

Entwicklung eines elektrochemischen Herstellungsverfahrens für biobasierte Hydrophobierungsmittel auf Basis der Kolbe-Reaktion

Development of an electrochemical production process for bio-based hydrophobic agents based on the Kolbe reaction

Projektleiter:
Project leader:
Dr. Andreas Fischer

Projektbearbeiter:
In-charge:
Dr. Clemens Taube

Fördermittelgeber:
Co-funded by:
BMWK

Projektpartner:
Project partners:
EURONORM GmbH

Förderprogramm:
Funding programme:
INNO-KOM

Förderkennzeichen:
Funding code:
49MF210085

Laufzeit:
Term:
01.09.2021 – 29.02.2024

AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Hydrophobierungsmittel (und Schmiermittel) auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind nach wie vor ein Nischenprodukt. Insbesondere bei der Herstellung von Holzwerkstoffen kommen herkömmliche erdölbasierte Paraffin-Emulsionen zu Einsatz. Vor dem Hintergrund des Ziels einer CO₂-neutralen Gesellschaft/Wirtschaft müssen diese also ersetzt werden. Verschiedene Entwicklungsarbeiten beschäftigten sich mit Hydrophobierungsmitteln auf Basis von Montanwachsen und pflanzlichen Wachsen, was ein sinnvoller Ansatzpunkt ist. Ein elektrochemisches Herstellungsverfahren von hochreinen biobasierten Paraffinen würde besonders atomökonomisch ablaufen und gleichzeitig einen Ansatz bieten, verschiedene biobasierte Paraffine mit definierter Kettenlänge bzw. definierten Verzweigungsgraden zu erhalten, ohne dass die typischerweise in biologischen Materialien gefundenen Mischungen auftreten. Ziel des Projektes war daher die Entwicklung von elektrochemischen Synthesen zur Umformung biobasierter Carbonsäuren zu Alkanen definierter Kettenlänge, die sich zur Herstellung von Hydrophobierungsmitteln eignen, sowie die Applikation dieser biobasierten Hydrophobierungsmittel bei der Herstellung von Holzwerkstoffen. Hiermit können Rohöl-basierte Hydrophobierungsmittel, die derzeit den Standard im Bereich der Holzwerkstoffindustrie darstellen, durch biobasierte Hydrophobierungsmittel ersetzt werden.

INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

Water-repellent agents (and lubricants) based on renewable raw materials are still a niche product. In particular, conventional petroleum-based paraffin emulsions are used in the production of wood-based materials. In view of the goal of a CO₂-neutral society/economy, these must therefore be replaced. Various development projects have been dealing with hydrophobing agents based on montan waxes and vegetable waxes, which is a sensible starting point. An electrochemical production process for highly pure bio-based paraffins would be particularly atom-efficient and at the same time offer a way to obtain various bio-based paraffins of defined chain lengths and defined degrees of branching without the mixtures typically found in biological materials. Hence, the aim of the project was to develop electrochemical syntheses for converting bio-based carboxylic acids into alkanes of a defined chain length, which are suitable for producing hydrophobic agents, and to apply these bio-based hydrophobic agents in the production of wood-based materials. This means that crude oil-based hydrophobing agents, which currently represent the standard in the wood-based materials industry, can be replaced by bio-based hydrophobing agents.

VORGEHENSWEISE UND ERGEBNISSE

Die Vorgehensweise im Vorhaben gliederte sich kurzgesagt in 1. Aufbau einer elektrochemischen Anlage für Kolbe-Synthesen, 2. Durchführung und Auswertung von Synthesen, 3. Anwendung und Prüfung der Syntheseprodukte und 4. Upscaling des Laborverfahrens in den kg-Maßstab. Hierzu wurde zunächst ein elektrochemisches Setup zur Bulk-Elektrolyse im Multigrammmaßstab aufgebaut und darin das Reaktionsverhalten von Alkansäuren untersucht. Es erfolgte eine Variation von pH-Werten, Lösungsmitteln, Elektrodenmaterialien und Rohstoffen, um die idealen Verfahrensparameter auszuarbeiten. Weiterhin war vorgesehen, Umsetzungen mit ungesättigten Fettsäuren durchzuführen, hierbei kam es jedoch schnell zur Inaktivierung der Elektrodenoberfläche. Die verschiedenen Paraffine wurden über GC-MS analysiert, was den Erfolg der jeweiligen Synthesen nachweisen konnte. Reste noch gelöster Paraffine und Nebenprodukte wurden nachträglich entfernt, um hochreine Paraffine zu erhalten. Die Reinheit der Paraffine konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen werden. Anschließend wurden Dispersionen der Paraffine hergestellt, es konnten Partikeldurchmesser von $1\text{--}6\text{ }\mu\text{m}$ in der Dispersion erreicht werden. Die erhaltenen Dispersionen wurden zunächst als Film auf ihre hydrophobierenden Eigenschaften hin untersucht und erreichten Wasserkontaktwinkel (WKW) von 110° im Vergleich zu kommerziellen

