufigen Prozess.**

Kürzel	Schritt <sup>[a]</sup>	Desorptionssystem	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-443a	I	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.33	0.32	0.20	0.19	1.04
DSC-443b	II	EtOAc/AcOH (80/20)	0.03	0.06	0.04	0.18	0.31
DSC-441a	I	EtOAc/AcOH (80/20)	0.35	0.34	0.21	0.43	1.33
DSC-441b	II	EtOAc/AcOH (80/20)	0.02	0.04	0.03	0.03	0.12

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Desorptionsbedingungen: 5 BV des Desorptionssystems bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

[a] = Nach einer ersten initialen Desorption (Schritt I) wird das Harz im Gegenstrom bei 4 BV·h<sup>-1</sup> mit 5 BV 1 M NaOH behandelt und anschließend mit einem zweiten Desorptionssystem (Schritt II) analog zu Schritt I behandelt.

Tabelle 39: Einfluss der Flussrate auf die Desorption verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge.

Kürzel	Flussrate Desorption [BV·h <sup>-1</sup> ]	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
NBE-452B	2	0.36	0.32	0.20	0.42	1.30
NBE-459B	4	0.32	0.26	0.17	0.42	1.17
NBE-460B	6	0.23	0.23	0.14	0.36	0.96
NBE-461B	8	0.20	0.21	0.13	0.36	0.90
NBE-458B	10	0.19	0.19	0.13	0.39	0.90
NBE-457B	16	0.14	0.17	0.11	0.37	0.79

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.  
Desorptionsbedingungen: 5 BV des Desorptionssystems EtOAc/AcOH (80/20) bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

Tabelle 40: Einfluss der Zusammensetzung des Desorptionssystems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Freisetzung verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge.

Kürzel	Zusammensetzung (MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
NBE-518B	10/85/5	0.17	0.27	0.19	0.00	0.63
NBE-520B	20/75/5	0.23	0.29	0.21	0.00	0.73
DSC-723	25/70/5	0.08	0.27	0.24	0.00	0.59
NBE-639B	30/65/5	0.28	0.22	0.17	0.06	0.74
NBE-637B	35/60/5	0.25	0.26	0.19	0.03	0.73
NBE-632B	40/55/5	0.31	0.28	0.19	0.10	0.88
NBE-630B	45/50/5	0.35	0.29	0.20	0.16	1.00
NBE-477B	55/40/5	0.30	0.23	0.20	0.19	0.93
NBE-474B	65/30/5	0.31	0.29	0.22	0.24	1.06
NBE-473B	75/20/5	0.33	0.28	0.23	0.28	1.11
NBE-466B	85/10/5	0.30	0.36	0.26	0.28	1.19

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.  
Desorptionsbedingungen: 5 BV des Desorptionssystems bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

Tabelle 41: Einfluss der Zusammensetzung und Belastung des Desorptionssystems MeOH/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf die Freisetzung verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge.

Kürzel	Zusammensetzung (MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		Belastung [BV]	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
NBE-719B	10/85/5		5	0.26	0.21	0.15	0.00	0.62
NBE-723B	10/85/5		10	0.26	0.24	0.18	0.00	0.68
NBE-640B	20/75/5		5	0.25	0.20	0.14	0.00	0.59
NBE-625B	20/75/5		10	0.30	0.26	0.18	0.00	0.75
DSC-723	25/70/5		5	0.08	0.27	0.24	0.00	0.59
DSC-609A	25/70/5		10	0.32	0.29	0.23	0.05	0.89
NBE-639B	30/65/5		5	0.28	0.22	0.17	0.06	0.74
NBE-621B	30/65/5		10	0.37	0.29	0.23	0.04	0.93
NBE-525B	30/65/5		20	0.31	0.32	0.23	0.00	0.91
NBE-637B	35/60/5		5	0.25	0.26	0.19	0.03	0.73
NBE-616B	35/60/5		10	0.36	0.30	0.21	0.16	1.02
NBE-742B	35/60/5		20	0.35	0.31	0.20	0.09	0.94
NBE-632B	40/55/5		5	0.31	0.28	0.19	0.10	0.88
NBE-615B	40/55/5		10	0.43	0.29	0.21	0.20	1.00
NBE-528B	40/55/5		20	0.36	0.28	0.21	0.06	0.91
NBE-630B	45/50/5		5	0.36	0.29	0.20	0.16	1.00
NBE-610B	45/50/5		10	0.38	0.29	0.26	0.15	1.08
NBE-744B	45/50/5		20	0.22	0.35	0.26	0.15	0.97
NBE-721B	55/40/5		5	0.34	0.26	0.22	0.24	1.06
NBE-724B	55/40/5		10	0.42	0.35	0.25	0.35	1.37
NBE-747B	55/40/5		20	0.39	0.27	0.24	0.24	1.13
NBE-474B	65/30/5		5	0.31	0.29	0.22	0.24	1.06
NBE-726B	65/30/5		10	0.42	0.33	0.26	0.42	1.43
NBE-750B	65/30/5		20	0.24	0.38	0.26	0.34	1.22
NBE-473B	75/20/5		5	0.33	0.28	0.23	0.28	1.11
NBE-728B	75/20/5		10	0.40	0.35	0.26	0.47	1.48
NBE-752B	75/20	0.30	0.38	0.30	0.38	0.26	0.48	1.38

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.  
Desorptionsbedingungen: 5 BV des Desorptionssystems bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

Tabelle 42: Einfluss der Zusammensetzung und Belastung des Desorptionssystems MeOH/H<sub>2</sub>O/AcOH auf die Freisetzung verschiedener Phenolderivate nach Adsorption aus Schwarzlauge.

Kürzel	Zusammensetzung (AcOH/MeOH/H <sub>2</sub> O)	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
NBE-642	20/80/0	0.39	0.39	0.27	0.52	1.57
NBE-649	20/70/10	0.36	0.39	0.29	0.52	1.56
NBE-676	20/60/20	0.42	0.37	0.28	0.52	1.59
NBE-659	20/50/30	0.37	0.36	0.26	0.51	1.50
NBE-663	20/40/40	0.37	0.37	0.27	0.48	1.49
NBE-666	20/30/50	0.35	0.35	0.25	0.41	1.36
NBE-671	20/20/60	0.38	0.39	0.27	0.31	1.35
NBE-673	20/10/70	0.32	0.39	0.25	0.09	1.05
NBE-701	20/0/80	0.23	0.32	0.22	0.04	0.81
NBE-647	10/90/0	0.44	0.43	0.29	0.43	1.59
NBE-648	10/80/10	0.34	0.40	0.27	0.45	1.46
NBE-653	10/70/20	0.37	0.38	0.26	0.48	1.49
NBE-707	10/60/30	0.35	0.40	0.26	0.45	1.46
NBE-660	10/50/40	0.36	0.37	0.26	0.41	3.40
NBE-665	10/40/50	0.35	0.38	0.25	0.40	1.38
NBE-670	10/30/60	0.36	0.35	0.25	0.27	1.23
NBE-672	10/20/70	0.32	0.34	0.23	0.14	1.03
NBE-674	10/10/80	0.31	0.32	0.23	0.12	0.98
NBE-702	10/0/90	0.14	0.22	0.19	0.04	0.59
NBE-679	5/95/0	0.29	0.39	0.26	0.53	1.47
NBE-683	5/85/10	0.29	0.39	0.26	0.50	1.44
NBE-686	5/75/20	0.36	0.39	0.26	0.49	1.50
NBE-687	5/65/30	0.44	0.37	0.25	0.44	1.50
NBE-691	5/55/40	0.25	0.38	0.24	0.45	1.32
NBE-692	5/45/50	0.35	0.34	0.24	0.38	1.31
NBE-696	5/35/60	0.31	0.27	0.22	0.25	1.05
NBE-697	5/25/70	0.32	0.31	0.22	0.17	1.02
NBE-698	5/15/80	0.21	0.30	0.19	0.05	0.75
NBE-706	5/0/95	0.21	0.22	0.14	0.00	0.57

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.  
Desorptionsbedingungen: 5 BV des Desorptionssystems bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

## 6.9 AAV5: Wiederholte Adsorption aus Schwarzlauge an Dowex Monosphere 550a OH

Eine Säule ( $l = 15.0 \text{ cm}$ ,  $d = 1.2 \text{ cm}$ ) wird mit  $17.2 \text{ mL}$  des Ionenaustauscherharzes Dowex Monosphere 550a gepackt. Das Harz wird mit  $1 \text{ BV}$  destilliertem Wasser gespült.  $40 \text{ mL}$  Dünnlauge werden zunächst durch eine Fritte der Porengröße 3 filtriert und bei einer Flussrate von  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  abwärtsgerichtet über die Säule geleitet. Das basische Filtrat (A) wird aufgefangen. Nach dem Adsorptionsprozess wird das Harz mit  $4 \text{ BV}$  destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gespült. Zur Desorption werden  $5 \text{ BV}$  des Desorptionssystems MeOH/AcOH (im Verhältnis 9/1) bei einer Flussrate von  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  im Gegenstrom über das Säulenbett gepumpt. Es wird eine saure Lösung (B) erhalten. Das basische Filtrat (A) wird unter kräftigem Rühren und Eiskühlung vorsichtig mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 1-2 eingestellt. Ausgefallener Feststoff wird mittels einer mit Kieselgur bepackten Fritte der Porengröße 3 abgetrennt. Die saure Lösung wird dreimal mit  $80 \text{ mL}$  Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit  $50 \text{ mL}$  gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca.  $2 \text{ mL}$  Ethylacetat gelöst und anschließend gaschromatographisch auf verbliebene Phenolderivate untersucht. Der sauren, methanolischen Lösung (B) werden  $50 \text{ mL H}_2\text{O}$  zugesetzt. Anschließend wird dreimal mit je  $80 \text{ mL}$  Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit  $30 \text{ mL}$  Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca.  $6 \text{ mL}$  THF gelöst, mit  $6 \mu\text{L}$  Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen.

Im Anschluss an den Prozess wird das Harz im Gegenstrom mit  $4 \text{ BV}$   $1 \text{ M NaOH}$  bei  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  regeneriert. Es folgen weitere Adsorptions- und Desorptionsprozesse, die analog dem vorangegangenen Abschnitt durchgeführt werden.

**Tabelle 43:** Einfluss der Wiederverwendung von Ionenaustauscherharz für Adsorptionsprozesse in Schwarzlauge auf die Ausbeute und Freisetzung von verschiedenen Phenolderivaten.

Kürzel	Anzahl Einsätze des Harzes	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-544	1	0.35	0.34	0.22	0.49	1.40
DSC-545	2	0.40	0.41	0.26	0.46	1.53
DSC-547	3	0.35	0.39	0.28	0.56	1.58
DSC-548	4	0.28	0.35	0.27	0.56	1.46
DSC-550	5	0.40	0.37	0.27	0.52	1.57
DSC-551	6	0.36	0.39	0.26	0.53	1.54
DSC-552	7	0.29	0.38	0.24	0.30	1.20
DSC-554	8	0.36	0.40	0.27	0.48	1.51
DSC-555	9	0.37	0.44	0.28	0.47	1.57
DSC-556	10	0.20	0.39	0.26	0.44	1.30
DSC-557	11	0.30	0.41	0.26	0.37	1.34
DSC-558	12	0.31	0.40	0.24	0.12	1.07
DSC-559	13	0.37	0.37	0.25	0.45	1.44
DSC-560	14	0.40	0.40	0.27	0.47	1.55

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

## 6.10 AAV6: Fraktionierte Desorption nach Adsorption aus Schwarzlauge-Modellsystemen

Eine Säule ( $l = 15.0$  cm,  $d = 1.2$  cm) wird mit 17.2 mL des Ionenaustauscherharzes Dowex Monosphere 550a gepackt. Das Harz wird mit 1 BV destilliertem Wasser gespült. Anschließend wird eine Lösung aus 50 mL 1 M NaOH und je 25 mg der Phenolderivate Vanillin (4), Acetovanillon (5), Guajakol (6) und 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29) mit einer Flussrate von  $4 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$  abwärtsgerichtet über die Säule geleitet. Das basische Filtrat (A) wird aufgefangen. Nach dem Adsorptionsprozess wird das Harz mit 4 BV destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gespült. Zur Desorption wird ein entsprechendes Desorptionssystem bei einer Flussrate von  $2 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$  im Gegenstrom über das Säulenbett gepumpt. Es wird eine saure Lösung (B) erhalten. Anschließend folgt ein zweiter Desorptionsschritt mit 5 BV eines entsprechenden Desorptionssystems im Gegenstrom bei  $2 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$ . Es wird die saure Lösung (C) erhalten.

Das basische Filtrat (A) wird unter kräftigem Rühren und Eiskühlung vorsichtig mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 1-2 eingestellt. Die saure Lösung wird dreimal mit 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 2 mL Ethylacetat gelöst und anschließend gaschromatographisch auf verbliebene Phenolderivate untersucht. Die sauren, methanolischen Lösungen (B) und (C) werden wie folgt getrennt aufgearbeitet. Den Lösungen werden jeweils 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. Anschließend wird jeweils dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 6 mL THF gelöst, mit 6  $\mu\text{L}$  Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen.

Tabelle 44: Experimente zur fraktionierten Desorption nach Adsorption aus Schwarzlauge-Modellsystemen.

