

Über die Struktur der oligomeren Bestandteile von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
im Department Biologie
der Fakultät Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg

vorgelegt von
Dipl.-Holzwirt
Rolf Bayerbach
aus Pforzheim

Hamburg 2006

Genehmigt vom Department Biologie
der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
an der Universität Hamburg
auf Antrag von Herrn Professor Dr. O. FAIX
Weiterer Gutachter der Dissertation:
Herr Professor Dr. W. KAMINSKI
Tag der Disputation: 20. Juni 2006

Hamburg, den 06. Juni 2006



A handwritten signature in black ink, appearing to read "R. Lieberei".

Professor Dr. Reinhard Lieberei
Leiter des Departments Biologie

DANK

Die vorliegende Arbeit entstand am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg in Verbindung mit dem Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft. Am Gelingen waren viele Personen beteiligt, denen ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Herrn Dr. Dietrich Meier danke ich für seine engagierte Betreuung und Förderung meiner Arbeit. Meinem Lehrer **Herrn Prof. Dr. Oskar Faix** danke ich für die Bereitstellung des Themas und die gewährte Freiheit bei der inhaltlichen Gestaltung. Ich danke **Herrn Prof. Dr. Walter Kaminski** für die Übernahme des Co-Referats.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Kollegen im Fachgebiet Lignine **Frau Gudrun Jesussek, Herrn Fabian Sümlich, Frau Tina Schirmacher, Frau Ingrid Fortmann** und **Frau Ina Brodzinski** für ihre aktive Unterstützung im Labor und die Bereitstellung einer heimeligen Arbeitsatmosphäre.

Den Kollegen am Institut **Herrn Dr. Jürgen Odermatt, Herrn Dr. Ralf Lehnen, Herrn Dr. Bodo Saake, Frau Martina Heitmann, Herrn Andreas Klingberg, Herrn Bernhard Ziegler, Frau Conny Hamann** und **Herrn Thomas Schwarz** danke ich für die tatkräftige Hilfe bei diversen Versuchen.

Für das Beschaffen von literarischen Raritäten danke ich **Frau Astrid Stilke, Frau Zenobia Josch** und **Frau Ulrike Reupke**. Für Hilfe bei alltäglichen Widrigkeiten danke ich den Damen im Sekretariat **Frau Manuela Mauerhöfer** und **Frau Elisabeth Nimz**.

Für die Möglichkeit, Messungen außerhalb des Institutes durchzuführen, danke ich **Frau Prof. Dr. Galina Dobele** (Institut für Holzchemie, Riga), **Herrn Van Dy Nguyen** und **Herrn Dr. Arndt Kuhn** (Forschungszentrum Jülich), **Herrn Dr. Bernhard Weber** (Firma Symrise, Holzminden), **Frau Andrea Majtnerova** und **Herrn Prof. Dr. Göran Gellerstedt** (KTH, Stockholm).

Meinen Lektoren **Frau Dr. Iris Claus** und **Frau Sandra Geiss-Makowski** danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

Herrn Dr. Jorgo Richter, Herrn Dr. Hans Leithoff, Frau Ulrike Augusta, Herrn Christian Welzbacher und **Herrn Martin Haupt** danke ich für die überlassenen Rohstoffe.

Abschließend gilt mein größter Dank meiner Familie **Jessica, Elea, Hermann, Lore** und **Ulla**.

INHALTSVERZEICHNIS

1	ZUSAMMENFASSUNG	11
2	EINLEITUNG	13
3	ALLGEMEINER TEIL	16
3.1	Grundlagen der Flash-Pyrolyse von Biomasse	16
3.1.1	Mechanismen und Kinetik der Pyrolyse	16
3.1.1.1	Pyrolyse von Cellulose und Hemicellulosen	19
3.1.1.2	Pyrolyse von Lignin	20
3.1.2	Produkte der Flash-Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse	32
3.1.3	Technische Verfahren der Flash-Pyrolyse	33
3.1.3.1	Reaktoren mit Sand als Wärmeträger	33
3.1.3.2	Reaktoren ohne Sand als Wärmeträger	35
3.2	Pyrolyseöl	36
3.2.1	Charakterisierung des Pyrolyseöls	36
3.2.2	Verwendung von Pyrolyseölen	37
3.2.3	Alterung von Pyrolyseölen	40
3.3	Pyrolyselignin	41
3.3.1	Entstehung, Definition und Gewinnung	41
3.3.2	Eigenschaften des Pyrolyselignins	42
4	MATERIAL UND METHODEN	46
4.1	Prozesse	46
4.1.1	Herstellung der Pyrolyseöle im Labor-Wirbelschicht-Reaktor	46
4.1.2	Ausfällen des Pyrolyselignins	48
4.2	Allgemeine Analytik und nasschemische Methoden	49
4.2.1	Acetylierung	49
4.2.2	Elementaranalyse	49
4.2.3	Direkte Sauerstoffbestimmung	49
4.2.4	Glührückstand-Bestimmung	50
4.2.5	Aschezusammensetzung	50
4.2.6	pH-Bestimmung	50
4.2.7	Feststoffgehalt	50
4.2.8	Viskosität	51
4.2.9	Wassergehalt	51
4.2.10	Reaktionskinetik	52
4.2.11	Glasübergang	52
4.2.12	Freie Radikale	53

4.2.13	Carbonylgruppen	53
4.2.14	Methoxylgruppen	54
4.2.15	Hydroxylgruppen	54
4.3	Chromatographische Methoden	54
4.3.1	Py-GC/MS (Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie)	54
4.3.2	HT-GC/MS (Hochtemperatur Gaschromatographie/Massenspektrometrie)	55
4.3.3	GPC (Gelpermeationschromatographie)	56
4.3.3.1	Präparative GPC	56
4.3.3.2	Analytische GPC	56
4.4	Spektroskopische Methoden	57
4.4.1	MALDI-TOF/MS und LDI-TOF/MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight/Mass Spectrometry und Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight/Mass Spectrometry)	57
4.4.2	Py-FI/MS (Pyrolyse-Field Ionisation/Mass Spectrometry)	58
4.4.3	APCI/MS (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation/Mass Spectrometry)	59
4.4.4	FTIR-Spektroskopie (Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie)	59
4.4.4.1	Kondensations-Indices	59
4.4.4.2	Carbonylgruppen	60
4.4.4.3	Hydroxylgruppen	60
4.4.5	UV/Vis-Spektroskopie (Ultra Violett und sichtbares Licht Spektroskopie)	60
4.4.6	NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance-Spectroscopy)	61
4.4.6.1	Flüssig ¹ H-NMR	61
4.4.6.2	HPLC- ¹ H-NMR (High Pressure Liquid Chromatography- ¹ H-NMR)	61
4.4.6.3	Flüssig ¹³ C-NMR	61
4.4.6.4	Feststoff ¹³ C-NMR	62
4.5	Nasschemische Abbaumethoden	62
4.5.1	Thioacidolyse	62
4.5.2	KMnO ₄ -Oxidation (Kaliumpermanganat-Oxidation)	63
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
5.1	Pyrolyseflüssigkeiten	65
5.1.1	Rohstoffe	65
5.1.2	Ölausbeute	66
5.1.3	Physico-chemische Charakteristika der Öle	67
5.2	Pyrolyselignin	68
5.2.1	Fällbarkeit	68
5.2.2	Ausbeuten	69
5.2.2.1	Rohstoff	69
5.2.2.2	Pyrolysetemperatur	70
5.2.2.3	Pyrolyseöl-Lagerdauer	71
5.2.2.4	Konzentration an Pyrolyselignin im Fällbad	72
5.2.3	Makroskopische Struktur	72

5.2.4	Elementarzusammensetzung	74
5.2.5	Glührückstand und Zusammensetzung der Spurenelemente	76
5.2.6	Thermische Analysen	76
5.2.6.1	DSC (Differential Scanning Calorimetry)	76
5.2.6.2	Glasübergang	77
5.2.7	Elektronen Spin Resonanz (ESR)-Spektroskopie/Freie Radikale	78
5.2.8	Carbonylgruppen	80
5.2.9	Methoxylgruppen	81
5.2.10	Hydroxylgruppen	83
5.2.11	Gelpermeationschromatographie (GPC)	84
5.2.12	MALDI-TOF/MS	86
5.2.13	LDI-TOF/MS	91
5.2.14	Py-FI/MS	97
5.2.15	APCI/MS	105
5.2.16	HT-GC/MS	107
5.2.17	FTIR-Spektroskopie	108
5.2.17.1	Unterschiede zwischen verfärbten und unverfärbten Pyrolyseligninen	108
5.2.17.2	Kondensationsindices	109
5.2.17.3	Funktionelle Gruppen an unacetylierten Spektren	110
5.2.17.4	Carbonylgruppen	112
5.2.17.5	Hydroxylgruppen	113
5.2.18	UV-Spektroskopie	115
5.2.19	NMR-Spektroskopie	117
5.2.19.1	Flüssigphasen- ¹ H-NMR	117
5.2.19.2	HPLC- ¹ H-NMR	120
5.2.19.3	Flüssigphasen- ¹³ C-NMR	121
5.2.19.4	Feststoff- ¹³ C-NMR	125
5.2.20	Py-GC/MS (Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie)	129
5.2.20.1	Konventionelle Py-GC/MS	129
5.2.20.2	Py-GC/MS mit Derivatisierungsmitteln	133
5.2.21	Thioacidolyse	137
5.2.22	Kaliumpermanganatoxidation	142
6	STRUKTURVORSCHLÄGE UND ENTSTEHUNGSTHEORIE	146
6.1	Monomere Grundbausteine und freie Monomere	146
6.2	Dimere	148
6.3	Oligomere	149
6.4	Entstehung des Pyrolyselignins	155
7	LITERATUR	156
8	ANHANG	177

8.1	Temperaturverläufe der Pyrolysen	177
8.2	Berechnungen	180
8.3	Glossar	182

1 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit ist die methodisch umfassende Charakterisierung von Pyrolyseligninen. Diese stellen den wasserunlöslichen, oligomeren Bestandteil von Pyrolyseölen aus der Flash-Pyrolyse von Biomassen dar. Durch die gewonnenen Erkenntnisse sollen die Nutzungschancen des erneuerbaren Rohstoffs Pyrolyseöl in industriellen Prozessen als Substitut für Kohle und Erdöl erhöht werden. Der Fokus ist dabei auf die Einflüsse der eingesetzten Rohstoffe, der Pyrolyseparameter und der Fällbedingungen zur Isolierung des Pyrolyselignins gerichtet.

Es wurden 17 Pyrolyseöle aus 13 verschiedenen Rohstoffen bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Labor-Wirbelschichtreaktor hergestellt und bezüglich ihrer physico-chemischen Eigenschaften charakterisiert. Aus den Ölen wurden 59 Pyrolyselignine gefällt. Dabei wurden die Lagerdauer und die Konzentration der Öle im Fällbad variiert. Zur Charakterisierung der chemischen Eigenschaften des Pyrolyselignins wurden zahlreiche Methoden eingesetzt. Mit erprobten Methoden wie GPC, Flüssigphasen-NMR- und FTIR-Spektroskopie, Py-GC/MS und Bestimmung des Methoxyl-, Hydroxyl-, Carbonylgruppengehaltes wurden Ergebnisse erhalten, die sich mit Literaturdaten vergleichen ließen. Darüber hinaus wurden neue Analysetechniken angewandt, die bisher noch nicht zur Untersuchung von Pyrolyseligninen eingesetzt wurden: MALDI-TOF/MS, LDI-TOF/MS, Py-FI/MS, TMAH-Py-GC/MS, TEAH-Py-GC/MS, UV-Differenzspektroskopie, Hochtemperatur-GC/MS, Thioacidolyse, KMnO_4 -Oxidation, ESR-Spektroskopie, DSC, Feststoff- ^{13}C -NMR, HPLC- ^1H -NMR und APCI/MS. Ferner wurden lignintypische Bestimmungsverfahren der ^1H - und der FTIR-Spektroskopie an acetylierten Pyrolyseligninen zur Bestimmung von funktionellen Gruppen angewendet. Aus den Untersuchungsergebnissen wurden monomere, dimere und oligomere Pyrolyseligninstrukturen hergeleitet.

Pyrolyselignine unterschieden sich deutlich von Milled-Wood-Ligninen. Durch thermische Spaltungsreaktionen sinken mittlere molare Masse, Sauerstoffgehalt, Methoxylgruppengehalt und der Gehalt an Aryl-Ether-Bindungen. Die Struktureinheiten des Pyrolyselignins weisen einen erhöhten Kondensationsgrad auf und der Glasübergangspunkt sinkt deutlich ab. Bestimmt werden die Eigenschaften des Pyrolyselignins insbesondere von der Pyrolysetemperatur und der Lagerdauer des Öls. Auch die Ausbeute ist maßgeblich von diesen beiden Faktoren abhängig. Eine Steigerung der Temperatur um $50\text{ }^\circ\text{C}$ bewirkt eine Ausbeutezunahme

um 2 %. Durch sechsmonatige Lagerung des Öls steigt sie um bis zu 5 % an. Die mittlere molare Masse erhöht sich mit steigender Pyrolysetemperatur und der Lagerdauer des Pyrolyseöls von 600 Da auf 1000 Da. Laubholzöle enthalten durchschnittlich 3 % weniger Pyrolyselignin als vergleichbare Nadelholzöle. Geringen Einfluss zeigt die Unterscheidung zwischen Kern- und Splintholz und eine Vorbehandlung durch Säurewaschung.

Es wurden 27 monomere Alkyl-Aryl-Grundstrukturen aus massenspektroskopischen Untersuchungsergebnissen abgeleitet. Die Seitenketten der Phenol-, Guaiacol- und Syringolderivate zeigen gesättigte Methyl, Ethyl- und Propyl-, als auch ungesättigte Vinyl- und Allylstruktur. Vanillin, Syringaldehyd, Sinapaldehyd und Trimethoxybenzaldehyd wurden als Träger von Aldehydgruppen nachgewiesen. Als Vertreter von dimeren Strukturen wurden Biphenyl, Phenylcoumaran, Diphenylether, Stilben und Resinolverbindungen identifiziert. Die Ergebnisse aller Untersuchungen wurden in fünf Strukturvorschlägen (Tetramer bis Oktamer) zusammengeführt.

Es wurde dargestellt, dass die Entstehung des Pyrolyselignins weder ausschließlich auf die "Thermal Ejection" noch ausschließlich auf die "Recombination"-Theorie zurückgeführt werden kann, sondern dass sie durch die Kombination beider Mechanismen erklärt werden muss.

2 EINLEITUNG

Fossile Rohstoffe sind die Hauptenergieträger in unserer modernen Gesellschaft. Die globalen Probleme des weltweit steigenden Energiebedarfs, des Klimaschutzes und der Versorgungssicherheit wecken das politische Interesse an der Nutzung erneuerbarer Energiequellen. Dies zeigen u. a. das Erneuerbare-Energien-Gesetz der Bundesrepublik Deutschland und die EU-Richtlinie zur Nutzung regenerativen Treibstoffs (BUNDESGESETZBLATT 2004; EU-RICHTLINIE 2003/30).

Doch fossile Rohstoffe werden nicht nur als Energieträger verwendet. Etwa 7 % des weltweit geförderten Rohöls (ca. 900.000 Tonnen pro Tag) benötigt die chemische Industrie zur Herstellung von Farben, Lacken, Folien, Klebern und vielen anderen Produkten (OECD 2006; OPEC 2006). Die stoffliche Substitution dieses Anteils kann nur mit erneuerbaren Kohlenstoffquellen erfolgen. Die einzige bekannte nachwachsende Quelle für kohlenstoffhaltige Verbindungen ist die Biomasse.

Nach den Ölkrisen Ende der 1970er Jahre wurde an verschiedenen Universitäten in Kanada und den USA ein neuartiger Prozess, die Flash-Pyrolyse von Biomasse, untersucht. Diese Technik erlaubt die Syntheseleistung der Natur nachhaltig zu nutzen, indem die polymeren Strukturen in lignocellulosischer Biomasse aufgebrochen und zu monomeren bis oligomeren Verbindungen abgebaut werden. Als wichtiger Meilenstein in der Entwicklung dieses Prozesses gilt ein Expertentreffen in Foxpine Inn (Colorado, USA) im Jahre 1980, an dem Experten der Pyrolyseforschung, wie z. B. James Diebold, Michael Antal und Jaque Lédé teilnahmen. Dieser, vom Solar Energy Research Institute (SERI) der Vereinigten Staaten von Amerika initiierte Workshop, konzentrierte nicht nur den damaligen Stand der Wissenschaft, sondern zeigte das Potential unterschiedlicher Techniken der Flash-Pyrolyse von Biomasse auf. In den anschließenden Jahren wurde die Forschungsarbeit in Nordamerika intensiviert. In Europa wurden parallel Forschungsarbeiten zur Flash-Pyrolyse von Kunststoffen in der Arbeitsgruppe von Walter Kaminski an der Universität Hamburg Ende der 1970er Jahre durchgeführt (SINN *et al.* 1976, 1979; KAMINSKI und SINN 1978). Die Technik der Flash-Pyrolyse von Biomasse wurde kurze Zeit später an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft etabliert und weiterentwickelt.

Seit 1990 verkaufte die US-amerikanische Firma *Ensyn (Ottawa)* sechs kommerziell arbeitende Flash-Pyrolyseanlagen. Abnehmer dieser Anlagen war unter anderem die Firma *Red Arrow (Manitowoc)*, die seither wässrige Fraktionen von Flash-Pyrolyseöl als Raucharomen für Lebensmittel vertreibt. Im Jahre 2005 wurde in Ontario von der Firma *Dynamotive (Vancouver)* eine Flash-Pyrolyseanlage mit einer Konversionskapazität von 100 Tagestonnen Biomasse errichtet. Das Pyrolyseöl soll zur Strom und Dampferzeugung genutzt werden (DYNAMOTIVE 2005). In Europa wird der Flash-Pyrolyseprozess unter anderem an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH, Deutschland), am Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (VTT, Finnland), am Centre National De La Recherche Scientifique (CNRS, Frankreich), an der Aston Universität (Birmingham, England) und der Twente Universität (Enschede, Niederlande) erforscht. Eine Anlage der niederländischen *Biomass Technology Group (BTG, Enschede)* zur Flash-Pyrolyse leerer Fruchtschalen von Ölpalmen befindet sich in Malaysia. Sie soll 50 Tagestonnen Biomasse umsetzen (VENDERBOSCH *et al.* 2006). In Deutschland wurde im Januar 2006 eine 6 Tagestonnen-Anlage mit ablativer Flash-Pyrolysetechnologie der Firma *PyTEC (Lüneburg)* eingeweiht. In einem Blockheizkraftwerk wird das Pyrolyseöl zur Strom und Wärmeerzeugung verbrannt (PYTEC 2006). Das Forschungszentrum Karlsruhe plant die Errichtung eines Doppelschneckenreaktors mit einem Durchsatz von 12 Tagestonnen Biomasse. Das Öl und der Koks sollen vermischt und mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese zu Synthesegas umgesetzt werden (HENRICH 2004). In Brasilien betreibt die Firma *Bioware Process* eine Pilotanlage zur Flash-Pyrolyse von landwirtschaftlichen Abfällen mit einer Kapazität von 7 Tagestonnen. Ein Scale-up dieser Anlage auf 12 bis 24 Tagestonnen ist in Planung. Das Pyrolyseöl soll zur Stromerzeugung verbrannt werden (ROCHA *et al.* 2004).

Das durch Flash-Pyrolyse von Biomasse hergestellte Pyrolyseöl ist ein heterogenes Substanzgemisch bestehend aus 25 % Wasser, 35% wasserlöslichen Monomere, 25 % wasserunlöslichen Oligomeren und 15 % polaren Substanzen (OASMAA und MEIER 2002), das zur Zeit hauptsächlich energetisch genutzt wird. Mittels gaschromatographischer Analysemethoden konnten die monomeren Bestandteile zum größten Teil identifiziert werden (u. a. EVANS und MILNE 1987, FAIX *et al.* 1990, 1991). Durch die Charakterisierung der oligomeren Öl-Bestandteile, die bisher nur nachrangig Gegenstand der Forschung waren, können neue Möglichkeiten der stofflichen Verwertung für Pyrolyseöle in der chemischen Industrie erschlossen werden. Als Teil moderner Bioraffinerie-Konzepte, bei denen durch Kombination verschiedener Techniken die Biomasse in einzelne hochwertige Produkte

fraktioniert und diese dann mit hoher Wertschöpfung vermarktet werden sollen, kann die Flash-Pyrolyse einen Beitrag zur ökonomischen Substitution fossiler Rohstoffe leisten.

3 ALLGEMEINER TEIL

3.1 Grundlagen der Flash-Pyrolyse von Biomasse

Pyrolyse ist eine aus dem griechischen abgeleitete Bezeichnung für die thermische Zersetzung zusammengesetzter Stoffe unter Luft- bzw. Sauerstoffabschluss (*Pyr*: Feuer und *lysis*: auflösen). Dabei werden durch Zuführung thermischer Energie chemische Bindungen gespalten, so dass kleinere Moleküle entstehen. Im Gegensatz zur Verbrennung erfolgt aber keine vollständige Oxidation zu Kohlenstoffoxiden und Wasser, sondern es bleibt ein Teil der ursprünglichen Molekülstruktur erhalten, und es entstehen feste, flüssige und gasförmige Produkte.

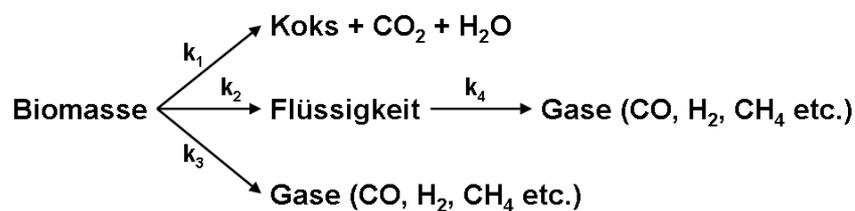
Die Flash-Pyrolyse stellt eine Sonderform der konventionellen, langsamen Pyrolyse dar. Sie wird mit dem Ziel der Maximierung der flüssigen Fraktion betrieben. Hierbei kommt es darauf an, die Biomassepartikel sehr schnell aufzuheizen ($> 1000^\circ\text{C}/\text{s}$); dabei sollte die Pyrolysetemperatur zwischen 450°C und 500°C liegen. Die Aufenthaltsdauer der Pyrolyseprodukte in der heißen Reaktionszone sollte möglichst gering sein ($< 1\text{ s}$) und die Aerosole sollten schnell abgekühlt und wirksam abgeschieden werden (BRIDGWATER und BOOCOCK 1997; LUO *et al.* 2005). Die Reaktionsführung mit sehr schneller, "blitzartiger" Aufheizung prägte den Begriff der Flash-Pyrolyse (MEIER und HENRICH 2004). In jüngster Zeit sind einige umfassende Übersichten veröffentlicht worden (MEIER und FAIX 1999; BRIDGWATER *et al.* 1999; BRIDGWATER und PEACOCKE 2000; MEIER 2001; CZERNIK und BRIDGWATER 2004).

3.1.1 Mechanismen und Kinetik der Pyrolyse

Die thermische Zersetzung von organischen Materialien ist ein komplizierter Prozess, dessen Beschreibung unter dem Anspruch weitgehender Vollständigkeit schnell zu sehr komplexen Modellen führen würde. Vereinfachend wird die pyrolytische Zersetzung von organischen Feststoffen deshalb in Primärreaktionen, bei denen der eingesetzte Feststoff in kürzere Bruchstücke gecrackt wird, und Sekundärreaktionen, bei denen die so gebildeten flüchtigen Bestandteile weiterreagieren, unterschieden (GARCIA *et al.* 1995). Die Grenze zwischen Primär- und Sekundärreaktionen ist nicht scharf und allgemeingültig definiert (REJUN 1993). REBICK (1983) formuliert auf der Grundlage von Erkenntnissen von RICE (1933), KOSSIAKOFF und RICE (1945) und MURATA *et al.* (1973, 1974) eine Gesamtpyrolysereaktion für Kunststoffe. Diese ist eine radikalische Kettenreaktion mit folgenden Schritten:

- Start: Es werden freie Radikale in das Reaktionssystem eingebracht. Während der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen werden diese Radikale durch die thermische Spaltung von C-C-Bindungen erzeugt.
- Fortpflanzung: Sie beinhaltet eine Reihe von Reaktionen, die die Reaktanden in Produkte überführt und die Radikalkonzentration unverändert lässt. Typische Reaktionsschritte sind hier z. B. Zerfall, Isomerisierung und Addition der Radikale sowie Wasserstoffübertragung.
- Abbruch: Rekombination und Disproportionierung beenden die Reaktion und ergeben stabile Produkte.

Noch komplizierter verlaufen die Zersetzungsreaktionen des heterogenen "Verbundmaterials" Biomasse. Die Komponenten Cellulose, Hemicellulosen und Lignin werden aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien ihrer chemischen Verknüpfungen zwischen und innerhalb der monomeren Grundbausteine sehr unterschiedlich abgebaut (DEMIRBAS 1999; ABDULLAYEV 1999). Die Cellulose zersetzt sich sehr schnell zu gasförmigen Produkten, die größtenteils kondensierbar sind. Das Lignin zersetzt sich demgegenüber nur relativ langsam und bildet einen höheren Koksanteil. Die Hemicellulosen sind thermisch labil und nehmen eine Mittelstellung zwischen der Cellulose und dem Lignin ein. Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes kinetisches Schema, welches die wesentlichen Reaktionswege für die drei Hauptprodukte Koks, Öl und Gas aufzeigt.



Aktivierungsenergien $E_1 < E_2 < E_3$ (k_4 sehr langsam bei Temperaturen < 650 °C)

Abbildung 1: Kinetisches Schema (vereinfacht) der pyrolytischen Zersetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse (nach RADLEIN *et al.* 1991).

Demnach bestehen prinzipiell drei parallele Reaktionswege mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 . Die Aktivierungsenergien steigen in der Reihenfolge $E_1 < E_2 < E_3$ an:

- Reaktion 1 (k_1) dominiert bei niedrigen Temperaturen, die der konventionellen Pyrolyse entspricht. Hierbei entstehen vor allem Holzkohle, Kohlendioxid (CO_2) und Wasser.
- Bei höheren Temperaturen überwiegt Reaktion 2 (k_2), die hauptsächlich zur Bildung flüssiger Produkte führt. Dies ist der Bereich der Flash-Pyrolyse. Sie ist die bevorzugte Reaktion für die Erzeugung von flüssigen Energieträgern und Chemierohstoffen. Durch weitergehende, sekundäre Crackreaktionen der dabei entstehenden flüssigen Produkte (k_4) können danach Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H_2) und Methan (CH_4) entstehen.
- Bei noch höheren Temperaturen findet Reaktion 3 (k_3) statt. Hier wird die Biomasse vorwiegend zu Gasen konvertiert.

In jüngster Zeit wurden von Colomba Di Blasi in Zusammenarbeit mit verschiedenen Co-Autoren kinetische Modelle und Geschwindigkeitskonstanten thermochemischer Abbaureaktionen von verschiedenen Biomassen veröffentlicht (DI BLASI 2000; DI BLASI *et al.* 2000; BRANCA und DI BLASI 2001, 2003). Verlässliche Vorhersagen über das zu erwartende Produktspektrum sind aber trotz aller Anstrengungen auf diesem Gebiet noch nicht möglich (MASCHIO *et al.* 1992; DAVIDSSON *et al.* 2001). Dies hat hauptsächlich zwei Gründe: der erste Faktor ist die starke Reaktivität der flüchtigen, kondensierbaren Produkte, die bei hohen Temperaturen mit Hilfe der Kokspartikel und Asche katalytisch weiter aufgespalten werden können. Der zweite limitierende Faktor ist die niedrige thermische Leitfähigkeit von Biomasse, wodurch eine isothermale Pyrolyse verhindert wird (DI BLASI 2002; DI BLASI und BRANCA 2003). Die Aufheizrate entspricht praktisch der Reaktionsrate. Mit Ausnahme sehr kleiner Partikel existiert damit im Pyrolysegut ein zeitabhängiger Temperaturgradient. Das Spektrum der pyrolytischen Zersetzung spiegelt somit die Produkte der verschiedenen Reaktion (k_1 bis k_4) wider.

Aufgrund der Bindungsenergien kann erwartet werden, dass bei der Pyrolyse von Biomasse C-O-Bindungen vor C-C-Bindungen gespalten werden. Die Energien relevanter Bindungen

sind in Tabelle 1 vereinfacht zusammengefasst. Eine detaillierte Aufstellung gibt KERR (1985).

Tabelle 1: Energien relevanter Bindungen in Biomassen (nach KERR 1985).

Bindung	Bindungsenergie [kJ/mol]
C-O	210-280
C-C	280-370
C-H	320-460
O-H	430-500

3.1.1.1 Pyrolyse von Cellulose und Hemicellulosen

Cellulose nimmt im Holz mit 43-46 % den mengenmäßig größten Anteil der Holzkomponenten ein. Die primäre Struktur der Cellulose basiert auf linearen Ketten (DPs bis 7000) von β -1,4-glycosidisch gebundenen Anhydro- β -D-Glucose-Einheiten mit der Summenformel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Mehrere zusammengelagerte Glucanketten bilden Fibrillen mit amorpher bzw. kristalliner Struktur. Die Celluloseketten sind im wasserunlöslichen, kristallinen Bereich räumlich parallel zueinander angeordnet, ihre OH-Gruppen sind sowohl intramolekular als auch intermolekular durch Wasserstoffbrücken verknüpft. Hemicellulosen umgeben die Fibrillen der Cellulose und bilden mit z. T. Seitengruppen tragenden Ketten den Übergang zu den Ligninen. Sie bestehen aus diversen Anhydrohexosen, Anhydropentosen sowie Anhydrouronsäuren. Der DP liegt gewöhnlich unter 1000. Der Hemicellulosegehalt im Holz beträgt 27 % bis 37 % (FENGEL und WEGENER 1989).

Wegen ihres vergleichsweise einfachen Aufbaus und ihres hohen Anteils an der Holzmasse wurde die Cellulose als erste Komponente Gegenstand von Forschungsarbeiten im Bereich der Biomassenpyrolyse (RICHARDS 1988). Im Temperaturbereich von 150-190°C erfolgt eine Abnahme des Polymerisationsgrades durch Spaltung der glykosidischen Bindungen zwischen den Anhydroglucoseeinheiten der Cellulose. Die Spaltungsrate korreliert mit der Menge der gebildeten Gase CO und CO₂, die durch Decarboxylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen entstehen. Für den weiteren Abbau des Depolymerisierungsprodukts der Cellulose, welches auch als "aktivierte Cellulose" bezeichnet wird, existieren zwei verschiedene Reaktionswege. Sie laufen parallel ab und können durch eine Vielzahl von Parametern wie z.B. Aufheizrate, Temperatur, Aschegehalt usw. beeinflusst werden.

Der erste Reaktionsweg ist die Transglycosilierung. Sie führt durch intramolekulare Substitution der glycosidischen Bindung durch eine der freien Hydroxylgruppen zur Abspaltung von Wasser und somit zur Bildung von monomeren und oligomeren Anhydrozuckern (z. B. Levoglucosan, Cellobiosan) (SHAFIZADEH 1982) Diese können wiederum zusätzlich Wasser abspalten, was dann letztlich zur Teer- und Koksbildung führt. Der zweite Reaktionsweg ist die Cyclo- und Aldol-Reversion. Sie verursacht eine Ringspaltung und führt zur Bildung von niedermolekularen Bruchstücken wie u. a. Acetaldehyd, Hydroxyacetaldehyd, Ethandiol, Furfural, Furanon. Eine übersichtliche Darstellung der eben beschriebenen Mechanismen veröffentlichten BOON *et al.* (1994).

3.1.1.2 Pyrolyse von Lignin

Lignin ist, nach der Cellulose, der mengenmäßig am häufigsten vorkommende Naturstoff mit folgender typischer Elementarzusammensetzung: 60-63 % Kohlenstoff, 5-7 % Wasserstoff und 31-34 % Sauerstoff. Zusammen mit den Hemicellulosen bildet das Lignin eine dreidimensionale Gerüstmatrix, die die Cellulosefibrillen der Zellwand einschließt und neben Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräften auch kovalente Bindungen zu den Fibrillen ausbildet.

Lignin ist nicht gleichmäßig in der Zellwand verteilt. Der mengenmäßig größte Anteil befindet sich in der Sekundärwand, allerdings in geringer Konzentration. Umgekehrt kommt Lignin in der dünnen Mittellamelle in hoher Konzentration vor. In Laubhölzern sind die Grundbausteine je nach Zellart unterschiedlich verteilt. In den Gefäßwänden des Laubholzes sind hauptsächlich Guajacyleinheiten zu finden. In Fasern und Markstrahlparenchymzellen liegen sowohl Syringyl- als auch Guajacyleinheiten vor (FERGUS und GORING 1970a, 1970b; SAKA und GORING 1988; SAKA *et al.* 1988).

Die Bezeichnung der Ligninbausteine leitet sich aus den Trivialnamen deren phenolischer Grundkörper ab: H-Baustein (4-Hydroxyphenyl-), G-Baustein (Guaiacyl-) und S-Baustein (Syringyl-). Die Kohlenstoffatome des phenolischen Rings werden mit den Zahlen 1-6 nummeriert, die lignintypische Propanseitenkette mit den Buchstaben α , β und γ (siehe Abbildung 2). Ein Nadelholzlignin besteht überwiegend aus Guajacyl- und zu einem geringen Teil aus H-Einheiten (G-Lignin). Laubholzlignine setzen sich hauptsächlich aus Guajacyl- und Syringyl-Einheiten mit einem geringen Anteil von p-Hydroxyphenylpropan-Einheiten

zusammen, wobei die G- und S-Bausteine in unterschiedlichen Mengenverhältnissen vorliegen (G/S-Lignine). Lignine von Einjahrespflanzen sind aus Guajacyl-, Syringyl- und p-Hydroxyphenylpropan-Einheiten zusammengesetzt (H/G/S-Lignine). Schemata von Fichten- und Buchen-Lignin haben BRUNOW (2004) und NIMZ (1974) publiziert. Häufig werden die Gehalte von funktionellen Gruppen bzw. die Anzahl der vorhandenen Bindungen im Lignin auf 100 C₉ Einheiten bezogen. Man spricht in diesem Fall auch von C₉₀₀ Einheiten.

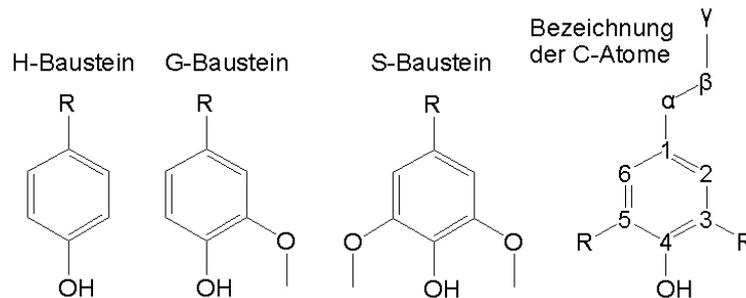


Abbildung 2: Bezeichnung der Ligninbausteine und der Kohlenstoffatome im Ligninmolekül.

In Abbildung 3 sind die wichtigsten Bindungstypen des Lignins dargestellt, und in Tabelle 2 sind ihre relativen Anteile für Fichten- und Buchenholz angegeben. Die Aryletherbindungen (α -O-4 und β -O-4) treten mit der Häufigkeit von ca. 50-65 % als die wichtigste Verknüpfungsart in den Ligninstrukturen auf. Infolge des hohen Anteils an Aryletherbindungen sind nur wenige freie phenolische Hydroxylgruppen in Laubholzligninen vorhanden. Die Syringyleinheiten beteiligen sich häufiger an β -O-4-Bindungen als Guajacyleinheiten. Neben den Aryletherbindungen befinden sich auch β - β -, β -5-, 5-5- und β -1-Bindungen im Lignin (FENGEL und WEGENER 1989).

In jüngster Zeit ist ein Dibenzodioxocin-Bindungstyp (J) durch moderne 2D- und 3D-NMR-Spektroskopie von Fichten- und Birkenholz gefunden worden (KILPELÄINEN *et al.* 1994, 1996; KARHUNEN *et al.* 1995, 1997, 1998; ÄMMÄLAHTI *et al.* 1998). Nach diesen Autoren wird diese Struktur, die einen Achterring darstellt, durch eine oxidative Kopplung von 5-5-Biphenyleinheiten mit einem Phenylpropan nicht nur im Nadel-, sondern auch im Laubholzlignin während der Ligninbiosynthese gebildet. Dibenzodioxocin befindet sich als der zweitwichtigste Bindungstyp im Nadelholzlignin mit einer Häufigkeit von 20 – 25 % aller Bindungstypen (SIPILÄ *et al.* 1998).

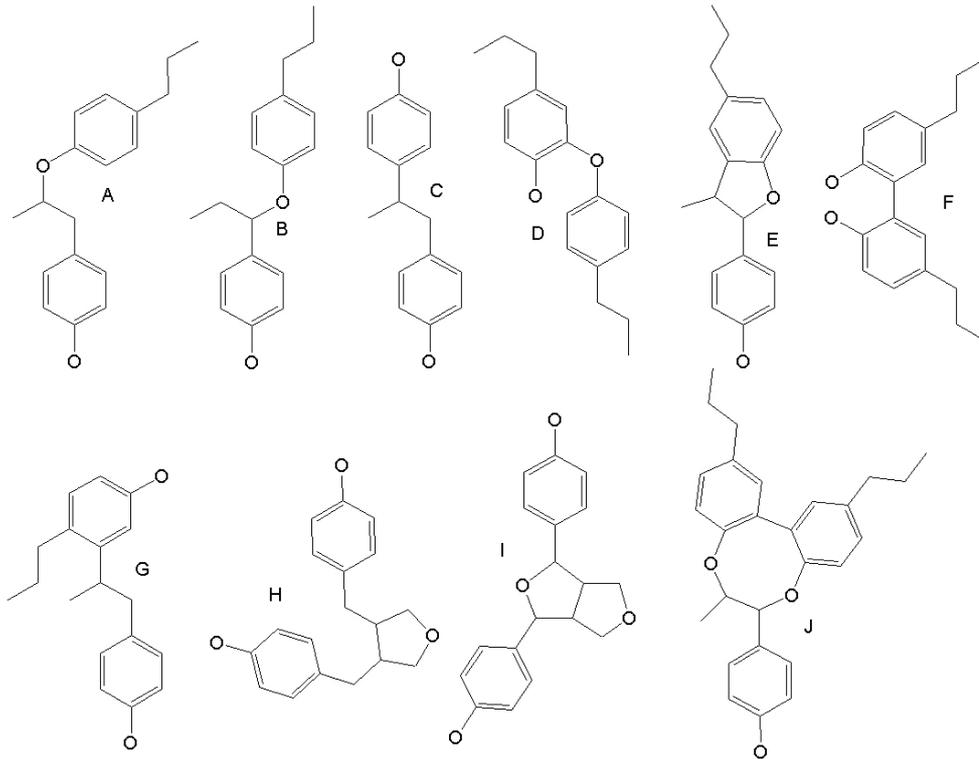


Abbildung 3: Wichtige dimere und trimere Bindungstypen innerhalb des Ligninmakromoleküls.

Tabelle 2: Anteil der diversen Bindungsarten von Fichten- und Buchen-MWLs.

Zuordnung in Abbildung 3	Bindungsarten	<i>Picea abies</i> ¹	<i>Fagus sylvatica</i> ²
		von 100 C ₉ -Einheiten	von 100 C ₉ -Einheiten
A	β-O-4	48	65
B	α-O-4	6-8	
C	β-1	7	15
D	4-O-5	3,5-4	1,5
E	β-5	9-12	6
F	5-5	9,5-11	2,3
G	α-6 / β-6	2,5-3	-
H	β-β (TFH-Typ)	2	2
I	β-β (Resinol-Typ)	-	5
	α-β	-	2,5
J	Dibenzodioxocin	*	-

¹ : ERICKSON *et al.* (1973b)

² : NIMZ (1974)

* : zuerst nachgewiesen von KARHUNEN *et al.* (1995) durch ¹³C-NMR

Während der Pyrolyse von komplexen Makromolekülen wie Lignin laufen im Regelfall mehrere Reaktionen gleichzeitig oder nacheinander ab. Die statistische Hauptkettenspaltung von linearen Polymeren lässt unterschiedliche, kleinere Fragmente entstehen, die wiederum durch weitere pyrolytische Reaktionen abgebaut werden. Somit läuft bei Polymeren eine

Pyrolyse sowohl von großen als auch kleinen Molekülen ab. Man kann also von einer komplexen Sequenz chemischer Reaktionen ausgehen, die eine Vielzahl unterschiedlicher phenolischer Abbauprodukte generiert (VORHER 1976, WAMPLER 1995; MOLDOVEANU 1998). Die Pyrolyse eines Lignin-Trimers erzeugt beispielsweise 42 unterschiedliche Komponenten (FAIX *et al.* 1988). Abbildung 4 zeigt exemplarisch fünf thermische Spaltprodukte eines typischen Lignin-Dimers.

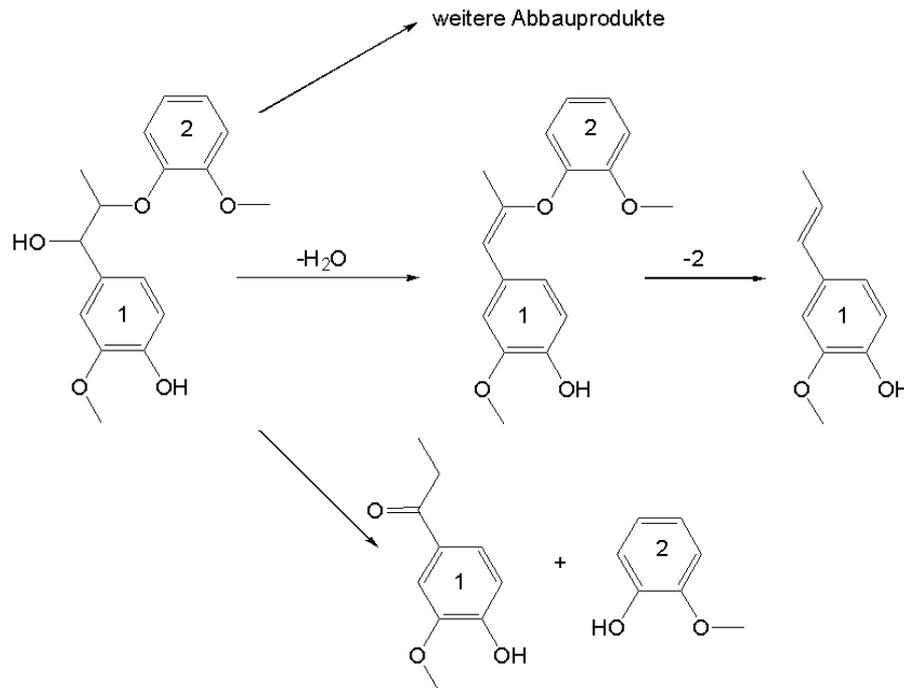


Abbildung 4: Typische thermische Ligninspaltprodukte VORHER (1976).

Grundlegende Untersuchungen zur Kinetik der thermischen Konversion von Lignin stammen zu einem großen Teil aus dem Umfeld von G. E. Domburg aus Riga. Dort ist die wirtschaftliche Verwertung von Hydrolyselignin, einem Nebenprodukt der Biomasseverzuckerung, durch Pyrolyse intensiv untersucht worden. VORHER (1976) fasst die Ergebnisse aus 13 Arbeiten in einer Übersicht zusammen (Tabelle 3).

BREDENBERG *et al.* (1986) veröffentlichten eine Literaturstudie zu Bindungsspaltungen an Ligninmodellsubstanzen. Typische Reaktionen aller Modellverbindungen sind demnach die Spaltung von aliphatischen und aromatischen Ether-Bindungen, phenolische C-O-Bindungen bleiben hingegen eher stabil. Die C-C-Bindungen in der Seitenkette sind generell stabiler. Ausnahme sind C-C-Bindungen, deren Spaltung zu Benzyl- oder Biphenylmethylradikalen führt. Auch VAN DER HAGE *et al.* (1993) berichten, dass Aryletherbindungen unter

Pyrolysebedingungen leichter gespalten werden. Demgegenüber seien C-C-Bindungen von Biphenyl-, Phenylcoumaran-, Stilben- und Resinolstrukturen stabiler.

Tabelle 3: Übersicht zur Kinetik der Ligninpyrolyse nach VORHER (1976)

Temperatur [°C]	Reaktion	Pyrolyseprodukte
bis 175	Entzug von Adsorptionswasser führt durch Schrumpfung und Verdichtung zu strukturellen Veränderungen.	Wasser
175 - 250	Abtrennung randständiger Struktureinheiten durch Spaltung von β -Aryl-Alkyl-Ethern; Intramolekulare Dehydratation schreitet fort.	Ligninbruchstücke Wasser
250 - 300	Seitenketten mit α -Hydroxyl- und Carbonylgruppen werden zwischen C_{α} - und C_{β} -Atomen gesprengt.	Phenole Aldehyde Aliphate
300 - 330	Seitenketten ohne reaktive Gruppen werden sowohl zwischen C_{α} - und C_{β} -Atomen als auch direkt am aromatischen Ring abgespalten.	Phenole Aliphate
325 - 330	Die Spaltung von C-C-Bindungen beginnt; Kondensation und Polymerisation der Spaltprodukte setzt ein.	Phenole oligomere Produkte
330 - 400	Die Hauptphase des pyrolytischen Abbaus ist erreicht, Cracken des Makromoleküls Demethoxylierung setzt ein Weiterer Abbau der Phenylpropan-Einheiten; durch Radikalverknüpfungen bilden sich die Hauptbestandteile des Pyrolysats; Biphenylbindungen bleiben stabil bis 385 °C; Phenylcoumaran und Pinoresinolstrukturen bis 400 °C	Phenole Aliphate Neutralbestandteile organische Säuren Gas Rückstand
ab 400	Die Abbaurrate geht auf einen konstanten Wert zurück; stabile Strukturen bilden sich aus.	Phenole Neutralbestandteile organische Säuren Gas Rückstand
ab 600	Der Rückstand verkohlt und flüchtige Produkte werden weiter thermisch zersetzt.	Kohle Gas

In einer Artikelserie des Autors C. P. Masuku mit wechselnden Co-Autoren (MASUKU *et al.* 1988; BREDENBERG *et al.* 1989; MASUKU 1990, 1991) wurden Spaltungsreaktionen und die gebildeten Pyrolyseprodukte der Ligninmodellsubstanzen Propylguaicol, Dimethoxyphenol, Ethylphenol und Dihydro-dehydro-diisoeugenol (2-[3-methoxy-4-hydroxyphenyl]-3-methyl-5-propyl-7-methoxy-2,3-dihydrobenzofuran, DDDI) beschrieben.

Propylguaiacol zeigt bei Temperaturen zwischen 325 °C bis 365 °C folgendes Verhalten (Abbildung 5): zuerst werden die Methyl-O-Bindungen der phenolischen Methoxygruppen gespalten (Bindungsenergie: 245 KJ/mol), danach spalten sich die Aromat-O-Bindungen (Energie: 356 KJ/mol) und die $C_{\text{arom}}-C_{\text{aliph}}-C$ -Bindungen. Hauptprodukte sind Pyrocatechole. Mit zunehmender Temperatur steigt der Gehalt an gebildeten Phenolen von 10 auf 20 % an. Der Anteil an gebildeten Pyrocatecholen sinkt von 90 % auf 80 %. Auch bei der Pyrolyse von Dimethoxyphenolen bei Temperaturen zwischen 325 °C bis 365 °C bilden sich überwiegend Dihydroxyaromaten durch Demethylierung der Methoxygruppe (MASUKU 1991).

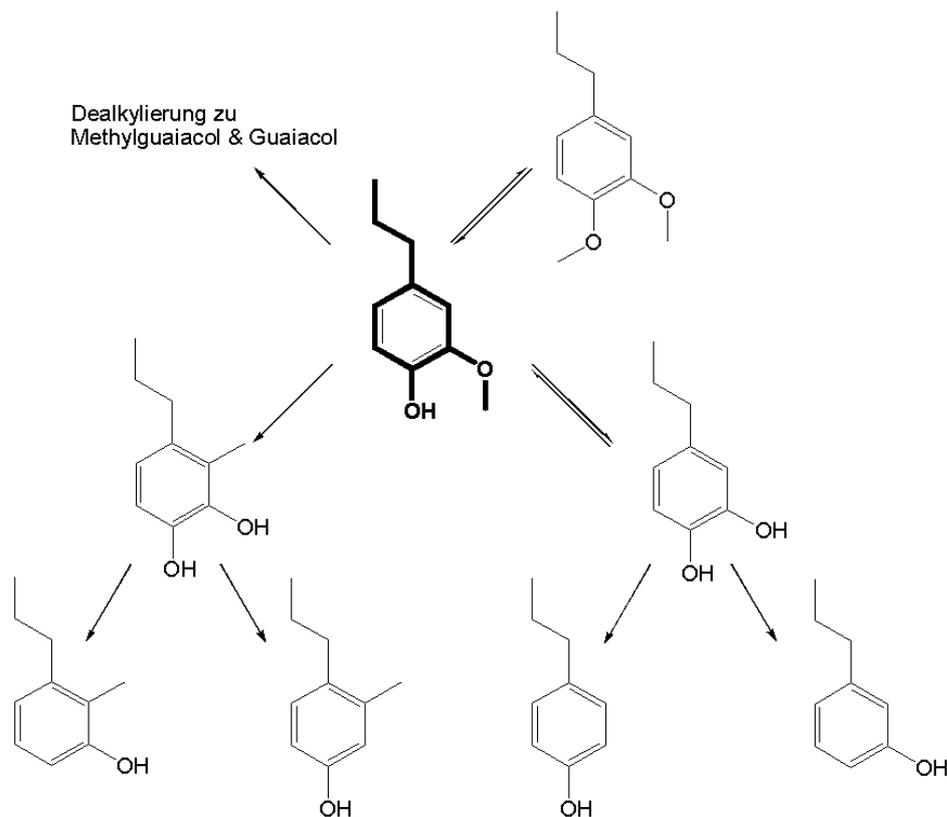


Abbildung 5: Reaktionswege bei der Pyrolyse von Propylguaiacol im Temperaturbereich 325 °C bis 375 °C (MASUKU *et al.* 1988).

BREDENBERG *et al.* (1989) pyrolysierten DDDI eine Stunde lang bei Temperaturen zwischen 330 °C und 400 °C. Aus den Massenspektren der Zersetzungsprodukte leiteten die Autoren sieben Strukturen ab, die sie mit der unveränderten DDDI-Struktur verglichen (Abbildung 6). Dadurch konnten sie Rückschlüsse auf Bindungsspaltungen und andere Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen ziehen. Niedrige Temperaturen induzieren hauptsächlich Spaltungen von C-O-Bindungen, so dass die Dimerstruktur der Modellsubstanz erhalten bleibt. Mit steigender Temperatur werden mehr C-C-Bindungen gespalten, was zur

Bildung von Monomeren führt. Bei 330 °C werden 5-10 % der Dimere gespalten, bei 400 °C 70-95 %. Außer Bindungsspaltungen treten auch Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen auf. Höhere Pyrolysetemperaturen und damit einhergehende verstärkte Monomerbildung fördert Rekombinationsreaktionen (Etherbildung, Produkt C).

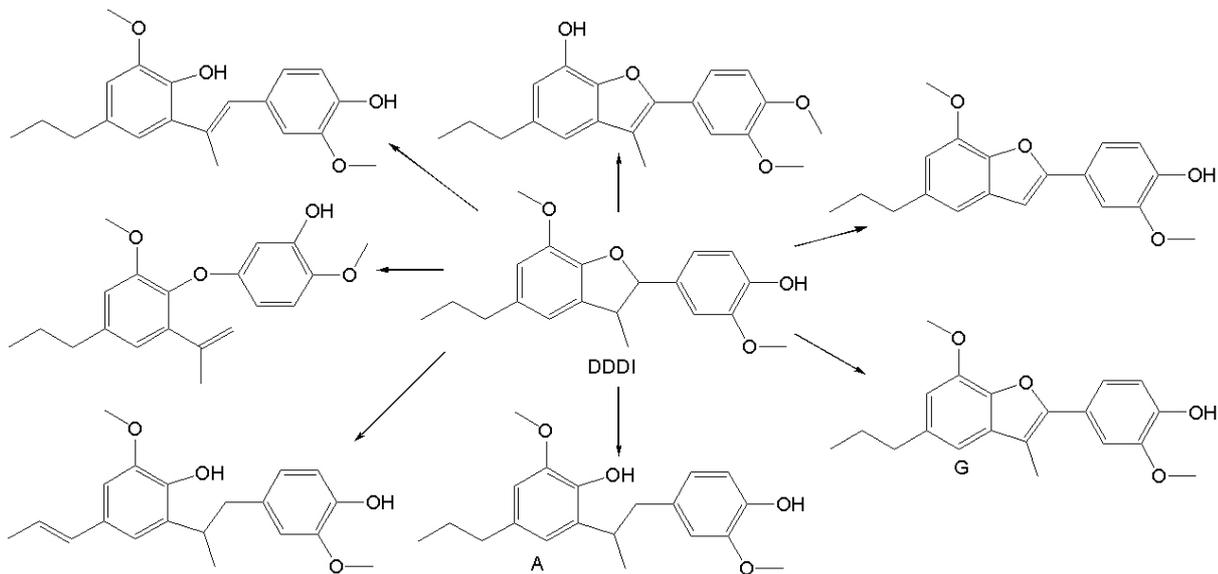


Abbildung 6: Bildung von 7, teilweise stark spekulativen Strukturen aus Dihydro-dehydro-diisoeugenol (DDDI) nach BREDENBERG *et al.* (1989). A und G sind die vornehmlich gebildeten Strukturen.

Ein Vergleich der Zersetzungsprodukte von Methyl-, Ethyl- und Propylphenol nach ein- bis elfstündiger Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 330 °C und 400 °C zeigt einen direkten Zusammenhang der Reaktivität mit der Länge der Alkyl-Seitenkette MASUKU (1990). Die Hauptreaktion ist die Seitenkettenspaltung. Als Nebenreaktionen werden Methylierung, Isomerbildung und Dehydroxylierung des aromatischen Rings beobachtet. Als Hauptprodukt bildet sich Phenol. Nebenprodukte sind methylierte Alkylphenole, Isomere und aromatische Systeme (Arene). Die Reaktionsprodukte und mögliche radikalische Reaktionswege sind am Beispiel von Ethylphenol Abbildung 7 dargestellt.

BRITT *et al.* (1995, 2000) untersuchten an Silicaoberflächen über Si-O-C-Bindungen gebundene Ligninmodellsubstanzen mit Alkyl-Aryl-Ether-Struktur (insbesondere β -Alkyl-Aryl-Ether). Aus den Ergebnissen ihrer Pyrolysen mit Phenethyl-Phenylether (PPE) leiteten sie Reaktionsmechanismen her. Die Hauptabbauprodukte von PPE sind Styrol und Phenol, in geringem Maße entstehen auch Toluol und Benzaldehyd.

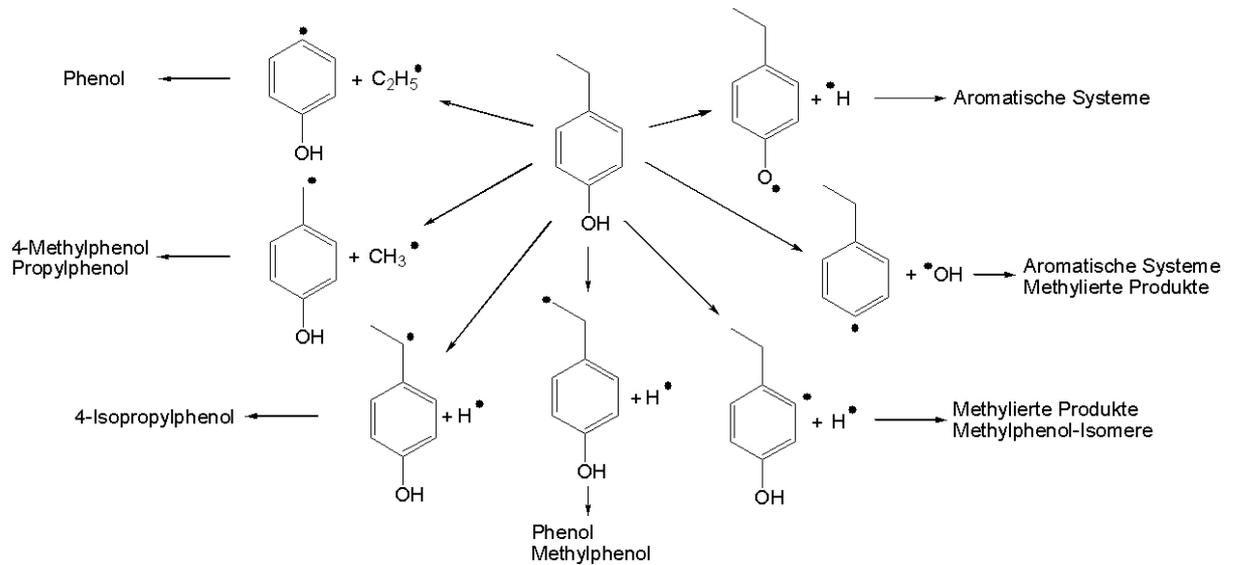
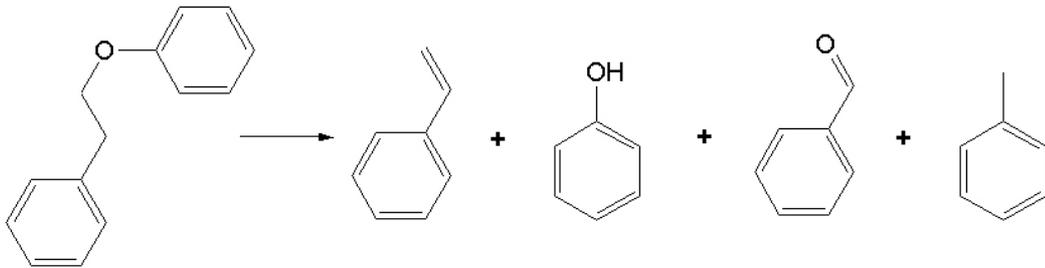


Abbildung 7: Reaktionswege bei der Pyrolyse von Ethylphenol (MASUKU 1990).

Abbildung 8: Pyrolyseprodukte von 2-Phenethyl-Phenylether (PPE). Hauptprodukte sind Styrol und Phenol, Nebenprodukte sind Benzaldehyd und Toluol (BRITT *et al.* 1995).

Zur Bildung der Hauptprodukte werden drei Reaktionsmechanismen vorgeschlagen:

KLEIN und VIRK (1983) gehen von einer Retro-En-Spaltungsreaktion aus, d. h. unter Bildung neuer Doppelbindungen findet eine Umkehrung einer Hydro-Allyl-Additionsreaktion statt. Durch die Spaltung bildet sich Styrol und ein instabiles chinoides Zwischenprodukt, das durch eine Protonen-Umlagerung weiter zu Phenol reagiert (Abbildung 9).

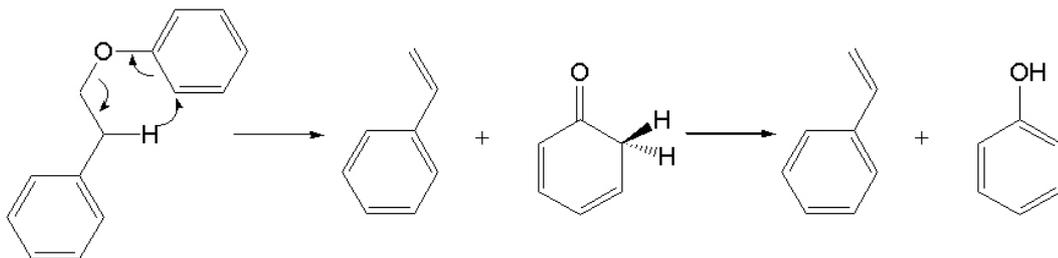


Abbildung 9: Reaktionsmechanismus der Retro-En-Spaltungsreaktion (nach KLEIN und VIRK 1983).

GILBERT und GAJEWSKI (1982) gehen von homolytischen Kettenspaltungen aus, die eine Bildung freier Radikale bewirken. Diese Spaltungen laufen bevorzugt an den schwächsten Bindungsgliedern der Kette ab (Hummel et al. 1985). Somit ist eine Phenethyl- und Phenoxyradikal-Bildung aus der Spaltung der relativ schwachen β -O-4-Bindung leicht nachzuvollziehen. Durch eine sich anschließende Kettenreaktion werden Styrol und Phenol gebildet. Dabei entzieht das instabile Phenoxy-Radikal dem PPE ein Wasserstoffatom an C_α oder C_β und das erzeugte sekundäre PPE-Radikal wird durch eine nachfolgende β -O-Spaltung stabilisiert (Abbildung 10).

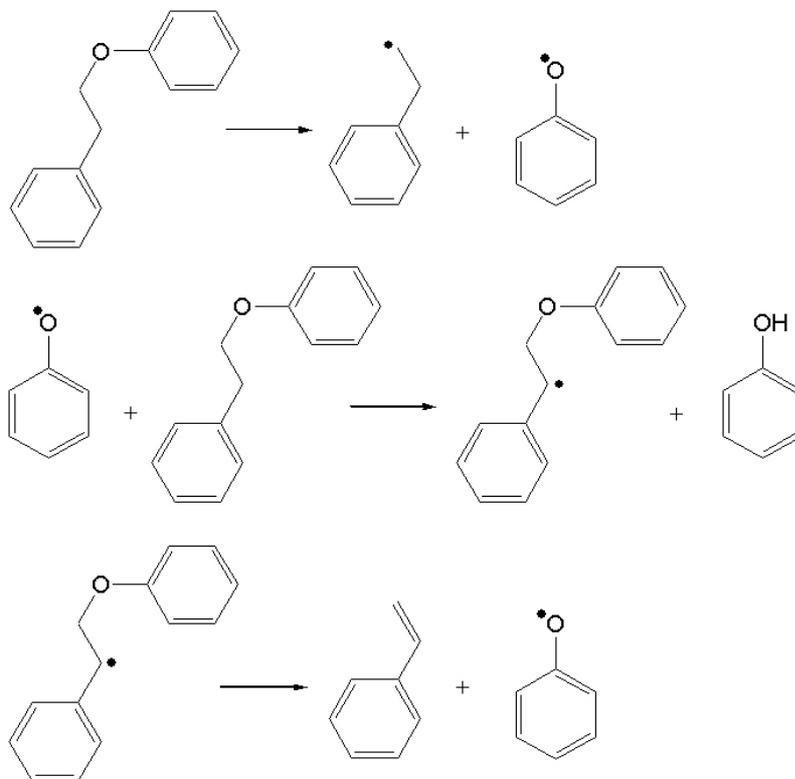


Abbildung 10: Bildung eines Phenethyl- und Phenoxyradikals durch homolytische Spaltung eines PPE-Moleküls und Reaktionsmechanismus der radikalischen Depolymerisation. Das erzeugte Phenoxy-Radikal abstrahiert ein H-Atom vom C_α -Atom des PPE-Moleküls unter Bildung von Phenol. Eine β -O-Spaltung des PPE-Radikals lässt Styrol und ein Phenoxy-Radikal entstehen (nach GILBERT und GAJEWSKI 1982).

Als dritte Möglichkeit wird ein säure-katalysierter Reaktionsablauf in Betracht gezogen (BRITT *et al.* 1995). Die Bildung von Styrol und Phenol würde hierbei durch einen elektrophilen Angriff eines Protons auf die basische Ether-Gruppe erklärt werden. Eine nachfolgende Deprotonierung des instabilen Kations führt über eine Elektronenverschiebung zur Spaltung (Abbildung 11). Diese Reaktion wird zum Teil in der frühen Phase des Ligninabbaus vermutet, wobei schwach saure phenolische Fragmente für die Säurekatalyse verantwortlich gemacht werden.

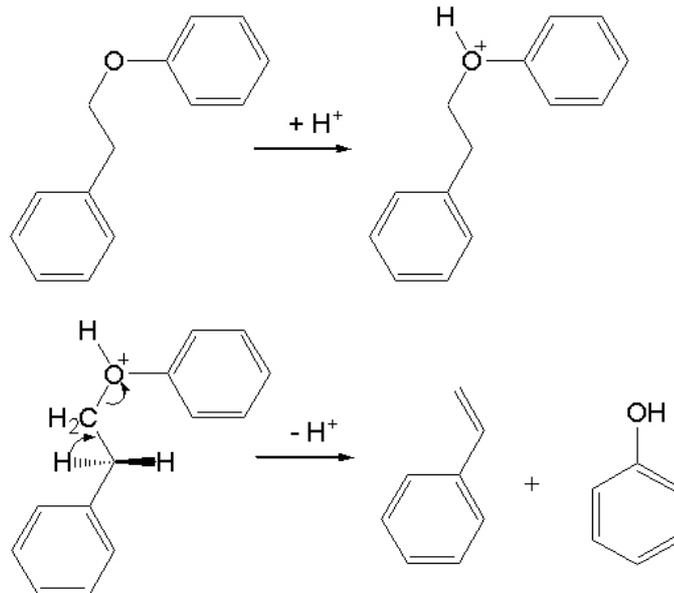


Abbildung 11: Säure-katalysierter Reaktionsmechanismus einer elektrophilen Substitution, der die Bildung von Styrol und Phenol aus PPE zur Folge hat (nach BRITT *et al.* 1995).

Für die Bildung der Nebenprodukte Toluol und Benzaldehyd schlagen BRITT *et al.* (1995) einen radikalischen Kettenreaktionsmechanismus (Abbildung 12) vor. Aus einem in Abbildung 10 dargestellten PPE-Radikal bilden sich nach einer Umlagerung Benzaldehyd und ein Toluolradikal. Das Toluolradikal abstrahiert anschließend ein Proton eines PPE-Moleküls.

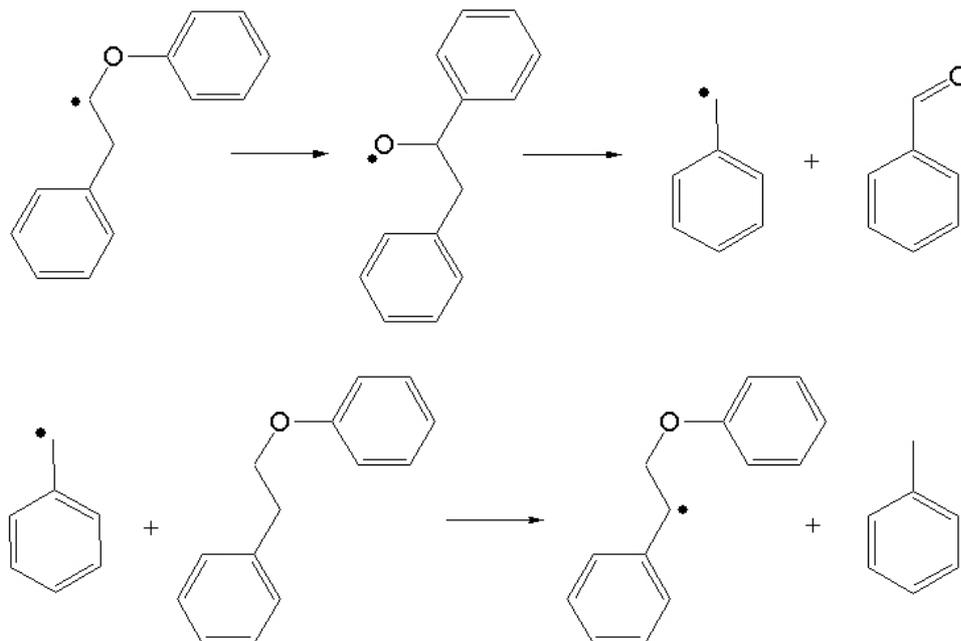


Abbildung 12: Mögliche Radikalbildung am Sauerstoffatom und Weiterreaktion zu Benzaldehyd und Toluol (BRITT *et al.* 1995).

Zusätzlich zu den Pyrolysen führten BRITT *et al.* (1995) auch säurekatalysierte Thermolysen an immobilisierten PPE durch. Im Vergleich zu den Pyrolysen nimmt die Ausbeute an Styrol stark ab. Es bilden sich neue Produkte wie Ethylbenzol und Benzol. Außerdem entstehen Rekombinationsprodukte mit zwei bzw. drei aromatischen Ringen (Abbildung 13).

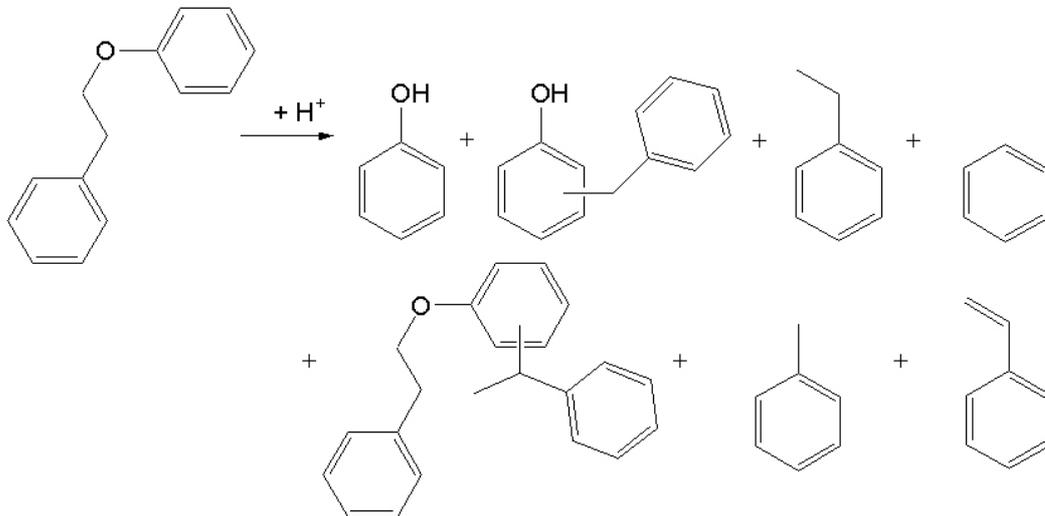


Abbildung 13: Produkte aus der säurekatalysierten PPE-Thermolyse (BRITT *et al.* 1995).