APPROACH AND RESULTS

The approach of the project can be summarized as follows: 1. setup of an electrochemical system for Kolbe syntheses, 2. implementation and evaluation of syntheses, 3. application and testing of the synthesis products and 4. upscaling of the laboratory process to the kilogram scale. To this end, an electrochemical setup for bulk electrolysis on a multigram scale was first constructed and the reaction behaviour of alkanic acids was investigated. This was followed by a variation of pH values, solvents, electrode materials and raw materials in order to work out the ideal process parameters. It was also planned to carry out reactions with unsaturated fatty acids, but in this case the electrode surface quickly became inactivated. The various paraffins were analysed using a GC-MS, which was able to demonstrate the success of the respective syntheses. Residues of paraffins that were still dissolved and by-products were subsequently removed in order to obtain highly pure paraffins. The purity of the paraffins was verified by means of $^1\text{H-NMR}$. Subsequently, dispersions of the paraffins were produced, with particle diameters of $1\text{--}6\text{ }\mu\text{m}$ being achieved in the dispersion. The obtained dispersions were first examined as a film for their hydrophobic properties and achieved a water contact angle (WCA) of 110° compared to commercial paraffins of a WCA of approx. 122° . Further investigations into

Paraffinen mit WKW von ca. 122°. Weitere Untersuchungen zur Hydrophobierung mittels bio-Paraffin-Emulsionen erfolgten durch die Herstellung von Holzwerkstoffen. Hierzu wurden Spanplatten im Labormaßstab mit folgenden Eigenschaften hergestellt:

hydrophobing using bio-paraffin emulsions were carried out by producing wood-based materials. For this purpose, particleboards of the following properties were produced on a laboratory scale:

Zielrohddichte	630 kg/m³	Klebstoff	UF-Harz
Plattenformat	440 x 460 mm	Klebstoffanteil	10 %
Rohplattendicke	12 mm	Feststoffgehalt im Klebstoff	66,5 %
Plattenaufbau	einschichtig	Presstemperatur	220°C
Feststoffanteil Paraffin	0,5 %	Presszeitfaktor	10 s/mm

Tab. 1: Parameter der Spanplatten unter Nutzung der biobasierten Paraffinemulsionen.
Tab. 1: Parameters of particleboard using bio-based paraffin emulsions.

Die Spanplatten wurden mit einem Anteil von 0,5 % Paraffin, bezogen auf atro Partikel, hergestellt. Die Ergebnisse der Dickenquellung nach 2 h Wasserlagerung, die erfahrungsgemäß besonders deutlich durch das Hydrophobierungsmittel beeinflusst werden, sind in folgendem Diagramm zusammengefasst:

The particleboards were manufactured applying a paraffin wax content of 0.5 %, based on absolutely dry particles. The results of the thickness swelling after 2 hours of immersion in water, which experience has shown to be particularly influenced by the hydrophobing agent, are summarised in the following diagram:

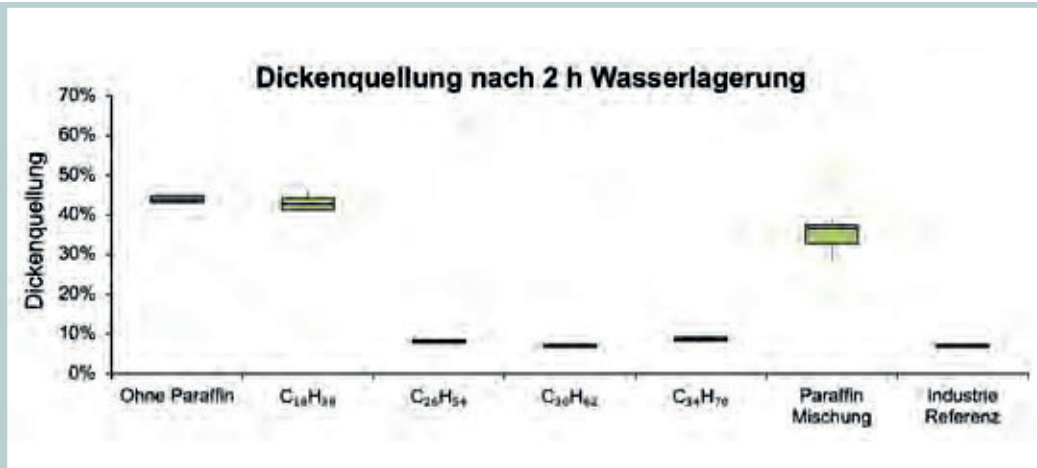


Diagramm 1: Dickenquellung nach 2 h Wasserlagerung von Laborspanplatten

Diagram 1: Thickness swelling of lab-produced particleboard panels after 2 h of immersion in water

Auch eine Wasserlagerung von 24 h resultierte entsprechend EN 317 in vergleichbaren Werten zur industriellen Referenz (ca. 30 %). Die Querkzugfestigkeit der mit bio-Paraffinen behandelten Spanplatten zeigte ebenso keine Unterschiede zur industriellen Referenz (ca. 0,4 N/mm²).

Nacherfolgreicher Elektrolyse im Multigrammmaßstab wurden Versuche zum Upscaling auf einem 10 l-Reaktor durchgeführt. Für die Elektrolyse kamen Elektroden mit einer Fläche von 30 cm² bei einer Stromdichte von 300 mA/cm² zur Anwendung. Der Umsatz im Upscaling war mit 74 % etwas höher als im Labormaßstab, womit der Nachweis erbracht werden konnte, dass ein Upscaling des elektrochemischen Herstellungsverfahrens möglich ist.

Water storage for 24 h also resulted in comparable values to the industrial reference (approx. 30 %) in accordance with EN 317. The internal bonds of the particleboards treated with bio-paraffins also showed no differences to the industrial reference (approx. 0.4 N/mm²).

After the successful electrolysis in the multi-gram scale, experiments were carried out to upscale to a 10 l reactor. Electrodes of an area of 30 cm² were used for the electrolysis at a current density of 300 mA/cm². The conversion during upscaling was slightly higher at 74 % than in the laboratory scale, thus demonstrating that it is possible to upscale the electrochemical production process.