Kürzel	Desorptions schritt	Desorptionssystem	6 [%] <sup>[b]</sup>	4 [%] <sup>[b]</sup>	5 [%] <sup>[b]</sup>	29 [%] <sup>[b]</sup>	Gesamt [%] <sup>[b]</sup>
MFR-22-1 <sup>[c]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20/75/5)	95	67	64	0	62
MFR-22-2 <sup>[d]</sup>	2	MeOH/AcOH (9/1)	4	3	2	26	9
NBE-769B <sup>[c]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25/70/5)	84	82	87	5	65
NBE-769A <sup>[d]</sup>	2	MeOH/AcOH (9/1)	12	9	10	22	14
DSC-539A <sup>[c]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25/70/5)	84	79	69	0	58
DSC-539B <sup>[d]</sup>	2	MeOH/AcOH (9/1)	0	19	21	29	17
DSC-645 <sup>[a,d]</sup>	1	MeOH/AcOH (9/1)	97	100	95	82	94

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

[a] = Vergleichsexperiment für einstufige Desorption im System MeOH/AcOH (9/1) nach Adsorption im Schwarzlauge-Modellsystem.

[b] = Die Ausbeute bezieht sich auf die prozentual zurückgewonnene Masse des jeweiligen Phenolderivates bzw. der Gesamtmasse aller Phenolderivate bezogen auf die initial eingewogene Menge.

Belastung: [c] = 10 BV, [d] = 5 BV.

## 6.11 AAV7: Fraktionierte Desorption nach Adsorption aus Schwarzlauge

Eine Säule ( $l = 15.0$  cm,  $d = 1.2$  cm) wird mit 17.2 mL des Ionenaustauscherharzes Dowex Monosphere 550a gepackt. Das Harz wird mit 1 BV destilliertem Wasser gespült. 40 mL Dünnlauge werden zunächst durch eine Fritte der Porengröße 3 filtriert und bei einer Flussrate von  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  abwärtsgerichtet über die Säule geleitet. Das basische Filtrat (A) wird aufgefangen. Nach dem Adsorptionsprozess wird das Harz mit 4 BV destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gespült. Zur Desorption wird ein entsprechendes Desorptionssystem bei einer Flussrate von  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  im Gegenstrom über das Säulenbett gepumpt. Es wird eine saure Lösung (B) erhalten. Es folgt eine Zwischenbehandlung des Harzes mit 5 BV 1 M NaOH bei  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  im Gegenstrom. Anschließend folgt ein zweiter Desorptionsschritt mit 5 BV eines entsprechenden Desorptionssystem im Gegenstrom bei  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ . Es wird die saure Lösung (C) erhalten.

Das basische Filtrat (A) wird unter kräftigem Rühren und Eiskühlung vorsichtig mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 1-2 eingestellt. Ausgefallener Feststoff wird mittels einer mit Kieselgur bepackten Fritte der Porengröße 3 abgetrennt. Die saure Lösung wird dreimal mit 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 2 mL Ethylacetat gelöst und anschließend gaschromatographisch auf verbliebene Phenolderivate untersucht. Die sauren, methanolischen Lösungen (B) und (C) werden wie folgt getrennt aufgearbeitet. Den Lösungen werden jeweils 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. Anschließend wird jeweils dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 6 mL THF gelöst, mit 6  $\mu\text{L}$  Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen.

Tabelle 45: Experimente zur fraktionierten Desorption nach Adsorption im realen System Schwarzlauge.

Kürzel	Schritt	Desorptionssystem	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
NBE-723B <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10/85/5)	0.26	0.24	0.18	0.00	0.68
NBE-625B <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20/75/5)	0.30	0.26	0.18	0.00	0.75
DSC-603A <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25/70/5)	0.33	0.31	0.21	0.07	0.91
NBE-621B <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (30/65/5)	0.34	0.27	0.20	0.10	0.92
NBE-616B <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (35/60/5)	0.36	0.30	0.21	0.16	1.02
NBE-647B <sup>[c]</sup>	1	MeOH/AcOH (9/1)	0.44	0.43	0.29	0.43	1.59
MFR-28-1 <sup>[b,d]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20/75/5)	0.26	0.17	0.24	0.00	0.67
MFR-28-2 <sup>[c]</sup>	2	MeOH/AcOH (9/1)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.10
DSC-595A <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20/75/5)	0.25	0.24	0.19	0.00	0.68
DSC-595B <sup>[c]</sup>	2	MeOH/AcOH (9/1)	0.04	0.04	0.03	0.37	0.48
DSC-603A <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25/70/5)	0.33	0.31	0.21	0.07	0.91
DSC-603B <sup>[c]</sup>	2	MeOH/AcOH (9/1)	0.02	0.05	0.02	0.34	0.43
DSC-609A <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25/70/5)	0.32	0.29	0.23	0.06	0.89
DSC-609B <sup>[c]</sup>	2	MeOH/AcOH (9/1)	0.03	0.05	0.03	0.43	0.55
DSC-587A <sup>[b]</sup>	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (30/65/5)	0.31	0.33	0.22	0.14	1.01
DSC-587B <sup>[c]</sup>	2	MeOH/AcOH (9/1)	0.00	0.00	0.00	0.37	0.37

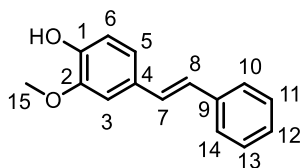
Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

[a] = Vergleichsexperiment für einstufige Desorption im System MeOH/AcOH (9/1) nach Adsorption im Schwarzlauge-Modellsystem.

Belastung: [b] = 10 BV, [c] = 5 BV.,

[d] = Nach dem ersten Desorptionsschritt folgte keine Zwischenbehandlung mit 1 M NaOH, es folgte direkt der zweite Desorptionsschritt.

## 6.12 Synthese von 4-Hydroxy-3-methoxystilben



### Syntheseführung:<sup>[122]</sup>

Ein 250 mL Schlenkcolben wurde gründlich sekuriert und 60 mL trockenes THF vorgelegt. Es wurde darin *p*-Benzyl-*O,O*-diethylphosphonat (1.71 g, 7.49 mmol, 1 Äq.) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu der Lösung wurde portionsweise NaH (0.458 g, 19.1 mmol, 2.6 Äq) hinzugegeben und bei 0 °C ca. 30 Minuten lang gerührt. Nach Entfernung der Eiskühlung wurde über eine Spritze (4-*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy-3-methoxy-benzaldehyd (1.98 g, 7.43 mmol, 1 Äq.) gelöst in 15 mL THF im Laufe von 15 min hinzugegeben und es wurde über Nacht gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung änderte sich dabei von farblos nach orange. Am nächsten Tag wurde die Reaktion durch Zugabe von etwa 50 mL Wasser abgebrochen. Die Reaktionslösung veränderte die Farbe dabei nach tiefrot. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert (3 x 30 mL). Die organische Phase wurde mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in einem Plastikbehälter in einem Gemisch aus Methanol und THF (1:1, 60 mL) gelöst und zu der Lösung NH<sub>4</sub>F (0.361 g, 9.75 mmol, 1.2 Äq.) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch über eine kurze Filtrationssäule aus Kieselgel (h = 4 cm, d = 5 cm) geleitet und mit ca. 40 mL THF nachgespült. Das überschüssige Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und am Schluss wurde das Rohprodukt in der Siedehitze aus etwa 10 mL Methanol umkristallisiert und im Kühlschrank auskristallisiert.

**Ausbeute:** 753 mg ( 3.33 mmol, 45%; Lit.: 58%) farbloser Feststoff

**R<sub>f</sub>** = 0.31 (Cyclohexan/Ethylacetat = 10:1 )

**GC:** t<sub>R</sub> = 13.6 min (Methode „hart“)

**Schmelzpunkt:** 128.1 °C (Lit.: 131-132 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = 9.15 (s, 1H, -OH), 7.56-7.52 (m, 2H, H-7-8), 7.35 – 7.10 (m, 4H, H-10-14), 7.24-7.19 (m, 2H, H-10-14, H-3), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>5,3</sub> = 2.0 Hz 1H, H-5), 6.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8.2 Hz, 1H, H-6), 3.83 (s, 3H, H-15).

**Masse (FD):** 226.2 [M]

## 6.13 AAV8: Substrateinfluss auf das Desorptionsverhalten nach Adsorption in Modellsystemen

Eine Säule ( $l = 15.0$  cm,  $d = 1.2$  cm) wird mit 17.2 mL des Ionenaustauscherharzes Dowex Monosphere 550a gepackt. Das Harz wird mit 1 BV destilliertem Wasser gespült. Anschließend wird eine Lösung aus 50 mL 1 M NaOH, 15 mL MeOH und je 25 mg der Phenolderivate 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben (29) und 4-Hydroxy-3-methoxystilben mit einer Flussrate von  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  abwärtsgerichtet über die Säule geleitet. Das basische Filtrat (A) wird aufgefangen. Nach dem Adsorptionsprozess wird das Harz mit 4 BV destilliertem Wasser bis zur pH-Neutralität gespült. Zur Desorption wird ein entsprechendes Desorptionssystem bei einer Flussrate von  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  im Gegenstrom über das Säulenbett gepumpt. Es wird eine saure Lösung (B) erhalten. Anschließend folgt ein zweiter Desorptionsschritt mit 5 BV eines entsprechenden Desorptionssystem im Gegenstrom bei  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$ . Es wird die saure Lösung (C) erhalten.

Das basische Filtrat (A) wird unter kräftigem Rühren und Eiskühlung vorsichtig mit 50%iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 1-2 eingestellt. Die saure Lösung wird dreimal mit 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 2 mL Ethylacetat gelöst und anschließend gaschromatographisch auf verbliebene Phenolderivate untersucht. Die sauren, methanolischen Lösungen (B) und (C) werden wie folgt getrennt aufgearbeitet. Den Lösungen werden jeweils 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt. Anschließend wird jeweils dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 30 mL Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in ca. 6 mL THF gelöst, mit 6  $\mu\text{L}$  Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen.

**Tabelle 46: Untersuchung des Substrateinflusses auf den Desorptionsprozess anhand eines Modellsystems bestehend aus einem symmetrischen und einem unsymmetrischen Stilbenderivat.**

Kürzel	Desorptions schritt	Desorptionssystem	137 [%] <sup>[b]</sup>	29 [%] <sup>[b]</sup>	Gesamt [%] <sup>[b]</sup>
MFR-23 <sup>[a]</sup>	1	MeOH/AcOH (8/2)	97	93	95
MFR-24-1	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (20/75/5)	0	0	0
MFR-24-1	2	MeOH/AcOH (8/2)	71	47	59
MFR-26-1	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (30/65/5)	10	8	9
MFR-26-2	2	MeOH/AcOH (8/2)	58	48	53
MFR-25-1	1	MeOH/H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (40/55/5)	19	9	14
MFR-25-2	2	MeOH/AcOH (8/2)	40	25	33

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Desorptionsbedingungen: 5 BV des Desorptionssystem bei 2 BV·h<sup>-1</sup>.

[a] = Vergleichsexperiment für einstufige Desorption im System MeOH/AcOH (9/1) nach Adsorption im Schwarzlaug-Modellsystem.

[b] = Die Ausbeute bezieht sich auf die prozentual zurückgewonnene Masse des jeweiligen Phenolderivates bzw. der Gesamtmasse aller Phenolderivate bezogen auf die initial eingewogene Menge.

## 6.14 AAV9: Elektrochemischer Abbau von Lignin an verschiedenen Elektrodenmaterialien

In einer ungeteilten, temperierten 100 mL Becherglaszelle wird Kraft-Lignin in 3 M Natronlauge unter Rühren vollständig gelöst (Abbildung 69). Die Temperatur der Zelle wird eingestellt und im Anschluss werden die Elektroden in die Lösung eingetaucht, die Eintauchtiefe notiert und die entsprechende Elektrodenfläche berechnet. Die Elektrolyse wird daraufhin mit der jeweiligen Stromdichte im galvanostatischen Betrieb gestartet. Nach Abschluss der Elektrolyse wird die Zelle auf Raumtemperatur (ca. 22 °C) abgekühlt, die Elektroden entnommen und die Lösung, die an den Elektroden haftet, mit ca. 5 mL Wasser in die Zelle gespült. Es werden zusätzlich 15 mL Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben. Unter Eiskühlung wird die Lösung mittels ca. 50%iger Schwefelsäure unter kräftigem Rühren auf einen pH-Wert von ca. 1-3 eingestellt. Der infolge der Zugabe von Schwefelsäure entstandene Feststoff wird über Kieselgur filtriert und gründlich mit ca. 25 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wird die organische Phase soweit eingeengt, bis ein goldgelber bis brauner, zäher Rückstand zurückbleibt.

### 6.14.1.1 Ausbeutenbestimmung bei früher Standardzugabe

Bei dieser Methode werden 2 µL des eingesetzten ISTD nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur (ca. 22 °C) zugesetzt und die Aufarbeitung, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durchgeführt. Der am Ende der Aufarbeitung erhaltene zähe Rückstand wird in ca. 1 mL Essigsäureethylester gelöst und anschließend gaschromatographisch untersucht.

### 6.14.1.2 Ausbeutenbestimmung bei später Standardzugabe

Bei dieser Methode wird zunächst die Aufarbeitung, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durchgeführt. Der erhaltene zähe Rückstand wird anschließend in ca. 1 mL Essigsäureethylester gelöst und es werden 2 µL des entsprechenden ISTD zugesetzt. Diese Lösung wird anschließend gaschromatographisch untersucht.