Nach einer Literaturstudie von BRITT *et al.* (1995) werden an Kohlenstoffatomen in Alkylphenolen, die die Funktion von einer Lewis- bzw. Brönstedsäure übernehmen können, durch säurekatalysierte Spaltungsreaktionen Carbenium-Zwischenstufen erzeugt. Aus diesen entstehen durch Dealkylierung, Transalkylierung und Isomerisierung des Grundgerüsts die in Abbildung 13 dargestellten Hauptprodukte. Die möglichen Reaktionswege zeigt Abbildung 14.

Im nächsten Schritt ermittelten BRITT *et al.* (1995) die Abbauprodukte von methylierten PPE. Dies ist eine Modellverbindung für β -O-4-Bindungen in G-Ligninen. Die Abbauprodukte der Pyrolyse und der säurekatalysierten Thermolyse sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 dargestellt.

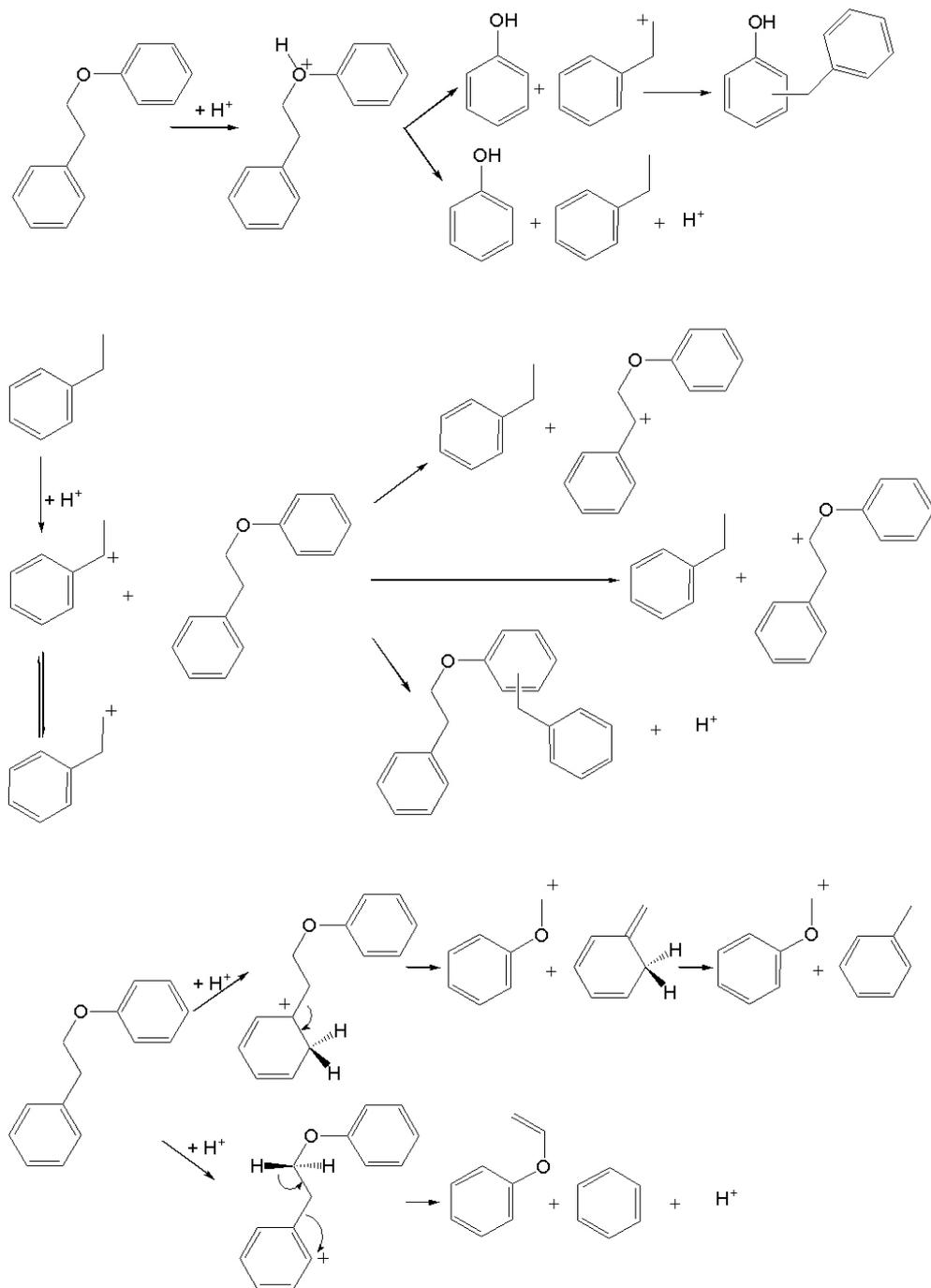


Abbildung 14: Reaktionsmechanismen für die Bildung der Hauptabbauprodukte der säurekatalysierten PPE-Thermolyse (BRITT *et al.* 1995).

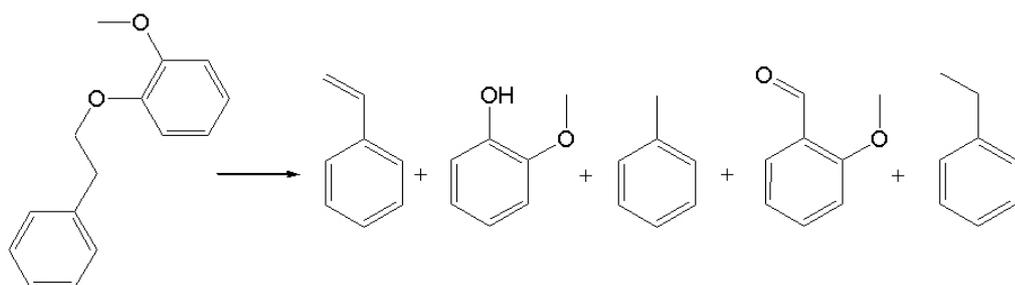


Abbildung 15: Abbauprodukte von Methoxy-PPE durch Pyrolyse (BRITT *et al.* 1995)

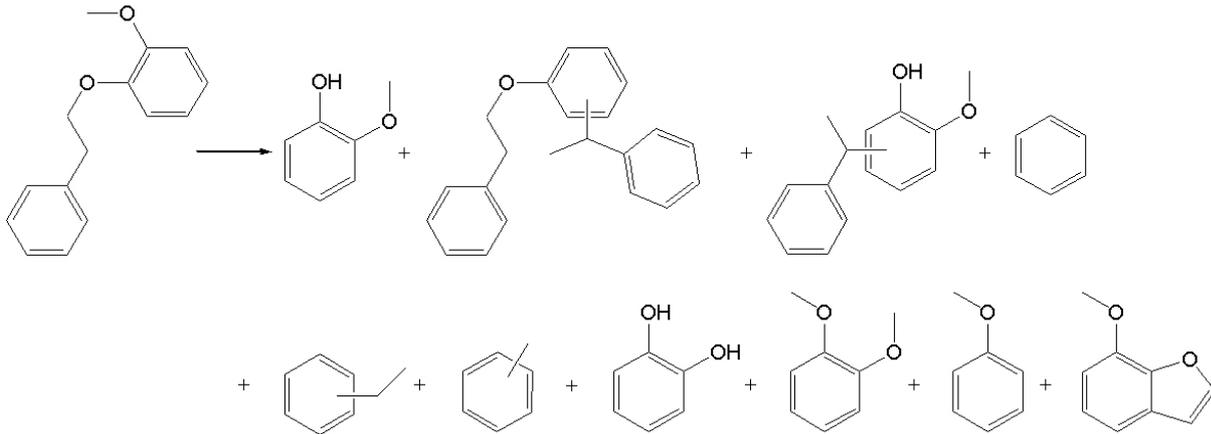


Abbildung 16: Abbauprodukte von Methoxy-PPE durch säurekatalysierte Thermolyse (BRITT *et al.* 1995).

3.1.2 Produkte der Flash-Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse

Grundsätzlich erzeugt die Pyrolyse von Biomasse vier verschiedene Fraktionen: (1) eine organische Flüssigkeit, bestehend aus einer Vielzahl von überwiegend sauerstoffhaltigen Verbindungen. Entsprechend der Viskosität der Flüssigkeit spricht man von Pyrolyseöl (niedrigviskos) oder Teer (hochviskos), (2) Wasser, welches sich in Abhängigkeit von der Dichte, Viskosität und Polarität der organischen Phase mit dieser mischt oder abtrennt, (3) Gas, welches überwiegend aus CO₂, CO und Methan besteht und (4) Koks zusammen mit Ascheanteilen. In Abhängigkeit der gewählten Pyrolysebedingungen kann der Anteil der jeweiligen Fraktionen variiert werden. Im Vordergrund steht bei der Flash-Pyrolyse das Pyrolyseöl, welches im Allgemeinen als einphasige Flüssigkeit gemeinsam mit Wasser (ca. 20-35 %) anfällt. Das Hauptprodukt Pyrolyseöl oder auch Bio-Öl wird mit Ausbeuten von 60 % bis 70 % gewonnen. Die Nebenprodukte sind Gas mit einem Gewichtsanteil von 15 % bis 20 % und Koks mit 10 % bis 15 %. Die Verteilung der entstehenden Produktgruppen bei der Flash-Pyrolyse von Holz zeigt Abbildung 17.



Abbildung 17: Einfaches Ausbeuteschema der Holzpyrolyse

3.1.3 Technische Verfahren der Flash-Pyrolyse

Um die vorgegebenen Prozessbedingungen zu erreichen, wurde eine Reihe von Reaktortypen entwickelt, die mit Ausnahme der Trocknung, Mahlung und der Kreisgasführung, nach dem in Abbildung 18 dargestellten Anlagenschema aufgebaut sind.

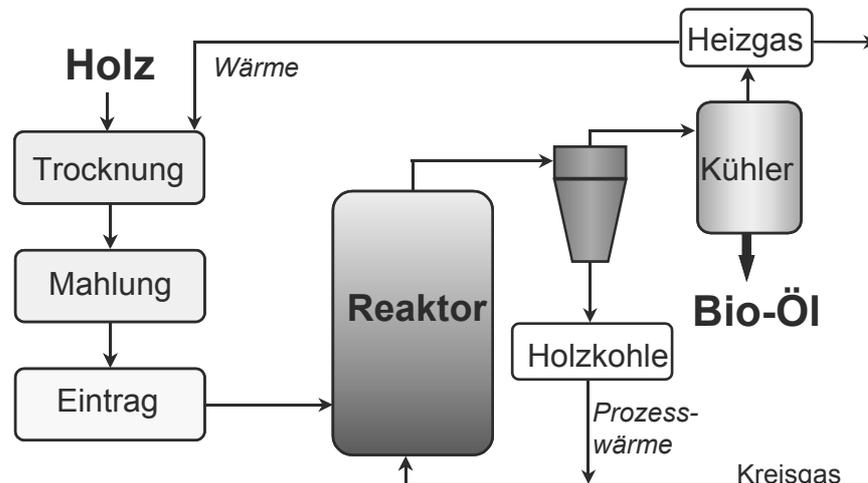


Abbildung 18: Anlagenschema der Flash- Pyrolyse (MEIER und HENRICH 2004).

Im Wesentlichen unterscheiden sich die Bauformen von Pyrolyseanlagen in der technischen Ausführung der Reaktoren. Man kann grundsätzlich zwischen Anlagen mit und ohne Sand als Wärmeträger unterscheiden.

3.1.3.1 Reaktoren mit Sand als Wärmeträger

Reaktoren mit stationärer Wirbelschicht

Die Pyrolysereaktoren mit stationärer Wirbelschicht unterscheiden sich nicht wesentlich von anderen Wirbelschichten, wie sie beispielsweise in der Kohlevergasung eingesetzt werden. In eine mit einem inerten Wirbelgas fluidisierte 450 bis 500 °C heiße Sandwirbelschicht werden Biomassepartikel eingetragen. Die dort entstehenden flüchtigen Bestandteile und die Koks-partikel werden mit dem Wirbelgas gemeinsam aus der Reaktorzone ausgetragen. Außerhalb der Reaktionszone werden die Gase von Feststoffpartikeln in einem Zyklon getrennt und anschließend schlagartig abgekühlt. Die Kühlung erfolgt in der Regel über Strahlwäscher (MEIER 2001).

Anlagen mit stationären Wirbelschicht-Reaktoren werden unter anderem im kanadischen Vancouver von der Firma *Dynamotive* betrieben. Eine 100 tato-Anlage wurde in West Lorne

(Ontario, Kanada) aufgebaut (DYNAMOTIVE 2006). Das von Dynamotive genutzte Verfahren ist unter dem Markennamen BiothermTM geschützt. Eine Pilotanlage ähnlichen Typs, mit einem Durchsatz von 6 tato und integrierter Koksverbrennung ist von der englischen Firma Wellman in Oldbury gebaut worden. (MEIER und HENRICH 2004).

Reaktoren mit zirkulierender Wirbelschicht

In Reaktoren mit zirkulierender Wirbelschicht wird zusätzlich zu den entstehenden Pyrolyseprodukten auch das Bettmaterial mit dem Wirbelgasstrom ausgetragen. Die Feststoffe werden über Zykclone abgetrennt und der Gasanteil gekühlt. Der Wirbelsand wird durch Verbrennung der Holzkohle erhitzt und gelangt erneut in den Reaktor. Der Vorteil dieser Anlage ist, dass die Verweilzeiten der Aerosole im Reaktorraum und die Aufheizzeit sehr kurz sind. Der Prozess wird daher auch von der Firma *ENSYN* als **Rapid Thermal Processing (RTPTM)** vermarktet. Es existieren Anlagen zwischen 20 kg/h bei VTT (Finnland) und 70 tato in den USA (ENSYN 2006). Der italienische Stromkonzern ENEL betreibt ebenfalls eine derartige Anlage zu Versuchszwecken.

Reaktor mit rotierendem Konus

Dieses Prinzip ist von der Universität Twente (Niederlande) entwickelt und von der Firma *BTG (Biomass Technology Group)* im niederländischen Enschede im Pilotmaßstab (Durchsatz von 5 tato Biomasse) umgesetzt und vermarktet worden. Das System besteht aus einem inneren stationären und einem äußeren rotierenden Konus, welcher durch einen Motor angetrieben wird. In dem entstehenden Spalt werden zerkleinerte Biomasse und heißer Sand durch Zentrifugalkraft nach oben getrieben und zwischen den Konuswänden verdampft. Der abgekühlte Sand wird mit dem entstehenden Koks abtransportiert und über einen Holzkohlebrenner wieder erhitzt. Die optimale Größe der Holzpartikel beträgt 4-6 mm (BRIDGWATER und PEACOCKE 2000). Derzeit wird eine 4 tato Anlage von BTG betrieben, eine weitere Anlage, mit einer Kapazität von 50 tato wurde von BTG und der Firma *Genting (Kuala Lumpur)* in Malaysia zur Pyrolyse von aus Ölpalmschalen aufgebaut und befindet sich im Probetrieb (VENDERBOSCH *et al.* 2006).

Doppelschneckenreaktor (LR, Lurgi-Ruhrgas Reaktor)

Am Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) wird das BIOLIQ-Verfahren entwickelt, bei dem Biomasse über die Zwischenstufen Pyrolyse, Vergasung und Fischer-Tropsch-Synthese zu flüssigen Treibstoffen verarbeitet werden soll. Zur Erforschung des Prozessschrittes Pyrolyse

betreibt das FZK einen Doppelschneckenreaktor mit einem Durchsatz von 15 kg/h. Bei diesem System werden ca. 500 °C heißer Sand als Wärmeträger und Strohhacksel mit einer Doppelschnecke transportiert und durchmischt. Die Pyrolysegase werden kondensiert, der Koks wird mit dem Sand aus dem Reaktor ausgetragen und anschließend davon getrennt (ANONYMUS 2004). Das seit etwa 40 Jahren von der Industrie zur Umsetzung von Erdölrückständen betriebene System zeichnet sich vor allem durch seine kompakte und preiswerte Bauart aus. Die Errichtung eines Doppelschneckenreaktors mit einem Durchsatz von 12 Tonnen Biomasse pro Stunde ist in Planung (HENRICH 2004).

3.1.3.2 Reaktoren ohne Sand als Wärmeträger

Vakuumpyrolyse

Die Vakuumpyrolyse gilt als eine Sonderform der Flash-Pyrolyse. Sie hat den Vorteil von sehr kurzen Verweilzeiten der Pyrolysegase im Reaktor. Von Nachteil ist die langsame Wärmeübertragung im Reaktor, so dass es zu langen Aufenthaltszeiten (30 bis 45 Minuten) des Eintragsgutes kommt. Außerdem setzt diese Technik einen erhöhten technischen und apparativen Aufwand voraus. Es existierte eine Anlage mit 35 t/d der Firma PYROVAC (Jonquière, Kanada) zur Verarbeitung von Rindenabfällen (MEIER und HENRICH 2004). Diese ist allerdings nicht mehr in Betrieb.

Ablative Pyrolyse

Wird Biomasse an einer heißen Oberfläche verdampft, spricht man von ablativer Pyrolyse. An der Kontaktstelle zwischen Biomasse und einer heißen Oberfläche bildet sich ein Flüssigkeitsfilm, welcher rasch verdampft. Die entstehenden Gase können anschließend zu Pyrolyseöl kondensiert werden. Bei diesem Prinzip spielt die Größe der Biomassepartikel eine untergeordnete Rolle.

Es existieren Laboranlagen an der Aston University in Birmingham (England) (BRIDGWATER und PEACOCKE 2000) und in Hamburg bei der Firma *PyTEC (Lüneburg)* (MEIER *et al.* 2004). Eine *PyTEC*-Pilotanlage mit einem Durchsatz von 6 t/d wurde im Januar 2006 in Bülkau (Deutschland) eingeweiht (MEIER 2006).

3.2 Pyrolyseöl

3.2.1 Charakterisierung des Pyrolyseöls

Pyrolyseöle werden im Englischen oft als "tar" (Teer), "bio-oil" (Bio-Öl) oder "bio-crude-oil" (Bio-Roh-Öl) bezeichnet, obwohl sie sich aufgrund ihres polaren Charakters nicht mit anderen flüssigen fossilen Kohlenwasserstoffen mischen lassen. Im deutschen Sprachraum sind die Bezeichnungen Bio-Öl, Pyrolyseöl und Pyrolyseflüssigkeit gebräuchlich. Sie sind je nach Wassergehalt ein- oder zweiphasig und weisen eine dunkelrote bis dunkelbraune Farbe auf. Ihr leicht stechender Geruch erinnert an geräucherte Nahrungsmittel. Der Heizwert von Pyrolyseölen beträgt ca. 17 MJ/kg (normales Heizöl: 42-44 MJ/kg), ihr pH-Wert schwankt zwischen 2 und 3. Die Viskositäten können stark variieren und hängen in hohem Maße mit dem jeweiligen Wassergehalt, dem Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen und der molaren Masse der oligomeren Bestandteile zusammen (CZERNIK 1994; OASMAA und KUOPPALLA 2003; OASMAA *et al.* 2003). Nach der Pyrolyse verbleiben die meisten mineralischen Bestandteile im entstehenden Koks, welcher über Zyklone aus dem Gasstrom abgeschieden wird. Das Pyrolyseöl enthält somit nur sehr geringe Anteile an Asche in der Größenordnung von < 0,1 % (u. a. DIEBOLD 1999).

Die Zusammensetzung eines durchschnittlichen Holz-Pyrolyseöls zeigt Abbildung 19. Sie variiert je nach Pyrolyseprozess (MAGGI und DELMON 1994). Der Wassergehalt wird gewöhnlich mit der Karl-Fischer-Titration bestimmt. Das Wasser stammt einerseits aus dem Feuchtegehalt des Eintragungsgutes und entsteht andererseits durch Spaltungsreaktionen. Die flüchtigen, monomeren Komponenten können größtenteils mittels gaschromatographischer Methoden identifiziert werden und bestehen aus einer Mischung von organischen Säuren, Aldehyden, Acetalen, Halbacetalen, Alkoholen, Olefinen, Phenolen und Furanen (MILNE 1997, MEIER *et al.* 1997). Eine Liste von Annähernd 200 Pyrolyseprodukten aus Lignin und Cellulose veröffentlichten FAIX *et al.* (1990, 1991). Sie beruht auf analytischen Pyrolyse-GC/MS-Untersuchungen. Für die Analyse der polaren, nicht-flüchtigen Bestandteile schlagen OASMAA und MEIER (2002) flüssigkeitschromatographische Methoden vor. Das wasserunlösliche Pyrolyselignin besteht aus phenolischen Komponenten und wird ausführlich in Kapitel 3.3 behandelt. Nach FRATINI *et al.* (2006) liegt es in Form von Nanopartikeln im Pyrolyseöl vor.

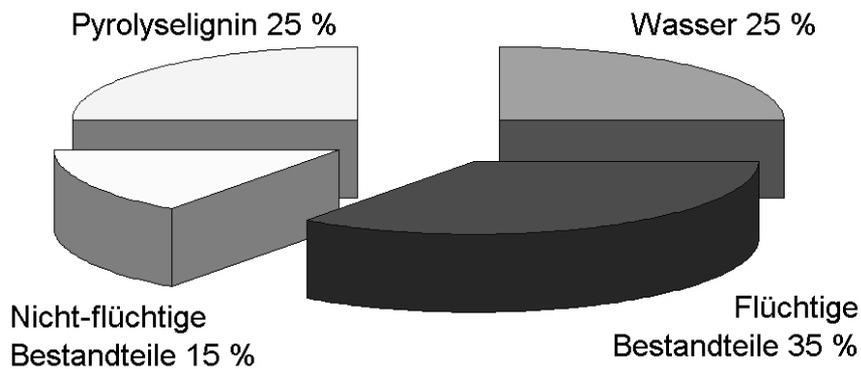


Abbildung 19: Durchschnittliche Zusammensetzung eines Pyrolyseöls (OASMAA und MEIER 2002)

Pyrolyseöle aus Rinde weichen von dem in Abbildung 19 dargestellten Schema ab. Sie neigen zu höheren Tannin- und Proteingehalten und sind aufgrund des hohen Extraktstoffgehaltes häufig zweiphasig (DIEBOLD 1999; OASMAA *et al.* 2003). Sie können auch kristalline Agglomerate aus Fetten und Wachsen enthalten (GARCIA-PEREZ *et al.* 2006).

3.2.2 Verwendung von Pyrolyseölen

Eine Übersicht über die aktuelle bzw. in kurzen Zeithorizonten umsetzbare Verwendung von Pyrolyseöl veröffentlichten CZERNIK und BRIDGWATER (2004). RADLEIN (1999) untersuchte grundlegend die Möglichkeiten der chemischen Verwertung von Fraktionen und isolierten Einzelsubstanzen, ohne die wirtschaftliche Umsetzbarkeit der Prozesse zu berücksichtigen. Eine Zusammenfassung der thermischen/energetischen und chemischen/stofflichen Nutzungsmöglichkeiten zeigt Abbildung 20. Die thermische Verwendung von Pyrolyseöl überwiegt deutlich die chemische Nutzung.

Wärmeerzeugung in Heizkesseln

Die Firma *Red Arrow* verbrennt Nebenprodukte aus der Raucharomen-Produktion in einem 5 MW Heizkessel und deckt damit den Wärmebedarf der Fabrik (FREEL 1996). VTT und der finnische Energiekonzern *Oilon Oy (Lahti)* erforschen intensiv die Verbrennung von Pyrolyseölen aus Waldrestholz in einem 8 MW Heizkessel mit dem Ziel, dieses in Kesseln mit Kapazitäten von bis zu 45 MW einzusetzen (OASMAA *et al.* 2001; PyNe 2006).

Verbrennung in Turbinen und Dieselmotoren

Die kanadische Firma *Dynamotive* nutzt eine Turbine (2,5 MW_{el}) der Fa. *Oreda* zur Erzeugung von Strom und Wärme aus Pyrolyseölen aus Abfällen eines Parkettwerkes und plant

die Errichtung von drei weiteren Anlagen mit einer Kapazität von je 200 t/a in der Ukraine und in Litauen (DYNAMOTIVE 2006). GUST *et al.* (2003) berichten über Versuche Pyrolyseöl in Dieselmotoren zu verbrennen. Zur motorischen Nutzung wurden in der Einspritzpumpe, an Leitungen und besonders an den Einspritzdüsen Modifikationen bezüglich der Korrosionsfestigkeit vorgenommen. Die Firma *PyTEC* erprobt derzeit die Verbrennung von Pyrolyseöl aus Sägewerksabfällen in einem modifizierten 12 Zylinder Diesel-Motor eines Blockheizkraftwerkes (PyTEC 2006).

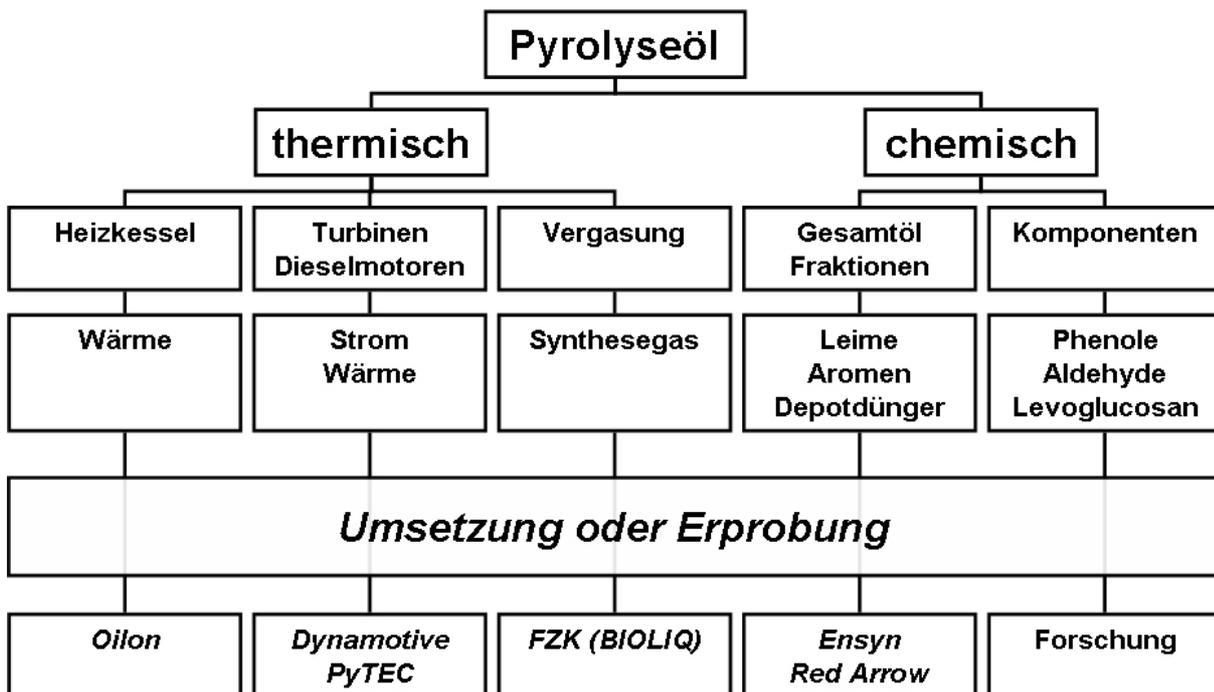


Abbildung 20: Verwendungsmöglichkeiten von Pyrolyseöl nach MEIER (2004).
In der unteren Zeile sind beispielhaft Firmen aufgeführt, die diese Technik umsetzen oder erproben.

Vergasung

Am Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) wird das zweistufige BIOLIQ-Verfahren zur energetischen Verwertung von Biomasse entwickelt (HENRICH *et al.* 2005). In diesem System soll Biomasse dezentral in kleinen Pyrolyseanlagen verflüssigt und mit der entstandenen Holzkohle zu einer breiigen, pumpfähigen Masse (Slurry) angemischt werden. In dieser kompakten und gut transportfähigen Form soll die Biomasse in zentralen Flugstromvergasern unter Druck zu einem teerfreien Synthesegas konvertiert werden. Die Weiterverwertung der Synthesegase zu Kraftstoff (Fischer-Tropsch) oder Methanol würde durch die bereits unter Druck bereitstehenden Gase vereinfacht. Der Vorteil des Slurrys liegt bei diesem System darin, dass durch die Verringerung des Volumens pro Energieeinheit die Transport-

kosten im Vergleich zu fester Biomasse deutlich reduziert werden können. Außerdem ist das Einbringen von Flüssigkeiten in den Druckreaktor im Vergleich zu Feststoffen verfahrenstechnisch einfacher (HENRICH und DINJUS 2003; HENRICH *et al.* 2004).

Chemische Nutzung der Fraktionen oder des gesamten Öls

Die Firma *Red Arrow* vertreibt seit über zehn Jahren wässrige Fraktionen von Pyrolyseöl als Raucharomen (UNDERWOOD 1992). Die Firma *Ensyn* erforscht die Möglichkeit, Pyrolyseölfractionen zu Klebstoffen zu verarbeiten und hat in diesem Bereich verschiedene Patente angemeldet (u. a. GIROUX *et al.* 2003; FREEL *et al.* 2005). Eine Möglichkeit zur chemischen Nutzung des Gesamtöls ist die Umsetzung mit stickstoffhaltigen Verbindungen zu einem Depotdüngemittel. Dieses kann im Boden langsam zu Nitrat mineralisiert werden (HANSER 2002). Die Firma *Dynamotive* stellte Kalziumsalze (Produkt-Name: BioLime) aus Kalk und Pyrolyseöl her, die u. a. SO_x- und NO_x-Emissionen reduzieren können (ZHOU 1997). BioLime könnte auch im Winter als umweltfreundliches Streusalz eingesetzt werden (OEHR *et al.* 1993). Verschiedene Firmen und Institute erforschen die Verwendung von Pyrolyseölfractionen zur Herstellung von Klebstoffen. Das National Renewable Energy Laboratory (NREL, USA) und die Firmen *Biocarbons*, *Ensyn*, *Pyrovac* und *Chimar* halten dazu diverse Patente (HIMMELBLAU 1991; CHUM und KREIBICH 1992; ROY *et al.* 2000; TSIANTZI und ATHANASSIADOU 2000; GIROUX *et al.* 2003).

Chemische Nutzung einzelner Komponenten

Die Firma *Red Arrow* hält Patente zur Produktion von Hydroxyacetaldehyd (STRADEL und UNDERWOOD 1995) aus Cellulose. Es wird zur Bräunung von Lebensmitteln eingesetzt. Mit der Herstellung und der potentiellen Verwendung von Levoglucosan befassen sich mehrere Forschergruppen (SCOTT *et al.* 1995; DOBELE *et al.* 2001; RADLEIN 2002). Aus Levoglucosan können Arzneimitteln und biologisch abbaubarer Tenside synthetisiert werden. GRAVITIS *et al.* (2000) untersuchen die Gewinnung von Furfural und Furan aus Pyrolyseöl. Diese sind ebenso wie Levoglucosan Ausgangsprodukte für chemische Synthesen. Es können daraus Arzneimittel, Polymere sowie Pflanzenschutzmittel hergestellt werden. *Chemviron Carbon* vermarktet Essigsäure aus flüssigen Nebenprodukten, die bei der langsamen Pyrolyse von Holz zur Holzkohleherstellung anfallen (CHEMVIRON 2006). Analog könnte die Essigsäure aus Flash-Pyrolyseölen isoliert und vermarktet werden.

3.2.3 Alterung von Pyrolyseölen

Bedingt durch den Herstellungsprozess ist Pyrolyseöl kein Produkt mit thermodynamischem Gleichgewicht. Dieses stellt sich erst im Laufe der Lagerzeit durch chemische Reaktionen ein. Dabei steigen Wassergehalt und molare Masse an (CZERNIK 1994; OASMAA und KUOPPALA 2003). Der Gehalt an reaktiven monomeren Komponenten wie Vinylguaiacol und 3-Hydroxy-5,6-(4H)-pyran-4-on sinkt ab (MEIER *et al.* 2002). Der Gehalt von Ethern, Estern und Carbonylen steigt (DIEBOLD 1999; OASMAA und KUOPPALA 2003).

Mögliche Reaktionen während der Lagerung von Pyrolyseöl führt DIEBOLD (1999) auf:

- Aldehyde und Phenole bilden Harze und Wasser
- Ungesättigte Komponenten bilden Polyolefine
- Alkohole bzw. Aldehyde und Luftsauerstoff bilden Peroxyde
- Peroxyde bilden Radikale, die Polymerisation von Olefinen katalysieren
- Organische Säuren und Alkohole bilden Ester und Wasser
- Organische Säuren und Olefine bilden Ester
- Aldehyde und Wasser bilden Hydrate
- Aldehyde und Alkohole bilden Hemiacetale oder Acetale und Wasser
- Aldehyde bilden Oligomere und Harze
- Aldehyde und Proteine bilden Oligomere
- Organischer Schwefel induziert Polymerisationsreaktionen

Nach SCHOLZE (2002) wird die Lagerstabilität des Pyrolyseöls von Pyrolyselignin beeinflusst. Diese Annahme wird auf Beobachtungen von PANAGIOTIS (1998) zurückgeführt, wonach Pyrolyselignin unter alkalischen Bedingungen mit Formaldehyd zu größeren Molekülen kondensiert. OASMAA (2003) bestätigte Scholzes Vermutung und wies sowohl eine Zunahme des Gehaltes an Pyrolyselignin als auch eine Zunahme der mittleren Molmasse des Pyrolyselignins im gealterten Pyrolyseöl nach. SANS-Untersuchungen (engl.: small angle neutron scattering) von FRATINI *et al.* (2006) zeigten, dass sich während der Alterung von Pyrolyseölen verzweigte Pyrolyselignin-Agglomerate bilden.

3.3 Pyrolyselignin

Es gibt drei wesentliche Arbeitsgruppen, die zum Thema Pyrolyselignin gearbeitet haben. Desmond Radlein und Jan Piskorz (RTI-Resource Transforms International, Canada) haben den Begriff Pyrolyselignin geprägt, Dietrich Meier, Britta Scholze und Christian Hanser (BFH) entwickelten die Fällungsmethode zur Erzeugung pulverförmigen Pyrolyselignins, Anja Oasmaa und Kai Sipilä (VTT) erarbeiteten eine Extraktionsmethode zur Reinigung von Pyrolyselignin aus Waldresthölzern. Die Arbeiten dieser Gruppen werden nachfolgend dargestellt.

3.3.1 Entstehung, Definition und Gewinnung

Nach PISKORZ *et al.* (1989) werden bei der Pyrolyse von Biomasse ca. 80 % des Lignins depolymerisiert. Die resultierenden thermisch abgebauten mono- und oligomeren Verbindungen finden sich im Pyrolyseöl wieder. In der Fachwelt werden zwei unterschiedliche Entstehungsmechanismen für die Oligomere diskutiert: die "Recombine"- und die "Thermal Ejection"-Theorie (deutsch: "Rekombinierungs-" und "Thermische-Freisetzungstheorie") (PISKORZ *et al.* 1995; LEDE *et al.* 1997, 1999; SCHOLZE *et al.* 2001; HANSER 2002; FRATINI 2006). Die Recombine-Theorie geht davon aus, dass das Lignin während der Flash-Pyrolyse zu Monomeren gespalten wird, die sich dann während des Kondensationsprozesses zu Oligomeren verbinden. Die Thermal Ejection-Theorie besagt, dass das Pyrolyselignin aus größeren Bruchstücken des nativen Lignins besteht, die während der Pyrolyse aus dem Lignin freigesetzt werden.

Ende der 1980er Jahre veröffentlichten RADLEIN *et al.* (1987) und PISKORZ *et al.* (1988) als erstes Forscherteam ^{13}C -NMR-Spektren eines wasserunlöslichen Teers, der sich nach Wasserzugabe als organische Phase vom restlichen Pyrolyseöl absetzt. Diese klebrige, braune Masse enthält viele oligomere ligninstämmige Verbindungen phenolischen Charakters. Wegen der Ähnlichkeit zu ^{13}C -NMR-Spektren von Ligninen und DHPs, nannten sie diese Substanz Pyrolyselignin (engl: pyrolytic lignin, kurz: PL). Eine besser reproduzierbare Methode zur Pyrolyseligninisolierung ist die Ausfällung durch langsames Zufügen von Öl zu Wasser (MEIER und SCHOLZE 1997; OASMAA *et al.* 1997; SIPILÄ *et al.* 1998). Diese wird in jüngerer Vergangenheit bevorzugt, da das erzeugte pulverförmige Pyrolyselignin weniger zuckerstämmige Produkte enthält und besser für analytische Untersuchungen geeignet ist. (SCHOLZE und MEIER 2001; SCHOLZE *et al.* 2001; HANSER 2002;

BAYERBACH und MEIER 2004). OASMAA *et al.* (2003; 2005) schlossen an die Öl zu Wasser-Fällung noch eine Dichlormethanextraktion an, um Pyrolyselignine aus Waldresthölzern von rindenstämmigen Extraktstoffen zu reinigen. Dadurch wurden zwei Fraktionen mit unterschiedlichen mittleren Molekularmassen erzeugt: die LMM-Fraktion (low molar mass) mit Mw um 400 Da und die HMM-Fraktion (high molar mass) mit Mw um 1050 Da. Die LMM-Fraktion enthielt neben niedermolekularen Pyrolyseligninkomponenten auch deutliche Anteile an monomeren ligninstämmigen Verbindungen und Extraktstoffen aus der Rinde. CHUM und BLACK (1990) und CHUM *et al.* (1993) gewannen durch Lösemittelextraktion eine Pyrolyseöl-Fraktion, die phenolische und neutrale Bestandteile enthielt. Diese, als PN (phenolics and neutrals) bezeichnete Fraktion, sollte nicht mit dem Pyrolyselignin (PL) verwechselt werden.

Nach PISKORZ *et al.* (1989) beträgt der Gehalt des durch die "Wasser zu Öl-Methode" gewonnenen Pyrolyselignins 22 % bis 28 %. Mit der "Öl zu Wasser-Methode" ermittelte u. a. SCHOLZE (2002) und SIPILÄ *et al.* (1998) einen Pyrolyseligninanteil zwischen 13 % und 40 %. Nach OASMAA *et al.* (2003; 2005) beträgt der Gehalt an HMM-Fraktion 7 % bis 9 % und an LMM-Fraktion 6 % bis 18 %. Die Schwankungen erklären sich zum Teil durch die eingesetzte Biomasse, die Pyrolyseparameter und die Methode zur Pyrolyseligningewinnung. Ferner steigt mit zunehmendem Ölalter der Gehalt an Pyrolyselignin an (u. a. OASMAA 2003).

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die durch Ausfällung in Wasser gewonnenen oligomeren phenolischen Bestandteile des Pyrolyseöls als Pyrolyselignin bezeichnet. Die teerartige zähe Masse, die durch Wasserzugabe in Pyrolyseöl entsteht, wird als Mischung aus zuckerstämmigen Abbauprodukten und Pyrolyselignin angesehen. Die durch Dichlormethanextraktion erzeugten Fraktionen des Pyrolyselignins aus Waldresthölzern sind wegen des hohen Gehalts an rindenstämmigen Extraktstoffen nur bedingt mit pulverförmigem Pyrolyselignin vergleichbar.

3.3.2 Eigenschaften des Pyrolyselignins

Pulverförmige Pyrolyselignine weisen hell- bis dunkel-, teilweise rötlichbraune Färbung auf. Sie färben sich ab Temperaturen von 60 °C dunkler und schmelzen ab 80 °C. Verglichen mit MWL weist Pyrolyselignin einen höheren Kohlenstoffanteil (zwischen 63 % und 71 %) und

einen geringeren Methoxygruppengehalt (6 % bis 16 %) auf. Die mittlere Molekularmasse beträgt 600 Da bis 1300 Da. Die Carbonylgruppengehalte variieren zwischen 1,8 % und 5,1 %, die Hydroxylgruppengehalte zwischen 10 % und 14 %. (SCHOLZE 2002). ¹³C-NMR-Spektren veröffentlichten SCHOLZE *et al.* (2001) und HANSER (2002). Im Vergleich zu MWL-Spektren wurde eine starke Signalabschwächung aliphatischer Kohlenstoffatome in β -O-4-Strukturen festgestellt. Im Bereich 35-10 ppm treten neue Signale gesättigter Aliphaten auf, die in MWL nicht vorkommen. Durch die Anwendung der DEPT-Technik (engl.: Distortionsless Enhancement by Polarization Transfer), die das Grundspektrum in mehrere Teilspektren zerlegt, konnte HANSER (2002) Methylen-Kohlenstoffatome (CH₂) im Bereich von 34-22 ppm und Methyl-Kohlenstoffatome (CH₃) im Bereich von 22-10 ppm in Spektren von Pyrolyseligninen aus Buche nachweisen. Der Autor erklärte deren Entstehung mit der Absättigung olefinischer Strukturen und der Spaltung der Propanseitenkette des nativen Lignins. Signale von β - β -Bindungen waren ebenfalls sichtbar. HC-COSY-Pulssequenzen (engl.: Correlated Spectroscopy) zeigten die vollständige Zerstörung von β -O-4-Strukturen im Lignin an. Zwischen mittlerer Molmasse der Pyrolyselignine und der Stärke des Methylenkohlenstoffsignals gab es eine direkte Korrelation. SCHOLZE und MEIER (2001) verglichen Py-GC/MS-Chromatogramme von MWL und Pyrolyselignin. Einige der typischen Abbauprodukte von intakten Lignin-Seitenketten fehlten im Pyrogramm von Pyrolyselignin. Ein Vergleich der Intensität typischer Carbonylbanden im FTIR-Spektrum mit der Elementarzusammensetzung zeigte einen direkten Zusammenhang zwischen der Sauerstoff- und Carbonylgruppengehalt im Pyrolyselignin. MEIER *et al.* (2003) leiteten aus den Untersuchungsergebnissen einen Strukturvorschlag für ein Pyrolyselignin-Pentamer ab (Abbildung 21). Es ist zu beachten, dass o. g. Ergebnisse aus grundlegenden Untersuchungen an acht pulverförmigen Pyrolyseligninen aus verschiedenen Pyrolyseprozessen stammen. Die Prozessbedingungen und das Alter der Pyrolyseöle waren größtenteils unbekannt bzw. wurden nicht publiziert. Kritisch betrachtet werden muss die dargestellte direkte Korrelation von Kohlenstoff- und Carbonylgruppengehalt, da die FTIR-Spektren auf die jeweils größte Bande normiert wurden. Diese Banden waren von Spektrum zu Spektrum verschieden. Essenziell für einen solchen Vergleich ist aber, dass alle FTIR-Spektren auf das gleiche Signal normiert werden.

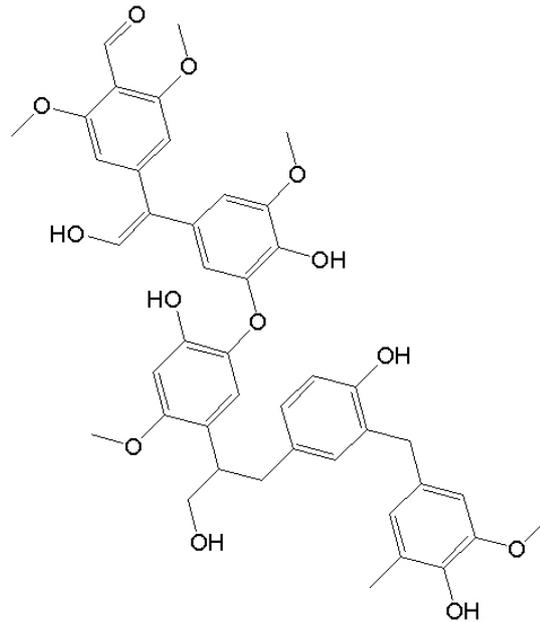


Abbildung 21: Strukturvorschlag von Pyrolyselignin nach MEIER *et al.* (2003).

OASMAA *et al.* (2003; 2005) extrahierten Pyrolyselignine aus Waldresthölzern mit Dichlormethan, da diese mit einem hohen Gehalt an rindenstämmigen Extraktstoffen verunreinigt waren. Dadurch wurden zwei Fraktionen mit unterschiedlichen mittleren Molekularmassen erzeugt: Mw um 400 Da und Mw um 1050 Da. Die Elementarzusammensetzung der Fraktionen war ähnlich: Kohlenstoff 64 % (HMM) und 66 % (LMM), Wasserstoff 6 % (HMM) und 7 % (LMM), Sauerstoff 26 % (LMM) 28 % (HMM). Nach der Fraktionierung enthielt nur noch die LMM-Fraktion rindenstämmige Extraktstoffe. Ferner wurden in GC/MS-Chromatogramm der silylierten LMM-Fraktion Peaks monomerer ligninstämmiger Verbindungen nachgewiesen.

In Zusammenarbeit mit der Universität Florenz veröffentlichte Anja Oasmaa SANS-Analysen von Pyrolyseligninagglomeraten (FRATINI *et al.* 2006). Die SANS-Technik erlaubt es, globuläre Strukturen von verzweigten Strukturen zu unterscheiden. Aus den Ergebnissen wurden drei Strukturvorschläge für Nadelholz-Pyrolyselignin abgeleitet (Abbildung 22). Diese ähneln stark der Struktur von MWL. Es ist fraglich, ob derart komplexe Strukturen eine Flash-Pyrolyse unbeschadet überstehen.

CZERNIK (1994) und OASMAA und KUOPPALA (2003) untersuchten unfraktioniertes Pyrolyseöl mittels einer analytischen GPC-Anlage mit UV-Detektor. Dabei entdeckten sie eine Zunahme der mittleren molaren Masse über die Lagerdauer. Da nahezu alle monomeren

Substanzen als ein Peak am Rand des Kalibrierbereichs retenieren, repräsentieren diese Messungen für Massen größer als 200 Da das Verhalten von Pyrolyselignin.

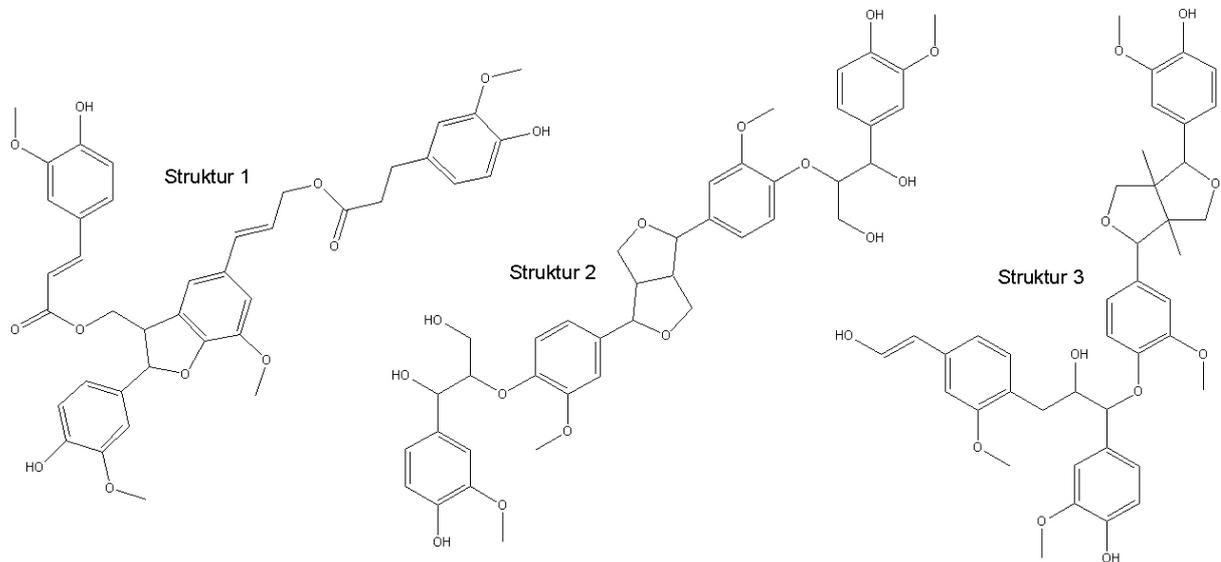


Abbildung 22: Potentielle Strukturen des Pyrolyselignins (FRATINI *et al.* 2006).

Die chemischen Eigenschaften und die Struktur von Pyrolyseligninen werden von unterschiedlichen Faktoren während der ganzen Produktionskette beeinflusst. Der eingesetzte Rohstoff, die Konfiguration des Reaktors, die Prozessparameter, das Ölalter und die Pyrolyselignin-Gewinnung spielen gleichermaßen eine große Rolle. Eine systematische Untersuchung der Produktionskette wurde jedoch bisher noch nicht durchgeführt.

4 MATERIAL UND METHODEN

4.1 Prozesse

4.1.1 Herstellung der Pyrolyseöle im Labor-Wirbelschicht-Reaktor

Die zur Herstellung der Pyrolyseöle verwendeten lignocellulosischen Materialien wurde gemahlen und anschließend gesiebt. Verwendung fand die Siebfraction mit dem Korngrößenbereich 300-500 µm. Es wurden Pyrolyseflüssigkeiten aus Kern- und Splintholz von Laub- und Nadelhölzern, aus Gräsern und entwässerten Ganzpflanzensilagen (Presskuchen) hergestellt. Aus dem extraktstoffarmen Rohstoff Buchenholz wurden zusätzlich die Alkali- und Erdalkalimetalle durch 24-stündige Waschung bei Zimmertemperatur in 0,1 molarer Salzsäure entfernt. Genaue Spezifikationen sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Spezifikation des Eintragungsgutes.

Rohstoff Siebfraction 300 – 500 µm	Wassergehalt [%]	Glührückstand [%]
Buche (<i>Fagus sylvatica</i> L.)	8,9	0,7
Buche (<i>Fagus sylvatica</i> L.), HCl- behandelt ¹⁾	9,0	0,2
Eiche - Splint (<i>Quercus robur</i> L.)	8,1	0,4
Eiche - Kern (<i>Quercus robur</i> L.)	8,0	0,2
Robinie - Kern (<i>Robinia pseudoacacia</i> L.)	6,9	0,2
Fichte (<i>Picea</i> sp.)	10,0	0,2
Kiefer - Splint (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	8,8	0,2
Kiefer - Kern (<i>Pinus sylvestris</i> L.)	8,4	0,2
Wacholder (<i>Juniperus virginiana</i> L.)	8,8	0,2
Bambus (<i>Phyllostachys</i> sp.)	8,3	0,5
Weizenstroh (<i>Triticum</i> sp.)	9,4	5,1
Maissilage (<i>Zea mays</i> L.) Presskuchen	8,4	3,5
Rapsilage (<i>Brassica napus</i> L.) Presskuchen	4,9	5,8

¹⁾ HCl behandelte Buche: 400g Buchenmehl wurde in 0,1 molarer HCl über 24 Stunden gewaschen

Ein Schema der Labor-Pyrolyseanlage zur Herstellung der Pyrolyseflüssigkeiten ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Anlage arbeitet kontinuierlich und ist für eine mittlere Förderkapazität von 300 g/h Biomasse ausgelegt. Die Dosierung des Eintragungsgutes erfolgt über einen vibrierenden Schlauch (2), von dem die Biomassepartikel über eine Förderschnecke (3) in den heißen Reaktorraum (5) gelangen. Als Prozessgas wird N₂ zur Aufrechterhaltung der Wirbelschicht und zur Spülung des Eintragungsgutes eingesetzt. Über den Reaktorkopf werden die flüchtigen Pyrolyseprodukte zusammen mit den Kokspartikeln und dem Prozessgas aus-

getragen. In einem Zyklon (6) werden die Kokspartikel aus dem Gasstrom abgeschieden. Im ethanolgekühlten Intensivkühler (7), der bei 5 °C betrieben wird, werden kondensierbare Stoffe abgetrennt. Im anschließenden Elektrofilter werden die Aerosole und Feinstkohlepartikel abgeschieden. Die nicht kondensierbaren Gase werden durch zwei Gasfilter (9) gereinigt. Der in allen Versuchen als Wirbelgut verwendete Quarzsand der Korngröße 0,3 – 0,5 mm wurde nach jedem Versuch durch unberuhten, neuen Sand ersetzt.

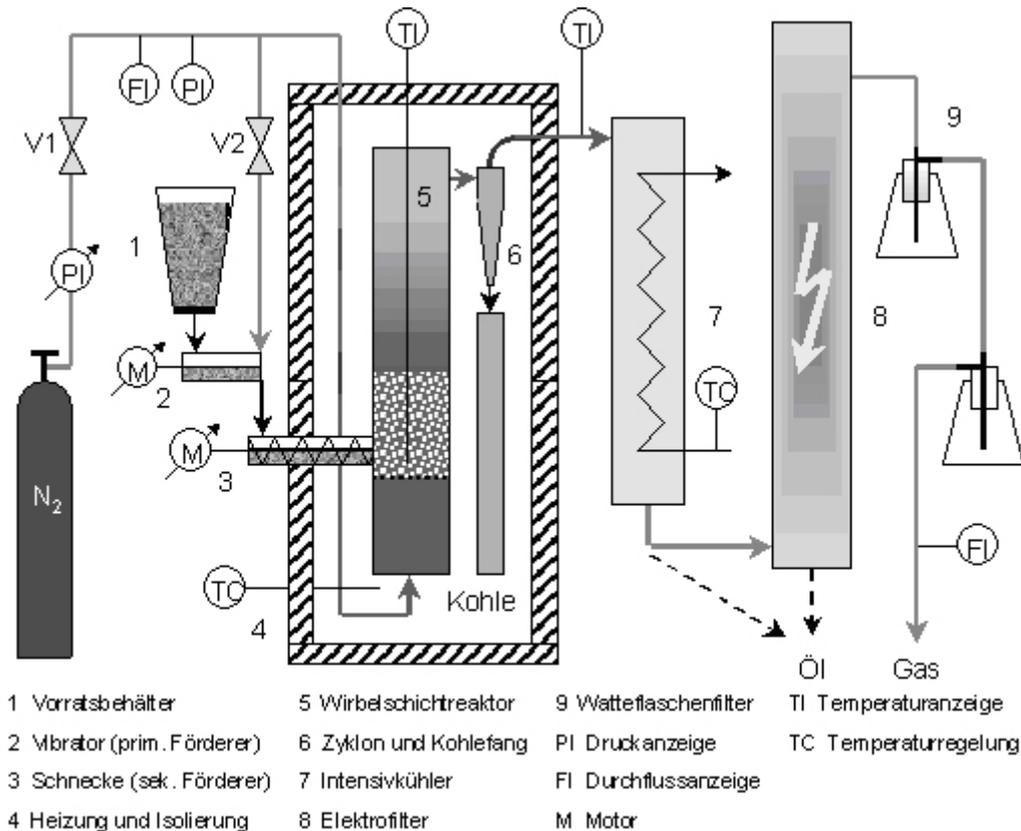


Abbildung 23: Schematischer Aufbau der Labor-Pyrolyseanlage (KLAUBERT 2002).

Jeder Rohstoff wurde mit folgenden Standardeinstellungen pyrolysiert: Reaktortemperatur 470 °C und Wirbelgasstrom 500 l/h. Abweichend davon wurde für den Rohstoff Buche jeweils eine Pyrolyse mit den Temperaturen 400, 470 und 530 °C bei erhöhtem Wirbelgasstrom (550 l/h) und für den Rohstoff Fichte eine Pyrolyse bei 470 °C und einem Wirbelgasstrom von 550 l/h durchgeführt.

Die Temperaturverläufe der Wirbelschicht wurden durch einen analogen Schreiber festgehalten und sind dem Anhang (Kap. 8.1) zu entnehmen. Eine genaue Aufstellung der hergestellten Pyrolyseöle gibt Tabelle 5.

Tabelle 5: Übersicht der hergestellten Pyrolyseöle und Prozessparameter.

Bezeichnung	Versuchsmaterial	Pyrolysetemperatur [°C]	Wirbelgasstrom [l/h]
LP 106a	Buche	470	500
LP 106f	Buche	470	550
LP 106g	Buche	420	550
LP 106h	Buche	530	550
LP 102	HCl-Buche ¹⁾	470	500
LP 120a	Eiche Splint	470	500
LP 119a	Eiche Kern	470	500
LP 118a	Robinie Kern	470	500
LP 99e	Fichte	470	500
LP 99i	Fichte	470	550
LP 104a	Kiefer Splint	470	500
LP 101	Kiefer Kern	470	500
LP 107	Wacholder Kern	470	500
LP 113	Bambus	470	500
LP 105a	Weizenstroh	470	500
LP 109a	Maissilage	470	500
LP 108a	Rapssilage	470	500

¹⁾ HCl behandelte Buche: 400g Buchenmehl wurde in 0,1 molarer HCl über 24 Stunden

4.1.2 Ausfällen des Pyrolyselignins

Das Pyrolyselignin wurden in Anlehnung an SCHOLZE und MEIER (2001) durch langsames Zutropfen von Pyrolyseöl in eisgekühltes und demineralisiertes Wasser gewonnen. Das Verhältnis von Pyrolyseöl zu Wasser wurde variiert. Während des Zutropfens wurde das Wasser mittels eines Ultra-Turrax mit 6000 U/min gerührt. Das ausgefallene PL wurde in einem Büchnertrichter über einem Schwarzband - Rundfilter der Firma *Schleicher und Schuell* (*Whatman, Dassel, Deutschland*) abgefiltert, mit 1,5 l Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 35 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die Ausbeute an Pyrolyselignin wurde gravimetrisch bestimmt und auf wasserfreies Pyrolyseöl (organischer Anteil) bezogen. Aus dem PL der Rapssilage wurden ölige Bestandteile mittels Soxhlet-Etherextraktion abgetrennt.

Abbildung 24 zeigt schematisch den Versuchsaufbau zur Fällung des Pyrolyselignins.

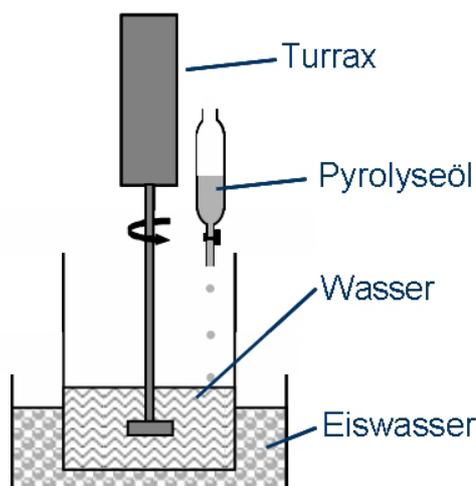


Abbildung 24: Versuchsaufbau zur Fällung des Pyrolyselignins.

4.2 Allgemeine Analytik und nasschemische Methoden

4.2.1 Acetylierung

Zur Herstellung von acetylierten Pyrolyseligninen für FTIR-, NMR- und Hochtemperatur-GC/MS-Untersuchungen wurden ca. 250 mg Probensubstanz mit 5 ml eines Gemisches aus frisch destilliertem Pyridin und Essigsäureanhydrid (1:1) gelöst und über 24 Stunden auf 50 °C temperiert. Anschließend wurde die Mischung in 40 ml Eiswasser überführt, so dass die acetylierte Probensubstanz ausfiel. Das ausgefallene Probenmaterial wurde abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator über KOH und P₂O₅ getrocknet.

4.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse nach der klassischen Total-Oxidations-Methode wurde mit dem Gerät EA 1112 der Firma ThermoQuest an den Pyrolyserohstoffen, -flüssigkeiten und -ligninen durchgeführt. Es wurde ein Quarzreaktor verwendet, der gemäß der Betriebsanleitung für CHN-Analyse bestückt wurde. Eine Dreipunkt-Kalibrierung erfolgte mit Acetanilid in unterschiedlichen Konzentrationen. Es wurden, wenn nicht anders vermerkt, Doppelbestimmungen zur Ermittlung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalte durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt wurde als Differenz zu 100 % ermittelt.

4.2.3 Direkte Sauerstoffbestimmung

Die direkte Sauerstoffmessung wurde am Forschungszentrum Jülich an einem LECO VTF-900 O-Analysator durchgeführt (LECO, Mönchengladbach, Deutschland). Die Probe wurde

in einem Pyrolyseofen bei 1300 °C im Heliumstrom zersetzt. Der freigesetzte Sauerstoff reagiert mit Aktivkohle zu Kohlenstoffmonoxid. Das Gas wurde mit dem Trägergas durch ein Oxidationsrohr geleitet und zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Die Menge des Kohlenstoffdioxid-Gases wurde mit einem IR-Detektor ermittelt.

4.2.4 Glührückstand-Bestimmung

Die Glührückstände der eingesetzten Rohstoffe wurden gravimetrisch in Anlehnung an DIN 51719 durch Veraschung von $5 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ Probenmaterial in einem Muffelofen bei 575 °C bestimmt (Doppelbestimmung). Die Glührückstände der Pyrolyselignine wurden mit deutlich geringeren Einwaagen durchgeführt. Hier konnten aus Mangel an Material nur ca. 50 mg auf 0,1 mg genau für die Bestimmung verwendet werden. Um die höhere Fehleranfälligkeit auszugleichen, wurden deshalb Dreifachbestimmungen durchgeführt.

4.2.5 Aschezusammensetzung

Die Aschezusammensetzung wurde mittels ICP/OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) bestimmt. Die Messungen wurden an einem ICP-Emissionsspektrometer der Optima 3000 der Firma Perkin-Elmer (*Boston, USA*) durchgeführt. Zur Kalibrierung wurden Multi-Elementstandards unterschiedlicher Konzentration eingesetzt. Die Auswertung erfolgte über die geräteintegrierte Software. Ca. 150 mg Pyrolyselignin wurden in konzentrierter Salpetersäure gelöst und in einem Teflon-Druckaufschluss-Gefäß in der Mikrowelle für 45 Minuten aufgeschlossen. Die entstandene klare Lösung wurde mit konzentrierter Schwefelsäure in das ICP-Gefäß überführt und vermessen.

4.2.6 pH-Bestimmung

Die pH-Werte der Pyrolyseflüssigkeiten wurden mit einer Einstabmesskette der Firma *Ingold Messtechnik GmbH*, Typ 405-88TE (165 mm) und einem entsprechenden pH-Meter des Herstellers *Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten (WTW, Weilheim, Deutschland)* vom Typ pH 530 gemessen.

4.2.7 Feststoffgehalt

Die Feststoffgehalte der Pyrolyseflüssigkeiten wurden ermittelt, um die Ausbeuten an Pyrolyselignin zu berichtigen. Es wurden ca. 3 g Pyrolyseflüssigkeit in 100 ml Ethanol gelöst.

Die Lösung wurde über einen Nuclepore Track-Etch Membrane-Filter mit der Porenweite 0,1 µm gefiltert. Die Masse des Rückstands wurde gravimetrisch bestimmt. Der Feststoffgehalt berechnete sich dann als

$$F = \frac{m_{Fest}}{m_{PFI}} \cdot 100\%$$

wobei:

F = Feststoffgehalt [%]

$m_{Rück}$ = Masse des Filtrerrückstandes

m_{PFI} = Masse der eingesetzten

Pyrolyseflüssigkeit

(1)

4.2.8 Viskosität

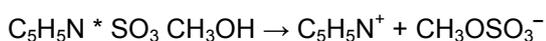
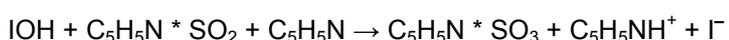
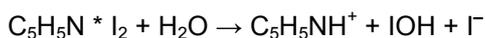
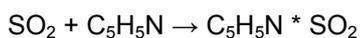
Die Viskositätsmessung wurde mit einem automatischen Kapillar-Viskosimeter AVS 350 und den Temperierbädern CT 1650 der Firma *Schott (Mainz, Deutschland)* nach DIN 51562 Teil 1 und 2 durchgeführt. Es wurden Ubbelohde-Viskosimeter mit Mikrokapillardurchmessern zwischen 1,13 mm (II) und 2,01 mm (III) verwendet. Wenn nicht anders vermerkt, wurden bei den Temperaturen 20 °C und 50 °C jeweils Dreifachmessungen durchgeführt.

4.2.9 Wassergehalt

Die Wasserbestimmung nach Karl Fischer für Feststoffe und für Flüssigkeiten wurde mit dem Gerät Titroline alpha der *Firma Schott-Geräte GmbH (Mainz, Deutschland)* und dem Reagenz Hydranal Composite 2 (34806) von *Riedel de Häen (Hannover, Deutschland)* durchgeführt.

Die Maßlösung für die Titration besteht aus Jod, Schwefeldioxid, Pyridin und Methanol im Molverhältnis 1:3:10:50. Der Nachweis beruht auf der Oxidation von Schwefeldioxid mit Jod. Während der Reaktion wird Wasser verbraucht.

Angenommen werden folgende Elementarreaktionen während der Titration (2):



Elementarreaktionen
während der Karl-Fischer-
Titration (2)

Als Bruttoreaktion (RÖMPP 1995) ergibt sich (3):



Der Titrationsendpunkt wurde potentiometrisch durch Dead-Stop-Indikation ermittelt. Es wurden, wenn nicht anders vermerkt, Doppelbestimmungen durchgeführt.

4.2.10 Reaktionskinetik

Das Reaktionsverhalten dreier Pyrolyselignine (Buche, Fichte und Bambus) wurde mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) mit einer Mettler Toledo DXC821 (*Mettler, Giessen, Deutschland*) bestimmt. Dazu wurden ca. 1 mg der Probe in einen offenen 30 µl Platintiegel (*Mettler*) eingewogen, zusammen mit einem Referenztiegel im Ofen platziert und in einem Sauerstoffstrom (50 ml/min) im Temperaturbereich von 25 °C bis 700 °C (Heizrate 10 °C/min) verbrannt. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der zugehörigen Gerätesoftware STARe 6.01 (*Mettler*)

4.2.11 Glasübergang

Der Glasübergangspunkt wurde an drei Pyrolyseligninen (Buche, Fichte und Bambus) und den entsprechenden Milled-Wood-Ligninen mit einer Mettler Toledo DXC821 (*Mettler, Giessen, Deutschland*) durchgeführt. Dazu wurden ca. 30 mg der Probe in einen 30 µl Platintiegel (*Mettler*) eingewogen, verdichtet und verschlossen. Der verschlossene Tiegel wurde zusammen mit einem Referenztiegel im Ofen platziert und mit folgendem Temperaturprogramm erhitzt:

Phase 1:	25 °C-140 °C:	Heizrate 10 °C/min
Phase 2:	140 °C:	Haltezeit: 30 min (Temperphase)
Phase 3:	140 °C-25 °C:	Heizrate: -10 °C/min
Phase 4:	25 °C:	Haltezeit: 5 min
Phase 5:	25 °C-220 °C:	Heizrate: 10 °C/min
Phase 6:	220 °C-25 °C:	Heizrate: -10 °C/min

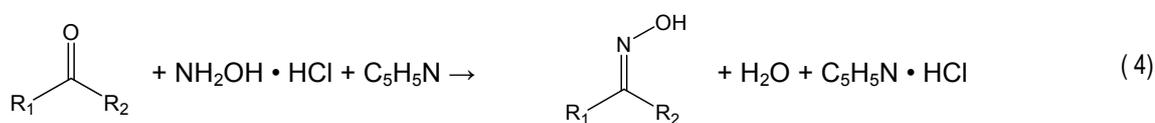
Der Glasübergangspunkt der Pyrolyselignine wurde sowohl während der Temperphase als auch in der Phase 5 nach ASTM E 1356 mit der zugehörigen Gerätesoftware STARe 6.01 (*Mettler*) ermittelt.

4.2.12 Freie Radikale

Der Gehalt freier Radikale wurde mittels ESR-Spektroskopie ermittelt. Die ESR-Spektren wurden mit einem RE-1006 Spectrometer bei 9,6 GHz und einer Magnetfeldmodulation von 50 kHz an der Universität Riga, Lettland aufgenommen. Die Mikrowellenstärke betrug 1 mW, die Modulationsamplitude 0,02 mT. Die Scanweite war 150-420 mT. Die g-Werte wurden mit Biphenylpicrylhydracyl (DPPH, $g=2,0036$) und Cr^{3+} ($g=1,9796$) Standards kalibriert. Die Menge der PMS (paramagnetic species) wurde durch Integration der Resonanzlinien errechnet. Die Pyrolyseligninproben wurden in offenen ESR-Messröhrchen (Durchmesser 5 mm) bei Raumtemperatur gemessen.

4.2.13 Carbonylgruppen

Die Bestimmung des Carbonylgruppengehaltes wurde in Anlehnung an eine Methode von NICOLAIDES (1984) durchgeführt. Es wurde zwischen 1,5 und 2,0 g Pyrolyselignin auf 0,1 mg genau in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. 50 ml ethanolische Hydroxylamin-Hydrochlorid-Lösung (35 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in 1 l Ethanol) und 100 ml Pyridin-Ethanolgemisch (20 ml Pyridin in 1 l Ethanol) wurden zugegeben. Nach 18-stündiger Reaktionszeit bei Zimmertemperatur wurde gegen die entstandene Salzsäure mit 0,1 molarer Natronlauge in einem automatischen Titriergerät (*Titroline alpha, Schott, Mainz, Deutschland*) titriert. Hydroxylamin-Hydrochlorid reagiert mit Carbonylgruppen zu einem Oxim unter Freisetzung von Salzsäure. Wie aus Gleichung (4) ersichtlich wird, entsteht pro Carbonylgruppe ein Salzsäuremolekül. Die entstandene Oximstruktur wird durch das Pyridin geschützt. Dieses bindet die entstandene Salzsäure und verhindert somit die Hydrolyse des Oxims. Schließlich kann der Gesamtcarbonylgehalt durch Titration der Salzsäure bestimmt werden.



