

Chemisch/Enzymatischer Abbau und Extraktion von chemischen Substanzen mittels superkritischem CO₂

Chemical/enzymatic degradation and extraction of chemical substances using supercritical CO₂

Projektleiterin
Project leader:
Dr. Almut Wiltner

Fördermittelgeber
Co-funded by:
BMWK

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Die Gewinnung niedermolekularer Grundchemikalien aus biologischen Reststoffen stellt eine Möglichkeit dar, erdölbasierte Rohstoffe langfristig zu ersetzen. Verschiedene Verfahren zur gezielten Gewinnung dieser Grundchemikalien werden erforscht, zudem gibt es erste kommerziell erfolgreiche Technologien. Eine Möglichkeit zum Abbau von Makromolekülen ist die Nutzung von superkritischem Wasser. Hohe Temperaturen (> 200 °C) und Drücke (> 350 bar) ermöglichen den Abbau bis zu niedermolekularen Substanzen. Im Gegensatz dazu wird superkritisches CO₂ (scCO₂) vorrangig für die schonende Extraktion von Naturstoffen genutzt. Die superkritischen Bedingungen werden für CO₂ bereits bei 31 °C und 73,8 bar erreicht. Das Projektvorhaben hatte zum Ziel, Abbaureaktionen und anschließende Extraktion der niedermolekularen Anteile in einem kombinierten Hybridverfahren zu untersuchen. Die Abbaureaktion sollte in einem statischen und die Extraktion in einem dynamischen Prozessschritt erfolgen. Als wesentliche Prozessparameter wurden Druck und Behandlungsdauer sowie die Feuchte des Ausgangsstoffes und das Co-Solvent variiert. Zudem sollte der Einsatz von Enzymen unter superkritischen Bedingungen untersucht werden.

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

The extraction of low-molecular basic chemicals from biological residues represents an opportunity to replace fossil-oil-based raw materials in the long term. Various processes for the targeted extraction of these basic chemicals are being researched and the first commercially successful technologies are also available. One possibility for breaking down macromolecules is the use of supercritical water. High temperatures (> 200 °C) and pressures (> 350 bar) enable degradation down to low-molecular substances. In contrast, supercritical CO₂ (scCO₂) is primarily used for the gentle extraction of natural substances. The supercritical conditions for CO₂ are already reached at 31 °C and 73.8 bar. The aim of the project was to investigate degradation reactions and subsequent extraction of the low molecular weight components in a combined hybrid process. The degradation reaction was to take place in a static process step and the extraction in a dynamic process step. The main process parameters varied were pressure and treatment time as well as the moisture content of the starting material and the co-solvent. In addition, the use of enzymes under supercritical conditions was to be investigated.

VORGEHENSWEISE

Als Ausgangsstoffe wurden verschiedene Polysaccharide, Monosaccharide, Lignin und biobasierte Reststoffe (Beerentrester, Pflanzenteile) verwendet. Die Enzyme wurden entsprechend substanzspezifisch ausgewählt. Zudem wurden Additive eingesetzt, um den chemischen Abbau zu forcieren.

Die Rohstoffe wurden durchgehend in fester Form verwendet und in die druckfesten Extraktionshülsen gefüllt. Bei Anwendung eines Additivs wurde dieses zunächst dem Rohstoff zugesetzt, die Mischung wurde homogenisiert und diese anschließend in die Extraktionshülse gefüllt. Als Additive wurden Oxalsäure, Borsäure, in Kombination mit NaCl sowie ionische Flüssigkeiten eingesetzt. Zudem kamen die Proben in getrockneter Form und nach gezielter Aufweuchtung zur Anwendung. Durch die Feuchte sollten in Kombination mit CO₂ leicht saure Bedingungen für den chemischen Abbau entstehen.

Als Co-Solvent wurden in Abhängigkeit vom Rohstoff und von der Abbaureaktion und den daraus entstehenden Grundchemikalien DMSO, Ethanol und Methanol verwendet.

Die genutzte Extraktionsanlage wurde bei 200 bar und 300 bar und einer Temperatur von 40 °C betrieben. Nach Abschluss der statischen Phase wurden die niedermolekularen Anteile mittels Co-Solvent und scCO₂ während der dynamischen Phase extrahiert.

APPROACH

Various polysaccharides, monosaccharides, lignin and biobased residues (berry pomace, plant parts) were used as starting materials. The enzymes were selected substance-specifically. Additives were also applied to accelerate chemical degradation.

The raw materials were used in solid form throughout and filled into the pressure-resistant extraction tubes. If an additive was used, it was first added to the raw material, the mixture was homogenised and then filled into the extraction sleeve. Oxalic acid, boric acid in combination with NaCl and ionic liquids were used as additives. In addition, the samples were used in dried form and after targeted moistening. The moisture in combination with CO₂ was intended to create slightly acidic conditions for chemical degradation.

DMSO, ethanol and methanol were used as co-solvents depending on the raw material and the degradation reaction and the resulting basic chemicals.

The extraction plant used was operated at 200 bar and 300 bar and a temperature of 40 °C. After completion of the static phase, the low molecular weight components were extracted using co-solvent and scCO₂ during the dynamic phase.

ERGEBNISSE

Der chemische Abbau von hochmolekularer Stärke konnte in nativer und modifizierter Form nicht umgesetzt werden. Niedermolekulare Saccharide und vor allem Monosaccharide ließen sich unter superkritischen Bedingungen erfolgreich umwandeln. In den extrahierten Fraktionen wurden Furan-haltige Verbindungen nachgewiesen. Für den enzymatischen Abbau mussten alle nativen Stärkevarianten zunächst verkleistert werden. α -Amylase zeigte unter superkritischen Bedingungen keine Aktivität, während mittels Pullulanase vor allem bei Stärkevarianten mit hohem Amylopektinanteil deutliche Abbauerfolge zu Mono- und Oligosacchariden zu verzeichnen waren. Die Enzymaktivität unter superkritischen Bedingungen war jedoch deutlich reduziert.