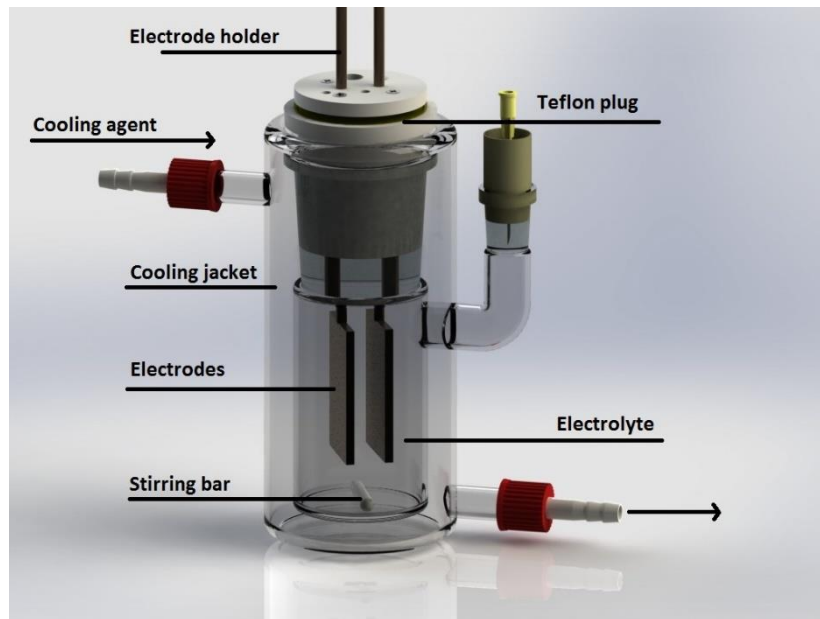


Abbildung 69: Schematische Darstellung einer ungeteilten Elektrolysezelle für den elektrochemischen Abbau von Lignin.<sup>[123]</sup>

Tabelle 47: Ausbeuten an Vanillin (4) und Acetovanillon (5) durch elektrochemischen Abbau von Lignin an verschiedenen Elektronenmaterialien und -geometrien.

Kürzel	Elektrodenmaterial	4	4	5AV	5
		[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
DSC-180	Monel 400k	5.30	1.01	0.42	0.08
DSC-166	Waspaloy	4.57	0.87	0.42	0.08
DSC-203	Ni-Schaum	6.14	1.17	0.95	0.18

Zugabe des ISTD (*n*-Hexadecan) erfolgte vor Aufarbeitung der Reaktionslösung. Materialzusammensetzungen siehe Tabelle 62.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

**Tabelle 48:** Vergleichende Ausbeuten an Vanillin (4) und Acetovanillon (5) durch elektrochemischen Abbau von Lignin an verschiedenen Elektrodenmaterialien und –geometrien in Abhängigkeit der Standardzugabe.

Kürzel	Elektroden- material	Standard zugabe	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]
DSC-180	Monel 400k	Vor Aufarbeitung	5.30	1.01	0.42	0.08
DSC-218	Monel 400k	Nach Aufarbeitung	3.53	0.67	0.28	0.05
DSC-203	Ni-Schaum	Vor Aufarbeitung	6.14	1.17	0.95	0.18
DSC-214	Ni-Schaum	Nach Aufarbeitung	3.58	0.68	0.42	0.08
DSC-39 <sup>[105]</sup>	Cobalt	Vor Aufarbeitung	9.93	1.89	1.44	0.28
DSC-220	Cobalt	Nach Aufarbeitung	7.43	1.41	1.11	0.21
DSC-71 <sup>[105]</sup>	Stellite 21 (SP 1090)	Vor Aufarbeitung	15.07	2.87	1.82	0.35
DSC-222	Stellite 21 (SP 1090)	Nach Aufarbeitung	9.21	1.75	1.24	0.24

Als ISTD wurde *n*-Hexadecan zugesetzt.

Materialzusammensetzungen siehe Tabelle 62.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

Tabelle 49: Ausbeuten an Vanillin (4) und Acetovanillon (5) durch elektrochemischen Abbau von Lignin an verschiedenen Elektronenmaterialien und -geometrien.

Kürzel	Elektrodenmaterial	4	4	5	5
		[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
DSC-266 <sup>[a]</sup>	Glasverschlusslegierung	2.72	0.52	0.41	0.08
DSC-267 <sup>[a]</sup>	Havar	3.44	0.65	0.42	0.08
DSC-268 <sup>[a]</sup>	Permendur 49	3.54	0.67	-	-
DSC-269 <sup>[a]</sup>	Invar 36	3.94	0.75	0.57	0.11
DSC-270 <sup>[a]</sup>	Kovar	4.44	0.85	0.54	0.10
DSC-271 <sup>[a]</sup>	Ti/Al/V	6.97	1.34	1.94	0.37
DSC-262 <sup>[a]</sup>	Nichem 3010	4.99	0.95	0.41	0.08
DSC-263 <sup>[a]</sup>	Nichem HP1151	5.45	1.04	0.55	0.10
DSC-300 <sup>[a]</sup>	Nichem 1122	4.18	0.80	0.45	0.09
DSC-386 <sup>[b]</sup>	Stellite 21 (5% V)	6.28	1.20	0.72	0.14
DSC-387 <sup>[b]</sup>	Deloro 40g	5.68	1.08	0.11	0.20
DSC-388 <sup>[b]</sup>	Tribaloy T-400C	9.07	1.73	1.58	0.30
DSC-275 <sup>[a]</sup>	Netz A	4.52	0.86	0.40	0.08
DSC-276 <sup>[a]</sup>	Netz B	6.26	1.19	0.85	0.16
DSC-272 <sup>[a]</sup>	Netz C	4.65	0.89	0.41	0.08
DSC-273 <sup>[a]</sup>	Netz D	3.44	0.66	0.27	0.05
DSC-274 <sup>[a]</sup>	Netz E	3.34	0.64	0.28	0.05
NBE-254 <sup>[b]</sup>	Netz F	4.80	0.91	0.27	0.05

Zugabe des ISTD ([a] *n*-Hexadecan, [b] Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Materialzusammensetzungen siehe Tabelle 62. Charakteristika der Netz-Elektroden sind in Tabelle 63 zusammengefasst. Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

Tabelle 50: Einfluss der Stromdichte auf den elektrochemischen Abbau von Lignin zu Vanillin (4) und Acetovanillon (5) an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Kürzel	Elektrodenmaterial	Stromdichte [mA·cm <sup>-2</sup> ]	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]
DSC-488	Ni (planar)	1.9	3.77	0.72	0.40	0.08
NBE-602	Ni (planar)	3.8	3.46	0.66	0.39	0.07
NBE-608	Ni (planar)	5.7	4.32	0.82	0.53	0.10
NBE-612	Ni (planar)	7.6	4.21	0.80	0.44	0.08
NBE-599	Ni (planar)	9.5	3.88	0.74	0.34	0.06
DSC-324	Ni (planar)	19.0	2.78	0.53	0.27	0.05
DSC-327	Ni (planar)	38.0	3.12	0.50	0.32	0.06
DSC-222	Stellite 21 (SP 1090)	1.9	9.21	1.75	1.24	0.24
NBE-603	Stellite 21 (SP 1090)	3.8	3.36	0.64	0.46	0.08
NBE-609	Stellite 21 (SP 1090)	5.7	3.20	0.61	0.52	0.10
NBE-614	Stellite 21 (SP 1090)	7.6	2.42	0.46	0.46	0.09
NBE-613	Stellite 21 (SP 1090)	9.5	2.64	0.50	0.39	0.07
NBE-600	Stellite 21 (SP 1090)	19.0	2.91	0.54	0.41	0.07
DSC-375	Stellite 21 (SP 1090)	38.0	2.92	0.56	0.39	0.07
NBE-230	Ni-Schaum	1.9	5.83	1.11	0.72	0.14
NBE-293	Ni-Schaum	3.8	5.64	1.07	0.73	0.14
NBE-353	Ni-Schaum	5.7	6.20	1.18	1.00	0.19
DSC-353	Ni-Schaum	7.6	5.77	1.10	0.76	0.14
NBE-295	Ni-Schaum	9.5	5.12	0.98	0.73	0.14
NBE-349	Ni-Schaum	11.4	5.19	0.99	0.66	0.13
NBE-356	Ni-Schaum	13.3	5.91	1.13	0.85	0.16
NBE-358	Ni-Schaum	15.2	5.58	1.06	0.76	0.14
DSC-335	Ni-Schaum	19.0	5.52	1.05	0.55	0.10
NBE-333	Ni-Schaum	38.0	5.19	0.99	0.54	0.10
NBE-234	Netz A	1.9	4.68	0.89	0.58	0.11
NBE-367	Netz A	3.8	4.69	0.89	0.81	0.16
NBE-371	Netz A	5.7	5.21	0.99	0.84	0.16
NBE-375	Netz A	7.6	5.31	1.01	0.88	0.17

Kürzel	Elektrodenmaterial	Stromdichte [mA·cm <sup>-2</sup> ]	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]
NBE-258	Netz A	9.5	5.17	0.99	0.83	0.16
NBE-259	Netz A	11.4	5.13	0.98	0.70	0.13
NBE-369	Netz A	13.3	4.40	0.84	0.61	0.12
NBE-373	Netz A	15.2	5.08	0.97	0.74	0.14
NBE-312	Netz A	19.0	5.72	1.09	0.76	0.14
NBE-314	Netz A	38.0	5.88	1.12	0.72	0.14
NBE-238	Netz B	1.9	4.34	0.83	0.52	0.10
NBE-352	Netz B	3.8	4.62	0.88	0.58	0.11
NBE-240	Netz B	5.7	3.50	0.67	0.42	0.08
NBE-241	Netz B	7.6	4.10	0.79	0.50	0.09
NBE-262	Netz B	9.5	4.90	0.93	0.63	0.12
NBE-263	Netz B	11.4	4.98	0.95	0.70	0.13
NBE-273	Netz B	13.3	3.54	0.67	0.42	0.08
NBE-365	Netz B	15.2	5.72	1.09	0.85	0.16
NBE-339	Netz B	19.0	5.53	1.05	0.76	0.15
NBE-346	Netz B	38.0	5.08	0.97	0.55	0.10
NBE-242	Netz C	1.9	4.60	0.88	0.61	0.14
NBE-267	Netz C	3.8	4.40	0.84	0.63	0.12
NBE-399	Netz C	5.7	4.23	0.81	0.67	0.13
NBE-395	Netz C	9.5	4.37	0.83	0.68	0.13
NBE-389	Netz C	19.0	4.00	0.76	0.47	0.09
NBE-383	Netz C	38.0	4.05	0.77	0.42	0.08
NBE-268	Netz D	1.9	3.32	0.63	0.49	0.09
NBE-362	Netz D	3.8	4.48	0.85	0.69	0.13
NBE-248	Netz D	5.7	4.15	0.79	0.53	0.10
NBE-249	Netz D	7.6	5.31	1.01	0.77	0.15
NBE-366	Netz D	9.5	5.25	1.00	0.80	0.15
NBE-368	Netz D	11.4	5.44	1.04	0.83	0.16
NBE-370	Netz D	13.3	4.97	0.95	0.60	0.11
NBE-277	Netz D	15.2	4.81	0.92	0.54	0.10
NBE-374	Netz D	19.0	5.82	1.11	0.83	0.16

Kürzel	Elektrodenmaterial	Stromdichte [mA·cm <sup>-2</sup> ]	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]
NBE-335	Netz D	38.0	6.49	1.24	0.81	0.15
NBE-400	Netz E	1.9	3.38	0.64	0.51	0.10
NBE-398	Netz E	5.7	4.05	0.77	0.62	0.12
NBE-396	Netz E	7.6	3.93	0.75	0.59	0.11
NBE-394	Netz E	9.5	3.92	0.75	0.48	0.09
NBE-388	Netz E	19.0	4.16	0.79	0.52	0.10
NBE-386	Netz E	38.0	4.64	0.88	0.52	0.10
NBE-254	Netz F	1.9	4.80	0.91	0.61	0.12
NBE-255	Netz F	3.8	3.75	0.71	0.52	0.10
NBE-256	Netz F	5.7	4.29	0.82	0.58	0.11
NBE-257	Netz F	7.6	2.96	0.56	0.40	0.08

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Materialzusammensetzungen siehe Tabelle 62. Charakteristika der Netz-Elektroden sind in Tabelle 63 zusammengefasst. Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 80 °C.

Tabelle 51: Auswirkung wiederholter Einsätze von Ni-Schaumelektroden auf die Ausbeute an Vanillin (4) und Acetovanillon (5) durch elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin*.

Kürzel	Einsatz der gleichen Elektroden- anordnung im Elektrolyselauf	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]
DSC-490	1	3.29	0.63	0.21	0.04
DSC-492	2	3.53	0.68	0.24	0.05
DSC-497	3	4.26	0.81	0.50	0.10
DSC-499	4	4.08	0.79	0.33	0.06
DSC-501	5	4.27	0.81	0.35	0.07
DSC-504	6	4.95	0.94	0.57	0.11
DSC-506	7	4.78	0.91	0.46	0.09
DSC-509	8	4.86	0.93	0.68	0.11
NBE-579	9	5.03	0.96	0.47	0.09
NBE-581	10	4.99	0.95	0.46	0.09

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

Tabelle 52: Einfluss der Ligninsorte auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Ligninsorte <sup>[a]</sup>	4	4	5	5
		[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
NBE-334	L1	5.31	1.01	0.82	0.16
NBE-337	L2	1.46	0.28	0.40	0.08
NBE-343	L3	2.54	0.48	0.23	0.04
NBE-351	L4	2.49	0.47	0.51	0.10
NBE-354	L5	2.51	0.48	0.70	0.13

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

[a] = Informationen über die Ligninsorte und den Ursprung der Biomasse sind in Tabelle 53 zusammengefasst.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 80 °C.

Tabelle 53: Für den elektrochemischen Abbau eingesetzte Ligninsorten sowie das für den jeweiligen Prozess relevante Reaktionsmedium und der Ursprung der verarbeiteten Biomasse.

Eintrag	Kennung	Prozess	Reaktionsmedium	Biomassenursprung
1	L1	Kraft	Wässrige NaOH, Na <sub>2</sub> S	Koniferen
2	L2	Kraft	Wässrige NaOH, Na <sub>2</sub> S	Eukalyptus
3	L3	Organosolv	Ethanol	Laubholz
4	L4	Acetosolv	Aceton	Stroh
5	L5	Granit	Wässrige NaOH	Bagasse

Tabelle 54: Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an Edelstahl-Netz-Elektroden (Netz A).