Unter Verwendung einer Kalibriersubstanz wurde der pH-Wert des Titrationsendpunktes bestimmt. Dazu wurde eine definierte Menge 3-Hydroxy-Benzaldehyd oximiert und anschließend mit der berechneten, zur Neutralisation notwendigen Menge Natronlauge titriert.

Diese Methode bietet den Vorteil, eine große Anzahl an aromatischen und aliphatischen Aldehyden und Ketonen zu bestimmen, ohne organische Säuren oder Esterbindungen anzugreifen.

4.2.14 Methoxylgruppen

Der Gehalt an Methoxylgruppen im Pyrolyselignin wurde nach der Methode von VIEBÖCK und SCHWAPPACH (1930) mit der Apparatur nach ZEISEL bestimmt. Prinzip: Unter Hitzeeinwirkung reagieren Methoxylgruppen mit Jodwasserstoffsäure zu Methyljodid. Dieses wird in einer Lösung aus Natriumacetat, Brom und Essigsäure aufgefangen. Das Methyljodid reagiert zu Jodsäure, diese wird mit Kaliumjodid umgesetzt. Anschließend wird das entstehende Jod titrimetrisch mit Thiosulfat quantifiziert. Da sich für jede Methoxylgruppe drei J_2 -Moleküle bilden, ist diese Methode sehr genau.

4.2.15 Hydroxylgruppen

Der Hydroxylgruppengehalt der Pyrolyselignine wurde in Anlehnung an VERLEY und BÖLSING (1901) ermittelt. 50 mg Pyrolyselignin wurden in einer Mischung aus Essigsäureanhydrid und Pyridin (50:50 vol%) gelöst und 24 Stunden lang bei 50 °C acetyliert. Anschließend wurde die Lösung mit 1 ml destilliertem Wasser und 15 ml Aceton gemischt und mit 0,2 molarer Natronlauge titriert. Mit Blindproben wurde in gleicher Weise verfahren. Der Gehalt an Hydroxylgruppen wurde über die Differenz des Verbrauchs an Natronlauge ermittelt.

4.3 Chromatographische Methoden

4.3.1 Py-GC/MS (Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie)

Die Py-GC/MS-Messungen an Pyrolyselignin und Pyrolyseligninfraktionen wurden an einem Double-shot-Pyrolyzer Py-2020 (*Frontier Lab, Fukushima, Japan*) mit angeschlossenen GC/MS System (HP 6890 mit massenselektivem Detektor HP 5973N MSD, *Hewlett Packard, Darmstadt, Deutschland*) aufgenommen. Es wurden sowohl konventionelle Py-GC/MS Messungen als auch Messungen unter Zugabe von Online-Derivatisierungsmitteln

durchgeführt. Die Versuchsparameter und Messbedingungen sind in Tabelle 6 dargestellt. Qualitativ ausgewertet wurden die MS-Spektren mit der Software HP Chemstation G1701DA.

Tabelle 6: Geräteeinstellungen und Messbedingungen für die Py-GC/MS Messungen.

	Py-GC/MS	TEAH-Py-GC/MS	TMAH-Py-GC/MS
Einwaage in Pyrolysetiegel	Ca. 100 µg Pyrolyselignin	4 µl wässrige 25 %ige TEAH Lösung ca. 60µg Pyrolyselignin	4 µl wässrige 25 % ige TMAH Lösung ca. 60µg Pyrolyselignin
Pyrolyse-temperaturen	500 °C	Isotherm 200 °C für 1 min, mit 10°C/min auf 300 °C 300 °C für 10 min halten	300 °C
Trägergas	Helium konstanter Fluss: 1 ml/min	Helium konstanter Fluss: 1 ml/min	Helium konstanter Fluss: 1 ml/min
Säule	DB 1701, 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm	DB 1701, 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm	DB 5 30 m x 0,32 mm, Filmdicke 0,25 µm
Säulenbelegung	14% Cyano-Propyl-Phenyl 86% Di-Methyl-Poly-Siloxan	14% Cyano-Propyl-Phenyl 86% Di-Methyl-Poly-Siloxan	5 %-Phenyl- methylpolysiloxane 95% Di-Methyl-Poly-Siloxan
Split	1:50	1:50	1:50
Ofen-temperaturprogramm	Isotherm 45°C für 4 min mit 3 /min auf 280 °C 280 °C für 15 min halten	Isotherm 35°C für 1 min mit 3 /min auf 280 °C 280 °C für 15 min halten	Isotherm 50°C für 3 min mit 10 /min auf 300 °C 300 °C für 3 min halten
Injektortemp.	250 °C	280°C	280 °C
Detektortemp.	150 °C	150 °C	150 °C
Ionenquelle	230 °C	230 °C	230 °C
Scanbereich	Massenbereich 33-400	Massenbereich 15-500	Massenbereich 40-700
Ionisierungsenergie	70 eV	70 eV	70 eV

4.3.2 HT-GC/MS (Hochtemperatur Gaschromatographie/Massenspektrometrie)

Die gaschromatographische Untersuchung von Pyrolyselignin mittels Hochtemperatur GC/MS zur Identifizierung von dimeren und trimeren Pyrolyseligninkomponenten wurde nach der von ÖNNERUD und GELLERSTEDT (2003a) veröffentlichten Methode an der Königlich Technischen Hochschule (KTH) in Stockholm, Schweden mit einem Finnigan Trace GC/MS 2000 Series (*Finnigan, Bremen, Deutschland*) durchgeführt.

Das in Methanol gelöste Pyrolyselignin wurde für die Detektion von Dimeren über eine DB 5MS Säule (*J&W Scientific, USA*) aufgetrennt (Länge 30 m; i. D. 32 µm; Filmdicke 0,25 µm). Das Temperaturprogramm des Ofens gliederte sich in die folgenden Schritte: Eingangs-

temperatur 120 °C mit einer Haltezeit von 0 min; Aufheizrate 5 °C/min bis 200 °C, Haltezeit 0 min; Aufheizrate 4 °C/min bis 280 °C, Haltezeit 30 min; Aufheizrate 40 °C/min bis 320 °C, Haltezeit 5 min. Der Injektor, das Interface und die Ionenquelle wurden auf 250 °C temperiert. Als Trägergas wurde Helium im Konstantfluss-Modus mit einem Einlassdruck von 60 kPa eingesetzt.

Die Detektion von Trimeren erfolgte mit der gleichen Säule bei höheren Chromatographietemperaturen: Eingangstemperatur 35 °C, Haltezeit 1 min; Aufheizrate 10 °C/min bis 80 °C, Haltezeit 0 min; Aufheizrate 4 °C/min bis 330 °C, Haltezeit 25 min. Der Injektor und das Interface wurden auf 300 °C, die Ionenquelle auf 280 °C beheizt. Als Trägergas im Konstantfluss-Modus wurde Helium mit einem Einlassdruck von 42 kPa eingesetzt.

Die Ionisierungsspannung betrug in beiden Fällen 70 eV, die Massenspektren wurden für Massen >100 m/z aufgenommen.

4.3.3 GPC (Gelpermeationschromatographie)

4.3.3.1 Präparative GPC

Mittels präparativer GPC und einem angeschlossenen Fraktionssammler (Gerätedaten und Einstellungen siehe Tabelle 7) wurden pro Durchgang 20 mg Buchen-Pyrolyselignin in 15 engdisperse Pyrolyseligninfraktionen mit absteigender Molekülgröße aufgetrennt. Je nach Bedarf wurden die Fraktionen aus 5 bis 15 Durchläufen gesammelt. Das Tetrahydrofuran wurde im Stickstoffstrom verdunstet.

4.3.3.2 Analytische GPC

Die molare Massenverteilung des Pyrolyselignins und der Pyrolyseligninfraktionen aus der präparativen GPC wurde durch analytische GPC ermittelt. Die Präparate wurden in Tetrahydrofuran gelöst und anschließend über einen Braunrandfilter (0,45 µm) gefiltert, um Verunreinigungen in den Säulen zu vermeiden. Gerätedaten und Einstellungen finden sich in Tabelle 7.

Tabelle 7: Gerätedaten und Einstellungen für die Gelpermeationschromatographie.

	Analytische GPC	Präparative GPC
Gerät	Agilent 1100er Series	Latek Präp 5000
Pumpe	Fluss: 1ml/min	Fluss: 10ml/min
Detektoren	UV-Photometer, $\lambda = 254$ nm Differenzialrefraktometer (RI)	Latek Spectromonitor III (UV) $\lambda = 254$ nm
Säulen	3 x PLgel 3 μ m MIXED-E Länge je 300 mm, I.D. 7,5 mm	1 x PLgel Länge 600 mm I.D. 20 mm Porengröße 50 Å
Säulentemperatur	35 °C	20 °C
Konzentration PL/THF	4 mg/ml	10 mg/ml
Injektionsmenge	20 μ l	2 ml
Elutionsmittel	Tetrahydrofuran (THF) stabilisiert mit BHT	Tetrahydrofuran (THF) unstabilisiert
Kalibrierung	Polystyrolstandards: 162, 580, 1060, 1310, 1990, 2970, 5030, 10680, 19880, 30230, 49170	
Software	HP Chemstation GPC add-on	
Fraktionssammler		LKB 2211 Superrac Sammelzeit: 20 s/Fraktion

4.4 Spektroskopische Methoden

4.4.1 MALDI-TOF/MS und LDI-TOF/MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight/Mass Spectrometry und Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight/Mass Spectrometry)

MALDI-TOF/MS Spektren und LDI-TOF/MS Spektren wurden an einem Bruker Reflex-TOF/MS Instrument (*Biflex III, Bruker Daltonik, Bremen*) mit einer verzögerten Ionen-Extraktion von 400 ns aufgenommen. Das Massenspektrometer war mit einem SCOUT Multi-proben Träger und einem Stickstofflaser (337 nm, 3 ns Pulsweite) ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV und die Reflektor Spannung 15,1 kV.

Für die MALDI-TOF Messungen wurde als Matrix 2,5-Dihydroxy-Benzoesäure (DHB) verwendet. Diese wurden mit einer Konzentration von 0,2 % in einem Gemisch aus Aceton und Milli-Q-Wasser (9:1) gelöst. Kalibriert wurde mit Bradykinin 1-7 ($m=757$ Da), Bombesin ($m=1619$ Da) und Adrenocorticotropen ACTH 18-39 ($m=2465$ Da). Dazu wurden 5 μ l der Matrixlösung mit 5 μ l einer 50-100 μ -molaren Kalibrierlösung gemischt. Die Pyrolyselignine wurden in einem Gemisch aus Aceton und Milli-Q-Wasser (9:1) gelöst und mit der

Matrixlösung 1:1 gemischt. Das Verhältnis von Pyrolyselignin zur Matrix wurde zwischen 1:10 und 1:40 variiert. Gemessen wurde im Linearmodus. Zur Ermittlung des positiv ionisierten Massenspektrums wurden 200 Shots aufgenommen. Die dimensionslose Laserintensität betrug 23.

Für die LDI/MS-Spektren wurde keine Matrix verwendet. Pyrolyselignin-Fraktionen wurden in einem Gemisch von Aceton und Milli-Q-Wasser (9:1) mit Konzentrationen zwischen 10 und 40 mg/ml in Aceton/Wasser angesetzt. Kalibriert wurde mit Cäsiumjodid (Cs_2J : $m=392,72$ Da und Cs_3J_2 : $m=652,53$ Da). Gemessen wurde im Reflection-Modus. Zur Ermittlung des positiv ionisierten Massenspektrums wurden 120 Shots aufgenommen. Die Laserintensität betrug 28.

Für beide Methoden wurde 1 μl Lösung auf das Target gegeben und nach dem Verdunsten des Lösemittels gemessen (dried droplet method). Die Daten wurden mit der Software XMASS 5.1 analysiert.

4.4.2 Py-FI/MS (Pyrolyse-Field Ionisation/Mass Spectrometry)

Py-FI/MS Spektren wurden an einem doppelt fokussierenden Finnigan MAT 731 (*Finnigan, Bremen, Germany*) aufgenommen. Dazu wurden ca. 1 mg der pulverförmigen Pyrolyselignine und ca. 0,3 mg der ebenfalls pulverförmigen Milled-Wood-Lignine in einer Quarzfritte eingewogen. Die klebrigen Pyrolyselignin-Fraktionen wurden in Methanol gelöst, ein Aliquot davon wurde in eine Quarzfritte eingewogen und das Lösemittel in einem Stickstoffstrom abgeblasen. Die Fritten wurden in der Ionenquelle von 50 °C bis 700 °C in diskreten Temperaturschritten von 10 °C aufgeheizt. Die Emitterspannung betrug 8 kV, die Spannung der Zählerelektrode -3 kV. Zwischen den Aufnahmen wurde der Emitter ausgeglüht, um Verschmutzungen durch Pyrolyseprodukte zu vermeiden. 60 Spektren wurden im Massebereich von 15 bis 900 Da mit der Software Maspec II aufgezeichnet und summiert. Die Intensitäten wurden auf 1 mg Probenmaterial normiert. Zur Interpretation der Spektren wurden Marker-Signale relevanter Substanzgruppen herangezogen (HEMPFLING und SCHULTEN 1990).

4.4.3 APCI/MS (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation/Mass Spectrometry)

Die MS-Messungen wurden mit einem LCQ Duo der Firma *Finnigan (Darmstadt, Deutschland)* im Negativ Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI) Modus durchgeführt. Als Lösemittel diente Acetonitril. Das Tuning erfolgte mittels p-Nitrophenol, anschließend wurde die Signalstärke manuell für Pyrolyselignine maximiert. Die akkurate Bestimmung im Massenbereich der Lignine wurde an Pentacetyl-Quercetin verifiziert.

Das Pyrolyselignin wurde in THF mit einer Konzentration von 175 µg/ml gelöst und über zwei Minuten kontinuierlich zugeführt (Infusion). Zur Berechnung des Massenspektrums wurden ca. 30 Scans der Massen 0 bis 2000 bei stabilem Total Ion Current Signal herangezogen und gemittelt. Ausgewertet wurden die Massenspektren mit der Software Excalibur 1.2.

4.4.4 FTIR-Spektroskopie (Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie)

Die FTIR-Spektroskopie wurde mit einem FTS 40 Spektrometer der Firma *Bio-Rad Digilab (Darmstadt, Deutschland)* durchgeführt. Dazu wurden KBr-Presslinge aus 1,5-2 mg Milled-Wood-Lignin bzw. Pyrolyselignin und 350 mg KBr hergestellt. Die Spektren wurden im Wellenzahlbereich 4000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ aufgenommen. Als Referenzspektrum wurde ein KBr-Pressling ohne Pyrolyselignin benutzt.

Die Spektren wurden basislinienkorrigiert und auf die Bande 1514 cm⁻¹ (Absorption = 1) normiert. Die Auflösung betrug 4 cm⁻¹. Für jede Messung wurden 64 Scans aufgenommen. Ein DTGS-Breitbanddetektor wurde verwendet.

4.4.4.1 Kondensations-Indices

Die Kondensationsindices wurden nach FAIX (1991) auf Basis der Absorptionsminima und -maxima der basislinienkorrigierten und normalisierten FTIR-Spektren berechnet. Es wurden die Minima bei den Wellenzahlen von 1549, 1481, 1439, 1400, 1294, 1260, 1173 und 1063 cm⁻¹ sowie die Maxima bei 1607, 1514, 1464, 1425, 1325, 1267, 1219, 1117 und 1034 cm⁻¹ ausgewertet.

4.4.4.2 Carbonylgruppen

Die Carbonylgruppengehalte der MWL und Pyrolyselignine wurden auf Basis der Bandenhöhen bei den Wellenzahlen 1600, 1710 und 1739 cm^{-1} nach FAIX *et al.* (1998) berechnet (5).

$$y = 0,0488 \cdot x - 1,08 \quad \text{wobei:} \quad (5)$$

y = % CO
x = Absorption (1710-1739) x 100/ Absorption (1600)

4.4.4.3 Hydroxylgruppen

Das Verhältnis phenolischer zu aliphatischen Hydroxylgruppen ($\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}}$, Gleichung (6)) und der absolute Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen (Gleichung (7)) wurde an Spektren von acetylierten Ligninen nach FAIX *et al.* (1992 und 1994) ermittelt.

$$\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}} = \frac{\text{maximale Absorption um 1765}}{\text{maximale Absorption 1744}} \quad \text{wobei:} \quad (6)$$

$\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}}$ = Verhältniszahl
maximale Absorption: Normierte
relative Bandenhöhe
bei Schultern wird die Absorption bei der
Wellenzahl des Extrempunkts der
2. Ableitung bestimmt

$$y = 14,75 \cdot x - 3,454 \quad \text{wobei:} \quad (7)$$

y = Gehalt von OH_{phen} in % aus Aminolyse,
Definitionsbereich 0,9 – 3,0 %
x = $\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{total}}$ aus FTIR, Definitionsbereich 0,25 – 0,45

4.4.5 UV/Vis-Spektroskopie (Ultra Violett und sichtbares Licht Spektroskopie)

Die UV-Differenzspektren wurden an einem UV/Vis-Spektrophotometer UVICON 931 der Firma *Kontron Instruments* mit der Software Version 1.20 9323 aufgenommen. Es wurden Lösungen aus Pyrolyselignin und einem Gemisch aus Ethylenglycolmonomethylether, Ethanol (vergällt) und destilliertem Wasser (2:1:1) hergestellt. Diesem Gemisch wurden 0,1 molare HCl- bzw. 0,1 molare NaOH-Lösung zugegeben. Die Konzentration an Pyrolyselignin betrug 27,8 $\mu\text{g/ml}$ und die Konzentration an 0,1 molarer HCl- bzw. 0,1 molarer NaOH-Lösung betrug 55,6 $\mu\text{l/ml}$. Die saure Lösung wurde im Messstahlengang, die basische Lösung im Referenzstrahlengang des Spektrophotometers positioniert.

4.4.6 NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance-Spectroscopy)

4.4.6.1 Flüssig ^1H -NMR

Die ^{13}C -NMR-Spektren von unacetylierten Pyrolyseligninen wurden mit einem Varian-Mercury-Gerät (400 MHz) mit der IGATED Pulsfrequenz 100,7 MHz in einem 10 mm Probenkopf bei 40 °C aufgenommen. Der Pulswinkel betrug 45 ° bei einem Relaxationsdelay von 10 Sekunden (Messungen in Pyridin) bzw. 2 s (Messungen in Aceton) und einer Aufnahmezeit von 1,2 s. Es wurden mindestens 20.000 Scans aufgenommen. Etwa 500 mg des Pyrolyselignins wurden in 3 ml Lösemittel, als interner Standard diente Tetramethylsilan. Die Spektrenauswertung erfolgte mit der Software VNMR 6.1 (*Varian, Deutschland*).

4.4.6.2 HPLC- ^1H -NMR (High Pressure Liquid Chromatography- ^1H -NMR)

Die HPLC- ^1H -NMR-Messungen wurden in einem Labor des Aromenstoffherstellers *Symrise (Holzminden, Deutschland)* an einem Unity INOVA System (400 MHz, *Varian, USA*) mit ^1H -Resonanz IFC-Mikrofluss-Messkopf (60 μl) durchgeführt. Das HPLC System bestand aus einer Varian ProStar 230 Pumpe, einem Varian ProStar Diode Array Detektor (DAD, $\lambda=210\text{ nm}$) und einem Varian ProStar Säulenofen (50 °C). Als Trennsäule wurde eine OmniSpher C18-Säule (Länge 259 mm, I. D. 4,6 mm, Porenweite 5 μm , *Varian, Deutschland*) verwendet. Der Gradient startete mit 85 % Methanol und endete nach 60 min bei 100 % Acetonitril. Die NMR-Messungen wurden im "stop-flow"-Modus durchgeführt. Die Lösemittelsignale wurden unterdrückt.

4.4.6.3 Flüssig ^{13}C -NMR

^1H -NMR Spektren von acetyliertem und unacetyliertem Pyrolyselignin wurden mit einem Varian-Mercury-Gerät (400 MHz) mit einer IGATED Pulsfrequenz von 100,7 MHz aufgenommen. Der Pulswinkel betrug 45 ° bei einem Relaxationsdelay von 3 s und einer Aufnahmezeit von 1,2 s. Als Lösemittel wurde deuteriertes Chloroform (acetylierte Pyrolyselignine) und Methanol (unacetylierte Pyrolyselignine) verwendet. Etwa 50 bis 60 mg Pyrolyselignin wurden in 1 ml Lösemittel gelöst und bei 40 °C spektroskopiert (128 scans). Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0,0\text{ ppm}$). Die Spektrenauswertung erfolgte mit der Software VNMR 6.1 (*Varian, Deutschland*).

4.4.6.4 Feststoff ^{13}C -NMR

Feststoff- ^{13}C -NMR Untersuchungen wurden am Forschungszentrum Jülich mit einem CXP 200 Spektrometer (*Bruker Daltonik, Bremen*) an ca. 200 mg Pyrolyselignin bzw. Milled-Wood-Lignin aufgenommen. Die Pulsfrequenz betrug 50,3 MHz, die Messzeit 1,3 s, das Relaxationsdelay 1,3 s. Als interner Standard diente Hexamethylbenzol ($\delta = 17,0$ ppm).

4.5 Nasschemische Abbaumethoden

4.5.1 Thioacidolyse

Für die Thioacidolyse wurde die Arbeitsvorschrift von ROLANDO *et al.* (1992) übernommen. Einer Lösung von 0,2 M Bortrifluorid-Etherat in Ethanthiol und Dioxan (9:1, v/v) wird 10 mg Pyrolyselignin zugegeben. Die Reaktionsdauer beträgt 4 Stunden bei 100 °C. Die Spaltung der säureempfindlichen Aryletherbindungen erfolgt unter Einwirkung der starken Lewisäure Bortrifluorid und des mild nukleophilen Ethanthiols.

Im Anschluss an die Thioacidolyse erfolgte eine Desulfurierungsreaktion nach der Methode von LAPIERRE *et al.* (1991). Die Entschwefelungsreaktion verläuft bei 80 °C über 4 Stunden in Gegenwart von Methanol und Raney-Nickel (LAPIERRE *et al.* 1991, 1995). Hierbei werden die Thioethylgruppen von Thioacidolyseprodukten durch Wasserstoff ausgetauscht. Die desulfurierten Produkte wurden gaschromatographisch untersucht. Die Messbedingungen finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8: GC/MS Einstellung für Produkte der Thioacidolyse.

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 6890 Flammenionisationsdetektor (FID)
Massenselektiver Detektor	Quadrupol-MS Hewlett Packard HP 5972
Autosampler	CTC Analytics Multifunktions-Autosampler Combi Pal
Trärgas	Helium, konst. Fluss: 2 ml/min, nach der Trennsäule Aufteilung des Gasstromes: 1 ml/min in MS, 1 ml/min in FID
Säule	Zebtron ZB 1701, 60 m x 0,25 mm Filmdicke 0,25µm Belegung 14% Cyano-Propyl-Phenyl 86% Di-Methyl-Poly-Siloxan
Einspritzmenge	1µl, Splitlos
Temperaturen	Ionenquelle 170 °C Detektor 280 °C Injektor 250 °C Ofen Isotherm 100 °C für 3 min, 5 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 60 min halten
Scanbereich	Massen von 43 – 700
Ionisierungsenergie	70 eV

4.5.2 KMnO_4 -Oxidation (Kaliumpermanganat-Oxidation)

Die KMnO_4 -Oxidation wurde in Anlehnung an die Vorschrift von GELLERSTEDT (1992a) durchgeführt. Die präsentierten Ergebnisse wurden durch Mittelwertbildung aus Doppelbestimmungen erhalten.

In diesem Versuch wurde die Alkylierung über 20 Stunden durchgeführt. Die erhaltenen Abbausäuren wurden mit 5 ml MeOH/Diethylether (1:3) gelöst. Nach der Zugabe von etherischem Diazomethan wurde über Nacht methyliert. Die methylierten aromatischen Carboxylsäuren wurden ca. in 1 ml Dichlormethan gelöst.

Die methylierten aromatischen Carboxylsäuren wurden massenspektrometrisch identifiziert und mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) quantifiziert. Die Kalibrierung erfolgte extern an Anissäure, Veratrumsäure und 3,4,5-Trimethoxyphthalsäure für die Quantifizierung der H, G und S-stämmigen Carboxylsäuren (Tabelle 9). Die Chromatographiebedingungen finden sich in Tabelle 10.

Tabelle 9: Einwaage und gemessene Peakfläche der Kalibrierstsubstanzen.

Substanz	Einwaage [mg/ml]	Peakfläche	Normierte Peakfläche [1/mg]	Kalibrierung für Abbauprodukte*
Anissäure-Methylester	2,34	28684923	12258514,1	H-stämmig (1)
Veratrumssäure-Methylester	2,62	32980197	12587861,5	G-stämmig (2, 4, 7, 8)
3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure-Methylester	2,42	22959727	9487490,5	S-stämmig (3, 6, 9)

* Die Abbauprodukte sind im Kapitel 5.2.22 dargestellt (Abbildung 86)

Tabelle 10: Chromatographiebedingungen für die Abbauprodukte aus der Kaliumpermanganatoxidation.

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 6890 Flammenionisationsdetektor (FID)	
Massenselektiver Detektor	Quadrupol-MS Hewlett Packard HP 5972	
Autosampler	CTC Analytics Multifunktions-Autosampler Combi Pal	
Trägergas	Helium, konst. Fluss: 2 ml/min, nach der Trennsäule Aufteilung des Gasstromes: 1 ml/min in MS, 1 ml/min in FID	
Säule	Zebron ZB 1701, 60 m x 0,25 mm Filmdicke 0,25 µm	
	Belegung	14 % Cyano-Propyl-Phenyl 86 % Di-Methyl-Poly-Siloxan
Einspritzmenge	1 µl, Split 1:30	
Temperaturen	Ionenquelle	170 °C
	Detektor	280 °C
	Injektor	250 °C
	Ofen	Isotherm 45 °C für 3 min, mit 3 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 60 min halten
Scanbereich	Massen von 43 – 700	
Ionisierungsenergie	70 eV	

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Pyrolyseflüssigkeiten

Dieses Kapitel befasst sich mit den Analysen der eingesetzten Rohstoffe und den daraus erzeugten Pyrolyseölen. Die nachfolgenden Kapitel beinhalten die Ergebnisse der Pyrolyse-ligninanalytik.

5.1.1 Rohstoffe

Die Wassergehalte der eingesetzten Rohstoffe betragen 4,9 bis 10,0 %. Der Anteil der Asche bewegte sich zwischen 0,18 und 0,73 %. Details gibt Tabelle 11.

Tabelle 11: Wassergehalte, Aschegehalte und Elementarzusammensetzung der eingesetzten Rohstoffe.

Biomasse	Wassergehalt [%]	Asche [%]	Elementaranalyse			
			C [%]	H [%]	O [%]	N [%]
Buche	8,9	0,73	46,7	6,4	45,9	0,2
HCl-Buche ¹⁾	9,0	0,20	48,4	6,3	44,5	0,7
Eiche Splint	8,1	0,36	46,3	6,3	46,8	0,3
Eiche Kern	8,0	0,16	44,9	6,2	48,6	0,2
Robinie Kern	6,9	0,21	47,7	6,3	45,6	0,2
Fichte	10,0	0,23	49,1	6,3	43,7	0,7
Kiefer Splint	8,8	0,20	48,9	6,4	43,9	0,6
Kiefer Kern	8,4	0,21	48,9	6,6	44,2	0,1
Wacholder Kern	8,8	0,18	50,9	6,1	42,8	0,1
Weizenstroh	9,4	5,12	44,1	6,2	44,1	0,4
Bambus	8,3	0,54	46,9	6,3	46,0	0,3
Rapssilage	4,9	5,78	48,3	7,1	37,4	1,4
Maissilage	8,4	3,47	44,6	6,4	44,6	1,0

¹⁾ HCl behandelte Buche: 400g Buchenmehl wurde in 0,1 molarer HCl über 24 Stunden gewaschen

Die eingesetzten Rohstoffe lassen sich unterschiedlich gut pyrolysieren. Die Fördermenge von 300 g/h wurde bei Weizenstroh, Raps- und Maissilage, bedingt durch Agglomeratbildung in der Fördereinrichtung, nicht erreicht und betrug nur 100 bis 200 g/h. Eichen-Kernholz und HCl-behandeltes Buchenholz konnten mit einer Fördermenge von ca. 250 g/h in den Reaktor eingetragen werden. Diese beiden Rohstoffe neigen im Reaktor verstärkt zu Koksbildung, so dass sich über dem Wirbelbett eine ca. 30 cm hohe Holzkohleschicht bildete.

Die Koksbildung durch das HCl-behandelte Buchenholzmehl lässt sich wie folgt erklären: Durch das Entfernen der Aschebestandteile mittels Säurewaschung wird die Transglycosidierung der Cellulose zu Levoglucosan unterstützt (BOON *et al.* 1994; DOBELE *et al.* 2003). Ein hoher Levoglucosangehalt bewirkt eine starke Koksbildung und somit die Bildung einer auf dem Wirbelbett aufschwimmenden Holzkohleschicht im Reaktor.

Die Ursache der starken Koksbildung bei Eichenkernholz ist ungeklärt. Sie ist wahrscheinlich in dessen Kerninhaltsstoffen zu suchen, da sich kerninhaltsstoffreies Eichensplintholz problemlos pyrolysieren lässt.

5.1.2 Ölausbeute

Die Ausbeute an Pyrolyseöl schwankt zwischen 46,2 % und 65,9 %, wobei Eichenkernholz, Weizenstroh und die beiden Silagen mit Werten um 50 % deutlich hinter den anderen Ölen (um 60 %) zurückbleiben. Durch Erhöhen des Mischgasstromes können höhere Ausbeuten an Pyrolyseöl erhalten werden. Abweichungen von ± 50 °C von der optimalen Pyrolysetemperatur führen zu geringeren Ausbeuten. Eine detaillierte Übersicht gibt Tabelle 12.

Tabelle 12: Ausbeuten an Pyrolyseöl.

Biomasse	Versuchs- bezeichnung	Pyrolyse- temperatur [°C]	Misch- gas [l/h]	Ausbeute (bez. Auf atro Holz)			
				Koks [%]	Pyrolyseöl [%]	Gas (Diff. v.H.) [%]	org. Ölanteil [%]
Buche	LP 106a	470	500	11,7	62,7	25,6	55,4
Buche	LP 106f	470	550	9,7	63,5	26,8	58,9
Buche	LP 106g	420	550	14,0	62,9	23,2	57,7
Buche	LP 106h	530	550	7,9	54,2	37,9	50,6
HCl-Buche	LP 102	470	500	n.d.	59,0	30,9	48,9
Eiche Splint	LP 120	470	500	10,4	65,9	23,7	57,7
Eiche Kern	LP 119b	470	500	n.d.	50,5	48,1	36,0
Robinie Kern	LP 118	470	500	13,5	63,9	22,6	53,5
Fichte	LP 99e	470	500	10,4	59,3	30,3	51,8
Fichte	LP 99i	470	550	10,7	61,9	27,5	57,2
Kiefer Splint	LP 104	470	500	10,3	63,8	25,9	55,6
Kiefer Kern	LP 101	470	500	10,2	65,8	24,1	58,6
Wacholder	LP 107	470	500	16,0	62,6	21,3	53,3
Weizenstroh	LP 105a	470	500	25,0	53,8	21,2	45,5
Bambus	LP 113	470	500	15,4	57,7	27,0	47,2
Rapssilage	LP 108a	470	500	19,9	46,2	33,9	37,1
Maissilage	LP 109a	470	500	18,9	48,1	33,0	39,6

5.1.3 Physico-chemische Charakteristika der Öle

Die Wassergehalte der Pyrolyseöle betragen 18,6 % bis 26,4 %. Ausnahmen sind die Öle der beiden stark koks bildenden Rohstoffe Eiche-Kern und HCl-Buche mit 39,1 % bzw. 29,0 %. Diese hohen Wassergehalte sind auf Crackreaktionen in der katalytisch wirkenden Holzkohleschicht zurückzuführen. Die Gräser- und Silagenöle weisen ebenfalls höhere Wassergehalte (27,8 % bis 30,9 %) auf, da der hohe Aschegehalt die katalytische Aufspaltung der Pyrolyseprodukte zu Kohlenstoffdioxid und Wasser fördert. Eine Erhöhung des Wirbelgasstromes von 500 l/h auf 550 l/h führt zu einem Rückgang des Wassergehaltes um ca. 5 %. Die Viskosität ist eng mit dem Wassergehalt verknüpft und verhält sich tendenziell umgekehrt proportional dazu. Der Feststoffgehalt betrug weniger als 0,3 %. Ausnahmen sind die Öle von Rapssilage (2,65 %) und Weizenstroh (1,05 %). Die pH-Werte aller Pyrolyseöle lagen im sauren Bereich zwischen 2,1 und 2,9. Monokotyledonen wiesen höhere Werte auf (2,7 bis 2,9) als Laub- und Nadelhölzer (2,1 bis 2,6). Eine Übersicht gibt Tabelle 13.

Tabelle 13: Physico-chemische Eigenschaften der hergestellten Pyrolyseflüssigkeiten.

Pyrolyseöl	Wassergehalt [%]	Feststoffgehalt [%]	pH	Elementarzusammensetzung				Viskosität 20 °C [cSt]	Viskosität 50 °C [cSt]
				C [%]	H [%]	O [%]	N [%]		
Buche (106a)	23,6	0,15	2,3	41,2	7,5	51,3	< 0,2	44,2	8,9
Buche (106f)	18,6	-	-	43,2	7,1	49,5	< 0,2	-	-
Buche (106g)	19,5	-	-	42,4	7,2	50,1	< 0,2	-	-
Buche (106h)	19,7	-	-	43,3	7,1	49,4	< 0,2	-	-
HCl-Buche	29,0	0,16	2,2	37,3	7,6	55,2	< 0,2	23,5	6,0
Eiche Splint	22,7	0,15	2,6	41,8	7,5	50,7	< 0,2	81,1	13,5
Eiche Kern	39,1	0,08	2,1	32,9	8,1	59,1	< 0,2	11,1	3,5
Robinie Kern	25,0	0,22	2,4	40,9	7,5	51,6	< 0,2	87,8	11,9
Fichte (99e)	26,4	0,22	2,4	40,3	7,7	52,0	< 0,2	47,6	17,7
Fichte (99i)	20,8	-	-	42,5	7,3	50,2	< 0,2	-	-
Kiefer Splint	24,3	0,11	2,2	40,6	7,6	51,8	< 0,2	50,0	10,1
Kiefer Kern	21,8	0,23	2,0	44,5	7,4	48,1	< 0,2	96,7	16,7
Wacholder	26,2	0,06	2,5	42,1	7,6	50,3	< 0,2	67,2	10,7
Weizenstroh	30,5	1,05	2,7	37,2	8,2	53,5	1,1	23,0	5,1
Bambus	29,3	0,28	2,7	39,9	7,9	52,2	< 0,2	23,3	5,6
Rapssilage	27,8	2,65	2,9	48,4	9,1	41,2	1,4	41,2	8,9
Maissilage	30,9	n. d.	2,7	38,0	8,2	52,4	1,4	18,3	5,0

5.2 Pyrolyselignin

Die Literatur berichtet über teilweise stark voneinander abweichende Charakteristika von Pyrolyseligninen. Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften und Herstellungsparametern konnten nicht abgeleitet werden, da viele dieser Parameter unbekannt waren oder nicht publiziert wurden. Deshalb wurde in dieser Arbeit Wert darauf gelegt, den Herstellungsprozess des Pyrolyseöls und die Ausfällung der Lignine vergleichbar zu gestalten und genau zu dokumentieren.

Auf diese Weise wurden aus 13 verschiedenen Biomassen 17 Pyrolyseöle und anschließend 59 Pyrolyselignine hergestellt. Der Fertigungsprozess der Proben war sehr zeitaufwändig. Mit Vor- und Nachbereitung dauerte ein Pyrolyseversuch eine Woche, dabei wurden zwischen 45 g und 200 g Pyrolyseöl hergestellt. An einem Tag konnten 3-5 Pyrolyselignin-Fällungsversuche durchgeführt werden, die Trocknung dauerte zwei Wochen. Die Herstellung von für alle Versuche ausreichenden Mengen Pyrolyselignin hätte bei weitem zu viel Zeit in Anspruch genommen. Deshalb wurden für die meisten Versuche Stichproben ausgewählt und analysiert. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde ein Pyrolyselignin aus Buche oder Fichte, teilweise auch aus Bambus, in die meisten Untersuchungen aufgenommen. Buche, Fichte und Bambus wurden auf Grund ihrer sehr guten Pyrolysierbarkeit gewählt. Mit diesen Rohstoffen konnten die höchsten absoluten Mengen an Pyrolyseöl pro Pyrolyseversuch hergestellt werden; dementsprechend war es auch möglich größere Mengen an Pyrolyselignin zu fällen.

5.2.1 Fällbarkeit

Das Pyrolyselignin wurde durch Ausfällung in destilliertem Wasser aus Pyrolyseöl gewonnen. Bei Erreichen der richtigen Konzentration bilden sich flockige Pyrolyseligninpartikel, die leicht über einen Papierfilter abfiltriert werden können. Ab einer bestimmten Konzentration neigen Pyrolyselignine allerdings zur Verkleisterung. Es bildet sich eine klebrige, hochviskose Masse, die mit pulverförmigem Lignin nicht zu vergleichen ist. Die kritische Konzentration, nach deren Überschreitung Pyrolyseöl verkleistert, ist von Fall zu Fall verschieden und hängt vom Rohstoff zur Ölherstellung und von der Lagerzeit des Öls ab. So bewirkten beispielsweise Konzentrationen von 12 g/l von zwei Stunden altem Buchenöl Verkleisterungen. Andererseits verkleisterte 61 Tage altes Buchenöl auch bei Konzentrationen über 25 g/l nicht. Die höchste Konzentration mit 32,5 g/l war für Fichten-

Pyrolyseöl möglich. Eine umfassende Untersuchung der Verkleisterungsneigung wurde wegen des hohen Stoffbedarfs nicht durchgeführt.

5.2.2 Ausbeuten

In der Literatur wurde über unterschiedliche Herstellungsmethoden und Ausbeuten von Pyrolyselignin berichtet. PISKORZ *et al.* (1989) gewannen durch Wasserzugabe zum Pyrolyseöl und Dekantierung der sich separierenden organischen Phase einen Anteil von Pyrolyselignin zwischen 22 % und 28 %, je nach eingesetzter Biomasse. Andere Autoren, die pulverförmiges Pyrolyselignin durch Eintropfen von Pyrolyseöl in Wasser hergestellt hatten, ermittelten Pyrolyseligningehalte zwischen 13 bis zu 40 % (SIPILÄ *et al.* 1998; SCHOLZE 2002; OASMAA *et al.* 2003, 2005). Wie bereits diskutiert (Kap. 3.3) sind die Parameter der Pyrolyse (Reaktorkonfiguration, Temperatur, Wärmeübertragung), die Aerosol-Kondensation (Quencher, Kühler, E-Filter) und die Pyrolyseligningewinnung die entscheidenden Faktoren.

Die Parameter der Ausbeuteverbesserung wurden nur stichprobenartig untersucht. Die hierzu verwendeten Öle sind in Tabelle 14 aufgeführt. Anschließend wurde an vier speziell für diesen Zweck hergestellten Ölen der Einfluss des Rohstoffs, der Pyrolysetemperatur und des Ölalters auf die Ausbeute ermittelt (Buche 420 °C, Buche 470 °C, Buche 530 °C, Fichte 470 °C). Der Ligningehalt wird in diesen Untersuchungen bezogen auf wasserfreies Pyrolyseöl angegeben.

5.2.2.1 Rohstoff

Die Ausbeute an Pyrolyselignin schwankt zwischen 8,1 % und 21,1 %. Die Ausbeuten aus Eichenkernholz- und behandeltem Buchenholzöl betragen ca. 8,5 %, Öle aus Laubhölzern ergeben Ausbeuten zwischen 12 % und 18 % und Öle aus Nadelhölzern zwischen 15 % und 21 % (Tabelle 14). Die niedrigen Pyrolyselignin-Ausbeuten der stark koksbildenden Rohstoffe (Eichenkernholz und behandeltes Buchenholz) kann auf Crackreaktionen an der Holzkohle zurückgeführt werden, die sich aufgrund ihrer geringeren Dichte oberhalb der Wirbelschicht sammelt. Die höheren Pyrolyselignin-Ausbeuten der Öle aus Nadelholz spiegeln deren höheren Ligningehalt im Vergleich zu Laubholz wider. Das von SIPILÄ *et al.* (1998) beschriebene Verhalten, wonach Laubholzöle höhere Pyrolyseligningehalte als Nadelholzöle aufweisen, kann nicht auf den Rohstoff, sondern muss auf das

Pyrolyseverfahren zurückgeführt werden. Einen systematischen Vergleich zwischen Buche- und Fichten-Pyrolyselignin zeigt Abbildung 25.

Tabelle 14: Anzahl und Ausbeute der ausgefällten Pyrolyselignine aus unterschiedlichen Pyrolyseölen (bezogen auf wasserfreies Öl).

Pyrolyseöl	ausgefällte Pyrolyselignine	Min. Ausbeute [%]	Max. Ausbeute [%]
Buche (106a)	6	12,4	18,7
HCl-Buche	2	8,4	8,8
Eiche Splint	2	12,1	14,9
Eiche Kern	2	8,2	8,6
Robinie Kern	4	13,6	16,5
Fichte (99e)	4	15,0	19,4
Kiefer Splint	4	16,6	17,9
Kiefer Kern	3	17,3	19,9
Wacholder Kern	3	16,8	21,0
Bambus	4	12,9	21,1
Weizenstroh	2	10,6	12,4
Maissilage	1	18,3	
Rapssilage	1	12,7	

5.2.2.2 Pyrolysetemperatur

Der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf den Gehalt von Pyrolyselignin im Öl wurde am Rohstoff Buche bei den Temperaturen 420 °C, 470 °C und 530 °C ermittelt. Mit jedem Temperaturschritt stieg der Gehalt an Pyrolyselignin um ca. 2-3 % an (siehe Abbildung 25), wobei der größte Unterschied zwischen "Buche 470 °C, 182 Tage" und "Buche 530 °C, 182 Tage" mit 3,7 % und der geringste Unterschied zwischen "Buche 420 °C, 30 Tage" und "Buche 470 °C, 30 Tage" mit 1,4 % festgestellt wurde.

Bezieht man die Ausbeute an Pyrolyselignin nicht auf das wasserfreie Pyrolyseöl, sondern auf die eingesetzte Biomasse, so bleibt das in Abbildung 25 dargestellte Verhältnis zwischen den Kurvenverläufen für "Buche 420 °C", "Buche 470 °C" und "Fichte 470 °C" erhalten. Diese weisen vergleichbare Ölausbeuten auf (siehe Tabelle 14). Aufgrund der niedrigeren Ölausbeute verläuft die Ausbeutekurve für Pyrolyselignin aus "Buche 530 °C" niedriger, und zwar auf dem Niveau der Pyrolyselignin-Ausbeutekurve von "Buche 470 °C".

5.2.2.3 Pyrolyseöl-Lagerdauer

Mit steigender Zeit zwischen Ölherstellung und Fällung steigt die prozentuale Ausbeute an Pyrolyselignin an und nähert sich asymptotisch einem Maximalwert. Dies wird anhand der Buchen- und Fichten-Pyrolyselignine in Abbildung 25 dargestellt. So erhöht sich die Ausbeute nach einer Woche ca. 1-2 %, nach einem Monat ca. 2-3 % und nach 6 Monaten ca. 4-5 % im Vergleich zum Herstellungstag. Es ist offensichtlich, dass im Pyrolyseöl Kondensations- bzw. Polymerisationsreaktionen am Pyrolyselignin stattfinden. Mögliche Reaktionspartner können Vinylguaiacol und 3-Hydroxy-5,6-(4H)-pyran-4-on sein, deren Gehalt in Pyrolyseöl mit der Lagerdauer deutlich sinkt (MEIER *et al.*2002). Durch die Verknüpfung mit 3-Hydroxy-5,6-(4H)-pyran-4-on entstünde eine Pyrolyselignin-Kohlenhydrat-Verbindung.

Die Reaktionen lassen sich in zwei Phasen einteilen: Phase 1 mit schneller Ausbeutezunahme von 0 bis 7 Tage, Phase 2 mit langsamer Ausbeutezunahme ab 7 Tagen. Es ist anzunehmen, dass während Phase 1 noch überwiegend radikalische Reaktionen auftreten. In Phase 2 sind hingegen Veretherungs- bzw. Veresterungsreaktionen zu erwarten. Diese Daten unterstützen eindeutig die Recombine-Theorie.

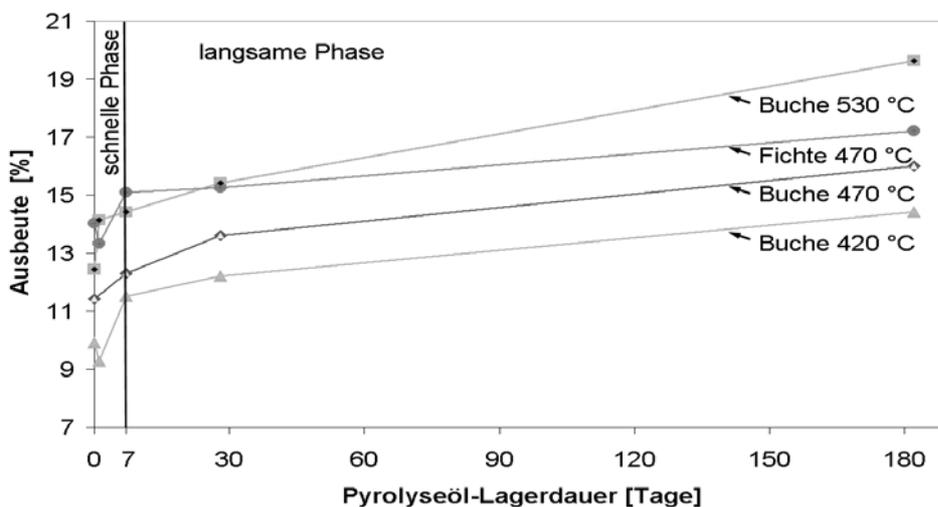


Abbildung 25: Relative Ausbeute an Pyrolyselignin in Abhängigkeit der Ölherstellungstemperatur und des Ölalters. Die Ausbeutezunahme verläuft in zwei Phasen: schnell (bis 7 Tage) und langsamen (ab 7 Tage)

5.2.2.4 Konzentration an Pyrolyselignin im Fällbad

Mit steigender Konzentration an Pyrolyseöl nimmt die Ausbeute an Pyrolyselignin überproportional zu. So wurde bei einer Vervielfachung der Konzentration die prozentuale Ausbeute um 2-4 % gesteigert (Abbildung 26). Dieses Verhalten wird durch das Ausfallen schwer wasserlöslicher niedermolekularer Bestandteile bei hoher Ölkonzentration erklärt. Eine weitere Steigerung der Öl-Konzentration ist wegen dessen Neigung zur Verkleisterung nicht möglich.

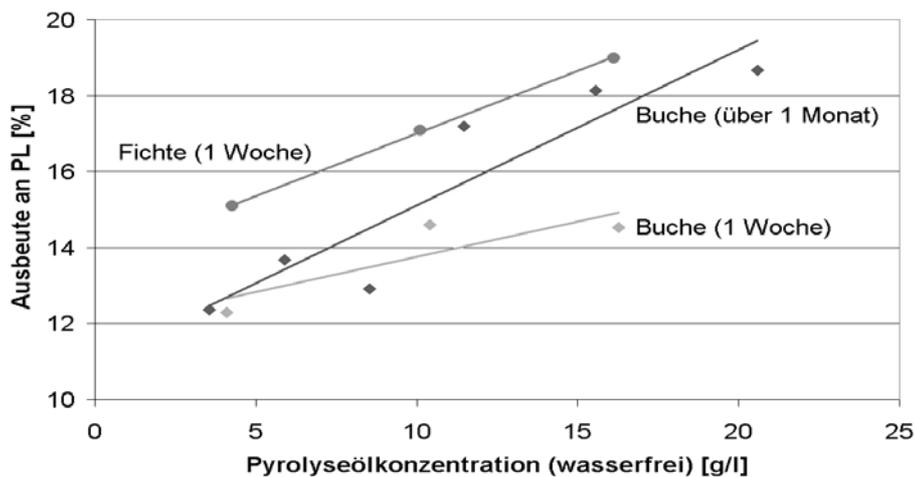


Abbildung 26: Relativen Ausbeute an Pyrolyselignin in Abhängigkeit von der Pyrolyseölkonzentration im Fällbad.

5.2.3 Makroskopische Struktur

Das Pyrolyselignin wurde nach dem Filtrieren des Fällbades als Filterkuchen getrocknet. Die getrockneten Lignine variierten in ihren Erscheinungsbildern deutlich; farbliche Variationen reichten von stark verfärbt (dunkelbraun/schwärzlich) über leicht verfärbt (rötlichbraun oder gelblichbraun) zu unverfärbt (hellbraun). Die Strukturen variierten zwischen glasartig, rissig und pulverförmig (Abbildung 27).

Die stärkste Neigung zu Verfärbungen zeigten Lignine aus schwer filtrierbaren Fällbädern. Eine systematische Untersuchung war wegen des hohen Bedarfs an Pyrolyseöl nicht durchzuführen. Es hat sich in nachfolgenden Untersuchungen (Elementaranalyse, Methoxylgruppengehalt, Carbonylgruppengehalt, FTIR, GPC) gezeigt, dass die Farbe keinen Einfluss auf die Analysenergebnisse hat.

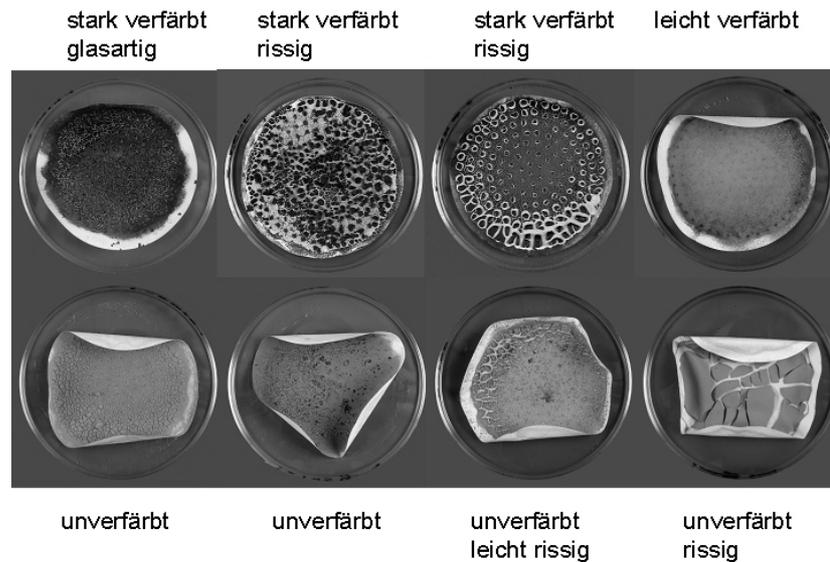


Abbildung 27: Unterschiedliche Erscheinungsbilder von Pyrolyseligninfilterkuchen nach dem Trocknen.

Die beobachteten Farbveränderungen könnten durch die Maillard-Reaktion verursacht werden (Abbildung 28). Diese Bräunungsreaktion ist aus der Lebensmittelchemie bekannt und wurde auch bei der künstlichen Trocknung von *Pinus radiata* beobachtet (KREBER *et al.* 1998). Bei der Maillard-Reaktion reagieren reduzierende Zucker mit Aminosäuren unter Wasserabspaltung zu N-Glycosiden. Diese lagern sich unter Protonenkatalyse in säurestabile Isomere von Ketose- und Halbketal-Form um (Amadori-Umlagerung). Unter alkalischen Bedingungen können aus einem Umlagerungs-Zwischenprodukt (der Enol-Form) höhermolekulare Produkte unter Aminosäureabspaltung entstehen. Aminosäuren und Zucker sind in der Biomasse vorhanden. Deshalb ist anzunehmen, dass bei der Pyrolyse durchaus N-Glycoside entstehen, die zu Amadori-Produkten umgelagert werden können. Die Reaktion zu höhermolekularen Produkten ist hingegen unwahrscheinlich, da keine alkalischen, sondern saure Bedingungen vorliegen. Die dunkelbraune Färbung von Pyrolyseöl lässt sich somit mit der Maillard-Reaktion begründen. Wird das Pyrolyseöl in Wasser dispergiert, fallen hauptsächlich oligomere und zum geringen Teil schwer lösliche monomere Verbindungen aus. Aufgrund der vorhandenen organischen Säuren herrscht ständig ein saures Milieu. Durch die schlechte Filtrierbarkeit einiger Fällbäder und somit potentiell unvollständige Waschung des Pyrolyselignins, können Amadori-Produkte im Filterkuchen zurückgeblieben sein und dessen dunkle Verfärbung verursacht haben. Die niedrigen Stickstoffgehalte (siehe Kap. 5.2.4) zeigen allerdings, dass es sich bei diesen Produkten um sehr geringe Mengen handeln muss.

Damit sind auch die übereinstimmenden Analysenergebnisse von verfärbtem und unverfärbtem Pyrolyselignin zu erklären.

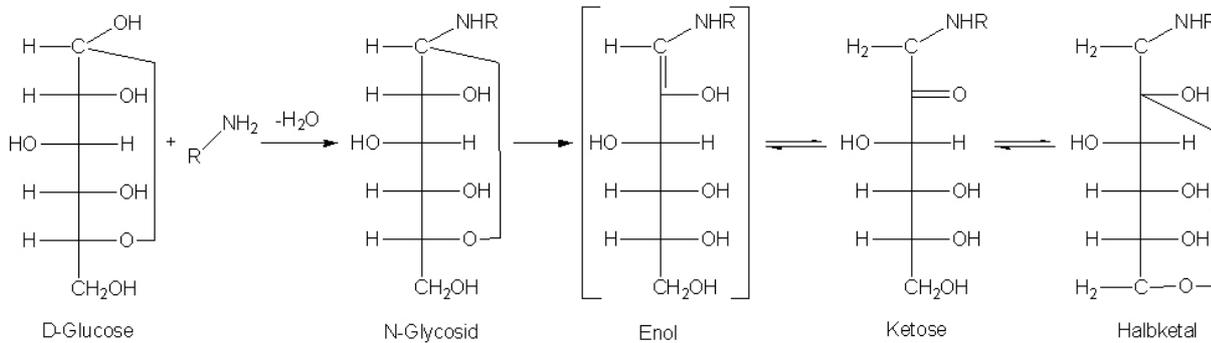


Abbildung 28: Maillard-Reaktion und Amadori-Umlagerung (BALTES 1995).

5.2.4 Elementarzusammensetzung

Die Elementarzusammensetzung wurde mit Hilfe der CHN-Analyse bestimmt. Der durch diese Methode berechnete Sauerstoffgehalt wurde für einige Pyrolyselignine durch direkte Sauerstoffbestimmung bestätigt (Tabelle 15). Die Pyrolyselignine der Laub- und Nadelhölzer weisen Kohlenstoffgehalte zwischen 66,1 % und 70,9 % und Wasserstoffgehalte zwischen 5,7 % und 6,4 % auf. Die Monokotyledonen und Silagen zeigen Kohlenstoffgehalte zwischen 69,6 % und 70,6 %. Der Wasserstoffgehalt beträgt 5,9 % bis 7,3 %. Die Stickstoffgehalte sind nur für die Silagen erwähnenswert (1,8 % bis 3,2 %), Laub und Nadelhölzern weisen Stickstoffgehalte unter 0,2 % auf. Im Vergleich zu MWLs enthalten Pyrolyselignine 9 % bis 10 % mehr Kohlenstoff, der Wasserstoffgehalt ist nur leicht erhöht (0,1 % bis 0,3 %). Der Sauerstoffgehalt ist entsprechend niedriger. Dies legt die Vermutung nahe, dass Pyrolyselignine deutlich weniger funktionelle Gruppen aufweisen als Milled-Wood-Lignine.

Abbildung 29 zeigt die Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes der Pyrolyselignine von den verwendeten Pyrolysetemperaturen (je höher die Temperatur, desto höher der Kohlenstoffgehalt) und vom Alter des Pyrolyseöls zum Zeitpunkt der Ligninfällung (Kohlenstoffgehalt nimmt mit zunehmendem Alter ab). Der Wasserstoffgehalt bleibt konstant. Eine Abhängigkeit von der Pyrolyseöl-Konzentration im Fällbad konnte nicht festgestellt werden. Die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes mit der Pyrolysetemperatur ist nachvollziehbar, da mit steigender Temperatur mehr funktionelle Gruppen abgespalten werden. Aufgrund der höheren Bindungsenergien werden C-C-Bindungen mit 280-370 KJ/mol nicht so leicht gespalten, wie C-O-Bindungen mit 210-280 KJ/mol (KERR 1985). Die Abnahme des C-Gehaltes mit zu-

nehmendem Ölalter deutet auf Oxidationsreaktionen am Pyrolyselignin bzw. Reaktionen des Pyrolyselignins mit sauerstoffreicheren Komponenten aus dem Pyrolyseöl hin. In den ersten Tagen reagieren deutlich mehr Komponenten als im weiteren Verlauf der Öl-Lagerzeit. Dies zeigt sich am abflachenden Verlauf der Kurven.

Tabelle 15: Elementarzusammensetzung ausgewählter Pyrolyselignine.

Pyrolyselignin	Interne Nummer	C [%]	H [%]	N [%]	O ¹ [%]	O ² [%]
Buche (106a) unverfärbt	9	67,5	6,0	<0,2	26,3	26,3
HCl-Buche unverfärbt	6	66,1	5,9	<0,2	27,8	
Eiche Splint unverfärbt	21	68,0	5,7	0,3	26,0	
Eiche Kern unverfärbt	20	67,8	5,8	<0,2	26,2	
Robinie Kern wenig verfärbt	19a	68,3	5,8	<0,2	25,7	
Robinie Kern stark verfärbt	19	68,8	5,8	<0,2	25,2	
Fichte unverfärbt	3	70,9	5,8	<0,2	23,1	24,7
Fichte stark verfärbt	4	70,4	5,9	<0,2	23,5	
Kiefer Splint unverfärbt	7	68,9	6,1	<0,2	24,9	
Kiefer Splint verfärbt	7a	69,3	6,2	<0,2	24,4	
Kiefer Kern unverfärbt	4a	70,3	6,3	<0,2	23,4	
Wacholder unverfärbt	12	70,3	6,3	<0,2	23,3	
Wacholder verfärbt	11	70,5	6,4	<0,2	23,0	
Weizenstroh unverfärbt	8	69,8	6,7	0,7	22,5	
Bambus unverfärbt	17	70,6	5,9	0,5	22,9	
Bambus verfärbt	17a	69,6	6,0	0,5	23,9	24,1
Rapssilage unverfärbt	13	65,4	6,1	3,2	25,4	
Maissilage unverfärbt	14	70,6	7,3	1,8	20,3	
MWL Buche	23	57,8	5,8	<0,2	36,4	
MWL Fichte	24	61,4	5,7	<0,2	32,9	
MWL Bambus	22	59,2	5,6	<0,2	35,2	

¹ Sauerstoff durch Differenzbildung: O=100% - C-H-N

² Sauerstoff durch Direktmessung

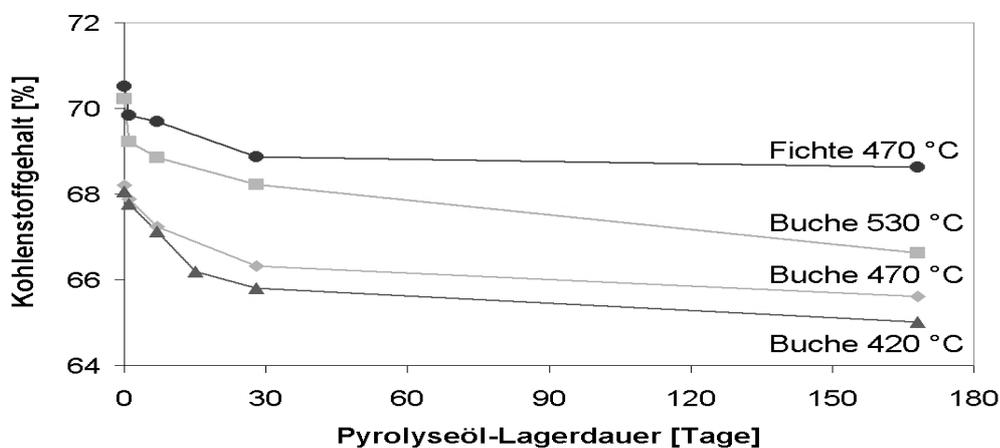


Abbildung 29: Kohlenstoffgehalt in Pyrolyseligninen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur und der Öl-Lagerdauer. Der sich abflachende Kurvenverlauf zeigt, dass in den ersten Tagen mehr sauerstoffhaltige Substanzen mit dem Pyrolyselignin reagieren als im weiteren Verlauf der Lagerung.

5.2.5 Glührückstand und Zusammensetzung der Spurenelemente

Die Pyrolyselignine enthalten einen vernachlässigbar geringen Glührückstand. Die ermittelten Werte betragen weniger als 0,2 % (Tabelle 16).

Tabelle 16: Glührückstände ausgewählter Pyrolyselignine.

Pyrolyselignin	Glührückstand [%]
Buche	0,22
Fichte	0,16
Bambus	0,19

Die Angaben von sieben Spurenelementen sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: ICP-OES Analyse zweier Pyrolyselignine.

Pyrolyselignin	Gehalt [ppm]						
	Aluminium	Blei	Calcium	Eisen	Kalium	Magnesium	Schwefel
Fichte	6,9	18,9	21,8	18,8	19,2	n. d.	61,2
Buche	23,0	85,6	91,3	85,2	42,0	12,3	162,0

5.2.6 Thermische Analysen

Thermische Analysen werden zur Charakterisierung polymerer Materialien eingesetzt. Dabei wird die Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materialien als Funktion der Temperatur dargestellt.

5.2.6.1 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Die DSC ist eine Analysenmethode zur Bestimmung von Temperaturfunktionen physikalisch-chemischer Größen, mit deren Hilfe Rückschlüsse u. a. auf Phasenumwandlungen, Reaktionskinetik und thermisches Verhalten von Polymeren möglich sind (RÖMPP 1995). Sie findet Anwendung bei der Klebstoffanalytik und wurde erfolgreich bei der Charakterisierung von Lignin und Mischungen aus Lignin und Klebstoffen angewendet (HATAKEYAMA 1992; HATAKEYAMA und QUINN 1995; ALONSO *et al.* 2004; LEHNEN 2006).

Der Zersetzungsvorgang aller vermessenen Pyrolyselignine (Buche, Fichte und Bambus) beginnt bei ca. 350 °C und endet bei ca. 550 °C. Im Temperaturbereich von 350 °C bis 400 °C findet eine heterogene Zersetzung statt, die sich in unruhig verlaufenden DSC-

Signalen äußert. Im weiteren Temperaturbereich erfolgt die Zersetzung homogen und das DSC-Signal zeigt einen stetigen Verlauf. Die Schwerpunkte der Zersetzungsphasen liegen zwischen 470 °C (Buche PL) und 490 °C, (Fichte PL). MWL zeigt ab 200 °C geringe exotherme Zersetzungen, die sich in einem leichten Anstieg des DSC-Signals äußern. Bei 470 °C steigt die Zersetzungsrate stark an und fällt bei 510 °C ebenso stark wieder ab. Der Schwerpunkt der Zersetzungsphase befindet sich, wie bei den Pyrolyseligninen bei ca. 490 °C. Die Unterschiede in den Thermogrammen zwischen Pyrolyselignin und Milled-Wood-Lignin weisen auf die veränderte Struktur des Pyrolyselignins hin. Die breite Zersetzungsphase der Pyrolyselignine ist typisch für Gemische mit heterogener Zusammensetzung.

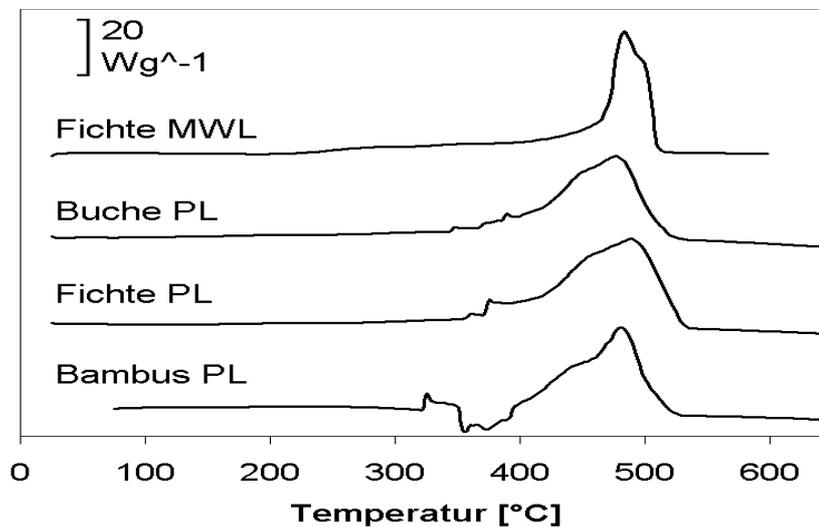


Abbildung 30: DSC-Thermogramme von Pyrolyselignin (PL) und Milled-Wood-Lignin (MWL). Das unruhig verlaufende DSC-Signal der Pyrolyselignine zwischen 330 und 400 °C ist ein Indiz für eine heterogene Zersetzung. Der Schwerpunkt der Zersetzungsphase befindet sich bei ca. 480 °C.

5.2.6.2 Glasübergang

Lignin als amorphes Material schmilzt nicht bei einer definierten Temperatur, vielmehr ändert sich die Viskosität über einen bestimmten Temperaturbereich allmählich. Dieser Bereich wird als Glasübergang bezeichnet und kann zur Charakterisierung von unterschiedlichen nativen und technischen Ligninen verwendet werden (HATAKEYAMA 1992). Als Bezugsgröße wird meist der Glasübergangspunkt herangezogen. Dieser kann durch unterschiedliche mathematische Verfahren in der Mitte des Glasübergangsbereiches bestimmt werden. In diesen Untersuchungen wurde der Glasübergangspunkt von drei Pyrolyseligninen und drei Milled-Wood-Ligninen nach ASTM E 1356 bestimmt.

Der Glasübergang ist bei allen Proben erkennbar ausgeprägt (in Abbildung 31 mit Pfeilen markiert). Die Pyrolyselignine zeigen im Gegensatz zu Milled-Wood-Ligninen keine Enthalpielaxation. Die Glasübergangstemperaturen der Pyrolyselignine variieren zwischen 75,2 °C (Bambus) und 108,8 °C (Buche) und die der Milled-Wood-Lignine zwischen 149,2 °C (Bambus) und 179,0 °C (Fichte) (Tabelle 18). Die geringen Glasübergangstemperaturen der Pyrolyselignine weisen auf kleinere und weniger stabil gebundene Strukturen im Vergleich zu MWL hin.

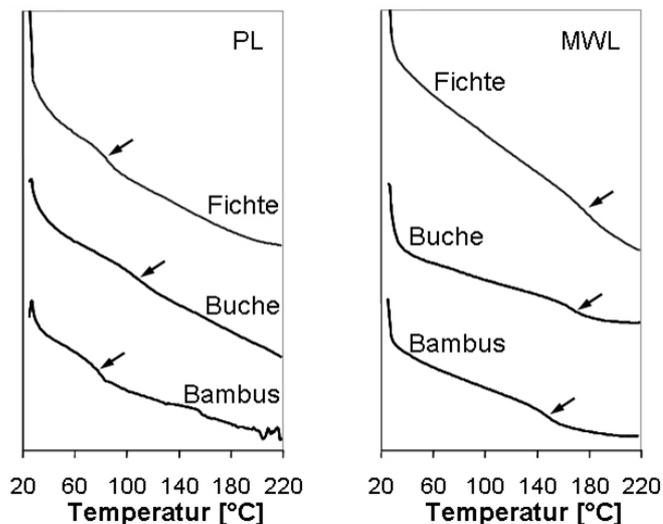


Abbildung 31: Glasübergangspunkte von Pyrolyseligninen (PL) und Milled-Wood-Ligninen (MWL). Die Pfeile verweisen auf die Glasübergangstemperaturen

Tabelle 18: Glasübergangstemperaturen von Pyrolyselignin und Milled-Wood-Lignin.

Probe	Glasübergang [°C]
Buche PL	108,8
Buche MWL	165,1
Fichte PL	83,4
Fichte MWL	179,0
Bambus PL	75,2
Bambus MWL	149,2

5.2.7 Elektronen Spin Resonanz (ESR)-Spektroskopie/Freie Radikale

Die ESR-Spektroskopie ist eine physikalische Messmethode, die Zugang zu Aspekten der Struktur, Molekül- und Gitterdynamik sowie Reaktionsdynamik von stofflichen Systemen bietet. Weiterführende Erläuterungen geben HESSE *et al.* (1995). In der Ligninanalytik wird die ESR-Spektroskopie hauptsächlich zur Analyse von Strukturen mit ungepaarten Elektronen bzw. freien Radikalen eingesetzt (HON 1992).