Für Cellulose war bei keiner der untersuchten Varianten ein Abbauerfolg zu beobachten. Ebenso zeigte die Cellulase unter superkritischen Bedingungen keine ausreichende Aktivität.

Für den chemischen Abbau von Chitin kamen Borsäure und NaCl als Additive zum Einsatz. Ionische Flüssigkeiten wurden ebenfalls eingesetzt. Der chemische Abbau war unter den gewählten Bedingungen gering. Durch eine Verlängerung der statischen Phase könnte ein größerer Abbauerfolg erreicht werden. Die eingesetzte Chitinase zeigte unter superkritischen Bedingungen keine Aktivität.

Aufbauend auf den Versuchen an definierten Polysacchariden wurden verschiedene Reststoffe für weitere Versuche verwendet. Diese waren cellulosehaltige, zuckerhaltige, chitin-haltige, ölhaltige Reststoffe sowie Lignin als weitere Referenzsubstanz. Ein teilweiser Abbau der Polysaccharide war nachweisbar. Eine Verlängerung der statischen Versuchs-

RESULTS

The chemical degradation of highly molecular starch could not be achieved in native and modified form. Low-molecular saccharides and especially monosaccharides could be successfully converted under supercritical conditions. Furan-containing compounds were detected in the extracted fractions. For enzymatic degradation, all native starch variants had to be gelatinised first. α -amylase showed no activity under supercritical conditions, while pullulanase showed clearly successful degradation to monosaccharides and oligosaccharides, especially in starch variants of a high amylopectin content. However, the enzyme activity under supercritical conditions was significantly reduced.

No degradation success was observed for cellulose in any of the analysed variants. Similarly, cellulase did not show sufficient activity under supercritical conditions.

Based on the tests on defined polysaccharides, various residues were used for further tests. These were cellulose-containing, sugar-containing, chitin-containing, oil-containing residues and lignin as a further reference substance. Partial degradation of the polysaccharides was detectable. An extension of the static test procedure and the use of other additives could improve the degradation success. The experiments with lignin were very promising. Low-molecular substances were detected in the extracted fractions, which had aromatic components (IR spectroscopy). The hybrid process could be investigated in more detail as a variant for the depolymerisation of lignin in subsequent research projects.

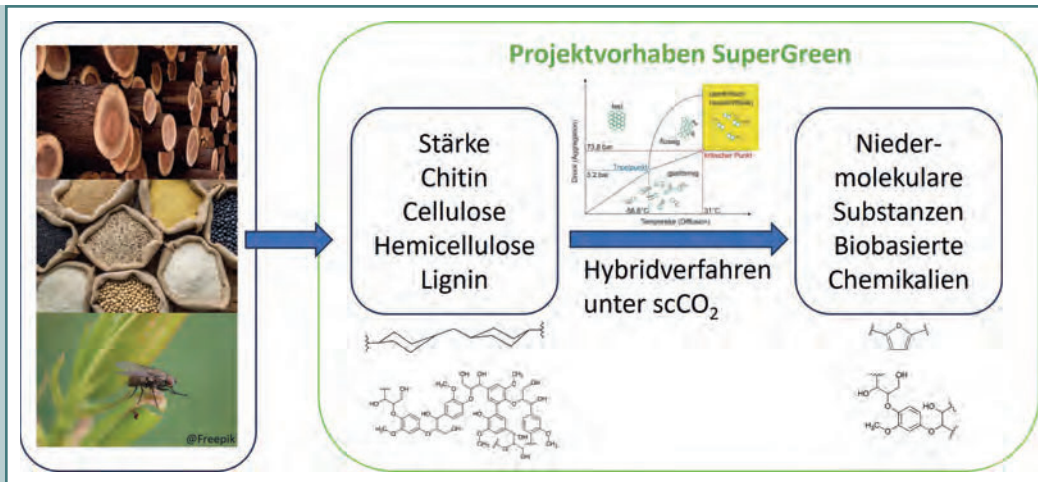


Abb. 1: Darstellung der Projektziele

Fig. 1: Presentation of project objectives

führung sowie der Einsatz anderer Additive könnte den Abbauerfolg verbessern.

Vielversprechend waren die Versuche mit Lignin. In den extrahierten Fraktionen wurden niedermolekulare Substanzen nachgewiesen, die aromatische Anteile aufwiesen (IR-Spektroskopie). Das Hybridverfahren könnte als eine Variante zur Depolymerisation von Lignin in folgenden Forschungsprojekten genauer untersucht werden.

FAZIT

Das untersuchte Hybridverfahren, bestehend aus chemischem Abbau und Extraktion unter superkritischen Bedingungen, ist für Mono- und Oligosaccharide sowie Lignin geeignet. In nachfolgenden Projekten könnte die gezielte Darstellung und Gewinnung definierter Grundchemikalien daraus genauer betrachtet werden. Die Aktivität von Enzymen ist unter scCO₂ reduziert und damit zum Abbau von Polysacchariden nur bedingt geeignet.

CONCLUSION

The hybrid process investigated, consisting of chemical degradation and extraction under supercritical conditions, is suitable for monosaccharides and oligosaccharides as well as lignin. In subsequent projects, the targeted production and extraction of defined basic chemicals could be analysed in more detail. The activity of enzymes is reduced under scCO₂ and is therefore only partially suitable for the degradation of polysaccharides.