Kürzel	Ladungsmenge	Ladungsmenge	4	4	5	5
	[C·g <sup>-1</sup> ]	[C]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
DSC-333	0	0	1.28	0.24	0.37	0.07
DSC-368	95	50	1.43	0.27	0.31	0.06
DSC-364	190	100	1.66	0.32	0.31	0.06
DSC-366	381	200	2.17	0.41	0.48	0.09
DSC-361	571	300	2.81	0.54	0.40	0.08
DSC-367	762	400	3.48	0.66	0.48	0.09
DSC-363	952	500	4.29	0.82	0.52	0.10
DSC-365	1143	600	4.41	0.84	0.48	0.09
DSC-360	1333	700	5.54	1.06	0.56	0.11
DSC-369	1524	800	5.54	1.06	0.56	0.11
DSC-370	1714	900	5.58	1.06	0.65	0.12
DSC-371	1905	1000	5.35	1.02	0.59	0.11
DSC-372	2095	1100	5.10	0.97	0.57	0.11
DSC-373	2286	1200	5.78	1.10	0.65	0.12
DSC-374	2476	1300	5.76	1.10	0.64	0.12
DSC-341	2688	1411	5.96	1.13	0.68	0.13

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Charakteristika der Netz-Elektroden sind in Tabelle 63 zusammengefasst.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

Tabelle 55: Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Ladungsmenge [C·g <sup>-1</sup> ]	Ladungsmenge [C]	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]
DSC-706	269	141	1.74	0.33	0.24	0.05
DSC-705	534	282	2.25	0.43	0.22	0.04
DSC-704	806	423	2.71	0.52	0.26	0.05
DSC-703	1075	564	3.03	0.58	0.22	0.04
DSC-702	1344	706	3.62	0.69	0.25	0.05
DSC-701	1613	847	3.62	0.69	0.25	0.05
DSC-700	1882	988	3.71	0.71	0.29	0.06
DSC-699	2150	1129	3.59	0.68	0.22	0.04
DSC-698	2419	1270	3.47	0.66	0.23	0.04
DSC-697	2688	1411	3.37	0.64	0.21	0.04

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Charakteristika der Netz-Elektroden sind in Tabelle 63 zusammengefasst.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

Tabelle 56: Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an aktivierten Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Ladungsmenge [C·g <sup>-1</sup> ]	Ladungsmenge [C]	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]
DSC-673	269	141	1.87	0.36	0.36	0.07
DSC-671	534	282	3.06	0.58	0.40	0.08
DSC-669	806	423	4.98	0.95	0.50	0.10
DSC-667	1075	564	5.97	1.14	0.53	0.10
DSC-665	1344	706	6.69	1.28	0.60	0.11
DSC-663	1613	847	7.40	1.41	0.66	0.13
DSC-661	1882	988	7.67	1.46	0.70	0.13
DSC-659	2150	1129	7.57	1.44	0.68	0.13
DSC-694	2419	1270	7.49	1.43	0.69	0.13
DSC-651	2688	1411	7.96	1.52	0.72	0.14

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Charakteristika der Netz-Elektroden sind in Tabelle 63 zusammengefasst.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

Tabelle 57: Einfluss der applizierten Ladungsmenge auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an Ni-Schaumelektroden bei erhöhten Lignin-Konzentrationen.

Kürzel	Ladungsmenge	4	4	5	5	135	135
	[C·g <sup>-1</sup> ]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
DSC-647	0	9.12	0.20	2.00	0.04	0.00	0.00
DSC-642	269	14.83	0.33	2.65	0.06	0.00	0.00
DSC-636	672	28.40	0.63	4.17	0.09	2.79	0.06
DSC-640	1075	41.65	0.93	4.73	0.11	2.32	0.05
DSC-631	1344	42.58	0.95	5.07	0.11	5.57	0.12
DSC-635	1613	46.59	1.04	6.49	0.14	4.92	0.11
DSC-633	2016	47.73	1.06	7.27	0.16	7.28	0.16
DSC-639	2150	51.85	1.15	7.42	0.16	5.05	0.11
DSC-638	2419	48.74	1.08	8.13	0.18	0.67	0.13
DSC-626	2688	46.51	1.03	7.56	0.17	4.66	0.10

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 4.500 g *Kraft-Lignin*, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C. Produktisolierung durch Adsorption im kontinuierlichen Prozess gemäß AAV4 (Abschnitt 6.18).

Tabelle 58: Einfluss der Ligninkonzentration auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Ligninkonz.	4	4	5	5	135	135
	[Gew%]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
NBE-651	0.12	1.1	1.10	0.0	0.00	0.0	0.00
NBE-652	0.24	2.4	1.19	0.2	0.12	0.0	0.00
NBE-655	0.35	3.5	1.15	0.3	0.11	0.0	0.00
NBE-654	0.47	4.4	1.10	0.4	0.11	0.3	0.07
NBE-650	0.62	5.9	1.13	0.7	0.13	0.4	0.08
NBE-656	0.71	6.0	1.00	0.6	0.10	0.0	0.00
NBE-678	0.82	7.9	1.13	0.9	0.12	0.8	0.12
NBE-662	0.94	8.1	1.01	0.9	0.11	0.0	0.00
NBE-664	1.06	9.1	1.01	1.0	0.12	0.0	0.00
NBE-667	1.18	9.6	0.96	1.2	0.12	0.0	0.00
NBE-668	1.41	11.0	0.92	1.3	0.11	0.0	0.00
NBE-669	1.65	14.1	1.01	1.7	0.12	0.0	0.00
NBE-716	1.88	19.2	1.20	2.9	0.18	4.8	0.30
NBE-681	2.12	17.5	0.97	2.4	0.13	2.8	0.16
NBE-717	2.35	23.2	1.16	3.3	0.16	3.4	0.17

Kürzel	Ligninkonz. [Gew%]	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]	135 [mg]	135 [Gew%]
NBE-685	2.59	21.8	0.99	3.3	0.15	5.9	0.27
NBE-688	2.82	24.4	1.02	4.6	0.19	8.5	0.36
NBE-689	3.06	26.2	1.01	4.2	0.16	9.2	0.35
NBE-720	3.29	29.8	1.07	5.4	0.19	10.5	0.37
NBE-693	3.53	27.6	0.92	4.7	0.16	8.9	0.30
NBE-694	4.12	32.5	0.93	6.1	0.17	12.3	0.35
NBE-695	4.71	36.2	0.90	6.9	0.17	16.1	0.40
NBE-699	5.29	43.1	0.96	7.9	0.18	16.7	0.37
NBE-700	5.88	45.8	0.92	8.3	0.17	17.6	0.35
NBE-731	6.47	41.4	0.75	7.5	0.14	17.1	0.31
NBE-736	7.06	50.0	0.83	9.3	0.15	20.3	0.34
NBE-740	7.65	52.3	0.80	9.9	0.15	22.7	0.35
NBE-743	8.24	51.0	0.73	7.9	0.11	21.9	0.31
NBE-745	8.82	60.2	0.80	11.4	0.15	23.6	0.31
NBE-746	9.41	66.9	0.84	12.2	0.15	26.7	0.33
NBE-748	10.00	69.2	0.81	12.3	0.14	31.3	0.37
NBE-749	10.59	73.3	0.81	13.6	0.15	24.0	0.27
NBE-751	11.18	71.0	0.75	12.7	0.13	25.8	0.27
NBE-753	11.76	72.5	0.72	13.5	0.14	31.4	0.31
DSC-634	12.94	45.2	0.41	12.3	0.11	37.8	0.34
DSC-632	14.12	51.9	0.43	12.8	0.11	27.3	0.23
DSC-630	15.29	48.5	0.37	10.0	0.08	25.3	0.19
DSC-629	16.47	52.4	0.37	9.2	0.07	25.6	0.18
DSC-640	17.65	46.1	0.31	13.1	0.09	32.8	0.22
NBE-764	23.53	35.2	0.18	6.3	0.03	12.2	0.06

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.  
 Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

Tabelle 59: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an Edelstahl-Netz-Elektroden (Netz A).

Kürzel	Reaktionstemperatur	4	4	5	5
	[°C]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
NBE-611	25	3.26	0.62	0.31	0.06
NBE-607	30	3.57	0.68	0.32	0.06
NBE-606	40	4.30	0.82	0.38	0.07
DSC-535	50	4.51	0.86	0.44	0.08
DSC-534	60	5.17	0.98	0.46	0.09
NBE-605	70	5.05	0.96	0.54	0.10
NBE-314	80	5.88	1.12	0.72	0.14
DSC-598	90	4.77	0.91	0.52	0.10
DSC-599	95	4.65	0.89	0.51	0.10

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Charakteristika der Netz-Elektroden sind in Tabelle 63 zusammengefasst.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 2688 C·g<sup>-1</sup>.

Tabelle 60: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an aktivierten Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Reaktionstemperatur	4	4	5	5
	[°C]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
DSC-684	25	3.00	0.57	0.26	0.05
DSC-685	30	3.19	0.61	0.25	0.05
DSC-686	35	3.71	0.71	0.28	0.05
DSC-687	40	4.03	0.77	0.29	0.06
DSC-688	45	4.47	0.85	0.33	0.06
DSC-689	50	4.67	0.89	0.33	0.06
DSC-690	55	5.59	1.06	0.39	0.07
DSC-691	60	6.04	1.15	0.45	0.09
DSC-692	65	6.91	1.32	0.50	0.10
DSC-683	70	7.42	1.41	0.60	0.11
DSC-682	75	7.61	1.45	0.65	0.12
DSC-656	80	8.35	1.59	0.84	0.14
DSC-681	85	8.54	1.63	0.84	0.16
DSC-680	90	8.33	1.59	0.88	0.17
DSC-679	95	8.95	1.71	1.01	0.19

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Charakteristika der Netz-Elektroden sind in Tabelle 63 zusammengefasst.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 2688 C·g<sup>-1</sup>.

Tabelle 61: Einfluss der Basenkonzentration auf den elektrochemischen Abbau von Lignin an aktivierten Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Basenkonzentration	4	4	5	5
	[mol·L <sup>-1</sup> ]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
DSC-672	0.5	4.91	0.94	0.47	0.09
DSC-670	1.0	6.39	1.22	0.58	0.11
DSC-668	1.5	6.59	1.26	0.58	0.11
DSC-666	2.0	6.95	1.32	0.62	0.12
DSC-695	2.5	7.26	1.38	0.62	0.12
DSC-652	3.0	7.85	1.50	0.68	0.13
DSC-662	3.5	7.58	1.44	0.75	0.14
DSC-660	4.0	7.28	1.39	0.74	0.14
DSC-658	5.0	7.10	1.35	0.77	0.15

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung. Charakteristika der Netz-Elektroden sind in Tabelle 63 zusammengefasst.

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 38.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 2688 C·g<sup>-1</sup>.

Tabelle 62: Zusammensetzung verschiedener Elektrodenmaterialien.

Eintrag	Legierung	Zusammensetzung
1	Monel 400k	Ni65/Cu33/Fe2
2	Waspaloy	Ni58/Cr19/Co14 (Spuren: Mo/Ti/Al/Fe)
3	Stellite 21 (SP 1090)	Co66.5/Cr28/Mo5/Co0.5
4	Glasverschlusslegierung	Fe54/Ni29/Co17
5	Havar	Co42.5/Cr20/Ni13/Mo3/W2.8/Mn1.6
6	Permendur 49	Co49/Fe49/V2
7	Invar 36	Fe64/Ni36
8	Kovar	Fe54/Ni29/Co17
9	Ti/Al/V	Ti90/Al6/V4
10	Nichem 3010	Ni91.5/P8.5 (Spuren: Pb)
11	Nichem HP1151	Ni88.4/P11.6
12	Nichem 1122	Ni93/P7
13	Stellite 21 (5% V)	Cr28/Mo5/Co0.5/V4/Co(Basis)
14	Deloro 40g	Cr7.5/Co0.3/Si4.0/Fe5.0/B1.1/Co(Basis)
15	Tribaloy T-400C	Cr17/Mo27/Si2.4/Co (Basis)

Tabelle 63: Charakteristika der eingesetzten Netz-Elektroden.

Netz	Material	Maschenweite [mm]	Drahtdurchmesser [mm]	Bindung
A	Edelstahl (V4A)	0.077	0.05	Bdg. 555
B	Ni	0.125	0.08	Bdg. 555
C	Ni	0.060	0.05	2/2 Köper
D	Ni	0.500	0.14	1/1 glatt
E	2.4360-Monel	1.000	0.30	1/1 glatt
F	Monel 400k	0.380	0.25	1/1 glatt

## 6.15 Elektrochemische Behandlung von Vanillin (4) an Ni-Schaumelektroden

In einer ungeteilten, temperierten 100 mL Becherglaszelle wird Vanillin in 85 g 3 M Natronlauge unter Rühren vollständig gelöst. Die Temperatur der Zelle wird eingestellt und im Anschluss werden die Elektroden in die Lösung eingetaucht, die Eintauchtiefe notiert und die entsprechende Elektrodenfläche berechnet. Die Elektrolyse wird daraufhin mit einer Stromdichte von  $38 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  im galvanostatischen Betrieb gestartet. Nach Abschluss der Elektrolyse wird die Zelle auf Raumtemperatur (ca.  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ) abgekühlt, die Elektroden entnommen und die Lösung, die an den Elektroden haftet, mit ca. 5 mL Wasser in die Zelle gespült. Es werden zusätzlich 15 mL Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben. Unter Eiskühlung wird die Lösung mittels ca. 50%iger Schwefelsäure unter kräftigem Rühren auf einen pH-Wert von ca. 1-3 eingestellt. Die wässrige Lösung wird dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wird die organische Phase soweit eingeeengt bis ein fester Rückstand zurückbleibt. Der erhaltene Rückstand wird anschließend in ca. 1 mL Essigsäure-ethylester gelöst und es werden  $2 \mu\text{L}$  des entsprechenden ISTD zugesetzt. Diese Lösung wird anschließend gaschromatographisch untersucht.