Die ESR-Spektren zeigen ein enges symmetrisches Singletsignal ohne Hyperfeinstruktur mit g -Werten um 2,0030. Dies ist typisch für freie Radikale des Lignins mit Chinon- oder Phenoxy-Struktur (CARDONA-BARRAU *et al.* 2003). Im Falle von technischen Ligninen (z. B. Kraftlignine, Lignosulfonate oder Hydrolyseligninen) können Radikale durch die starre Polymermatrix und durch die Delokalisierung von ungepaarten Elektronen in polykonjugierten aromatische Strukturen stabilisiert werden (KUZINA *et al.* 1993; DIZHBITE *et al.* 2001). Die Werte der Linienbreiten befinden sich in einem engen Bereich von 0,6-0,7 mT. Im Gegensatz dazu variieren die Gehalte an freien Radikalen innerhalb der Proben. Auf 1000 C₈-Einheiten weisen Fichte- und Kiefer-Pyrolyselignin zwei bis drei Radikale, Robinie-Pyrolyselignin zehn Radikale auf (Tabelle 19). Der Gehalt an freien Radikalen sinkt bei Buchen- und Fichten-Pyrolyselignin mit zunehmendem Ölalter ab. Offensichtlich rekombinieren die freien Radikale gemäß der Theorie (REBICK 1983). Ungeklärt ist das Verhalten von Robinien- und Kiefern-Pyrolyselignin. Bei diesen Ligninen steigt der Gehalt an Radikalen an. Dass sich freie Radikale im Pyrolyseöl während der Lagerzeit neu bilden ist zweifelhaft.

Die paramagnetischen Zentren aller Pyrolyselignine zeigen eine hohe Stabilität. Die Veränderung der ESR-Spektral-Parameter mit zunehmendem Ölalter ist vernachlässigbar gering. Eine direkte und eindeutige spektroskopische Charakterisierung der paramagnetischen Zentren und der damit assoziierten Ligninstruktur ist problematisch, da typische ESR-Spektren von Lignin inhomogen verbreiterte Signale ohne Hyperfeinstruktur zeigen. Trotzdem ist es möglich, die molekulare Umgebung von ungepaarten Elektronen mit den experimentell ermittelten Linienbreiten zu charakterisieren. Wird der niedrige Polymerisationsgrad von Pyrolyseligninen und der Herstellungsprozess zur Isolation berücksichtigt, so kann angenommen werden, dass die Radikale nicht durch eine große Polymermatrix, sondern durch Delokalisierung ungepaarter Elektronen in ausgedehnten π -konjugierten Systemen stabilisiert werden. In Anlehnung an die ESR-Theorie kann der Grad der Delokalisierung der ungepaarten Elektronen auf der Basis von ESR-Linienbreiten charakterisiert werden, indem der Parameter n verwendet wird. Der Parameter n entspricht der Anzahl an Protonen, die mit einem ungepaarten Elektron interagierten (KOVARSKI *et al.* 1998; VANCSO *et al.* 1982). Für Polymere, die aromatische Ringe enthalten gilt folgende Abschätzung:

$$n \geq 1 + (\Delta H_0 / \Delta H_{\text{eff}})^2$$

wobei:
 $\Delta H_0 = 2.25$ mT: Interaktion eines p-Elektrons mit einem Proton eines CH-Fragments
 ΔH_{eff} : Experimentell ermittelte ESR-Spektrum Linienbreite

(8)

Für die meisten Pyrolyseligninproben ist $n \geq 12$ (Tabelle 19). Dementsprechend ist ein ungepaartes Elektron auf mindestens zwei Phenolringe verteilt. Bambus und Robinie weisen höher entwickelte π -Konjugationssysteme auf ($n \geq 15$ bzw. $n \geq 17$). Dies korrespondiert mit den höheren Gehalten an freien Radikalen.

Tabelle 19: Parameter der ESR-Spektren von Pyrolyseligninen.

Pyrolyselignin	Ölalter	ESR Linienbreite* [mT]	π - Konjugations- grad [n]	Konzentration der freien Radikale	
				Spins/g	Radikale/1000 C ₈ Einheiten**
Buche	3 Wochen	6,85	≥ 12	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{19}$	5,6
Buche	8 Wochen	6,85	≥ 12	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{19}$	4,3
Buche	16 Wochen	6,85	≥ 12	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{19}$	3,8
Robinie	3 Wochen	6,09	≥ 15	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{19}$	10,0
Robinie	11 Wochen	5,71	≥ 17	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{19}$	10,5
Fichte	3 Wochen	6,85	≥ 12	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{19}$	2,8
Fichte	8 Wochen	6,85	≥ 12	$(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{18}$	2,3
Kiefer	4 Wochen	6,09	≥ 15	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{18}$	2,1
Kiefer	9 Wochen	6,85	≥ 12	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{19}$	2,8
Bambus	2 Wochen	6,09	≥ 15	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{19}$	6,5

* Genauigkeit: $\pm 0,01$

** Die mittlere Molmasse einer C₈-Einheit wurde 157,55 g gesetzt (nach SCHOLZE *et al.* 2001)

Da die ESR-Messungen extern am Institut für Holzchemie in Riga durchgeführt wurden, liegt keine graphische Darstellung der ESR-Spektren vor.

5.2.8 Carbonylgruppen

Die Literangaben zu Carbonylgruppenggehalten von Milled-Wood-Ligninen weichen teilweise stark voneinander ab. Die meisten von ZAKIS (1994) zusammengefassten Werte bewegen sich zwischen 3,0 und 3,5 %. CHEN (1992) diskutierte ebenfalls die Literatur und kam zu dem Ergebnis, dass ca. 0,2—0,4 mol C=O/OME von den meisten Autoren für Fichten-MWL ermittelt wurden. Dies entspricht ca. 18-36 C=O/C₉₀₀. GLASSER *et al.* (1980, 1994) ermittelten den C=O Gehalt an verschiedenen MWL durch ¹⁹F-NMR Spektroskopie. Die Spanne reichte von neun (Eiche-Splintholz) bis 19 (Eastern Red Cedar-Kernholz) C=O/C₉₀₀. SCHOLZE (2002) gibt Carbonylgruppenghalte zwischen 1,8 und 5,1 % für Pyrolyselignin aus verschiedenen Pyrolyseölen an.

Die Carbonylgruppen wurden nasschemisch in Anlehnung an die Oximierungsmethode von NICOLAIDES (1984) bestimmt. Da diese Methode große Mengen an Pyrolyselignin benötigt,

wurden Analysen nur an Stichproben durchgeführt. Die ermittelten Carbonylgruppengerhalte variieren zwischen 1,83 und 2,48 mol/kg und liegen damit um den Faktor 1,5 bis 2 höher die von Milled-Wood-Ligninen. Dies entspricht einem Massenanteil an C=O-Gruppen von 4,7 % bis 5,8 %. Dabei zeigten Monokotyledonen niedrigere Werte als Laub- und Nadelhölzer. Eine detaillierte Aufstellung gibt Tabelle 20.

Tabelle 20: Carbonylgruppengerhalte ausgewählter Pyrolyselignine.

Probe	mol/kg	Anteil C=O [%]
Buche 106a (470 °C)	2,00	5,6
Buche 106f (470 °C)	2,01	5,6
Buche 106 h(530 °C)	2,08	5,8
Robinie (470 °C)	1,83	5,1
Fichte 99e (470 °C)	1,98	5,5
Kiefer Kern (470 °C)	1,85	5,2
Weizenstroh (470 °C)	1,76	4,9
Bambus (470 °C)	1,70	4,7

Die Carbonylgruppengerhalte wurden durch FTIR-spektroskopische Messungen bestätigt (Kap. 5.2.17.4) und lassen sich hauptsächlich auf Aldehyde zurückführen (Siehe HPLC-¹H-NMR-Spektroskopie, Kap. 5.2.19.2 und Py-GC/MS, 5.2.20).

5.2.9 Methoxylgruppen

Der Methoxylgruppengerhalt der im Screening untersuchten Laubholz-Pyrolyselignine variiert zwischen 10,3 % und 11,0 % und ist damit annähernd doppelt so hoch wie der Methoxylgruppengerhalt der Nadelholzlignine. Die Werte für Bambus befinden sich dazwischen (Tabelle 21). Signifikante Unterschiede zwischen verfärbten und unverfärbten Ligninen sind aus den ermittelten Daten nicht abzuleiten. Verfärbte Lignine aus Fichten- und Kiefern-Splintholz wiesen etwas niedrigere Methoxylgruppengerhalte auf; bei Ligninen aus Robinen-Kernholz war der Effekt umgekehrt, bei Ligninen aus Bambus war gar kein Einfluss bemerkbar. Zur Ergebniskontrolle wurde mit derselben Methode auch Buchen-MWL untersucht. Der ermittelte Methoxylgehalt von 18,9 % liegt am unteren Rand der Literaturwerte (FENGEL und WEGENER 1989).

Tabelle 21: Methoxylgruppengehalt ausgewählter Pyrolyselignine aus unterschiedlichen Rohstoffen (Screening)

Probe	Verfärbung	OMe-Gehalt [%]
PL Buche (106a)	unverfärbt	10,7
PL HCl Buche	unverfärbt	10,6
PL Robinie	stark verfärbt	11,0
PL Robinie	wenig verfärbt	10,3
PL Fichte (99e)	unverfärbt	6,2
PL Fichte (99e)	stark verfärbt	5,7
PL Kiefer Splint	unverfärbt	6,0
PL Kiefer Splint	verfärbt	5,0
PL Kiefer Kern	unverfärbt	6,3
PL Bambus	wenig verfärbt	8,9
PL Bambus	unverfärbt	8,9
MWL Buche		18,9

Der Einfluss der Herstellungstemperatur und des Alters der Öle wurde exemplarisch an Pyrolyseligninen aus Fichten- und Buchen-Pyrolyseölen ermittelt. Die absoluten Gehalte an Methoxylgruppen liegen bei diesen Ligninen ca. 2 % höher als die in Tabelle 21 genannten Werte. Dies ist vermutlich auf kürzere Reaktionszeiten im Reaktor zurückzuführen, da technisch bedingt der Wirbelgasstrom bei der Ölherstellung von ursprünglich 500 l/h auf 550 l/h erhöht werden musste. Diese Beobachtung eröffnet die Möglichkeit, durch gezielte Prozessführung, die Reaktivität bzw. den Substitutionsgrad des Pyrolyselignins zu beeinflussen.

Die Resultate sind in Tabelle 22 aufgelistet. Es zeigt sich, dass der Einfluss des Rohstoffes und der Herstellungstemperatur der Pyrolyseöl deutlich stärker war als die Pyrolyseöl-Konzentration im Fällbad und die Lagerdauer der Öle. Fichten-Pyrolyselignine wiesen nur ca. 2/3 des Gehaltes an Methoxylgruppen der Buchen-Pyrolyselignine auf. Eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 470 °C auf 530 °C senkte den Methoxylgruppengehalt von Buchen-Pyrolyselignin von 12,3 % auf 4,2 %. Durch die Lagerung von Pyrolyseöl sank der Methoxylgruppengehalt im daraus gefällten Pyrolyselignin binnen sechs Monaten leicht ab (um 0,4 % bis 0,6 %). Offensichtlich reagiert Pyrolyselignin nicht nur mit ligninstämmigen, sondern auch zum geringen Teil mit kohlehydratstämmigen Abbauprodukten, die keine Methoxylgruppe tragen. Eine Vervierfachung der Pyrolyseölkonzentration im Fällbad resultierte in keiner nennenswerten Änderung des Methoxylgruppengehaltes.

Tabelle 22: Methoxylgruppengehalt ausgewählter Pyrolyselignine in Abhängigkeit unterschiedlicher Herstellungsparameter.

Pyrolyselignin	Herstellungstemperatur des Pyrolyseöls [°C]	Konzentration im Fällbad [g/l]	Ölalter	OMe-Gehalt [%]
Buche (106f) *	470	4g	1 Woche	12,3
Buche (106f)	470	4g	<u>1 Tag</u>	12,4
Buche (106f)	470	4g	<u>4 Woche</u>	12,3
Buche (106f)	470	4g	<u>6 Monate</u>	11,7
Buche (106f)	470	<u>16</u>	1 Woche	12,5
Buche (106f)	<u>420</u>	4g	1 Woche	15,9
Buche (106f)	<u>530</u>	4g	1Woche	4,2
<u>Fichte (99i)</u>	470	4g	1 Woche	8,4
<u>Fichte (99i)</u>	470	4g	<u>6 Monate</u>	8,0

* Referenzlignin ist **fett** gedruckt,
unterschiedliche Parameter sind in der Tabelle unterstrichen

5.2.10 Hydroxylgruppen

CHEN (1992) fasst die dies bezüglich Angaben in der Literatur für Milled-Wood-Lignine zusammen, wonach die OH-Gruppengehalte zwischen 1,33 und 1,49 mol/C₉₀₀ schwanken. Dies entspricht einem Gehalt von 11,4 % bei Laubholz, 13,0 % bei Nadelholz und 12,7 % bei Bambus. SCHOLZE (2002) gibt OH-Gehalte von 10,7 % bis 13,6 % für Pyrolyselignine an.

In den eigenen Voruntersuchungen an stichprobenartig ausgewählten Pyrolyseligninen wurden Hydroxylgruppengehalte von 7,9 % bis 10,2 % ermittelt. Buchen-Milled-Wood-Lignin wies einen Hydroxylgruppengehalt um 10,0 % auf (Tabelle 23).

Tabelle 23: Hydroxylgruppengehalt ausgewählter Pyrolyselignine aus unterschiedlichen Rohstoffen (Screening).

Pyrolyselignin	Verfärbung	OH-Gehalt [%]
PL Buche (106a)	unverfärbt	9,9
PL Eiche Kern	unverfärbt	9,1
PL Fichte (99e)	unverfärbt	10,2
PL Kiefer Splint	verfärbt	8,9
PL Bambus	wenig verfärbt	7,9
PL Bambus	unverfärbt	9,6
MWL Buche	-	10,0

Um die Abhängigkeit des Hydroxylgruppengehaltes von unterschiedlichen Herstellungsparametern zu bestimmen, wurden anhand von Buchen- und Fichten-Pyrolyseligninen systematische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden Pyrolyseöle bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt und vor der Ligninfällung unterschiedlich lange gelagert. Aus

technischen Gründen musste bei der Herstellung ein um 10 % erhöhter Wirbelgasfluss gewählt werden; deshalb weichen die in Tabelle 24 aufgeführten Werte leicht von den oben genannten Werten ab. Es zeigt sich aber eine eindeutige Tendenz: Mit zunehmender Pyrolysetemperatur und zunehmendem Ölalter steigt der Gehalt an Hydroxylgruppen. Signifikante Unterschiede zwischen Laub- und Nadelholz sind nicht festzustellen.

Tabelle 24: Hydroxylgruppengehalte von Pyrolyseligninen in Abhängigkeit von Ölherstellungstemperatur, Ölalter und Rohstoff.

Pyrolyselignin	Herstellungstemperatur des Pyrolyseöls [°C]	Ölalter	OH-Gehalt [%]
Buche (106f)	470	<u>1 Tag</u>	8,3
Buche (106f) *	470	1 Woche	9,2
Buche (106f)	470	<u>4 Woche</u>	9,3
Buche (106f)	470	<u>6 Monate</u>	10,5
Buche (106f)	<u>420</u>	<u>1 Tag</u>	8,1
Buche (106f)	<u>420</u>	1 Woche	8,9
Buche (106f)	<u>530</u>	1 Woche	10,6
Buche (106f)	<u>530</u>	<u>6 Monate</u>	11,4
<u>Fichte (99i)</u>	470	<u>1 Tag</u>	9,2
<u>Fichte (99i)</u>	470	1 Woche	9,6
<u>Fichte (99i)</u>	470	<u>6 Monate</u>	9,8

* Referenzlignin, unterschiedliche Parameter sind in der Tabelle unterstrichen

Der Hydroxylgruppengehalt wurde durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen an acetylierten Pyrolyseligninen bestätigt und kann zu 2/3 auf phenolische und 1/3 auf aliphatische OH-Gruppen zurückgeführt werden (Kap. 5.2.17.5, 5.2.19.1). Mit zunehmender Lagerdauer reagiert Pyrolyselignin offenbar mit hydroxylgruppenreichen lignin- oder zuckerstämmigen Verbindungen. Die steigenden Hydroxylgruppengehalte bei höheren Pyrolysetemperaturen können auf die Bildung von Katecholen durch vermehrte Spaltung der Methyl-Ether-Bindung der Methoxygruppen zurückgeführt werden. Die Abnahme der Methoxygruppen mit zunehmender Pyrolysetemperatur wird in Kapitel 5.2.9 dargestellt.

5.2.11 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Größenausschluss-Chromatographie ist eine Standardmethode zur Trennung von polydispersen Gemischen nach Molekülgröße bzw. hydrodynamischen Volumen und zur Ermittlung der mittleren Molmasse und der Molmassenverteilung. Die Vor- und Nachteile dieser Methode bei der Anwendung auf Lignin wurden von GELLERSTEDT (1992b) und JACOBS und DAHLMAN (2000) übersichtlich diskutiert. Bei der GPC von Ligninen muss

auf folgende Besonderheiten Rücksicht genommen werden: Komplexe Interaktionsphänomene zwischen den Molekülen untereinander oder mit dem Säulenmaterial können zu unzureichender Trennung führen. Um dies zu minimieren, wurde die Verwendung von THF (Tetrahydrofuran) als mobile Phase vorgeschlagen (u. a. CHUM *et al.* 1987). Ein weiterer kritischer Punkt ist die korrekte Kalibrierung des GPC-Systems. Dazu werden in der Regel kettenförmige Polystyrolstandards verwendet. Lignine weisen globuläre Struktur auf. Das hydrodynamische Volumen kettenförmiger und globulärer Strukturen kann bei gleicher molarer Masse teilweise stark voneinander abweichen (SAUNDERS *et al.* 2005). Ein systematischer Fehler in der ermittelten Masseverteilung der Lignine wäre die Folge.

In der Vergangenheit wurden Pyrolyseöle und Pyrolyselignine u. a. von MEIER *et al.* (1986), CZERNIK *et al.* (1994), SCHOLZE (2002) und OASMAA und KUOPPOLA (2003) mit GPC untersucht. Dabei wurden für Pyrolyseöle etwas niedrigere mittlere Molmassen (400-900 Da) als für Pyrolyselignine (500-1300 Da) ermittelt.

Um sich einen Überblick zu verschaffen, wurden zunächst alle hergestellten Pyrolyselignine gelpermeatographisch untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass sich die mittlere Molmasse mit zunehmendem Alter erhöht. Die mittleren Molmassen von Pyrolyseligninen variierten dabei im Bereich von 600 – 1000 Da. Charakteristische, als lokales Maximum oder als Schulter ausgeprägte Massen der meisten untersuchten Pyrolyselignine waren bei 300, 550, 750, 1000 und 1500 Da zu beobachten. Abbildung 32 zeigt die molekularen Massenverteilungen von vier ausgewählten Pyrolyseligninen unterschiedlichen Alters.

Daraufhin wurde systematisch Einfluss von Rohstoff, Pyrolysetemperatur und Ölalter an Buchen- und Fichten-Pyrolyselignin untersucht. Die mittlere Molekularmasse des ausgefällten Pyrolyselignins nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur zu. In den ersten sieben Tagen nach der Ölherstellung erhöht sich die mittlere molare Masse um 80 bis 100 Da, danach steigt es langsamer an. Fichten-Pyrolyselignin aus mindestens sieben Tage altem Öl weist eine niedrigere molare Masse auf als vergleichbares Buchen-Pyrolyselignin (Abbildung 33). Die Zunahme der molaren Masse wurde von verschiedenen Autoren berichtet (u. a. DIEBOLD 1999; OASMAA und KUOPPALA 2003) und wird auf Polymerisationsreaktionen während der Alterung zurückgeführt.

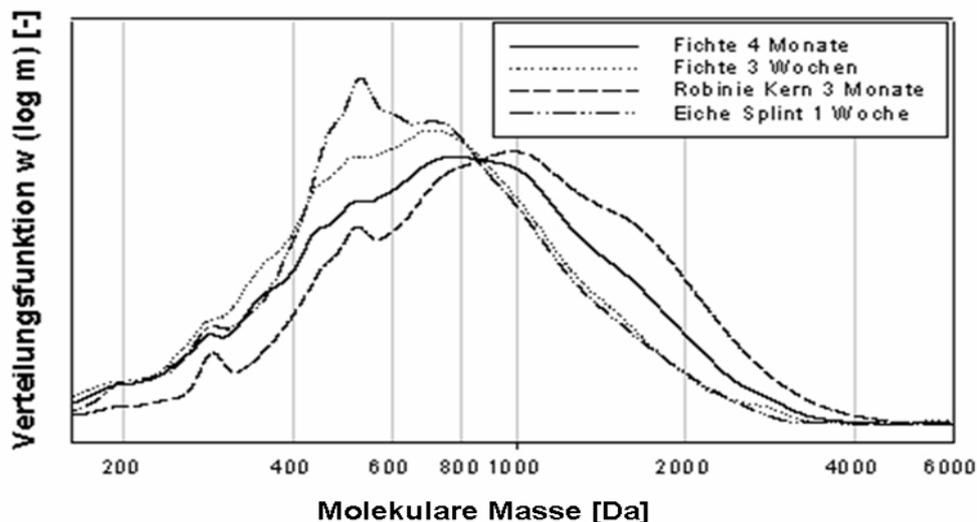


Abbildung 32: Verteilung der molekularen Masse von unterschiedlichen Pyrolyseligninen. Charakteristische Massen sind 300, 550 D, 750 D 1000 und 1500 Da.

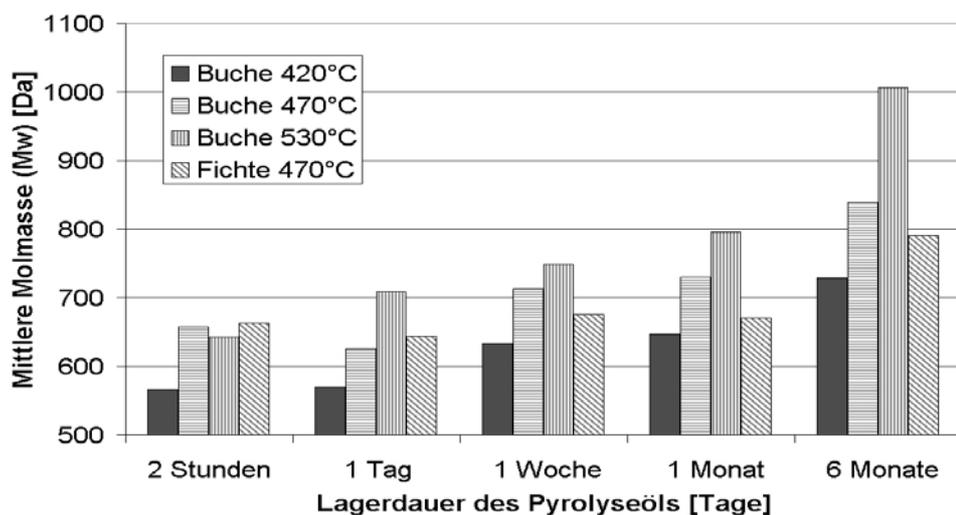


Abbildung 33: Mittlere Molmasse (M_w) von Pyrolyseligninen bei gleicher Pyrolyseölkonzentration im Fällbad. Die Pyrolysetemperaturen betragen 420, 470 und 530 °C für Buche und 470 °C für Fichte.

Um die GPC-Ergebnisse zu validieren, wurden Massenspektren zweier Pyrolyselignine mit MALDI-TOF/MS aufgenommen und mit den entsprechenden GPC-Chromatogrammen verglichen.

5.2.12 MALDI-TOF/MS

MALDI-TOF/MS ist eine relativ neue massenspektroskopische Methode zur Bestimmung der molaren Masse von Polymeren. Diese Methode gestattet es, große Moleküle mit Massen von mehreren hundert Dalton ohne Fragmentierung zu desorbieren und zu ionisieren. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Empfindlichkeit. Die Interpretation der Ergebnisse wird durch die

Tatsache vereinfacht, dass generell einfach geladene Ionen gebildet werden und somit die detektierten Massen direkt der Molmasse des Analyten entsprechen. Ein Nachteil von MALDI-TOF/MS sind die Matrixsignale bei niedrigen Massebereichen. REALE *et al.* (2004) fassten die Literatur der letzten 13 Jahre über die Anwendung von MALDI/TOF auf Lignin vergleichend zusammen. 1992 publizierten METZGER *et al.* ein MALDI-Massenspektrum von Birkenlignin, das die molare Massenverteilung – bestimmt mittels GPC – hinreichend reproduziert. In diesem Massenspektrum war es auch möglich, eine Feinstruktur zu ermitteln, die oligomeren Ligninmolekülen zugeordnet werden konnte. JACOBS und DAHLMAN (2002) nutzten MALDI-TOF/MS zur Analyse von Ligninfraktionen mit geringer Polydispersität. SRZIC *et al.* (1995) wandten LDI-TOF/MS auf Buchen-MWL an und bestimmten die Ionenverteilung von einigen 100 bis über 1000 Da.

Die Charakteristika der untersuchten Pyrolyselignine und Pyrolyselignin-Fractionen wie mittlere Molmasse (Mw), Dispersität (D) und die Molmasse am Maximum des Elugramms (Mp) werden in Tabelle 25 dargestellt. Die MALDI-TOF/MS-Spektren der Lignine wurden in Abbildung 34, die der Fraktionen in Abbildung 36 bis Abbildung 38 mit den GPC-Daten verglichen. Zur Vereinfachung wurden die hochaufgelösten MALDI-Daten mit einer Trendlinie versehen.

Tabelle 25: Daten zur Molaren Masse von Pyrolyselignin und Pyrolyseligninfraktionen.

Probe	GPC			MALDI-TOF Mp (approx.) [Da]	Mp GPC/ Mp MALDI
	Mw [Da]	D [-]	Mp [Da]		
Buchen-Pyrolyselignin (2 Stunden)	570	1.32	520	n. d.	
Buchen-Pyrolyselignin (2 Monate)	890	1.55	800	n. d.	
Fraktion b	2270	1.55	1780	1520	1.17
Fraktion f	1150	1.21	840	710	1.18
Fraktion m	474	1.26	290	310	0.93

Die Massenverteilungen der gemessenen Pyrolyselignine zeigen bei beiden Methoden den gleichen Verlauf, allerdings waren die MALDI-TOF/MS Spektren strukturreicher. Durch die MALDI-TOF/MS-Messungen wird die deutliche Zunahme der mittleren Molmasse während der Alterung des Öls bestätigt. In Abbildung 34 zeigt das MALDI-TOF/MS Spektrum von zwei Monate altem Pyrolyselignin lokale Maxima bei den Massen 570, 750, 950, 1320 und 1500 Da. Mit der GPC-Technik konnten nur die beiden Maxima bei 550 und 800 Da detektiert werden. An zwei Stunden altem Pyrolyselignin wurden mit MALDI-TOF/MS zwei Maxima (510 und 680 Da) und mit GPC nur ein Maximum (520 Da) und eine Schulter

(750 Da) detektiert. Die charakteristischen Massen der Lignine unterscheiden sich bei den beiden Messmethoden um 30 bis 70 Da. Um Unterschied aufzuklären und die Abweichung zu quantifizieren, wurden aus Buchen-Pyrolyselignin mittels präparativer GPC Fraktionen mit ansteigenden Molmassen und geringer Dispersität hergestellt. Drei ausgewählte Fraktionen (Fraktion *b*, *f* und *m*) wurden anschließend mit beiden Methoden charakterisiert (Abbildung 36 bis Abbildung 38). Die Molmassenverteilung der hergestellten Pyrolyseligninfraktionen vergleicht Abbildung 35.

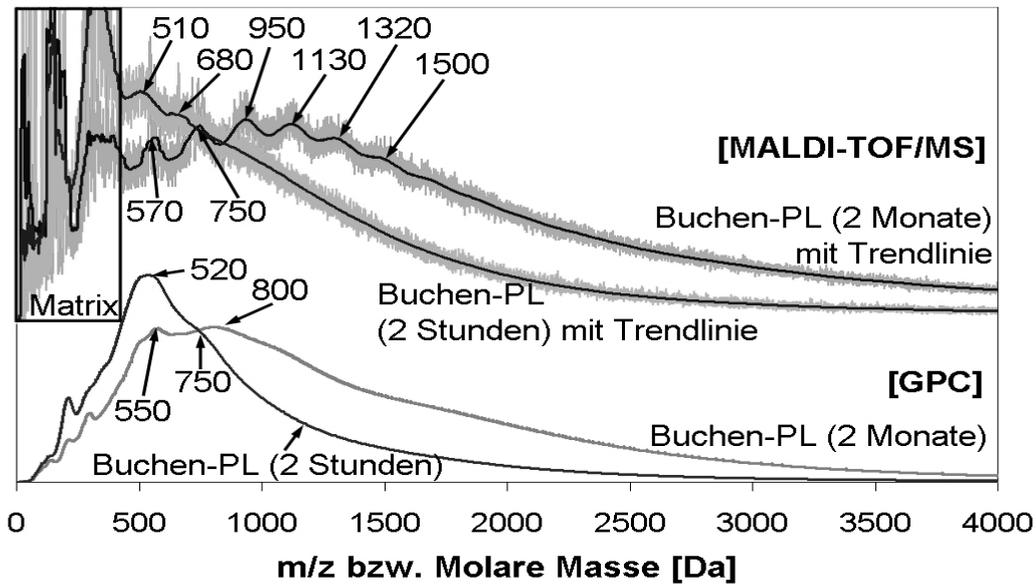


Abbildung 34: Molare Massenverteilung von 2 Pyrolyseligninen aus Pyrolyseölen unterschiedlichen Alters (2 Stunden und 2 Monate) ermittelt mit MALDI-TOF/MS und GPC. Zur besseren Übersicht wurde den MALDI-TOF/MS Messwerten eine Trendlinie hinzugefügt.

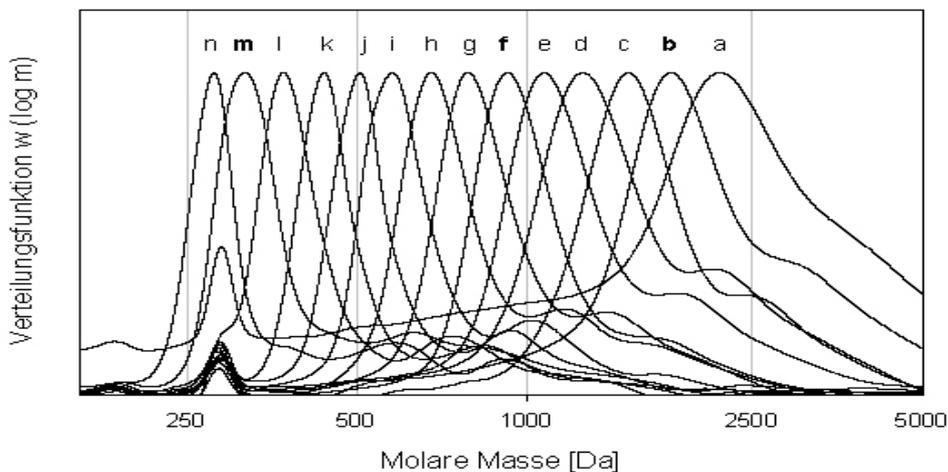


Abbildung 35: Molmassenverteilung der Buchen-Pyrolyseligninfraktionen, die mittels präparativer GPC isoliert wurden. Die markierten Fraktionen *b*, *f* und *m* wurden genauer charakterisiert.

Die Verteilungsfunktionen der Fraktionen *b*, *f* und *m* zeigen bei beiden Methoden ähnliche Verläufe, jedoch sind unterschiedliche Absolutwerte für die Maxima (Mp) festzustellen. Fraktion *b* und *f* zeigen bei der GPC-Messung Mp-Werte von 1780 bzw. 840 Da und liegen damit um 18 % über den MALDI-TOF/MS Werten. Fraktion *m* mit geringerer molarer Masse zeigt ein umgekehrtes Verhalten, hier beträgt der GPC-Wert 285 Da und ist somit um 7 % niedriger (Tabelle 25). Mit diesen Messungen wird nachgewiesen, dass die Abweichungen zwischen GPC und MALDI-TOF über den relevanten Massenbereich ca. -10 % bis +20 % betragen. In Anbetracht der unterschiedlichen Messtechnologie, sind diese Abweichungen unerwartet gering. Der direkte Zusammenhang zwischen GPC und MALDI-TOF/MS ist in Abbildung 39 graphisch dargestellt.

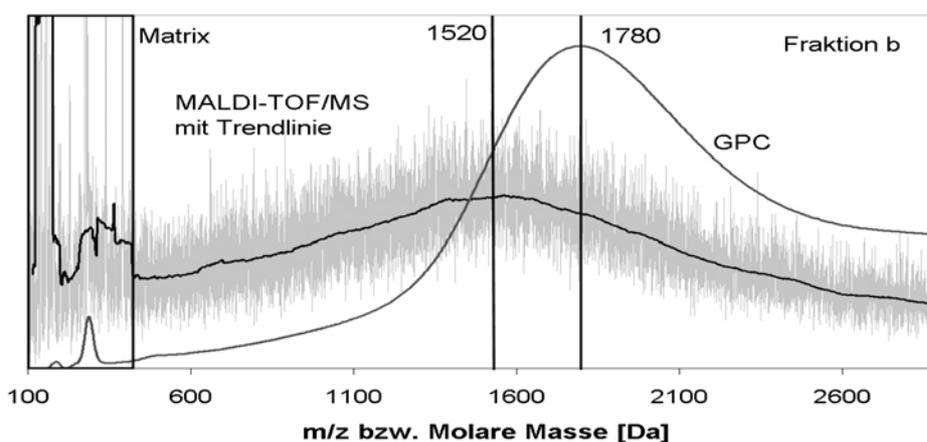


Abbildung 36: GPC und and MALDI-TOF/MS Messdaten der Fraktion *b*. Zur besseren Übersicht wurde den MALDI-TOF/MS Daten eine Trendlinie hinzugefügt. Das Maximum (Mp) der GPC-Messung liegt um ca. 260 Da höher als das Maximum (Mp) der MALDI-TOF/MS-Messung.

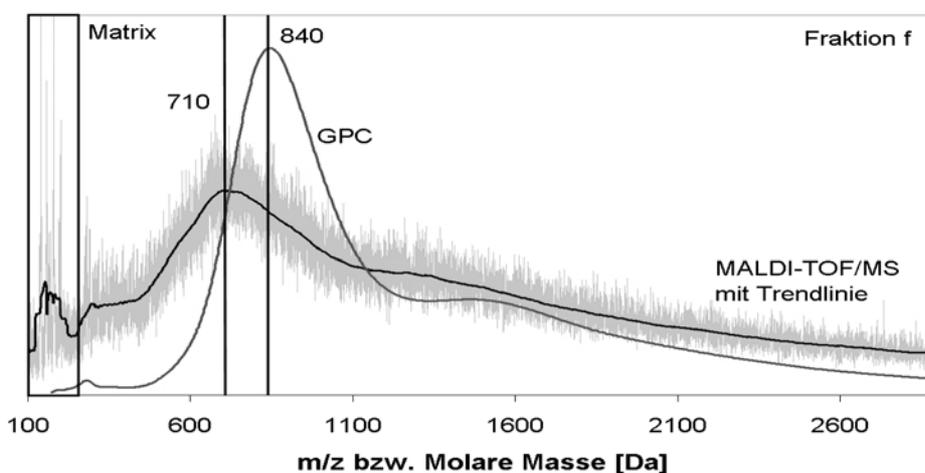


Abbildung 37: GPC und and MALDI-TOF/MS Messdaten der Fraktion *f*. Zur besseren Übersicht wurde den MALDI-TOF/MS Daten eine Trendlinie hinzugefügt. Das Maximum (Mp) der GPC-Messung liegt um ca. 130 Da höher als das Maximum (Mp) der MALDI-TOF/MS-Messung.

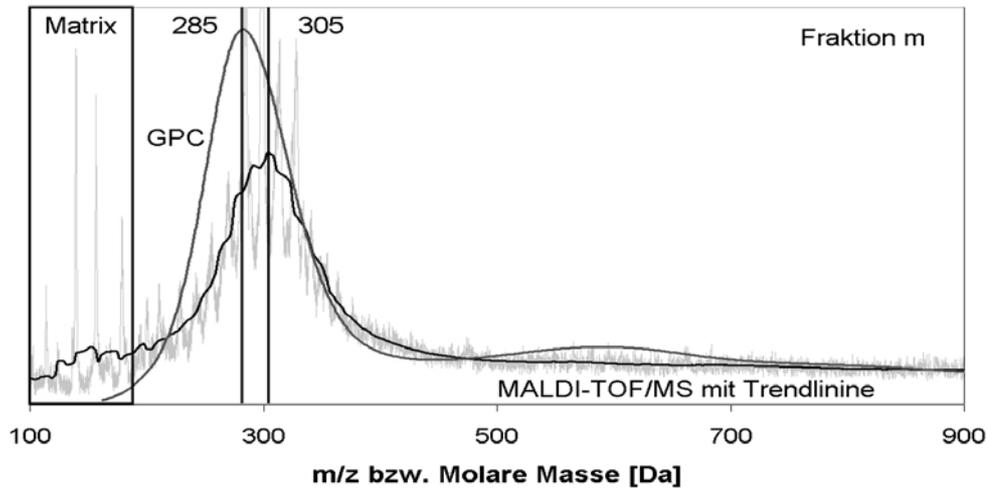


Abbildung 38: GPC und and MALDI-TOF/MS Messdaten der Fraktion m. Zur besseren Übersicht wurde den MALDI-TOF/MS Daten eine Trendlinie hinzugefügt. Das Maximum (M_p) der GPC-Messung liegt um ca. 20 Da niedriger als das Maximum (M_p) der MALDI-TOF/MS-Messung.

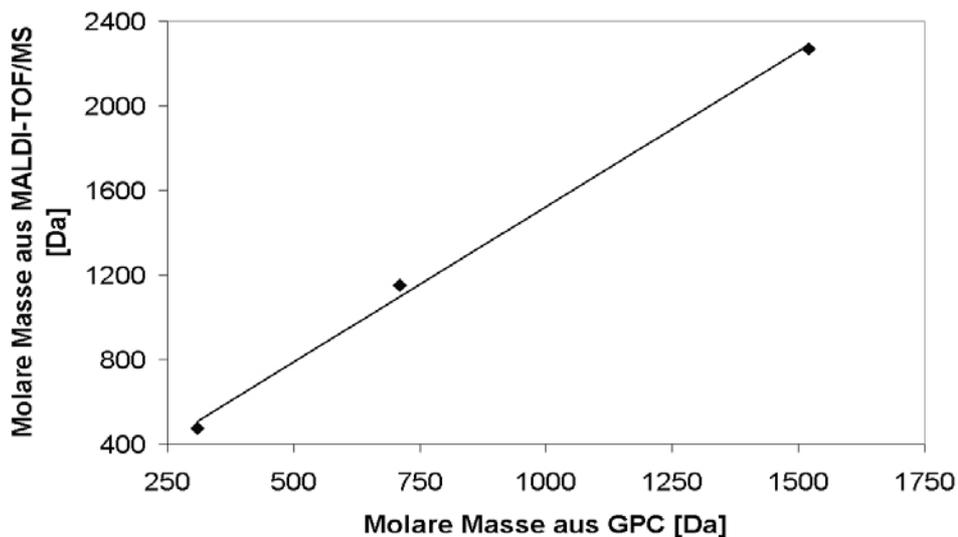


Abbildung 39: Zusammenhang der MALDI-TOF/MS- und GPC-Messungen.

Zur Abschätzung der Molmasse von durchschnittlichen Pyrolyselignin-Grundbausteinen wurden die MALDI-TOF/MS-Messergebnisse von Pyrolyselignin aus zwei Monate altem Öl herangezogen. Den lokalen Maxima des Massenspektrums wurden Pyrolyselignin-Oligomere zugeordnet. Durch Division der Masse eines Oligomers durch dessen Polymerisationsgrad wurde die Masse eines Grundbausteins berechnet (Tabelle 26). Nach dieser Berechnung würde sie 188 bis 190 Da betragen. In weiteren Untersuchungen wurden diese Massen allerdings nicht bestätigt. LDI-TOF/MS-, Py-FI/MS- und Py-GC/MS-Messungen deuten auf niedrigere durchschnittliche Massen für Pyrolyselignin-Grundbausteine hin (Kap. 5.2.13, 5.2.14 und 5.2.20).

Tabelle 26: Molare Massen der lokalen Maxima von Buchen-Pyrolyselignin aus zwei Monate altem Öl und die zugeordneten Oligomerstrukturen.

Molare Masse [Da]	Zugeordnete Oligomerstruktur	Durchschnittliche Molare Masse einer Grundeinheit [Da]
570	Trimer	190
750	Tetramer	188
950	Pentamer	190
1130	Hexamer	188
1320	Heptamer	189
1500	Oktamer	188

Die MALDI-TOF/MS-Messungen von Pyrolyseligninen und Fraktionen zeigten in den Bereichen niedriger Molmassen meist unerwünschte Matrixsignale. Eine Auswertung der Spektren ist in diesen Massenbereichen daher nicht möglich. Eine Alternative für kleine Moleküle stellt die Laser-Desorption-Ionisation (kurz: LDI) dar (Kap. 5.2.13).

5.2.13 LDI-TOF/MS

LDI-TOF/MS ist ähnlich wie MALDI-TOF/MS eine Laserdesorptionsionisationsmethode, die allerdings ohne den Einsatz von Matrices auskommt. Dadurch ist ihre Anwendung auf kleinere Moleküle beschränkt.

Die molare Massenverteilung der Pyrolyselignin-Fraktionen mit niedermolekularen Komponenten (hergestellt mittels präoperativer GPC, siehe Abbildung 35) wurde auch mit LDI-TOF/MS ermittelt, da die Spektren von MALDI-TOF/MS störende Matrix-Signale bei kleineren Massen enthielten. Durch den Einsatz von LDI-TOF/MS konnte eine deutlich bessere Basislinientrennung der einzelnen Signale erzielt und das Spektrum auf 1 Da-Abstände aufgelöst werden (Abbildung 40). Die LDI-Technik konnte nur auf Fraktionen mit molaren Massen unterhalb von 400 Da angewendet werden. Als Beispiele sind die Spektren von Fraktion *f* (Abbildung 40) und Fraktion *j* (Abbildung 41) dargestellt. Für unfraktionierte Pyrolyselignine konnten keine Spektren, auch nicht unterhalb von 400 Da, aufgenommen werden.

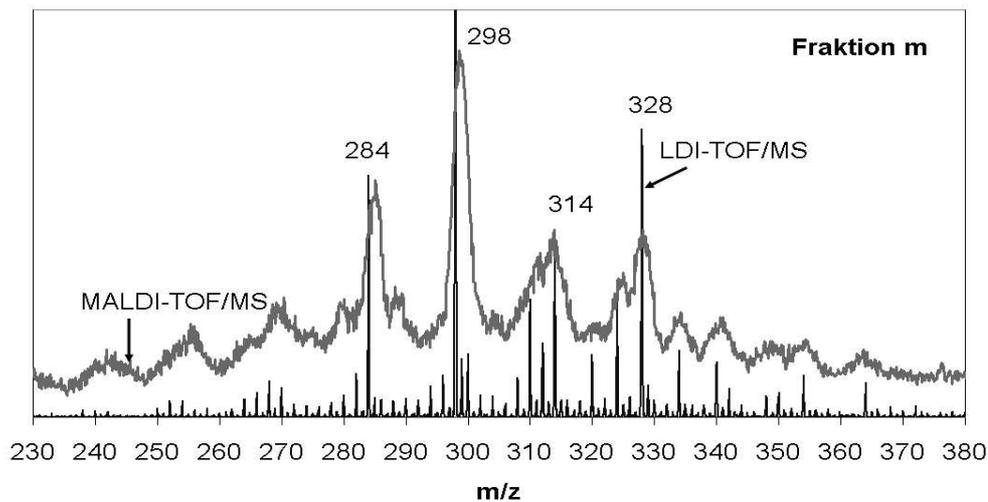


Abbildung 40: LDI-TOF/MS und MALDI-TOF/MS Spektrum von Fraktion *m* im Vergleich. Das LDI Spektrum zeigt bessere Auflösung als das MALDI Spektrum. Die Abstände zwischen starken Signalen beträgt 14 bzw. 16 Da.

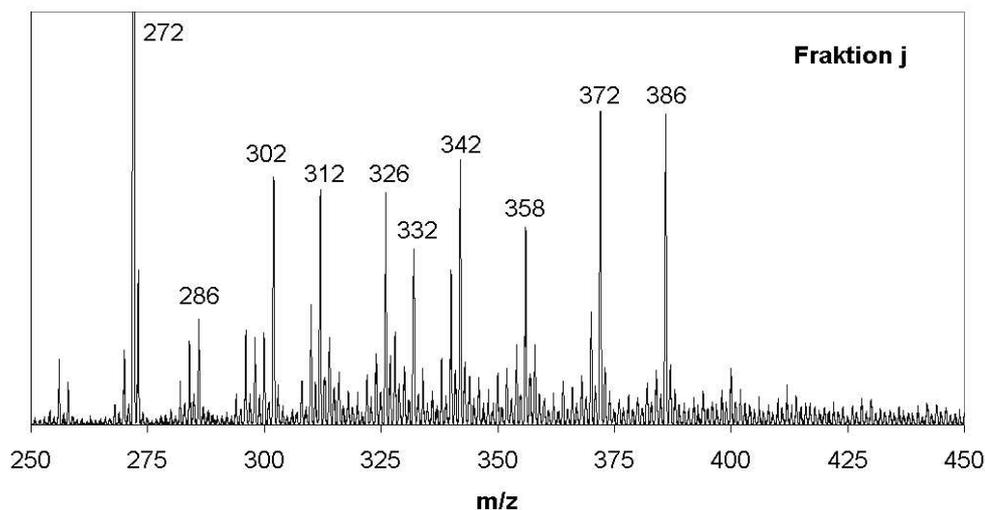


Abbildung 41: LDI-TOF/MS Spektrum von Fraktion *j*. Regelmäßige Abstände zwischen den stärksten Signalen betragen meist 14 bzw. 16 Da.

An den Spektren der beiden dargestellten Fraktionen fallen die regelmäßigen Abstände zwischen den stärksten Signalen von 14 Da (CH_2 -Gruppe) bzw. 16 Da (Sauerstoffatom) auf. Ein Vergleich der stärksten Signale zwischen beiden Spektren zeigt Abweichungen von 2 oder 4 Da. Dies bestätigt die Vermutung, dass Pyrolyselignin nicht wie MWL hauptsächlich aus drei verschiedenen Grundbausteinen (wie H, G und S) aufgebaut ist, sondern im Gegenteil aus einer Vielzahl von gesättigten und ungesättigten Phenyl-Alkyl-Bausteinen mit einer großen Bandbreite an funktionellen Gruppen besteht.

Im Spektrum von Fraktion *j* (Abbildung 41) lässt sich am Beispiel des Signals 272 Da eine Beschränkung der GPC verdeutlichen. Ein Molekül dieser Masse müsste theoretisch in einer späteren Fraktion (z. B. in Fraktion *m*) eluieren. Aufgrund seines größeren hydrodynamischen Volumens eluiert es aber zu früh. Dieses Verhalten wurde u. a. von CHUM *et al.* (1987) beschrieben.

SERIO *et al.* (1994) schlagen für die Massen 272 Da, 302 Da und 332 Da Stilbenstrukturen vor (272 Da = 4, 4'-bis (hydroxy)-3, 3'-bis (methoxy)-Stilben; 302 Da = 4, 4'-bis (hydroxy)-3, 3'-bis (methoxy)-5-methoxy-Stilben; 332 Da = 4, 4'-bis (hydroxy)-3, 5, 3', 5'-tetra (methoxy)-Stilben). Wird von Rekombinationsmöglichkeiten abgesehen, so können Stilbene aus β -1-Strukturen des Lignins nach Abspaltung des C_{α} -Atoms der aliphatischen Seite nketten entstehen (VAN DER HAGE *et al.* 1993). Die β -1- ist mit 15 % nach der β -O-4-Bindung (65 %) die zweithäufigste Bindungsart im Buchenlignin (NIMZ 1974). Es ist sehr wahrscheinlich, dass die LDI-TOF/MS-Signale auf die in Abbildung 42 dargestellten Stilbene zurückgeführt werden können.

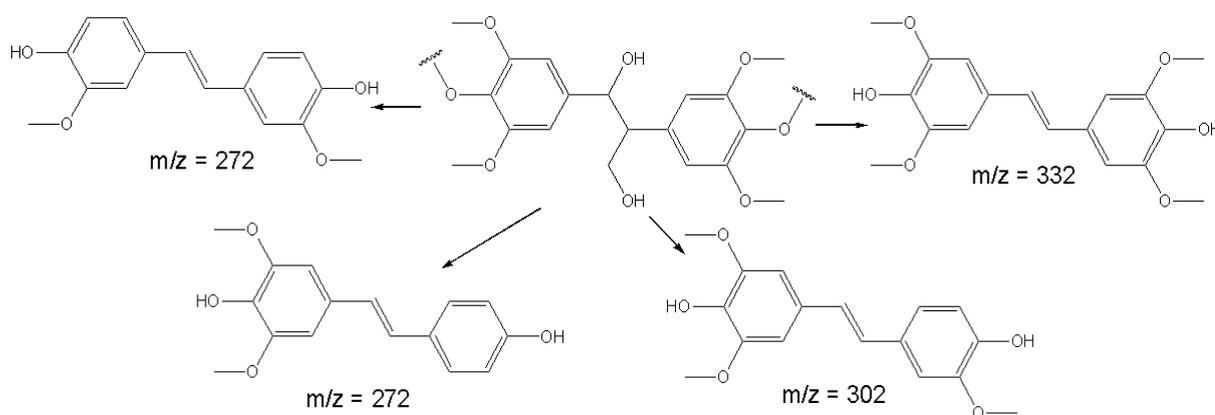


Abbildung 42: Stilbene aus β -1-Strukturen des Buchenlignins. Da die β -1- Bindung mit 15 % als zweithäufigste Bindungsform im Lignin vorliegt, ist das Vorhandensein dieser Strukturen im Pyrolyselignin sehr wahrscheinlich.

Nach analytischer Pyrolyse mit Online-Methylierung von MWL und Ligninmodellsubstanzen konnten KURODA *et al.* (2002) Stilbene nachweisen, die aus β -5-gebundenen Ligninstrukturen erzeugt wurden. Mit 6 % ist die β -5-Bindung die dritthäufigste Bindungsform im nativen Lignin (NIMZ 1974). Das Vorhandensein der in Abbildung 43 vorgeschlagenen Stilbene im Pyrolyselignin ist daher wahrscheinlich, allerdings ist eine geringere Konzentration als bei β -1-Stilbenen zu erwarten.

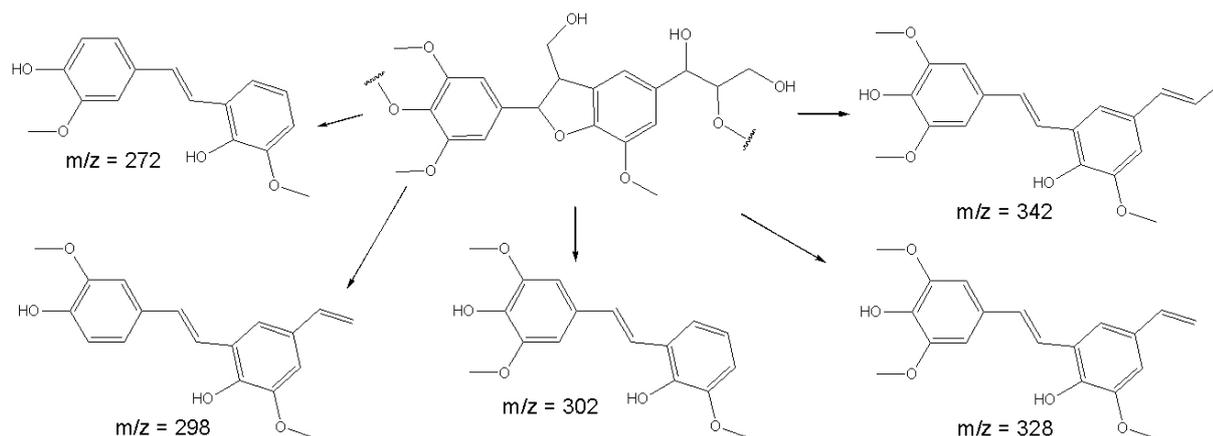


Abbildung 43: Stilbene aus β -5-Strukturen des Buchenlignins. Da die β -5-Bindung mit 6 % als dritthäufigste Bindungsform im Lignin vorliegt, ist das Vorhandensein dieser Strukturen im Pyrolyselignin möglich.

Stilbene kommen in zwei stereoisomeren Formen vor (*cis-trans*-Isomerie) und lassen sich photochemisch ineinander umlagern. Im Gegensatz zum stabileren *trans*-Stilben, dehydrocyclisiert das photochemisch angeregte *cis*-Stilben jedoch in Gegenwart von Oxidationsmitteln zu Phenanthren (RÖMPP 1995). Es ist also wahrscheinlich, dass im Pyrolyselignin Stilbene eher in *trans*- als in *cis*-Form vorliegen. Von den LDI-TOF/MS-Signalen aus Abbildung 40 und Abbildung 41 konnten nur die Massen 272, 298, 302, 328, 332 und 342 Da als Stilben dargestellt werden.

Die Reaktion von β -5-Strukturen des Lignins zu Phenylcoumaran wurde ohne Online-Methylierungsmittel nachgewiesen (VAN DER HAGE *et al.* 1993). Abbildung 44 und Abbildung 45 zeigen mögliche Phenylcoumarane für Massen aus den LDI-TOF/MS-Spektren von Buchen-Pyrolyselignin. Durch Phenylcoumaranstrukturen lassen sich die Massen 302, 312, 314, 326, 328, 332, 342 und 358 Da darstellen. Es wird zwischen Phenylcoumaran A (Doppelbindung im Furanring) und Phenylcoumaran B (Einfachbindung im Furanring) unterschieden.

VAN DER HAGE *et al.* (1993) schlugen außer Stilbenen und Phenylcoumaran auch noch Biphenyl (aus 5-5-Bindung) und Resinol (aus β - β -Bindung) als potentielle Strukturen für Massen aus Py-MS-Spektren vor. Resinol wird aus Strukturen mit β - β -Bindung des Resinoltyps (vierthäufigste Bindung in Buchenlignin, 5%). Dadurch lassen sich die Massen 298, 328 und 358 Da darstellen (Abbildung 46). Es ist allerdings fraglich, ob diese Ligninstruktur die Flash-Pyrolyse unbeschadet übersteht. Wahrscheinlicher ist, dass o. g. Massen auf Stilbene bzw. Phenylcoumarane zurückgeführt werden können.

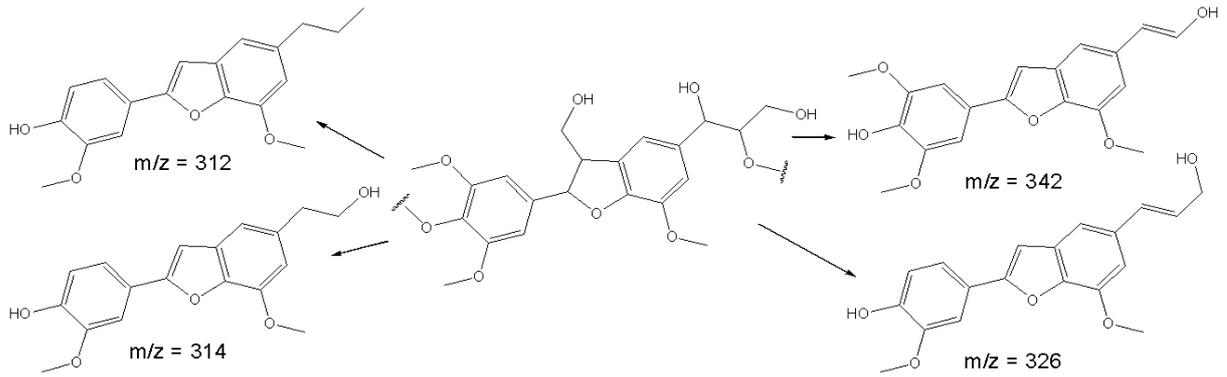


Abbildung 44: Phenylcoumaran A (Doppelbindung im Furanring) aus β -5-Strukturen des Buchenlignins. Da die β -5-Bindung mit 6 % als dritthäufigste Bindungsform im Lignin vorliegt, ist das Vorhandensein dieser Strukturen im Pyrolyselignin möglich.

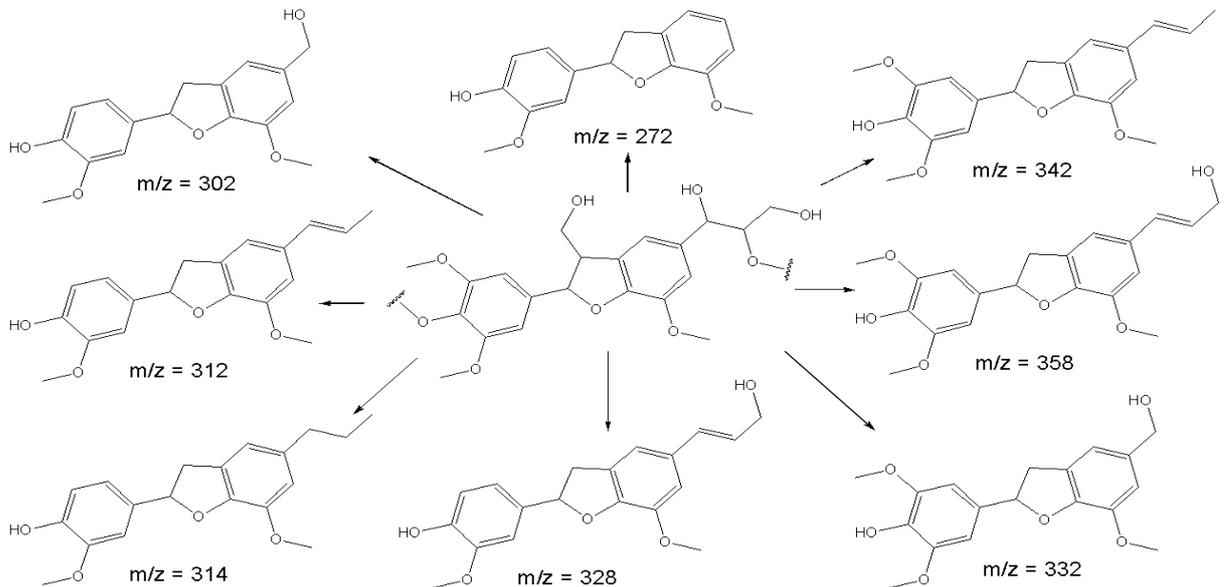


Abbildung 45: Phenylcoumaran B (Einfachbindung im Furanring) aus β -5-Strukturen des Buchenlignins. Da die β -5-Bindung mit 6 % als dritthäufigste Bindungsform im Lignin vorliegt, ist das Vorhandensein dieser Strukturen im Pyrolyselignin möglich.

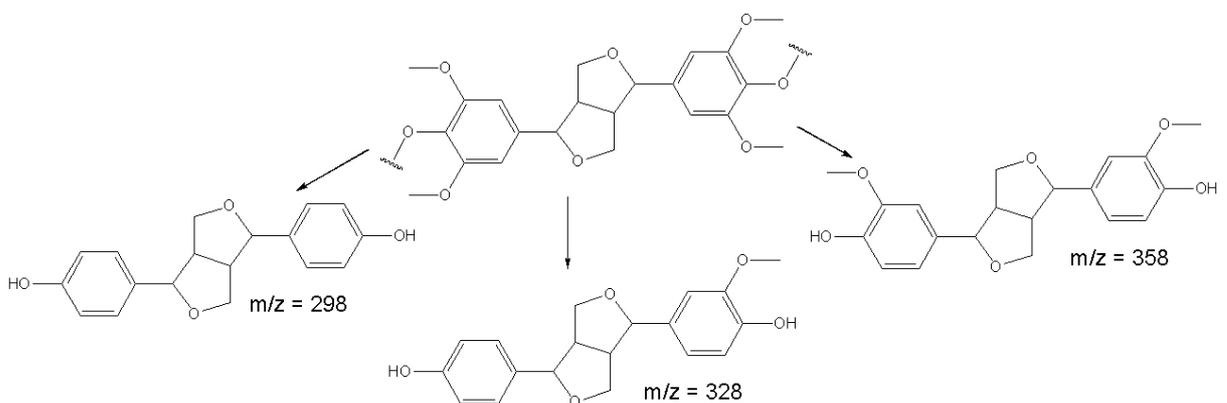


Abbildung 46: Resinol aus β - β -Strukturen des Buchenlignins. Da die β - β -Bindung (Resinolform) mit 5 % als vierthäufigste Bindungsform im Lignin vorliegt, ist das Vorhandensein dieser Strukturen im Pyrolyselignin möglich.

Aus den relativ seltenen 5-5- (2,3 % im nativen Buchenlignin) und den kürzlich nachgewiesenen Dibenzodioxocin-Strukturen (KARHUNEN *et al.* 1995) können sich Biphenyle bilden. Diese sind sehr hitzebeständig (RÖMPP 1995) und werden daher höchstwahrscheinlich während der Pyrolyse nicht zerstört. Zusätzlich können Biphenyle auch durch radikalische Rekombinationsreaktionen entstehen. Die Massen 272, 302, 312, 314, 238 und 358 Da können durch Biphenyle erklärt werden (Abbildung 47).

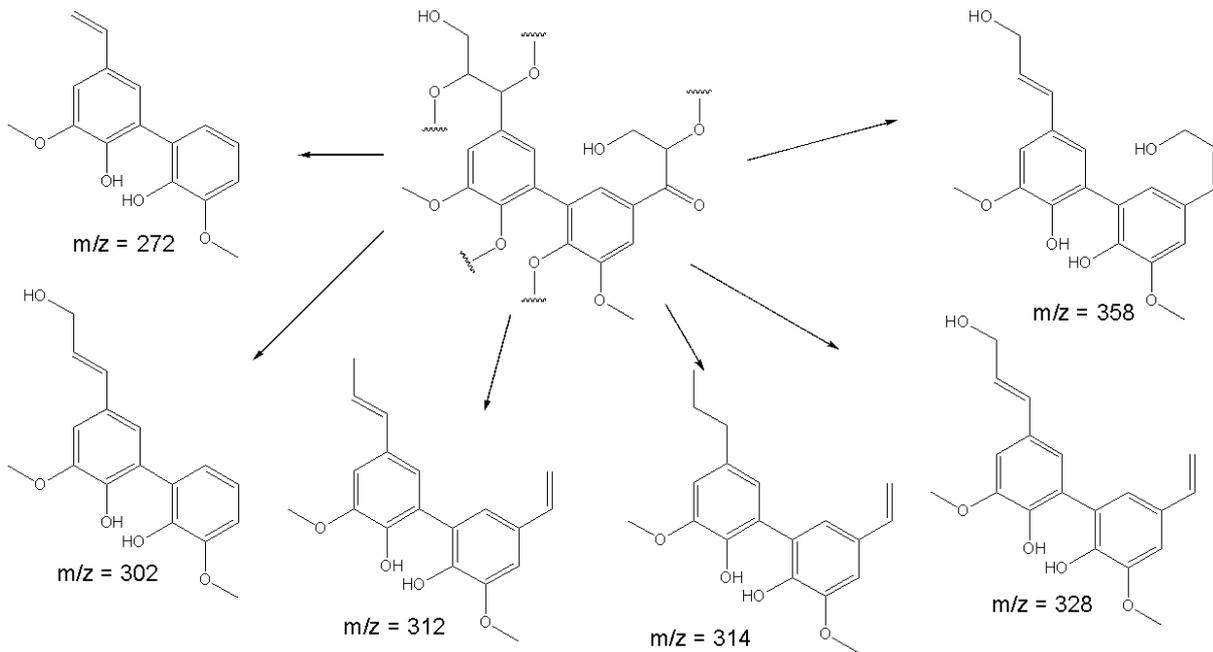


Abbildung 47: Biphenyl als direktes Abbauprodukt aus 5-5- und Dibenzodioxocin-Strukturen des Buchenlignins. Zusätzlich können Biphenyle auch durch radikalische Rekombinationsreaktionen gebildet werden. Das Vorhandensein dieser Strukturen im Pyrolyselignin ist wahrscheinlich.

Eine Zusammenstellung der potentiellen dimeren Grundstrukturen der in den LDI-TOF/MS-Spektren detektierten Massen gibt Tabelle 27. Die LDI-TOF/MS-Ergebnisse zeigen, dass während der Pyrolyse, gemäß der Thermal-Ejection-Theorie, C-C-gebundene Dimere aus dem nativen Lignin herausgeschleudert werden. Es ist aber nicht zulässig, die Ergebnisse aus der Untersuchung von Dimeren auf alle Oligomere zu übertragen. Hauptgrund hierfür ist der hohe Gehalt an Aryl-Ether-Bindungen im Lignin (ca. 65 %), die durch die Pyrolyse gespalten werden (SCHOLZE *et al.* 2001, HANSER 2002).

Tabelle 27: Massen aus den LDI-TOF-Spektren der Fraktion *j* und *m* und deren potentielle Grundstrukturen nach VAN DER HAGE *et al.* (1993) und KURODA *et al.* (2002).

Masse (Da)	Stilben	Phenylcoumaran	Resinol	Biphenyl
272	x			x
284				
286				
298	x		x	
302	x	x		x
312		x		x
314		x		x
326		x		
328	x	x	x	x
332	x	x		
342	x	x		
358		x	x	x
372				
386				

5.2.14 Py-FI/MS

Diese Technik löst den Informationsgehalt einer pyrolyse-massenspektroskopischen Untersuchung zeitlich auf, wodurch die Interpretation der Spektren vereinfacht wird. Die Makromoleküle der Probe werden in einem starken elektrischen Feld durch diskrete Temperaturschritte pyrolytisch gespalten. Die gebildeten Ionen werden ohne weitere Fragmentierung sofort massenspektroskopisch bis zu einem Ladungsverhältnis (m/z) von 1000 Da vermessen (VAN DER KAADEN 1984; SCHULTEN und HALKET 1986; SCHULTEN *et al.* 1987). Jedes Massenspektrometersignal entspricht somit der Masse eines Ions. Py-FI/MS wurde auf Bodenproben, Huminsubstanzen und verschiedene Pflanzenmaterialien erfolgreich angewendet (HEMPFLING *et al.* 1988; SCHNITZER und SCHULTEN 1992; VAN BOCHOVE *et al.* 1996; LEINWEBER und SCHULTEN 1999; LEINWEBER *et al.* 2001). Charakteristische mono- und dimere Abbauprodukte wurden massenspektrometrisch detektiert (HEMPFLING und SCHULTEN 1990).

Die FI/MS-Spektren von Milled-Wood-Lignin zeigen deutlich ausgeprägte Signale im Bereich monomerer Verbindungen (110-200 Da). Die Signale dimerer Verbindungen (270-450 Da) sind größtenteils schwächer. Die drei größten Signale von Buchen-MWL sind 210 D, 180 D und 154 Da, von Fichten-MWL 272 Da, 180 Da und 138 Da und von Bambus-MWL 210 Da, 180 Da und 164 Da. In HEMPFLING und SCHULTEN (1990) werden diese Massen folgenden Substanzen zugeordnet: Sinapylalkohol: 210 Da, Coniferylalkohol/Guaiacylpropanon oder Vinyl-Syringol: 180 Da, Eugenol: 164 Da und Methyl-Guaiacol: 138 Da. Die

Masse 272 Da kann Pyrolyseprodukten mit Phenylcoumaran-, Biphenyl- oder Diarylpropanstruktur zugeordnet werden (siehe Tabelle 28).

Die Spektren der Pyrolyselignine sind weniger kontrastiert als die MWL-Spektren. Die Signale befinden sich im Bereich mono- und dimerer Verbindungen (110-450 Da. Ladungsverhältnisse (m/z) von 110 (Dihydroxybenzol), 124 (Guaiacol) und 138 (Methyl-Guaiacol) waren in allen vier untersuchten Pyrolyselignin-Spektren stark ausgeprägt. Die Signale größere Massen unterscheiden sich meist um 2 Da. In nachfolgender Tabelle 28 sind die Massen und deren Zuordnung aufgelistet.

Tabelle 28: Monomere und dimere Pyrolyseprodukte von Milled-Wood-Lignin (MWL) und Pyrolyselignin (PL). Die Zuordnung der Substanzen erfolgte nach HEMPFLING und SCHULTEN (1990).

Masse [Da]	Buche		Fichte		Bambus		Kiefer Splint	Zuordnung Substanz bzw. dimere Grundstruktur*
	PL	MWL	PL	MWL	PL	MWL	PL	
60	x							-
110	x	x	x	x	x		x	Dihydroxybenzol
120						x		Acetophenon/ Ethylmethylbenzol/ Vinylbenzol
124	x	x	x	x	x		x	Guaiacol
138	x	x	x	x	x	x	x	Methyl-Guaiacol
150						x	x	p-Coumarylalkohol/ Vinyl-Guaiacol
152			x					Vanillin/ Ethyl-Guaiacol
154	x	x		x	x			Syringol
162			x					Coniferylalkohol
164					x	x	x	Eugenol
168	x	x		x				Methyl-Syringol
178			x				x	Coniferylaldehyd
180		x		x	x	x		Coniferylalkohol/ Guaiacylpropanon/ Ethyl-Syringol
194	x	x		x		x		Allyl-Syringol
210		x				x		Sinapylalkohol
272		x	x	x	x	x	x	Phenylcoumaran/ Biphenyl/ Stilben
284		x	x	x	x	x	x	Phenylcoumaran
286	x							Phenylcoumaran/ Biphenyl
298			x					Phenylcoumaran/ Resinol
300	x			x	x		x	Phenylcoumaran/ Biphenyl
302		x				x		Phenylcoumaran/ Biphenyl
312			x	x	x		x	Phenylcoumaran/ Biphenyl
314	x							Phenylcoumaran
326						x	x	Phenylcoumaran
328				x	x			Phenylcoumaran /Biphenyl/ Resinol
332		x						Phenylcoumaran/ Stilben
342	x							Phenylcoumaran
344				x				-
356	x					x		Phenylcoumaran
358				x				Phenylcoumaran
372	x			x				-
388	x							-
418	x							Resinol

* Dimere Strukturen sind in Abbildung 48 dargestellt.

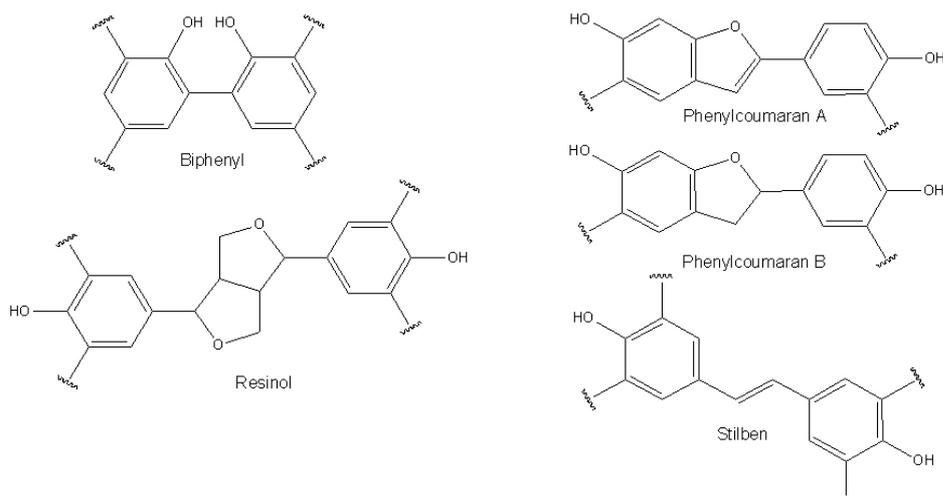


Abbildung 48: Grundstrukturen dimerer Pyrolyseprodukte aus Lignin nach HEMPFLING und SCHULTEN (1990).

Py-FI/MS-Spektren von Buchen-MWL, Buchen-Pyrolyselignin und Pyrolyseligninfraktionen sind in Abbildung 49 bis Abbildung 53 dargestellt. Am Beispiel von Buche sollen die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren herausgearbeitet werden. Deutlich zeigen sich die dominierenden Signale monomerer Komponenten im Milled-Wood-Lignin (Abbildung 49).

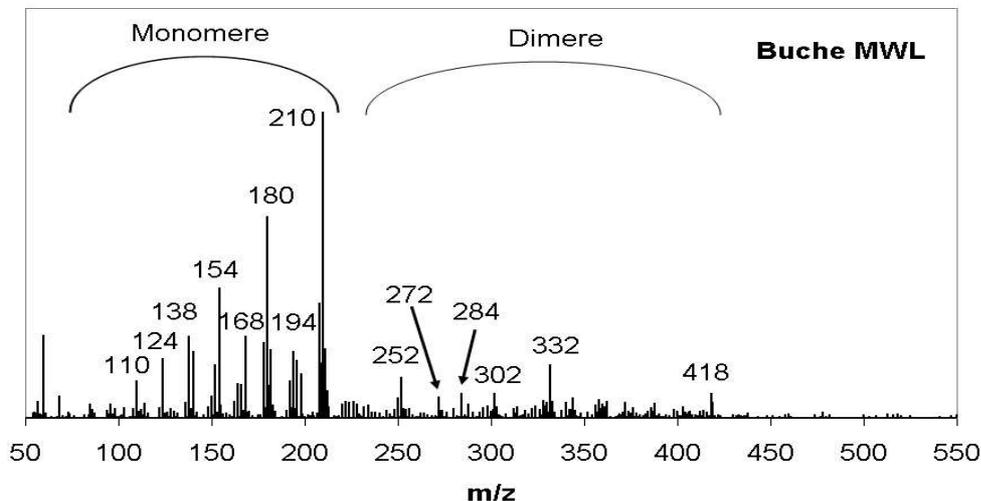


Abbildung 49: Py-FI/MS Spektrum von Buche-MWL. Auffällig sind die dominanten Signale bei 154, 180 und 210 Da.

Pyrolyselignin hingegen zeigt eine gleichstarke Ausbildung zweier Bereiche zwischen 110-200 Da und 250-400 Da. Da Pyrolyselignine aus nativen Ligninen hervorgehen, ist es gesichert, dass eine monomere Pyrolyselignineinheit einen aromatischen Ring mit diversen Seitenketten aufweist. Dementsprechend muss der Bereich von 110-200 Da Monomere und der Bereich von 250-400 Da Dimere repräsentieren.

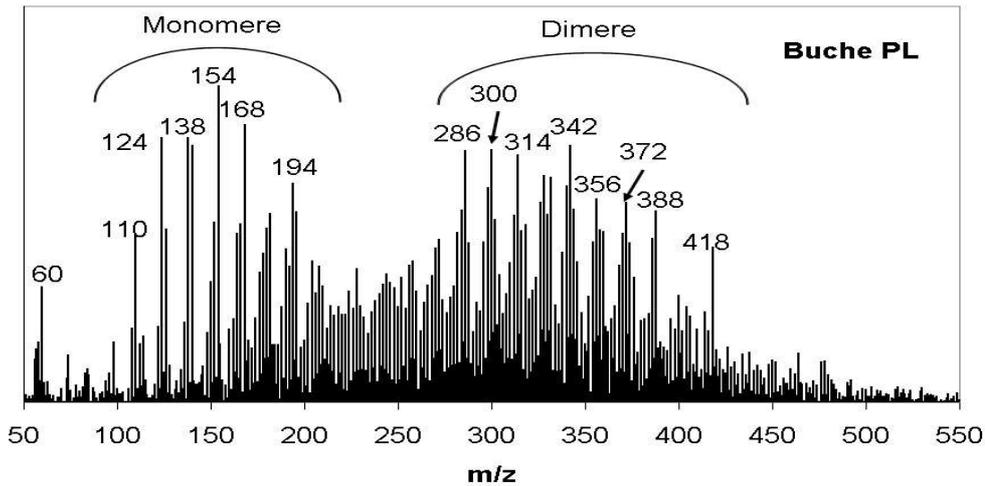


Abbildung 50: Py-FI/MS Spektrum von Buchen-Pyrolyselignin. Auffällig ist die Zweiteilung des Spektrums in einen monomeren und einen dimeren Bereich.

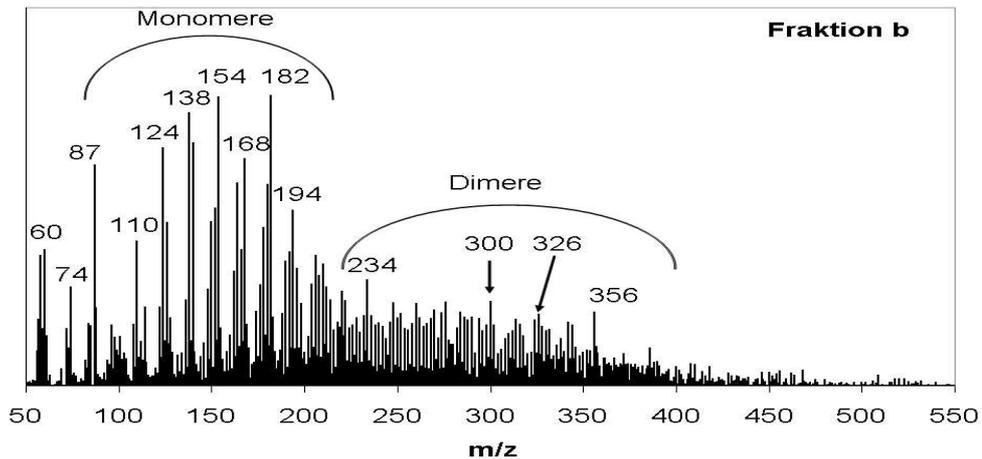


Abbildung 51: Py-FI/MS Spektrum von Fraktion *b*. Im Vergleich zu Pyrolyselignin ist der monomere Bereich deutlich stärker ausgeprägt.

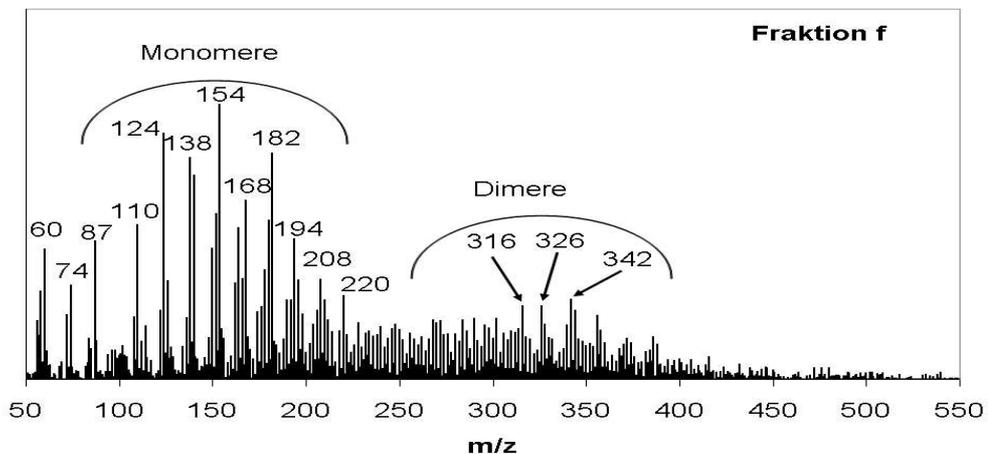


Abbildung 52: Py-FI/MS Spektrum von Fraktion *f*. Der monomere Bereich ist ähnlich stark ausgeprägt wie bei Fraktion *b*.

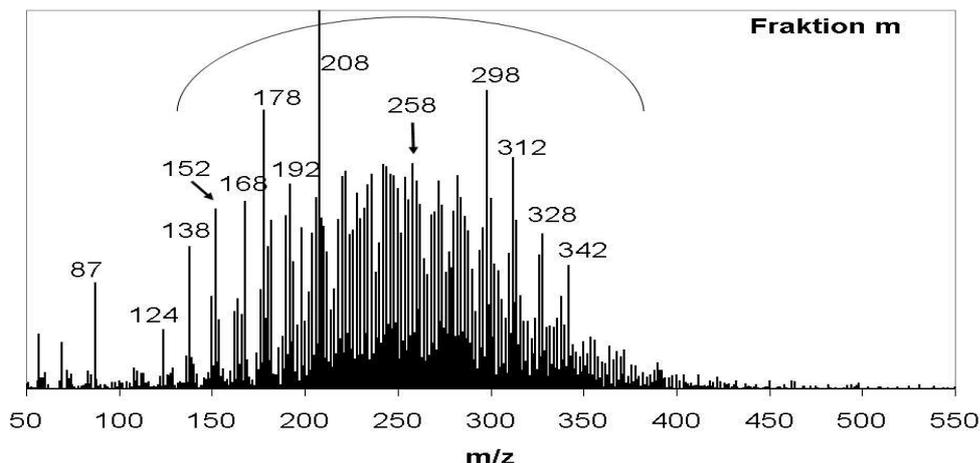


Abbildung 53: Py-FI/MS Spektrum von Fraktion *m*. Es ist keine Trennung zwischen monomerem und dimerem Bereich zu erkennen. Das Spektrum erinnert an eine Normalverteilung.

Pyrolyseligninfraktionen mit hoher und mittlerer Molmasse (Fraktion *b* in Abbildung 51 und Fraktion *f* in Abbildung 52) zeigten starke Signale im Monomerbereich, der Dimerbereich ist deutlich geringer ausgeprägt. Abbildung 53 zeigt, dass bei Fraktion *m* die monomeren und die dimeren Signale zu einer annähernd normal verteilten Anordnung verschmelzen. Einige der dimeren Signale wurden auch durch LDI/TOF-MS detektiert: Die Massen 298, 312, 328 und 342 Da wurden gefunden. Auch hier beträgt der Abstand zwischen den dominanten Signalen 14 oder 16 Da (CH_2 -Gruppe, Sauerstoffatom). Die Fraktion *m* zeigt eine Massenverteilung, die den Messungen aus GPC und MALDI-TOF/MS ähnelt. Das Maximum der gleichmäßigen Glockenkurve liegt allerdings bei ca. 250 Da, im Gegensatz zu MALDI-TOF/MS (300 Da) und GPC-Messungen (290 Da). Die Gestalt des Spektrums von Fraktion *m* legt die Vermutung nahe, dass dimere Moleküle mit einer Molmasse um 250 Da leicht als Ganzes in die Gasphase überführt und dort ionisiert werden können. Im Gegensatz dazu scheint die molekulare Struktur der Pyrolyseligninfraktionen mit mittlerer und hoher Molmasse die thermische Herauslösung von Oligomeren zu behindern. Dies würde die geringen Signalstärken der dimeren Produkte erklären.

Tabelle 29: Monomere und dimere Pyrolyseprodukte von Pyrolyseligninfraktionen. Die Zuordnung der Substanzen erfolgte nach HEMPFLING und SCHULTEN (1990).

Masse [D]	Fraktion						Zuordnung
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	
60		x	x	x	x		-
74		x	x				-
87		x	x	x	x	x	-
110	x	x	x	x	x		Dihydroxybenzol
124	x	x	x	x	x	x	Guaiacol
138		x	x		x	x	Methyl-Guaiacol
140	x			x			Hydroxyguaiacol
152					x	x	Vanillin/ Ethyl-Guaiacol
154	x	x	x	x			Syringol
168	x	x	x	x	x	x	Methyl-Syringol
178						x	Coniferylaldehyd
182	x	x	x	x	x		Guaiacyl-Essigsäure
192						x	Syringylisomer
194	x	x	x	x	x		Allyl-Syringol
208			x	x		x	-
220			x				-
258						x	-
272	x			x	x		Phenylcoumaran/ Biphenyl/ Stilben
284	x						Phenylcoumaran
298						x	Phenylcoumaran/ Resinol
300		x			x		Phenylcoumaran/ Biphenyl
302	x						Phenylcoumaran/ Biphenyl
312						x	Phenylcoumaran/ Biphenyl
314				x			Phenylcoumaran
316			x				Phenylcoumaran/ Biphenyl
324					x		-
326		x	x				Phenylcoumaran
328	x			x		x	Phenylcoumaran /Biphenyl/ Resinol
340					x		Phenylcoumaran
342	x		x	x		x	Phenylcoumaran
356		x					Phenylcoumaran

* Dimere Strukturen sind in Abbildung 48 dargestellt.

Durch HPLC-¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden die Substanzen Syringaldehyd und Sinapaldehyd in Fraktion *l* und *m* nachgewiesen. Die Signale $m/z=182$ Da und 208 Da können daher auch diesen Substanzen zugeordnet werden (Siehe Kap. 5.2.19.2).

Wie bereits diskutiert sind im Bereich monomerer Massen die MS-Signale von Pyrolyselignin schwächer ausgeprägt als diejenigen von MWL und die niedermolaren Pyrolyselignin-Fraktionen weisen schwächere Signale als die höhermolaren. Beim Vergleich dieses Verhaltens mit dem Totalionenstrom der Py-FI/MS-Messung zeigt sich, dass die Intensitätsverringerng der Monomersignale mit einer Verschiebung der Temperaturmaxima hin zu niedrigeren Temperaturen einhergeht. Milled Wood Lignine zeigen Maxima zwischen 300 °C und 400 °C und Pyrolyselignine zwischen 200 °C und 300 °C (Abbildung 54). Die Tem-

peraturen der Ionenstrom-Maxima der Pyrolyselignin-Fractionen sinken mit deren durchschnittlichen molekularen Masse (Abbildung 55).

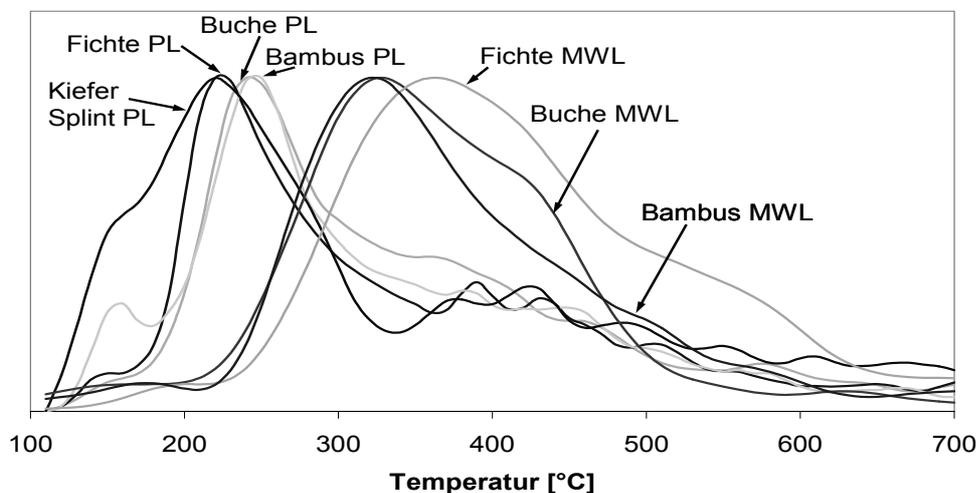


Abbildung 54: Totalionenstrom der Pyrolyselignine von Buche, Fichte, Kiefer Splint und Bambus und der Milled-Wood-Lignine von Buche, Fichte und Bambus. Auffällig ist die Verschiebung des Maximums von 220 bzw. 240 °C bei PL zu 320 bzw. 360 °C bei MWL.

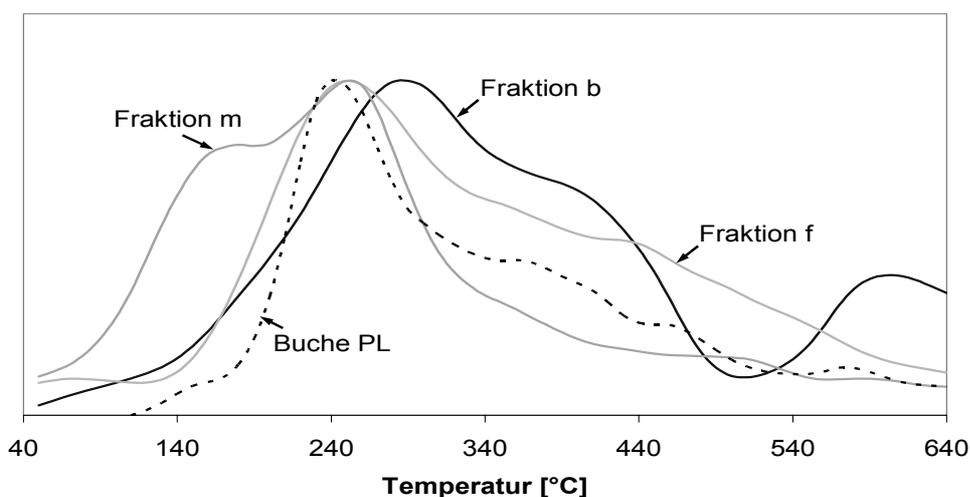


Abbildung 55: Totalionenstrom der Pyrolyseligninfractionen b, f und m. Als Vergleich dient das Pyrolyselignin von Buche.

Die Vernetzung in nativem Lignin wirkt dem thermisch induzierten Herauslösen von Dimeren entgegen, so dass während der Py-FI/MS größtenteils Monomere bei höheren Temperaturen detektiert werden. Aufgrund der veränderten Struktur von Pyrolyselignin entweichen während der Py-FI/MS schon bei niedrigeren Temperaturen mono- bis dimere Grundbausteine. Dies ist ein Indiz für schwächere und ungleichmäßigere Vernetzung im Pyrolyselignin.

Die mit Py-FI/MS detektierten Monomere zeigten Molmassen zwischen 100 und 200 Da und waren damit durchschnittlich niedriger als die mit MALDI-TOF/MS oder GPC ermittelten Werte für monomere Grundbausteine (188-190 Da). Auch die Massensignale der dimeren Pyrolyselignin-Strukturen (220 und 400 Da) deuten auf kleinere Grundbausteine (Massen zwischen 110 und 200 Da) hin. Ähnlich wie bei der Py-GC/MS (Kap. 5.2.20) wurden offenbar auch während der Py-FI/MS die Seitenketten thermisch degradiert. Es wurden meist Derivate von Guaiacol und Syringol gefunden. Die meisten Dimere wurden nach HEMPFLING und SCHULTEN (1990) Phenylcoumaranstrukturen zugeordnet, Biphenyl-, Stilben und Resinolstrukturen waren weniger vertreten.

Die Massen 272, 298, 302, 312, 326, 328 und 342 Da wurden sowohl mit Py-FI/MS als auch mit LDI-TOF/MS nachgewiesen. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Ergebnisse beider Methoden gibt Tabelle 30.

Tabelle 30: Signale aus LDI-TOF/MS- und Py-FI/MS-Spektren und die zugeordneten Grundstrukturen (S=Stilben, P=Phenylcoumaran, R=Resinol, B=Biphenyl, -=Nicht zugeordnet).

Masse [Da]	Py-FI/MS Pyrolyselignine	Py-FI/MS Pyrolyselignin-Fraktionen <i>a, b, f, g, l, m</i>	LDI-TOF/MS Pyrolyselignin-Fraktionen <i>j, m</i>
258		-	
272	S, P, B	S, P, B	S, B
284	P		-
286	P, B		-
298	P, R	P, R	S, R
300	P, B	P, B	
302		P, B	S, P, B
312	P, B	P, B	P, B
314	P	P	
316		P, B	
324		-	
326	P	P	P
328	P, R, B	P, R, B	S, P, R, B
332			S, P
340		P	
342	P	P	S, P
344			
356		P	
358			P, R, B
372	-		-
386			-
388	-		
418	R		

5.2.15 APCI/MS

Die Chemische Ionisation (CI) ist, ähnlich wie die Feldionisation (FI), eine schonende Methode zur Erzeugung von unfragmentierten, einfach geladenen Ionen. METZGER (1979) veröffentlichte Strukturvorschläge zu den Massenspektren von Lignin, die über chemische Ionisation erzeugt wurden. Die APCI/MS (APCI: atmospheric pressure chemical ionisation) bietet ebenfalls die Möglichkeit, schonend zu ionisieren.

Tabelle 31: CI-Massenspektren und deren Zuordnung zu Ligninabbauprodukten (nach METZGER 1979).

m/z	Strukturformel	Strukturvorschlag
243	C ₁₁ H ₁₅ O ₆	S-CH(OH)-CH(OH)-CHOH⁺
227	C ₁₁ H ₁₅ O ₅	S-CH(OH)-CH₂-CHOH⁺
225	C ₁₁ H ₁₃ O ₅	S-CH(OH)-CH-CHO⁺
223	C ₁₁ H ₁₁ O ₅	S-CO-CH-CHO⁺
211	C ₁₁ H ₁₅ O ₄	S-CH₂-CH₂-CH₂O⁺
209	C ₁₁ H ₁₃ O ₄	S-CH=CH-CHOH⁺
208	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	S-CH=CH-CHO⁺
205	C ₁₂ H ₁₃ O ₃	
199	C ₉ H ₁₁ O ₅	S-COOH₂⁺
197	C ₁₀ H ₁₃ O ₄	G-CH(OH)-CH-CH₂OH⁺
195	C ₁₁ H ₁₅ O ₃	S-CH₂-CH₂=CH₂⁺
195	C ₁₀ H ₁₁ O ₄	G-CH(OH)-CH-CHO⁺
193	C ₁₁ H ₁₃ O ₃	S-CH₂-CH=CH⁺
183	C ₁₀ H ₁₅ O ₃	G-CH₂-CH₂-CH₂OH₂⁺
183	C ₉ H ₁₁ O ₄	S-CHOH⁺
181	C ₁₀ H ₁₃ O ₃	G-CH=CH-CH₂OH₂⁺
180	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	G-CH=CH-CH₂OH⁺
179	C ₁₀ H ₁₁ O ₃	G-CH=CH-CH=OH⁺
178	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	G-CH=CH-CHO⁺
169	C ₈ H ₉ O ₄	G-COOH₂⁺
167	C ₉ H ₁₁ O ₃	S-CH₂⁺
165	C ₁₀ H ₁₃ O ₂	G-CH=CH-CH₃+H⁺
163	C ₁₀ H ₁₁ O ₂	G-CH=CH-CH₂⁺
155	C ₈ H ₁₁ O ₃	S-H+H⁺
153	C ₉ H ₁₃ O ₂	H-CH₂-CH₂-CH₂OH₂⁺
153	C ₈ H ₉ O ₃	G-CH=OH⁺ und S⁺
151	C ₉ H ₁₃ O ₂	G-CH=CH₂+H⁺ und H-CH=CH-CH₂-OH₂⁺
149	C ₉ H ₉ O ₂	H-CH=CH-CHOH⁺
139	C ₈ H ₁₁ O ₂	G-CH₃+H⁺
137	C ₈ H ₉ O ₂	G-CH₂⁺
135	C ₈ H ₁₁ O ₂	H-CH=CH-CH₃+H⁺
133	C ₉ H ₉ O	H-CH=CH-CH₂⁺
131	C ₉ H ₇ O	H-CH=C=CH⁺
125	C ₇ H ₉ O ₂	G-H+H⁺
123	C ₇ H ₇ O ₂	G⁺
123	C ₈ H ₁₁ O	H-CH₂-CH₃+H⁺
121	C ₈ H ₉ O	H-CH=CH₂+H⁺
109	C ₇ H ₉ O ₂	H-CH₃+H⁺
107	C ₇ H ₇ O	H-CH₂⁺
95	C ₆ H ₇ O	H-H+H⁺

APCI/MS-Messungen an Pyrolyseligninen und deren Fraktionen ergaben unabhängig von der vermessenen Probe ein annähernd normalverteiltes Spektrum von Massen um 700-800 Da. Ein Zusammenhang zu den vorangegangenen Messungen (MALDI/TOF-MS, GPC) wurde nicht entdeckt. Als Beispiele werden APCI/MS-Spektren von Buchepyrolyselignin und Pyrolyseligninfraktionen in Abbildung 56 bis Abbildung 59 dargestellt. Diese unerwarteten Ergebnisse wurden durch das Applikationslabor des Geräteherstellers überprüft und bestätigt. Auch BANOUB und DELMAS (2003) berichten über Einschränkungen bei der Messung von APCI/MS-Spektren von nativem Lignin. So konnten nur Spektren bis zu einem m/z von 600 aufgenommen werden. Signale über $m/z=600$ konnten nicht erzeugt werden. Offensichtlich ist Pyrolyselignin noch weniger ionisierbar als natives Lignin. APCI/MS ist dementsprechend ungeeignet zur Analyse von Pyrolyselignin.

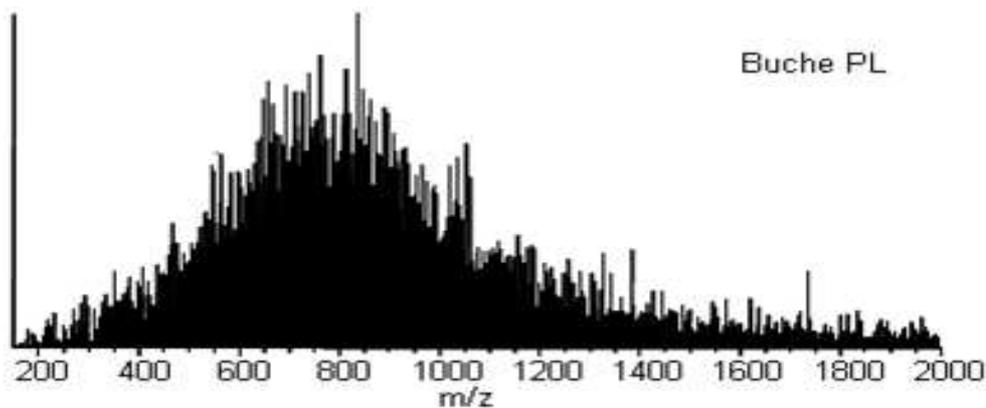


Abbildung 56: APCI/MS-Spektrum von Buchen-Pyrolyselignin.

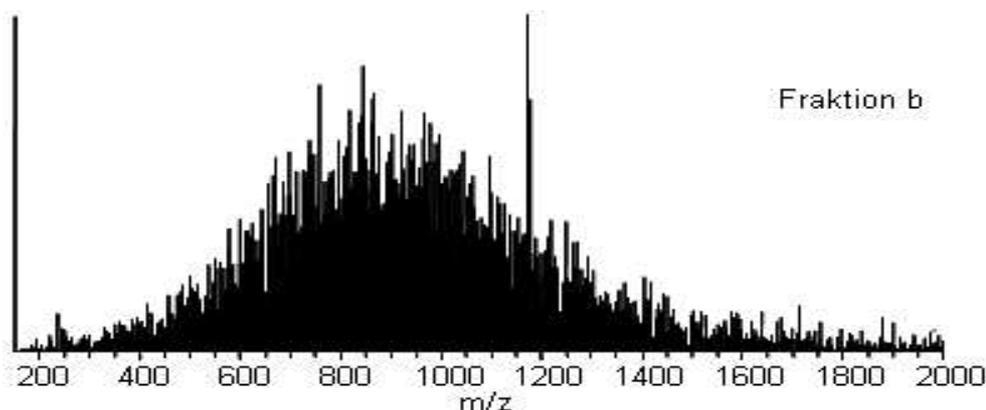
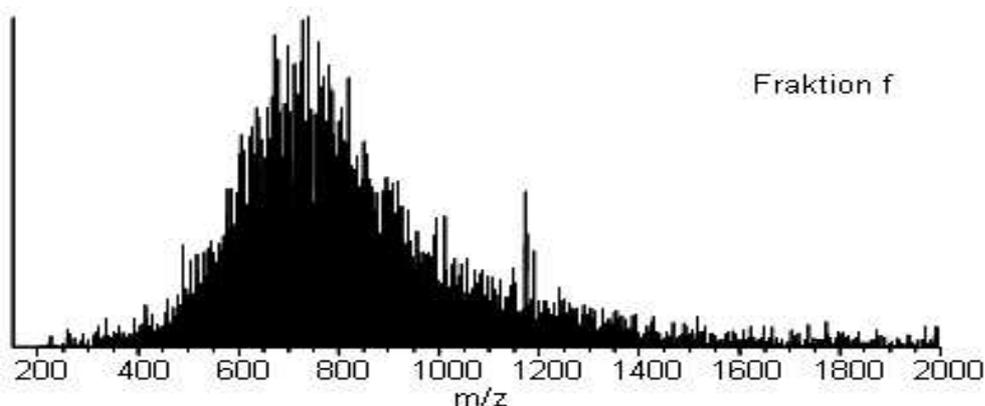
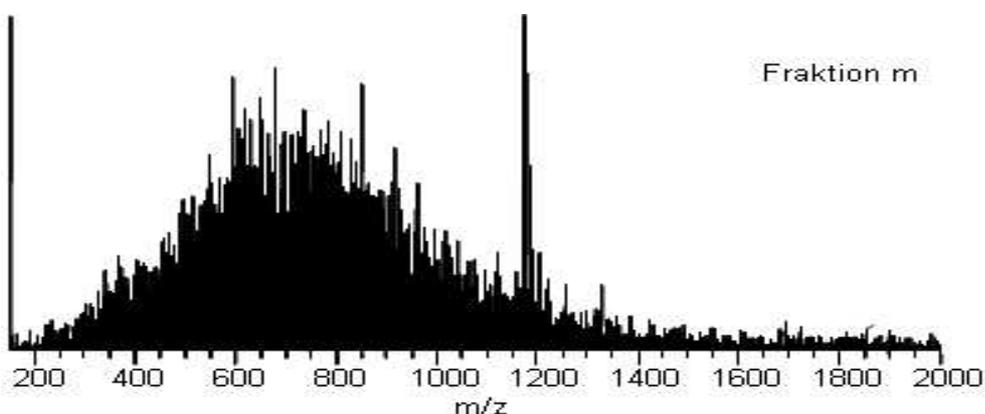


Abbildung 57: APCI/MS-Spektrum von Fraktion b.

Abbildung 58: APCI/MS-Spektrum von Fraktion *f*.Abbildung 59: APCI/MS-Spektrum von Fraktion *m*.

5.2.16 HT-GC/MS

Mittels HT-GC/MS konnten keine Chromatogramme und Massenspektren von acetyliertem Pyrolyselignin erzeugt werden. Dies war nicht zu erwarten, da sich die mittleren Molmassen von Pyrolyselignin und thioacidolytisch gespaltenem MWL ähneln.

Eine Erklärung kann in der mangelhaften Flüchtigkeit der Substanzen im Injektor des GC liegen. Möglich ist auch, dass die Ethylester-Bindung bei der Verdampfung des Lignins im Injektor gespalten wird, wodurch sich die Chromatographierbarkeit deutlich verschlechtert. Bestätigt wird diese Vermutung durch die Ergebnisse analytischer Py-GC/MS-Untersuchungen mit Online-Methylierung. Dabei wurden methylierte dimere Ligninbruchstücke detektiert. Ohne Derivatisierung konnten nur Monomere nachgewiesen werden (Kap. 5.2.20)

5.2.17 FTIR-Spektroskopie

Seit den fünfziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts wird die IR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Ligninen genutzt (HERGERT 1971). Unterschiedliche funktionelle Gruppen können anhand typischer Schwingungsfrequenzen identifiziert und quantifiziert werden (u. a. FAIX und BÖTTCHER 1993; FAIX *et al.* 1998). Teilweise werden die Lignine dazu derivatisiert. In der Literatur wurden sowohl Arbeiten über den Stand der Wissenschaft und Technik, als auch Zusammenstellungen von Wellenzahlen lignintypischer funktioneller Gruppen gegeben (u. a. HERGERT 1971; FAIX 1992). Tabelle 32 zeigt die Zuordnung von FTIR-Banden auf Lignin.

Tabelle 32: FTIR-Banden Zuordnung für Lignine (nach FAIX 1992 und HERGERT 1971).

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Bandenursprung
3412-3460	O-H Schwingung
3000-2842	C-H Schwingung in Methyl- und Methylengruppen
1738-1709	C=O Schwingung in unkonjugierten Keton-, Carbonyl- und Estergruppen.
1655-1709	C=O Schwingung in konjugierten p-substituierten Arylketonen
1593-1605	Schwingung des aromatischen Grundgerüsts mit C=O Gruppe
1505-1515	Schwingung des aromatischen Grundgerüsts
1460-1470	C-H Schwingung in CH ₃ und CH ₂
1422-1430	Schwingung des aromatischen Grundgerüsts mit C-H
1365-1370	Aliphatische C-H Schwingung in CH ₃ (nicht OMe)
1325-1330	S-Ring und kondensierter G-Ring
1266-1270	G-Ring mit C=O
1221-1230	Schwingungen von C-C, C-O und C=O
1166	Typische Schwingung für HGS Lignine, C=O in Estergruppen
1140	Aromatische C-H Schwingung
1128-1125	Schwingungen von aromatischen C-H, sekundäre Alkohole und C=O
1086	C-O Schwingung in sekundären Alkoholen und aliphatischen Ethern
1030-1035	Aromatische C-H Schwingung, C-O in primären Alkoholen und C=O (unkonjugiert)
Unter 990	-HC=CH- Schwingung an diversen Ringpositionen

Die FTIR-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um Aussagen über den Kondensationsgrad und die funktionellen Gruppen von Pyrolyseligninen zu erarbeiten. Spezielles Augenmerk wurde auf die Quantifizierung der Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen gerichtet.

5.2.17.1 Unterschiede zwischen verfärbten und unverfärbten Pyrolyseligninen

Wie bereits diskutiert traten während der Trocknung der Pyrolyselignine teilweise Verfärbungen auf, die nicht reproduzierbar waren. Verschiedene Einflussfaktoren wie unvollständige Waschung, Sonneneinstrahlung und Temperatur kommen als Erklärung in Frage,

allerdings konnten keine systematischen Zusammenhänge erkannt werden. Am Beispiel von drei unterschiedlich stark verfärbten Fichten-Pyrolyseligninen zeigt sich erwartungsgemäß, dass nahezu keine IR-spektroskopischen Unterschiede nachzuweisen sind (Abbildung 60). Farbveränderungen können schon durch Spuren von lichtaktiven Molekülen bzw. durch geringe Veränderungen in der Elektronenkonfiguration (konjugierte Doppelbindungen) auftreten. Dies ist mit der IR-Spektroskopie nicht nachzuweisen.

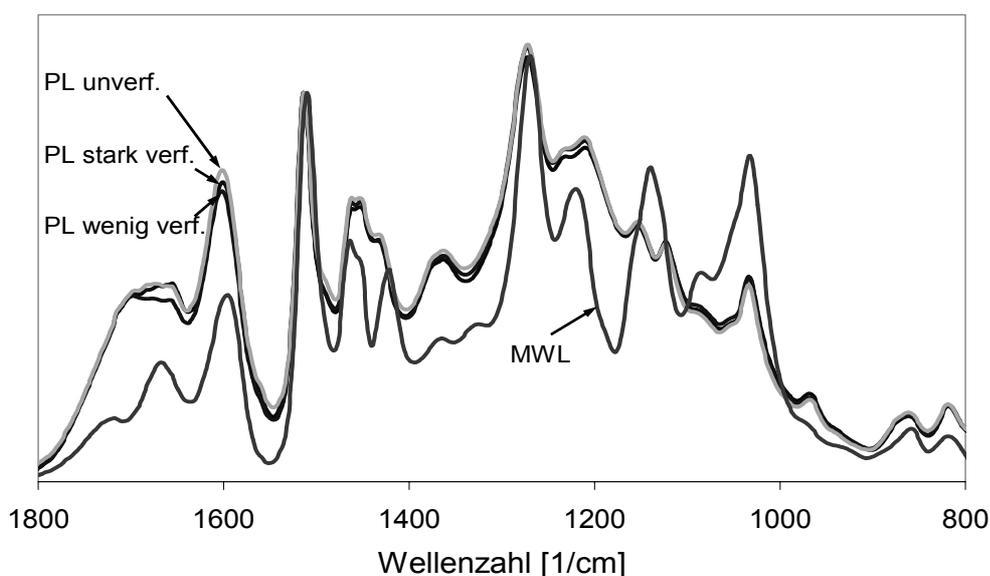


Abbildung 60: FTIR-Spektren von stark verfärbtem (PL stark verf.), unverfärbtem (PL unverf.) und wenig verfärbtem (PL wenig verf.) Pyrolyselignin und Milled-Wood-Lignin (MWL) aus Fichte.

5.2.17.2 Kondensationsindices

Der Kondensationsindex beruht auf der Division der Summe aller Maxima durch die Summe aller Minima im Wellenzahlbereich $1800-1000\text{ cm}^{-1}$ (FAIX 1991). Er ist ein Maß für die Menge der Quervernetzung innerhalb eines Makromoleküls. Die FTIR-Spektren von Pyrolyselignin sind deutlich weniger strukturiert als MWL-Spektren (Abbildung 60). Die Pyrolyselignine weisen somit höhere Kondensationsindices auf (Tabelle 33). Die Stärke der Quervernetzung ist in etwa vergleichbar mit der technischer Lignine (z. B. aus dem Kraftaufschlussverfahren).

Tabelle 33: Kondensationsindices nach FAIX (1991).
Die Indices von MWL sind niedriger als die von Pyrolyselignin (PL).

Probe	Kondensationsindice
Buche MWL	0,38
Buche PL	0,67
Fichte MWL	0,47
Fichte PL	0,62
Bambus MWL	0,50
Bambus PL	0,57

5.2.17.3 Funktionelle Gruppen an unacetylierten Spektren

Im Vergleich zu MWL weisen Pyrolyselignine höher Banden für Carbonylgruppen ($1701\text{-}1734\text{ cm}^{-1}$, $1652\text{-}1666\text{ cm}^{-1}$ und $1593\text{-}1609\text{ cm}^{-1}$) und aromatische Ethergruppen ($1214\text{-}1233\text{ cm}^{-1}$) auf. Die Bandenstärke der aliphatischen Ether ($1040\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) ist bei PL deutlich abgeschwächt. Die einzelnen Pyrolyselignine unterschieden sich wie folgt: PL aus Maissilage, Weizenstroh und Rapssilage zeigen höhere Absorptionswerte für Methyl- bzw. Methylen- und Carbonylgruppen als PL aus Bambus, Laub- und Nadelhölzern. Die Intensität der Carbonylgruppenbanden korreliert, wie von SCHOLZE (2002) berichtet, reziprok für Laub- und Nadelhölzer mit dem Kohlenstoffgehalt (Abbildung 61). Die Banden der Methoxygruppen ($2842\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) und der Guajacyl-Einheiten ($852\text{-}859\text{ cm}^{-1}$) zeigen keine nennenswerten Unterschiede zwischen Pyrolyseligninen aus Laub- und Nadelholz. Einen detaillierten Vergleich der Pyrolyselignine gibt Tabelle 34.

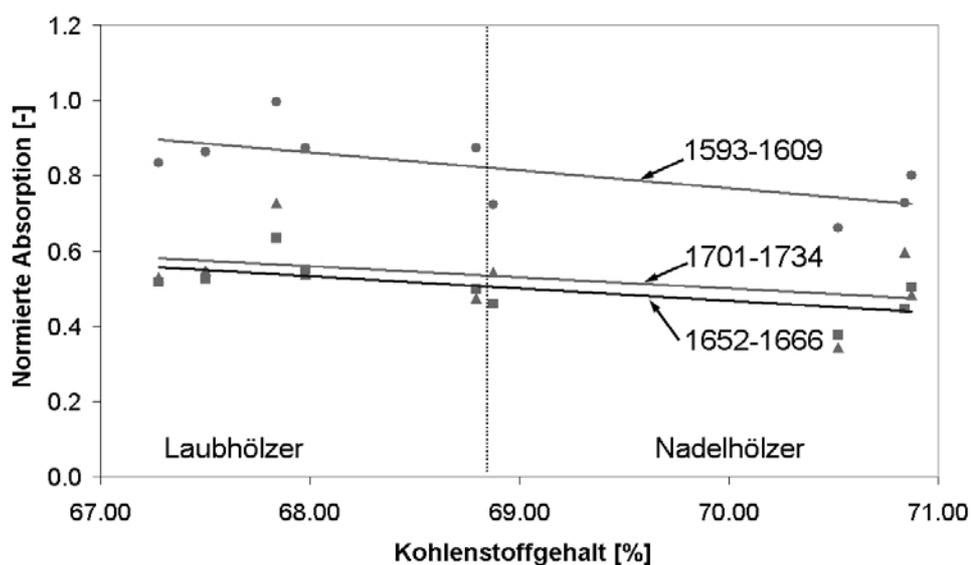


Abbildung 61: Zusammenhang zwischen der IR-Absorption der drei C=O-Banden und dem Kohlenstoffgehalt von Pyrolyseligninen aus Laub- und Nadelhölzern.

Die erhöhte Bande des Pyrolyselignins im Bereich der aromatischen Ether bei Wellenzahlen von 1214-1233 cm^{-1} kann von Di-Phenyl-Ethern hervorgerufen werden. Solche Strukturen können nach einer thermischen Methyl-Ether-Spaltung der Methoxylgruppen an den phenolischen Ringen des Lignins (siehe Abbildung 5) und einer nachfolgenden Veretherung mit einem Aromaten entstehen. Auch in ^{13}C -NMR-Spektren finden sich Signale, die auf das Vorhandensein dieser Strukturen hindeuten (Kap. 5.2.19.4).

Tabelle 34: Relative Absorption der FTIR-Banden von unterschiedlichen Pyrolyseligninen (normiert auf das Maximum der Schwingung des aromatischen Ringes bei 1510 cm^{-1}) und deren Zuordnung zu funktionellen Gruppen des Lignins nach HERGERT (1971).

Wellenzahl [cm^{-1}]	Buche	HCl	Buche	Eiche	Splint	Eiche Kern	Robinie Kern	Fichte	Kiefer Splint	Kiefer Kern	Wacholder	Weizenstroh	Bambus	Mais-silage	Raps-silage	Beschreibung
2842-3000	0,74	0,75	0,69	0,84	0,72	0,77	0,81	0,76	0,66	1,32	0,64	1,59	0,97			C-H in Methyl- und Methylengruppen
1701-1734	0,55	0,61	0,54	0,73	0,47	0,48	0,54	0,60	0,34	0,85	0,56	1,25	1,00			C=O in unkonjugierten Keto-, Carbonyl- und Estergruppen
1652-1666	0,53	0,50	0,55	0,63	0,50	0,50	0,46	0,45	0,38	0,69	0,49	0,75	0,82			C=O in konjugierten p-substituierten Arylketo-gruppen
1593-1609	0,86	0,91	0,87	1,00	0,87	0,80	0,72	0,73	0,66	0,96	0,79	0,92	0,99			aromatischer Ring und C=O
1510-1515	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00			aromatischer Ring
1443-1463	0,92	0,98	0,91	0,92	0,88	0,73	0,73	0,76	0,69	0,98	0,79	1,03	0,99			C-H (asymetrisch) in $-\text{CH}_3$ und $-\text{CH}_2$
1422-1431	0,68	0,71	0,68	0,71	0,65	0,64	0,62	0,64	0,58	0,78	0,62	0,85	0,82			aromatischer Ring in Kombination mit C-H Deformation
1214-1233	1,08	1,14	1,07	1,10	1,03	0,88	0,88	0,88	0,81	1,00	0,93	0,99	1,00			C-C, C-O und C=O.
1033-1037	0,51	0,54	0,45	0,53	0,48	0,51	0,55	0,62	0,52	0,53	0,40	0,53	0,54			arom C-H (planar), C-O in prim. Alkoholen, und C=O (unkonj.)
914-919	0,15	0,16	0,12	0,17	0,12	0,10	0,10	0,17	0,10	0,14	0,09	0,13	0,10			C-H (nicht planar)
852-859	0,17	0,17	0,14	0,18	0,16	0,18	0,17	0,22	0,16	0,18	0,13	0,13	0,08			C-H "out of plane" in Pos. 2, 5 und 6 von Guaiacol-Bausteinen
Kohlenstoffgehalt	67,5	66,1	68,0	67,8	68,8	70,8	68,9	70,8	70,5	69,8	70,6	70,6	65,4			in [%]

5.2.17.4 Carbonylgruppen

FAIX *et al.* (1998) geben eine Formel (9) zur Berechnung von Carbonylgruppen in MWL für Carbonylgruppengehalte zwischen 2,0 und 5,5 % an. Wird dieser Definitionsbereich auf bis zu 8 % erweitert, so können folgende C=O-Gehalte für Pyrolyselignine berechnet werden (Tabelle 35).

$$y = 0,0488 \bullet x - 1,08$$

wobei:
 y = % CO aus Oximierung, Definitionsbereich 2,0-5,5 %
 x = Absorption (1710-1739) x 100/ Absorption (1600),
 Definitionsbereich 20-90 (Carbonylgruppenquotient) (9)

Die Carbonylgruppengehalte ausgewählter Pyrolyselignine sind in Tabelle 35 aufgelistet. Sie betragen 3,7 bis 7,7 %. Die höchsten Werte weisen die Silagen und Weizenstroh ($\geq 5,4$ %) auf. Hölzer und Bambus zeichnen sich durch Werte zwischen 3,7 und 5,1 % aus und liegen somit im Definitionsbereich der Faix'schen Formel. Die Carbonylgruppengehalte der Pyrolyselignine sind um 30-50 % höher als die vergleichbarer Milled-Wood-Lignine. Ein Vergleich der mittels FTIR-Spektroskopie ermittelten Carbonylgruppengehalte mit den nasschemisch durch Oximierung ermittelten (Kap. 5.2.8) zeigt bei Pyrolyselignin aus Robinie-Kernholz eine Abweichung von 30 %. Bei anderen Pyrolyseligninen stimmen die Ergebnisse beider Methoden sehr gut überein (Kiefer-Kern-PL und Bambus-PL, siehe Tabelle 35). Offensichtlich ist die Extrapolation der von FAIX *et al.* (1998) ermittelten funktionalen Beziehung auf ein anderes Probenmaterial nicht ohne weiteres möglich und müsste möglicherweise für Pyrolyselignin angepasst werden. Dies war im Rahmen dieser Untersuchungen wegen des hohen Bedarfs an Pyrolyselignin für die Oximierungs-Methode nicht möglich.

Die zur Kontrolle ebenfalls untersuchten Milled-Wood-Lignine weisen Carbonylgruppengehalte auf, die mit Literaturdaten gut übereinstimmen (CHEN 1992).

Tabelle 35: Carbonylgruppengehalte ausgewählter Pyrolyselignine. Die Berechnung erfolgte nach FAIX *et al.* (1998) basierend auf FTIR-Messungen, die Werte der Oximierungsmethode wurden aus Kapitel 5.2.8 übernommen.

Probe	Carbonylgruppenquotient	Berechneter Carbonylgruppengehalt (FTIR) [%]	Carbonylgruppengehalt (Oximierung)* [%]
Buche PL	63,6	4,2	5,6
Eiche Splint PL	61,7	4,1	
Eiche Kern PL	73,0	4,6	
Robinie Kern PL	54,2	3,7	5,1
Fichte PL	60,3	4,0	5,5
Kiefer Splint PL	75,2	4,7	
Kiefer Kern PL	82,0	5,1	5,2
Wacholder Kern PL	57,8	3,9	
Weizenstroh PL	88,3	5,4	4,9
Bambus PL	70,2	4,5	4,7
Rapssilage PL	100,8	6,0	
Maissilage PL	135,4	7,7	
Buche MWL	39,9	3,0	
Fichte MWL	34,0	2,7	
Bambus MWL	52,1	3,6	

* Siehe Kapitel 5.2.8

5.2.17.5 Hydroxylgruppen

Durch die Acetylierung von Ligninen entstehen im FTIR-Spektrum neue Banden um 1765, 1744, 1372 und 1225 cm^{-1} (Abbildung 62). Speziell die Banden um 1765 und 1744 geben Aufschluss über den Gehalt an phenolischen und aliphatischen Hydroxylgruppen.

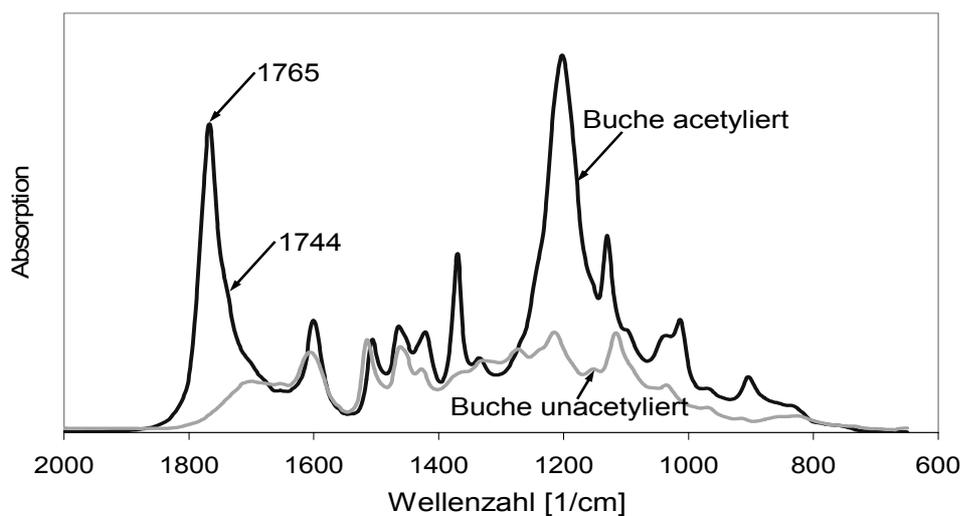


Abbildung 62: FTIR-Spektren von acetyliertem und unacetyliertem Buchen Pyrolyselignin. Für die Bestimmung der phenolischen Hydroxylgruppen werden die Banden um 1765 und 1744 (hier als schwache Schultern ausgeprägt) verwendet.

Nach FAIX *et al.* (1992 und 1994) kann das Verhältnis von phenolischen zu aliphatischen Hydroxylgruppen ($\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}}$) und der absolute Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen an Spektren von acetylierten Ligninen ermittelt werden. Es wird eine Äquivalenzbeziehungen zwischen FTIR, NMR und nasschemischen Methoden angegeben. Das Verhältnis $\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}}$ wird für FTIR nach Gleichung (10) berechnet. Für absolute phenolische Hydroxylgehalte gilt Gleichung (11).

$$\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}} = \frac{\text{maximale Absorption um 1765}}{\text{maximale Absorption 1744}}$$

wobei:
 $\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}}$ = Verhältniszahl
 maximale Absorption: normierte relative Bandenhöhe
 bei Schultern wird die Absorption bei der Wellenzahl des Extrempunkts der 2. Ableitung bestimmt (10)

$$y = 14,75 \cdot x - 3,454$$

wobei:
 y = Gehalt von OH_{phen} in % aus Aminolyse, Definitionsbereich 0,9 – 3,0 % (11)
 x = $\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{total}}$ aus FTIR, Definitionsbereich 0,25 – 0,45

Wird die Gültigkeit dieser Gleichungen auch für größere Definitionsbereiche vorausgesetzt, lassen sich die in Tabelle 36 dargestellten Verhältniszahlen und Absolutgehalte errechnen. Die untersuchten MWL haben mindestens doppelt so viele aliphatische wie phenolische Hydroxylgruppen. Die Verhältniszahl beträgt 0,4 bis 0,5. Pyrolyselignine weisen ein umgekehrtes Verhältnis auf: die Verhältniszahlen variieren zwischen 1,6 und 2. Ausnahmen bilden die Pyrolyselignine von Weizenstroh, Raps- und Maissilage, die annähernd gleich viele phenolische und aliphatische Hydroxylgruppen aufweisen (Verhältniszahlen von 0,8-1,4). Die berechneten absoluten Gehalte an phenolischen Hydroxylgruppen variieren für Pyrolyselignine zwischen 4,4 und 6,9 %, die der Milled Wood Lignine zwischen 2,9 und 3,4 %. Es finden sich somit fast doppelt so viele phenolische Hydroxylgruppen in Pyrolyselignin wie in MWL gleichen Ursprungs. Es ist anzunehmen, dass sie werden durch die Spaltung von β -O-4-Bindungen während der Flash-Pyrolyse frei werden. Ein Vergleich des berechneten Gehaltes der gesamten Hydroxylgruppen mit den Ergebnissen nasschemischer Untersuchungen (Kap. 5.2.10) in Tabelle 36 zeigt, dass durch die FTIR-Methode für MWL 30 % niedrigere Werte ermittelt. Die Ergebnisse für Pyrolyselignine weichen hingegen nur geringfügig voneinander ab.

Tabelle 36: Verhältnisse von phenolischen zu aliphatischen Hydroxylgruppen und absoluter Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen (nach FAIX *et al.* 1992 und 1994) im Vergleich mit den Ergebnissen nasschemischer Untersuchungen.

Probe	$\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}}$ (FTIR) ¹	Absoluter Gehalt an OH_{phen} ² [%]	Berechneter Gehalt an OH_{ges} ³ [%]	Gehalt an OH_{ges} durch Acetylierung ⁴ [%]
Buche PL	2,1	6,6	9,7	9,9
HCl Buche PL	2,2	6,7	9,7	
Eiche Splint PL	2,1	6,5	9,6	
Eiche Kern PL	2,1	6,6	9,7	9,1
Robinie PL	2,3	6,9	9,9	
Fichte PL	2,3	6,8	9,9	10,2
Kiefer Splint PL	2,0	6,4	9,6	8,9
Kiefer Kern PL	1,9	6,2	9,4	
Wacholder PL	2,2	6,7	9,7	
Weizenstroh PL	1,7	5,8	9,2	
Bambus PL	2,1	6,6	9,7	9,6
Rapssilage PL	1,3	4,8	9,5	
Maissilage PL	1,1	4,4	8,4	
Buche MWL	0,9	3,4	7,2	10,0
Fichte MWL	0,9	3,4	7,2	
Bambus MWL	0,8	2,9	7,5	

¹ nach FAIX *et al.* (1994)
² nach FAIX *et al.* (1992)
³ Berechnet aus absolutem Gehalt an OH_{phen} und dem Verhältnis $\text{OH}_{\text{phen}}/\text{OH}_{\text{aliph}}$
⁴ Siehe Kapitel 5.2.10

5.2.18 UV-Spektroskopie

In Anlehnung an WEXLER (1964), AULIN-ERDTMAN (1954, 1955) und GOLDSCHMID (1953, 1954) wurde der phenolische Hydroxylgehalt durch Aufnahme von Differenzspektren im UV-Bereich von 200 bis 350 nm nach der sogenannten $\Delta\varepsilon_i$ -Methode durchgeführt. Dabei befinden sich im Hauptstrahlengang eines Doppelstrahl-Spektrophotometers eine alkalische Pyrolyseligninlösung (Bildung von Phenolat-Ionen durch Verbrauch von phenolischen OH-Gruppen) und im Vergleichstrahlengang eine saure Pyrolyseligninlösung (Protonierung der phenolischen OH-Gruppen) in gleicher Konzentration.

Die Differenzspektren zeigen Maxima im Bereich von 220, 250 und 300 nm (siehe Abbildung 63), wobei die Absorption um 250 und 300 nm ein Maß für den phenolischen Hydroxylgruppengehalt darstellt.

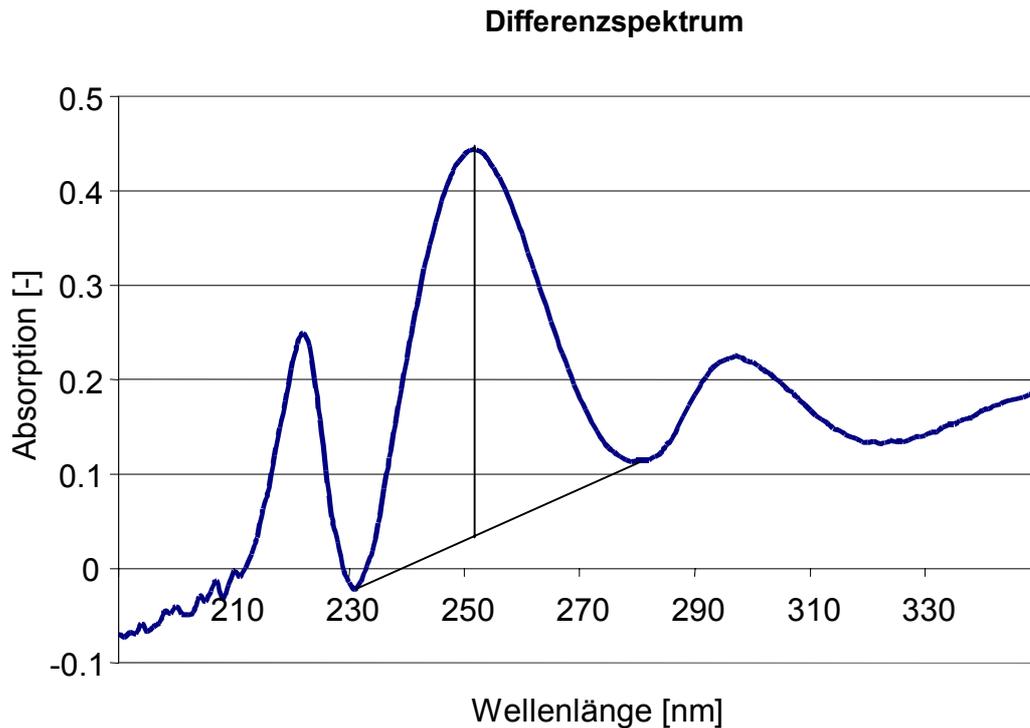


Abbildung 63: Differenzspektrum von Buchen-PL nach der $\Delta\varepsilon$ -Methode. Das Maximum um 250 nm wird auf die korrigierte Basislinie bezogen.

Nach einer Basislinienkorrektur wurde die Gleichung (12) nach WEXLER (1964) für die Berechnung des Gehaltes phenolischer Hydroxylgruppen verwendet.

$$phOH = \frac{Abs_{(250)} \cdot 0,192}{Konz} \quad (12)$$

wobei:
 phOH: Anteil an phenolischen Hydroxylgruppen in m%
 Abs_(λ): Absorption im Maximum um die Wellenlänge λ bezogen auf die korrigierte Basislinie
 Konz: Konzentration der Pyrolyseligninlösung in mg/ml

Die Gehalte an phenolischen Hydroxylgruppen der Pyrolyselignine betragen 1,6 % (Rapssilage) bis 4,2 % (Wacholder) und befinden sich somit in derselben Größenordnung wie die Gehalte von Milled-Wood-Ligninen (Tabelle 37). Diese Ergebnisse weichen deutlich von den Erkenntnissen aus den FTIR-Untersuchungen ab, in denen Hydroxylgruppengehalte von 4,4-6,8 % ermittelt wurden. MILNE *et al.* (1992), FAIX *et al.* (1992) und GÄRTNER *et al.* (1999) diskutieren ähnliche Beobachtungen und kritisieren übereinstimmend die UV-Differenzmethode als ungenau. Da es aber eine schnelle und einfache Methode ist, wurde trotzdem ihre Eignung zur Charakterisierung von Pyrolyselignin in dieser Arbeit überprüft, mit dem Ergebnis die Verwendung der UV-Methode nicht weiter zu verfolgen.

Tabelle 37: Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen nach der UV-Differenzspektrenmethode.

Rohstoff	Phenol. OH-Gehalt PL [m%]	Phenol. OH-Gehalt MWL [m%]
Buche	2,7	1,9
Buche HCl behandelt	2,2	
Eiche Splint	2,6	
Eiche Kern	1,7	
Robinie	2,9	
Fichte	3,1	3,1
Kiefer Splint	3,0	
Kiefer Kern	3,1	
Wacholder	4,2	
Weizenstroh	2,0	
Bambus	3,2	2,9
Rapssilage	1,6	
Maissilage	1,9	

5.2.19 NMR-Spektroskopie

Mit Flüssigphasen- ^1H -NMR-Spektroskopie wurde an acetylierten Ligninen der Gehalt von phenolischen und aliphatischen Hydroxylgruppen bestimmt. Zur Strukturaufklärung speziell der aliphatischen Seitenkette wurde Flüssigphasen- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie an unacetylierten Pyrolyseligninen angewendet. Zur Kontrolle der Ergebnisse wurden einige Lignine mittels Festphasen- ^{13}C -NMR und einige Pyrolyseligninfraktionen mittels HPLC- ^1H -NMR untersucht. Die Ergebnisse sind nachfolgend in vier Unterkapiteln ausgeführt.

5.2.19.1 Flüssigphasen- ^1H -NMR

^1H -NMR Spektroskopie wird seit den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts zur Charakterisierung von Lignin und Ligninmodellsubstanzen verwendet. Zumeist wurden acetylierte Derivate in Deuteriochloroform untersucht (LUDWIG *et al.* 1964a, 1964b; KOSIKOVA *et al.* 1973; FAIX und SCHWEERS 1974; SIMIONESCU *et al.* 1981), aber auch unmodifizierte Lignine konnten ab den 1970er Jahren mit der ^1H -NMR-Technik charakterisiert werden (BLAND und MENSUN 1970; GAGNAIRE und ROBERT 1977; MARCHESSAULT *et al.* 1982; HAWKES *et al.* 1986). Eine Literaturzusammenstellung über den damaligen Stand der Technik findet sich in der Arbeit von LUNDQUIST (1992).

^1H -NMR-Spektren von Ligninen zeigen generell breite Signale. Dies ist auf deren polymeren Charakter und die Bandbreite der chemischen Verschiebungen der Wasserstoffatome zurückzuführen. Auch für die ^1H -NMR-Spektroskopie gilt, dass die Übertragung der an

Modellsubstanzen gewonnenen Erkenntnisse auf Ligninmakromoleküle nicht uneingeschränkt möglich ist.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale wurden nach RALPH (1996) und LUNDQUIST (1992) zugeordnet. Abbildung 64 vergleicht die Spektren von Buchen- und Fichten-Pyrolyselignin. Beginnend bei hohem Feld zeigen alle $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutliche Signale für aromatische Strukturen zwischen 8,0 ppm und 6,0 ppm und für Methoxygruppen am phenolischen Ring zwischen 4,0 ppm und 3,6 ppm. Die von HANSER (2002) detektierten Methylenstrukturen zwischen phenolischen Ringen befinden sich ebenfalls im Bereich zwischen 4,0 ppm und 3,6 ppm. Signale für Methylgruppen am phenolischen Ring (um 2,3 ppm) und aliphatische CH_2 - und CH_3 -Strukturen sind erkennbar (2 ppm – 1 ppm). Oberhalb von 8 ppm sind nur schwach (Buche) oder gar nicht (Fichte) ausgeprägt Signale sichtbar. Das Signal im Buchenspektrum bei 8,2 ppm konnte nicht zugeordnet werden, das Signal bei 9,8 ppm deutet auf das Vorhandensein von aliphatischen Aldehyden hin. Da nur ein Proton für die Erzeugung eines Aldehydsignals zur Verfügung steht ist die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aber eher unempfindlich bei der Detektion dieser Gruppen. Ein verlässlicherer Nachweis gelingt mit der IR-Spektroskopie (Kap. 5.2.17.4) und nasschemischen Methoden (Kap. 5.2.8). Signale von $\beta\text{-O-4}$ -Strukturen (6,0 ppm – 4,2 ppm) wurden nicht detektiert.

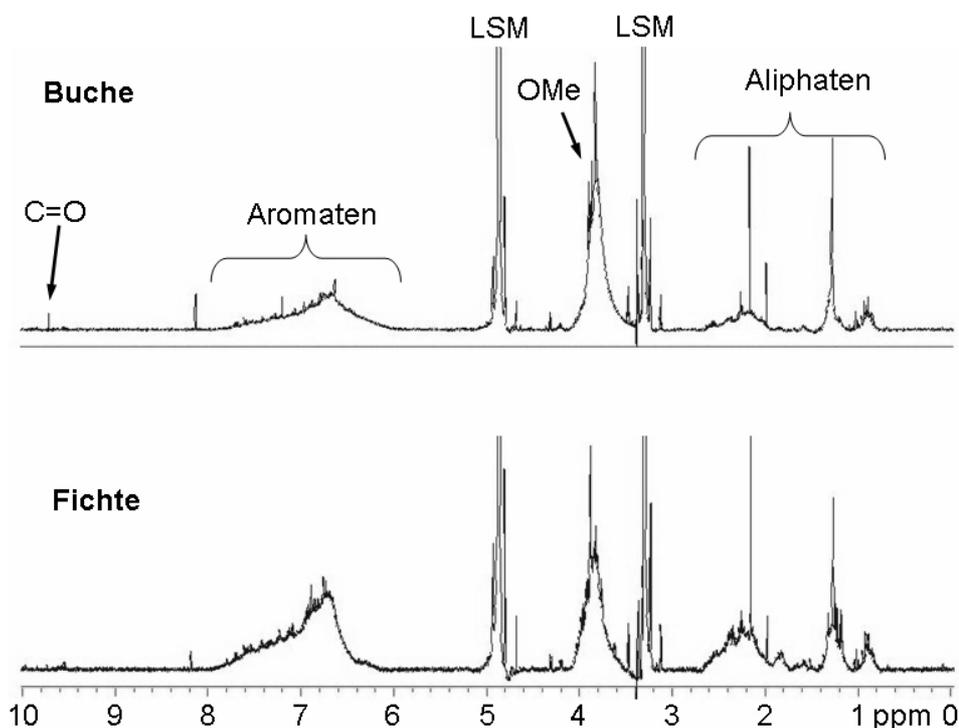


Abbildung 64: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von Buchen- und Fichten-Pyrolyselignin (LSM = Lösemittel).

Hydroxylgruppen

Zur Ermittlung der Hydroxylgruppengehalte war es nicht ausreichend, nur die Flächen phenolischer und aliphatischer Acetylgruppen (phenolische: 2,08 ppm; aliphatische 2,01 ppm) aus den Spektren acetylierter Lignine heranzuziehen (Abbildung 65), da auch die Spektren unacetylierter Lignine in diesem Bereich Signale aufwiesen. Deshalb wurde zur Ermittlung der Hydroxylgruppengehalte die Differenz zwischen acetyliertem und unacetyliertem NMR-Spektrum eines Pyrolyselignins gebildet. Die aus dem Differenzspektrum ermittelten Hydroxylgruppengehalte zeigt Tabelle 38. Pyrolyselignin aus Robinien-Kernholz weist dabei mit 11,9 % den höchsten und Bambus mit 5,2 % den niedrigsten Wert auf. Das Verhältnis von phenolischen zu aliphatischen Hydroxylgruppen variierte zwischen 6,94 % (Bambus) und 1,35 % (Kiefer Splint). Die berechneten OH-Gehalte der Pyrolyselignine aus Buche und Fichte weichen nur geringfügig von den nasschemisch ermittelten Gehalten ab. Die Werte des Bambus-Pyrolyselignins differieren dagegen um über 30 %.

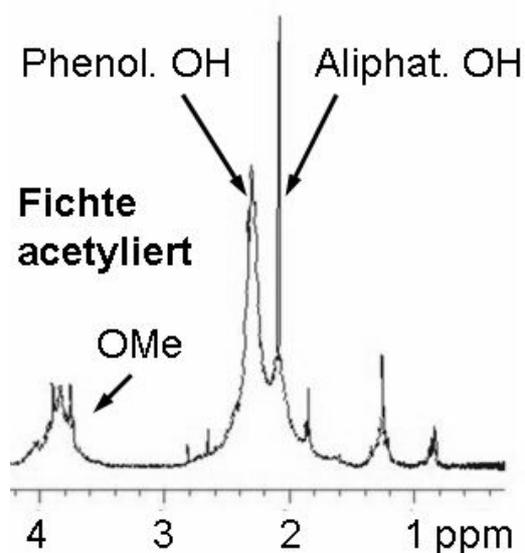


Abbildung 65: Ausschnitt aus einem ^1H -NMR Spektrum von acetyliertem Fichten-Pyrolyselignin.

Tabelle 38: Hydroxylgruppengehalte unterschiedlicher Pyrolyselignine.