Tabelle 64: Ergebnisse der elektrochemischen Behandlung von Vanillin (4) in basischer Lösung an Edelstahl-Netz-Elektroden (Netz A) und Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	$4_i$ [mg]	Q [F·mol <sup>-1</sup> ]	$4_{re}$ [mg] <sup>[c]</sup>
DSC-677 <sup>[a]</sup>	5.43	58.0	4.95
DSC-678 <sup>[b]</sup>	10.21	30.9	7.94

Bedingungen: 85 g 3 M NaOH,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $38 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , [a] = Edelstahl-Netz-Elektrode (Netz A), [b] = Ni-Schaumelektroden.  
 $4_i$  = Initial eingewogene Menge an Vanillin (4),  $4_{re}$  = Zurückgewonnene Menge der initial eingesetzten Menge an Vanillin (4) nach elektrochemischer Behandlung.  
 [c] = Bestimmung der zurückgewonnenen Menge an Vanillin (4) durch ISTD-Methode.

## 6.16 AAV10: Produktisolierung nach Elektrolyse durch Adsorption im Stufen-Prozess

Der elektrochemische Abbau von *Kraft-Lignin* wird gemäß AAV2 (Abschnitt 6.3) durchgeführt, bis die Reaktionslösung auf Raumtemperatur (ca. 22 °C) abgekühlt ist. Der gesamte Elektrolyt wird in ein Schraubdeckelglas überführt und mit Dowex Monosphere 550a OH versetzt. Die Suspension wird auf einer Rüttelplatte für 60 min bei 300 rpm geschüttelt. Das beladene Harz wird von der abgereicherten basischen Lösung (A) durch Filtration abgetrennt und gründlich mit Wasser gewaschen (ca. 20 mL). Anschließend wird das Harz erneut in ein Schraubdeckelglas überführt und mit 50 mL der Desorptionslösung (EtOAc/AcOH im Verhältnis 8/2) versetzt. Die Suspension wird für weitere 60 min bei 300 rpm geschüttelt. Das Harz wird durch Filtration abgetrennt und gründlich mit EtOAc (ca. 20 mL) gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen repräsentieren die organische Phase (B). Lösung (A) wird durch Zugabe von Eisessig neutralisiert, ausfallendes *Kraft-Lignin* wird durch Filtration über Kieselgur abgetrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit EtOAc (je ca. 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden mit 30 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt und der Rückstand wird in 1 mL EtOAc gelöst, mit 2 µL des ISTD Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen. Die organische Phase (B) wird mit 30 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der organische Rückstand wird in 6 mL EtOAc gelöst, mit 6 µL des ISTD Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch vermessen.

Tabelle 65: Adsorption von Vanillin (4) nach elektrochemischem Abbau von Lignin an stark basischem Ionenaustauscher im Batch-Prozess.

Kürzel	m(IE) [g]	4 <sub>H</sub> [mg]	4 <sub>H</sub> [Gew%]	5 <sub>H</sub> [mg]	5 <sub>H</sub> [Gew%]	4 <sub>B</sub> [mg]	4 <sub>B</sub> [Gew%]
NBE-300	1	2.12	0.40	0.17	0.03	0.42	0.08
NBE-301	2	3.10	0.59	0.26	0.05	-	-
NBE-302	3	3.87	0.74	0.47	0.09	-	-
DSC-349	4	4.31	0.82	0.35	0.07	0.32	0.06
DSC-212	6	4.56	0.87	0.46	0.09	-	-
NBE-315	8	3.93	0.75	0.36	0.07	-	-

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 19.0 mA·cm<sup>-2</sup>, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 80 °C.

m(IE) = Menge an eingesetztem Ionenaustauscher, 4<sub>H</sub> = aus der Lösung adsorbierte und anschließend desorbierte Menge an Vanillin (4), 4<sub>B</sub> = im Filtrat verbliebenes Vanillin (4), 5<sub>H</sub> = aus der Lösung adsorbierte und anschließend desorbierte Menge an Acetovanillon (5).

## 6.17 Belastungsuntersuchung zur Adsorption von Vanillin (4) im kontinuierlichen Prozess

Eine Säule ( $l = 15.0$  cm,  $d = 1.2$  cm) wird mit 17.0 mL des Ionenaustauscherharzes Dowex Monosphere 550a gepackt. Eine Lösung aus Vanillin (4) in 1 M NaOH (3.0 Gew%) wird abwärtsgerichtet, mit einer Rate von  $4 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  über das Säulenbett gepumpt bis 1.1 Äquivalente an Vanillin (4), bezogen auf die gesamte Austauschkapazität des Harzes, das Bett passiert (22.0 mmol, 3.34 g Vanillin (4)). Anschließend wird das Säulenbett mit 4 BV Wasser bei einer Rate von  $10 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  neutral gewaschen. Für die Desorption wird die Flussrichtung umgekehrt. Das System EtOAc/AcOH (8/2) wird für die Desorption von Vanillin (4) eingesetzt und 7 BV dieser Lösung werden bei einer Rate von  $2 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  über das Bett gepumpt. Um Restadsorption durch physisorbiertes Vanillin (4) zu vermeiden wird das Harz mit weiteren 10 BV MeOH bei einer Rate von  $10 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  behandelt. Die vereinigten organischen Phasen werden in einen 500 mL Messkolben überführt und stellen die organische Phase (A) dar. Das Harz wird anschließend mit 27 BV einer NaCl-Lösung (2.5 Gew%), gefolgt von einer NaOH-Lösung (4.0 Gew%) bei einer Rate von  $7 \text{ BV}\cdot\text{h}^{-1}$  bis kein weiteres Chlorid mehr eluiert wird (ca. 38 BV, Test auf Chlorid durch Zugabe von 0.1 M  $\text{AgNO}_3$ -Lösung). Das Harz wird dann erneut mit 27 BV einer NaCl-Lösung (2.5 Gew%) behandelt und der wässrige Eluent (B) wird in einem 500 mL Maßkolben überführt. Der Maßkolben mit der organischen Phase (A) wird mit MeOH aufgefüllt und die Lösung im Anschluss gründlich homogenisiert. Ein 2 mL Aliquot wird entnommen und mit 2  $\mu\text{L}$  des ISTD Dodecylbenzol versetzt. Die Probe wird gaschromatographisch vermessen und die Gesamtmenge an desorbiertem Vanillin (4) berechnet. Der Messkolben mit der wässrigen Phase (B) wird mit Wasser aufgefüllt und die Lösung anschließend gründlich homogenisiert. Ein 50 mL-Aliquot wird entnommen und mit 0.1 M HCl gegen den Indikator Methylrot titriert. Die gesamte Austauschkapazität des Harzes nach dem Adsorptions-Desorptions-Prozess wird aus der verbrauchten Menge an 0.1 M HCl berechnet.

Tabelle 66: Gesamtmenge an Vanillin (4) desorbiert von maximal beladenem Dowex Monosphere 550a OH und gesamte Austauschkapazität nach Reaktivierung des Harzes.

Kürzel	$x_i$ [mÄq]	$4_i$ [mmol]	$4_d$ [mmol]	$4_{d,rel}$ [%]	$x_d$ [mÄq]
DSC-684	20.2	22.0	13.3	65.7	20.3

$x_i$  = Minimale, gesamte Austauschkapazität des neu eingesetzten Harzes (entsprechend den Angaben des Herstellers),  
 $4_i$  = Gesamtmenge an Vanillin (4) die das Säulenbett passiert.  $4_d$  = Gesamtmenge an desorbiertem Vanillin (4),  
 $4_{d,rel}$  = Beladung des Harzes mit Vanillin (4) im Verhältnis zur gesamten Austauschkapazität des Harzes,  $x_d$  = Gesamte Austauschkapazität des Harzes nach Desorption von Vanillin (4).



Abbildung 70: Experimenteller Aufbau für kontinuierliche Adsorptions- und Desorptionsprozesse.<sup>[123]</sup>

## 6.18 AAV11: Anreicherung von Vanillin an Ionenaustauscherharz nach elektrochemischem Abbau

Der elektrochemische Abbau von *Kraft-Lignin* wird gemäß AAV2 (Abschnitt 6.3) durchgeführt bis die Reaktionslösung auf Raumtemperatur (ca. 22 °C) abgekühlt ist. Der erhaltene Elektrolyt wird abwärtsgerichtet über ein Säulenbett aus Dowex Monosphere 550a OH (17.0 mL,  $l = 15$  cm,  $d = 1.2$  cm) bei einer Rate von  $4 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$  gepumpt. Weitere Elektrolysen von *Kraft-Lignin* werden durchgeführt und der Elektrolyt anschließend analog über das Säulenbett geleitet. Die hierbei erhaltenen basischen Filtrate werden gemäß AAV2 aufgearbeitet und gaschromatographisch auf nicht adsorbierte Phenolderivate untersucht. Das Säulenbett wird im Anschluss an den Adsorptionsprozess mit 4 BV Wasser bei einer Rate von  $4 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$  ebenfalls abwärtsgerichtet neutral gewaschen. Das mit den Produkten mehrerer elektrochemischer Behandlungen von *Kraft-Lignin* beladene Harz wird mit 5 BV einer Desorptionslösung aus EtOAc/AcOH im Verhältnis 8/2 bei einer Rate von  $2 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$  im Gegenstrom behandelt zur vollständigen Freisetzung aller adsorbierter Komponenten. Die erhaltene organische Phase wird mit ca. 50 mL Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. EtOAc und AcOH werden unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in 2 mL EtOAc gelöst, mit 2  $\mu\text{L}$  des ISTD Dodecylbenzol versetzt und anschließend gaschromatographisch untersucht.

Tabelle 67: Adsorption von Vanillin (4) nach elektrochemischem Abbau von Lignin an stark basischem Ionenaustauscher im kontinuierlichen Prozess.

Kürzel	Anzahl Elektrolysen <sup>[a]</sup>	4 <sub>H</sub>	4 <sub>H</sub>	5 <sub>H</sub>	5 <sub>H</sub>	4 <sub>B</sub>	4 <sub>B</sub>
		[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
NBE-566 <sup>[b]</sup>	1	5.82	1.11	0.53	0.10	-	-
DSC-538	2	15.94	1.52	0.73	0.07	-	-
DSC-540	4	25.80	1.23	1.93	0.09	-	-
DSC-542	10	67.17	1.28	5.27	0.53	-	-

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*,  $38.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $2688 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1}$ , 80 °C.

[a] = Die Elektrolysen werden unter identischen Bedingungen durchgeführt und gebildetes Vanillin (4) wird gemeinsam auf einer Säule aus Dowex MS 550a OH adsorbiert. Bei jeder Elektrolyse wird neues *Kraft-Lignin* eingesetzt, keine repetitive Elektrolyse derselben *Kraft-Lignin*-Probe.

[b] = Referenzexperiment zur Bestimmung der Ausbeute an Vanillin (4) bei einer Elektrolyse und konventioneller Aufarbeitung gemäß AAV2.

4<sub>H</sub> = aus der Lösung adsorbierte und anschließend desorbierte Menge an Vanillin (4), 4<sub>B</sub> = im Filtrat verbliebenes Vanillin (4), 5<sub>H</sub> = aus der Lösung adsorbierte und anschließend desorbierte Menge an Acetovanillon (5).

## 6.19 AAV12: Elektrochemische Behandlung von Schwarzlauge

Die Temperatur von 40 mL Schwarzlauge wird in einer ungeteilten, temperierten 100 mL Becherglaszelle auf 80 °C eingestellt. Im Anschluss werden die Ni-Schaumelektroden in die Lösung eingetaucht, die Eintauchtiefe notiert und die entsprechende Elektrodenfläche berechnet. Die Elektrolyse wird daraufhin mit der jeweiligen Stromdichte im galvanostatischen Betrieb gestartet. Nach Applikation einer Ladungsmenge von 1411 C wird die Zelle auf Raumtemperatur (ca. 22 °C) abgekühlt, die Elektroden entnommen und die Lösung, die an den Elektroden haftet, mit ca. 5 mL Wasser in die Zelle gespült. Produktisolierung erfolgt durch Adsorption im kontinuierlichen Prozess gemäß AAV7, Abschnitt 6.8.

**Tabelle 68:** Einfluss einer elektrochemischen Behandlung von Schwarzlauge vor Adsorption verschiedener Phenolderivate an Ionenaustauscherharz

Kürzel	Elektrochemische Behandlung vor Adsorption	6 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 [mg·mL <sup>-1</sup> ]	Gesamt [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-443	Nein	0.35	0.34	0.21	0.43	1.32
DSC-446	Ja	0.30	0.33	0.19	0.41	1.24

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Bedingungen kontinuierlicher Prozess: Adsorption bei 4 BV·h<sup>-1</sup>, abwärtsgerichtet; Desorption mit 5 BV EtOAc/AcOH (8/2) bei 2 BV·h<sup>-1</sup>, Gegenstrom.

## 6.20 AAV13: Elektrochemische Behandlung von abgereicherter Schwarzlauge

Gemäß AAV5, Abschnitt 6.3 bzw. AAV7, 6.8 werden 40 mL Schwarzlauge abgereichert und anschließend in eine ungeteilte, temperierbare 100 mL Becherglaszelle überführt und die Temperatur auf 80 °C eingestellt. Im Anschluss werden die Ni-Schaumelektroden in die Lösung eingetaucht, die Eintauchtiefe notiert und die entsprechende Elektrodenfläche berechnet. Die Elektrolyse wird daraufhin mit der jeweiligen Stromdichte im galvanostatischen Betrieb gestartet. Nach Applikation einer Ladungsmenge von 1411 C wird die Zelle auf Raumtemperatur (ca. 22 °C) abgekühlt, die Elektroden entnommen und die Lösung, die an den Elektroden haftet, mit ca. 5 mL Wasser in die Zelle gespült. Es werden zusätzlich 15 mL Dichlormethan zur Reaktionslösung gegeben. Unter Eiskühlung wird die Lösung mittels ca. 50%iger Schwefelsäure unter kräftigem Rühren auf einen pH-Wert von ca. 1-3 eingestellt. Der infolge der Zugabe von Schwefelsäure entstandene Feststoff wird über Kieselgur filtriert und gründlich mit ca. 25 mL Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Lösung wird dreimal mit je 80 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wird die organische Phase soweit eingeeengt bis ein goldgelber bis brauner, zäher Rückstand zurückbleibt. Der Rückstand wird anschließend in ca. 1 mL Essigsäureethylester gelöst und es werden 2 µL des entsprechenden ISTD zugesetzt. Diese Lösung wird anschließend gaschromatographisch untersucht.