Pyrolyse-Lignin	$\text{OH}_{\text{ph}}/\text{OH}_{\text{al}}$	Gehalt OH_{ph} [%]	Gehalt OH_{al} [%]	Gehalt OH_{ges} [%]	nass-chemisch OH_{ges} [%]
Buche	3,66	8,5	2,3	10,8	9,9
Bambus	6,94	4,5	0,7	5,2	7,9
Robinie Kern	2,83	8,8	3,1	11,9	
Kiefer Splint	1,35	4,8	3,6	8,4	
Fichte	2,34	6,6	2,8	9,5	10,2

5.2.19.2 HPLC-¹H-NMR

Mit der verwendeten "reversed phase" HPLC konnten die dimeren Fraktionen *l* und *m* (hergestellt mit präparativer GPC, siehe Abbildung 35) nicht bis auf die Basislinie getrennt werden (Abbildung 66). Daher wurde ein relativ gut aufgelöstes Signal zu Beginn des Chromatogramms für weitere ¹H-NMR-Untersuchung ausgewählt. (Abbildung 67). Werden die Integrale der relevanten Signale bei 9,6 ppm, 7,2 ppm und 3,8 ppm normiert, ergibt sich ein Verhältnis von 1:2:7,7. Damit kann diese Substanz einem der beiden folgenden Monomere zugeordnet werden: Trimethoxybenzaldehyd mit einem Integralverhältnis 1:2:9 oder Syringaldehyd mit 1:2:6. Auf ähnliche Weise konnte in der Fraktion *m* Sinapaldehyd gefunden werden. Da die beiden untersuchten Fraktionen ca. 10 % der Masse des Pyrolyselignins ausmachen, und aufgrund der Peakflächen in den HPLC-Chromatogrammen der Anteil der Monomere auf weniger als 10 % der Masse der Fraktionen geschätzt werden kann, ist davon auszugehen, dass der Anteil dieser drei monomeren Aldehyde am Gesamt-Pyrolyselignin weniger als 1 % beträgt.

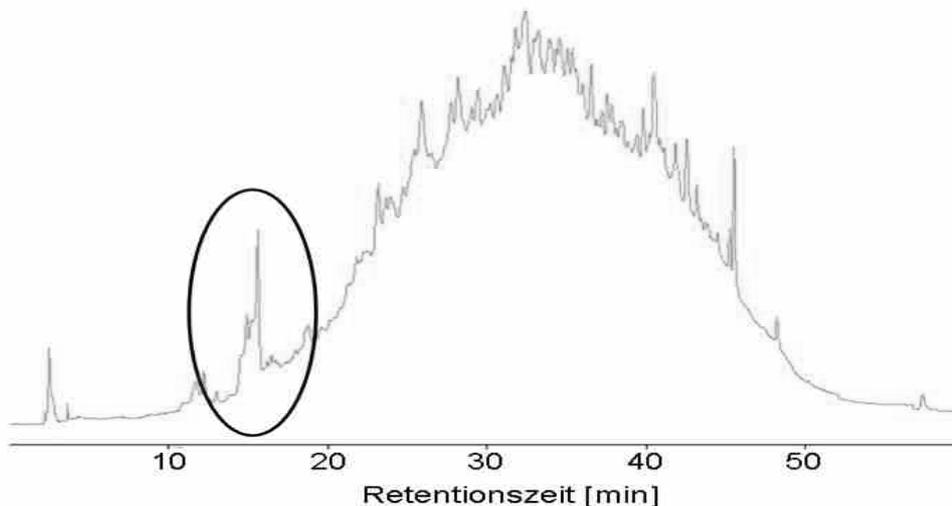


Abbildung 66: UV-Signal der reversed phase HPLC von Pyrolyseligninfraktion I. Das markierte Signal bei 16 min wurde im HPLC analysiert.

Monomere Substanzen wurden bisher nur in Pyrolyselignin aus Waldresthölzern mit hohem Rindenanteil nachgewiesen (OASMAA *et al.* 2003). Diese Messungen zeigen, dass Monomere auch in Pyrolyseligninen aus reinem Holz vorhanden sind. Das Vorhandensein dieser Substanzen liegt in deren Ausfällung bei hohen Ölkonzentrationen im Fällbad bei der Pyrolyseligningewinnung begründet. Auch eine Absorption dieser Substanzen an das Lignin während der Öllagerdauer ist möglich.

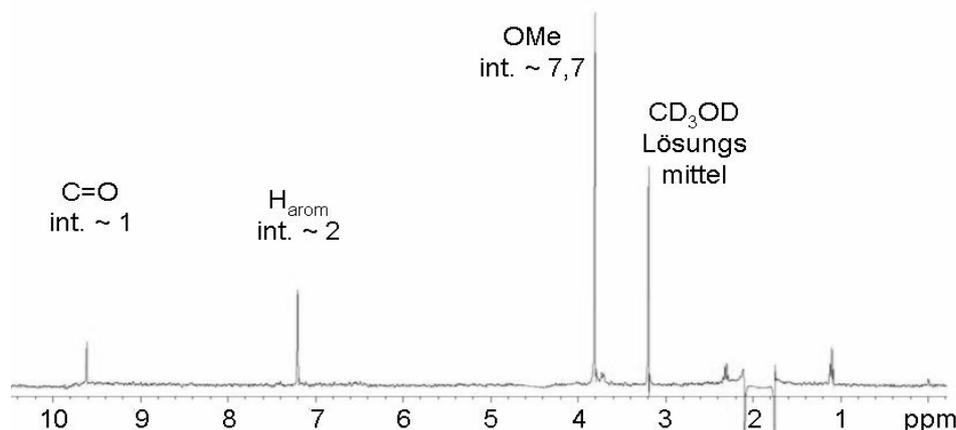


Abbildung 67: ^1H -NMR Spektrum des HPLC-Signals von Fraktion I bei $\text{RT}=16$ min. Deutlich zeigen sich die scharfen Signale bei 9,6 ppm, 7,2 ppm und 3,8 ppm. Das Signal bei 3,2 ppm stammt von deuteriertem Methanol, im Bereich 2,1-1,8 ppm wurden störende Signale von Acetonitril unterdrückt. Die Substanz konnte als Trimethoxybenzaldehyd oder Syringaldehyd identifiziert werden.

5.2.19.3 Flüssigphasen- ^{13}C -NMR

Die qualitative Bewertung von ^{13}C -NMR-Signalen in den Spektren von Lignin stützt sich auf die vorangegangene Ermittlung von chemischen Verschiebungen an zumeist monomeren, dimeren oder trimeren Modellsubstanzen mit β -O-4, β - β , und β -5-Bindungsstruktur. Diese indirekte Technik wurde zuerst von LÜDEMANN und NIMZ (1974a, 1974b) und NIMZ und LÜDEMANN (1974) eingesetzt. In der Folgezeit wurden zahlreiche Zuordnungstabellen für unterschiedliche Lignine in acetylierter und in chemisch unveränderter Form publiziert (NIMZ *et al.* 1981; CHEN *et al.* 1982; CHUA *et al.* 1982; LAPIERRE *et al.* 1982; HEMMINGSON 1983; KRINGSTAD und MÖRCK 1983; LANDUCCI 1984; MÖRCK und KRINGSTAD 1985; CHEN und ROBERT 1988). Den Stand der Wissenschaft und Technik fasst ROBERT (1992) zusammen. Neuere Arbeiten finden sich auch im Internet bei RALPH (1996a, 1996b). Bei der Auswertung der NMR-Spektren ist zu beachten, dass die chemische Verschiebung eines C-Atoms in einem Monomer (bzw. Di- oder Trimer) geringfügig von der eines C-Atoms in der gleichen Struktur im Ligninmakromolekül abweichen kann (KRINGSTAD und MÖRCK 1983). Ein ^{13}C -NMR-Spektrum von Buchen-MWL zeigt Abbildung 68.

Pyrolyseflüssigkeiten und deren wässrige bzw. organische Fraktionen wurden erstmals von RADLEIN *et al.* (1987) und PISKORZ *et al.* (1988, 1989) ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Pulverförmiges Pyrolyselignin, wie es durch die Fällungsmethode "Pyrolyseöl zu Wasser" gewonnen werden kann, wurde erst zu Beginn dieses Jahrhunderts in DMSO-Lösung

mit ^{13}C -NMR spektroskopiert (SCHOLZE *et al.* 2001, HANSER 2002). Dabei fanden auch DEPT- und 2-D-Techniken Anwendung. HANSER (2002) stellte aufgrund dieser Messungen fest, dass durch die Pyrolyse von Biomasse sämtliche β -O-4-Bindungen des Lignins gespalten worden sind und sich neue Bindungen (hauptsächlich Methylenbrücken) ausgebildet hätten.

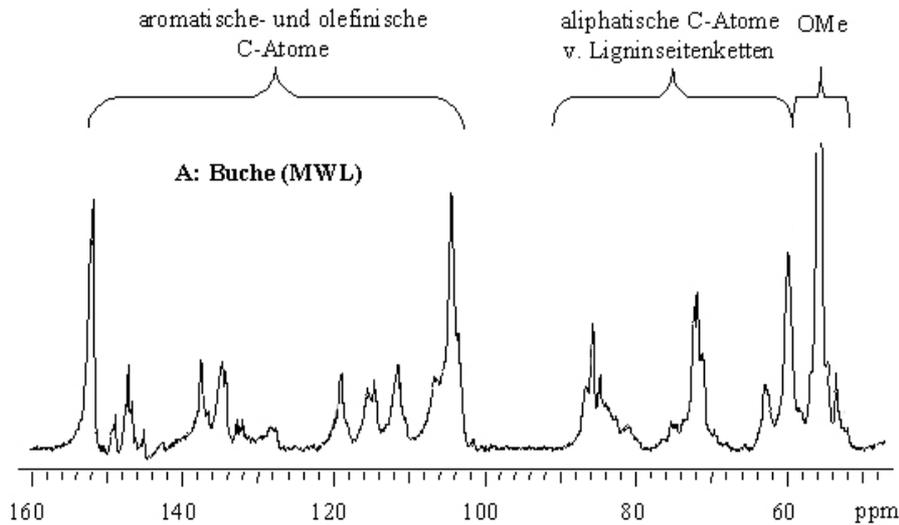


Abbildung 68: ^{13}C -NMR-Spektrum von Buchen-MWL (HANSER 2002). Deutliche Signale im Bereich zwischen 100 und 55 ppm stammen von aliphatischen Kohlenstoffatomen mit C-O-R-Konfiguration. Dabei kann R ein Wasserstoff- oder ein anderes Kohlenstoffatom sein.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von drei Pyrolyseligninen (Buche, Fichte und Bambus) finden sich in Abbildung 69. Beginnend bei hohem Feld zeigen sich sehr schwache Signale für aliphatische Ketone bzw. Aldehyde (194 ppm), und schwache Signale für Carbonsäuren (165 ppm). Das Vorhandensein von organischen Säuren konnte durch TMAH-Py-GC/MS-Untersuchungen bestätigt werden (Kap. 5.2.20.2). Der Bereich der aromatischen C-Atome weist drei starke Signale des Lösemittels Pyridin auf (150 ppm, 136 ppm und 125 ppm). Diese erschweren die Auswertung des aromatischen Bereiches. Das Signal bei 115 ppm in den Spektren von Fichte- und Bambus-Pyrolyselignin ist typisch für C_5 in G-Strukturen bzw. C_5 und C_3 in Hydroxyphenylpropanstrukturen. Aliphatische C-O-R-Strukturen zeigen annähernd keine Signale (100 ppm bis 58 ppm), nur im Spektrum von Fichte bei 90 ppm ist ein schwaches, aber breites Signal zu erkennen. Ein Vergleich mit der Literatur (u. a. ROBERT 1992) zeigt, dass nur eingeschränkt C_β in β -O-4-Strukturen in G-Einheiten (86 ppm) zugeordnet werden kann. Das starke Signal bei 55 ppm ist auf Methoxygruppen zurückzuführen, die kleineren Signale zwischen 40 und 20 ppm stammen von gesättigten aliphatischen Seitenketten. Aufgrund der geringen Signalintensität kann auf eine Verkürzung der Seitenkette geschlossen werden. Die

chemische Verschiebung der von HANSER (2002) vermuteten Methylenbrücken zwischen phenolischen Ringen ist ebenfalls in diesem Bereich zu erwarten (um 25 ppm).

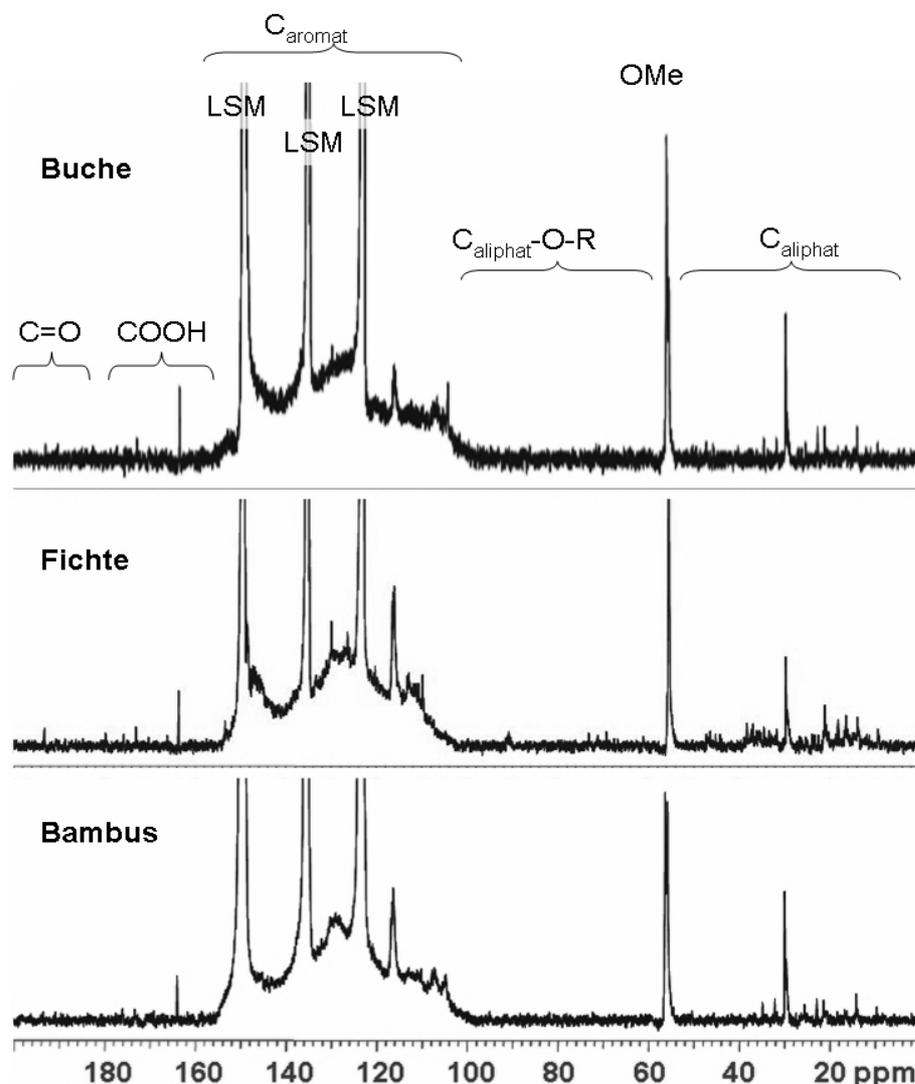


Abbildung 69: ^{13}C -NMR Spektren von Buchen- Fichten- und Bambus-Pyrolyselignin (LSM = Lösemittel).

Da der aromatische Bereich des Spektrums sehr stark von Lösemittelsignalen überlagert war, wurde das Pyrolyselignin von Buche und Fichte erneut in Aceton spektroskopiert (Abbildung 70). Buchen-Pyrolyselignin weist Signale bei 147 ppm, 115 ppm 107 ppm und 104 ppm auf. Aufgrund der starken Überlagerung im Bereich zwischen 140 ppm und 120 ppm konnten keine Signale identifiziert werden. Fichten-Pyrolyselignin zeigt einen stark überlagerten Bereich zwischen 150 ppm und 140 ppm und zwischen 140 ppm und 120 ppm. Das Signal bei 115 ppm ist hingegen sehr stark ausgeprägt. Das Signal bei 147 ppm könnte aromatischen C-O-R- oder Diphenylether-Strukturen zugeordnet werden, ausführlicher wird dieser Zusammenhang im Kapitel 5.2.19.4 über Feststoff- ^{13}C -NMR diskutiert. Das Signal bei

115 ppm lässt sich aus unveretherten C₂- und C₅-Kohlenstoffatomen des aromatischen Ringes herleiten. Das Signal bei 107 ppm kann C₂-/C₆-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, wenn das C_α der aromatischen Seitenkette eine Carbonylgruppe aufweist. Die Signale bei 104 ppm stammen aus C₂-/C₆-Kohlenstoffatomen in Syringylstrukturen.

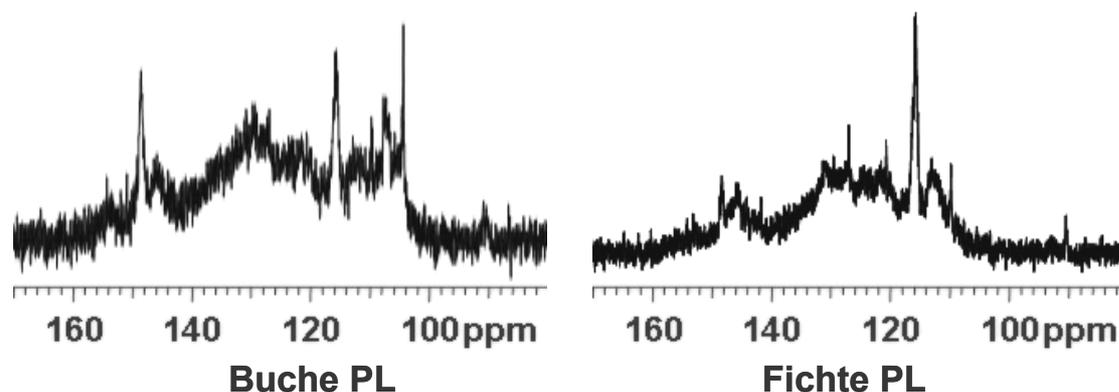


Abbildung 70: ¹³C-NMR Spektren von Buche- und Fichten-Pyrolyselignin in Aceton. Es wurde nur der Ausschnitt des aromatischen Bereiches dargestellt.

Die Ergebnisse der ¹³C-NMR-Messungen bestätigen die Annahmen von SCHOLZE *et al.* (2001) und HANSER (2002), wonach in Pyrolyseligninen nahezu alle β-O-4-Bindungen gespalten werden. Ebenfalls bestätigen lässt sich die Degradation der Seitenkette, die sowohl eine Kettenverkürzung als auch die Abspaltung nahezu aller aliphatischen Hydroxylgruppen beinhaltet.

Die Aussage, dass nahezu alle aliphatischen Hydroxylgruppen des Pyrolyselignins abgespalten sein sollen, widerspricht auf den ersten Blick den Ergebnissen aus der ¹H-NMR- und FTIR-Spektroskopie an acetylierten Pyrolyseligninen, bei denen durchaus aliphatische Hydroxylgruppen detektiert wurden. Eine Erklärung könnte sein, dass sich durch Wasserabspaltung in den Seitenketten olefinische Strukturen ausgebildet haben. Die Signale olefinischer Hydroxylgruppen machen sich bei ¹³C-NMR-Messungen im Bereich der aromatischen Hydroxylgruppen bemerkbar und wären somit nicht der Seitenkette zuzuordnen. Eine andere Erklärung könnten OH-Gruppen tragende, zuckerstämmige Pyrolyseprodukte sein, die während der Lagerdauer mit dem Pyrolyselignin reagiert haben. ¹³C-NMR-Untersuchungen an Ligninen aus unterschiedlich lange gelagerten Ölen konnten aber mangels genügender Menge an Probenmaterial nicht durchgeführt werden.

5.2.19.4 Feststoff- ^{13}C -NMR

Die Feststoff- ^{13}C -NMR-Spektroskopie bedarf keiner Lösungsmittel und bietet somit den Vorteil, die Probe vollkommen unbehandelt vermessen zu können. Nachteilig ist die schlechte Auflösung der Spektren, was eine genaue Interpretation der Signale erschwert. Eindeutige Verbindungen wurden deshalb nicht zugeordnet, sondern nur Verbindungsklassen.

Die Spektren sind in Abbildung 71 dargestellt. Beginnend bei hohem Feld zeigt Buchen-MWL deutliche Signale für aromatische Kohlenstoffatome (162-102 ppm) und aliphatische Kohlenstoffatome mit Ether- oder Hydroxylfunktionen (95-58 ppm). Das Signal bei 55,7 ppm ist charakteristisch für Methoxygruppen (54,5-56,5 ppm). Nur schwach sind Signale von aliphatischen Carbonsäuregruppen (um 172 ppm) und Kohlenstoffatomen in gesättigten aliphatischen Seitenketten (um 21 ppm) zu erkennen.

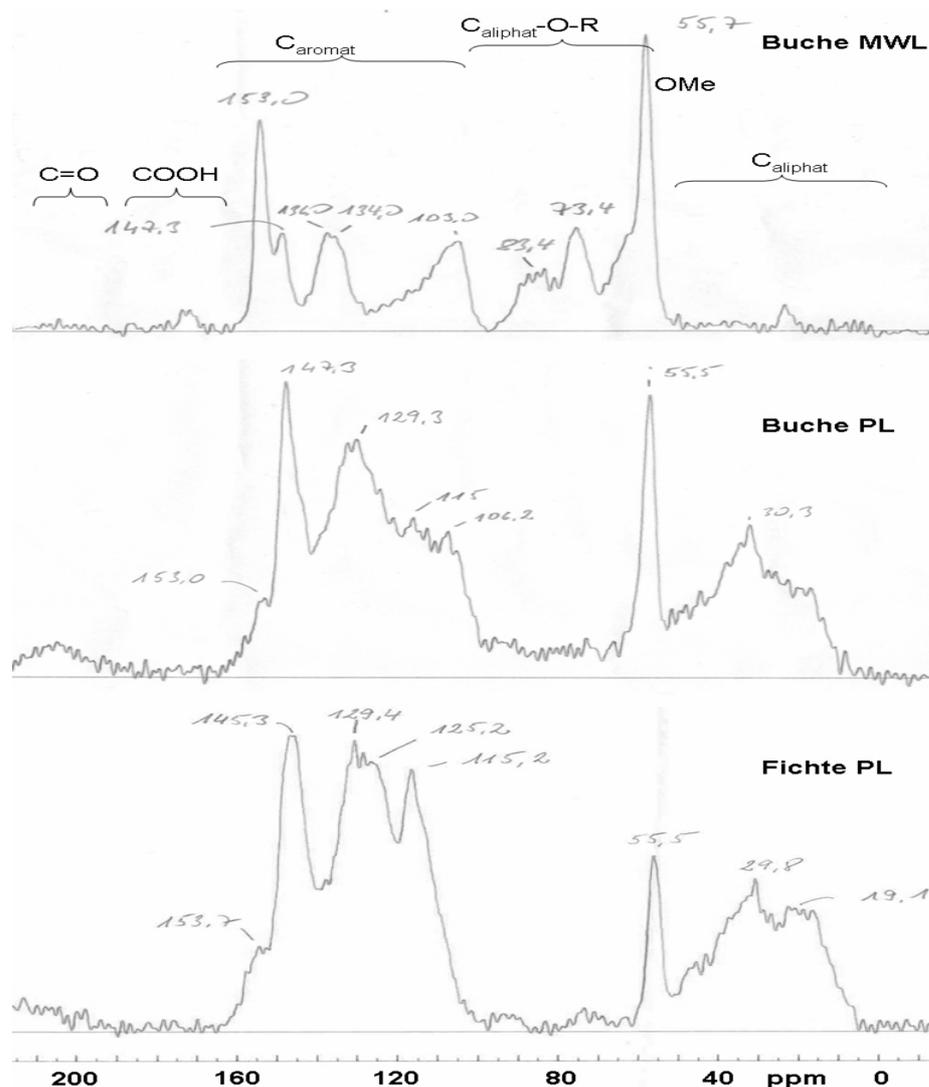


Abbildung 71: Feststoff- ^{13}C -NMR Spektren von Buchen-MWL, Buchen-Pyrolyselignin und Fichten-Pyrolyselignin.

Das Spektrum von Buchen-Pyrolyselignin weist deutliche Signale im Bereich aromatischer Kohlenstoffatome und der Methoxygruppen auf. Außerdem zeigen sich verstärkt die Signale von Kohlenstoffatomen aus gesättigten aliphatischen Seitenketten. Ein schwaches Signal um 205 ppm könnte auf das Vorhandensein von aliphatischen Ketonen hindeuten. Die ausgeprägten Signale für aliphatische C-OR zwischen 95 ppm und 58 ppm sind hier ebenso wenig vorhanden wie das schwache Signal aliphatischer Carbonsäuren um 172 ppm.

Das Pyrolyselignin-Spektrum von Fichte ähnelt in seiner Struktur stark dem der Buche. Die deutlichsten Unterschiede finden sich im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome. Leicht verstärkt zeigen sich Signale um 19 ppm aus gesättigten aliphatischen Seitenketten. Analog zur Flüssigphasen- ^{13}C -NMR-Spektroskopie findet sich ein deutliches Signal unsubstituierter C_5 -Kohlenstoffatome der G-Einheiten bei 115 ppm. Das Signal aliphatischer Ketone erscheint im Spektrum des Fichten-Pyrolyselignins bei höherem Feld um 210 ppm.

Die deutlich verstärkten Signale bei 147,3 ppm (Buchen-Pyrolyselignin) und 145,3 ppm (Fichten-Pyrolyselignin) deuten auf benachbarte aromatische C-O-R-Bindungen hin (ROBERT 1992). Nachfolgend wird die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein solcher Strukturen mittels theoretischer Berechnungen, Computersimulationen und Literaturdaten von Modellsubstanzen überprüft.

Nach der Inkrementenregel zur Abschätzung von ^{13}C -Verschiebungen substituierter Benzole (HESSE *et al.* 1995) wurden für verschiedene aromatische Ethersysteme die Verschiebungen ermittelt und in Abbildung 72 dargestellt. Die Strukturen A, C und E könnten für die verstärkten Signale verantwortlich sein.

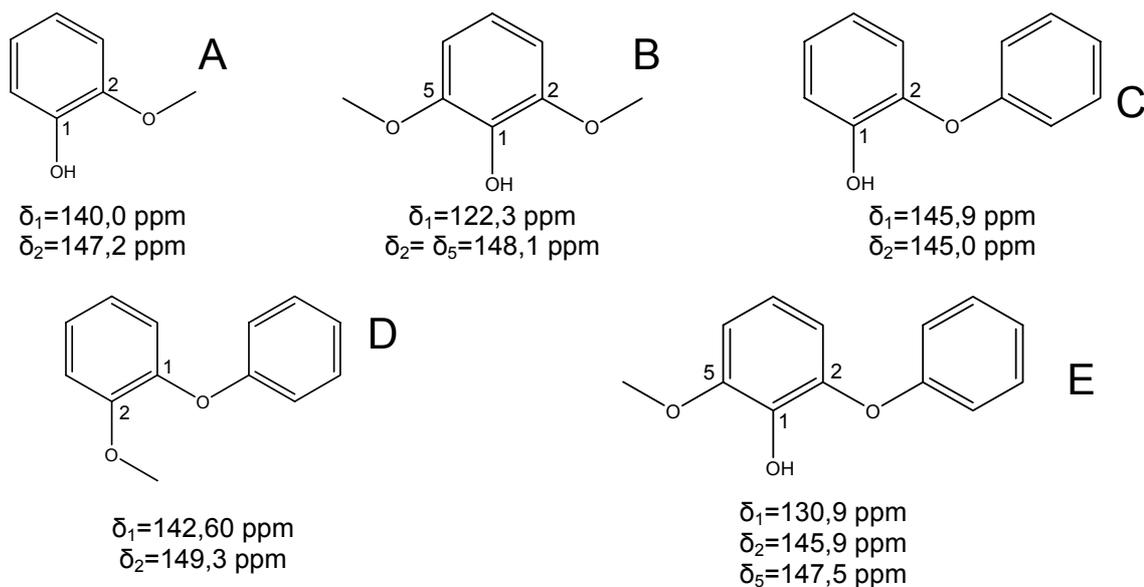


Abbildung 72: Aromatische Ethersysteme und deren ^{13}C -Verschiebung nach der Inkrementenregel.

Um den Einfluss größerer Systeme, speziell der Verknüpfung zweier phenolischer Ringe, auf die ^{13}C -Verschiebung zu untersuchen, wurde unter Verwendung des Programms Chemdraw ultra (*CambridgeSoft Corporation, Cambridge, USA*) unterschiedliche Strukturen simuliert. Die Ergebnisse der Simulation werden in Abbildung 73 dargestellt.

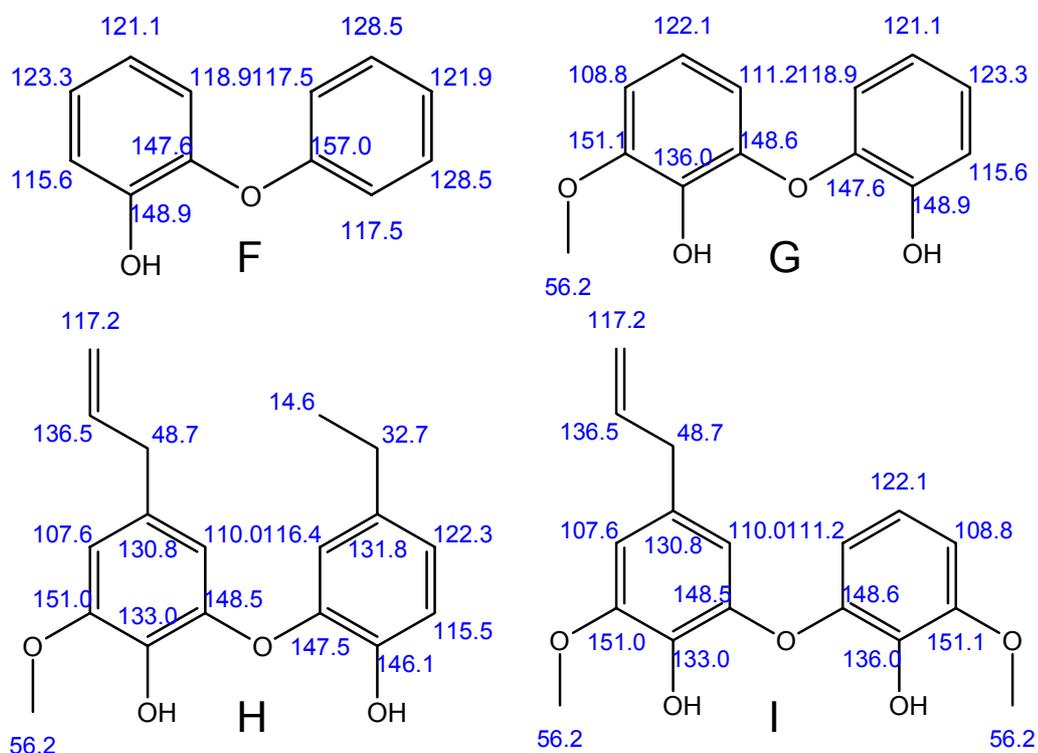


Abbildung 73: Simulation von unterschiedlichen aromatischen Etherstrukturen und deren chemische Verschiebung in ^{13}C -NMR-Spektren in ppm (Erstellt mit der Software Chemdraw ultra).

Die Ergebnisse der Simulation weichen leicht von denen der Inkrementenregel ab. Dennoch zeigt sich, dass Verschiebungen im Bereich von 145 ppm-149 ppm bei den Strukturen G, H und I auftreten, in denen sich die Etherbindung in direkter Nachbarschaft zu phenolischen Hydroxylgruppen befindet. Untersuchungen mit Modellsubstanzen (RALPH 1996) bestätigen die obigen Berechnungen und Simulationsergebnisse. Die Nachbarschaft einer Etherbindung zu Methoxygruppen kann in Verschiebungen um 150 ppm resultieren (Abbildung 74).

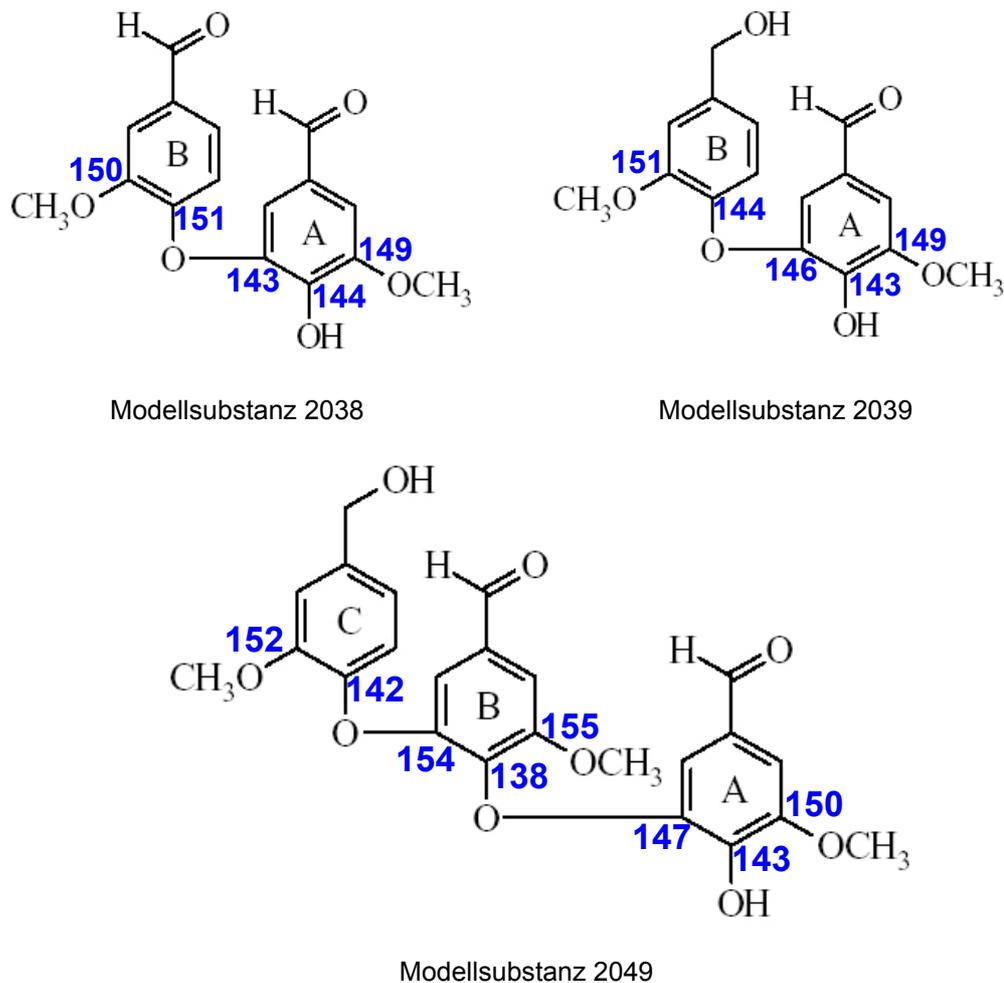


Abbildung 74: Lignin-Modellsubstanzen und deren ^{13}C -Verschiebungen (RALPH 1996).

Knapp 10 % des Sauerstoffgehaltes von Pyrolyseligninen (Kap. 5.2.4) lassen sich nicht durch die Gehalte an funktionellen Gruppen erklären (Berechnungen siehe Anhang Kap. 8.2). Die oben dargestellten Diphenylether-Strukturen könnten daher für einen Teil des nicht zuzuordnenden Sauerstoffs verantwortlich sein.

5.2.20 Py-GC/MS (Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie)

Die analytische Pyrolyse ist eine thermische Abbaumethode. Sie basiert auf der thermisch induzierten Spaltung des Lignins unter Sauerstoffabschluss in Temperaturbereichen zwischen 300-500 °C und ergibt reproduzierbare Informationen in verschlüsselter Form über die Ligninstrukturen. Menge und Anzahl der entstehenden Pyrolyseprodukte hängen dabei primär von der Pyrolysetemperatur ab. In der Vergangenheit wurden zahlreiche Hölzer und deren MWLs untersucht (OBST 1983; FAIX *et al.* 1987, 1992; BREMER 1991; KURODA *et al.* 1994; CHALLINOR 1995). 76 Abbauprodukte von Kohlenhydraten und 82 phenolische Abbauprodukte von Ligninen wurden gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert (FAIX *et al.* 1990a, 1990b, 1991a, 1991b). SCHOLZE und MEIER (2001) veröffentlichten 36 Py-GC/MS-Produkte von Pyrolyseligninen.

5.2.20.1 Konventionelle Py-GC/MS

Erste Screening-Versuche wurden an Buchen-Pyrolyselignin im Vergleich zu Buchen-MWL durchgeführt (Abbildung 75). Die Pyrolyseprodukte sind in Tabelle 39 aufgelistet. Beide Lignine zeigten sehr ähnliche Chromatogramme. Die Hauptabbauprodukte Guaiacol (2), 4-Methyl-Guaiacol (8), 4-Vinyl-Guaiacol (13), Syringol (17), 4-Methylsyringol (21), Vanillin (22), 4-Vinyl-Syringol (26), *trans*-4-Propenyl-Syringol (29), Syringaldehyd (30) und Acetosyringon (31) sind in beiden Chromatogrammen als deutliche Peaks erkennbar. Im Chromatogramm von Buchen-PL sind die Peaks von Guaiacol (2) *o*-, *m*- und *p*-Cresolen (3, 5, 6), Methyl-Guaiacol (8), Vinyl-Guaiacol (13), *trans*-Isoeugenol (20) und 4-Ethyl-Syringol (24) stärker ausgeprägt. Die Peaks von Syringol (17), Homovanillin (23), Acetoguaiacon (25) und Sinapaldehyd (35) sind im Chromatogramm von MWL größer.

Die Pyrogramme von Buchen-, Fichten- und Bambus-Pyrolyselignin sind in Abbildung 76 dargestellt. Im Pyrogramm von Fichten-Pyrolyselignin finden sich erwartungsgemäß nur Guaiacylderivate: Guaiacol (2), 4-Methyl- und 4-Vinyl-Guaiacol (8, 13), *trans*-Isoeugenol (20), Vanillin (22), Acetoguaiacon (25) und Coniferylaldehyd (32). Das Pyrogramm von Bambus-Pyrolyselignin ähnelt stark dem des Buchen-Pyrolyselignins, weist aber zusätzlich zu den G- und S-stämmigen Abbauprodukten noch Phenol (1), Cresol (5) und Vinylphenol (12) auf.

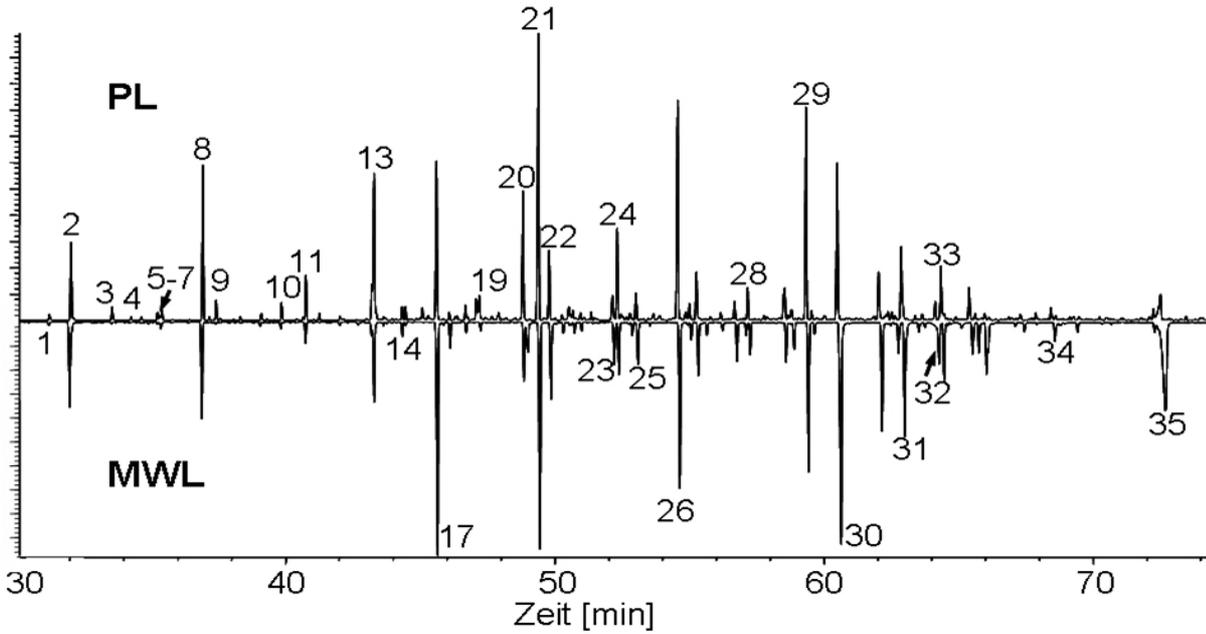


Abbildung 75: Totalionenstrom der Py-GC/MS Chromatogramme von Buchen-Pyrolyselignin (PL) und Buchen-MWL. Zur Peakidentifizierung siehe Tabelle 39.

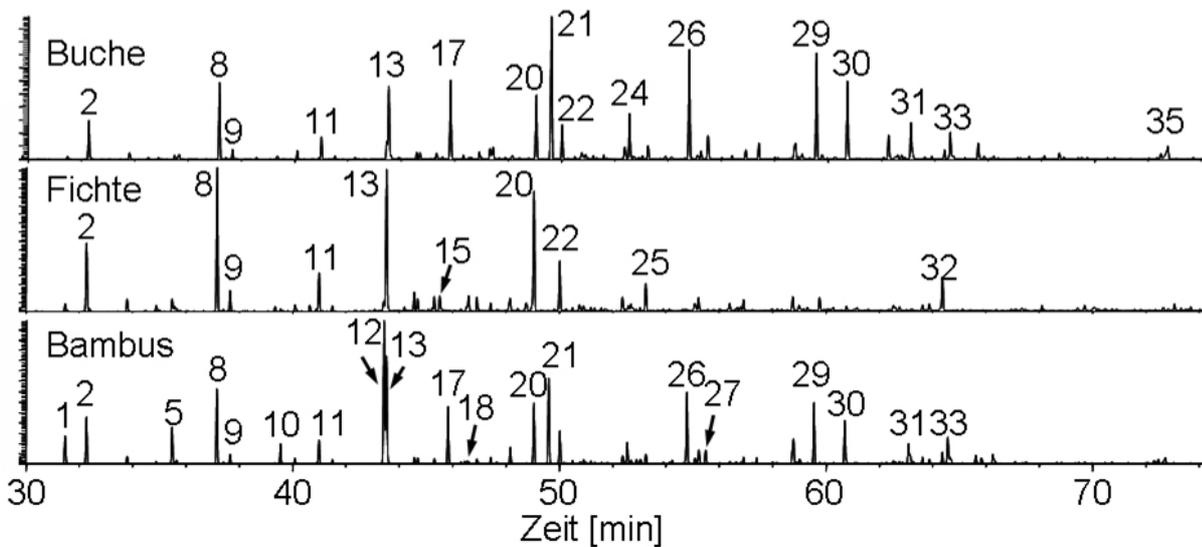


Abbildung 76: Totalionenstrom der Py-GC/MS Chromatogramm von Buchen-, Fichten- und Bambus-Pyrolyselignin. Zur Peakidentifizierung siehe Tabelle 39.

Drei mittels präparativer GPC gewonnene Fraktionen von Pyrolyselignin werden in Abbildung 77 mit Buchen-Pyrolyselignin verglichen (vgl. Abbildung 35). Die Fraktionen *a* und *f*, mit mittleren Molmassen von 1150 Da bzw. 2400 Da, weisen nahezu das selbe Chromatogramm auf wie unfraktioniertes Buchen-Pyrolyselignin. Fraktion *m*, die hauptsächlich Dimere enthält ($M_w = 470$ Da), erzeugt ein sehr differierendes Pyrogramm. Besonders auffällig ist die Abnahme der Peaks von *trans*-Isoeugenol (20) und 4-Methyl-Syringol (21). Ebenfalls stark verringert sind die Peaks von 4-Methyl-Guaiacol (7), 4-Vinyl-Guaiacol (13),

4-Ethyl-Syringol (24), 4-Vinyl-Syringol (26) und *trans*-Propenyl-Syringol (29). Deutlich zugenommen haben die Signale von Dimethyl-Phenol (9), Syringaldehyd (30), Syringylaceton (33) und Sinapaldehyd (35).

Die in Fraktion *m* ($M_w=470$ Da) mittels Py-GC/MS-Messungen nachgewiesenen Produkte Syringaldehyd (30) und Sinapaldehyd (35) können teilweise auf monomere Bestandteile zurückgeführt werden (siehe HPLC- $^1\text{H-NMR}$, Kap. 5.2.19.2). Die Abnahme von typischen Pyrolyselignin-Spaltprodukten zeigt, dass Dimere bei der analytischen Pyrolyse eher als Ganzes verdampfen als sich zu spalten. Ähnlich wie bei den HT-GC/MS-Messungen (Kap. 5.2.16) konnten die Dimere aber nicht detektiert werden. Grund hierfür könnte die schlechte Chromatographierbarkeit der Pyrolyselignin-Oligomere sein.

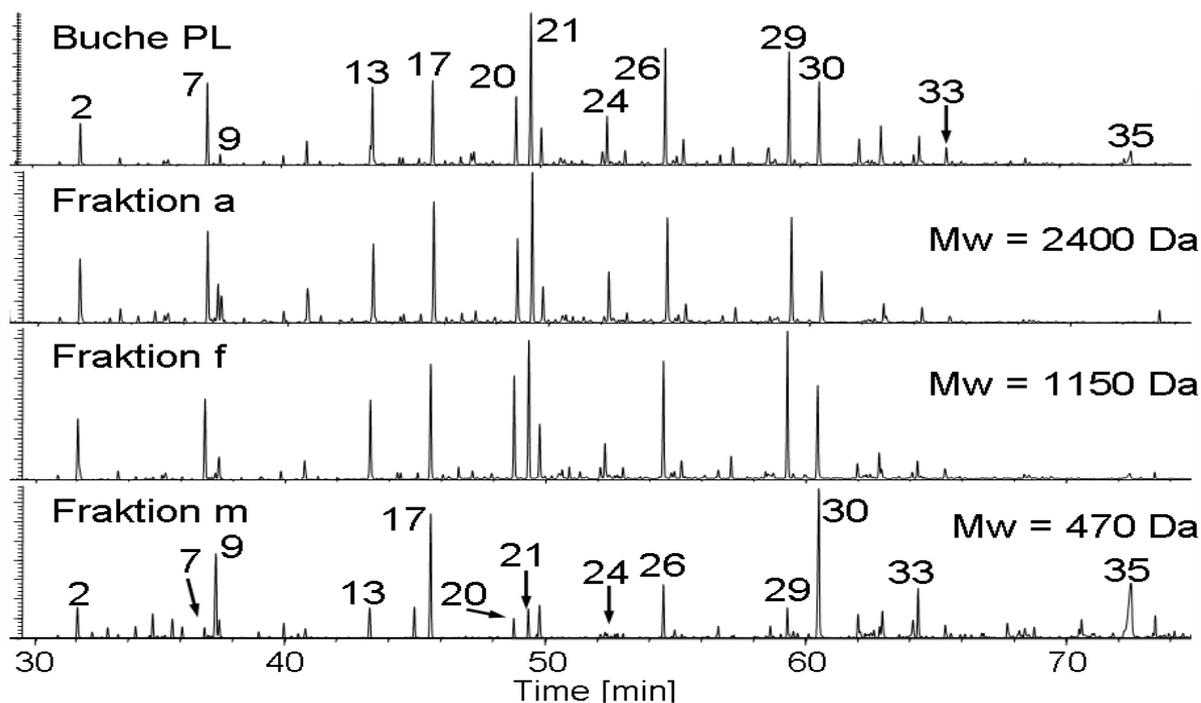


Abbildung 77: Totalionenstrom der Py-GC/MS Chromatogramme dreier Pyrolyselignin-Fractionen mit unterschiedlicher mittlerer Molmasse (M_w) im Vergleich zu Buchen-Pyrolyselignin. Zur Peakidentifizierung siehe Tabelle 39.

Vertiefende Untersuchungen fanden an Buchen-Pyrolyselignin statt, bei denen die Herstellungstemperatur und die Lagerdauer der Öle variiert wurden. Die Variationsbreite betrug: 420 °C/1 Tag bis 530 °C/6 Monate (Abbildung 77). Zwischen den vier Chromatogrammen 420 °C/1 Tag, 420 °C/1 Monat, 470 °C/1 Tag und 470 °C/1 Monat zeigen sich geringe Unterschiede, hauptsächlich im Bereich zwischen 60 und 70 min, und betreffen Syringaldehyd (30), Coniferylaldehyd (32), Syringylaceton (33) und Sinapaldehyd (35). Die Peaks von

diesen Substanzen zeigen höhere Intensitäten, wenn das Pyrolyselignin aus einem Tag alten Öl gewonnen wurde. Offensichtlich vernetzen diese Moleküle mit zunehmender Lagerdauer stärker, so dass sie durch die analytische Pyrolyse schlechter aus dem Pyrolyseligninmolekül freigesetzt werden können. Die Chromatogramme der beiden Pyrolyselignine aus 530 °C Pyrolyseöl zeigen neben verstärkten Cresol- und Di-Methyl-Phenol-Peaks (3 bzw. 4) auch andere Peaks, z. B. von Ethyl- und Allyl-Phenol (10 bzw. 16). Schwächere Intensitäten haben die Peaks von Syringylaceton (33). Mit zunehmendem Ölalter und zunehmender Herstellungstemperatur der Pyrolyseöle verstärkte sich das Signal für Vinyl-Guaiacol (13). MEIER *et al.* (2003) wiesen durch GC/MS-Untersuchungen der flüchtigen Bestandteile in Pyrolyseöl nach, dass der Gehalt an Vinyl-Guaiacol während der Lagerdauer abnimmt. Obige Messungen zeigen, dass es mit dem Pyrolyselignin reagiert hat und bei der analytischen Pyrolyse wieder freigesetzt werden kann.

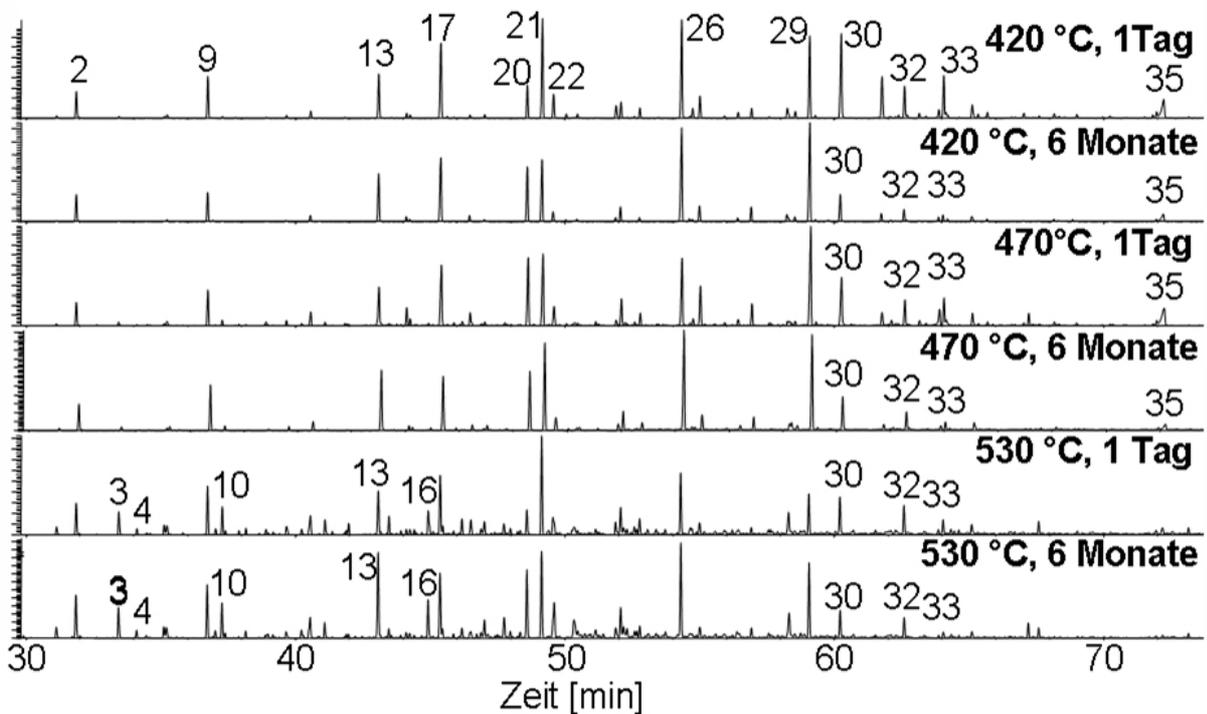


Abbildung 78: Py-GC/MS-Chromatogramme von Buchen-Pyrolyseligninen aus Pyrolyseölen unterschiedlichen Alters/Herstellungstemperaturen im Vergleich.

Tabelle 39: Peak-Zuordnung aus den Py-GC/MS-Chromatogrammen underivatisierter Proben (Signalintensität: +++ stark, ++ mittel, + schwach).

Nr.	Ret. Zeit	Komponente	Buche MWL	Buche PL 9	Fichte PL	Bambus PL	Fraktion a	Fraktion f	Fraktion m	420 °C, 1 Tag	420 °C, 6 Mon.	470 °C, 1 Tag	470 °C, 6 Mon.	530 °C, 1 Tag	530 °C, 1 Mon.
1	31,49	Phenol	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+(+)	+
2	32,38	Guaiacol	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
3	33,80	o-Cresol	+	+	+(+)	+	+(+)	+	+	+	+	+	+	++	++
4	34,51	2,6-Dimethylphenol		+	+		+	+				+	+	+	+(+)
5	35,50	p-Cresol	+	+	+	++								+(+)	+(+)
6	35,58	m-Cresol		+	+(+)							+	+	+(+)	+(+)
7	35,66	3-Methyl Guaiacol	+	+	+		+	+				+			
8	37,18	4-Methyl Guaiacol	++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++	++	++	++	+++	+++
9	37,66	2,4- & 2,5-Dimethyl Phenol		+	++	+	++					+	+	++	++
10	39,55	3- & 4-Ethyl Phenol			+	++								+	+(+)
11	41,01	4-Ethyl Guaiacol	+	++	++	++	++	+(+)		+	+	++	+(+)	++	++
12	43,46	4-Vinyl Phenol				+++									
13	43,55	4-Vinyl Guaiacol	++	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	++	++	+++	++	+++
14	44,57	Eugenol	+	+	+(+)	+	+	+			+	++	+	+	+
15	45,11	4-Propyl Guaiacol			+(+)	+	+	+			+				
16	45,32	Allyl Phenol												++	++
17	45,85	Syringol	+++	+++		++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
18	46,46	4-Propenyl Phenol (trans)				+(+)		+							
19	46,94	Isoeugenol (cis)	+	+	+(+)	+	+	+		+	+	++	+		
20	49,07	Isoeugenol (trans)	++	++	+++	++	+++	+++	++	++	+++	+++	+++	++	+++
21	49,62	4-Methyl Syringol	+++	+++		+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
22	50,03	Vanillin	+(+)	++	++	++	++	++	++	++	+(+)	++	++	++	++
23	52,38	Homovanillin	+	+(+)	+(+)	+	+	+(+)	+	+(+)	+	+	+		
24	52,56	4-Ethyl Syringol	+	++		++	++	++		++	++	++	++		
25	53,25	Acetoguaiacol	+	+(+)	++	+			+	+(+)	+	++	+	++	+(+)
26	54,80	4-Vinyl Syringol	+++	+++		+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
27	55,27	Guaiacylacetone			+(+)	+(+)				+(+)	+				
28	57,41	4-Propenyl Syringol (cis)	+	+(+)			+(+)	++		+(+)	+(+)	++	++		
29	59,58	4-Propenyl Syringol (trans)	++	+++		++	+++	+++	+(+)	+++	+++	+++	+++	++	+++
30	60,74	Syringaldehyd	+++	+++		++	++	+++	+++	+++	++	++	++	++	++
31	63,10	Acetosyringon	+++	++		++	++	++	+(+)	++	++	++	++	++	++
32	64,37	Coniferylaldehyd	++	+	+	+			+(+)	+(+)		++	+		
33	64,58	Syringylaceton		++		++	+(+)	+(+)	++	++		++	+(+)	++	+
34	68,67	Dihydrosinapylalkohol	+	+					+	+	+				
35	72,73	Sinapaldehyd	++	+(+)				+	++	++	+	++	+		

5.2.20.2 Py-GC/MS mit Derivatisierungsmitteln

Es hat sich gezeigt, dass bei der konventionellen analytischen Py-GC/MS Strukturinformationen zum Teil verloren gehen. Bindungsspaltungen (vor allem β -O-4), Dehydratisierungs-, Oxidations- und Decarboxylierungsreaktionen verändern die Struktur der ursprünglichen Ligningrundbausteine (MEIER und FAIX 1992; SAIZ-JIMENEZ 1994). Ein weiteres Problem besteht in der hohen Polarität, die u. a. durch aliphatische und phenolische OH-Gruppen verursacht wird und dadurch, dass dimere, trimere und oligomeren Pyrolyseprodukte

nicht detektiert werden. Diese sind nicht flüchtig genug, um gaschromatographisch getrennt zu werden. Eine Online-Derivatisierung kombiniert mit der analytischen Pyrolyse kann hierbei Verbesserungen bewirken (CHALLINOR 1989; HARDELL 1993; KURODA *et al.* 1997, 2002; KLINGBERG *et al.* 2005). Die Analyten werden bei hohen Temperaturen im festen Zustand thermisch zersetzt und gleichzeitig durch eine Derivatisierung depolarisiert. Für die Analyse von Lignin hat sich das Methylierungsmittel TMAH (Tetramethylammoniumhydroxyd) als vorteilhaft erwiesen. Allerdings sind Hydrolysereaktionen am Lignin durch das alkalisch wirkende TMAH nicht auszuschließen (CLIFFORD *et al.* 1995; CHALLINOR 1995). Eine umfangreiche Literaturstudie zu diesem Thema findet sich bei CHALLINOR (2001).

Mit der TMAH Py-GC/MS wurden drei Pyrolyselignine und ein MWL untersucht. Die Pyrogramme sind in Abbildung 79 dargestellt. In Tabelle 40 werden die identifizierten Produkte aufgelistet. In den Pyrogrammen der online methylierten Proben finden sich, zusätzlich zu bereits bekannten Substanzen aus den vorangegangenen konventionellen Py-GC/MS-Untersuchungen, Methylester verschiedener organischer Säuren. Diese sind Benzoesäure-Methylester (8), Di-Methoxy-Benzoesäure-Methylester (18), Tri-Methoxy-Benzoesäure-Methylester (24), *p*-Methoxy-Zimtsäure-Methylester (22), Di-Methoxy-Zimtsäure-Methylester (27), Tri-Methoxy-Zimtsäure-Methylester (30), Tri-Methoxy-Phenyl-Propansäure-Methylester (25) und speziell bei Fichten-Pyrolyselignin Phenanthrensäure-Methylester (36), Tetra-Dehydro-Methoxy-Abietinsäure-Methylester (37) und Oxo-Dehydro-Abietinsäure-Methylester (39). Ferner werden dimere Strukturen wie Stilbene (40) und Biphenyle (31, 34, 35) detektiert. Das MWL von Buche zeigt ein sehr starkes Signal für Di-Methyl-Livoresinol (43), einem Dimer mit Resinolstruktur-Bindung.

Die TMAH-Py-GC/MS-Messungen unterstützen die ^{13}C -NMR-Ergebnisse, wonach im Pyrolyselignin geringe Mengen an organischen Säuren vorhanden sind. Die Quantifizierung des Gehaltes an Carbonsäuren im Pyrolyselignin mittels Titration konnte wegen der Wasserunlöslichkeit der Proben nicht durchgeführt werden. Die detektierten Dimere (Stilbene und Biphenyle) wurden in underivatisierter Form auch massenspektroskopisch mit LDI-TOF/MS und Py-FI/MS identifiziert (Kap. 5.2.13, 5.2.14).

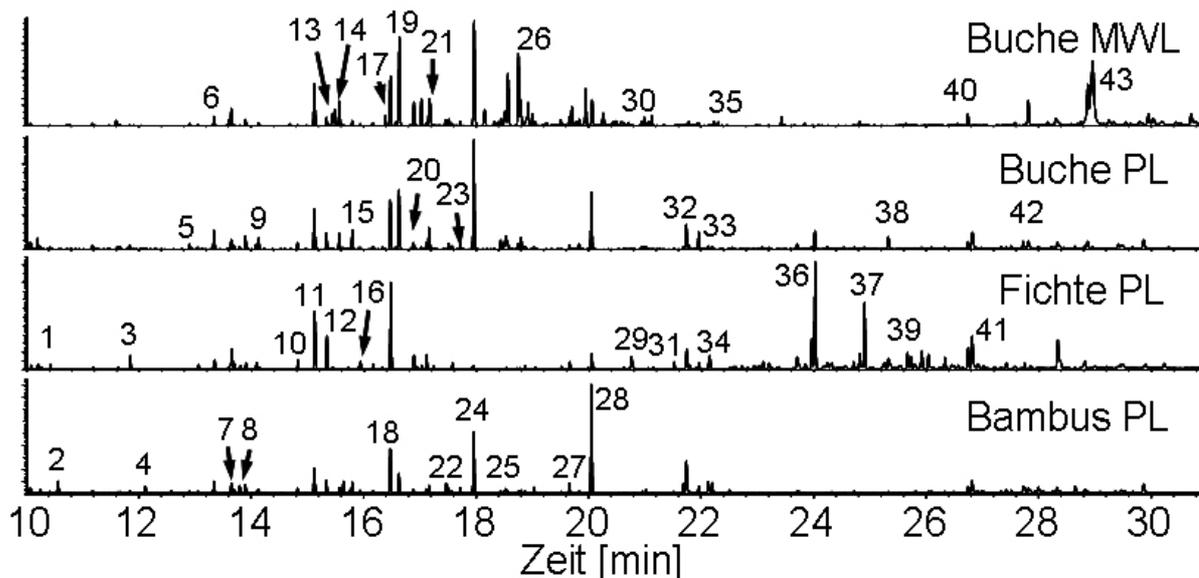


Abbildung 79: Py-GC/MS Chromatogramme von online-methylierten Ligninen.

Die Untersuchungen von MASUKU (1988) zur Pyrolyse von Methoxyphenolen (siehe Abbildung 5) legen den Schluss nahe, dass ein Teil der in Tabelle 40 aufgelisteten Substanzen aus methylierten Katecholen stammt. Diese sind von methylierten Methoxyphenolen nicht zu unterscheiden. Deshalb wurden zusätzliche Messungen an Buchen- und Fichten-PL mit dem Ethylierungsmittel TEAH (Tetraethylammoniumhydroxyd) durchgeführt, um im Lignin vorhandene Methoxylgruppen von den online-derivatisierten funktionellen Gruppen unterscheiden zu können. Die Chromatogramme wurden nach typischen Ionenspuren von Katecholen durchsucht (Tabelle 41). Die so gefundenen Massenspektren wurden allerdings nahezu ausschließlich ethylierten Guaiacol- und Syringolderivaten zugeordnet. Es ist möglich, dass die Katechole aufgrund ihrer hohen Reaktivität als niedermolekulare Ether oder Ester im Pyrolyselignin vorliegen und deshalb nicht mit der analytischen Pyrolyse detektiert werden konnten. Insbesondere die Bildung von Diphenyl-Etherstrukturen (siehe Kap. 5.2.19.4 Feststoff- ^{13}C -NMR) scheint denkbar. Konform zu den TMAH-Py-GC/MS-Messungen wurden auch in den TEAH-Py-GC/MS-Messungen starke Signale von phenolischen Säuren und Aldehyden detektiert.

Tabelle 40: Peak-Zuordnung aus den TMAH-Py-GC/MS Chromatogrammen derivatisierter Proben
(Signalintensität: +++ stark, ++ mittel, + schwach).

Nr.	Ret. Zeit	Komponente	Buche MWL	Buche PL 9	Fichte PL	Bamb. PL
1	10,42	Di-Methoxy-Benzol			+	
2	10,57	p-Methoxy-Styrol				+
3	11,84	Di-Methoxy-Toluol			+	
4	12,12	p-Methoxy-Benzaldehyd				+
5	12,90	Tri-Methoxy-Benzol	+	+		
6	13,65	Di-Methoxy-Styrol	+	+	+	+
7	13,70	Tri-Methoxy-Benzol				+
8	13,80	Benzoessäure-Methylester				+
9	14,13	Tri-Methoxy-Toluol	+	+		+
10	14,69	Isoeugenol-Methylester	+		+	
11	15,12	Di-Methoxy-Benzaldehyd	++	++	+++	++
12	15,34	Isoeugenol-Methylester	+	+	++	+
13	15,44	Di-Methoxy-Propyl-Benzol	+			
14	15,57	Di-Methoxy-Tetra-Methyl-Benzol	++	+		+
15	15,80	Tetra-Methoxy-Benzol	+	+		+
16	16,16	Di-Methoxy-Acetophenon	+		+	
17	16,38	Tri-Methoxy-Propyl-Benzol	++			
18	16,48	Di-Methoxy-Benzoessäure-Methylester	++	++	+++	+++
19	16,64	Tri-Methoxy-Benzaldehyd	+++	+++		++
20	16,89	Di-Methoxy-Phenylacetone		+		+
21	17,17	Tri-Methoxy-Allylbenzol	++	+		+
22	17,47	p-Methoxy-Zimtsäure-Methylester				+
23	17,52	Tri-Methoxy-Acetophenon	+	+		+
24	17,96	Tri-Methoxy-Benzoessäure-Methylester	+++	+++		+++
25	18,44	Tri-Methoxy-Phenyl-Propansäure-Methylester		+		
26	18,75	Tetra-Methoxy-Styrol	+++	+		
27	19,66	Di-Methoxy-Zimtsäure-Methylester			+	+
28	20,05	Hexadecensäure-Methylester (Verunreinigung)		+++	+	+++
29	20,76	Heptadecensäure-Methylester (Verunreinigung)			+	
30	20,99	Tri-Methoxy-Zimtsäure-Methylester	+			
31	21,51	Tetra-Methoxy-Methyl-Biphenyl			+	
32	21,74	Octadecensäure-Methylester (Verunreinigung)		+(+)	+	++
33	21,96	Octadecensäure-Methylester (Verunreinigung)		+	+	+
34	22,15	Tetra-Methoxy-Methyl-Biphenyl (Isomer)			+	
35	22,30	Tetra-Methoxy-Biphenyl	+			
36	24,02	Phenanthrensäure-Methylester (Verunreinigung)		+	+++	
37	24,90	Tetra-Dehydro-Methoxy-Abietinsäure-Methylester			+++	
38	25,33	Docosensäure-Methylester (Verunreinigung)		+		
39	25,92	Oxo-Dehydro-Abietinsäure-Methylester			+	
40	26,74	Tetra-Methoxy-Stilben	+	+	+	+
41	26,82	Tetra-Methoxy-Di-Benzo-Cycloheptan			++	+
42	27,73	Ethoxy-Tri-Methoxy-Chalcon		+		
43	28,96	Di-Methyl-Livoresinol B	+++			

Substanzen, die nur mit der TMAH Py-GC/MS detektiert wurden, sind **fett** dargestellt

Tabelle 41: Typische Ionenspuren verschiedener Katechole.

Ionenspur m/z	Substanz/Ion
109, 110	Katechol
123, 124	Methyl-Katechol
137, 138	Ethyl-Katechol
151, 152	Propyl-Katechol
139, 140	Methoxy-Katechol
153, 154	Methoxy-Methyl-Katechol
167, 160	Methoxy-Ethyl-Katechol
181, 182	Methoxy-Propyl-Katechol

5.2.21 Thioacidolyse

Die Thioacidolyse wurde von LAPIERRE *et al.* (1985, 1986a, 1986b, 1988a, 1988b) zur gezielten Spaltung von Lignin-Aryletherbindungen (β -O-4 und α -O-4) durch Modifizierung der Etherspaltung durch Thio-Essigsäure (nach NIMZ 1969) entwickelt, wobei Ethanthiol als Reaktand und Bortrifluorid als Katalysator verwendet werden. Die gebildeten thioethylierten Monomere lassen sich gaschromatographisch identifizieren. Die quantitative Bestimmung von C-C-gebundenen dimeren Produkten wird durch eine anschließende Entschwefelungsreaktion (Desulphurierung) ermöglicht. Etwa 20 verschiedene dimere Abbauprodukte von Lignin sind in der Literatur beschrieben. (LAPIERRE *et al.* 1991, 1995). ÖNNERUD und GELLERSTEDT (2003a, b) und ÖNNERUD (2003) veröffentlichten auch Massenspektren und Strukturvorschläge für trimere Ligninabbauprodukte. Eine ausführliche Methodenbeschreibung der Thioacidolyse findet sich bei ROLANDO *et al.* (1992).

Die eigenen Untersuchungen wurden an Buchen-MWL und drei Buchen-Pyrolyseligninen durchgeführt. Die Buchen-Pyrolyselignine wurden aus dem selben Pyrolyseöl nach unterschiedlichen Lagerzeiten gefällt (1 Tag, 1 Woche, 6 Monate). Eine schematische Darstellung aller Prozess-Schritte und der jeweiligen Analysen gibt Abbildung 80.

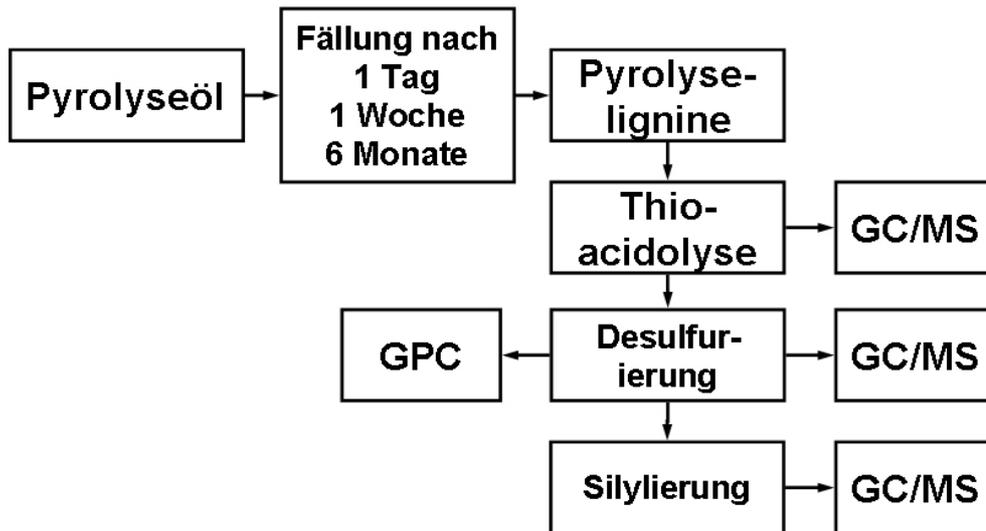


Abbildung 80: Prozess-Schritte bei der Thioacidolyse und die jeweils durchgeführten Analysen

Die Hauptabbauprodukte des Buchen-MWLs waren 4-[1,2,3-Tri(Ethylthio)Propyl]Guajacol (B und C) und 4-[1,2,3-Tri(Ethylthio)Propyl]Syringol (D und E) in ihrer threo- und erythro-Form. Sie sind als deutliche Peaks im GC/MS-Chromatogramm zu erkennen (Abbildung 81). Die drei Pyrolyselignine zeigen keine Peaks zu diesen Retentionszeiten, was bedeutet, dass im Pyrolyselignin keine intakten β -O-4- oder α -O-4-gebundenen Strukturen mehr vorliegen. Damit werden die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie (5.2.19.3) bestätigt.

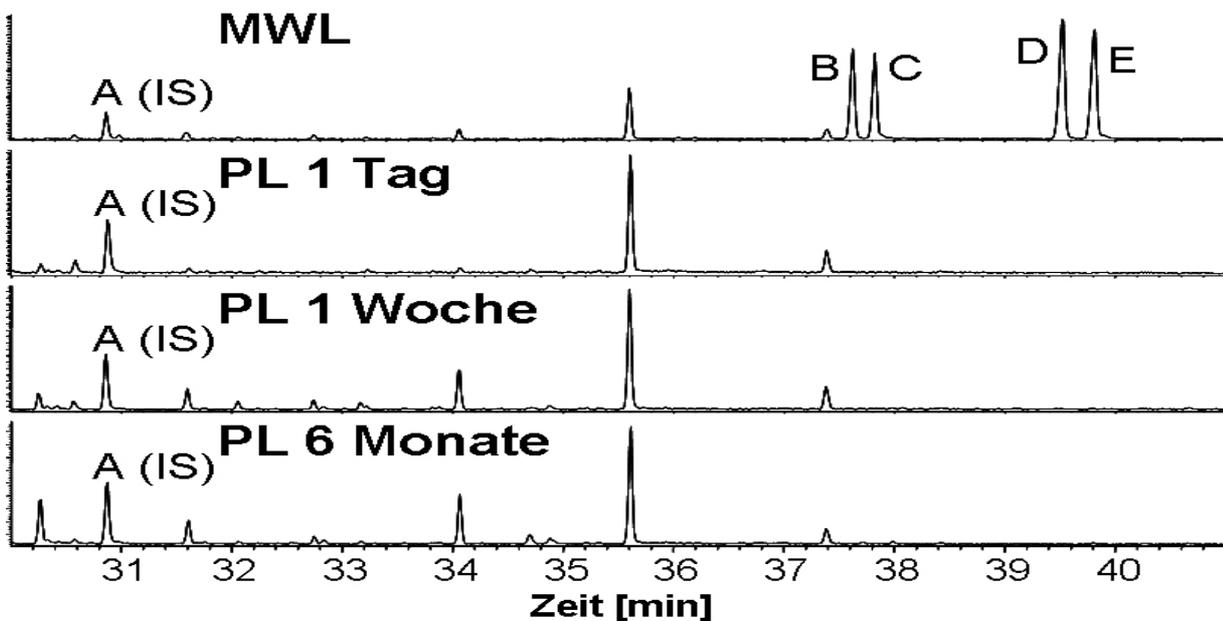


Abbildung 81: GC/MS-Chromatogramm der Thioacidolyseprodukte von Buchen-MWL und Buchen-PL. Das PL stammte aus Ölen, die unterschiedlich lange gelagert wurden (1 Tag, 1 Woche, 6 Monate). A=Interner Standard, B=Tri-Ethylthio-Propyl-Guajacol (threo), C=Tri-Ethylthio-Propyl-Guajacol (erythro), D= Tri-Ethylthio-Propyl-Syringol (threo), E= Tri-Ethylthio-Propyl-Syringol (erythro). Nicht beschriftete Signale sind auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Um weitere Informationen über Dimere und andere monomere Abbauprodukte zu erhalten, wurden die Thioacidolyseprodukte der Lignine entschwefelt und anschließend gaschromatographisch und gelpermeatographisch untersucht. Die erhaltenen Produkte sind in Tabelle 42 aufgeführt. Ein Vergleich der Chromatogramme ist in Abbildung 82 dargestellt. Die Hauptabbauprodukte von Buchen-MWL sind erwartungsgemäß 4-Propyl-Guaiacol (6) und 4-Propyl-Syringol (11). Aber auch in den Chromatogrammen der Pyrolyselignine "PL 1 Woche" und "PL 6 Monate" zeigen diese beiden Substanzen deutliche Peaks. Es finden sich weiterhin Ethyl-Guaiacol (4) und Ethyl-Syringol (9) in deutlichen und Methyl-Syringol (8) in geringen Mengen. Das Chromatogramm von "PL 1 Tag" ist nicht mit den Chromatogrammen der anderen Pyrolyselignine vergleichbar. Hier ist nur ein deutlicher Peak von Dihydro-4-hydroxy-2-(3H)-Furanon (7) erkennbar. Schwach ausgeprägt sind die Peaks von Ethyl-Syringol (9) und Propyl-Syringol (11). Das Chromatogramm von Pyrolyselignin aus einem Tag altem Pyrolyseöl ist kritisch zu betrachten, da einerseits das Signal des internen Standards (Decahydrofluoranthren (13)) sehr gering ist und andererseits in den drei anderen untersuchten Proben kein Dihydro-4-hydroxy-2-(3H)-Furanon detektiert werden konnte. Für Wiederholungsuntersuchungen war nicht genug Probenmaterial vorhanden.

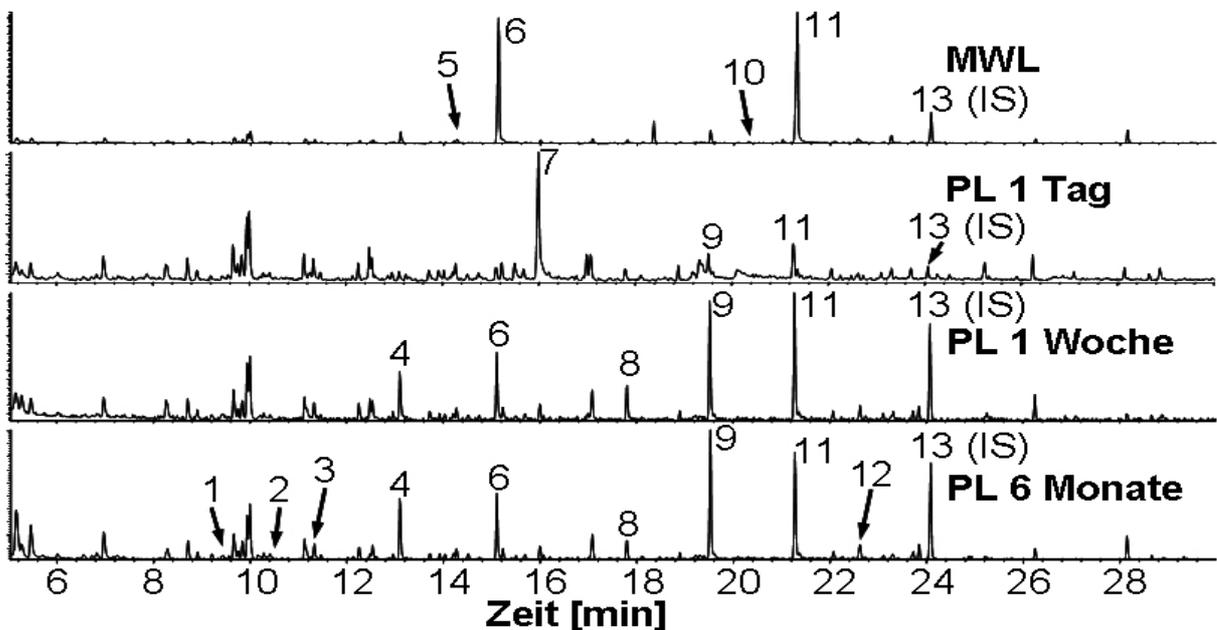


Abbildung 82: GC/MS-Chromatogramme der Thioacidolyseprodukte von Buchen-Pyrolyseligninen (PL) aus unterschiedlich alten Pyrolyseölen und Buchen-MWL.

Tabelle 42: Thioacidolyseprodukte von Buchen-MWL und Buchen-Pyrolyselignin
(Signalintensität: +++ = stark, ++ = mittel, + = schwach).

Peak Nr.	Retentionszeit [min]	Verbindung	MWL	PL Buche 1Tag	PL Buche 1 Woche	PL Buche 6 Mon.
1	9,42	2-Cresol				+
2	10,43	Naphthalin	+	+	+	+
3	11,17	4-Methylguajacol	+			+
4	13,11	4-Ethylguajacol	+	+	++	++
5	14,27	4-Propylphenol	+			
6	15,15	4-Propylguajacol	+++	+	++	+++
7	15,97	Dihydro-4 hydroxy - 2 (3H) -Furanon		+++		
8	17,80	4-Methylsyringol	+	+	++	++
9	19,53	4- Ethylsyringol	+	++	+++	+++
10	20,31	Acetosyringon	+			
11	21,29	4-Propylsyringol	+++	++	+++	+++
12	22,64	4-Allylsyringol				+
13	24,08	Decahydrofluoranthen (Interner Std.)	+	+	+	+

Da die nach der Desulfurierung identifizierten Monomere (Ethylguajacol, Propylguajacol, Ethylsyringol, Propylsyringol) weder gesättigt, noch ungesättigt im Chromatogramm der thioethylierten Abbauprodukte vorliegen, darf nach LAPIERRE (2006) angenommen werden, dass sie aus untypischen thioethylierten Produkten entstanden sind. Diese Substanzen würden durch die Thioethylierung insbesondere aus Monomeren, aber auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit aus Di- und Oligomeren gebildet. Andere potentielle Entstehungsmechanismen, wie Bindungsspaltung während der Desulfurierungs-Stufe oder die Bildung von spaltbaren Thioethern während der Thioacidolyse-Stufe erachtet die Autorin als wenig wahrscheinlich, da diese im Widerspruch zu Untersuchungen von Modellverbindungen und Ligninen stehen.

Dimere konnten weder in den desulphurierten, noch in desulphurierten und anschließend silylierten Präparaten gaschromatographisch identifiziert werden. Als Grund dafür wird die schlechte Flüchtigkeit und Chromatographierbarkeit angenommen, die auch schon bei HT-GC/MS-Untersuchungen beobachtet wurde (Kap. 5.2.16).

Nach der gaschromatographischen Analyse der monomeren Abbauprodukte wurde die molare Massenverteilung der desulphurierten Präparate mittels GPC untersucht. In Abbildung 83 und Abbildung 84 werden die Verteilungsfunktionen von zwei Pyrolyseligninen ("PL 1 Woche" und "PL 6 Monate") mit denen ihrer Thioacidolyseprodukte verglichen. Die gaschromatographisch detektierbaren Abbauprodukte zeigen lokale Maxima im Massenbereich von 100 bis 300 Da. Die Massenverteilung von "PL 1 Woche" und dessen

Thioacidolyseprodukten weist oberhalb 300 Da nur geringfügige Unterschiede auf. Es ist offensichtlich, dass es nur wenige spaltbare Aryl-Ether-Bindungen enthält. Im Gegensatz dazu verschiebt sich die Verteilungsfunktion bei PL 6 Monate nach der Thioacidolyse deutlich zu niedrigeren Massen. Offensichtlich haben sich während der Lagerung spaltbare Aryl-Ether-Bindungen innerhalb des Pyrolyselignins oder zwischen dem Pyrolyselignin und monomeren Komponenten des Pyrolyseöls gebildet, wodurch sich, wie in Kapitel 5.2.2.3 dargestellt, die Ausbeute an Pyrolyselignin erhöht. Da sich die Verteilungsfunktionen der beiden Thioacidolyseprodukte kaum unterscheiden, kann festgestellt werden, dass sich in der Lagerzeit zwischen einer Woche und sechs Monaten keine C-C-Bindungen ausbilden.

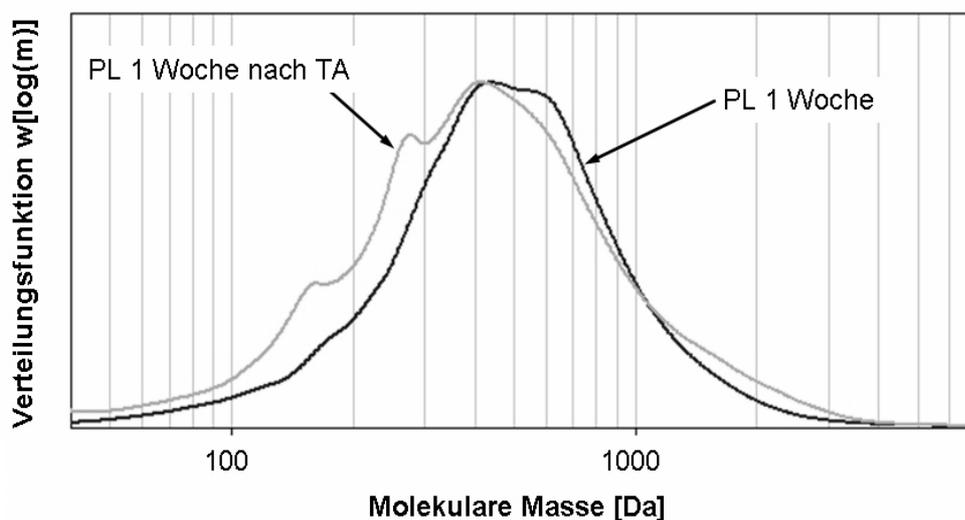


Abbildung 83: Molekulare Massenverteilung des Pyrolyselignins aus 1 Woche altem Öl und dessen Thioacidolyseprodukten. Die Verteilungsfunktionen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander

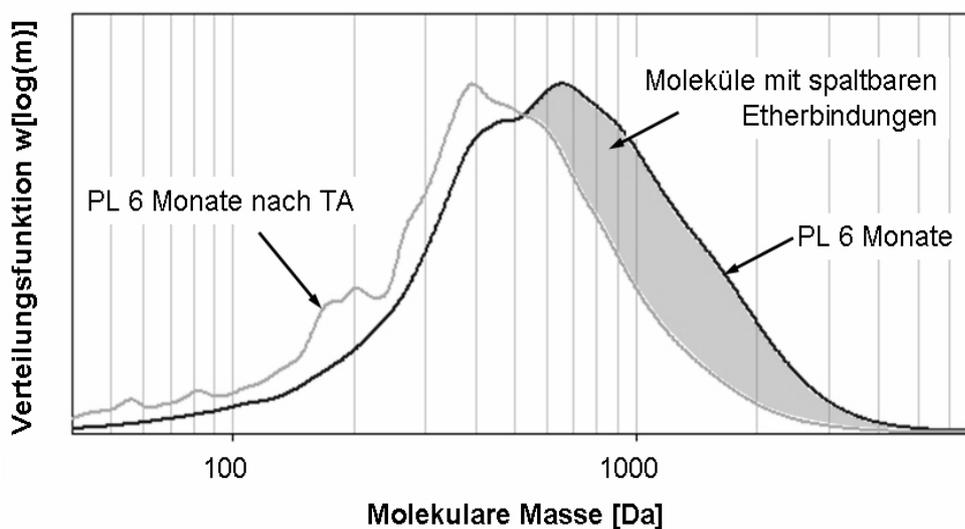


Abbildung 84: Molekulare Massenverteilung des Pyrolyselignins aus 6 Monate altem Öl und dessen Thioacidolyseprodukten. Durch die Thioacidolyse verschiebt sich die Verteilungskurve deutlich in Richtung niedrigerer Massen.

5.2.22 Kaliumpermanganatoxidation

Die KMnO_4 -Oxidation ist eine chemische Abbaumethode, die es ermöglicht, Art und Menge der Verknüpfungen zwischen den aromatischen Ringen des Lignins zu bestimmen. Sie beinhaltet die selektive Abspaltung aliphatischer Seitenketten und führt zur Bildung von bis zu 20 aromatischen Carbonsäure-Methylestern (LARSSON *et al.* 1969; GELLERSTEDT und LINDFORS 1984). Die Reaktionsschritte sind in Abbildung 85 vereinfacht dargestellt. Abbildung 86 führt die neun wichtigsten aromatischen Abbauprodukte auf. Vertiefende Literatur zur KMnO_4 -Oxidation von nativen und technischen Ligninen findet sich bei (GELLERSTEDT 1992a).

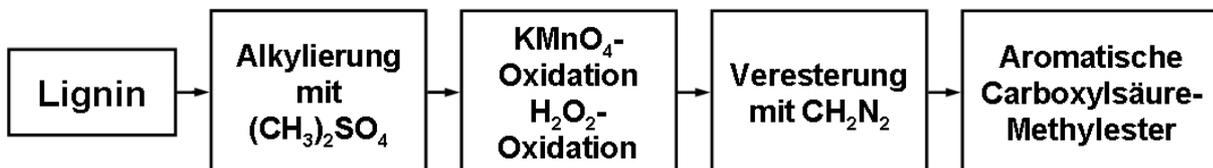


Abbildung 85: Der vierstufige Reaktionsweg der KMnO_4 -Oxidation (GELLERSTEDT und LINDFORS 1984).

Es ist zu beachten, dass mit der Kaliumpermanganatoxidation nur Ligninstrukturen mit freier phenolischer Hydroxylgruppe analysierbar sind (GELLERSTEDT 1992a). Nach Untersuchungen von ERICKSON *et al.* (1973a, 1973b) an Modellverbindungen beeinflusst auch die Struktur der Seitenkette deutlich die Reaktivität und somit die zu erzielende Ausbeute. Diese war bei Modellverbindungen mit einer Methylengruppe an C_α deutlich geringer als bei vergleichbaren Verbindungen mit Keto- oder Hydroxylgruppe.

Nach GELLERSTEDT (1992a) bilden sich die Abbauprodukte Anissäuremethylester (Methylester 1), Veratrumsäuremethylester (Methylester 2) und 3, 4, 5-Trimethoxybenzoesäuremethylester (Methylester 3) aus unkondensierten Ligninendgruppen. Aus Ligninstrukturen, die am aromatischen Ring zusätzlich noch eine C-C- oder C-O-Bindung zu einem anderen Ligninmolekül tragen, bilden sich die Degradationsprodukte *iso*-Hemipinsäuredimethylester (Methylester 4), *meta*-Hemipinsäuredimethylester (Methylester 5) und 3, 4, 5-Trimethoxyphthalsäuredimethylester (Methylester 6), Dehydrodiveratrumsäuredimethylester (Methylester 7), 2, 2', 3-TrimethoxyDiphenylether-4', 5-dicarboxylsäuredimethylester (Methylester 8) und 2, 2', 3, 6'-TeratmethoxyDiphenylether-4', 5-dicarboxylsäuredimethylester (Methylester 9). Dabei wird Methylester 4 überwiegend aus den Phenylcoumaran- (β -5) und anderen C-5-kondensierten Lignineinheiten gebildet. Methylester

5 und 6 stammen aus der oxidativen Spaltung von verschiedenen Kondensationsprodukten des C-6-Typs (GELLERSTEDT und GUSTAFSSON 1987). Methylester 5 bildet sich aus Guajacyl- und Methylester 6 aus Syringyleinheiten. Methylester 7 wird aus 5-5-Dimeren erhalten, wenn diese zwei phenolische Hydroxylgruppen haben. Methylester 8 und 9 bilden sich ausschließlich aus den 4-O-5-Diarylether der Guajacyl- bzw. Syringyleinheiten (GELLERSTEDT *et al.* 1988, LINDNER und WEGENER 1990).

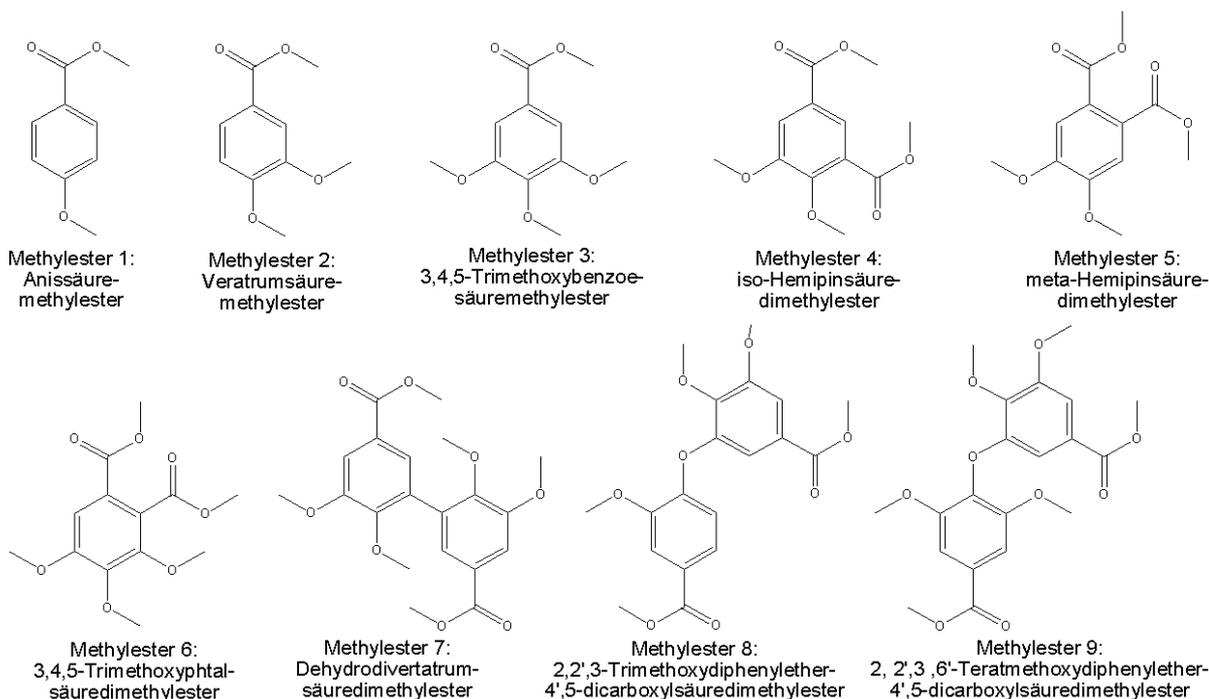


Abbildung 86: Aromatische Carboxylsäuren, die durch KMnO_4 -Oxidation des Lignins erhalten werden (GELLERSTEDT 1992a).

Neuere Arbeiten von MEGURO *et al.* (1998) an Modell-Dimeren zeigen, dass während der KMnO_4 -Oxidation deutliche Mengen Methylester 2 aus den kondensierten Strukturen α -5, α -6 und α -1 gebildet werden. Diese sind in Holzligninen selten (< 3 %) und bilden sich überwiegend durch säurekatalytische Kondensationsreaktionen beim sauren Sulfitaufschluß (GIERER 1982a, b). Im Pyrolyselignin könnten diese Strukturen aufgrund von Kondensations- oder radikalischen Reaktionen in höherer Menge vorhanden sein.

Die KMnO_4 -Oxidation wurde an Buchen- und Fichten-Pyrolyselignin durchgeführt. Die Ausbeute an Abbauprodukten beträgt 14,2 % (Buche) bzw. 12,3 % (Fichte) und ist auf das Fehlen von Hydroxyl- bzw. Ketogruppen an C_α zurückzuführen. Es ist also nur ein geringer Teil des Pyrolyselignins durch diese Methode analysierbar. Abbildung 87 und Abbildung 88 zeigen

die Chromatogramme der Abbauprodukte, Tabelle 43 und Tabelle 44 listen die ermittelten Stoffmengen und die Massenverhältnisse auf.

Der Stoffmengenanteil von Trimethoxybenzoesäuremethylester (Methylester 3) beträgt in Buchen-Pyrolyselignin 53,6 %. Dieses Abbauprodukt kann nur aus Syringyleinheiten des Lignins gebildet werden. Der Anteil von Veratrumsäuremethylester (Methylester 2), einem Abbauprodukt aus den Coniferyleinheiten, ist 34,5 %, der von *iso*-Hemipinsäuredimethylester (Methylester 4) 4,9 %. Die restlichen Abbauprodukte betragen zusammen 7,0 %. Das Hauptabbauprodukt von Fichten-Pyrolyselignin ist Veratrumsäuremethylester (Methylester 2) mit einem molaren Anteil von über 73,1 %. Der Anissäuremethylesteranteil beträgt 4,4 %. Im Vergleich zu Buche zeigt Fichte höhere Anteile der Abbauprodukte 4 (*iso*-Hemipinsäuredimethylester), 5 (*meta*-Hemipinsäuredimethylester) und 7 (Dehydrodiveratrumsäuredimethylester). Die laubholzligninstämmigen Abbauprodukte 3, 6 und 9 werden nur in Spuren oder gar nicht detektiert. In den Chromatogrammen der Abbauprodukte beider Pyrolyselignine finden sich geringe Mengen von Abbauprodukten dimerer Strukturen, die von Biphenylen (Methylester 7) bzw. Diphenylethern (Methylester 8 und 9) stammen. Das Vorhandensein von Biphenylen wurde auch durch LDI-TOF/MS-, Py-FI/MS- und Py-GC/MS-Messungen bestätigt (Kap. 5.2.13, 5.2.14 und 5.2.20). Die Ergebnisse der IR- und Feststoff-¹³C-NMR-Spektroskopie deuteten auf das Vorhandensein von Diphenyletherstrukturen hin (Kap. 5.2.17.3, 5.2.19.4).

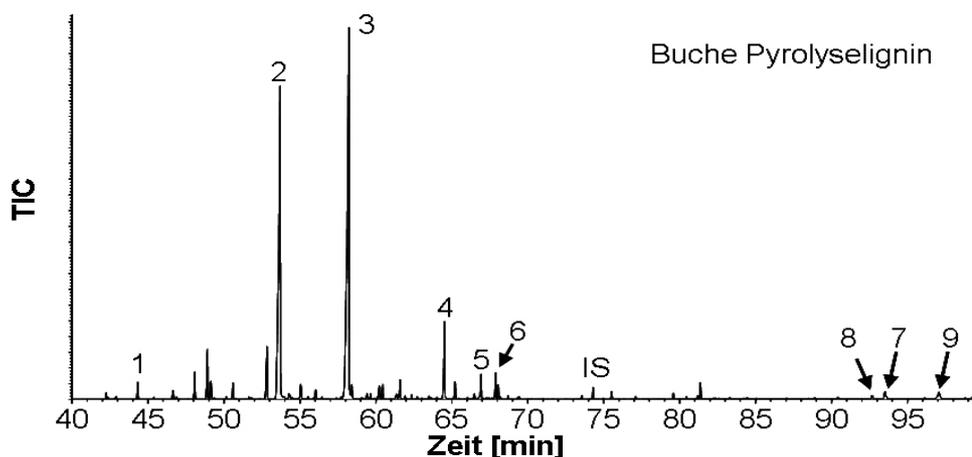
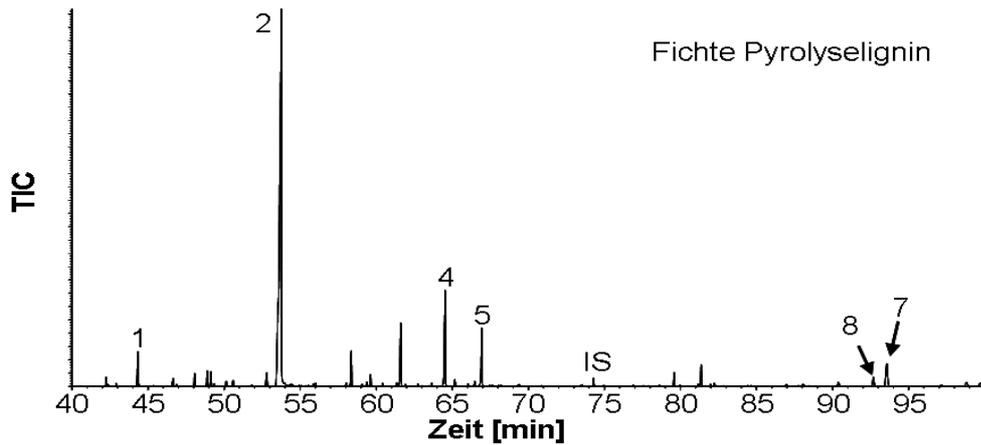


Abbildung 87: GC/MS-Chromatogramm der KMnO_4 -Oxidation-Abbauprodukte von Buchen-Pyrolyselignin.

Abbildung 88: GC/MS-Chromatogramm der KMnO_4 -Oxidation-Abbauprodukte von Fichten-Pyrolyselignin.Tabelle 43: Zusammensetzung der KMnO_4 -Abbauprodukte aus Buchen-Pyrolyselignin.

Methylester	Area	normierte Area [1/ml]	Stoff- menge [$\mu\text{ mol}$]	Stoffmengen- anteil [%]	Masse [mg]	Massen- anteil [%]
1	4423566	2211783	1,1	1,2	0,1	0,8
2	151538872	75769436	30,7	34,5	4,2	29,9
3	204546387	102273194	47,7	53,6	8,0	56,6
4	21440697	10720349	4,3	4,9	0,7	4,7
5	6289350	3144675	1,3	1,4	0,2	1,4
6	6822285	3411143	1,6	1,8	0,3	2,0
7	3929740	1964870	0,8	0,9	0,2	1,5
8	1481845	740923	0,3	0,3	0,1	0,6
9	4844440	2422220	1,1	1,3	0,3	2,4

Tabelle 44: Zusammensetzung der KMnO_4 -Abbauprodukte aus Fichten-Pyrolyselignin

Methylester	Area	normierte Area [1/ml]	Stoff- menge [$\mu\text{ mol}$]	Stoffmengen- anteil [$\mu\text{ mol}$]	Masse [mg]	Massen- anteil [%]
1	9943561	6960493	3,4	4,1	0,4	3,0
2	215274510	150692157	61,1	73,1	8,4	68,3
3	1095275	766693	0,4	0,4	0,1	0,5
4	30356211	21249348	8,6	10,3	1,3	10,6
5	17371085	12159760	4,9	5,9	0,7	6,1
6	196977	137884	0,1	0,1	0,0	0,1
7	13790309	9653216	3,9	4,7	1,1	8,7
8	4302079	3011455	1,2	1,5	0,3	2,7
9	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0

6 STRUKTURVORSCHLÄGE UND ENTSTEHUNGSTHEORIE

In diesem Kapitel werden Vorschläge für monomere, dimere und oligomere Strukturen aus den Ergebnissen und der Diskussion aller Methoden hergeleitet. Abschließend wird Stellung zu den beiden Entstehungstheorien ("Thermal Ejection" und "Recombine") genommen.

6.1 Monomere Grundbausteine und freie Monomere

Mittels analytischer Py-GC/MS von unfraktioniertem Buchen-Pyrolyselignin wurden 14 dominierende Abbauprodukte detektiert, die u. a. Doppelbindungen und Carbonylfunktionen aufweisen (Abbildung 89). Da die Abbauprodukte mit C₃-Seitenketten in Struktur und Menge denen von MWL ähneln, muss die Modellbildung von Pyrolyselignin-Grundbausteinen von C₈-Strukturen (SCHOLZE *et al.* 2001; SCHOLZE 2002; MEIER *et al.* 2003) auf C₉-Strukturen erweitert werden. Erhöhte Peaks kurzkettiger bzw. kettenloser Produkte in den Py-GC/MS-Chromatogrammen des Pyrolyselignins lassen sich nicht ausschließlich durch verstärkten Abbau längerkettiger Alkylphenole erklären, sondern es ist davon auszugehen, dass diese teilweise auf das thermische herausbrechen von eingebundenen C₇- und C₆-Strukturen aus dem Oligomer zurückzuführen sind. Ein Oligomer-Modell muss deshalb Grundbausteine von C₆ bis C₉ beinhalten.

Py-FI/MS-Spektren zeigen im Bereich der monomeren Abbauprodukte stärkere Signale für die Massen 124 Da, 138 Da, 140 Da, 154 Da, 168 Da und 194 Da und etwas schwächere für 110 Da, 126 Da, 150 Da, 152 Da, 164 Da, 166 Da, 176 Da, 178 Da, 180 Da, 182 Da, 190 Da, 192 Da und 196 Da. Mit Ausnahme der Massen 176 Da, 190 Da und 192 Da konnten mögliche Monomerstrukturen zugeordnet werden (Abbildung 89 und Abbildung 90).

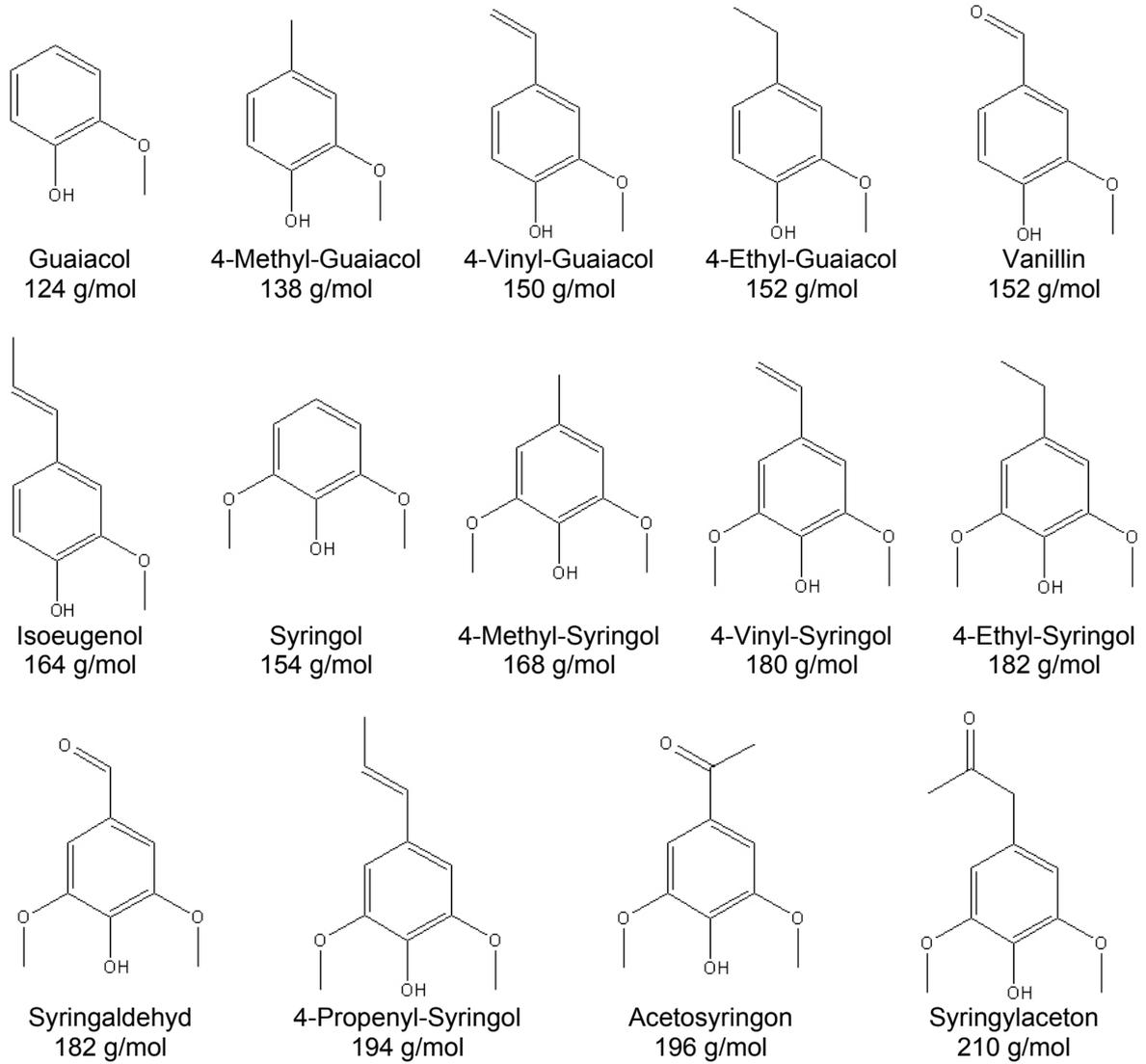


Abbildung 89: Monomere Bausteine aus Buchen-Pyrolyselignin, detektiert mit Py-GC/MS.

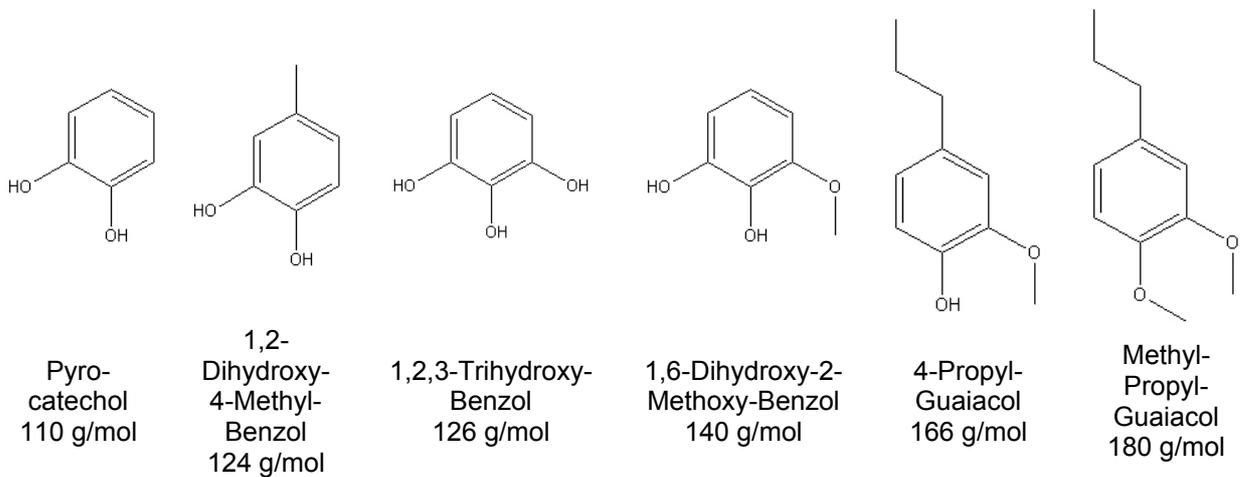


Abbildung 90: Potentielle Struktur monomerer Bausteine des Pyrolyselignins, abgeleitet aus Py-FI/MS-Messungen.

Mittels HPLC-¹H-NMR wurden geringe Mengen freier Monomere in den Buchen-Pyrolyselignin-Fractionen *l* und *m* detektiert. Diese waren Sinapaldehyd, Syringaldehyd und Trimethoxybenzaldehyd (Abbildung 91). Die Strukturinformationen über freie Monomere sind für die Modellierung der Pyrolyselignin-Oligomere von nachrangiger Bedeutung.

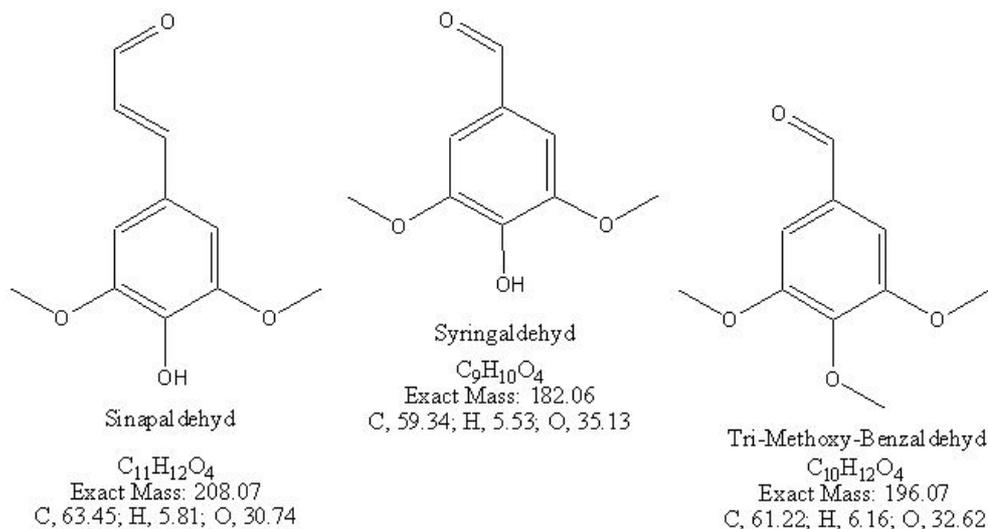


Abbildung 91: HPLC-¹H-NMR-detektierbare, monomere Pyrolyseligninanteile.

6.2 Dimere

LDI-TOF/MS-Spektren von dimeren Pyrolyselignin-Fractionen zeigen Massen, die eindeutig Stilben-, Phenylcoumaran-, Resinol- und Biphenyl-Strukturen zugeordnet werden konnten. Py-FI/MS-Spektren von Pyrolyseligninen und Pyrolyselignin-Fraktion bestätigten das Vorhandensein von Stilben-, Resinol-, und Biphenyl-Strukturen. Mittels Py-GC/MS wurden ebenfalls Biphenyl- und Stilben-Strukturen nachgewiesen. Die Ergebnisse aus IR- und NMR-Untersuchungen legten die Vermutung nahe, dass Diphenylether im Pyrolyselignin vorhanden sind. Durch die $KMnO_4$ -Oxidation konnte diese Vermutung bestätigt werden, da der Nachweis von Diphenylether-stämmigen Abbauprodukten gelang. Stärker vertreten sind allerdings Abbauprodukte aus Biphenylen. Spaltbare Etherstrukturen konnten durch die Thioacidolyse von Pyrolyselignin aus gealtertem Öl und anschließender Gelpermeationschromatographie der Abbauprodukte nachgewiesen werden. Auf das Vorhandensein von Dimeren aus β -O-4-Strukturen deutete kein Untersuchungsergebnis hin. Abbildung 92 zeigt die Strukturformeln der identifizierten Bindungen.

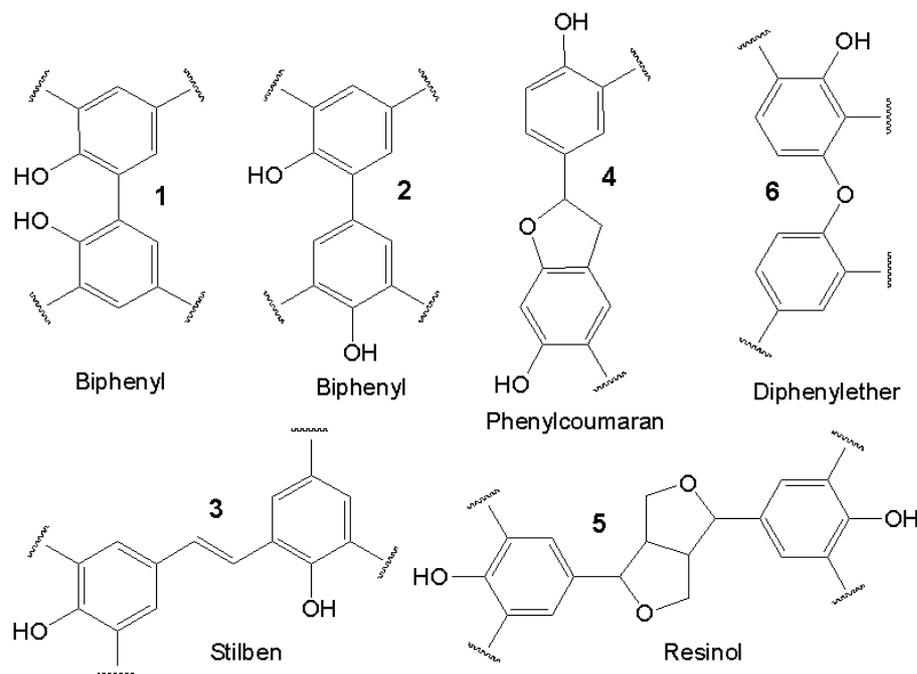


Abbildung 92: Dimere Strukturen in Pyrolyselignin. 1-5: Literaturvorschläge (SERIO *et al.* 1994; VAN DER HAGE *et al.* 1993; KURODA *et al.* 2002; HEMPFLING und SCHULTEN 1991); 1-3: nachgewiesen mit Py-GC/MS; 6: eigener Vorschlag basierend auf FTIR- und NMR-Untersuchungen.

6.3 Oligomere

In einem ersten Ansatz wurden Strukturformeln durchschnittlicher Oligomere aus den Ergebnissen der Methoxyl-, Carbonyl- und Hydroxylgruppenbestimmung und der Elementaranalyse entwickelt (Tabelle 45). In einem nachfolgenden Schritt wurden daraus unter Einbeziehung der bisherigen Erkenntnisse über die Konfiguration von Mono- und Dimeren mögliche Konfigurationsformeln für Oligomere erstellt (Abbildung 93 bis Abbildung 98). Grundsätzlich wurde bei der Herleitung konkreter Konfigurationen den allgemeinen Analyseverfahren, wie z. B. der Elementaranalyse etwas weniger Bedeutung beigemessen als Verfahren, die dem Nachweis von Strukturen oder funktionelle Gruppen dienen. Die Elementaranalyse bildet indes wegen ihrer hohen Reproduzierbarkeit und großen Genauigkeit einen zuverlässigen Rahmen, in den sich die Strukturvorschläge fügen müssen. Die CHO-Zusammensetzung für durchschnittliches Buchen-Pyrolyselignin (Pyrolysetemperatur 470 °C) lautet: Kohlenstoffgehalt von 67,5 %, Wasserstoffgehalt von 6,0 % und Sauerstoffgehalt von 26,5 %. Der Hydroxylgruppengehalt wird mit durchschnittlich 10 % angenommen (gebildet als Mittelwert der nasschemischen und IR- bzw. NMR-spektroskopischen Analysen, Kap. 5.2.10, 5.2.17.5, 5.2.19.1). Das Verhältnis von OH_{phen} zu OH_{aliph} beträgt 3:1 (Kap. 5.2.17.5, 5.2.19.1). Somit ergibt sich ein Gehalt von OH_{phen} von 7,5 % und OH_{aliph} von 2,5 %. Der Carbonylgruppengehalt soll 5,0 % (Durchschnitt aus den Ergebnissen der Kapitel 5.2.8 und

5.2.17.4) und der Gehalt an Methoxygruppen 11,0 % betragen (Kap. 5.2.9). Der Gehalt freier Radikale ist mit 4/1000 C₈-Einheiten sehr gering (Kap. 5.2.7) und wird daher in der Struktur zwar angedeutet, aber nicht im korrekten Verhältnis eingearbeitet. Bindungen zwischen den aromatischen Ringen sind mit absteigender Wahrscheinlichkeit: Stilben-, Phenylcoumaran-, Biphenyl-, Diphenylether- und Resinolstrukturen (Kap. 5.2.13, 5.2.14, 5.2.20, 5.2.22). Die nachgewiesenen Carbonsäuren (Kap. 5.2.20.2) und Alkyl-Aryl-Ether (gealtertes Öl, Kap. 5.2.21) konnten nicht zuverlässig quantifiziert werden. Alle Strukturinformationen sind in einer Pyrolyseligninskizze (Abbildung 93) dargestellt. In Tabelle 45 werden die atomaren Verhältniszahlen und die Anzahl funktioneller Gruppen für fiktive Pyrolyselignin-Oligomere dargestellt, bei denen die molare Masse in etwa in 100 Da-Schritten zunimmt (Berechnung siehe Anhang 8.2).

Tabelle 45: Atomare Verhältniszahlen, molare Masse und Anzahl der funktionellen Gruppen in ausgewählten fiktiven Pyrolyselignin-Oligomeren.

C ¹⁾	H ¹⁾	O ¹⁾	Molare Masse ²⁾ [Da]	OMe ³⁾	C=O ³⁾	phen. OH ³⁾	aliph. OH ³⁾
23	24,5	6,8	408,9	1,5	0,73	1,80	0,60
28	29,9	8,2	497,8	1,8	0,89	2,20	0,73
34	36,3	10,0	604,4	2,1	1,08	2,67	0,89
40	42,7	11,8	711,1	2,5	1,27	3,14	1,05
45	48,0	13,3	800,0	2,8	1,43	3,53	1,18
51	54,4	15,0	906,7	3,2	1,62	4,00	1,33
56	59,7	16,5	995,6	3,5	1,78	4,39	1,46
62	66,1	18,3	1102,2	3,9	1,97	4,86	1,62
68	72,5	20,0	1208,9	4,3	2,16	5,33	1,78
73	77,9	21,5	1297,8	4,6	2,32	5,73	1,91
79	84,3	23,3	1404,4	5,0	2,51	6,20	2,07
85	90,7	25,0	1511,1	5,4	2,70	6,67	2,22
90	96,0	26,5	1600,0	5,7	2,86	7,06	2,35
96	102,4	28,3	1706,7	6,1	3,05	7,53	2,51
101	107,7	29,7	1795,6	6,4	3,21	7,92	2,64
107	114,1	31,5	1902,2	6,7	3,40	8,39	2,80
113	120,5	33,3	2008,9	7,1	3,59	8,86	2,95

¹⁾ Atomare Verhältniszahlen die aus der Elementarzusammensetzung berechnet wurden (C=67,5 %, H=6 %, O=26,5 %).

²⁾ Die fiktiven Verhältniszahlen wurden so ausgewählt, dass die molare Masse in etwa in 100 Da-Schritten ansteigt.

³⁾ Anzahl der funktionellen Gruppen in fiktivem Pyrolyselignin-Oligomer, berechnet aus den Ergebnissen der Kapitel 5.2.8, 5.2.9, 5.2.10, 5.2.17 und 5.2.19, Berechnung siehe Anhang 8.2.

Polymerisationsgrad des Wassergehaltstoffs. Alle Vorschläge enthalten mindestens eine Stilben- und Phenylcoumaran-Struktur, da diese die wahrscheinlichsten Bindungsformen für Dimere sind. Zur vollständigen Dokumentation der nachgewiesenen Strukturen wurden auch ein freies Radikal und eine Carbonsäuregruppe in die Strukturvorschläge eingearbeitet.

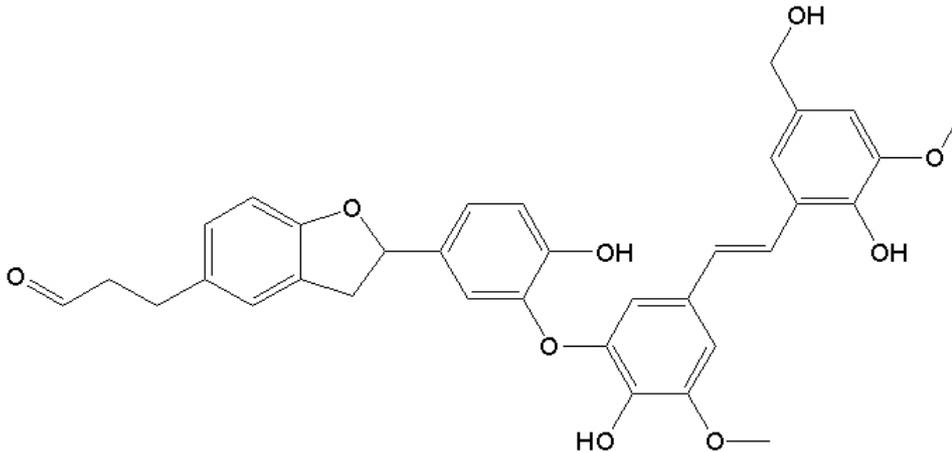


Abbildung 94: Tetramer ($C_{34}H_{32}O_9$) der Masse 584 Da aus einem Stilben und einem Phenylcoumaran, die über eine Diphenylether-Bindung verknüpft sind.

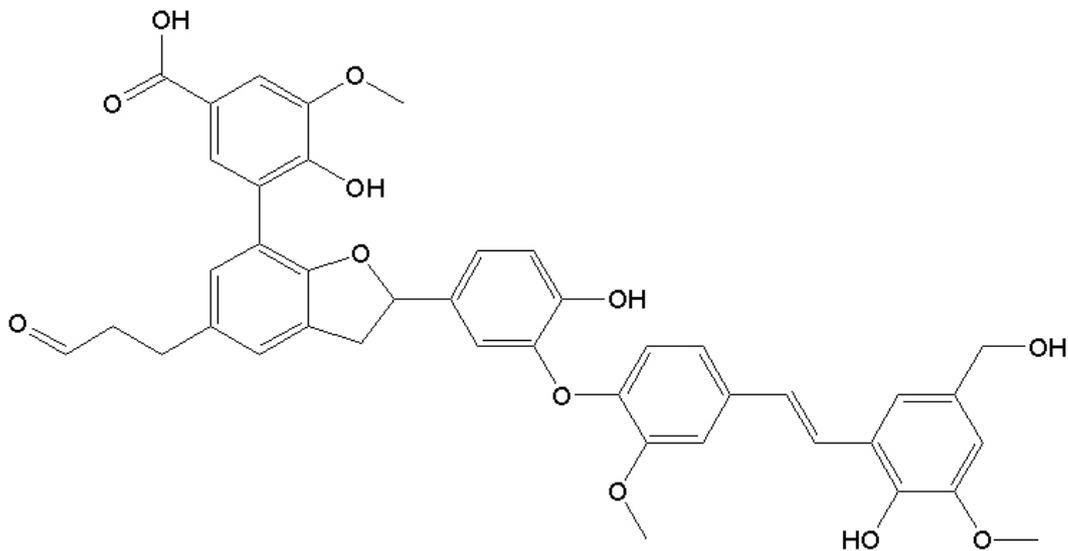


Abbildung 95: Pentamer ($C_{42}H_{38}O_{12}$) der Masse 734 Da unter Heranziehung der Bindungsstrukturen Stilben, Phenylcoumaran, Biphenyl und Diphenylether. In dieser Darstellung ist eine Carbonsäuregruppe eingearbeitet, welche mit Py-GC/MS mit Online-Derivatisierung nachgewiesen wurde.

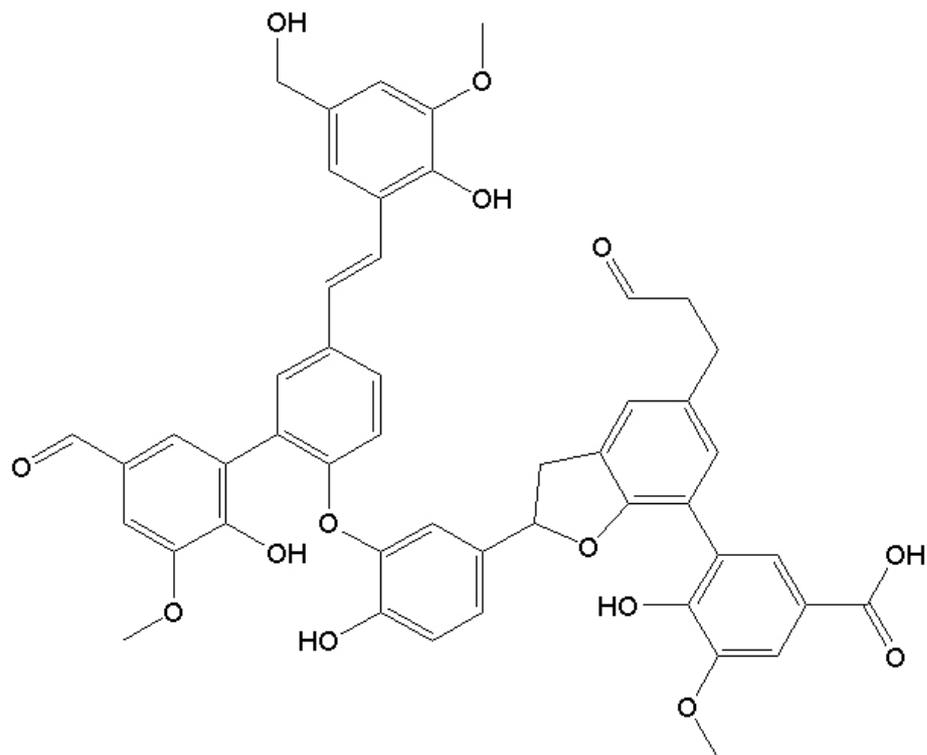


Abbildung 96: Hexamer ($C_{49}H_{42}O_{14}$) der Masse 854 Da unter Berücksichtigung der Bindungsstrukturen Stilben, Phenylcoumaran, Biphenyl und Diphenylether. In dieser Darstellung ist eine Carbonsäuregruppe eingearbeitet, welche mit Py-GC/MS mit Online-Derivatisierung nachgewiesen wurde.

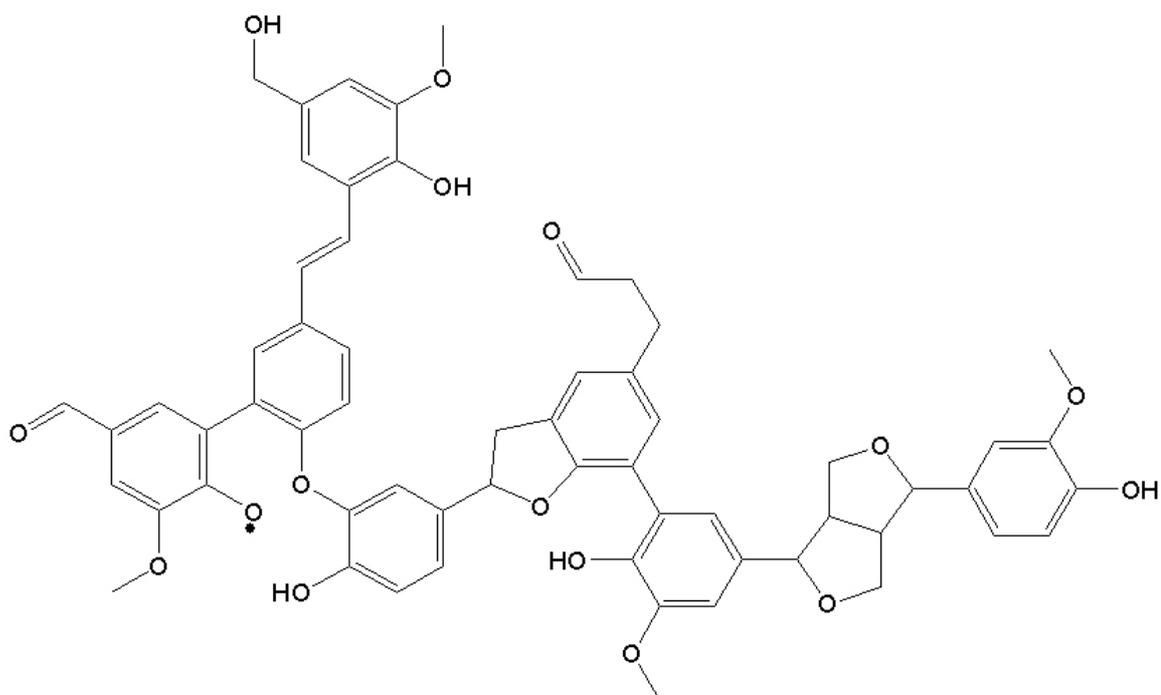


Abbildung 97: Heptamer ($C_{61}H_{55}O_{16}$) der Masse 1043 Da. In diesen Strukturvorschlag ist ein freies Radikal eingearbeitet, das durch zwei benachbarte phenolische Ringe stabilisiert ist. Außerdem enthält dieser Strukturvorschlag eine Resinolbindung, die durch Py-FI/MS-Untersuchungen nachgewiesen wurde.

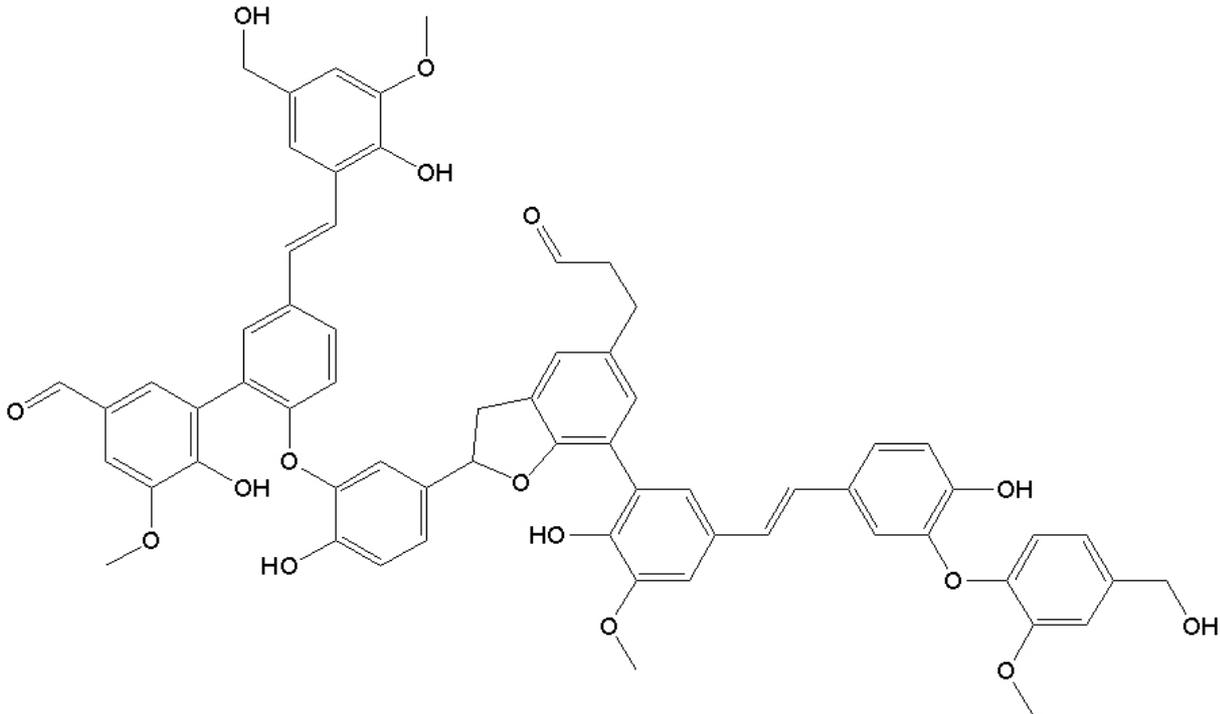


Abbildung 98: Oktamer ($C_{64}H_{56}O_{16}$) der Masse 1080 Da. Die Bindungsstrukturen sind Stilben, Phenylcoumaran, Biphenyl und Diphenylether.

Beim Vergleich der Oligomerstrukturen aus Abbildung 94 bis Abbildung 98 mit den Vorschlägen von MEIER *et al.* (2003) und FRATINI *et al.* (2006) in Abbildung 99 (Wiederholung der Abbildung 21 und Abbildung 22, bezeichnet als MEIER und FRATINI 1-3) zeigen sich folgende Unterschiede:

MEIER: Der Vorschlag basiert stärker auf Rekombinationsreaktionen aus Ligninbruchstücken. Dies zeigt sich an der Methylenbrücke zwischen zwei phenolischen Ringen (atypisch für native Lignine), der α -1-Bindung und der ebenfalls atypischen Stellung von Methyl-, Methoxyl- und Carbonylgruppen. Der Gehalt von Methoxylgruppen ist höher. Aliphatische Hydroxylgruppen fehlen ebenso wie Carbonsäuregruppen. Das Vorhandensein von Methylenbrücken und α -1-Bindungen im Pyrolyselignin konnte in dieser Arbeit ebenso wenig bestätigt werden wie die starke Isomerisierung der funktionellen Gruppen.

FRATINI: Allen Vorschlägen ist gemein, dass die Propyl-Seitenketten des nativen Lignins erhalten geblieben und die Methoxylgruppengerichte hoch sind. Die Struktur FRATINI 1 enthält Estergruppen und keine Carbonyl- und aliphatischen Hydroxylgruppen. FRATINI 2 entspricht der Struktur eines nativen Nadelholzlignins mit aliphatischen Hydroxylgruppen und β -O-4-Bindungen. FRATINI 3 enthält eine α -O-4- und eine γ -4-Bindung. Außerdem wird

eine Resinol-ähnliche Struktur vorgeschlagen, die an den C_{β} jeweils eine zusätzliche Methylgruppe trägt. Diese Bindungsform ist in nativem Lignin nicht vorhanden. Der Gehalt an aliphatischen Hydroxylgruppen ist hoch. Carbonylgruppen kommen im Strukturvorschlag nicht vor. Mit Ausnahme der Resinolstruktur aus FRATINI 2 können durch die Ergebnisse dieser Arbeit keine von FRATINI vorgeschlagenen Strukturen bestätigt werden.

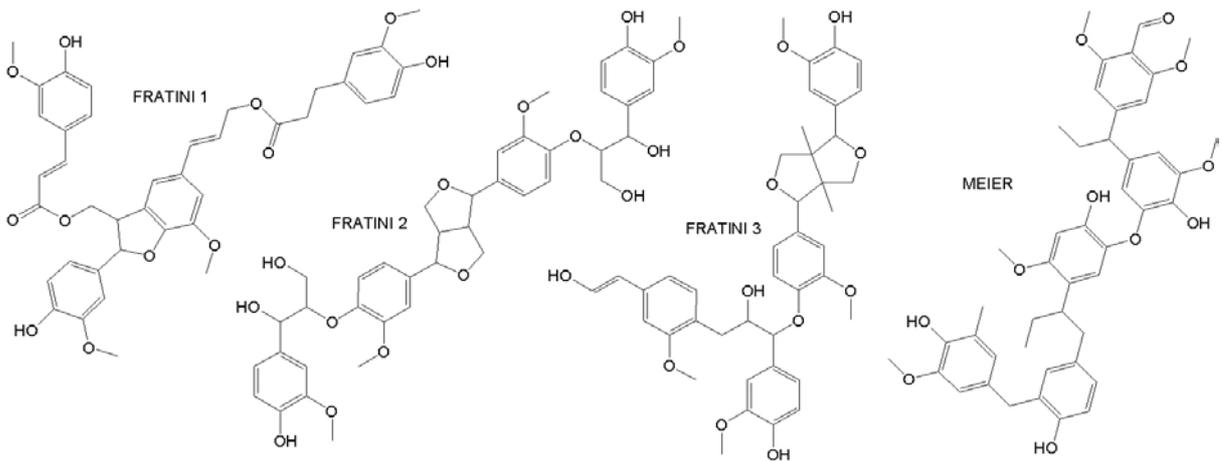


Abbildung 99: Strukturvorschläge von MEIER *et al.* (2003) und FRATINI *et al.* (2006).

6.4 Entstehung des Pyrolyselignins

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch die Flash-Pyrolyse C-C-gebundene Strukturen, insbesondere β -1, β -5 und 5-5, als Stilbene, Phenylcoumarane oder Biphenyle aus dem Lignin thermisch abgespalten werden. Aryl-Ether-Strukturen, allen voran die lignin-typische β -O-4-Bindung, überstehen die Flash-Pyrolyse nicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich durch radikalische Reaktionen während der Pyrolyse neue Bindungen ausbilden, ist hoch. Auf diese Weise können Diphenylether- und Biphenyl-Strukturen entstanden sein. Pyrolyselignin, das aus gealtertem Öl gewonnen wird, enthält auf jeden Fall Rekombinationsprodukte, die einerseits auf schnell ablaufende radikalische Reaktionen während der ersten Tage und andererseits auf langsamere Veretherungsreaktionen in der Folgezeit zurückzuführen sind. Somit ist die Entstehung des Pyrolyselignins weder mit der "Thermal Ejection"- noch mit der "Recombine"-Theorie allein, sondern nur durch die Kombination beider zu erklären.

7 LITERATUR

ABDULLAYEV, K. M. (1999):

Biomass thermal decomposition in the pyrolysis process. In: OVEREND, R. P.; CHORNET, E. (eds): Biomass - A growth opportunity in green energy and value-added products, Proceedings of the 4th Biomass Conference of the American Chemical Society. Pergamon Elsevier. Oxford. S. 1185-1192.

ALONSO, M.V.; OLIET, A.; PEREZ, J.M.; RODRIGUEZ, F.; ECHEVERRIA, J. (2004):

Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. *Thermochimica Acta* 419. S. 161-167.

ÄMMÄLAHTI, E.; SIPILÄ, J.; KILPELÄINEN, I.; UND BRUNOW, G. (1998):

The Application of the HMQC-TOCSY NMR Experiments in Structural Studies of Lignin. Proc. 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Aug. 30 - Sep. 2, Aveiro, PORTUGAL. S. 39-40.

ANONYMUS (2004):

<http://www.fzk.de> :Suche: "Pyrolyse".

ASTM E 1356 (2003):

Standard test method for assignment of the glass transition temperatures by differential scanning calorimetry.