Tabelle 69: Elektrochemische Behandlung unvollständig abgereicherter Schwarzlauge.

Kürzel	Elektrolyse des Filtrats	6 <sub>A</sub> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 <sub>A</sub> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 <sub>A</sub> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	29 <sub>A</sub> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 <sub>E</sub> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 <sub>E</sub> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	4 <sub>kombiniert</sub> [mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-382	Ja	0.22	0.20	0.15	0.38	0.23	0.08	0.43
NBE-438	Nein	0.18	0.27	0.15	0.48	0.03	0.04	0.30

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Bedingungen Adsorption (Batch): 40 mL Dünnlauge, 6 g Dowex Monosphere 550a OH Kontaktzeit Adsorption 1 h bei 300 rpm; Desorption mit 50 ml EtOAc/AcOH (8/2) für 1 h bei 300 rpm, Aufarbeitung der Desorptionslösung gemäß AAV5, Abschnitt 6.3.

Elektrolysebedingungen: 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 1411 C, 80 °C, Ni-Schaumelektroden.

X<sub>A</sub> = Durch Adsorption isolierte Menge der Komponente X, X<sub>E</sub> = Durch elektrochemische Behandlung angereicherte Menge der Komponente X, V<sub>a,kombiniert</sub> = Kombinierte Ausbeute an Vanillin durch Adsorption und elektrochemische Behandlung.

**Tabelle 70:** Einfluss der Verdünnung auf den elektrochemischen Abbau von Lignin in vollständig abgereicherter Schwarzlauge.

Kürzel	Verdünnung	$4_E$	$5_E$
		[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-441	40 mL 1 M NaOH	0.11	0.03
DSC-426	40 mL 3 M NaOH	0.15	0.04
NBE-473A	Keine	0.34	0.06

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

Bedingungen Adsorption (kontinuierlich): 40 mL Dünnlauge, 17 mL Dowex Monosphere 550a OH, Adsorption bei 4 BV·h<sup>-1</sup> abwärtsgerichtet, Desorption mit 5 BV EtOAc/AcOH (8/2) bei 2 BV·h<sup>-1</sup> im Gegenstrom, gemäß AAV7, Abschnitt 6.8.

Elektrolysebedingungen: 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 1411 C, 80 °C, Ni-Schaumelektroden.

$X_E$  = Durch elektrochemische Behandlung angereicherte Menge der Komponente X.

**Tabelle 71:** Reproduzierbarkeit der Ausbeuten an elektrochemisch angereichertem Vanillin (4) durch Elektrolyse vollständig abereicherter Schwarzlauge.

Kürzel	$4^{[a]}$	$5^{[a]}$
	[mg·mL <sup>-1</sup> ]	[mg·mL <sup>-1</sup> ]
DSC-419	0.12	0.03
DSC-425	0.11	0.04
DSC-439	0.10	0.03
DSC-441	0.11	0.03
DSC-442	0.13	0.03

Bedingungen Adsorption (kontinuierlich): 40 mL Dünnlauge, 40 mL 1 M NaOH, 17 mL Dowex Monosphere 550a OH, Adsorption bei 4 BV·h<sup>-1</sup> abwärtsgerichtet, gemäß AAV7, Abschnitt 6.8.

Elektrolysebedingungen: 1.9 mA·cm<sup>-2</sup>, 1411 C, 80 °C, Ni-Schaumelektroden.

[a] = Durch elektrochemische Behandlung angereicherte Menge der jeweiligen Komponente bezogen auf die eingesetzte Menge an Schwarzlauge.

**Tabelle 72:** Einfluss der Stromdichte auf den elektrochemischen Abbau von Lignin in vollständig abgereicherter Schwarzlauge an Ni-Schaumelektroden.

Kürzel	Stromdichte [mA·cm <sup>-2</sup> ]	4 <sup>[a]</sup> [mg·mL <sup>-1</sup> ]	5 <sup>[a]</sup> [mg·mL <sup>-1</sup> ]
NBE-500A	0.5	0.20	0.07
NBE-473A	1.9	0.34	0.06
NBE-485A	1.9	0.28	0.06
NBE-487A	3.8	0.31	0.06
NBE-486A	3.8	0.28	0.05
NBE-505A	5.7	0.29	0.05
NBE-506A	7.6	0.22	0.04
NBE-497A	7.6	0.15	0.03
NBE-503A	9.5	0.23	0.04
NBE-508A	9.5	0.15	0.03
NBE-504A	19.0	0.18	0.03
NBE-467A	19.0	0.15	0.03
NBE-466A	38.0	0.17	0.03

Bedingungen Adsorption (kontinuierlich): 40 mL Dünnlauge, 17 mL Dowex Monosphere 550a OH, bei 4 BV·h<sup>-1</sup> abwärtsgerichtet, Abschnitt 6.8.

Elektrolysebedingungen: 1411 C, 80 °C, Ni-Schaumelektroden.

[a] = Durch elektrochemische Behandlung angereicherte Menge der jeweiligen Komponente bezogen auf die eingesetzte Menge an Schwarzlauge.

## 6.21 AAV14: Aktivierung von Ni-Schaumelektroden in Schwarzlauge

Es werden 40 mL vollständig abgereicherte Dünnlauge in eine 100 mL Becherglaszelle überführt und mit 40 mL 1 M NaOH versetzt. Die Temperatur der Zelle wird auf 80 °C eingestellt und im Anschluss werden die Elektroden in die Lösung eingetaucht, die Eintauchtiefe bestimmt und die entsprechende Elektrodenfläche berechnet. Es wird eine Ladungsmenge von 120 C/cm<sup>2</sup> bei einer Stromdichte von 38 mA/cm<sup>2</sup> (bezogen auf den geometrischen Ausschnitt der Elektrode) appliziert. Dieser Aktivierungsprozess wird mehrmals mit jeweils frisch abgereicherter Schwarzlauge wiederholt. Durch Kontrollelektrolysen gemäß AAV2, Abschnitt 6.3, wird der Effekt der Aktivierung nach den Aktivierungsschritten überprüft. Werden mehrere Aktivierungsschritte durchgeführt, wird bei jedem weiteren Aktivierungsschritt neue vollständig abgereicherte Dünnlauge eingesetzt.

**Tabelle 73:** Einfluss der elektrochemischen Vorbehandlung von Ni-Schaumelektroden [D1] in Schwarzlauge auf den elektrochemischen Abbau von *Kraft-Lignin*.

Kürzel	Einsatz der gleichen Elektroden-anordnung im Elektrolyselauf	Vorbehandlung in Schwarzlauge <sup>[a]</sup>	4 [mg]	4 [Gew%]	5 [mg]	5 [Gew%]
DSC-318	1	Nein	5.58	1.06	0.50	0.09
DSC-334	2	Nein	5.89	1.12	0.64	0.12
DSC-339	3	Nein	5.54	1.06	0.48	0.09
NBE-298	4	Nein	4.87	0.93	0.44	0.08
NBE-333	5	Nein	5.19	0.99	0.54	0.10
NBE-470	6	Ja	5.75	1.10	0.73	0.14
DSC-434	7	Ja	7.59	1.45	0.71	0.13
DSC-436	8	Ja	7.88	1.50	0.73	0.14
DSC-448	9	Ja	7.52	1.43	0.73	0.14
DSC-456	10	Ja	7.64	1.46	0.74	0.14

Elektrolysebedingungen: 85 g 3 M NaOH, 0.525 g *Kraft-Lignin*, 2688 C·g<sup>-1</sup>, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 80 °C.

[a] = Die Vorbehandlung erfolgte durch vier identische Elektrolysen in vollständig abgereicherter Schwarzlauge gemäß AAV14.

Tabelle 74: Einfluss wiederholter Aktivierungen von Ni-Schaumelektroden [D2] auf den elektrochemischen Abbau von Lignin.

Kürzel	Einsatz der gleichen		4	4	5	5
	Elektrodenanordnung im Elektrolyselauf <sup>[a]</sup>	Aktivierungsschritt				
DSC-489	1	0	3.37	0.65	0.21	0.04
DSC-491	2	0	3.47	0.66	0.24	0.05
DSC-498	3	0	3.90	0.74	0.31	0.06
DSC-500	4	0	4.05	0.77	0.31	0.06
DSC-505	5	0	4.15	0.79	0.36	0.07
DSC-508	6	0	4.43	0.84	0.51	0.10
DSC-511	7	1	4.70	0.90	0.45	0.09
DSC-514	8	2	4.60	0.88	0.51	0.10
DSC-518	9	3	6.04	1.15	0.61	0.12
DSC-520	10	4	6.58	1.25	0.64	0.12
DSC-521	11	4	5.86	1.12	0.60	0.11
DSC-522	12	4	4.88	0.93	0.51	0.10
DSC-524	13	5	7.00	1.33	0.71	0.13
DSC-525	14	5	6.49	1.24	0.68	0.13
DSC-526	15	6	7.39	1.41	0.72	0.14
DSC-527	16	6	6.83	1.30	0.68	0.13
DSC-528	17	6	6.81	1.30	0.70	0.13
DSC-529	18	6	7.06	1.35	0.73	0.14
DSC-530	19	7	7.32	1.39	0.73	0.14
DSC-531	20	7	7.65	1.46	0.75	0.14
DSC-532	21	7	7.39	1.41	0.79	0.15

Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

[a] = Durchführung der Elektrolyse gemäß AAV2, Abschnitt 6.3 bei folgenden Elektrolysebedingungen: 0.525 g Kraft-Lignin, 85 g 3 M NaOH, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 2688 C·g<sup>-1</sup>, Ni-Schaumelektroden [D2].

Tabelle 75: Einfluss wiederholter Aktivierungen von Ni-Schaumelektroden [D4] auf den elektrochemischen Abbau von Lignin.

Kürzel	Einsatz der gleichen Elektrodenanordnung im Elektrolyselauf <sup>[a]</sup>	Aktivierungsschritt	4	4	5	5
			[mg]	[Gew%]	[mg]	[Gew%]
DSC-562	1	6	7.22	1.38	0.74	0.14
DSC-564	2	6	6.13	1.17	0.54	0.10
DSC-566	3	6	6.21	1.18	0.60	0.11
DSC-568	4	6	8.10	1.54	0.80	0.15
DSC-569	5	9	8.55	1.63	0.84	0.14
DSC-570	6	9	8.18	1.56	0.71	0.13
DSC-572	7	9	7.90	1.51	0.70	0.13
DSC-574	8	9	8.01	1.53	0.76	0.14
DSC-575	9	9	7.81	1.49	0.77	0.15
DSC-578	10	9	8.03	1.53	0.77	0.15
DSC-580	11	9	8.74	1.67	0.87	0.17
DSC-584	12	9	8.56	1.63	0.82	0.16
DSC-597	13	9	8.35	1.59	0.76	0.15

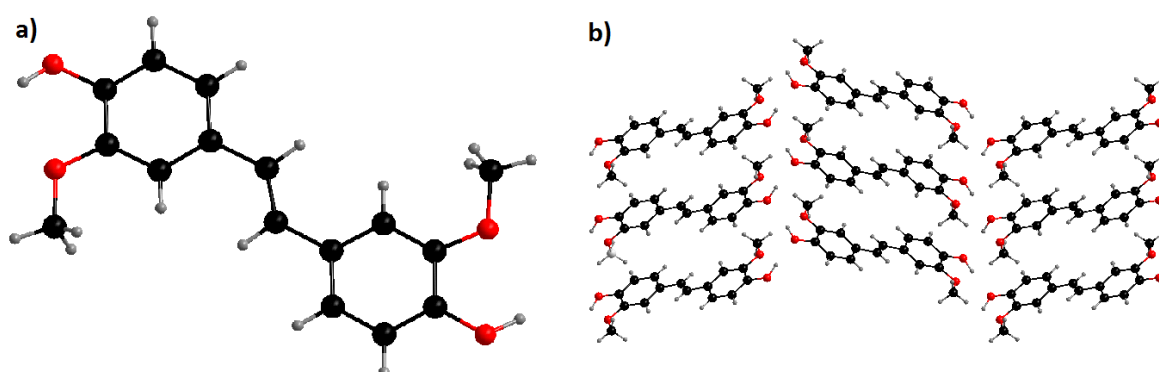
Zugabe des ISTD (Dodecylbenzol) erfolgte im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionslösung.

[a] = Durchführung der Elektrolyse gemäß AAV2, Abschnitt 6.3 bei folgenden Elektrolysebedingungen: 0.525 g *Kraft-Lignin*, 85 g 3 M NaOH, 38 mA·cm<sup>-2</sup>, 2688 C·g<sup>-1</sup>, Ni-Schaumelektroden [D4].

## 7 Anhang

### 7.1 Strukturdaten zur Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen

#### 7.1.1 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxystilben



Durch Diffusion von *n*-Heptan in eine Lösung von 29 in Dichlormethan in einem Kristallisationskolben wurden bei Raumtemperatur farblose nadelförmige Kristalle erhalten.

Summenformel	$C_{16}H_{16}O_4$
Molekulargewicht	$272.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperatur	193 K
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorombisch, $Pca2_1$
Gitterkonstanten	$a = 9.3559(7) \text{ \AA}$ $b = 6.1619(7) \text{ \AA}$ $c = 23.713(2) \text{ \AA}$
Volumen	$1367.1(2) \text{ \AA}^3$
Z, berechnete Dichte	4, $1.323 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$0.09 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	576

Kristallgröße	(0.04 x 0.06 x 0.45) mm <sup>3</sup>
Θ-Bereich der Datensammlung	3.3° bis 27.8°
Reflexbereich	-10 ≤ h ≤ 12, -6 ≤ k ≤ 8, -31 ≤ l ≤ 27
Gemessene / unabhängige Reflexe	5623 / 2885 [R(int) = 0.0628]
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerungsmethode	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren)
	183 verfeinerte Parameter, Wasserstoffatome
	geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Fitgüte	0.967
Diskrepanzfaktor	wR <sup>2</sup> = 0.1343 (R <sup>1</sup> = 0.0528 für beobachtete Reflexe, 0.1051 für alle Reflexe)
Größte positive und negative Elektronendichte	0.33 eÅ <sup>-3</sup> und -0.20 eÅ <sup>-3</sup>

Die Strukturen sind unter der Probennummer DSC-162 in der röntgenographischen Abteilung im Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz hinterlegt (Dr. D. Schollmeyer, Duesbergweg 10-14, 55122 Mainz).

## 8 Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AcOH	Essigsäure
Äquiv.	Äquivalente
BDD	Bor-dotierter Diamant
BV	Bettvolumen
C	Coulomb
c	Konzentration
CH	Cyclohexan
cm	Zentimeter
cm <sup>-2</sup>	Quadratcentimeter
CV	Cyclovoltammetrie
bzw.	beziehungsweise
d	Durchmesser
δ	chemische Verschiebung
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DAS	Dimensionsstabile Anode
ε	Kalibrierfaktor
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
F	Faradaykonstante
Fa.	Firma
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
Gew%	Gewichtsprozent
h	Zeitangabe, Stunde
Hz	Hertz
j	Stromdichte

---

<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	Konzentrierte
<i>l</i>	Länge
M	molar
mA	Milliampere
max.	maximale
min	Zeitangabe, Minute
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mmol	Millimol
$M_p$	Schmelzpunkt
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
ppm	parts per million
Q	Ladungsmenge
$R_f$	Retentionsfaktor
s	Zeitangabe, Sekunden
SET	<i>single electron transfer</i>
$t_R$	Retentionszeit
THF	Tetrahydrofuran
V	Volt
wässr.	wässrige

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] a) A. S. Amarasekara, B. Wiredu, A. Razzaq, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2395. b) R. Bortolomeazzi, N. Sebastianutto, R. Toniolo, A. Pizzariello, *Food Chem.* **2007**, *100*, 1481–1489. c) E. Chan, S. Datla, R. Dilley, H. Hickey, G. Drummond, G. Dusting, *Cardiovasc. Res.* **2007**, *75*, 710–718. d) M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol, *Eur. Polym. J.* **2014**.
- [2] A. S. Amarasekara, A. Razzaq, *ISRN Polym. Sci.* **2012**, *2012*, 1–5.
- [3] M. Anderson, S. Afewerki, P. Berglund, A. Córdova, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2113–2118.
- [4] A. Cervi, P. Aillard, N. Hazeri, L. Petit, C. L. L. Chai, A. C. Willis, M. G. Banwell, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9876–9882.
- [5] J. Chen, X. Chen, M. Willot, J. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8028–8032.
- [6] L. Pilato (Ed.) *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [7] a) R. J. Schmidt, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *280*, 89–103. b) M. Baerns, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [8] J. J. Bozell, A. Astner, D. Baker, B. Biannic, D. Cedeno, T. Elder, O. Hosseinaei, L. Delbeck, J.-W. Kim, C. J. O'Lenick et al., *Bioenerg. Res.* **2014**, *7*, 856–866.
- [9] G. Chatel, R. D. Rogers, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 322–339.
- [10] S. R. Collinson, W. Thielemans, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1854–1870.
- [11] A. J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Bidy, R. Chandra, F. Chen, M. F. Davis, B. H. Davison, R. A. Dixon, P. Gilna, M. Keller et al., *Science* **2014**, *344*, 1246843.
- [12] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, *Ind. Crop. Prod.* **2004**, *20*, 131–141.
- [13] M.-J. Jeon, J.-K. Jeon, D. J. Suh, S. H. Park, Y. J. Sa, S. H. Joo, Y.-K. Park, *Catal. Today* **2013**, *204*, 170–178.
- [14] R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352.
- [15] B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [16] R. A. Sheldon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 381–388.
- [17] X. Zhang, M. Tu, M. G. Paice, *Bioenerg. Res.* **2011**, *4*, 246–257.
- [18] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerijs, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599.
- [19] S. K. Hanson, R. T. Baker, J. C. Gordon, B. L. Scott, A. D. Sutton, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 428–429.
- [20] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2014**.
- [21] J. Clayden, *Organic chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2009**.
- [22] a) N. Brosse, A. Dufour, X. Meng, Q. Sun, A. Ragauskas, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2012**, *6*, 580–598. b) K. David, A. J. Ragauskas, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1182. c) B. C. Saha, T. Yoshida, M. A. Cotta, K. Sonomoto, *Ind. Crop. Prod.* **2013**, *44*, 367–372. d) P. Sannigrahi, A. J. Ragauskas, G. A. Tuskan, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2010**, *4*, 209–226.
- [23] F. Huang, A. Ragauskas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1743–1749.

- [24] J. Ralph, K. Lundquist, G. Brunow, F. Lu, H. Kim, P. F. Schatz, J. M. Marita, R. D. Hatfield, S. A. Ralph, J. H. Christensen et al., *Phytochem. Rev.* **2004**, *3*, 29–60.
- [25] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, *54*, 519–546.
- [26] R. B. Santos, P. Hart, H. Jameel, H.-m. Chang, *BioResources* **2012**, *8*, 1456–1477.
- [27] T. M. Liitiä, S. L. Maunu, B. Hortling, M. Toikka, I. Kilpeläinen, *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 2136–2143.
- [28] W. G. Forsythe, M. D. Garrett, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, G. N. Shelldrake, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3031.
- [29] S. Hishiyama, Y. Otsuka, M. Nakamura, S. Ohara, S. Kajita, E. Masai, Y. Katayama, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 842–845.
- [30] M. Lahtinen, A. Haikarainen, J. Sipilä, *Holzforschung* **2013**, *67*.
- [31] J. D. Nguyen, B. S. Matsuura, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1218–1221.
- [32] J. J. Stewart, T. Akiyama, C. Chapple, J. Ralph, S. D. Mansfield, *Plant Physiol.* **2009**, *150*, 621–635.
- [33] R. Ulber, D. Sell, T. Hirth (Eds.) *Renewable raw materials. New feedstocks for the chemical industry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [34] S. Mesfun, J. Lundgren, C.-E. Grip, A. Toffolo, R. L. K. Nilsson, U. Rova, *Bioresource Technol.* **2014**, *166*, 508–517.
- [35] L. Löwendahl, G. Petersson, O. Samuelson, *Sven. Papperstidn.* **1978**, 392–396.
- [36] K. Nieminen, S. Kuitunen, M. Paananen, H. Sixta, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 2614–2624.
- [37] J. Gierer, *Wood Sci. Technol.* **1980**, *14*, 241–266.
- [38] a) J. Gierer, *Holzforschung* **1982**, *36*, 43–51. b) J. Gierer, O. Lindeberg, *Acta Chem. Scand. B*, **1981**, *34*, 161–170. c) J. Gierer, N.-O. Nilvebrant, *J. Wood Chem. Technol.* **1991**, *11*, 171–193.
- [39] J. Ulrich, T. Stelzer, H. Niemi, J. Lahti, H. Hatakka, S. Kärki, S. Rovio, M. Kallioinen, M. Mänttari, M. Louhi-Kultanen, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 593–598.
- [40] S. Kansal, M. Singh, D. Sud, *J. Hazard. Mater.* **2008**, *153*, 412–417.
- [41] E. B. d. Silva, M. Zabkova, J. Araújo, C. Cateto, M. Barreiro, M. Belgacem, A. Rodrigues, *Chem. Eng. Res. Des.* **2009**, *87*, 1276–1292.
- [42] J. M. Pepper, B. W. Casselman, J. C. Karapally, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 3009–3012.
- [43] C. Smith, J. H. P. Utley, M. Petrescu, H. Viertler, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 535–539.
- [44] S. Liu, Z. Shi, L. Li, S. Yu, C. Xie, Z. Song, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 5789.
- [45] A. Mathias, A. Rodrigues, *Holzforschung* **1995**, *49*, 273–278.
- [46] E. Portjanskaja, K. Stepanova, D. Klauson, S. Preis, *Catal. Today* **2009**, *144*, 26–30.
- [47] C. Crestini, M. C. Caponi, D. S. Argyropoulos, R. Saladino, *Bioorgan. Med. Chem.* **2006**, *14*, 5292–5302.
- [48] F. G. Sales, L. C. Maranhão, N. M. L. Filho, C. A. Abreu, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5386–5391.
- [49] J. Buendia, J. Mottweiler, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13877–13882.
- [50] C. Canevali, M. Orlandi, L. Pardi, B. Rindone, R. Scotti, J. Sipilä, F. Morazzoni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3007–3014.
- [51] H. Lange, S. Decina, C. Crestini, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1151–1173.

- [52] S. Sonar, K. Ambrose, A. D. Hendsbee, J. D. Masuda, R. D. Singer, *Can. J. Chem.* **2012**, *90*, 60–70.
- [53] S. K. Hanson, R. Wu, L. A. “. Silks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3410–3413.
- [54] F. Beck, *Elektroorganische Chemie. Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.), **1974**.
- [55] E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 683–701.
- [56] S. R. Waldvogel, B. Janza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7122–7123.
- [57] J.-i. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2265–2299.
- [58] E. Steckhan†, T. Arns, W. R. Heineman, G. Hilt, D. Hoormann, J. Jörissen, L. Kröner, B. Lewall, H. Pütter, *Chemosphere* **2001**, *43*, 63–73.
- [59] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [60] H. Lund, O. Hammerich (Eds.) *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, NY, **2001**.
- [61] B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099–2119.
- [62] J.-i. Yoshida, S. Suga, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2650.
- [63] J.-i. Yoshida, S. Suga, S. Suzuki, N. Kinomura, A. Yamamoto, K. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9546–9549.
- [64] T. Morofuji, A. Shimizu, J.-i. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7259–7262.
- [65] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum, Berlin, **Akad Verl**, **2011**.
- [66] A. Kirste, B. Elsler, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3571–3576.
- [67] B. Elsler, D. Schollmeyer, K. M. Dyballa, R. Franke, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5210–5213.
- [68] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108.
- [69] V. L. Pardini, C. Z. Smith, J. H. P. Utley, R. R. Vargas, H. Viertler, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7305–7313.
- [70] P. Parpot, A. P. Bettencourt, Am Carvalho, E. M. Belgsir, *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 727–731.
- [71] R. Tolba, M. Tian, J. Wen, Z.-H. Jiang, A. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *649*, 9–15.
- [72] E. Reichert, R. Wintringer, D. A. Volmer, R. Hempelmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5214–5221.
- [73] C. Z. Smith, J. H. P. Utley, J. K. Hammond, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 363–375.
- [74] K. Pan, M. Tian, Z.-H. Jiang, B. Kjartanson, A. Chen, *Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 147–153.
- [75] B. A. Adams, E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.* **1935**, *54*, 1–6.
- [76] S. Drăgan, M. Cristea, A. Airinei, I. Poinescu, C. Luca, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55*, 421–430.
- [77] C. Pulido, K. Fontell, I. Danielsson, H. Theorell, B. Thorell, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 49–55.
- [78] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens, *Chemosphere* **2004**, *56*, 91–106.
- [79] a) M. Rajiv Gandhi, N. Viswanathan, S. Meenakshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 5677–5684.  
b) M. Leszczyńska, Z. Hubicki, *Desalination Water Treat.* **2012**, *2*, 160–165. c) J. Nowak, K.

- Gedicke, D. Antos, W. Piątkowski, A. Seidel-Morgenstern, *J. Chromatogr. A* **2007**, *1164*, 224–234.
- [80] M. Carmona, A. Lucas, J. Valverde, B. Velasco, J. Rodriguez, *Chem. Eng. J.* **2006**, *117*, 155–160.
- [81] A. Guyot, A. Revillon, Q. Yuan, *Polym. Bull.* **1989**, *21*.
- [82] J. Li, H. A. Chase, *Nat. Prod. Rep.* **2010**, *27*, 1493.
- [83] C. Harland (Ed.) *Ion Exchange*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [84] K. A. Kun, R. Kunin, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1964**, *2*, 587–591.
- [85] J. Seidl, J. Malinský, K. Dušek, W. Heitz in *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1967**.
- [86] M. Caetano, C. Valderrama, A. Farran, J. L. Cortina, *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, *338*, 402–409.
- [87] a) W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porębski, W. Capała, I. Ostrowska, *Desalination* **2004**, *163*, 287–296. b) M. Otero, M. Zabkova, A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.* **2005**, *110*, 101–111. c) V. K. Gupta, D. Mohan, Suhas, K. P. Singh, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1113–1122.
- [88] a) V. Kavitha, K. Palanivelu, *Chemosphere* **2004**, *55*, 1235–1243. b) J. Wu, K. Rudy, J. Spark, *Adv. Environ. Res.* **2000**, *4*, 339–346. c) Z. Lazarova, S. Boyadzhieva, *Chem. Eng. J.* **2004**, *100*, 129–138. d) S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, *Sep. Purif. Technol.* **2003**, *33*, 1–10. e) J.-M. Chern, Y.-W. Chien, *Water Res.* **2002**, *36*, 647–655. f) K. Abburi, *J. Hazard. Mat.* **2003**, *105*, 143–156.
- [89] D. Kauspedlene, E. Kazlauskienė, A. Selskienė, *Ion Exch. Lett.* **2010**, *3*, 12–18.
- [90] L. Mialon, A. G. Pemba, S. A. Miller, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1704.
- [91] a) S. Santra, P. R. Andreeana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9418–9422. b) T. Voigt, C. Gerding-Reimers, T. T. Ngoc Tran, S. Bergmann, H. Lachance, B. Schölermann, A. Brockmeyer, P. Janning, S. Ziegler, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 410–414. c) J. Yadav, V. K. Singh, B. Thirupathiah, A. B. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4427–4429. d) M. Petrônio, M. Zeraik, L. Fonseca, V. Ximenes, *Molecules* **2013**, *18*, 2821–2839. e) S. Fujisawa, Y. Kadoma, *Dental Mater.* **1992**, *8*, 324–326. f) D. P. Shalyminova, E. N. Cherezova, A. V. Ponomarev, I. G. Tananaev, *High Energy Chem.* **2008**, *42*, 342–345. g) S. S. Kumar, K. I. Priyadarsini, K. B. Sainis, *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 139–145. h) H.-J. Cho, S. Jung, S. Kong, S.-J. Park, S.-M. Lee, Y.-S. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1056–1064. i) Y. Huang, B. Lu, J. Xu, G. Zhang, L. Qin, S. Chen, F. Kong, *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 163–170. j) H. Liu, B. Lepoittevin, C. Roddier, V. Guerinéau, L. Bech, J.-M. Herry, M.-N. Bellon-Fontaine, P. Roger, *Polymer* **2011**, *52*, 1908–1916.
- [92] A. L. Holmberg, J. F. Stanzione, R. P. Wool, T. H. Epps, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 569–573.
- [93] M. V. Potapovich, V. P. Kurchenko, D. I. Metelitzka, O. I. Shadyro, *Appl. Biochem. Microbiol.* **2011**, *47*, 346–355.
- [94] A. Amri, J. C. Chaumeil, S. Sfar, C. Charrueau, *J. Control. Release* **2012**, *158*, 182–193.
- [95] W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998–2007.
- [96] W. S. Knowles, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 222.
- [97] a) K. Bley, G. Boorman, B. Mohammed, D. McKenzie, S. Babbar, *Toxicol. Pathol.* **2012**, *40*, 847–873. b) P. M. Gannett, D. L. Nagel, P. J. Reilly, T. Lawson, J. Sharpe, B. Toth, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1064–1071. c) A. Kobayashi, T. Osaka, Y. Namba, S. Inoue, T. H. Lee, S. Kimura, *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* **1998**, *275*, R92–R98. d) T. Watanabe, T. Kawada, T. Kato, T. Harada, K. Iwai, *Life Sciences* **1994**, *54*, 369–374.
- [98] a) J. Chen, X. Chen, M. Bois-Choussy, J. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 87–89. b) D. H. Hua, X. Huang, Y. Chen, S. K. Battina, M. Tamura, S. K. Noh, S. I. Koo, I. Namatame, H. Tomoda, E. M.

- Perchellet et al., *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6065–6078. c) L. Shen, N. Xie, B. Yang, Y. Hu, Y. Zhang, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *85*, 807–817. d) S. Strych, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9509–9512. e) M. Wilsdorf, H.-U. Reissig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4332–4336.
- [99] M. A. Azagarsamy, K. S. Anseth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13803–13807.
- [100] E. Lam, J. H. Luong, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3393–3410.
- [101] N. Sini, J. Bijwe, I. K. Varma, *Polym. Degrad. Stabil.* **2014**, *109*, 270–277.
- [102] M. Fache, E. Darroman, V. Besse, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1987.
- [103] a) M. Firdaus, M. A. Meier, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 156–166. b) A. Gosling, S. J. Fowler, M. S. O'Shea, M. Straffon, G. Dumsday, M. Zachariou, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, *90*, 107–116.
- [104] C. Regenbrecht, *Anodischer Abbau von Lignin zu Vanillin*, Mainz, **2012**.
- [105] D. Schmitt, *Elektrochemische Oxidation von Lignin an verschiedenen Anodenmaterialien und Extraktion der phenolischen Produkte*, Mainz, **2012**.
- [106] M. Helander, H. Theliander, M. Lawoko, G. Henriksson, L. Zhang, M. E. Lindström, *BioResources* **2013**, *8*, 2270–2282.
- [107] C. E. Harland in *Ion Exchange* (Ed.: C. Harland), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [108] a) C. Cui, R. Sun, D. S. Argyropoulos, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 959–968. b) V. Nyman, G. Rose, J. Ralston, *Colloid. Surface.* **1986**, *21*, 125–147. c) Y. L. Moreva, N. S. Alekseeva, Y. M. Chernoberezhskii, *Russ. J. Appl. Chem.* **2010**, *83*, 1281–1283.
- [109] K. Dorfner, *Ionenaustauscher*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1970**.
- [110] Z. Hajdú, E. Varga, J. Hohmann, A. Kálmán, G. Argay, G. Günther, *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 1298–1299.
- [111] M.-L. Frey, *Adsorptionsexperimente in basischen Lösungen*, Mainz, **2014**.
- [112] M. Behazin, M. Biesinger, J. Noël, J. Wren, *Corros. Sci.* **2012**, *63*, 40–50.
- [113] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [114] G. Milczarek, A. Ciszewski, *Electroanal.* **2003**, *15*, 529–532.
- [115] a) M. J. S. Dewar, J. D. Dunitz, K. Hafner, E. Heilbronner, S. Itô, J.-M. Lehn, K. Niedenzu, K. N. Raymond, C. W. Rees, F. Vögtle et al. (Eds.) *Topics in Current Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1987**. b) J. van Drunen, T. W. Napporn, B. Kokoh, G. Jerkiewicz, *J. Electroanal. Chem.* **2013**.
- [116] a) G. Gellerstedt, R. Agnemo, *Acta Chem. Scand.* **1980**, 461–462. b) T. Kishimoto, A. Ueki, H. Takamori, Y. Uraki, M. Ubukata, *Holzforschung* **2004**, *58*, 355–362. c) L. Petridis, R. Schulz, J. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20277–20287.
- [117] M. Norgren, B. Lindström, *Holzforschung* **2000**, *54*, 519–527.
- [118] N. A. Zamzuri, S. Abd-Aziz, *J. Sci. Food Agric.* **2013**, *93*, 429–438.
- [119] R. Goddard, S. Hütte, M. T. Reetz, *Acta Crystallogr. C* **2000**, *56*, 878–880.
- [120] C. G. Daughton, T. A. Ternes, *Environ. Health Persp.* **1999**, *107*, 907–938.
- [121] T. Koeduka, E. Fridman, D. R. Gang, D. G. Vassao, B. L. Jackson, C. M. Kish, I. Orlova, S. M. Spassova, N. G. Lewis, J. P. Noel et al., *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10128–10133.

- 
- [122] E. M. Treadwell, S. C. Cermak, D. F. Wiemer, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8718–8723.
- [123] D. Schmitt, C. Regenbrecht, M. Hartmer, F. Stecker, S. R. Waldvogel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 473–480.

## 10 Lebenslauf

Geburtsdatum	<b>06.02.1987</b> , Mainz
Familienstand	<b>Verheiratet, ein Kind</b>
Nationalität	<b>Deutsch</b>

### Berufliche Laufbahn

09.2015 – Heute	<b>Siegwerk Druckfarben AG &amp; Co. KGaA</b> , Forschung & Entwicklung im Bereich Druckfarbenharze
07.2012 – 09.2015	<b>Promotion</b> , Institut für Organische Chemie, AK Waldvogel, <b>Industriekooperation mit der BASF SE, Ludwigshafen</b> zur Gewinnung von Vanillin durch Nutzung von Abfallströmen der Zellstoffindustrie (Voraussichtlicher Promotionstermin: 08.2015)

### Ausbildung

04.2007 – 07.2012	<b>Diplomstudium Chemie</b> , JGU Mainz (Schwerpunkte: Organische Synthese, makromolekulare Chemie, mesoporöse anorganische Elektrodenmaterialien), Gesamtnote: 1.0
08.2010 – 02.2011	<b>Forschungsaufenthalt</b> , Prof. Dong-Kyun Seo, Arizona State University, Tempe, AZ, USA, Thema: Nanostructured, transparent electrode materials
08.1997 – 03.2006	<b>Gymnasium</b> , Gymnasium zu St. Katharinen in Oppenheim, Abitur, Gesamtnote: 2.1

### Praktika, Studentische Tätigkeiten

04.2009 – 10.2011	<b>Studentische Hilfskraft</b> , Institut für Anorganische Chemie, Synthese von Nanopartikeln und Leitung von Übungsgruppen
08.2009 – 09.2009	<b>Werkstudent</b> , Sanofi-Aventis Deutschland GmbH, Frankfurt am Main, Einsatz im Bereich R&D

### Stipendien

01.2013 –	<b>Promotionsstipendium</b> , Deutsche Telekom Stiftung
08.2010 – 02.2011	<b>Auslandsstipendium</b> , Graduate School of Excellence, MAINZ

---

## Preise und Auszeichnungen

- 09.2014 **Posterpreis**, Fachkonferenz: *Sustainability in Chemistry*, Titel der Präsentation: *Sustainable Utilization of Lignin for Fine Chemical Production*
- 04.2013 **Fritz Henkel-Preis für die Chemie**, Auszeichnung der Diplomarbeit mit dem Titel: *Elektrochemischer Abbau von Lignin an verschiedenen Elektrodenmaterialien und Extraktion der phenolischen Produkte*
- 09.2012 **Posterpreis**, Fachkonferenz: *Electrochemistry*, Titel der Präsentation: *Electrochemical Transformation of Lignin at Different Electrode Materials*

---

## Sonstige Qualifikationen und Fortbildungen

- Seit 2013 **Anwenderbetreuung und Wartungsaufgaben** in der GC-Abteilung des AK Waldvogel
- Seit 2013 **Ehrenamt**, Deutsches Rotes Kreuz Ortsverein Mainz-Gonsenheim
- Seit 2012 **Ersthelfer** mit jährlichem Training (Malteser Hilfsdienst e.V.)
- Seit 2006 **Rettungssanitäter** (Ausbildung während des Zivildienstes, DRK Rheinessen-Nahe gGmbH)
- 2014 **Projektmanagement** für Nachwuchswissenschaftler, Scienceplus
- 2014 **Team- und Führungskompetenz** in der Wissenschaft, Scienceplus
- 2014 **Messeschulung**: Fit for fair, Esco!ar – Fair Excellence

---

## Sprachen

- Deutsch**, Muttersprache
- Englisch**, verhandlungssicher
- Französisch**, Grundkenntnisse
- Spanisch**, Grundkenntnisse

---

## Referenzen

## Publikationsliste

- 2015 D. Schmitt, C. Regenbrecht, M. Hartmer, F. Stecker, S. R. Waldvogel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 473–480.
- 2014 F. Stecker, A. Fischer, A. Kirste, A. Voitl, C. H. Wong, S. R. Waldvogel, C. Regenbrecht, D. Schmitt, M. F. Hartmer, *Method for obtaining vanillin from aqueous basic compositions containing vanillin*, *PCT Int. Appl.* **2014**, WO 2014006108 A1 20140109; *U.S. Pat. Appl. Publ.* 2014 US 20140046099 A1 20140213.
- 2014 F. Stecker, A. Fischer, A. Kirste, S. R. Waldvogel, C. Regenbrecht, D. Schmitt, *Electrolysis method for producing vanillin*, *PCT Int. Appl.* **2014**, WO 2014006106 A1 20140109; *U.S. Pat. Appl. Publ.* **2014** US 20140034508 A1 20140206.
- 2012 S. Sharma, A. M. Volosin, D. Schmitt, D.-K. Seo, *J. Mater. Chem. A* **2012**, *1*, 699-706.
- 2011 P. Kwan, D. Schmitt, A. M. Volosin, C. L. McIntosh, D.-K. Seo, A. K. Jones, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12367–12369.
- 2011 C. R. Simmons, D. Schmitt, X. Wei, D. Han, A. M. Volosin, D. M. Ladd, D.-K. Seo, Y. Liu, H. Yan, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6060–6068.

## Konferenzen und Messen

- 09.2014 **Fachkonferenz, Sustainability in Chemistry**, Erlangen, Posterpräsentation
- 09.2014 **Fachkonferenz, Electrochemistry**, Mainz, Posterpräsentation
- 04.2014 **Industriemesse, HMI**, Hannover, Forschungspräsentation
- 12.2013 **Fachkonferenz, 4<sup>th</sup> German Japanese Symposium on Electrosynthesis (GJSE-4)**, Kyoto, Japan, mündlicher Vortrag
- 11.2013 **Fachkonferenz, International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8)**, Nara, Japan, Zuhörer
- 11.2013 **Falling Walls Lab**, Berlin, mündlicher Vortrag und Falling Walls Conference, Berlin, Zuhörer
- 06.2013 **63<sup>rd</sup> Lindau Nobel Laureate Meeting**, Lindau, Zuhörer
- 05.2013 **Fachkonferenz, ECS spring meeting**, Toronto, Kanada, mündlicher Vortrag
- 04.2013 **Industriemesse, HMI**, Hannover, Forschungspräsentation
- 09.2012 **Fachkonferenz, Electrochemistry**, München, Posterpräsentation
- 08.2012 **Fachkonferenz, 3<sup>rd</sup> German Japanese Symposium on Electrosynthesis (GJSE-3)**, Mainz, mündlicher Vortrag
- 06.2012 **Fachmesse Chemie, ACHEMA**, Frankfurt, Forschungspräsentation