AULIN-ERDTMAN, G. (1952):

Spectrographic contributions to lignin chemistry II. *Svensk Papperstidning* 55. S. 745-749.

AULIN-ERDTMAN, G. (1954):

Spectrographic Contributions to Lignin Chemistry V - Phenolic groups in spruce lignin. *Svensk. Papperst.* 57. S. 745-760.

BALTES, W. (1995):

Lebensmittelchemie. 4. Aufl. Springer. Berlin.

BANOUB, J.H.; DELMAS, M. (2003):

Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 38. S. 900-903.

BAYERBACH, R.; MEIER, D. (2004):

Molecular weight characteristics of the water insoluble fraction of bio crude oil (pyrolytic lignin). In: VAN SWAAIJ, W. P. M.; FJÄLLSTRÖM, T.; HELM, P.; GRASSI, A. (eds): 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection - Proceedings of the World Conference, Rome, Italy. ETA-Florence. Florence, Italy. S. 1959-1962.

BLAND, D.E.; MENSUN, M. (1970):

Composition and Reactive Groups of Lignin of Eucalyptus-Regnans. *Appita* 23. S. 427-432.

- BOON, J.J.; PASTOROVA, I.; BOTTO, R.E.; ARISZ, P.W. (1994):
Structural Studies on Cellulose Pyrolysis and Cellulose Chars by PyMS, PyGCMS, FTIR, NMR and by Wet Chemical Techniques. *Biomass & Bioenergy* 7. S. 25-32.
- BRANCA, C.; DI BLASI, C. (2003):
Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 67. S. 207-219.
- BREDENBERG, J. B., VUORI, A; HUUSKA, M. (1986):
Latest advances in Thermal and Catalytic Reactions of the Ether Bond in Coal and Related Model Compounds. In: VOLBORTH, A. (ed): *Coal Science and Technology* 10. *Coal Science and Chemistry*. Elsevier. Amsterdam. S. 1-30.
- BREDENBERG, J.B.; MASUKU, C.P.; VUORI, A. (1989):
Thermal reactions of the bonds in lignin. II. Thermolysis of dihydrodehydrodiisoeugenol. *Holzforschung* 43. S. 115-120.
- BREMER, J. (1991):
Quantifizierung der Gerüstsubstanzen von Lignocellulosen durch analytische Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Dissertation. Universität Hamburg. Fachbereich Biologie.
- BRIDGWATER, A. V.; BOOCOCK, D. G. B. (1997):
Developments in Thermochemical Biomass Conversion. Blackie Academic & Professional. London. S. 1648.
- BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. (1999):
An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* 30. S. 1479-1493.
- BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. (2000):
Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 4. S. 1-73.
- BRITT, P.F.; BUCHANAN, A.C.; MALCOLM, E.A. (2000):
Impact of restricted mass transport on pyrolysis pathways for aryl ether containing lignin model compounds. *Energy & Fuels* 14. S. 1314-1322.
- BRITT, P.F.; BUCHANAN, A.C.; THOMAS, K.B.; LEE, S.K. (1995):
Pyrolysis Mechanisms of Lignin - Surface-Immobilized Model-Compound Investigation of Acid-Catalyzed and Free-Radical Reaction Pathways. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 33. S. 1-19.
- BRUNOW, G. (2004):
http://www.helsinki.fi/~orgkm_ww/lignin_structure.html.
- BUNDESGESETZBLATT TEIL I NR. 40 (Juli 2004):
Gesetz zur Neuregelung des Rechts der Erneuerbaren Energien im Strombereich.. S. 1918-1930.
- CARDONA-BARRAU, D.; MATEO, C.; LACHENAL, D.; CHIRAT, C. (2003):
Application of ESR spectroscopy in bleaching studies. *Holzforschung* 57. S. 171-180.

- CHALLINOR, J.M. (1989):
A Pyrolysis Derivatization Gas-Chromatography Technique for the Structural Elucidation of Some Synthetic-Polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16. S. 323-333.
- CHALLINOR, J.M. (1995):
Characterization of Wood by Pyrolysis Derivatisation-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35. S. 93-107.
- CHALLINOR, J.M. (2001):
Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 61. S. 3-34.
- CHEMVIRON (2006):
<http://www.grillkohle.de/default.htm>.
- CHEN, C. L. (1992):
Determination of Carbonylgroups. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (eds): *Methods in Lignin Chemistry*. Springer. Heidelberg. S. 446-457.
- CHEN, C.L.; CHUA, M.G.S.; EVANS, J.; CHANG, H.M. (1982):
C-13 NMR Spectroscopic Study of Spruce Lignin Degraded by Phanerochaete-Chrysosporium .2. Synthesis and Chemical-Shifts of Model Compounds. *Holzforschung* 36. S. 239-247.
- CHEN, C.L.; ROBERT, D. (1988):
1H and 13C NMR spectroscopy of lignin. In: WOOD, W. A.; KELLOGG, S. T. (eds): *Methods in enzymology biomass, Part B. Vol 161*. Academic Press. New York. S. 137-174.
- CHUA, M.G.S.; CHEN, C.L.; CHANG, H.M.; KIRK, T.K. (1982):
C-13 NMR Spectroscopic Study of Spruce Lignin Degraded by Phanerochaete-Chrysosporium .1. New Structures. *Holzforschung* 36. S. 165-172.
- CHUM H. L.; BLACK S. K. (1990):
Process for fractionating fast-pyrolysis oils, and products derived therefrom. Patent USA 4 942 269.
- CHUM H. L.; BLACK S. K.; DIEBOLD J. P.; KREIBICH R. E. (1993):
Phenolic compounds containing neutral fractions extract and products derived therefrom from fractionated fast-pyrolysis oils. Patent USA 5 223 601.
- CHUM H. L.; KREIBICH R. E. (1992):
Process for preparing phenolic formaldehyde resole resin products derived from fractionated fast-pyrolysis oils. Patent USA 5 091 499, Midwest Research Institute .
- CHUM, H.L.; JOHNSON, D.K.; TUCKER, M.P.; HIMMEL, M.E. (1987):
Some Aspects of Lignin Characterization by High-Performance Size Exclusion Chromatography Using Styrene Divinylbenzene Copolymer Gels. *Holzforschung* 41. S. 97-108.

- CHUM, H.L.; POWER, A.J. (1992):
The Promise and Pitfalls of Biomass and Waste Conversion. In: ROWELL, R. M.; SCHULTZ, T. P.; NARAYAN, R. (eds): *Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*. Acs Symposium Series 476. American Chemical Society. S. 339-353.
- CLIFFORD, D.J.; CARSON, D.M.; MCKINNEY, D.E.; BORTIATYNSKI, J.M.; HATCHER, P.G. (1995):
A New Rapid Technique for the Characterization of Lignin in Vascular Plants - Thermochemolysis with Tetramethylammonium Hydroxide (tmah). *Organic Geochemistry* 23. S. 169-175.
- CZERNIK, S. (1994):
Storage of biomass pyrolysis oils. *Proceedings: Estes Park, Colorado*. U.S.Department of Energy, NREL, Natural Resources Canada and VTT Energy, Finland. Estes Park, Colorado. S. 67-76.
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. (2004):
Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels* 18. S. 590-598.
- CZERNIK, S.; JOHNSON, D.K.; BLACK, S. (1994):
Stability of Wood Fast Pyrolysis Oil. *Biomass & Bioenergy* 7. S. 187-192.
- DAVIDSSON, K. O .; PETTERSSON, J. B. C.; BELLAIS, M.; LILIEDAHL, T.; SJÖSTRÖM, K. (2001):
The pyrolysis kinetics of a single wood particle. In: BRIDGEWATER, A. V. (ed): *Progress in Thermochemical Conversion, Volume 2* Fith Conference, Telfs/Austria, September 18-22, 2000. Blackwell Science. Oxford. S. 1129-1142.
- DEMIRBAS, A. (1999):
Mechanisms of liquification and pyrolysis reactions of biomass. *Int. J. Energy Convers. & Manage.* 6. S. 633-646.
- DI BLASI, C. (2000):
Modelling the fast pyrolysis of cellulosic particles in fluid-bed reactors. *Chemical Engineering Science* 55. S. 5999-6013.
- DI BLASI, C. (2002):
Modeling intra- and extra-particle processes of wood fast pyrolysis. *Aiche Journal* 48. S. 2386-2397.
- DI BLASI, C.; BRANCA, C. (2001):
Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40. S. 5547-5556.
- DI BLASI, C.; BRANCA, C. (2003):
Temperatures of wood particles in a hot sand bed fluidized by nitrogen. *Energy & Fuels* 17. S. 247-254.
- DI BLASI, C.; BRANCA, C.; D'ERRICO, G. (2000):
Degradation characteristics of straw and washed straw. *Thermochimica Acta* 364. S. 133-142.

- DIEBOLD, J.P. (1999):
A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils.
<http://www.eere.energy.gov/biopower/bplib/library/reviewchemicalphysical.pdf>.
- DIN 51562-1 (Januar 1999):
Viskosimetrie; Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter. Teil 1: Bauform und Durchführung der Messung.
- DIN 51562-2 (Dezember 1988):
Viskosimetrie; Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter. Teil 2: Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter.
- DIN 51719 (Juli 1997):
Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes.
- DIZHBITE, T.; TELYSHEVA, G.; DOBELE, G.; ROSSINSKAYA, G.; BELKOVA, L.; DEGTJAREV, E. (2001):
ESR technique for assessment of the lignins structure condensity and its alteration under thermal and thermocatalytic treatment. Proc. Post- Symp. Workshop of the 11th International Symp. on Wood and Pulping Chemistry "Advanced methods for Lignocellulosics and Paper Products", Grenoble, France. S. 69-72.
- DOBELE, G.; DIZHBITE, T.; ROSSINSKAJA, G.; TELYSHEVA, G.; MIER, D.; RADTKE, S.; FAIX, O. (2003):
Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis - A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68-69. S. 197-211.
- DOBELE, G.; ROSSINSKAJA, G.; TELYSHEVA, G.; MEIER, D.; RADTKE, S.; FAIX, O. (2001):
Levoglucofenone - a product of catalytic fast pyrolysis of cellulose. In: BRIDGEWATER, A. V. (ed): Progress in Thermochemical Conversion, Volume 2. Fifth Conference, Telfs/Austria, September 18-22, 2000. Blackwell Science. Oxford. S. 1500-1508.
- DYNAMOTIVE (2005):
An Update on the West Lorne Bio-oil Project. PyNe Newsletter. Aston University. Birmingham. UK. S. 3-4.
- DYNAMOTIVE (2006):
<http://www.dynamotive.com/news/newsreleases/060329.html>.
- ENSYN (2006):
<http://www.ensyn.com/who/ensyn.htm>.
- ERICKSON, M.; LARSSON, S.; MISCHKE, G.E. (1973a):
Gaschromatische Analyse von Lignooxidationsprodukten VII. Ein verbessertes Verfahren zur Charakterisierung von Ligninen durch Methylierung und oxidativen Abbau. Acta Chemia Scandinavica 27. S. 127-140.
- ERICKSON, M.; LARSSON, S.; MISCHKE, G.E. (1973b):
Gaschromatische Analyse von Lignooxidationsprodukten VIII. Zur Struktur des Lignins der Fichte. Acta Chemia Scandinavica 27. S. 903-914.

EU-RICHTLINIE 2003/30 (2003):

Richtlinie 2003/30/EG Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor. Amtsblatt der Europäischen Union.

EVANS, R.J.; MILNE, T.A. (1987):

Molecular characterization of the pyrolysis of biomass 1. fundamentals. Energy & Fuels (ACS) 1. S. 123-137.

FAIX, O. (1991):

Condensation indices of lignins determined by FTIR-spectroscopy. Holz als Roh- und Werkstoff 49. S. 356.

FAIX, O. (1992):

Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (eds): Methods in Lignin Chemistry. Springer-Verlag. Berlin. S. 83-109.

FAIX, O.; ANDERSONS, B.; ZAKIS, G. (1998):

Determination of carbonyl groups of six round robin lignins by modified oximation and FTIR spectroscopy. Holzforschung 52. S. 268-274.

FAIX, O.; ARGYROPOULOS, D.S.; ROBERT, D.; NEIRINCK, V. (1994):

Determination of Hydroxyl Groups in Lignins Evaluation of ^1H -, ^{13}C , ^{31}P -NMR, FTIR and Wet Chemical Methods. Holzforschung 48. S. 387-394.

FAIX, O.; BREMER, J.; MEIER, D.; FORTMANN, I.; SCHEIJEN, M.; BOON, J.J. (1992):

Characterization of Tobacco Lignin by Analytical Pyrolysis and Fourier Transform-Infrared Spectroscopy. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 22. S. 239-259.

FAIX, O.; FORTMANN, I.; BREMER, J.; MEIER, D. (1991a):

Thermal-Degradation Products of Wood - Gas-Chromatographic Separation and Mass-Spectrometric Characterization of Polysaccharide Derived Products. Holz Als Roh-Und Werkstoff 49. S. 213-219.

FAIX, O.; FORTMANN, I.; BREMER, J.; MEIER, D. (1991b):

Thermal-Degradation Products of Wood - a Collection of Electron-Impact (ei) Mass-Spectra of Polysaccharide Derived Products. Holz Als Roh-Und Werkstoff 49. S. 299-304.

FAIX, O.; GRÜNWARD, C.; BEINHOF, O. (1992):

Determination of Phenolic Hydroxyl Group Content of Milled Wood Lignins (MWL's) from Different Botanical Origins Using Selective Aminolysis, FTIR, ^1H -NMR and UV Spectroscopy. Holzforschung 46. S. 425-432.

FAIX, O.; MEIER, D.; FORTMANN, I. (1988):

Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry of two Trimeric Lignin Model Compounds with Alkyl-Aryl Ether Structure. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 14. S. 134-148.

FAIX, O.; MEIER, D.; FORTMANN, I. (1990a):

Thermal Degradation Products of Wood - Gas Chromatographic Separation and Mass Spectrometric Characterization of Monomeric Lignin Derived Product. Holz als Roh-und Werkstoff 48. S. 281-285.

- FAIX, O.; MEIER, D.; FORTMANN, I. (1990b):
Thermal Degradation Products of Wood - A Collection of Electronimpact (EI) Mass Spectra of Monomeric Lignin Derived Products. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48. S. 351-354.
- FAIX, O.; MEIER, D.; GROBE, I. (1987):
Studies on Isolated Lignins and Lignins in Woody Materials by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry and off-line Pyrolysis-Gas Chromatography with Flame Ionization Detection. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 14. S. 135-148.
- FAIX, O.; SCHWEERS, W. (1974):
Comparative Investigations on Polymer Models of Lignins (dhps) of Different Composition. 5. H-1-NMR Spectroscopic Investigations. *Holzforschung* 28. S. 179-185.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. (1989):
Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions. De Gruyter. Berlin. S. 613 p..
- FERGUS, B.J.; GORING, D.A.I. (1970a):
The Location of Guaiacyl and Syringyl Lignins in Birch Xylem Tissue. *Holzforschung* 24. S. 113-117.
- FERGUS, B.J.; GORING, D.A.I. (1970b):
The Distribution of Lignin In Birch Wood as Determined by Ultraviolet Microscopy. *Holzforschung* 24. S. 118-124.
- FRATINI, E.; BONINI, M.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; TEIXEIRA, J.; BAGLIONI, P. (2006):
SANS Analysis of the Microstructural Evolution during the Aging of Pyrolysis Oils from Biomass. American Chemical Society (Akzeptiert: 13. Oktober 2005)
- FREEL, B. A.; GRAHAM, R. G.; HUFFMANN, D. R. (1996):
Commercial aspects of Rapid Thermal Processing (RTM). In: BRIDGWATER, A. V.; HOGAN, E. (eds): *Bio-oil Production and Utilization*. CPL-Press. Newbury. S. 86-95.
- FREEL, B.; GRAHAM, R.G.; GIROUX; R. (2005):
Natural resin formulations. US-Patent No 6 844 420.
- GAGNAIRE, D.; ROBERT, D. (1977):
Polymer Model of Lignin (dhp) C-13 Selectively Labeled at Benzylic Positions - Synthesis and NMR-Study. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* 178. S. 1477-1495.
- GARCIA, A.N.; FONT, R.; MARCILLA, A. (1995):
Kinetic-Study of the Flash Pyrolysis of Municipal Solid-Waste in a Fluidized-Bed Reactor at High-Temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 31. S. 101-121.
- GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; RODRIGUE, D.; ROY, C. (2006):
Multiphase structure of bio-oils. *Energy & Fuels* 20. S. 364-375.
- GÄRTNER, A.; GELLERSTEDT, G.; TAMMINEN, T. (1999):
Determination of phenolic hydroxyl groups in residual lignin using a modified UV-method. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 14. S. 163-170.

- GELLERSTEDT, G. (1992a):
Chemical Degradation Methods : Permanganate Oxidation. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (eds): *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag. Berlin. S. 322-333.
- GELLERSTEDT, G. (1992b):
Determination of Molecular Weight, Size, and Distribution. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (eds): *Methods in Lignin Chemistry*. Springer. Berlin. S. 487-497.
- GELLERSTEDT, G.; GUSTAFSSON, K. (1987):
Structural Changes in Lignin during Kraft Cooking. Part 5. Analysis of Dissolved Lignin by Oxidative Degradation. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 7. S. 65-80.
- GELLERSTEDT, G.; GUSTAFSSON, K.; NORTHEY, R.A. (1988):
Structural Changes in Lignin during Kraft Cooking, Part 8. Birch Lignin. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 3. S. 87-94.
- GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E.L. (1984):
Structural Changes in Lignin during Kraft Pulping. *Holzforschung* 38. S. 151-158.
- GIERER, J. (1982a):
The Chemistry of Delignification - a General Concept. *Holzforschung* 36. S. 43-51.
- GIERER, J. (1982b):
The Chemistry of Delignification - a General Concept . 2. *Holzforschung* 36. S. 55-64.
- GILBERT, K.E.; GAJEWSKI, J.J. (1982):
Coal-Liquefaction Model Studies - Free-Radical Chain Decomposition of Diphenylpropane, Dibenzyl Ether, and Phenyl Ether Via Beta-Scission Reactions. *Journal of Organic Chemistry* 47. S. 4899-4902.
- GIROUX, R.; FREEL, B.; GRAHAM, R. (2003):
Natural resin formulations. US-Patent No 6 555 649.
- GLASSER, W.G. (1998):
Persönliche Mitteilung (1994). Zitiert nach: FAIX, O.; ANDERSON, B.; ZAKIS, G.: Carbonyl Group Determination by Oximation and FTIR . *Holzforschung* 52. S. 268-274.
- GLASSER, W.G.; DREW, S.W.; HALL, P.L. (1998):
Annual Report to NSF (1980). Zitiert nach: FAIX, O.; ANDERSON, B.; ZAKIS, G.: Carbonyl Group Determination by Oximation and FTIR. *Holzforschung* 52. S. 268-274.
- GOLDSCHMID, O. (1953):
The Effect of Alkali and Strong Acid on the Ultraviolet Absorption Spectrum of Lignin and Related Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 75. S. 3780-3783.
- GOLDSCHMID, O. (1954):
Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparations by ultraviolet spectrophotometry. *Anal. Chem.* 26. S. 1421-1423.

- GRAVITIS, J.; VEDERNIKOV, N.; ZANDERSONS J.; KOKOREVICS A. (2000):
Furfural and Levoglucosan Production von Decidious Wood and Agricultural Wastes.
Chemicals and Materials from Renewable Resources. Amer. Chem. Soc.. New Orleans.
S. 110-122.
- GUST, S.; MC LELLAN, R.J.; MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, G.V.C. (2003):
Determination of Fuel Quality Standarts for Biomass- Derived Pyrolysis Liquids. In:
BRIDGEWATER, A. V. (ed): Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste. CLP
Press. Newbury. UK. S. 161-169.
- HANSER, C. (2002):
Strukturelle Untersuchungen, Reaktionen und Anwendung von Flash-Pyrolyseölen aus
Biomasse. Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie
- HARDELL, H.L. (1993):
Characterization of Impurities in Pulp and Paper Products Using Pyrolysis-Gas
Chromatography Mass-Spectrometry, Including Direct Methylation. Journal of
Analytical and Applied Pyrolysis 27. S. 73-85.
- HATAKEYAMA, H. (1992):
Thermal Analysis. In: LIN, S.Y.; DENCE, C. W. (eds): Methods in Lignin Chemistry.
Springer Verlag. Berlin. S. 200-214.
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. (1995):
Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science. Wiley. New
York. S. 158.
- HAWKES, G.E.; SMITH, C.Z.; UTLEY, J.H.P.; CHUM, H.L. (1986):
Key Structural Features of Acetone-Soluble Phenol-Pulping Lignins by H-1 and C-13
NMR-Spectroscopy. *Holzforschung* 40. S. 115-123.
- HEMMINGSON, J.A. (1983):
The Structure of Lignin from Pinus-Radiata Exploded Wood. *Journal of Wood
Chemistry and Technology* 3. S. 289-312.
- HEMPFLING, R.; SCHULTEN, H.R. (1990):
Chemical Characterization of the Organic-Matter in Forest Soils by Curie-Point
Pyrolysis Gc Ms and Pyrolysis Field-Ionization Mass-Spectrometry. *Organic
Geochemistry* 15. S. 131-145.
- HEMPFLING, R.; ZECH, W.; SCHULTEN, H.-R. (1988):
Chemical composition of the organic matter in forest soils: 2. Moder Profile. *Soil Sci.*
146. S. 262-276.
- HENRICH, E. (2004):
Fast Pyrolysis of Biomass with a Twin Screw Reactor - a First BTL Step. *PyNe
Newsletter*. Aston University. Birmingham. UK. S. 6-7.
- HENRICH, E.; DINJUS, E. (2003):
Tar-free, high pressure synthesis gas from biomass. In: BRIDGEWATER, A. V. (ed):
Pyrolysis and Gasification of Biomass und Waste. Proceedings of an Expert Meeting.
Strasbourg, France, 30 September - 1 October 2002. CPL Press. Newbury. S. 511-526.

- HENRICH, E.; DINJUS, E.; MEIER, D. (2004):
Synthesegas aus verflüssigter Biomasse, unveröffentlicht.
- HENRICH, E.; DINJUS, E.; MEIER, D. (2005):
Verfahren zur Vergasung von Pyrolysekondensaten. Deutsches Patent. Patent Nr.: DE 103 45 672 A1.
- HERGERT, H. L. (1971):
Infrared Spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (eds): Lignins - occurrence, formation, structure and reactions. Wiley Interscience. New York. S. 267-297.
- HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B. (1995):
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 5. Aufl. Thieme. Stuttgart.
- HILLIS, W.E.; URBACH, G. (1959):
Reaction of polyphenols with formaldehyde. J. Appl. Chem 9. S. 665-673.
- HIMMELBLAU, A. (1991):
Method and apparatus for producing water-soluble resin and resin product made by that method. US-Patent No 5 034 498.
- HON, D. N.-S. (1992):
Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy. In: LIN, S.Y.; DENCE, C. W. (eds): Methods in Lignin Chemistry. Springer Verlag. Berlin. S. 274-286.
- HUMMEL, D.O.; DÜSSEL, H.J.; CZYBULKA, G.; WENZEL, N.; HOLL, G. (1985):
Analytical Pyrolysis of Copolymers. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy 41. S. 279-290.
- JACOBS, A.; DAHLMAN, O. (2000):
Absolute molar mass of lignins by size exclusion chromatography and MALDI-TOF mass spectroscopy. Nordic Pulp & Paper Research Journal 15. S. 120-127.
- KAMINSKY, W.; MEIER, D.; PULS, J. (2005):
Chemisch-technische Verwertung von Biomasse. In: DITTMAYER, R.; KEIM, W.; KREYSA, G.; OBERHOLZ, A. (eds): Winnacker/Küchler, Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 5: organische Zwischenverbindungen, Polymere. Wiley-VCH. S. 1215-1375.
- KAMINSKY, W.; SINN, H. (1978):
Energy-Free Raw-Materials Extraction by Pyrolysis of Waste Plastics and Used Tires. Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie 31. S. 199.
- KARHUNEN, P.; MIKKOLA, J.; BRUNOW, G. (1997):
The Behavior of Dibenzodioxocin Structures in Lignin during Alkaline Pulping Processes. Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulp. Chem. 9. - 12. Juni. Montreal, Canada. Vol. 1. . S. R1-1 - R1-3.
- KARHUNEN, P.; MIKKOLA, J.; BRUNOW, G. (1998):
Novel Redox Reactions of Dibenzodioxocin Structures in Lignin during Alkaline Pulping Processes. Proc. 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. 30. August - 2. September. Aveiro, Portugal. S. 117-120.

- KARHUNEN, P.; RUMMAKKO, P.; SIPILÄ, J.; BRUNOW, G.; KILPILÄINEN, I. (1995):
Dibenzodioxocins; A novel Type of Linkage in Softwood Lignins. *Tetrahedron Letter* 36. S. 169-170.
- KERR, J. A. (1985):
Strengths of Chemical Bonds. In: WEAST, R. C. (ed): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 66th. Edition. CRC Press. Boca Raton, USA. S. F-174-F189.
- KILPELÄINEN, I.; ÄMMÄLAHTI, E.; BRUNOW, G.; ROBERT, D. (1994):
Application of Three-Dimensional HMQC-HOHAHA NMR Spectroscopy to Wood Lignin, a Natural Polymer. *Tetrahedron Letter* 35. S. 9267-9270.
- KILPELÄINEN, I.; SIPILÄ, J.; ÄMMÄLAHTI, E.; KARHUNEN, P.; TOIKKA, M.; BRUNOW, G. (1996):
Novel 2- and 3-Dimensional NMR Methods in the Search for Lignin Chemical Structure. *Proc. 4th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. 8. - 11. September, Stresa, Italien. S. 56-60.
- KLAUBERT, H. (2002):
Untersuchungen zur Wirbelschichtpyrolyse von Holzpartikeln. Diplomarbeit. Fachhochschule Hamburg, Fachbereich Naturwissenschaftliche Technik. S. 68 p..
- KLEIN, M.T.; VIRK, P.S. (1983):
Model Pathways in Lignin Thermolysis. 1. Phenethyl Phenyl Ether. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 22. S. 35-45.
- KLINGBERG, A.; ODERMATT, J.; MEIER, D. (2005):
Influence of parameters on pyrolysis-GC/MS of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74. S. 104-109.
- KOSIKOVA, B.; POLCIN, J.; JONIAK, D. (1973):
NMR-Studies on Lignin-Carbohydrate Complexes. *Holzforschung* 27. S. 59-64.
- KOSSIAKOFF, A.; RICE, F.O. (1943):
Thermal Decomposition of Hydrocarbons, Resonance Stabilization and Isomerization of Free Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 65. S. 590.
- KOVARSKII, A.L.; LOPATIN, S.I.; KASPAROV, V.V.; TIKHONOV, N.A.; OLEINIK, E.F. (1998):
EPR study of liquid-crystalline vectra copolyester. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya a & Seriya B* 40. S. 1803-1808.
- KREBER, B.; FERNANDEZ, M.; MCDONALD, A.G. (1998):
Migration of kiln brown stain precursors during the drying of radiata pine sapwood. *Holzforschung* 52. S. 441-446.
- KRINGSTAD, K.P.; MÖRCK, R. (1983):
C-13-NMR Spectra of Kraft Lignins. *Holzforschung* 37. S. 237-244.
- KURODA, K.; IZUMI, A. (1997):
Analysis of Lignin by Pyrolysis-Methylation:
Pyrolysis products derived from β -O-4, β - β , β -5, and β -1 substructures. *Mokuzai Gakkaishi* 43. S. 112-114.

- KURODA, K.; NAKAGAWA-IZUMI, A.; DIMMEL, D.R. (2002):
Pyrolysis of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH):
Products stemming from beta-5 substructures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50. S. 3396-3400.
- KURODA, K.; NISHIMURA, N.; IZUMI, A.; DIMMEL, D.R. (2002):
Pyrolysis of lignin in the presence of tetramethylammonium hydroxide: A convenient
method for S/G ratio determination. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50. S.
1022-1027.
- KURODA, K.; YAMAGUCHI, A.; SAKAI, K. (1994):
Analysis of Sugi Wood and its Lignin Preparations by Pyrolysis Gaschromatography.
Mokuzai Gakkaishi 40. S. 987-995.
- KUZINA, S.I.; DEMIDOV, S.V.; BREZGUNOV, A.Y.; POLUEKTOV, O.G.; GRINBERG,
O.Y.; DUBINSKII, A.A.; MIKHAILOV, A.I.; LEBEDEV, Y.S. (1993):
Study of Free-Radical Centers in Lignin with 2-mm Band ESR Spectroscopy.
Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya a & Seriya B 35. S. A798-A802.
- LAI, Y.Z.; FUNAOKA, M. (1993):
The Distribution of Phenolic Hydroxyl Groups in Hardwood Lignins. *Journal of Wood
Chemistry and Technology* 13. S. 43-57.
- LANDUCCI, L.L. (1985):
Quantitative C-13 NMR Characterization of Lignin .1. a Methodology for High-
Precision. *Holzforschung* 39. S. 355-359.
- LAPIERRE, C. (2006):
persönliche Mitteilung.
- LAPIERRE, C.; LALLEMAND, J.Y.; MONTIES, B. (1982):
Evidence of Poplar Lignin Heterogeneity by Combination of C-13 and H-1-NMR
Spectroscopy. *Holzforschung* 36. S. 275-282.
- LAPIERRE, C.; MONTIES, B.; ROLANDO, C. (1985):
Thioacidolysis of Lignin - Comparison with Acidolysis. *Journal of Wood Chemistry
and Technology* 5. S. 277-292.
- LAPIERRE, C.; MONTIES, B.; ROLANDO, C. (1986a):
Preparative Thioacidolysis of Spruce Lignin - Isolation and Identification of Main
Monomeric Products. *Holzforschung* 40. S. 47-50.
- LAPIERRE, C.; MONTIES, B.; ROLANDO, C. (1986b):
Thioacidolysis of Poplar Lignins - Identification of Monomeric Syringyl Products and
Characterization of Guaiacyl-Syringyl Lignin Fractions. *Holzforschung* 40. S. 113-118.
- LAPIERRE, C.; MONTIES, B.; ROLANDO, C. (1988):
Thioacidolyses of Diazomethane-Methylated Pine Compression Wood and Wheat
Straw In situ Lignins. *Holzforschung* 42. S. 409-411.
- LAPIERRE, C.; POLLET, B.; MONTIES, B.; ROLANDO, C. (1991):
Thioacidolysis of Spruce Lignin - GC-MS Analysis of the Main Dimers Recovered after
Raney-Nickel Desulfuration. *Holzforschung* 45. S. 61-68.

- LAPIERRE, C.; POLLET, B.; ROLANDO, C. (1995):
New Insights Into the Molecular Architecture of Hardwood Lignins by Chemical Degradative Methods. *Research on Chemical Intermediates* 21. S. 397-412.
- LAPIERRE, C.; ROLANDO, C. (1988):
Thioacidolyses of Pre-Methylated Lignin Samples from Pine Compression and Poplar Woods. *Holzforschung* 42. S. 1-4.
- LARSSON, S.; MIKSCHE, G.E. (1969):
Gaschromatographische Analyse von Ligninoxidationsprodukten. III. Oxidativer Abbau von methyliertem Björkman-Lignin (Fichte). *Acta Chemica Scandinavica* 23. S. 3337-3351.
- LEDE, J.; DIEBOLD, J. P.; PEACOCKE, G. V. C.; PISKORZ, J. (1997):
The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials. In: BRIDGWATER, A. V.; BOOCOCK, D. G. B. (eds): *Development in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackie Academic & Professional. S. 27-42.
- LEDE, J.; DIEBOLD, J. P.; PEACOCKE, G. V. C.; PISKORZ, J. (1999):
The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials. In: BRIDGWATER, A.; CZERNIK, S.; DIEBOLD, J.; MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. (eds): *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. CPL Press. Newbury, UK.
- LEHNEN, R. (2006):
persönliche Mitteilung.
- LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H.R. (1999):
Advances in analytical pyrolysis of soil organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49. S. 359-383.
- LEINWEBER, P.; WEHNER, A.; SCHULTEN, H.-R. (2001):
Qualitätsbeurteilung von Komposten aus Bioabfällen mit klassischen biologischen und chemischen sowie mit modernen spektroskopischen Methoden. *ATV-Handbuch*. Verlag Ernst. Berlin. S. 493-515.
- LINDNER, A.; WEGENER, G. (1990):
Characterization of Lignins from Organosolv Pulping according to the Organocell Process. Part 4. Permanganate Oxidation and Thioacidolysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 10. S. 351-363.
- LÜDEMANN, H.D.; NIMZ, H. (1974a):
C-13-NMR Spectra of Lignins. 1. Chemical-Shifts of Monomeric and Dimeric Model Substances. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* 175. S. 2393-2407.
- LÜDEMANN, H.D.; NIMZ, H. (1974b):
C-13-NMR Spectra of Lignins. 2. Beech and Spruce Bjorkman Lignin. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* 175. S. 2409-2422.
- LUDWIG, C.H.; MCCARTHY, J.L.; NIST, B.J. (1964):
Lignin. 12. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Protons in Compounds Related to Lignin. *Journal of the American Chemical Society* 86. S. 1186-1191.

- LUDWIG, C.H.; MCCARTHY, J.L.; NIST, B.J. (1964):
Lignin. 13. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Protons in Acetylated Lignins. *Journal of the American Chemical Society* 86. S. 1196-1199.
- LUNDQUIST, K. (1992):
Proton (1H) NMR Spektroskopie. In: LIN, S.Y.; DENCE, C. W. (eds): *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Verlag. Berlin. S. 242-249.
- LUO, Z.Y.; WANG, S.R.; CEN, K.F. (2005):
A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor. *Renewable Energy* 30. S. 377-392.
- MAGGI, R.; DELMON, B. (1994):
Comparison between Slow and Flash Pyrolysis Oils from Biomass. *Fuel* 73. S. 671-677.
- MARCHESSAULT, R.H.; COULOMBE, S.; MORIKAWA, H.; ROBERT, D. (1982):
Characterization of Aspen Exploded Wood Lignin. *Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie* 60. S. 2372-2382.
- MARQUES, A.V.; PEREIRA, H.; MEIER, D. (1996):
Isolation and characterization of a guaiacyl lignin from saponified cork of *Quercus suber* L.. *Holzforschung* 50. S. 393-400.
- MASCHIO, G.; LUCCHESI, A.; KOUFOPANOS, C. (1992):
Study of kinetic and transfer phenomena in the pyrolysis of biomass particles. In: BRIDGWATER, A. V. (ed): *Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Volume 2*
Third Conference, Interlaken, May 11-15, 1992. Blackie Academic & Professional. London. S. 746-759.
- MASUKU, C.P. (1990):
Thermal reactions of the bonds in lignin. III. Thermolysis of alkylphenols. *Holzforschung* 44. S. 469-475 .
- MASUKU, C.P. (1991):
Thermal reactions of the bonds in lignin. IV. Thermolysis of dimethoxyphenols. *Holzforschung* 45. S. 181-190.
- MASUKU, C.P.; VUORI, A.; BREDENBERG, J.B-SON (1988):
Thermal reactions of the bonds in lignin. I. Thermolysis of 4-propylguaiacol. *Holzforschung* 42. S. 361-368.
- MEGURO, S.; XU, H.; LAI, Y.Z. (1998):
Reactivity of Lignin Diphenylmethane Model Dimers. *Holzforschung* 52. S. 175-179.
- MEIER, D. (2001):
Pyrolyse. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. (eds): *Energie aus Biomasse- Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer-Verlag. Berlin.
- MEIER, D. (2006):
persönliche Mitteilung, Publikation in DGMK-Tagungsband Velen VII vorgesehen.

- MEIER, D.; FAIX, O. (1992):
Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry. In: LIN, S.Y.; DENCE, C. W. (eds): *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Verlag. Berlin. S. 233-241.
- MEIER, D.; FAIX, O. (1999):
State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - a review. *Bioresource Technology* 68. S. 71-77.
- MEIER, D.; HENRICH, E. (2004):
Energie, Kraftstoffe und Chemikalien aus Pyrolyseflüssigkeit. *Pyrolyse und Vergasungsverfahren in der Energietechnik- Bio- Fuel- Konzepte*, Schriftenreihe 16 / 2004. Verlag Saxonica. Freiberg. S. 477-497.
- MEIER, D.; JESUSSEK, G.; RADTKE, S. (2003):
Chemical Stability of Wood Fast Pyrolysis Liquids. In: BRIDGWATER, A. V. (ed): *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*. CPL-Press. Newbury, UK. S. 221-228.
- MEIER, D.; LARIMER, D.R.; FAIX, O. (1986):
Direct Liquefaction of Different Lignocellulosics and Their Constituents 1. Fractionation, Elemental Composition. *Fuel* 65. S. 910-915.
- MEIER, D.; LARIMER, D.R.; FAIX, O. (1986):
Direct liquefaction of different lignocellulosics and their constituents 2. Molecular weight determination, gas chromatography, IR spectroscopy. *Fuel* 65. S. 916-921.
- MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, G. V. C. (1997):
Properties of fast pyrolysis liquids: status of test methods. In: BRIDGWATER, A.V.; BOOCOOCK, D.G.B. (eds): *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Chapman & Hall. London. S. 391-408.
- MEIER, D.; SCHÖLL, S.; KLAUBERT, H. (2004):
New Ablative Pyrolyser in Operation in Germany. *PyNe Newsletter*. Aston University. Birmingham. UK. S. 1-3.
- MEIER, D.; SCHOLZE, B. (1997):
Fast pyrolysis liquid characteristics. In: KALTSCHMITT, M.; BRIDGWATER, A. V. (eds): *Biomass Gasification and Pyrolysis - State of the Art and Future Prospects*. CPL Press. Newbury, UK. S. 431-441.
- METZGER, J. (1979):
Chemical Ionization Mass-Spectroscopy of Lignins. *Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie* 295. S. 45-46.
- METZGER, J.O.; BICKE, C.; FAIX, O.; TUSZYNSKI, W.; ANGERMANN, R.; KARAS, M.; STRUPAT, K. (1992):
Matrix-Assisted Laser Desorption Mass-Spectrometry of Lignins. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 31. S. 762-764.
- MILNE, T.; AGBLEVOR, F.; DAVIS, M.; DEUTCH, S.; JOHNSON, D. (1997):
A review of the chemical composition of fast pyrolysis oils from biomass. In: BRIDGWATER, A. V.; BOOCOOCK, D. G. B. (eds): *Developments in thermochemical biomass conversion, Volume 1. Fourth Conference, Banff/Canada, 1996*. Blackie Academic & Professional. London. S. 408-424.

- MILNE, T.A.; CHUM, H.L.; AGBLEVOR, F.; JOHNSON, D.K. (1992):
Standardized Analytical Methods. Biomass & Bioenergy 2. S. 341-366.
- MOLDOVEANU, S. C. (1998):
Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers.. Elsevier. Amsterdam.
- MÖRCK, R.; KRINGSTAD, K.P. (1985):
C-13-NMR Spectra of Kraft Lignins .2. Kraft Lignin Acetates. Holzforschung 39. S. 109-119.
- MURATA, M.; SAITO, S.; AMANO, A.; MAEDA, S. (1973):
J. Chem. Eng. Jpn. 6. S. 252.
- MURATA, M.; SAITO, S.; AMANO, A.; MAEDA, S. (1974):
J. Chem. Eng. Jpn. 7. S. 389.
- NETO, C.P.; CORDEIRO, N.; SECA, A.; DOMINGUES, F.; GANDINI, A.; ROBERT, D. (1996):
Isolation and characterization of a lignin-like polymer of the cork of *Quercus suber* L.. Holzforschung 50. S. 563-568.
- NICOLAIDES, G.M. (1984):
PhD-Thesis, University of Waterloo.
- NIMZ, H. (1969):
Cleavage of Ether Compounds Via Adjacent Mercapto Groups . Model Studies on Lignin Decomposition with Thioacetic Acid. Chemische Berichte-Recueil 102. S. 3803-3810.
- NIMZ, H.; LÜDEMANN, H.D. (1974):
C-13-NMR Spectra of Lignins. 5. Oligomeric Model Substances of Lignin. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics 175. S. 2577-2583.
- NIMZ, H.H. (1974):
Das Lignin der Buche - Entwurf eines Konstitutionsschemas. Angew. Chemie 86. S. 336-344.
- NIMZ, H.H.; ROBERT, D.; FAIX, O.; NEMR, M. (1981):
Carbon-13 NMR Spectra of Lignins, 8. Structural Differences between Lignins of Hardwoods, Softwoods, Grasses and Compression Wood. Holzforschung 35. S. 16-26.
- OASMAA, A.; KUOPPALA, E. (2003):
Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. Energy & Fuels 17. S. 1075-1084.
- OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; GUST, S.; SOLANTAUSTA, Y. (2003):
Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. Energy & Fuels 17. S. 1-12.
- OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. (2003):
Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. Energy & Fuels 17. S. 433-443.

- OASMAA, A.; KYTÖ, M.; SIPILÄ, K. (2001):
Pyrolysis oil combustion tests in an industrial boiler. In: BRIDGEWATER, A. V. (ed):
Progress in Thermochemical Conversion, Volume 2. Fifth Conference, Telfs/Austria,
September 18-22, 2000. Blackwell Science. Oxford. S. 1468-1481.
- OASMAA, A.; LEPPÄMÄKI, E.; KOPONEN, P.; LEVANDER, J.; TAPOLA, E. (1997):
Physical characterisation of biomass-based pyrolysis liquids. Application of standard
fuel oil analyses. VTT Publications 306
- OASMAA, A.; MEIER, D. (2002):
Analysis, characterisation and test methods of fast pyrolysis liquids. In:
BRIDGEWATER, A. V. (ed): Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook Volume 2. CLP
Press. Newbury. S. 23-35.
- OASMAA, A.; SIPILÄ, K.; SOLANTAUSTA, Y.; KUOPPALA, E. (2005):
Quality improvement of pyrolysis liquid: Effect of light volatiles on the stability of
pyrolysis liquids. Energy & Fuels 19. S. 2556-2561.
- OBST, J.R. (1983):
Analytical Pyrolysis of Hardwood and Softwood Lignins and its Use in Lignin-Type
Determination of Hardwood Vessel Elements. Journal of Wood Chemistry and
Technology 3. S. 377-397.
- OECD (2006):
OECD Environmental Outlook for the Chemicals Industry.
<https://www.oecd.org/dataoecd/7/45/2375538.pdf>
- OEHR, K.H.; SCOTT, D.S.; CZERNIK, S. (1993):
Method of producing calcium salts from biomass. US-Patent No 5 264 623.
- ÖNNERUD, H. (2003):
Lignin structures in normal and compression wood. Evaluation by thioacidolysis using
ethanethiol and methanethiol. Holzforschung 57. S. 377-384.
- ÖNNERUD, H.; GELLERSTEDT, G. (2003a):
Inhomogeneities in the chemical structure of hardwood lignins. Holzforschung 57. S.
255-265.
- ÖNNERUD, H.; GELLERSTEDT, G. (2003b):
Inhomogeneities in the chemical structure of spruce lignin. Holzforschung 57. S. 165-
170.
- OPEC (2006):
<http://www.opec.org/library/FAQs/PetrolIndustry/q2.htm>.
- PANAGIOTIS, N. (1998):
Binders for the wood industry made with pyrolysis oil. Newsletter of the PyNe-Network
6, Aston University, Birmingham. S. 6.
- PISKORZ, J.; MAJERSKI, P.; RADLEIN, D.; SCOTT, D.S. (1989):
Conversion of Lignins to Hydrocarbon Fuels. Energy & Fuels 3. S. 723-726.

- PISKORZ, J.; SCOTT, D.S.; RADLEIN, D. (1988):
Composition of Oils Obtained by Fast Pyrolysis of Different Woods. *Acs Symposium Series 376*. S. 167-178.
- PISKORZ, J.; SCOTT, D.S.; RADLEIN, D. (1995):
Mechanisms of the fast pyrolysis of biomass: comments on some sources of confusion..
Presented at *Frontiers of Pyrolysis: Biomass conversion and Polymers Recycling Conference*, Breckenridge.
- PYNE (2006):
Pyrolysis Oil Combustion tests in an industrial boiler. http://www.pyne.co.uk/?_id=4
- PYTEC (2006):
<http://www.pytecsite.de/index.htm>.
- RADLEIN, D. (1999):
The production of chemicals from fast pyrolysis bio-oils. In: BRIDGWATER, A. V. (ed): *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. CLP Press. Newbury / UK. S. 164-188.
- RADLEIN, D. (2002):
Study of levoglucosan production - a review. In: BRIDGWATER, A. V. (ed): *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. Volume 2. CPL Press. Newbury. S. 205-242.
- RADLEIN, D.S.G.; PISKORZ, J.; SCOTT, D.S. (1987):
Lignin Derived Oils from the Fast Pyrolysis of Poplar Wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 12. S. 51-59.
- RALPH, J. (1996a):
NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds.
<http://www.dfrc.wisc.edu/software/nmrdb796.pdf>.
- RALPH, J. (1996b):
NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds Part I.
<http://www.dfrc.wisc.edu/software/StrucInd.pdf>.
- REALE, S.; DI TULLIO, A.; SPREDI, N.; DE ANGELIS, F. (2004):
Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins. *Mass Spectrometry Reviews* 23. S. 87-126.
- REBICK, C. (1983):
Pyrolysis of Heavy Hydrocarbons. In: ALBRIGHT, L.; CYRNES, B.; CORCORAN, W. (eds): *Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice*. Academic Press. New York.
- REJUN, Z. (1993):
Fundamentals of Pyrolysis in Petrochemistry and Technology. CRC-Press. Boca Raton.
- RICE F.O. (1933):
The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of free Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 55. S. 3035.
- RICHARDS, G.N. (1988):
Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 10. S. 251-255.

- ROBERT, D. (1992):
Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. In: LIN, S.Y.; DENCE, C. W. (eds): *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Verlag. Berlin. S. 250-273.
- ROCHA, J.D.; OLIVARES GOMEZ, E.; MESA PEREZ, J.M.; CORTEZ, L.A.B. (2004):
Bioware Process - a Fast Pyrolysis Technology for Biomass Development in Brazil. *PyNe Newsletter*. Aston University. Birmingham. UK. S. 8-9.
- ROLANDO, C.; MONTIES, B.; LAPIERRE, C. (1992):
Thioacidolysis. In: LIN, S.Y.; DENCE, C. W. (eds): *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Verla. Berlin. S. 334-349.
- RÖMPP (1995):
Chemie Lexikon CD. Thieme. Stuttgart.
- ROY, C.; LU, X.; PAKDEL, H. (2000):
Process for the production of phenolic-rich pyrolysis oils for use in making phenol-formaldehyde resole resins. US-Patent No 6 143 856.
- SAIZ-JIMENEZ, C. (1994):
Analytical Pyrolysis of Humic Substances - Pitfalls, Limitations, and Possible Solutions. *Environmental Science & Technology* 28. S. 1773-1780.
- SAKA, S.; GORING, D.A.I. (1988):
The Distribution of Lignin in White Birch Wood as Determined by Bromination with TEM-EDXA. *Holzforschung* 42. S. 149-153.
- SAKA, S.; HOSOYA, S.; ST-GERMAIN, F.G.T.; GORING, D.A.I. (1988):
A Comparison of the Bromination of Syringyl and Guaiacyl-Type Lignin. *Holzforschung* 42. S. 79-83.
- SAUNDERS, G.; BARTYLLA, B.; MEIBNER, R.; KAISER, T. (2005):
Der Einfluss engverteilter Polymerstandards in der Gel-Permeations-Chromatographie. *GIT Labor-Fachzeitschrift* 5. S. 386-390.
- SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H.-M. (1992):
The analysis of soil organic matter by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56. S. 1811.
- SCHOLZE, B. (2002):
Long-term Stability, Catalytic Upgrading, and Application of Pyrolysis Oils - Improving the Properties of a Potential Substitute for Fossil Fuels. Dissertation. Universität Hamburg. Fachbereich Biologie
- SCHOLZE, B.; HANSER, C.; MEIER, D. (2001):
Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part II. GPC, carbonyl groups, and C-13-NMR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58. S. 387-400.
- SCHOLZE, B.; MEIER, D. (2001):
Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 60. S. 41-54.

- SCHULTEN, H.R.; HALKET, J.M. (1986):
Rapid Characterization of Biomaterials by Field-Ionization. *Organic Mass Spectrometry* 21. S. 613-622.
- SCHULTEN, H.R.; SIMMLEIT, N.; MULLER, R. (1987):
High-Temperature, High-Sensitivity Pyrolysis Field-Ionization Mass-Spectrometry. *Analytical Chemistry* 59. S. 2903-2908.
- SCOTT, D.S.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D.; MAJERSKI, P. (1995):
Process for the production of anhydrosugars from lignin and cellulose containing biomass by pyrolysis. US-Patent No 5 395 455.
- SERIO, M.A.; CHARPENAY, S.; BASSILAKIS, R.; SOLOMON, P.R. (1994):
Measurement and Modeling of Lignin Pyrolysis. *Biomass & Bioenergy* 7. S. 107-124.
- SHAFIZADEH, F. (1982):
Chemistry of pyrolysis and combustion of wood. In: SARKANEN, K. V.; TILLMAN, D. A.; JAHN, E. C. (eds): *Progress in biomass conversion*. Academic Press. New York. S. 51-76.
- SIMONESCU, C.I.; DRAGOVOVA, R.; KUSMANOVA, D. (1981):
NMR-Spektroskopische Untersuchungen von Dioxanligninfraktionen. *Cellul Chem Technol* 15. S. 455-464.
- SINN, H.; KAMINSKY, W.; JANNING, J. (1976):
Processing of Plastic Waste and Scrap Tires Into Chemical Raw-Materials, Especially by Pyrolysis. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 15. S. 660-672.
- SINN, H.; KAMINSKY, W.; JANNING, J. (1979):
Recovery of Old Tyres and Vulcanized Rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 32. S. 23-32.
- SIPIILÄ, J.; ÄMMÄLAHTI, E.; KILPELÄINEN, I.; BUJANOVIC, B.; HORTLING, B.; MAUNU, S.-L.; UND BRUNOW, G. (1998):
On the Application of Multidimensional NMR Methods in the Search for Chemical Structure of Lignins in situ and in Pulp. *Proc. 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Aug. 30 - Sep. 2, Aveiro, Portugal. S. 465-467.
- SIPIILÄ, K.; KUOPPALA, E.; FAGERNAS, L.; OASMAA, A. (1998):
Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass & Bioenergy* 14. S. 103-113.
- SRZIC, D.; MARTINOVIC, S.; TOLIC, L.P.; KEZELE, N.; SHEVCHENKO, S.M.; KLASINC, L. (1995):
Laser-Desorption Fourier-Transform Mass-Spectrometry of Lignins. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 9. S. 245-249.
- STRADAL, J.A.; UNDERWOOD, G.L. (1995):
Process for producing hydroxyacetaldehyde. US-Patent No 5 393 542.
- TSIANTZI, S.; ATHANASSIADOU, E. (2000):
Wood adhesives made with pyrolysis oil. *PyNe Newsletter* 10. Aston University. Birmingham. S. 10-11.

- UNDERWOOD, G. (1992):
Commerzialisierung von schnellen Pyrolyseprodukten. In: HOGAN, E.; GRASSI, G.; BRIDGWATER, A. V. (eds): Thermal Processing. CPL-Press. Newbury. S. 226-228.
- VAN BOCHOVE, E.; COUILLARD, D.; SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H.R. (1996):
Pyrolysis-field ionization mass spectrometry of the four phases of cow manure composting. Soil Sci. Soc. Am. J. 60. S. 1781-1786.
- VAN DER HAGE, E.R.E.; MULDER, M.M.; BOON, J.J. (1993):
Strukturcharakterisierung von Ligninpolymeren durch temperaturaufgelöste In-Situ-Pyrolyse-Massenspektrometrie und Curie-Punkt-Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 25. S. 149-183.
- VAN DER KAADEN, A.; BOON, J.J.; DELEEUW, J.W.; DELANGE, F.; SCHUYL, P.J.W.; SCHULTEN, H.R.; BAHR, U. (1984):
Vergleich von analytischen Pyrolysetechniken zur Charakterisierung von Chitin. Analytical Chemistry 56. S. 2160-2165.
- VANCSO, G.; NAGY, T.T.; TURCSANYI, B.; KELEN, T.; TUDOS, F. (1982):
Konjugationslänge von Polyenylradikalen und Polyenen in thermisch abgebautem Polyvinylchlorid. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications 3. S. 527-532.
- VENDERBOSCH, R.H.; GANSEKOELE, E.; FLORIJN, J.F.; ASSINK, D. (2006):
Pyrolyse von Palmölresten in Malaysia. Thermalnet. Aston University. Birmingham. UK. S. 2-3.
- VERLEY, A.; BÖLSING, F. (1901):
Über quantitative Esterbildung und Bestimmung von Alkoholen resp. Phenolen. Chem. Ber. 34. S. 3354.
- VIEBÖCK, F.; SCHWAPPACH, A. (1930):
Eine neue Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 63. S. 2818-2823.
- VORHER, W. (1976):
Entwicklung eines kontinuierlichen Pyrolyseverfahrens zum Abbau von Phenollignin mit dem Ziel der Ligninverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Rückgewinnung von Phenol aus Abflüssen eines Phenolzellstoffprozesses; Dissertation, Universität Hamburg.
- WAMPLER, T. P. (1995):
Applied Pyrolysis Handbook. Marcel Dekker. New York.
- WEXLER, A.S. (1964):
Charakterisierung von Lignosulfonaten durch ultraviolette Spektrometrie. Anal. Chem. 36. S. 213-221.
- ZAKIS, G.F. (1994):
Funktionale Analyse von Ligninen und ihren Derivaten. Tappi Press. Atlanta. S. 94.
- ZHOU, J.; OEHR, K.; SIMONS, G.; BARRASS, G. (1997):
Simultane NO_x und SO_x Kontrolle durch BioLime. In: KALTSCHMITT, M.; BRIDGWATER, A. V. (eds): Biomass Gasification and Pyrolysis, State of the Art and Future Prospects. CPL-Press. Newbury. S. 490-494.

8 ANHANG

8.1 Temperaturverläufe der Pyrolysen

Die Temperaturverläufe wurden mittels eines analogen Schreibers während der Pyrolyse festgehalten. Die Höhe eines Kästchens (1 cm) repräsentiert die Zeit von 5 min. Die Zahlen von 40 bis 90 entsprechen den Temperaturen 400°C bis 900°C.

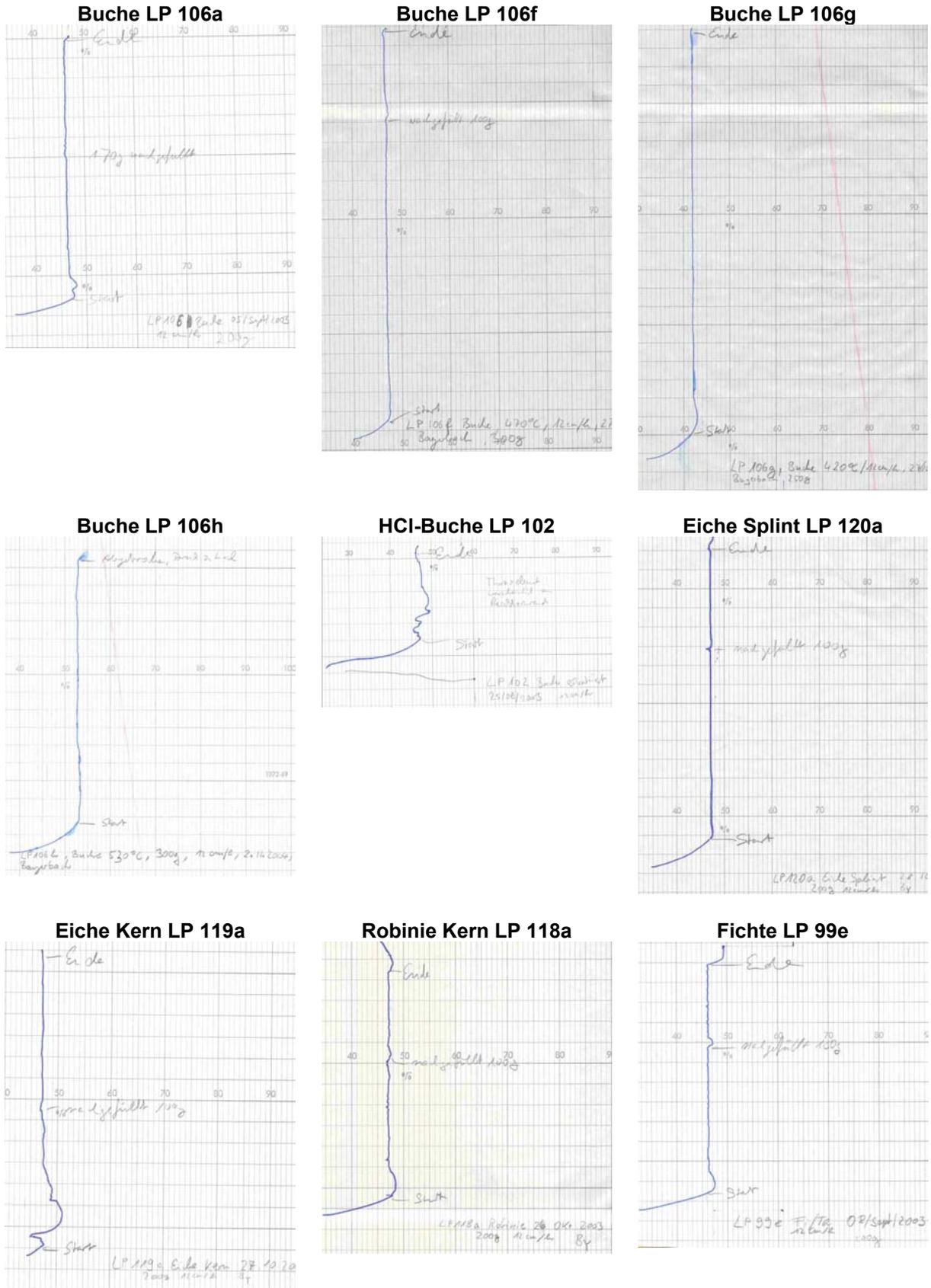


Abbildung 100: Temperaturführungen der Laborpyrolysen Teil 1

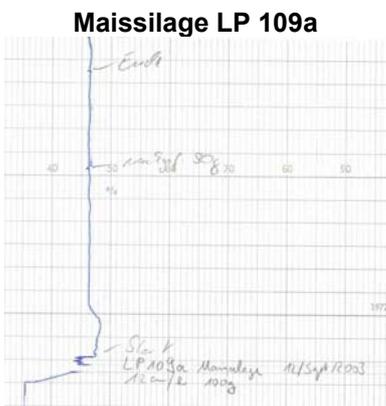
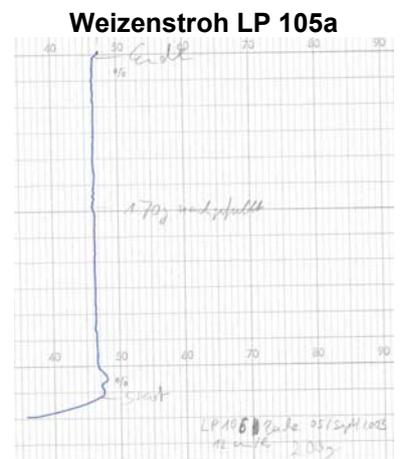
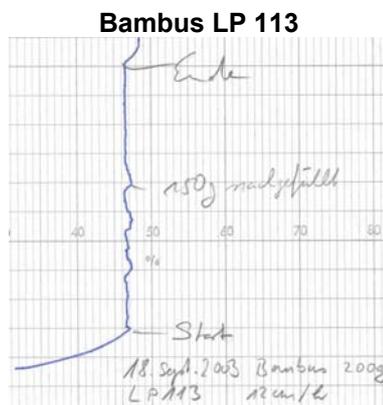
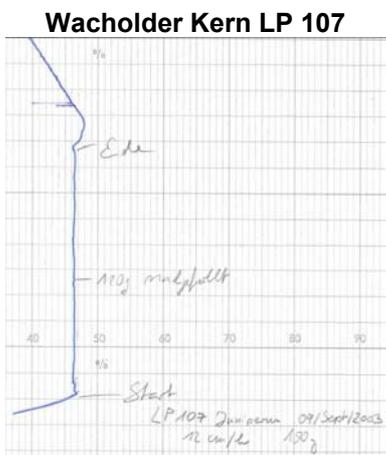
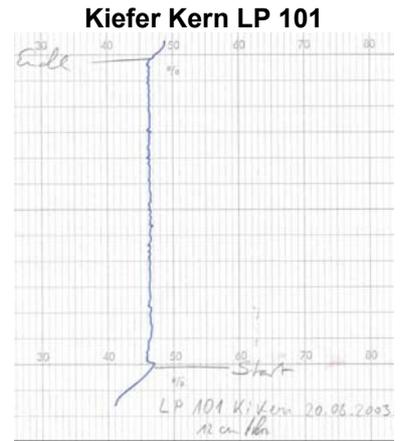
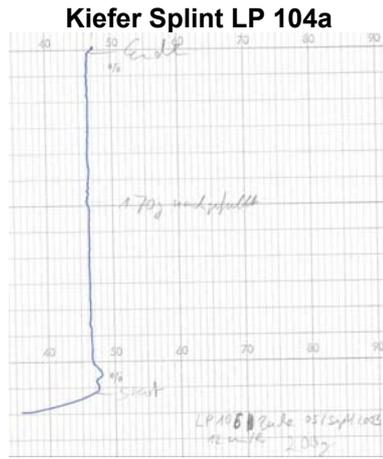
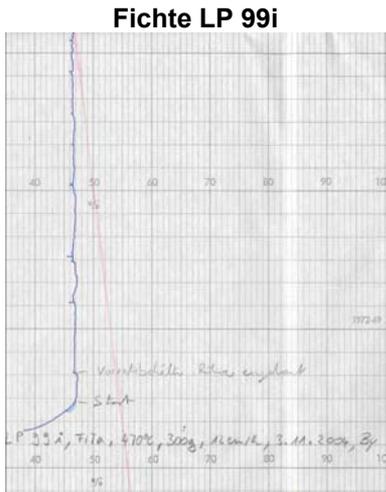


Abbildung 101: Temperaturführungen der Laborpyrolysen. Teil 2

8.2 Berechnungen

Pyrolyselignin

Tabelle 46: Elementaranalyse des Pyrolyselignins und berechnete Daten.

Elemente	Massenanteil [%] oder [g/100g]	Molare Masse [g/mol]	Stoffmenge [mol]	Stoffmengen-Anteil [%]
Kohlenstoff	67,5	12,0	5,6	42,4
Wasserstoff	6,0	1,0	6,0	45,2
Sauerstoff	26,5	16,0	1,7	12,5

Methoxygruppen: 11,0 % in Pyrolyselignin

Tabelle 47: Methoxygruppen in Pyrolyselignin und berechnete Daten.

Elemente	Atome in OMe [Anzahl]	Masse in OMe [%]	Massenantei l in OMe [%]	Massenantei l in PL [%]	Stoffmengenanteil in PL [%]
Kohlenstoff	1	12,0	38,7	4,26	2,7
Wasserstoff	3	3,0	9,7	1,06	8,0
Sauerstoff	1	16,0	51,6	5,68	2,7

Carbonylgruppen: 5,0 % in Pyrolyselignin

Tabelle 48: Carbonylgruppen in Pyrolyselignin und berechnete Daten.

Elemente	Atome in OMe [Anzahl]	Masse in C=O [%]	Massenantei l in C=O [%]	Massenantei l in PL [%]	Stoffmengenanteil in PL [%]
Kohlenstoff	1	12,0	42,9	2,14	1,4
Wasserstoff	0	0,0	0,0	0,00	0,0
Sauerstoff	1	16,0	57,1	2,86	1,4

Phenolische Hydroxylgruppen: 7,5 % in Pyrolyselignin

Tabelle 49: Phenolische Hydroxylgruppen und berechnete Daten.

Elemente	Atome in phen. OH [Anzahl]	Masse in phen. OH [%]	Massenantei l in phen. OH [%]	Massenantei l in PL [%]	Stoffmengenanteil in PL [%]
Kohlenstoff	0	0,0	0,0	0,00	0,0
Wasserstoff	1	1,0	5,9	0,44	3,3
Sauerstoff	1	16,0	94,1	7,06	3,3

Aliphatische Hydroxylgruppen: 2,5 % in Pyrolyselignin

Tabelle 50: Aliphatische Hydroxylgruppen und berechnete Daten.

Elemente	Atome in aliph. OH [Anzahl]	Masse in aliph. OH [%]	Massenantei l in aliph. OH [%]	Massenantei l in PL [%]	Stoffmengenanteil in PL [%]
Kohlenstoff	0	0,0	0,0	0,00	0,00
Wasserstoff	1	1,0	5,9	0,15	1,1
Sauerstoff	1	16,0	94,1	2,35	1,1

Übersicht

Tabelle 51: Prozentuale Massenverteilung der Elemente im Pyrolyselignin und den funktionellen Gruppen.

Elemente	Elementar- zusammen- setzung Pyrolyselignin [%]	Davon in funktionellen Gruppen				Rest [%]
		Methoxyl [%]	Carbonyl [%]	phen. OH [%]	aliph. OH [%]	
Kohlenstoff	67,5	4,26	2,14	0,00	0,00	61,1
Wasserstoff	6,0	1,06	0,00	0,15	1,1	4,8
Sauerstoff	26,5	5,68	2,86	2,35	1,1	12,0

8.3 Glossar

APCI/MS:	engl.: Atmospheric Pressure Chemical Ionisation/Mass Spectrometry
APCI:	engl.: Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
BFH:	Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft
C=O:	Carbonylgruppe
C ₉₀₀ :	100 C ₉ Einheiten im Lignin, gängige Bezugsgröße für Bindungen und funktionelle Gruppen
CI:	Chemische Ionisation
COSY:	engl.: Correlated Spectroscopy
DDDI:	Dihydro-dehydro-diisoeugenol (2-[3-methoxy-4-hydroxyphenyl]-3-methyl-5-propyl-7-methoxy-2,3-dihydrobenzofuran, DDDI)
DEPT:	engl.: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DHP:	Dehydrierungspolymerisat
ESI/MS:	engl.: Electron Spray Ionisation/Mass Spectrometry
FI/MS:	siehe Py-FI/MS
FI:	Feldionisation
FID:	Flammenionisationsdetektor
FTIR-Spektroskopie:	Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie
FZK:	Forschungszentrum Karlsruhe
GPC:	Gelpermeationschromatographie
HCl-Buche:	HCl behandelte Buche: 400g Buchenmehl wurde in 0,1 molarer HCl über 24 Stunden gewaschen
HMM:	engl.: high molar mass
HT-GC/MS:	Hochtemperatur-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
ICP-OES:	engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
KBr:	Kaliumbromid
LDI-TOF/MS:	engl.: Laser Desorption Ionisation –Time Of Flight Mass Spectrometry

LMM:	engl.: low molar mass
MALDI-TOF/MS:	engl.: Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation –Time Of Flight Mass Spectrometry
MWL:	Milled-Wood-Lignin
NMR:	engl.: Nuclear magnetic resonance
OMe:	Methoxylgruppe
PL:	Pyrolyselignin
PPE:	Phenethyl-Phenylether
Py-FI/MS:	engl.: Pyrolysis-Field Ionisation/Mass Spectrometry
RTI:	Resource Transform International
SANS:	engl.: small angle neutron scattering
Tato:	Tagestonnen
THF:	Tetrahydrofuran
VTT:	Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus

PUBLIKATIONEN

BAYERBACH, R.; MEIER, D. (2004):

Gelpermeationschromatographische (GPC) Untersuchungen an oligomeren Reaktionsprodukten (Pyrolyselignin) primärer Teere aus Biomassen. In: DEUTSCHE WISSENSCHAFTLICHE GESELLSCHAFT FÜR ERDÖL, ERDGAS UND KOHLE E.V. (ed): DGMK-Tagungsbericht 2004-1,19-21. April 2004, Velen. S. 219-226.

BAYERBACH, R.; MEIER, D. (2004):

Molecular weight characteristics of the water insoluble fraction of bio crude oil (pyrolytic lignin). In: VAN SWAAIJ, W. P. M.; FJÄLLSTRÖM, T.; HELM, P.; GRASSI, A. (eds): 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection - Proceedings of the World Conference, Rome, Italy. ETA-Florence. Florence, Italy. S. 1959-1962.

BAYERBACH, R.; NGUYEN, V. D.; SCHURR, U.; MEIER, D. (2006):

Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin) Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FI/MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. (im Druck, on-line verfügbar seit 4. April 2006 bei www.science-direct.com)

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Geburtsdatum: 18. März 1971
Geburtsort: Pforzheim
Nationalität: deutsch
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Ausbildung:

1977-1990: Schulausbildung, Pforzheim
Ottersteinrealschule 1987: Mittlere Reife
Heinrich-Wieland Gymnasium 1990 Abitur
1990-1991: Zivildienst Pflegeheim Landwasser, Freiburg
1992-1994: Universitätsstudium Mathematik, Hamburg
1994: Vordiplom Mathematik
1995-1997: Berufsausbildung zum Tischler, Hammoor
Tischlerei Büchner und Modi 1998: Gesellenbrief
1998-2002: Universitätsstudium Holzwirtschaft, Hamburg
2002: Diplom Holzwirtschaft
2003-2006: Promotion

Berufliche Tätigkeit:

1998: Selbstständigkeit als Tischlergeselle
1999-2002: Tutor für technische Mechanik und Thermodynamik, Universität Hamburg
2001-2002: Nachhilfelehrer für Auszubildende des Tischlerhandwerks, Landesbetrieb Erziehung und Berufsbildung Bergedorf
Ab 2003: Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Holzchemie an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg
Ab 2005: Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Holzphysik an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg