

Christian Hanser

**Strukturelle Untersuchungen, Reaktionen und
Anwendung von Flash-Pyrolyseölen
aus Biomasse**

**Strukturelle Untersuchungen,
Reaktionen und Anwendung
von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Christian Hanser
aus Hamburg

Hamburg 2002

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 1.1.1999 bis 31.6.2002 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt. Alle notwendigen praktischen Arbeiten wurden extern am Institut für Holzchemie und chemischer Technologie des Holzes an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg-Bergedorf vom 1.1.1999 bis 31.1.2002 ausgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky
2. Gutachter: Prof. Dr. W. - M. Kulicke

Datum der letzten mündlichen Prüfung: 09. 12. 02

Danksagung

Ich danke meinem Lehrer und Doktorvater, Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe Pyrolyse. Weiterhin danke ich ihm für die gewährte Freiheit der inhaltlichen Ausführung dieser Dissertation, sowie seinem Interesse am Fortschritt dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern der Pyrolyse-Gruppe sei gedankt für viele hilfreiche Diskussionen und das angenehme Klima, welches ich an so manchem Seminar-Mittwoch bzw. Freitag genießen konnte.

Vielen Dank natürlich an meinen Bürokollegen Dr. Chr. Gerdes, ohne dessen Hilfe ich nie nach Bergedorf und zu den Pyros gelangt wäre. Fachliche Diskussionen mit ihm waren stets interessant und fruchtbar, private stets gut gelaunt und aufmunternd.

Mein besonderer Dank gilt der Arbeitsgruppe Dr. D. Meier am *Institut für Holzchemie und Chemischen Technologie des Holzes* der BFH.

Ich danke Herrn Dr. D. Meier für die Betreuung, die Herr Prof. Dr. W. Kaminsky nicht immer übernehmen konnte.

Frau Silke Weidemann danke ich besonders für die Unterstützung im Labor und die zahllosen Analysen, die sie für mich anfertigte.

Allen anderen, als da wären:

Gudrun Jesussek, Silke Radtke, Ingrid Fortmann, Dr. Bodo Saake, Thorsten Kruse, Prof. Dr. O. Faix und die Damen des Sekretariats.

Weiterer Dank gilt meinen Uni-Kollegen Dr. O. Narwark, Dr. C. Wutz und Dr. G. Schwarz für aufmunternde Worte und Hilfestellungen.

Selbstverständlich danke ich meiner Mutter für Alles und meinem Onkel Dr. G. Büchtemann für alles Übrige. Ohne sie wäre das Alles so nicht möglich gewesen.

„Träume, als würdest Du ewig leben. Lebe, als würdest Du morgen sterben.“ James Dean

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	3
3	Allgemeiner Teil	5
3.1	Pyrolyse	6
3.1.1	Das Hamburger Wirbelschichtverfahren.....	7
3.2	Pyrolyse von Biomasse	8
3.2.1	Pyrolysemechanismen von lignocellulotischer Biomasse und Ligninmodellverbindungen: Ein Überblick.....	11
3.2.2	Technische Pyrolyse von Biomasse zur Bio-Öl Herstellung	20
3.2.3	Reaktortypen	21
3.2.4	Anwendungsmöglichkeiten von Bio-Ölen	21
3.3	Holzchemie	25
3.3.1	Cellulose.....	25
3.3.2	Hemicellulose.....	25
3.3.3	Lignin	26
3.3.3.1	Ligninbiosynthese	28
3.3.3.2	Ligninstruktur	30
3.3.3.3	Reaktionen von technischen Ligninen	34
3.3.3.4	Anwendung und Verwertung von technischen Ligninen.....	37
3.3.4	Akzessorische Bestandteile von Holz	42
3.4	Düngemittel	43
3.4.1	Anforderungen und gesetzliche Bestimmungen	43
3.4.2	Art, Struktur und Wirkung	44
3.4.3	Ligninabbau im Boden	47
3.4.4	Stickstoffanreicherung von Ligninen	48
3.4.5	Methode zur Herstellung eines organischen Depotdüngers aus Biomasse	49
3.4.5.1	Stand der Technik.....	50
3.4.5.2	Die Erfindung (EP 0716056 A1).....	50
3.4.5.3	Herstellung	51

4	Aufgabenstellung	53
4.1	Strukturelle Untersuchungen von Bio-Ölen.....	53
4.2	Reaktionen von Bio-Ölen.....	54
4.3	Entwicklung und Charakterisierung eines Depotdüngemittels aus Bio-Öl.....	55
5	Ergebnisse und Diskussion	56
5.1	Strukturelle Untersuchungen von Bio-Ölen	57
5.1.1	Einleitung	57
5.1.2	Probenvorbereitung	58
5.1.3	Elementaranalysen und nasschemische Analysen (funktionelle Gruppen).....	60
5.1.4	GPC-Untersuchungen.....	61
5.1.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	64
5.1.6	Die Pyrolyse eines reinen MWLs (Kiefer).....	80
5.1.7	Py-GC/MS-Untersuchungen	82
5.1.8	Nachbetrachtung.....	85
5.2	Reaktionen von Bio-Ölen.....	86
5.2.1	Einleitung	86
5.2.2	Zeitabhängige Untersuchungen von Bio-Ölen in geschlossenen Reaktionsgefäßen bei 80 °C	87
5.2.2.1	Analysenroute.....	88
5.2.2.2	Untersuchung der unfraktionierten Bio-Öle.....	89
5.2.2.3	Untersuchung der bei 80 °C gelagerten Bio-Öle: Auswirkungen auf die lipophile Fraktion	91
5.2.3	Reaktion der hydrophilen Fraktion von Bio-Ölen mit Formaldehyd.....	96
5.3	Entwicklung eines Depotdüngemittels aus Bio-Öl	99
5.3.1	Einleitung	99
5.3.2	Prozessentwicklung und Optimierung	101
5.3.3	Produktanalyse	113
5.3.3.1	Analysenergebnisse der lipophilen Fraktionen	116
5.3.3.2	Analysenergebnisse der hydrophilen Fraktionen	121
5.3.3.3	Pflanzenspezifische Testergebnisse	126
5.3.4	Nachbetrachtung.....	129

6	Methoden.....	131
6.1	Charakterisierung der Pyrolyse-Öle	131
6.1.1	Quantitative und qualitative Ölanalytik mit GC	131
6.1.2	Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer.....	135
6.1.3	Bestimmung der Viskosität	135
6.1.4	pH-Wert Bestimmung	135
6.1.5	Carbonylgruppengehaltsbestimmung.....	136
6.2	Charakterisierung der Pyrolyselignine und Depotdüngemittel.....	136
6.2.1	Probenvorbereitung	136
6.2.2	Spektroskopische Untersuchungen	136
6.2.2.1	C-13-NMR (¹ H-BB-Entkopplung).....	136
6.2.2.2	C-13-NMR (IGATED).....	137
6.2.2.3	DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer)	138
6.2.2.4	FT-IR-Spektroskopie.....	140
6.2.3	Elementaranalyse	140
6.2.4	Gelpermeations-Chromatographie (GPC).....	140
6.2.5	Methoxylgruppengehaltsbestimmung	140
6.2.6	Analytische Pyrolyse (Py-GC/MS)	141
7	Literatur	144
8	Anhang.....	158
8.1	Lebenslauf	158
8.2	Publikationen.....	159

1 Zusammenfassung

Als Recyclingkonzept für Alt- und Abfallholz sowie für landwirtschaftliche Reststoffe gilt die Flash-Pyrolyse als eine vielversprechende innovative Technologie für die Konvertierung fester Biomasse in eine flüssige Fraktion (Bio-Öl, Flash-Pyrolyseöl; Ausbeute: 60-70 m%).

Die vorliegende Arbeit hat sich erstmals mit der systematischen Charakterisierung der chemischen Struktur, möglicher Reaktionen und Bildungsmechanismen des höher-molekularen, phenolischen Anteils von Bio-Ölen (Pyrolyselignin, Ausbeute: 15-25 m%) verschiedener Eintragungsgüter, Produzenten und Reaktortypen beschäftigt. Es wurde gezeigt, welche Alterungsprozesse in Bio-Ölen zu Inhomogenitäten führen. Außerdem konnte die Bildung neuer Pyrolyselignineinheiten durch chemische Reaktionen simuliert werden, womit der Beweis erbracht wurde, dass die höher-molekularen, phenolischen Anteile in Bio-Ölen hauptsächlich durch Sekundärreaktionen entstehen. Zudem wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, ein aus Alt- und Abfallholz hergestelltes Bio-Öl dem natürlichen Stoffkreislauf zurückzuführen, indem es - nach gezielter chemischer Umsetzung - als Bodenverbesserer und konkurrenzfähiges Depotdüngemittel wirkt.

Im Allgemeinen konnte festgestellt werden, dass die Pyrolyselignine trotz unterschiedlicher Reaktoren und Verfahren bezüglich ihrer Struktur, funktioneller Gruppen und durchschnittlicher Molekulargewichte eine Vereinheitlichung erfahren haben. Wie bei den Milled Wood Ligninen, welche als naturnahe Lignine gelten und als Referenzproben dienen, ist es jedoch möglich, spektroskopisch zwischen den Pyrolyseprodukten von Laub-, Nadelholz- und Einjahrespflanzen zu unterscheiden.

Im Einzelnen wurde gezeigt, dass die durchschnittlichen Molekulargewichte der Pyrolyselignine mit 650-1300 g/mol nur etwa ein Zehntel des Wertes gegenüber den MWLs betragen. Entgegen der Meinung einiger anderer Autoren bedeutet dies jedoch nicht, dass es sich bei den Pyrolyseligninfragmenten um kleinere Bruchstücke mit MWL-ähnlicher Struktur handelt. Die Konsequenz wäre die Vorstellung, dass während der Pyrolyse Bruchstücke dieser Größe direkt in den gasförmigen Zustand übergehen würden, oder phenolische Monomere zu ligninähnlichen Strukturen (MWL) in der Gasphase oder in den Kondensationseinheiten der Pyrolyseanlage disproportionieren würden. Vielmehr offenbarten die hier vorgestellten NMR-Untersuchungen (^{13}C ; DEPT; H,C-COSY) bestimmte strukturelle Veränderungen gegenüber

den MWLs und daraus folgernd deren Bildungsmechanismen. Als dominierende, neue Bindungsform zwischen den phenolischen Einheiten der Pyrolyselignine wurden Methylenbrücken identifiziert, deren Anzahl in Nadelholz- gegenüber Laubholz-Pyrolyseligninen mehr als doppelt so hoch ist und durch die freien Koordinationsstellen an C5 der guaiacyclischen Einheiten erklärt werden konnte. Unter Miteinbeziehung der gravimetrisch bestimmten Zunahme dieser Fraktion, der GPC- und spektroskopischen Ergebnisse der gelagerten Bio-Öle ist abzuleiten, dass während der Lagerung phenolische Einheiten (30 %-ige Zunahme) unter Methylenbrückenbildung kondensieren. Bei den in Bio-Ölen auftretenden Feststoffen handelt es sich folglich um phenolische Kondensate von Pyrolyselignineinheiten mit Aldehyden, wie z.B. Form- und Hydroxyacetaldehyd.

Außerdem wurde ein Verfahren entwickelt, aus Bio-Ölen durch chemische Umsetzung ein kostengünstiges und bereits granuliertes Produkt mit einer Gesamtausbeute von 80 % und einem Stickstoffgehalt von 13 % zu erhalten. Die Produktion wurde im Hinblick auf die Produktionsdauer (Energiekosten), Verfahrenstemperatur (Energiekosten) und den Chemikalieneinsatz (Rohstoffkosten) optimiert und konnte bis zum technischen Maßstab ausgeweitet werden; ferner wurde die Möglichkeit einer industriellen Produktionslinie aufgezeigt. Zur Erhöhung des humifizierenden Anteils im Produkt konnte die Wasserlöslichkeit auf 70 % gesenkt werden.

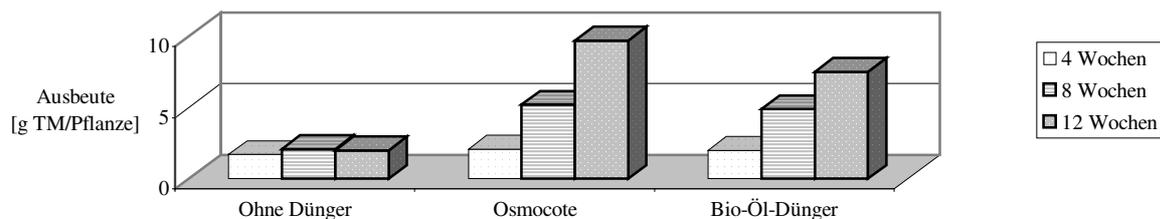


Abb. 1: Wachstumsraten von *Hebe andersonii* 'Variegata' bei einer Düngemittelkonzentration von 200 mg Stickstoff/Topf im Vergleich (Osmocote = hochwertiges, kommerzielles Depotdüngemittel)

Die Charakterisierung des Depotdüngemittels ergab, dass es hauptsächlich aus oligomeren phenolischen Strukturen, Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten und biologisch wirksamen N-Heterozyklen zusammengesetzt ist. Die Toxizitätstestreihen der Produkte an Tomatensetzlingen zeigten unbedenkliche Ergebnisse, und die Wachstumsraten (Abb. 1) von verschiedenen Testpflanzen offenbarten eine depotdüngende Wirkung, welche durchaus mit kommerziellen Depotdüngemitteln im oberen Preissegment konkurrieren kann.

2 Summary

As a recycling strategy for alto and waste wood as well as agricultural wastes, flash pyrolysis for the conversion of biomass to a liquid (bio oil, flash pyrolysis oil, yield: 60-70 m%) is regarded as a promising innovative technology.

For the first time, the work in hand has characterized systematically the structure, possible reactions and formation of the higher molecular, phenolic part of bio oils (called Pyrolytic-Lignin, yield: 15-25 %) of different feedstocks, producers and reactor types. It was shown which ageing processes results in inhomogeneities of bio oils. In addition, the formation of new pyrolytic lignin units could be simulated, indicating that higher molecular phenolic parts of bio oils develops in secondary reactions. Furthermore it was demonstrated that recycling of bio oils as soil conditioner and competitive slow release fertiliser is possible after chemical modification.

It could be demonstrated that pyrolytic lignins in general undergo a standardization regarding their structure, functional groups and average molecular weights, independent of reactor types and flash pyrolysis methods. It is, however, possible, to distinguish the pyrolysis products of softwood, hardwood and one year plants with spectroscopic methods (^{13}C -NMR), comparable to MWLs. MWLs (Milled Wood Lignins) were regarded as native lignins and used as reference substances.

In detail, it was shown that pyrolytic lignins have an average molecular weight of 650-1300 g/mol and must be degraded therefore compared to MWLs by approx. 10 times. Contrary to the opinion of few other authors, this observation does not indicate, that pyrolytic lignins are smaller fragments with similar structures compared to "original" lignins (MWLs). In this notion, the pyrolytic lignins would be desorbed from the feedstock by thermal ejection or recombine from monomers to such oligomeric structures. Moreover, the present NMR investigations (^{13}C ; DEPT; H,C-COSY) revealed substantial structural changes which indicate novel formation mechanisms in contrast to MWL structures. Methylengroups could be identified to be the dominating bonding unit between the phenolic units of pyrolytic lignins. In softwood pyrolytic lignins its number is more than doubled compared to hardwood pyrolytic lignins. This could be explained assuming a coordination at the free C5-position of the guaiacylic units in softwood lignins. It was shown that the total number of aromatic C-

atoms in pyrolytic lignins is increased by 33 % and the methylene C-atoms more than doubled during 24 hours storage time at 80 °C. Together with the gravimetrically determined increase of this fraction and the GPC and NMR results of the stored bio oil fractions it has to be concluded, that phenolic units condense under certain formation of methylene bridges during storage. In other words, the pyrolytic lignins are condensates of phenolic units and different aldehydes, which leads in inhomogeneities of bio oils.

In addition, a process was developed which produces a granule economical product out of bio oils with an overall yield of 80 % and a nitrogen content of 13 %. The production was optimised with regard to the duration time (energy costs), process temperature (energy costs), and chemical use (raw material costs) and could be upgraded to the technical scale. Furthermore, the possibility of an industrial production line was shown. For the raise of the humus share in the product, the water solubility could be lowered to 70 %.

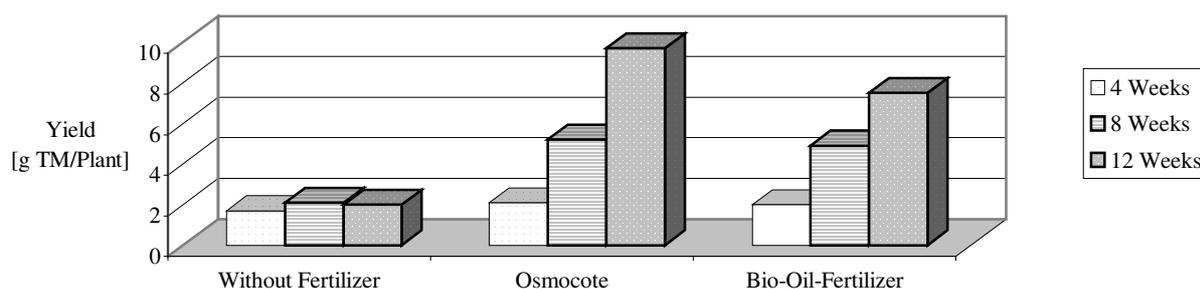


Fig. 1: Yield of *Hebe andersonii* 'Variegata' at 200 mg Nitrogen/Pot in comparison (Osmocote = commercial slow release fertilizer)

The characterization of the slow release fertilizer showed that it mainly consists of oligomeric phenolic structures, urea-formaldehyde condensates and biologically effective N-heterocycles. The phytotoxicity tests of the products on tomato seedlings proved its innocuousness. The growth rates (Fig. 1) of different test plants revealed a positive fertilizing effect, which in fact can compete with commercial slow release fertilizers in the upper price segment.

3 Allgemeiner Teil

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Recycling von Alt- und Abfallholz, welches durch die jüngsten umweltpolitischen Vorgaben des Gesetzgebers an Dynamik gewonnen hat. Hier sind insbesondere das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (1996), die Technische Anleitung Siedlungsabfall (1993) und die Verpackungsverordnung (1991) zu nennen, welche die Reduzierung des Abfallaufkommens und die Schonung der natürlichen Ressourcen durch das Wirtschaften in Kreisläufen zum Ziel haben.

Die Flash-Pyrolyse gilt als eine vielversprechende innovative Technologie für die Konvertierung fester Biomasse in eine flüssige Fraktion (Bio-Öl, Flash-Pyrolyseöl). Bio-Öl kann leicht gespeichert, transportiert und der energetischen oder stofflichen Verwertung zugeführt werden. Essenziell für den zukünftigen kommerziellen Erfolg von Bio-Ölen ist u. a. die Konstanz ihrer physikalischen Beschaffenheit. Bio-Öle müssen in Bezug auf Homogenität eine gewisse Langzeitstabilität aufweisen. Die erfolgreiche Verwertung als Energieträger setzt den unproblematischen Einsatz in Düsen und Motoren voraus; die stoffliche Verwertung erfordert ebenfalls eine reproduzierbare und homogene Grundmatrix.

Biomasse stellt eine erneuerbare alternative Quelle für die Produktion von schwefel- und stickstoffarmen Brennstoffen und Chemikalien dar. Die meisten internationalen Arbeitsgruppen, die sich mit der thermischen Biomassekonversion befassen, fokussierten ihre Untersuchungen auf Bio-Brennstoffe, bzw. den Einsatz von Bio-Öl als erneuerbare Energieressource [ROY et al. 2001]. Zum effizienten und konkurrenzfähigem Einsatz als Brennstoffe benötigen Bio-Öle allerdings standardisierte Qualitätsverbesserungen; sie sind nur bedingt lagerfähig und besitzen einen hohen Sauerstoffanteil. Die Konkurrenzfähigkeit von Bio-Ölen als alternative Energiequelle steht nicht zuletzt im direkten Zusammenhang mit den Erdölpreisen auf dem Weltmarkt.

Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über die Pyrolyse im Allgemeinen und speziell der Pyrolyse von Biomasse gegeben; der Stand der Technik wird aufgezeigt und Reaktionsmechanismen, soweit bekannt, werden dargestellt.

Es hat sich herausgestellt, dass bestimmte Anteile des Bio-Öls mit entsprechenden, technisch-gewonnenen Ligninen in Struktur und Eigenschaften vergleichbar sind. Aufgrund des

analytischen Schwerpunktes dieser Arbeit wird detailliert auf die Bestandteile des Holzes und speziell der Ligninbiosynthese, der Struktur und deren Aufklärung, sowie auf wichtige Reaktionen und Anwendungen von technischen Ligninen eingegangen.

Als vielversprechendes und ganzheitliches Anwendungsgebiet von Bio-Öl hat sich nach chemischer Modifikation das Düngemittelgebiet herausgestellt. So wird ein kurzer Einblick in die Düngemittelchemie und deren Marktsituation gegeben, sowie Verfahren zur Herstellung von Depotdüngemitteln aus Biomasse erläutert.

3.1 Pyrolyse

Im Allgemeinen wird die thermische Zersetzung chemischer Verbindungen unter Luft- oder Sauerstoffausschluss als Pyrolyse [griech.] bezeichnet. Dabei werden durch Zuführung von thermischer Energie chemische Bindungen gespalten, so dass kleinere Moleküle entstehen. Im Gegensatz zur Verbrennung erfolgt aber kein vollständiger Abbau; ein Teil der ursprünglichen Molekülstruktur bleibt erhalten und es entstehen feste, flüssige und gasförmige Produkte.

Die für die Pyrolyse entscheidenden Parameter sind in erster Linie die Pyrolysetemperatur, der Partialdruck und die Verweilzeit im Reaktor [ALBRIGHT 1983], [NOWAK 1983], [REBICK 1983], denn aufgrund der thermodynamischen Instabilität von organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen, würden diese in ihre Elemente und Kohlenoxide zerfallen, wenn nicht die Verweilzeit begrenzt werden würde (kinetische Kontrolle). Je nach Reaktionstemperatur wird zwischen Tieftemperaturpyrolyse (Schwelung, $< 500^{\circ}\text{C}$), Mitteltemperaturpyrolyse ($500\text{-}800^{\circ}\text{C}$) und Hochtemperaturpyrolyse ($> 800^{\circ}\text{C}$) unterschieden.

In der Praxis haben Pyrolyseverfahren vor allem in der Petrochemie und in der Kohlechemie große Bedeutung erlangt. Das wichtigste industriell angewendete technische Verfahren ist das thermische Cracken von Erdöl, mit dem Chemierohstoffe wie Olefine, BTX-Aromaten und Pyrolysebenzine erhalten werden. Als weiteres Verfahren ist das katalytische Cracken von hochsiedenden Verbindungen im FC-Cracker (Fluid Catalytic Cracker) zur Erzeugung von Pyrolysebenzin zu nennen.

3.1.1 Das Hamburger Wirbelschichtverfahren

In den 70er Jahren entwickelten SINN und KAMINSKY ein Verfahren der Wirbelschichtpyrolyse, das *Hamburger Wirbelschichtverfahren*, um aus Kunststoffabfällen Chemierohstoffe zu gewinnen [KAMINSKY 1979], [KAMINSKY 1990], [KAMINSKY 1991]. Als Reaktortyp wurde ein stationärer Wirbelschichtreaktor gewählt, in dem Quarzsand durch Rückführung der Pyrolysegase (oder Inertgas) fluidisiert wird. Der Reaktor wird indirekt durch Gasbrenner über Brennerrohre in der Wirbelschicht oder elektrisch beheizt. Die indirekte Beheizung des Reaktors gewährleistet, dass Produkt- und Abgase getrennt geführt werden und somit Oxidationen bzw. Verunreinigungen der Pyrolyseprodukte vermieden werden. Im Laufe der letzten Jahre wurden verschiedene Labor- und Technikanlagen errichtet und betrieben. Mit dem Hamburger Verfahren können so unterschiedliche Materialien und Abfälle wie Kunststoffe, Altreifen, Biomasse, Ölschiefer, Ölrückstände, Klär- und Ölschlämme pyrolysiert werden, wobei als Produkte Gas, Öl, Teer und Ruß anfallen. In der ersten Zeit standen besonders die Optimierung der Ölausbeute und der BTX-Aromaten im Vordergrund. In den letzten Jahren wurde aus Gründen der höheren Wertschöpfung eine Reihe von Verfahrensvarianten entwickelt, um aliphatische Wachse, Olefine, Monomere und Ruß zu gewinnen.

Wirbelschichtverfahren haben in Bezug auf ihr Einsatzgebiet gegenüber anderen Reaktortypen einige Vorteile:

- Innerhalb des Reaktors befinden sich keine beweglichen Teile, so dass sie leicht gegen die sauerstoffhaltige Umgebung abgedichtet werden können
- Gradientenarme Bedingungen in der Reaktionszone aufgrund des guten Wärmetransports und der homogenen Durchmischung
- Wirbelschichtreaktoren liefern einen hohen Stoffdurchsatz in Verhältnis zu ihrem Reaktionsraum (gute Raum-Zeit-Ausbeuten)
- Wirbelschichtreaktoren haben moderate An- und Abfahrzeiten

Nachteilig ist bei der Verwendung von Wirbelschichten, dass diese bei bestimmten Eintragungsgütern durch Aufschmelzen verklumpen können, die radiale Durchmischung nicht optimal, und die Maßstabsvergrößerung („up-scaling“) nicht trivial ist und zu Problemen führen kann. Am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg stehen mehrere Laborwirbelschichtanlagen für unterschiedliche Einsatzzwecke mit

Durchsatzleistungen von 50 g/h bis 3 kg/h zur Verfügung. Das Institut verfügt außerdem noch über eine Technikanlage mit einer Durchsatzleistung von ca. 30 kg/h.

3.2 Pyrolyse von Biomasse

Die älteste Art der Pyrolyse von Holz, die Holzdestillation oder auch Holzverkohlung, ist die Zersetzung von Holz durch trockenes Erhitzen unter Luftabschluss. Früher wurde dies in einfachen, abgedeckten Meilern durchgeführt; das Endprodukt war überwiegend Holzkohle. Heute wird das Verfahren großtechnisch in Retorten und Rohröfen betrieben. Dabei anfallende Produkte sind Holzkohle, Holzteer, Essigsäure, Wasser, Holzgeist (ein Gemisch aus Methanol, Aceton, Essigsäuremethylester und anderen), Holzgase (ein Gemisch aus Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Methan, Wasserstoff und Ethylen, und Holzöl (ein terpentinähnliches Destillationsprodukt), welches als Lacklösungsmittel Verwendung findet. Die Holzdestillation diente bis zum ersten Weltkrieg als Hauptquelle für Methanol und Essigsäure, sowie für die daraus hergestellten Verbindungen Formaldehyd und Aceton.

Die in Deutschland aktuellen industriellen Anwendungen der Pyrolyse von Holz sind begrenzt. Eine Anlage zur Verwertung von Althölzern befindet sich in Castrop-Rauxel und ist seit 1994 in Betrieb. Sie dient der Herstellung von Aktivkohle aus teerölimprägnierten Hölzern. Bei diesem Verfahren wird Altholz nach der Zerkleinerung verkohlt und anschließend die gewonnene Holzkohle aktiviert. Die Aktivkohle besitzt eine Oberfläche von 300-500 m²/g und entspricht in ihren Spezifikationen anderen marktüblichen Aktivkohlen. Die Anlage fährt mit einer Kapazität von 20.000 t/a und ist damit in der Lage, ca. 20 bis 30 % der in Deutschland jährlich anfallenden Menge an teerölimprägniertem Altholz zu verwerten [KLASSERT 1994]. Eine weitere Anlage zur industriellen Holzverkohlung bzw. Holzdestillation existiert in Bodenfelde. Die Anlage der Firma Chemviron-Carbon-GmbH (ehem. *DEGUSSA*) arbeitet mit 7 Retorten. Die Verweilzeiten betragen bei dem verwendeten Prozess ca. 20 Stunden. Hauptprodukt ist auch hier die Holzkohle. Im Zuge der auflebenden Diskussion, bzw. gesetzlichen Richtlinien über regenerative, CO₂-neutrale Energiequellen, Chemierohstoffe und umweltfreundliche Erzeugnisse aus Biomasse und Lösungen der Altholzentsorgung könnte der Pyrolyse von Biomasse in Zukunft wieder ein höherer Stellenwert zukommen. Hochdruckverfahren, wie sie sich bei der Kohleverflüssigung bewährt haben, kommen aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage; jedoch können drucklose Prozesse, wie die Pyrolyse, die zudem auch technisch relativ einfach durchzuführen ist, wieder attraktiver werden.

Es können grundsätzlich zwei Pyrolysetechnologien unterschieden werden: Die langsame Pyrolyse und die Flash-Pyrolyse. Die Unterschiede ergeben sich aus der Umgebungstemperatur, welche die Aufheizrate beeinflusst, der Temperaturverteilung innerhalb des Biomassepartikels (abhängig von der Partikelgröße und der Aufheizgeschwindigkeit) und den daraus folgenden Konsequenzen in der Produktverteilung. Für die Bereitstellung von Bio-Ölen hat derzeit praktisch nur die Flash-Pyrolyse Bedeutung. Die beiden wichtigsten Erkenntnisse zur Ausbeutemaximierung und Qualitätsoptimierung der flüssigen Produkte (Bio-Öle) waren, dass die Aufheizgeschwindigkeit ($>1000\text{ °C/s}$) eines Biomassepartikels hoch und die Aufenthaltszeit ($<1\text{ s}$) der Produkte in der heißen Reaktionszone gering sein muss. Diese Reaktionsführung mit sehr schneller, „blitzartiger“ Aufheizung und sehr kurzer Aufenthaltszeit prägte den Begriff „Flash-Pyrolyse“ [BRIDGWATER et al. 1999].

Grundsätzlich fallen bei der Flash-Pyrolyse von Biomasse drei verschiedene Fraktionen an:

1. Eine organische Flüssigkeit (gen. Bio-Öl) (60-70 m%), bestehend aus einer Vielzahl von monomeren und höher-molekularen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Abb. 2).

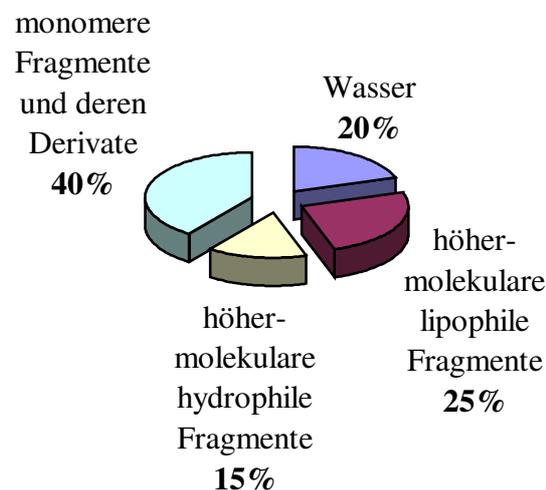


Abb. 2: Durchschnittliche Zusammensetzung von Bio-Öl [m%]

Ein wichtiges Kriterium, das sowohl über die Qualität der Pyrolyse als auch des Öles Auskunft gibt ist der Anteil des Reaktionswassers, der sich aus Gesamtwasser (ca. 20 m%) abzüglich der Holzfeuchte ergibt. Von den Monomeren der Polysaccharide sind Essigsäure, Hydroxyacetaldehyd, Hydroxypropanon und Levoglucosan die Hauptprodukte, während, je

nach Eintragsgut, ebenfalls monomere Fragmente des jeweiligen Lignins gut zu differenzieren sind (insg. ca. 40 m%). Die Bio-Öle enthalten neben diesem gaschromatographisch erfassbarem Anteil noch höhermolekulare Anteile aus Abbauprodukten der Kohlenhydrate (Pentosen, Hexosen) und des Lignins, sowie polare, nicht flüchtige Stoffe (insg. ca. 40 m%). Entsprechend der Viskosität der Flüssigkeit spricht man von Bio-Öl (niedrigviskos) oder Teer (hochviskos). Die Charakterisierung des höher-kondensierten Ligninanteils (ca. 25 m%), welcher gleichzeitig den lipophilen Anteil des Bio-Öls ausmacht, wird in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielen.

2. Holzkohle zusammen mit Ascheanteilen (10-20 m%). Die Kohlefraktion ist nach dem Pyrolyseöl die zweitwichtigste Produktfraktion, da sie zu Aktivkohle weiterveredelt werden und somit zur Wirtschaftlichkeit eines Pyrolyseverfahrens beitragen kann. Daneben kann sie aber auch zur thermischen Verwertung verwendet werden und dadurch das Verfahren für die kommerzielle Anwendung attraktiv werden lassen. Wissenschaftlich ist die Kohlefraktion in dieser Arbeit eher von untergeordnetem Interesse.

3. Gas (10-20 m%), welches überwiegend aus CO₂, CO und Methan besteht. Die Gasfraktion kann aufgrund ihres relativ hohen Brennwertes bei einem durchschnittlichen Gehalt an CO von ca. 38 m% als prozessinternes Brennergas zum Aufheizen des Reaktors verwendet werden.

In Abhängigkeit der gewählten Pyrolysebedingungen, wie Verweilzeit und Pyrolysetemperatur, kann der Anteil der jeweiligen Fraktionen variiert werden.

Die Technikumwirbelschichtanlage „LWS-Holz“, deren Öl unter anderem im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde, ist in wesentlichen Punkten identisch mit der von SIMON umgebauten Laborwirbelschichtanlage LWS-5 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg und wurde von SIMON leicht modifiziert am Institut für Holzchemie der BFH nachgebaut [SIMON 1997]. GERDES führte im Rahmen seiner Diplom- und Doktorarbeit [GERDES 2001] verschiedene Modifikationen durch, wie die Optimierung des Zyklonsystems und der Einführung eines Strahlwäschers.

3.2.1 Pyrolysemechanismen von lignocellulotischer Biomasse und Ligninmodellverbindungen: Ein Überblick

Die Zersetzungsmechanismen der Pyrolyse organischer Feststoffe kann in Primärreaktionen, bei denen das Eintragungsgut in kürzere Bruchstücke aufgecrackt wird, und Sekundärreaktionen, bei denen die so gebildeten flüchtigen Bestandteile weiterreagieren, unterschieden werden [GARCIA 1994].

Das thermische Verhalten von Biomasse wird von dem Verhalten seiner Hauptbestandteile Cellulose, Lignin und Hemicellulosen bestimmt. Die Cellulose zersetzt sich sehr schnell zu gasförmigen Produkten, welche größtenteils kondensierbar sind. Das Lignin zersetzt sich demgegenüber nur relativ langsam und bildet einen höheren Kohleanteil. Die Hemicellulosen, die thermisch am instabilsten sind, nehmen eine Mittelstellung zwischen der Cellulose und dem Lignin ein [MASCHIO et al. 1994].

Die Zersetzungsreaktionen der einzelnen Holzkomponenten verlaufen aufgrund der unterschiedlichen Energien ihrer chemischen Bindungen zwischen und innerhalb der monomeren Grundbausteine unterschiedlich ab, wie TG/MS-Untersuchungen (Thermogravimetrie/Massenspektrometrie) zum Abbau von Buchenholz zeigen. In Abb. 3 ist der Gewichtsverlust unter gleichzeitiger Messung niedermolekularer Fragmentationen dargestellt.

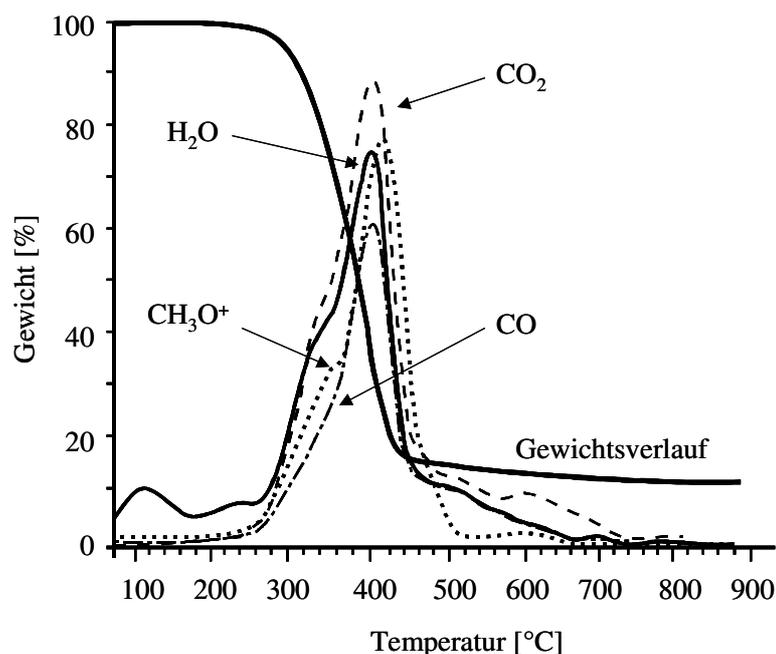


Abb. 3: Thermogravimetrie/Massenspektrometrie (TG/MS): Zersetzungsreaktionen von Buchenholz unter Temperatureinfluss

Die Zersetzung der Kohlenhydrate beginnt bei etwa 220 °C mit der Bildung von Wasser, CO₂, CO, Methanol und Essigsäure. Im Bereich von 320-340 °C sind durch den fortschreitenden Abbau der Kohlenhydrate etwa 30 % der Holzsubstanz umgesetzt.

Die Peakmaxima des TG/MS Diagramms zeigen bei 400 °C, d.h. bei etwa 70 % Gewichtsverlust, das Ende des Kohlenhydratabbaus und den Zenit der Ligninzersetzung an. Im Temperaturbereich von 150-190 °C erfolgt eine Abnahme des Polymerisationsgrades durch Spaltung der glukosidischen Bindungen zwischen den Glukoseeinheiten der Cellulose. Die Spaltungsrate korreliert mit der Menge der gebildeten Gase CO und CO₂, die durch Decarboxylierungs- und Decarbonylierungsreaktionen entstehen.

Eine detaillierte Beschreibung der Mechanismen, die bei der Pyrolyse von Biomasse, speziell Holz eine Rolle spielen, finden sich bei zahlreichen Autoren, [DIEBOLD 1994], [LEDE et al. 1997], [MASCHIO et al. 1994], [PEACOCKE und BRIDGWATER 1994], [PISKORZ et al. 1996], [SCOTT, PISKORZ 1984], [SCOTT et al. 1988], [WAGENAAR 1994].

Die meisten dieser Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit dem thermischen Abbau der Cellulose, da sie mengenmäßig den größten Anteil an der Holzmasse ausmacht und chemisch nicht so komplex aufgebaut ist wie die übrigen Komponenten [ANTAL 1995], [DE GROOT 1988], [SHAFIZADEH 1982].

Nach [BOON et al. 1994] lassen sich für Cellulose zwei Dissoziationsmechanismen unterscheiden:

1. Transglycosylierung

Diese intramolekulare Substitution der glycosidischen Bindung führt durch eine der freien Hydroxylgruppen zur Abspaltung von Wasser und somit zur Bildung von monomeren und oligomeren Anhydrozuckern, wie z. B. Lävoglucosan oder Cellobiosan.

2. Cyclo- und Aldol-Reversion

Diese Reaktion verursacht eine Ringspaltung zwischen C-1 und O-5 und führt zur Bildung von niedermolekularen Fragmenten, wie z. B. Acetaldehyd, Acetol,

Hydroxyacetaldehyd, Ethandial, Furfural und Furanon sowie zu Hydroxyvinylverbindungen.

Das Lignin mit seiner dreidimensionalen Struktur und der Vielzahl von Bindungstypen ist durch wesentlich komplexere pyrolytische Abbaumechanismen gekennzeichnet, die sich bisher nicht eindeutig bestimmen lassen. Beispielsweise ergibt allein die Pyrolyse eines Lignin-Trimers 42 unterschiedliche Komponenten. Abb. 4 zeigt exemplarisch die identifizierten, thermischen Spaltprodukte eines typischen Lignin-Dimers mit charakteristischen Bindungselementen.

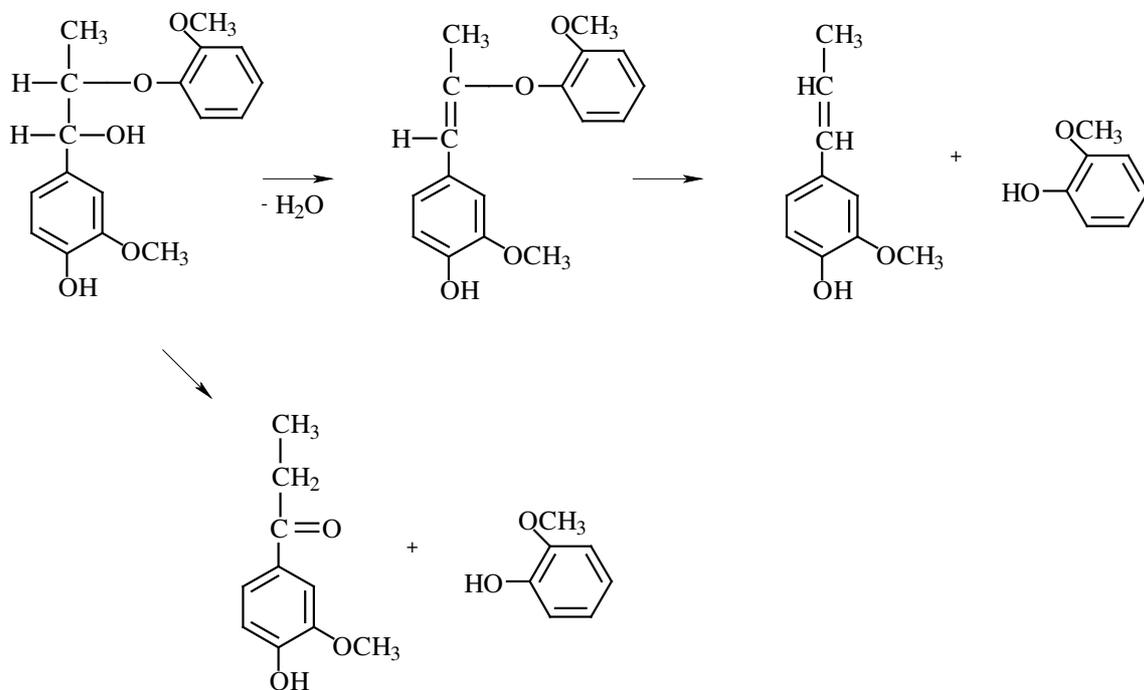


Abb. 4: Typische Spaltprodukte einer dimeren Lignin-Modellverbindung

Bei der pyrolytischen Zersetzung des Lignins werden demnach überwiegend verschieden substituierte, phenolische Spaltprodukte mit unterschiedlichen Seitenkettenkonformationen erzeugt.

Aufgrund der komplexen Dissoziationsmechanismen lässt sich bisher der genaue thermische Abbau des Lignins nur annähernd beschreiben. Demnach beginnt der pyrolytische Abbau der Makromoleküle ab etwa 175 °C und ist bei maximal rund 600 °C beendet. Untersuchungen zur Kinetik der thermischen Konversion von Lignin stammen zum größten Teil aus Russland. Dort ist die pyrolytische Verwertung von Hydrolyselignin, ein Nebenprodukt der

Biomasseverzuckerung, intensiv untersucht worden [DOMBURG 1970a], [DOMBURG 1970b], [DOMBURG 1971a], [DOMBURG 1971b]. Die Tab. 1 zeigt eine Übersicht zur Kinetik der Ligninpyrolyse [VORHER 1976].

Tab. 1: Pyrolysemechanismen: Kinetik der Ligninpyrolyse

Temp. [°C]	Reaktion	Produkte
bis 175	Entzug von Adsorptionswasser führt durch Schrumpfung und Verdichtung zu strukturellen Veränderungen.	Wasser
175-250	Spaltung von β -Aryl-Alkyl-Ethern führt zur Abtrennung endständiger Struktureinheiten. Die intramolekulare Dehydratation schreitet fort.	Wasser, Ligninbruchstücke
250-300	Seitenketten mit α -Hydroxyl- und Carbonylgruppen werden zwischen α - und β -C-Atomen gespalten.	Phenole, Aldehyde, Aliphate
300-330	Seitenketten ohne reaktive Gruppen werden sowohl zwischen α - und β -C-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, Demethoxylierung setzt ein und Phenylpropaneinheiten werden weiter abgebaut. Durch Radikalverknüpfungen bilden sich die Hauptbestandteile des Pyrolysats.	Phenole, Aliphate, Neutralbestandteile, org. Säuren, Gase
ab 400	Die Abbaurate geht auf einen konstanten Wert zurück, stabile Strukturen bilden sich aus.	Phenole, Neutralbestandteile, Säuren, Rückstand, Gase
ab 600	Der Rückstand verkohlt, flüchtige Produkte werden weiter thermisch zersetzt	Kohle, Gase

Aufgrund der Komplexität der bei der Biomassepyrolyse entstehenden Produkte, insbesondere der höheren Pyrolyseprodukte des Ligninanteils von Biomasse, ist die Anzahl der analytischen Arbeiten und der Versuche der Produktseparation begrenzt. Es existieren jedoch einige Untersuchungen über die Pyrolyse von Ligninmodellverbindungen, um detailliertere Erkenntnisse über die Mechanismen der Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse zu erhalten bzw. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Bio-Ölen aufstellen zu können.

Wie in der Ligninanalytik üblich, wurden dimere- und trimere Ligninmodellsubstanzen, dargestellt in ((Abb. 5), (Abb. 6) und (Abb. 7)), von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Dafür wurden diese Verbindungen mit ligninähnlichen funktionellen Gruppen und Bindungsarten pyrolysiert und deren Produkte charakterisiert.

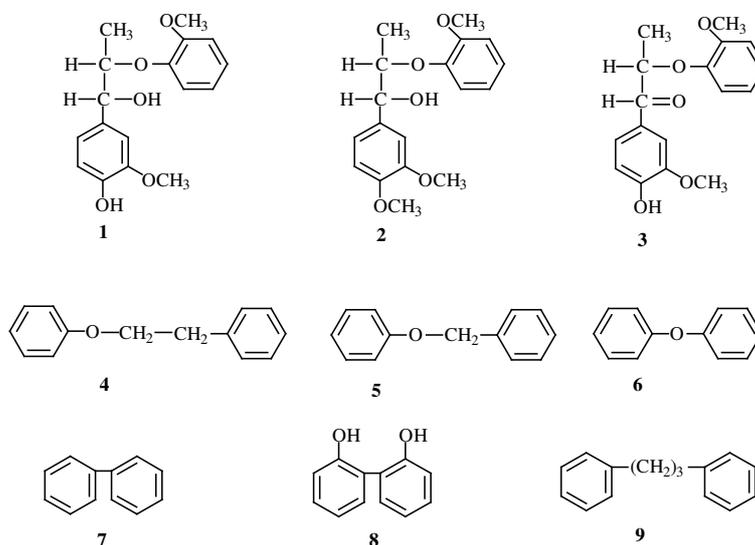


Abb. 5: Ligninmodellsubstanzen (1)

[DOMBURG et al. 1974] untersuchten die Modellverbindungen (1), (2) und (3). Die Pyrolyse von Verbindung (1) ergab, dass schon ab einer Temperatur von 120 °C thermische Instabilität beobachtet werden konnte, die in Form von kondensierbaren Verbindungen bei 210 °C und 370 °C ihr Maximum erreichte. Als Hauptprodukt wurde Guaiacol bei Pyrolysetemperaturen von 180 °C, 200 °C und 300 °C detektiert. Bei 200 °C waren 30 m% der β-Ether-Bindungen gespalten und phenolische Monomere, wie Vanillin, Eugenol und verschiedene Alkylguaiacole konnten gefunden werden, welches dafür spricht, dass parallel zur β-Ether-Spaltung Dehydratisierung der Hydroxylgruppen in α-Stellung stattfand. Die Tatsache, dass bei dieser Temperatur nur 6.2 m% Guaiacol detektiert werden konnte, deutet darauf hin, dass sich unidentifizierte Intermediate in Sekundärreaktionen gebildet haben könnten.

Modellverbindung (2) mit einer p-Methoxygruppe an C-4 zeigt eine höhere thermische Stabilität als Verbindung (1); signifikanter Gewichtsverlust setzt bei 160 °C ein und endet bei einem Maximum von 285 °C bzw. 325 °C. Bei 230 °C waren 24 m% der Ether-Bindungen gespalten; die einzelnen Pyrolyseprodukte wurden allerdings weder analysiert noch quantifiziert.

Die Pyrolyse der Verbindung **(3)** offenbart erneut eine erhöhte Stabilität gegenüber den beiden vorherigen Verbindungen (**(1)** und **(2)**). Bei 300 °C und 400 °C erreichen die Pyrolyseprodukte ihre Maxima, wobei Vanillin, Acetovanillon, Ethylguaiacol und Guaiacol dominierten. Das Entstehen von Acetovanillon verdeutlicht die Spaltung der γ - β -Bindungen in der Propylseitenkette und konnte bei der Pyrolyse von Verbindung **(1)** nur in Spuren nachgewiesen werden. Es wurde gefolgert, dass aliphatische und aromatische Hydroxylgruppen direkten Einfluss auf die Instabilität der Verbindungen haben bzw. auf deren Produktspektrum. β -Ether- und γ - β -C-Spaltungen zu Vanillin und Acetovanillon waren die dominierenden Spaltungsreaktionen von Verbindung **(3)**, während β -Ether-Spaltungen und Dehydratisierung von Molekül **1** hauptsächlich zu Eugenol, Isoeugenol und Guaiacol führten.

[KLEIN 1981] führte die Pyrolysen der Moleküle **(4)**-**(8)** durch. Diese einfachen Verbindungen repräsentieren einzelne Bindungen in Ligninstrukturen ohne wechselwirkende Substituenten, wie β -Ether-Bindungen **(4)**, α -Ether-Bindungen **(5)**, Phenyl-Ether Bindungen **(6)** und C-C-Verknüpfungen **(7)** und **(8)**.

Die Modellverbindung **(4)** stellt das einfachste Modell zur Simulation von β -Ether-Bindungen in Ligninstrukturen dar. Die Hauptprodukte der Pyrolyse dieser Phenyl-Ether-Verbindung sind Phenol, Styrol, Toluol und Ethylbenzol, welches von den Autoren sowohl als primäres, als auch sekundäres Reaktionsprodukt von Styrol angesehen wird. Der Vergleich der Ergebnisse von [DOMBURG et al. 1974] und [KLEIN 1981] zeigt, dass die Substituenten auf die Spaltprodukte keinen signifikanten Einfluss besitzen. Die Verbindungen Vinylguaiacol-Styrol, Methylguaiacol-Toluol und Ethylguaiacol-Ethylbenzol können als direkte Produktäquivalente der Moleküle **(1)** bis **(6)** angesehen werden. Der Dehydratisierungsmechanismus der α -Hydroxygruppe an der Propylseitenkette ist demnach nicht die treibende Kraft zur Bildung von Ethylguaiacol, jedoch ist sie eine Voraussetzung zur Bildung von Vanillin und Acetovanillon.

Die Pyrolyse des Diphenylpropanmodells **(9)** [GILBERT und GAJEWSKI 1982] zeigte, dass die Konzentration der Spaltprodukte direkt mit dem Anteil an Dimer **(5)** im Zusammenhang steht. Die Co-Pyrolyse dieses thermisch-instabilen Benzyl-Phenyl-Ethers ergab, dass die Spaltungsrate des Diphenylpropanmodells **(9)** direkt proportional zur Konzentration an zugesetztem Dimer **(5)** ist.

Dieser Effekt wird mit einem radikalischen Mechanismus erläutert, bei dem die Spaltprodukte des Benzyl-Phenyl-Ethers als Radikalinitiatoren fungieren.

Im Hinblick auf stattfindende Radikalreaktionen wurden die Spaltungsmechanismen des Dibenzylethers (DBE) (**10**) von [SIMMONS und KLEIN 1985] untersucht. Drei mögliche Mechanismen wurden überprüft: Ein freier, radikalischer Mechanismus, eine konzertierte Reaktion oder eine Kombination aus beiden Mechanismen. Dafür wurde deuteriertes Tetralin mit DBE copenolysiert und die Menge an entstehendem, deuteriertem Toluol detektiert. Bei dieser Untersuchung konnte 87 m% teilweise deuteriertes Toluol gefunden werden, so dass ein überwiegend radikalischer Mechanismus postuliert werden konnte.

[KOROBKOV et al. 1988 a, b] zeigten, dass bei niedrigen Pyrolysetemperaturen von DBE ein konzertierter Mechanismus vorherrscht, der bei höheren Temperaturen in den freien radikalischen Mechanismus übergeht. Die Reaktivität der dimeren Ether-Verbindungen sei von der Alkylänge und des jeweiligen aromatischen Substituenten abhängig. Somit wird mit steigender Alkylänge und Einführung von +M- bzw. +I-Substituenten am aromatischen Ring die thermische Labilität gesteigert.

[BREZNY et al. 1983] erhitzen die in Abb. 6 dargestellten β -Ether Modellverbindungen in einem Temperaturbereich zwischen 275-315 °C auf einer heißen Glasplatte mit 10 °C / Minute (die Reaktionszeit wurde von den Autoren nicht angegeben): Guaiacyl-glycerol- β -Guaiacyl-Ether (**11**), Veratrylglycerol- β -Guaiacyl-Ether (**12**), Guaiacylglycol- β -Guaiacyl-Ether (**13**) und Veratrylglycol- β -Guaiacyl-Ether (**14**).

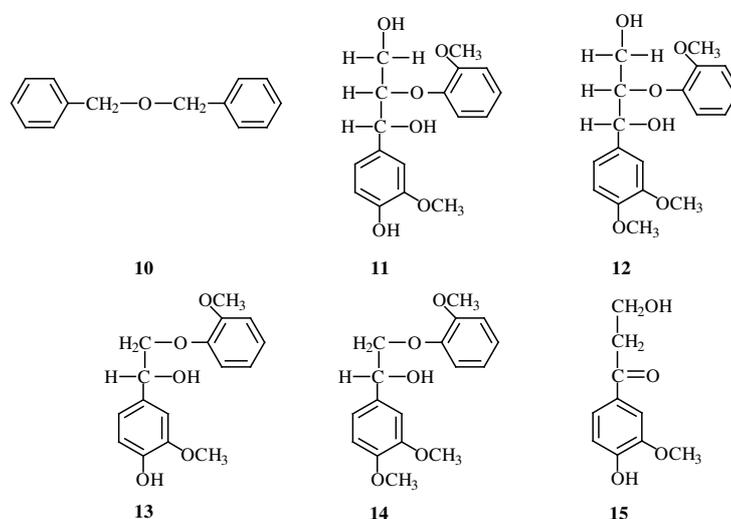


Abb. 6: Ligninmodellsubstanzen (2)

Die Rolle folgender Reaktionen zum thermischen Abbau von Ligninen wurden untersucht, bzw. diskutiert:

- Spaltung der β -Arylether Bindung über ein Oxiran Zwischenprodukt
- α,β -Dehydratisierung
- Spaltung der C_β - C_γ Bindung über ein Oxethan-Zwischenprodukt
- Bildung kondensierter α -O- α Strukturen
- Spaltung der C_α - C_β Bindung

Die Verbindungen **(11)** und **(13)** wurden bei 275 °C pyrolysiert und ergaben eine detektierbare Ausbeute an Pyrolyseprodukten von 34.5 % bzw. 24 %. Als monomere Produkte des Moleküls **(11)** konnten Guaiacol, Vanillin, Guaiacylvinylketon, Coniferylaldehyd, Coniferylalkohol und 1-(4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl)-3-Hydroxy-1-propanon **(15)** identifiziert werden; aus der Modellverbindung **(13)** resultierten Acetoguaicon, Guaiacol, 4-Vinylguaiacol und Vanillin.

Die Moleküle **(12)** und **(14)** wurden bei 315 °C pyrolysiert und ergaben geringe Monomerausbeuten von 12.3 % und 4.2 %. Es konnten dimere Strukturen (1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(Methoxyphenoxy)-Ethen **(16)**) (Abb. 7) mit intakten β -O-4-Bindungen nachgewiesen werden, die infolge einer α -Hydroxy-Eliminierung ungesättigten Charakter aufwiesen. Es ließ sich außerdem feststellen, dass die β -Ether Strukturen der Veratryl-Dimere **(12)**, **(14)**, gegenüber den Guaiacyl-Dimeren **(11)**, **(13)**, thermisch-stabileren Charakter besitzen. Es konnte nicht geklärt werden, ob dieser Substituenten-Effekt direkt am aromatischen Ring hervorgerufen wird, oder intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den phenolischen Gruppen eine Rolle spielen.

Die Veratrylverbindung **(14)** wurde ebenfalls von [McDERMOTT et. al 1986] pyrolysiert. In Übereinstimmung mit [BREZNY et. al 1983] konnte 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(Methoxyphenoxy)-Ethen **(16)** als Hauptprodukt, und Guaiacol bzw. Acetoveratron als Nebenprodukte identifiziert werden. Aufgrund der sukzessiven Abnahme des Moleküls **(16)** mit steigender Reaktoraufenthaltszeit (3-10 Minuten), jedoch unabhängig von der Temperatur, wurden von den Autoren als Sekundärreaktionen der Vinylverbindung **(16)** stattfindende Polymerisationen postuliert.

[KURODA 1994 a] untersuchte die Ligninmodellverbindungen Guaiacylglycerol- β -Propylphenylether (**17**) und Veratrylglycol- β -Propylphenylether (**18**) mittels analytischer Pyrolyse gekoppelt mit einem GC/MS-System bei einer Temperatur von 500 °C und einer Aufenthaltszeit von 4 s. Diese Moleküle wurden mit- und ohne Katalysator (Borsilikat) pyrolysiert, um Effekte auf die Produktausbeute zu ermitteln. Die Pyrolyse der Verbindung (**17**) ergab Guaiacol, 4-Propylphenol, 4-Vinylguaiacol, Acetoguaicon, 4-Propenylphenol und 4-Propylphenoxyacetaldehyd als Hauptprodukte und Verbindung (**18**) Propylphenol, 4-Vinylveratrol, Homoveratrolaldehyd, Acetoveratron und Veratrol. Die Pyrolyse der Verbindung (**17**) mit Katalysator ergab eine 20-fach höhere Ausbeute an Guaiacol und eine 1.6-fach höhere Ausbeute an Vinylguaiacol. Die katalytischen Effekte bei der Pyrolyse von Molekül (**18**) wurden hingegen nicht untersucht. Propylphenol ist ein direktes Spaltprodukt der jeweiligen β -O-4-Bindungen von (**17**) und (**18**). Die α - β -Dehydration ergibt das weitere Hauptprodukt Vinylguaiacol; sowohl Guaiacol, als auch Phenol stammen aus der Spaltung der Aryl-Alkyl-Bindung.

Aus dem Intensitätsvergleich der Hauptprodukte zwischen den Chromatogrammen wurde auf höhere thermische Stabilität von Molekül (**18**) geschlossen. Diese Aussage stimmt zwar mit denen von [BREZNY et al. 1983] überein, jedoch wurde weder quantifiziert oder normalisiert und keine Gesamtbilanz aufgestellt, um eventuelle Sekundärreaktionen aufzeigen zu können.

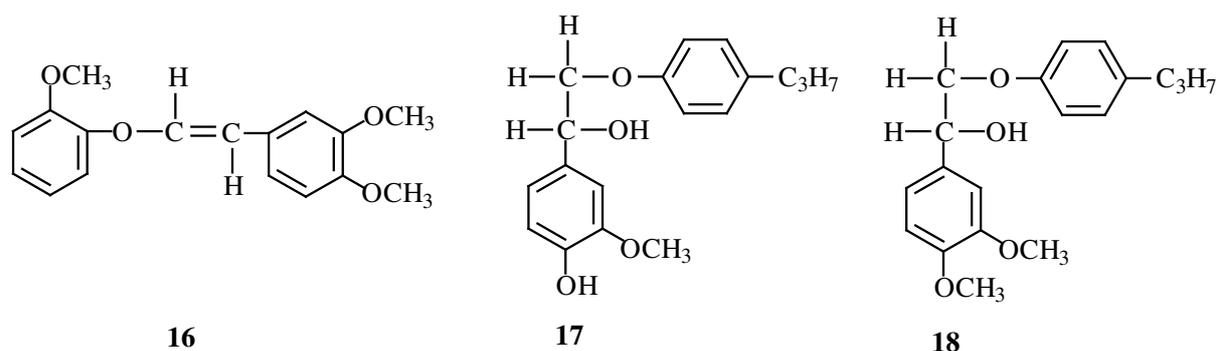


Abb. 7: Ligninmodellsubstanzen (3)

3.2.2 Technische Pyrolyse von Biomasse zur Bio-Öl Herstellung

Es können grundsätzlich zwei Pyrolysetechnologien unterschieden werden: die langsame Pyrolyse und die Flash-Pyrolyse. Die Unterschiede ergeben sich aus der Umgebungstemperatur, welche die Aufheizrate beeinflusst, der Temperaturverteilung innerhalb des Biomassepartikels (abhängig von der Partikelgröße und der Aufheizgeschwindigkeit) und den daraus folgenden Konsequenzen in der Produktverteilung. Um diese Reaktionsbedingungen technisch zu realisieren, bedarf es spezieller Reaktoren, die eine schnelle und gute Wärmeübertragung ermöglichen. Hierfür kommen z. B. Wirbelschichtreaktoren in Frage. Für die Bereitstellung von Bio-Ölen hat derzeit praktisch nur die Flash-Pyrolyse Bedeutung; die entsprechenden technischen Umsetzungsansätze werden deshalb nachfolgend diskutiert und deren Standorte aufgezeigt.

Unter der Koordination von Prof. Dr. A.V. Bridgwater (Energy Research Group, Aston University, UK) hat sich in Europa ein Pyrolysenetzwerk etabliert, welches unter dem Namen PyNE (Pyrolysis Network for Europe) bekannt ist und bemüht ist, eine Zusammenarbeit der europäischen Forschungsgruppen voranzutreiben. Die Abb. 3 zeigt die Standorte europäischer Biomasse-Pyrolyse-Forschung im Technikummaßstab.

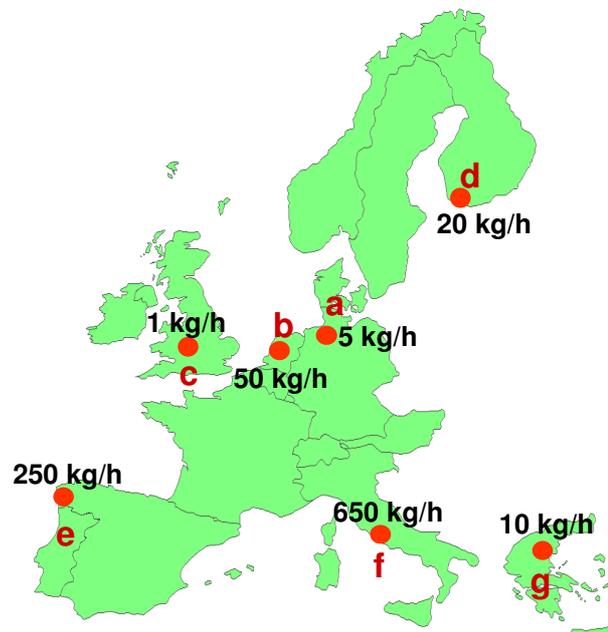


Abb. 8: Standorte europäischer Biomasse-Pyrolyse-Forschung

- a: Deutschland, BFH, Institut für Holzchemie, Hamburg
- b: Holland, Twente University of Techn., BTG, Chem. Eng. Lab., Enschede
- c: England, Aston University, Birmingham

- d: Finnland, VTT, Combustion & Conversion Technology, Espoo
- e: Spanien, UNION FENOSA, Meirama
- f: Italien, ENEL-CRT, Pisa
- g: Griechenland, C.R.E.S., Biomass Department, Attikis

3.2.3 Reaktortypen

Um die für die Flash-Pyrolyse nötigen Prozessparameter zu realisieren, bedarf es spezieller Reaktoren, die eine schnelle und gute Wärmeübertragung ermöglichen. Hierfür kommen verschiedene Reaktortypen in Frage, die in den letzten Jahren weltweit in den Universitäten und Forschungseinrichtungen entwickelt wurden. Die wichtigsten werden u. a. von [MEIER 2001] ausführlich beschrieben.

3.2.4 Anwendungsmöglichkeiten von Bio-Ölen

Bio-Öle können neben der Verwendung als CO₂-neutraler, flüssiger Energieträger auch als Quelle für wertvolle Chemierohstoffe dienen. So wird bei der Verwendung von Bio-Ölen zwischen energetischer- und stofflicher Verwertung unterschieden (Abb. 9). Bei der energetischen Verwertung wird das Bio-Öl verbrannt oder vergast um wärme- bzw. elektrische Energie zu erhalten. Die stoffliche Verwertung beinhaltet die physikalisch-chemische Trennung in Einzelkomponenten und die chemische Reaktion; sowohl ganzheitlich, als auch von Fraktionen.

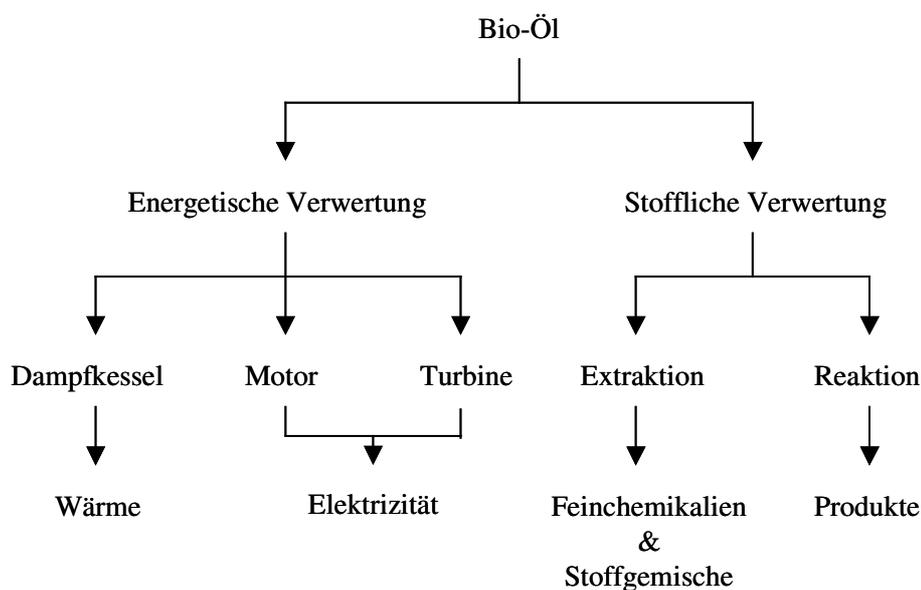


Abb. 9: Verwertungsmöglichkeiten von Bio-Öl

Neuere Publikationen haben gezeigt, dass der Einsatz von Bio-Öl als Quelle von verschiedenen sauerstoffhaltigen Chemikalien, wie z. B. Phenol-Derivaten und diversen Kohlenhydraten marktfähig sein können; insbesondere nach wirtschaftlicher Separation und Aufreinigung [CONNOR und PISKORZ 1994].

Unverändertes Bio-Öl kann Phenol und Formaldehyd als Bindemittel für Spanplatten ersetzen; der Substituierungsgrad von Phenol beträgt 30-40m% und von Formaldehyd 24-30m% [PANAGIOTIS 1998].

Eine weitere Möglichkeit der Nutzung des Gesamtöls ist die chemische Umsetzung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie Ammoniak oder Harnstoff zu einem Depotdüngemittel mit verzögerter Stickstofffreisetzung. Die vielen funktionellen Gruppen im Pyrolyse-Öl reagieren dabei mit dem Stickstoff zu einem höhermolekularen Feststoff mit organisch gebundenem Stickstoff, der im Boden langsam zu Nitrat mineralisiert werden kann [RADLEIN et al 1997] [BECKMAN und RADLEIN 2000].

Auch die Umsetzung von Pyrolyse-Öl mit Kalk ist untersucht worden. Kalk und Wasser werden dabei zunächst zu Kalziumhydroxid umgesetzt, das dann mit Zuckern, Säuren und Phenolen des Bio-Öles reagiert. Durch Zugabe von Luft werden weitere Carbonylgruppen zu reaktiven Carboxylverbindungen oxidiert [ZHOU et al. 1997] [WAGENAAR et al. 2001]. Das Endprodukt BioLimeTM ist im Abgasstrom von Kohleverbrennungsanlagen zur Emissionsreduktion erfolgreich getestet worden. NO wurde um ca. 56%, NO₂ um bis zu 75% und SO₂ um etwa 95% reduziert.

Frühere Veröffentlichungen auf dem Gebiet der thermischen Konversion von Biomasse beinhalten Verflüssigung [OVEREND et al. 1985], kinetische Untersuchungen von der Pyrolyse von Holz und Cellulose [ANTAL und VARHEGVI 1995], die Technologie von Pyrolysereaktoren [BRIDGWATER 1991] und die katalytische Veredelung von Bio-Ölen zur Brennstoffherstellung. Außerdem belegen neue Untersuchungen erste Erfolge der Verwendung von Bio-Öl als Holzschutzmittel [MEIER et al. 2001].

In der Lebensmittelindustrie finden Bio-Öle als Quelle von Aromastoffen (z.B.: Flüssigrauch, Vanillin) Anwendung. Durch Zusatz von Wasser lässt sich Bio-Öl in eine hydrophile und lipophile Phase trennen, deren Verwendung derzeit in verschiedenen

Forschungseinrichtungen untersucht wird. Die Charakterisierung der lipophilen Phase stellt eine zentrale Aufgabe dieser Arbeit dar. Bio-Öl dient z.B. in der Lebensmittelindustrie als Quelle von Aromastoffen wie Vanillin oder Flüssigraucharoma. Kommerziell wird bereits in den USA und in Kanada durch die Firma Red Arrow, die hydrophile Phase von Bio-Öl zur Herstellung von Flüssigraucharoma eingesetzt.

Weitere Verwertungsmöglichkeiten beruhen auf dem Einsatz der neutralen und phenolischen Fraktion als Komponente von Phenolharzen [CHUM et al. 1989] sowie der Gewinnung von Spezialchemikalien durch selektive Trennverfahren. In den Bio-Ölen finden sich z.B.: hochreine Essigsäure, Guajacol, Vanillin, Syringol, Allylsyringol, Levoglucosan, Harzsäuren und Steroide [RTI 1993], [LONGLEY 1994 a]. Aufgrund ihrer Reinheit (keine Metall- und Schwermetallverunreinigungen) lässt sich die Essigsäure für die Herstellung von Computerchips in der Elektronikindustrie verwenden und besitzt daher ein nicht unwesentliches Marktpotential.

Besonders aber die Naturstoffe Allylsyringol (1000 US\$/kg) und Levoglucosan (bis zu 750 US\$/25g Feinchemikalie) lassen sich gewinnbringend auf dem Weltmarkt verkaufen [PYROVAC 1995]. Die Isolierung von Levoglucosan, dem Hauptprodukt der Cellulosepyrolyse ist daher nicht nur von wissenschaftlichem Interesse [LONGLEY 1994b]. Levoglucosan bzw. das entsprechende Keton findet in organischen Synthesen sowie in Synthesen pharmazeutischer Produkte vielfältige Anwendungen. Die Chemie dieses Anhydrozuckers ist seit vielen Jahren bekannt, seine industrielle Verwendung scheiterte jedoch immer an der teuren Herstellung im größeren Maßstab. Aufgrund seiner Chiralität und der Tatsache, dass er als Zuckerbaustein biologisch abbaubar ist, reicht das Verwendungsspektrum vom biologisch abbaubaren Kunststoff, Geschmacksstoff, der Vitamin H-Herstellung bis hin zum Einsatz bei der asymmetrischen Synthese [RTI 1993], [LONGLEY und FUNG 1994], [LONGLEY et al. 1994 b] und [PERNIKIS et al. 1997].

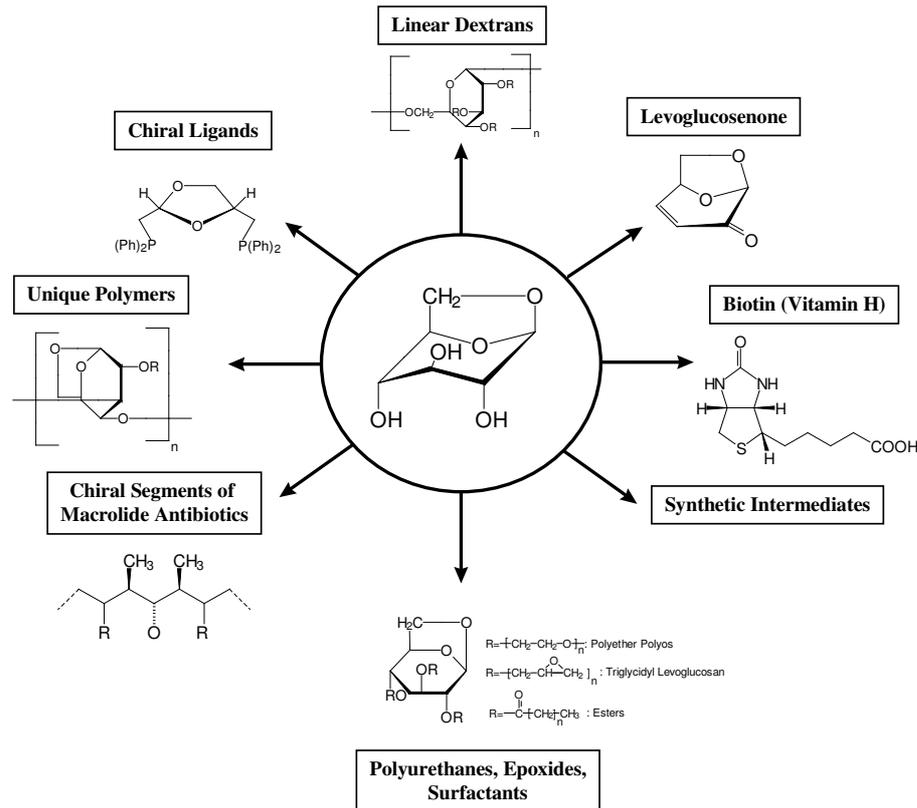


Abb. 10: Produktpalette der RESOURCE TRANSFORMS INTERNATIONAL LTD. (RTI, Canada)

Die Produktpalette (Abb. 10), die von verschiedenen Unternehmen weltweit angeboten werden, vermittelt einen Einblick über die Anwendung von Levoglucosan in pharmazeutischen Synthesen [JANSSEN CHEMICA 1991], [RTI 1993], [YUKI GOSEI KOGYO CO. 1993].

Die Erzeugung von Raucharomen und die Gewinnung von Levoglucosan stellt im Augenblick die einzige kommerzielle Nutzung der Biomasse-Pyrolyse dar. Kritisch anzumerken ist jedoch, dass es insbesondere für Levoglucosan zur Zeit nur einen kleinen Markt gibt und nicht voraussehbar ist, ob es genügend Abnehmer für größere Mengen gibt.

3.3 Holzchemie

Um die Prozesse, die zu den Produkten und deren Zusammensetzung der thermischen Konversion von Biomasse (Öl, Kohle und Gas) führen, verstehen zu können, sind grundlegende Kenntnisse in der Holzchemie unumgänglich.

In den nachfolgenden Unterpunkten wird auf Zusammensetzung des Holzes eingegangen; Lignin wird dabei differenzierter betrachtet.

3.3.1 Cellulose

Cellulose [lat.] ist die in Säuren und Laugen unlösliche Gerüstsubstanz der Zellwände höherer Pflanzen.

Chemisch ist sie der Anteil des Holzes, der aus linearen, hochmolekularen Kettenmolekülen (Polysaccharid) besteht. Die Polysaccharide der Cellulose sind ausschließlich aus 1-4-glykosidisch verknüpften β -D-Glucoseeinheiten aufgebaut. Die Celluloseketten sind im kristallinen Bereich räumlich parallel zueinander angeordnet, ihre OH-Gruppen sind sowohl intramolekular als auch intermolekular durch Wasserstoffbrücken verknüpft (25 kJ/mol/Bindung) und somit nicht wasserlöslich.

Durch Adsorption von Wasser in leichter zugängliche amorphe Bereiche kommt es bei einer Aufnahme von über 6 m% (bezogen auf Trockensubstanz) zu einer Quellung der Cellulose. Im kristallinen Bereich erfolgt keine Quellung. Durch Säuren wird die Cellulose hydrolytisch gespalten; bei Verwendung konzentrierter Säuren und bei höherer Temperatur kann der Abbau bis zur Glucose fortgeführt werden. Im Laubholz der gemäßigten Zonen nimmt die Cellulose einen Massenanteil von 40-42 m% am Holz ein und stellt den Hauptbestandteil der sekundären Zellwände dar. Die Cellulose ist, mit in der Natur erzeugten 50 Milliarden Tonnen pro Jahr, die auf der Welt am meisten verbreitete organische Substanz. Der Gesamtvorrat an Cellulose auf der Welt wird auf mehr als 10^{11} t geschätzt, von denen ca. 80 % auf die Wälder entfallen.

3.3.2 Hemicellulose

Hemicellulosen sind die Nicht-Cellulose-Anteile der Holzpolysaccharide und werden als die Kohlenhydrate des Holzes zusammengefaßt, die leichter hydrolysierbar sind als Cellulose selbst. Sie bestehen, neben der D-Glucose, aus den Hexosen: D-Mannose, D-Galactose und

den Pentosen: D-Xylose, L-Arabinose und anderen Bausteine wie Uronsäuren (z.B.: D-Glucuronsäure), die glykosidisch zu verzweigten Kettenmolekülen verknüpft sind. Hemicellulosen kommen in den Zellwänden aller Holzarten vor, ihr Anteil am Laubholz beträgt ca. 30-40 m%. In der Natur werden jährlich etwa 12 Mrd. t Hemicellulose gebildet. Die Haupthemicellulosen in Laubhölzern sind Xylane mit einem Anteil von 10-35 % an den Hemicellulosen, während im Nadelholz 15-25 % Mannane und 15-25 % Xylane vorhanden sein können [PULS 1983].

3.3.3 Lignin

Lignin [lat.] (Holzstoff) ist neben der Cellulose der wichtigste Holzbestandteil, welcher bei Einlagerung in die pflanzlichen Zellwände deren Verholzung (Lignifizierung) bewirkt. Morphologisch ist Lignin eine Substanz, die die Polysaccharide der Zellwand durchdringt und unter Versteifung der Zellwände die Zellzwischenräume ausfüllt. Es kommt zu 20-24 m% im Laubholz, zu ca. 27 % im Nadelholz und in allen verholzenden Pflanzen vor. Lignin stellt eine funktionelle Holzkomponente dar und ist in ausdifferenzierten Zellen als fertig gebildete komplette Substanz vorhanden [FREUDENBERG 1968].

Lignin ist, wie Hemicellulosen und Cellulose ein Polymer, unterscheidet sich aber von diesen in zwei Punkten:

1. Lignin ist ein dreidimensional-vernetztes Polymer der pflanzlichen Zellwand, mit, im Gegensatz zu Cellulose und den Hemicellulosen, uneinheitlicher, statistischer Verknüpfung und daher ein amorpher und unlöslicher Thermoplast.
2. Die Bausteine des Lignins sind aromatische Phenylpropanderivate und damit hydrophob.

Lignin ist nicht faserig aufgebaut und trägt nicht, wie die Cellulose, zur Elastizität des Holzes bei, sondern wirkt versteifend. Gebundenes Lignin (Protolignin) ist nicht löslich und kann auch nach Spaltung nur in unbedeutender Menge aus dem Holzverband herausgelöst werden. Publikationen über die Ergebnisse der Ligninforschung der letzten 6 Jahrzehnte ist äußerst umfangreich. Zusammenfassende Darstellungen haben u. a. [FREUDENBERG 1968], [SARKANEN und LUDWIG 1971], [NIMZ 1974 a] und [ADLER 1977] publiziert.

Seine Elementarzusammensetzung lautet: 60 – 63 % C, 6 % H und 31 – 34 % O. Die Grundbausteine können in erster Näherung als Phenylpropane bezeichnet werden. Bei näherer Betrachtung sind das Substitutionsmuster des aromatischen Ringes (bis zu zwei Methoxygruppen und eine Hydroxygruppe) und die funktionellen Gruppen der Propanseitenkette (Hydroxy- und Carbonylgruppen) für seine präzisere Kennzeichnung von Bedeutung. Es ist bekannt, dass sich die Lignine der Nadelhölzer (Gymnospermen), Laubhölzer (Dicotyledonen) sowie der Gräser (Monocotyledonen) im Hinblick auf das Verhältnis der 3 Phenylpropanbausteine Guajacyl- (G), Syringyl- (S) und p-Hydroxyphenyl-Einheiten (H) grundlegend unterscheiden. Eine Einteilung der Lignine kann daher nach Nimz und Sarkanen in Guajacyl-Lignine (G-Lignine), Guajacyl-Syringyl-Lignine (GS-Lignine) und GSH-Lignine erfolgen. In den Ligninen der meisten Gymnospermen herrscht als monomere Untereinheit der Coniferylalkohol vor. Sie gehören damit zu den G-Lignine, deren typische G/S/H-Verhältnisse bei ca. 90/2/8 liegen. Die Laubhölzer gehören zu der Gruppe der GS-Lignine, da bei der Polymerisation ein großer Anteil Sinapylalkohol eingebaut wurde. Bei diesen Copolymeren kann der Gehalt an Syringyl-Einheiten zwischen 20 - 60 % schwanken. Bei den GSH-Ligninen der Monocotyledonen tritt eine besonders große Variation in der Monomerzusammensetzung auf. Der Anteil der H-Einheiten liegt bei 30 % und höher.

Zur Isolierung des Lignins aus Holz sind verschiedene Verfahren bekannt, die Gewinnung als Rückstand oder durch Herauslösen aus dem Holzverband unter chemischer Modifizierung. Grundsätzlich ist Lignin in einer Pflanze an Hemicellulosen gebunden; daher muss zur Abtrennung von den übrigen Holzbestandteilen zunächst chemisch oder mechanisch die Lignin-Hemicellulosen-Bindung aufgespalten werden.

Isolierte Ligninpräparate sind immer teilweise abgebaut. Lignin kann durch spezielle Lösungen nur unter chemischer Veränderung und Spaltung in Lösung gebracht werden. Hier sind verschiedene Verfahren bekannt, die zu unterschiedlichem Lignin führen, z.B.: MWL-Lignin (Milled Wood Lignin) nach BJÖRKMAN [NIMZ 1988], KLASON-, DIOXAN-, oder BRAUNS NATIV-Ligninen.

3.3.3.1 Ligninbiosynthese

Die monomeren Grundbausteine des Lignins leiten sich von den p-Hydroxyzimtalkoholen ab. Die enzymatisch gesteuerte Bildung dieser Ligninmonomere beginnt, wie in Abb. 11 dargestellt, mit der Kondensation von Erythrose-4-phosphat, einem Zwischenprodukt der Glycolyse (I) mit Phosphoenolpyruvat, einem Zwischenprodukt des Pentosephosphatweges (II).

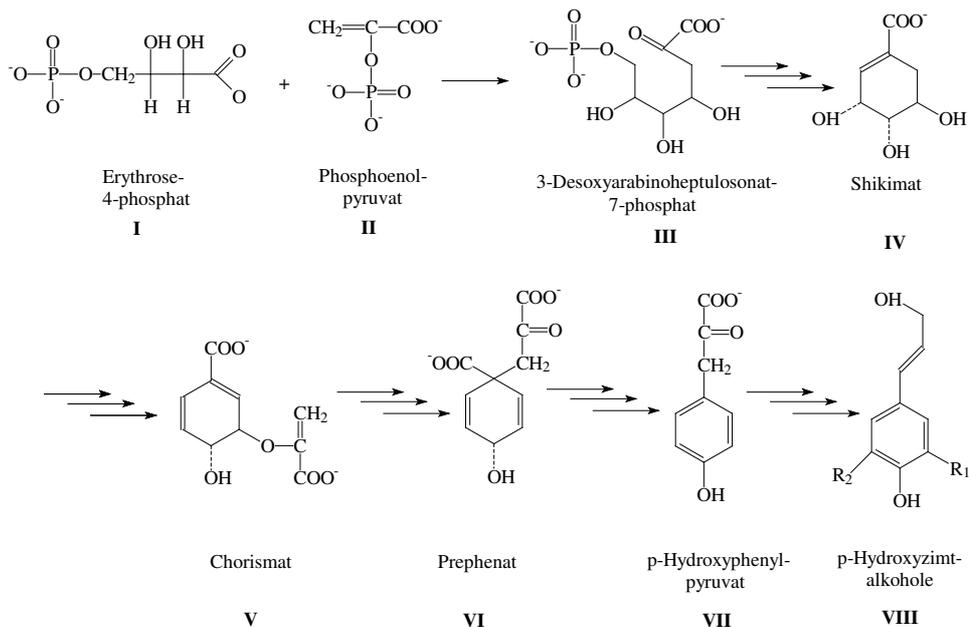


Abb. 11: Die Biosynthese der p-Hydroxyzimtalkohole [MONTIES 1989]

Der hierbei gebildete offenkettige C7-Zucker (III) spaltet eine Phosphorylgruppe ab und zyklisiert zu einem C6 Ring, dem 5-Dehydrochinat. Unter Wasserabspaltung und enzymatischer Reduktion erhält man das Shikimat (IV). Anschließend kondensiert das Shikimat mit einem weiteren Molekül Phosphoenolpyruvat (II) unter Bildung eines Zwischenprodukts, das durch Abspalten von Wasser und der Phosphorylgruppe in Chorismat (V) umgewandelt wird.

Über die nun folgende Prephenat-Route, über den Pflanzen und Mikroorganismen die aromatischen Aminosäuren L-Phenylalanin und L-Tyrosin synthetisieren, wird das Chorismat in Prephenat (VI) umgewandelt. Der entscheidende Schritt bei dieser Umwandlung besteht in einer Claisen-Umlagerung (Oxa-Cope-Umlagerung). Unter anschließender Decarboxylierung und Aromatisierung wird das Prephenat in p-Hydroxyphenylpyruvat (VII) überführt. Durch die Einführung von Hydroxy- und Methoxygruppen in den phenolischen Ring werden so die typischen Phenylpropaneinheiten des Lignins, die p-Hydroxyzimtalkohole (VIII), dargestellt.

Aus diesen p-Hydroxyzimtalkoholen leiten sich die Monomereinheiten des Lignins, der Coniferylalkohol, der Sinapylalkohol und der p-Cumarylalkohol ab. Wie in Abb. 12 dargestellt ist, lassen sich diese ungesättigten Alkohole auch als Abkömmlinge von Vanillin, Syringaldehyd und des p-Hydroxybenzaldehyds auffassen, wobei die Propenolgruppe durch eine Aldehydgruppe ersetzt wird. Diese Benzaldehydderivate werden auch als Monolignole bezeichnet. Historisch begründet wird das aus dem Coniferylalkohol abgeleitete Monolignol oftmals auch als Guaiacyl-Typ bezeichnet. In Abb. 7 ist die chemische Verwandtschaft, der aus der Biosynthese erhaltenen p-Hydroxyzimtalkohole mit den Monolignolen dargestellt. Etabliert hat sich dabei ein für beide Gruppen geltende Einteilung in Guaiacyl (G), Syringyl (S) und p-Hydroxybenzaldehyd (H) Typen.

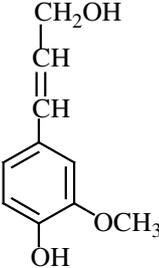
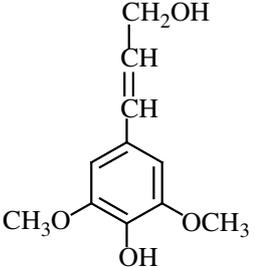
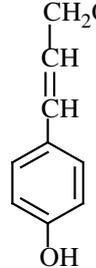
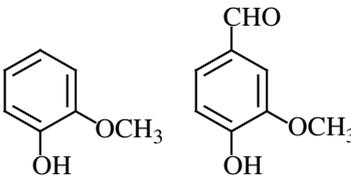
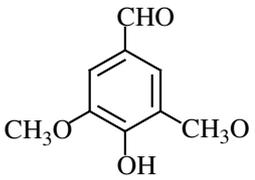
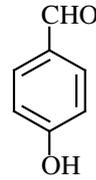
Guaiacyl (G) - Typ	Syringyl (S) - Typ	p-Hydroxybenzaldehyd (H) - Typ	
 <p>Coniferylalkohol</p>	 <p>Sinapinalkohol</p>	 <p>Cumarylalkohol</p>	p-Hydroxy-zimtalkohole
 <p>Guaiacol Vanillin</p>	 <p>Syringaldehyd</p>	 <p>p-Hydroxybenzaldehyd</p>	

Abb. 12: Chemischer Zusammenhang zwischen den p-Hydroxyzimtalkoholen und den Monolignolen

Die typischen Merkmale der Ligninmonomere sind also die sogenannten „Phenylpropanoid“ Einheiten. Es handelt sich also um ein Phenol mit einer Propenolgruppe in para-Stellung. Um das Makromolekül Lignin aus den Monomereinheiten zu erhalten, werden die p-Hydroxyzimtalkohole in der Natur erst zu Phenoxyradikalen oxidiert. Die vier wichtigsten mesomeren Grenzformeln des Phenoxyradikals, welche durch die Dehydrogenierung der phenylpropanoiden Alkohole entstehen, sind in Abb. 13 anhand des Coniferylalkohols dargestellt.

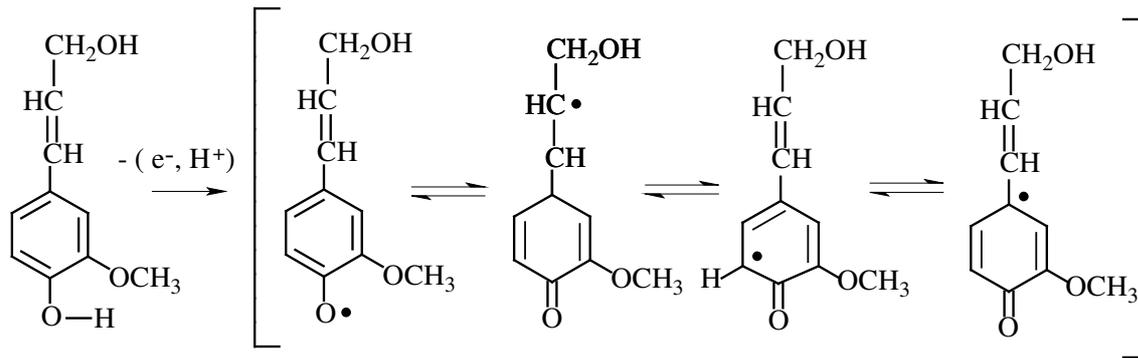


Abb. 13: Mesomere Grenzformeln des Phenoxyradikals von Coniferylalkohol

Diese Phenoxyradikale können anschließend miteinander zum eigentlichen Lignin polymerisieren. Das Erscheinen unterschiedlicher Bindungstypen im entstehenden Polymer ist Folge der Delokalisierung des Radikals im aromatischen Ring.

Die bevorzugte Kupplung der Phenoxyradikale führt zu Arylether-Bindungen (β -O-4, α -O-4), was durch eine erhöhte Elektronendichte am phenolischen Sauerstoff aller Radikalformen erklärt werden kann. Durch weitere Polymerisation wird über Tri-, Tetra-, Penta- und Oligolignole das Makromolekül aufgebaut. Zusätzlich ist das Lignin über Ester- und Etherbindungen mit Polysacchariden, Proteinen und mit phenolischen Verbindungen der Zellwand verknüpft. Die Strukturbildung des Lignins erfolgt dabei nicht durch einen festgelegten Mechanismus. Die endgültige Konstitution des verzweigten Makromoleküls resultiert aus der Reaktivität, der Art und der Anzahl der zur Verfügung stehenden monomeren Bausteine.

3.3.3.2 Ligninstruktur

Die β -O-4 Aryletherbindung tritt im Buchenlignin mit einer Häufigkeiten von 65% als die wichtigste Verknüpfungsart in der Ligninstruktur auf. In den Ligninen aus Fichte ist der Anteil der β -O-4 Bindung etwas geringer, da hier stattdessen auch α -O-4 Bindungen auftreten. Die Syringyleinheiten beteiligen sich prinzipiell häufiger an β -O-4-Bindungen als Guajacyleinheiten. Dies kann durch die bessere Stabilisierung des zur β -O-4-Bindung führenden Phenoxyradikals durch die beiden Methoxygruppen begründet werden. Da im Fichtenlignin fast keine S-Einheiten vorkommen ist dementsprechend der Anteil der β -O-4-Bindung geringer.

Neben der Verknüpfung der Monomere über die C-O-C Bindung (β -O-4, α -O-4 und 4-O-5) kommt es auch zu C-C-Bindungen. Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe für das Buchenlignin ist die β -1 Bindung, die zu 1,2-Diarylverbindungen führt und mit einer Häufigkeit von 15% vorkommt. Bei den von [Adler 1977] untersuchten Fichtenligninen sind die β -5, die 5-5 und die α - α -Bindungen mit ca. 10% vertreten. In Abb. 14 sind die wichtigsten Bindungstypen dargestellt.

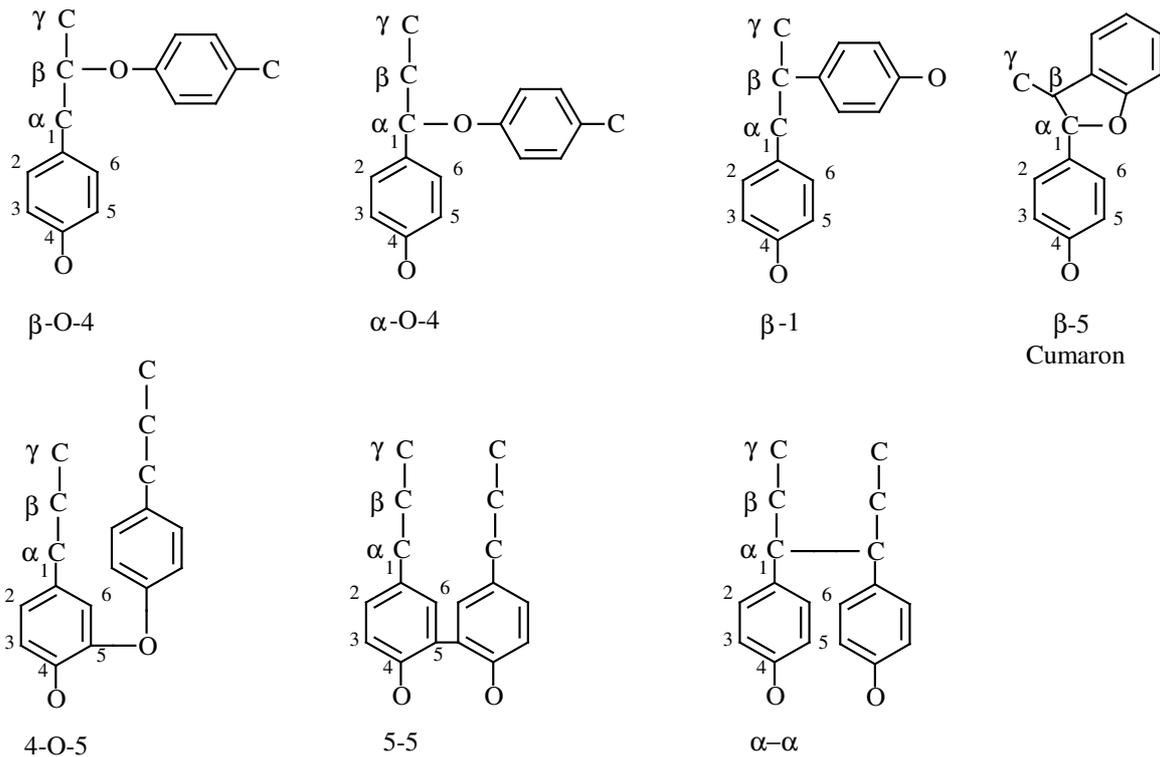
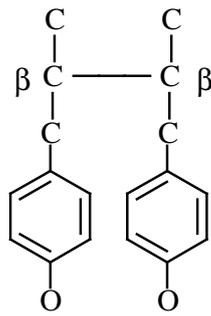
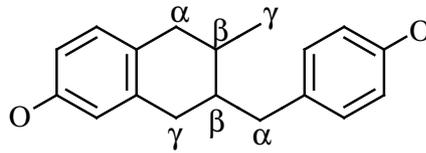
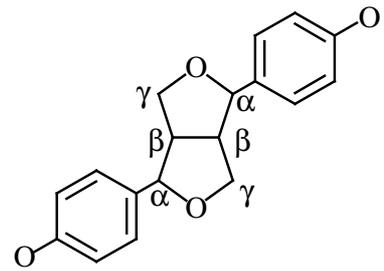


Abb. 14: Bindungselemente in Ligninen nach [Adler 1977] ohne β - β -Einheiten

Die β - β -Bindungen können weiter unterschieden werden in eine der α - β -Bindung ähnlichen mit Dibenzylstruktur, einer Tetralin ähnlichen mit einer cyclischen Dibenzylstruktur und einer Resinol ähnlichen mit einer bicyclischen Etherstruktur (Abb. 15).



Dibenzyl-Einheiten

cyclische Dibenzyl-Einheiten
(Tetralin-Struktur)bicyclische Ether-Einheiten
(Resinol-Struktur)Abb. 15: Verschiedene β - β -Bindungsstrukturen in Lignin

Wie aus Abb. 14 und Abb. 15 ersichtlich, kommt es auch bei der β -5-Bindung und der β - β -Bindung in Resinolen zu C-O-C Bindungen. Diese resultieren aber aus cyclisierenden Sekundärreaktionen und gehören deshalb in die Gruppe der C-C-Bindungen.

In jüngster Zeit ist ein Dibenzodioxocin-Bindungstyp (Abb. 16) durch moderne 2D- und 3D-NMR-Spektroskopie von Fichten- und Birkenholz gefunden worden [KILPELÄINEN et al. 1994, 1996], [KARHUNEN et al. 1995] und [ÄMMÄLAHTI et al. 1998].

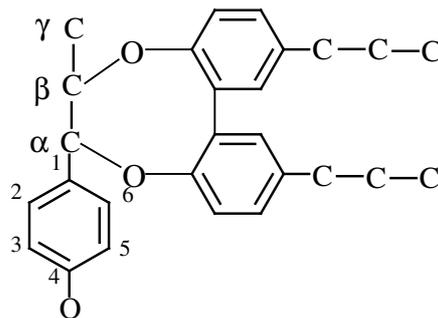


Abb. 16: Dibenzodioxocin-Bindungstyp in Fichten- und Birkenholz-Ligninen

Nach diesen Autoren wird diese Struktur, die einen Achterring darstellt, durch eine oxidative Kopplung von 5-5-Diphenyleinheiten 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]. Wegen des hohen Anteils an 5-5-Diphenylstrukturen wird Dibenzodioxocin im Nadelholzlignin bevorzugt als Folgeprodukt gebildet. Durch Modellversuche wurde gezeigt, dass diese Struktur in Abhängigkeit von den Parametern einer alkalischen Kochung in unterschiedlichem Maße gespalten wird (KARHUNEN et al. 1998).

In der Abb. 17 ist das Schema eines Buchenlignins nach [FREUDENBERG 1968] und [NIMZ 1974 a] dargestellt. Laubholzlignine zeichnen sich durch Beteiligung von Guajacyl- und Syringyleinheiten an ihren Aufbau aus, wobei die G- und S-Bausteine in unterschiedlichen Mengenverhältnissen vorliegen (G/S-Lignine). Nadelholzlignine bestehen überwiegend aus Guajacyleinheiten (G-Lignin). Lignine von Einjahrespflanzen sind aus Guajacyl-, Syringyl- und p-Hydroxyl-phenylpropaneinheiten zusammengesetzt (H/G/S-Lignine). Im Druckholzlignin befinden sich Guajacyl- und p-Hydroxyl-phenylpropaneinheiten (H/G-Lignin).

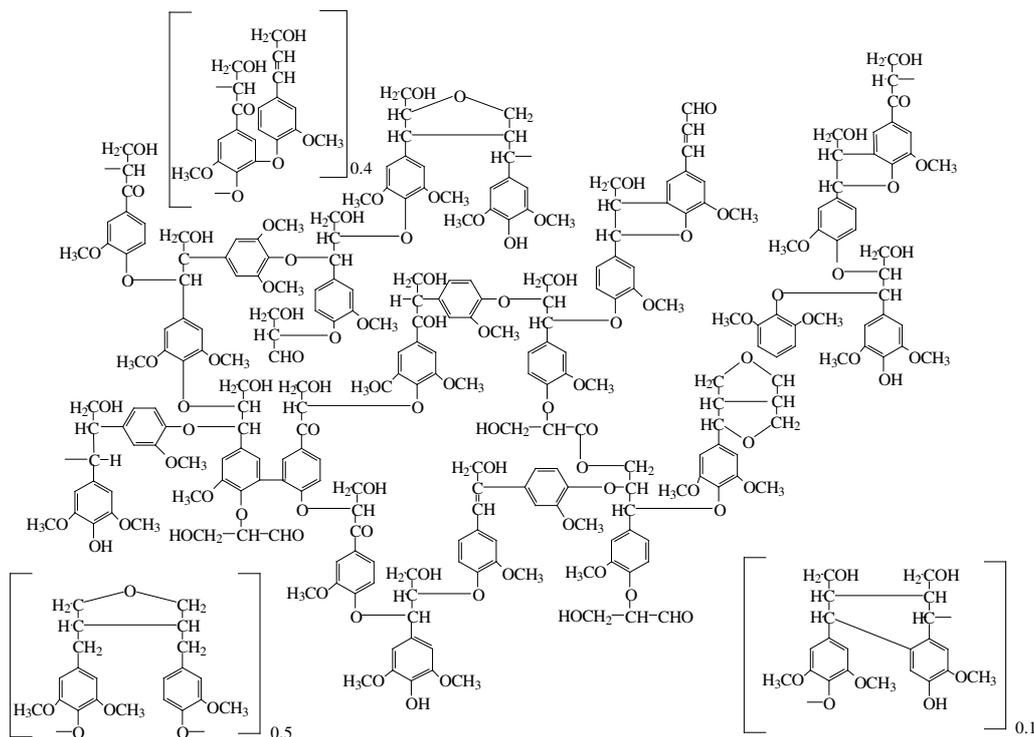


Abb. 17: Strukturschema des Buchenlignins [NIMZ 1974 a]

Eine entsprechende Strukturaufklärung für Gräser und Einjahrespflanzen liegt bis dato noch nicht vor. Versuche, das Lignin schematisch zu erfassen, sind bis heute als unzureichend anzusehen, da es bisher nicht gelungen ist, das Lignin *in vivo* zu analysieren. Durch die

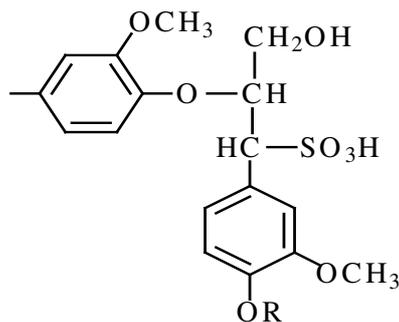
verschiedenen Isolierungsverfahren treten immer Veränderungen auf, die exakte Aussagen über das ursprüngliche Lignin nicht zulassen.

3.3.3.3 Reaktionen von technischen Ligninen

Um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der höher-molekularen, phenolischen Bio-Öl Fraktion aufstellen zu können, ist es unumgänglich, weitere Querverbindungen zur weitgehend erforschten Ligninchemie herzustellen.

Die meisten technischen Produkte auf der Basis von Ligninen beruhen auf dem Einsatz von Sulfite-Lignin (Ligninsulfonaten). Die Verwertbarkeit der Ligninsulfonate beruht einerseits auf ihrer Binde- und Klebekraft, die wiederum durch ihr Viskositätsverhalten als hochmolekulare, in Wasser unlösliche Substanz bedingt ist; andererseits haben die Ligninsulfonate dispergierende Eigenschaften.

Diese Ligninsulfonate (Abb. 18) fallen in großen Mengen bei der Zellstoffproduktion, dem Sulfitaufschluss, an. Im Laufe des *sauren Sulfitaufschlusses* werden α -O-4-Bindungen säurekatalytisch gespalten; anschließend wird eine Sulfogruppe an das α -C-Atom des Lignins eingeführt. Die Einführung der hydrophilen Sulfogruppe am α -C-Atom und die resultierenden phenolischen Hydroxygruppen erhöhen die Löslichkeit der Ligninfragmente, wobei das Molekulargewicht der Ligninsulfonate recht hoch ist.



R = H oder Ligninrest

Abb. 18: Ausschnitt einer sulfonierten Lignineinheit

Beim sauren Sulfitaufschluss erfolgt die Spaltung der α -O-4-Bindungen nicht nur in den phenolischen sondern auch in den nicht phenolischen Struktureinheiten, wobei die β -O-4-Bindungen unter diesen Bedingungen kaum spaltbar sind [GIERER 1982]. Die Sulfonierungsreaktion lässt sich im niedrigen pH-Bereich beschleunigen. Da mögliche

Kondensationsreaktionen der Ligninfragmente stark vom pH-Wert abhängen, konkurriert diese Reaktion in der Endphase der Kochung mit der Sulfonierungsreaktion.

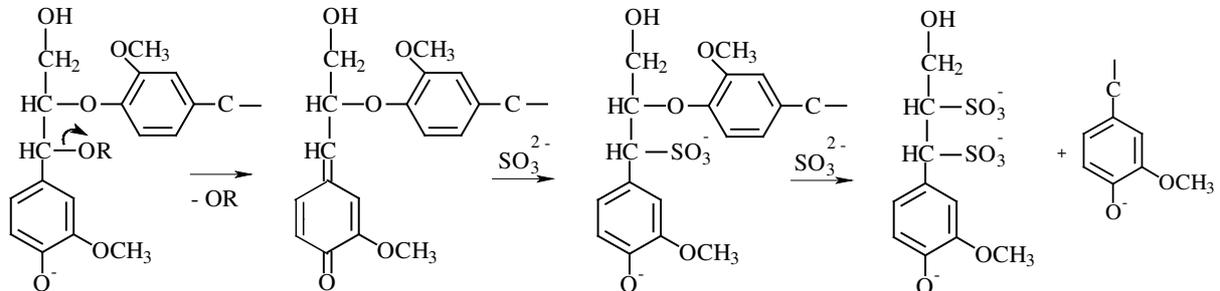


Abb. 19: Spaltung der α -O-4- und β -O-4-Bindungen unter den Bedingungen des neutralen Sulfitaufschlusses [GELLERSTEDT 1976]

Der neutrale und der alkalische Sulfitaufschluß finden in Anwesenheit der nukleophilen Bisulfit- und Sulfitionen statt [GELLERSTEDT 1976], [GIERER 1982]. Die Spaltung der α -O-4-Bindungen erfolgt nur in den phenolischen Ligninstrukturen unter neutralen Bedingungen. In einem schwach alkalischen pH-Bereich ($\text{pH} > 7$) erfolgt auch eine sulfitolytische Spaltung der β -O-4-Bindungen. Nach [GLENNIE 1971] ist die Reaktivität des Sulfitaufschlusses in Abhängigkeit vom Lignintyp unterschiedlich, d. h. die Guajacyleinheiten in den Gefäßen werden schneller sulfoniert als die Guajacyl- und Syringyleinheiten in den Fasern.

[PATT et al. 1986, 1991] entwickelten einen Sulfitaufschluß in alkalischem Milieu und in Gegenwart von Anthrachinon (AQ) und Methanol (ASAM-Verfahren). Unter diesen Aufschlußbedingungen sind nukleophile Sulfite- und Hydroxydionen die Hauptreaktanden. Im ASAM-Aufschluß katalysiert AQ die Spaltung der phenolischen β -O-4-Bindungen und Methanol verbessert die Löslichkeit der Ligninfragmente, Inhaltsstoffe und AQ. Der Abbau der Kohlenhydrate wird in der Anfangsphase des ASAM-Aufschlusses in Gegenwart von Methanol und AQ verhindert.

Zu den alkalischen Aufschlüssen gehören der Kraft- und der Sodaaufschluß, wobei bevorzugt β -O-4-Bindungen gespalten werden. Beim Kraftaufschluß werden phenolische als auch nicht phenolische β -O-4-Bindungen durch die Einwirkung von nukleophilen Hydrosulfid- und Hydroxylionen fragmentiert. Im Sodaaufschluß werden dagegen nur nicht phenolische β -O-4-Bindungen gespalten. Die Fragmentierung beginnt mit der Bildung von intermediären Thiiranstrukturen aus den nicht phenolischen Lignineinheiten. Beim Kraftaufschluß greift das nucleophile Hydrosulfidion die C α -Position an, und als Folge bildet sich eine Thiiranstruktur (Abb. 20).

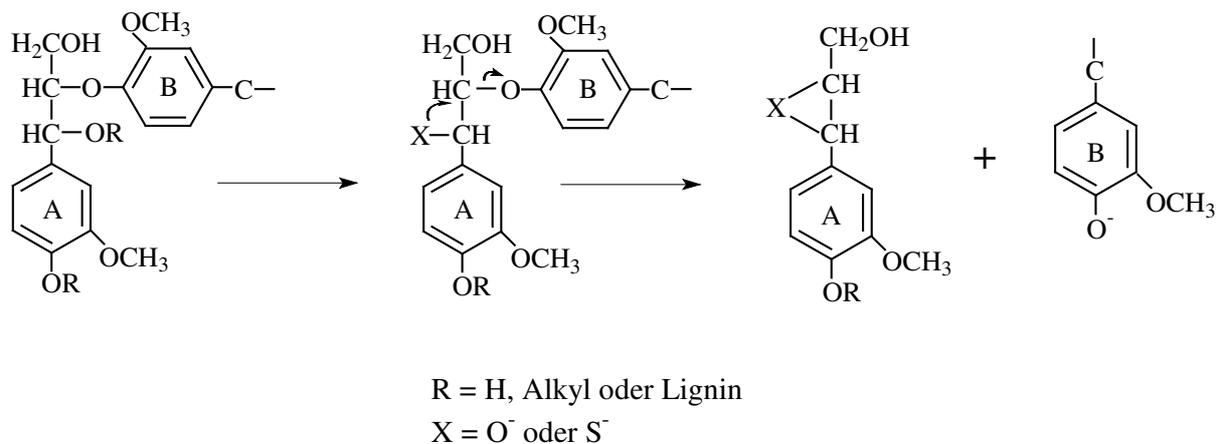


Abb. 20: Spaltung der β -O-4-Bindungen bei alkalischen Aufschlüssen [GIERER 1982]

Im Laufe des Sodaaufschlusses können phenolische β -O-4-Bindungen nicht gespalten werden. Statt dessen werden sie zu Stilbenstrukturen stabilisiert. Die unvollständige Fragmentierung wird durch die Zugabe von AQ verbessert. Anthrachinon als Katalysator kann die Rolle der Hydrosulfidionen übernehmen, d. h. AQ bewirkt eine katalytische Spaltung der β -O-4-Bindungen von phenolischen Lignineinheiten [GIERER 1982]. Durch Spaltung der β -O-4-Bindungen entstehen zahlreiche phenolische Hydroxylgruppen. Dies führt zur Erhöhung der Löslichkeit der Ligninfragmente. Beim Kraftaufschluß des Laubholzes werden die phenolischen β -O-4-Bindungen der Syringyleinheiten noch leichter als Guajacyleinheiten gespalten [GELLERSTEDT et al. 1988].

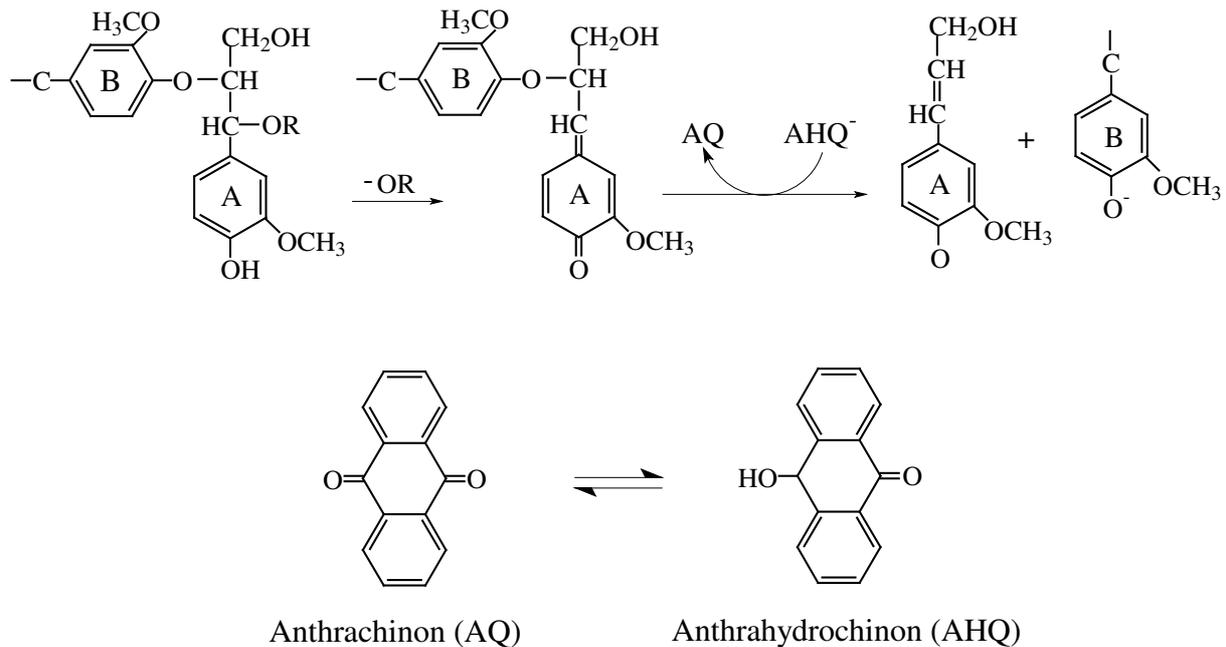


Abb.21: Katalytische Spaltung von phenolischen β -O-4-Bindungen durch AQ [GIERER 1982]

3.3.3.4 Anwendung und Verwertung von technischen Ligninen

Jährlich fallen etwa 50 Millionen Tonnen Lignin bei der Zellstoffherzeugung an. Von diesen 50 Millionen Tonnen werden jedoch nur 6 % aus den Ablaugen isoliert und vermarktet. Die übrige Ablauge wird zur Energieerzeugung verbrannt. Trotzdem gibt es eine Fülle von Publikationen über die Gewinnung und Verwendung solcher technischer Lignine. Die für thermische Verwertungsprozesse wichtigste physikalische Eigenschaft ist der Erweichungspunkt. Lignin zeichnet sich als amorpher, hochmolekularer Stoff durch seinen Glaspunkt bei $T_G = 90\text{ °C}$ aus, an dem Plastifizierung eintritt. Unterhalb dieser Temperatur ist das Polymer hart-spöde, oberhalb jedoch verformbar, bei weiterer Temperaturerhöhung ist ein Schmelzen des Lignins möglich. Bei speziellen Produktionsverfahren zur Herstellung von z.B.: Faserplatten oder Thermodynholz wird gerade diese Eigenschaft des Lignins ausgenutzt. Vereinfacht lassen sich die Nutzungsalternativen in die folgenden drei Gruppen einteilen.

1. Energetische Ligninverwertung

Die Ziele der energetischen Verwertung der Lignine liegen zum einen in der Rückgewinnung der eingesetzten Chemikalien und zum anderen in der Deckung des Energiebedarfs der Celluloseherstellung. Der Heizwert der Ablaugen, die neben Lignin noch Zucker, Asche und Salze enthalten, schwankt je nach Aufschlussart und beträgt im Durchschnitt 7900 kJ/kg für 55%-ige Dicklauge. In dieser Konsistenz kann sie durch Einspritzen in den

Verbrennungsraum eines Dampfkessels ohne zusätzliche Heizquelle verbrannt werden. Bezogen auf die aschefreie, wasserfreie, organische Trockensubstanz beträgt der Heizwert 19500 kJ/kg. Dies entspricht etwa dem Heizwert eines halben Kilogramms Heizöl, welches einen Heizwert von 40 MJ/kg hat. Basierend auf einem Rohölpreis von 26 US \$ (1 US \$ = 0.998 Euro) je Barrel ergibt sich damit ein reiner Heizwert von ~ 17.5 Cent je Kilogramm Lignin. Eine Verbrennung stellt darüber hinaus keine spezifischen Anforderungen an die Ligninstruktur, wobei schwefelhaltige Lignine einen erhöhten technischen Aufwand bei der Vermeidung von Schwefeloxid-Emissionen verursachen.

2. Lignin als Ausgangsstoff für niedermolekulare Produkte

Die einzigen zur Zeit wirtschaftlich relevanten niedermolekularen Ligninabbauprodukte sind Vanillin und Dimethylsulfoxid (DMSO). Zur Herstellung von Vanillin werden die schwefelhaltigen Lignine mit Alkali bei Temperaturen zwischen 100-165 °C behandelt. Die Oxidation der Monolignole in die entsprechenden Aldehyde erfolgt durch das Einleiten von Luftsauerstoff. Die Vanillinausbeute ist stark abhängig von der eingesetzten Biomasse und der daraus resultierenden Monolignol-Verteilung und erreicht maximal 20 % des Lignins. Zur Erzeugung von DMSO wird der aufkonzentrierten Sulfitablauge elementarer Schwefel zugesetzt. Die Methoxygruppen werden bei Temperaturen zwischen 200-230 °C abgespalten und dabei zu Dimethylsulfid (DMS) umgesetzt. Die weitere Oxidation zu DMSO erfolgt mittels Sauerstoff und diversen Stickoxiden.

3. Lignin als Makromolekül

Technische Lignine sind bereits durch ihre Isolierung und Reinigung stark mit Kosten belastet, so dass eine nichtenergetische Verwertung nur unter Ausnutzung ihrer makromolekularen Struktur und ihrer chemischen Eigenschaften wirtschaftlich sein kann. Hierbei werden im wesentlichen die dispergierenden, emulgierenden und bindenden Eigenschaften des Lignins genutzt. So wird ein Großteil der eingesetzten Ligninsulfonate als Bindemittel für die Futtermittelpelletierung, als Zusatz zu Bohrschlämmen und Beton, bei der Zementherstellung sowie als Dispersionsmittel für Pestizide verwendet.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Ligninanwendungen findet sich in Tab. 2.

Tab. 2: Verwendungsmöglichkeiten von Lignin als Polymer

Dispergierungs- mittel für:	Druckfarben	Zusatz, Streck- und Emulgiermittel für:	Reinigungsmittel
	Insektizide		Bohrschlämme
	Herbizide		Beton
	Pestizide		Asphalt
	Keramikmassen		Zementherstellung
Copolymer in:	Harnstoffharzen		Gerbstoffe
	Phenolharzen		Futtermittelpelletierung
	Epoxyharzen		Kautschuk
	Polyurethanen		Straßenoberflächen
Verschiedenes:	Proteinfällung		Druckfarben
	Ionenaustauscher		Gußformen
	Gasreinigung		Briketts

Nachteilig bei der Verwendung des Lignins unter Erhalt der makromolekularen Struktur, wirkt sich die hellbraune bis schwarze Farbe und der nach Wald riechende Geruch dieser Substanz aus.

Die meisten technischen Produkte auf der Basis von Lignin beruhen auf dem Einsatz von Sulfite-Lignin (Ligninsulfonaten). Die Verwertbarkeit der Ligninsulfonate beruht einerseits auf ihrer Binde- und Klebekraft, die wiederum durch ihr Viskositätsverhalten als hochmolekulare, in Wasser lösliche Substanz bedingt ist; andererseits haben die Ligninsulfonate dispergierende Eigenschaften. Sie sind aus der Molekülstruktur des nativen Lignins als einer unlöslichen Substanz zu erklären, die durch die peripherische Besetzung mit den hydrophilen Sulfonsäuregruppen löslich wird. Es besteht somit eine Ähnlichkeit zu den Tensiden. Jedes Jahr werden 500.000 Tonnen veredelte Ligninprodukte hergestellt. Eine Übersicht über die größten Hersteller und die Anwendungsgebiete ihrer Produkte gibt Tab. 3.

Tab. 3: Hersteller von Ligninprodukten und deren Anwendungen

Hersteller	Anwendungsgebiete	Markenname
Booregaard LignoTech ⁱ	Pelletierhilfsmittel, Bauchemikalien, Dispergierhilfsmittel, Wasseraufbereitung, Bohrchemikalien, Staubunterdrücker für den Straßenbau, Futtermittelzusatz	Ameri-Bond, Additive A373, Marasperse, Vanisperse, Maracell, Kelig, Soy Pass
Wesco Technologies Ltd ⁱⁱ	Pelletierhilfsmittel, Dispergierhilfsmittel, Bohrchemikalien, Staubunterdrücker für den Straßenbau, Ledergerbung	Bauchemikalien, Wasseraufbereitung, Indulin
Georgia Pacific ⁱⁱⁱ	Pelletierhilfsmittel, Dispergierhilfsmittel, Bohrchemikalien, Staubunterdrücker für den Straßenbau	Bauchemikalien, Wasseraufbereitung, Lignosite, Star-Flo
Northway-Lignin Chemical ^{iv}	Bindemittel für Tierfutter, Briquettierung von Kohle und Stäuben aller Art	Polybind 300, Cellubind

ⁱ Booregaard Lignotech USA, Homepage: www.ltus.com

ⁱⁱ Wesco Technologies Ltd - Californien USA, Homepage: www.wtl.com

ⁱⁱⁱ Georgia Pacific, Homepage: www.gp.com

^{iv} Northway-Lignin Chemical, Homepage: www.duenorth.net/northway/index.html

Veredelte Ligninsulfonate werden in wachsendem Maße als Betonvergütungsmittel verwendet. Es werden jedes Jahr 200.000 Tonnen Ligninsulfonate als Zementadditiv verkauft. Dies ist mengenmäßig der größte Markt. Ligninsulfonate wirken desagglomerierend auf die suspendierten Zementteilchen und verflüssigen den Mörtel, indem sie die Viskosität herabsetzen. Dieser Effekt wird zur besseren Pumpfähigkeit ausgenutzt.

Es ist aber auch möglich bei Zusatz von Ligninsulfonaten die Wassermenge zu reduzieren und bei genügender Fließbarkeit des Betons nach dessen Aushärtung höhere Festigkeiten zu erhalten. Zuckeranteile der Ablauge sind wegen ihrer Wirkung als starke Abbindverzögerer im Allgemeinen unerwünscht.

Ligninsulfonate werden außerdem bei der Erdölförderung zur Fließverbesserung des Wasser-Öl-Gemisches verwendet. Durch den Zusatz kann mit weniger Wasser gearbeitet werden und die Wiedergewinnung des Bohrwassers wird erheblich erleichtert. Hinzu kommt, dass Ligninsulfonate im Vergleich zu anderen Bohrchemikalien umweltfreundlich sind.

Aufgrund ihrer Klebrigkeit in Gegenwart von Wasser werden Ligninsulfonate als Bindemittel in der Spanplattenherstellung, als Formsandbinder im Gießereiwesen und bei der Pelletierung von Kunstdünger und Futtermitteln eingesetzt. Ligninsulfonate besitzen eine FDA-Zulassung für die Verwendung im Lebensmittelbereich und dürfen daher zum Beispiel in Verpackungen oder Futtermitteln enthalten sein. Eine spezielle Anwendung in der Futtermittelindustrie ist ein Zusatz von Lignin zur Steigerung der Milchproduktion. Die Masttiere ernähren sich zuviel von Soja-Futter und zu wenig Gräser, was sich negativ auf die Bakterienflora im Magen-Darm-Trakt auswirkt. Dies kann auf natürliche Weise mit Lignin kompensiert werden.

In Phenolharzen werden Lignine als Phenolersatz eingesetzt und bewirken eine Verbilligung des Harzes bei gleichbleibenden Eigenschaften. Kommerzielle Produkte auf der Basis von Bindemitteln und Harzen werden in den USA von der Firma Lenox Polymers Ltd. hergestellt.

Beim Straßenbau werden Ligninsulfonate zur Verminderung der Staubbildung und Erhöhung der Festigkeit des Straßenbelages von ungeteerten Straßen eingesetzt.

Ligninsulfonate werden auch zur Herstellung von Dispersionsfarben verwendet. Ein Spezialgebiet ist die Herstellung solcher Farben für die Färbung synthetischer, nicht herkömmlich färbbarer Fasern. Dabei wird die bestehende Dispersion nach der Einfärbung durch Temperaturerhöhung gebrochen und der Dispergator geht anschließend mit der Flotte ab.

Ausgehend von der erfolgreichen Vanillin-Synthese hat man versucht, Ligninsulfonsäure als Quelle zur Gewinnung niedermolekularer Phenole beziehungsweise nach hydrierender Crackung zur Gewinnung niedermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe zu verwenden. Bisher haben diese Untersuchungen jedoch noch zu keinem gegenüber anderen Verfahren wirtschaftlich konkurrenzfähigen Ergebnis geführt.

Ligninsulfonate besitzen die Eigenschaft Eiweiß koagulieren zu lassen. Sie können damit als Gerbmittel zur Herstellung von Leder verwendet werden .

Kondensierte Ligninsulfonsäuren werden als sogenannte Spreizmittel der Bleimasse in kleinen Mengen zugesetzt, die in die Gitter der negativen Akkumulatorplatte eingestrichen wird. Das Lignin ist gegen die Akkusäure weitgehend stabil und vergrößert durch seine Anwesenheit innerhalb der Poren die Oberfläche. Dadurch wird die Kaltstartleistung und die Kapazität der Batterien verbessert.

3.3.4 Akzessorische Bestandteile von Holz

Diese Holzinhaltstoffe sind verteilt im Saft der Pflanzen, in den Zellen (als interzelluläre Einschlüsse) und zwischen den Zellwänden (als intrazelluläre Einschlüsse). Sie kommen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen im Holz vor. Insgesamt ist ihr Anteil, verglichen mit den anderen Holzbestandteilen gering, denn die akzessorischen Bestandteile machen maximal einen Anteil von ca. 5 m% des Holzes aus. Die Inhaltsstoffe lassen sich häufig durch Wasserdampfdestillation oder durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln gewinnen. Genutzt werden die isolierten Inhaltsstoffe direkt als Rohstoffe oder als Edukte für andere technisch interessante Synthesen. Für die Verwendung von Holz und die Holzverarbeitung können Inhaltsstoffe negative und positive Eigenschaften haben. Eigenschaften wie ihre Toxizität, Veränderungen bei Kontakt von anderen Materialien mit Holz wie z.B.: Farbveränderungen, Korrosion von Metallen, Lackierungsschäden, Verschleiß und Verklebungen von Holzbearbeitungsmaschinen sind sicherlich auf der negativen Seite zu nennen. Positiv sind die Eigenschaften der Holzinhaltstoffe in Bezug auf die natürliche Dauerhaftigkeit des Holzes, sei es bei Betrachtung der Lichteinwirkung auf Holz, der erhöhten Widerstandsfähigkeit gegen Schädlingsbefall oder der Erhöhung der Abriebfestigkeit.

3.4 Düngemittel

Ziel der Pflanzenproduktion ist die Erzeugung von Nahrungs- und Futtermitteln, sowie von Industrierohstoffen. Die intensive Landwirtschaft, wie sie sich in den letzten Jahrzehnten entwickelte, zeichnet sich durch eine fortgeschrittene Entkopplung von Ackerbau und Viehzucht, durch kurze Fruchtfolgen mit ausschließlicher Mineraldüngerzufuhr und durch intensiv-lockernde Bodenbearbeitung aus. Diese Form der landwirtschaftlichen Nutzung führte u. a. dazu, dass die Gefährdung des Bodens durch Verdichtung, Erosion, Oberflächenverschlammung und Humusschwund zugenommen hat [FINCK 1992]. Wesentliche Prozesse des Stoffkreislaufs [SATTELMACHER und STOY 1990] sind abhängig von der mikrobiellen Biomasse des Bodens (Pilze, Bakterien, Algen und Protozoen) und ihrer Aktivität. Durch den mikrobiellen Abbau der leicht umsetzbaren organischen Substanz werden z. B. Pflanzennährstoffe in den Stoffkreislauf zurückgeführt. Darüber hinaus entstehen durch den mikrobiellen Abbau Umsetzungs- und Stoffwechselprodukte, welche durch Sorption an Mineralbodenbestandteile längerfristig auf die bodenphysikalischen Eigenschaften des Standortes wirken.

3.4.1 Anforderungen und gesetzliche Bestimmungen

Die Zulassung von Düngemitteltypen ist in § 2 des Düngemittelgesetzes unter Berücksichtigung des EU-Düngemittelrechts geregelt. Düngemittel dürfen nur dann in Verkehr gebracht werden, wenn sie einem Düngemitteltyp entsprechen, der durch Rechtsverordnung zugelassen ist. Das Gesetz unterscheidet zwischen Düngemitteln und Bodenverbesserern, wobei Bodenverbesserer keiner gesetzlichen Zulassung bedürfen. Beschränkt wird der Verkehr von Bodenverbesserern und Düngemitteln, soweit dies zum Schutz der Fruchtbarkeit des Bodens oder der Gesundheit von Menschen, Haustieren oder Nutzpflanzen oder zur Abwehr von Gefahren für den Naturhaushalt erforderlich ist.

In Tab. 4 sind die gesetzlichen Mindestanforderungen aufgeführt, welche neben weiteren Auflagen von einem Depotdünger, hergestellt aus Bio-Öl, erfüllt werden müssen. Im „Merkblatt des wissenschaftlichen Beirates für Düngungsfragen für die Vorlage amtlicher Untersuchungsbefunde zwecks Zulassung von Düngemitteltypen“ sind die Anforderungen für die Zulassung von Düngemitteln beschrieben. Im allgemeinen sind analytische Methoden nach dem VDLUFA-Methodenbuch Band II „Die Untersuchung von Düngemitteln“ maßgeblich [VDLUFA 1976].

Tab. 4: Auszug aus der Anlage des Düngemittelrechts der Bundesrepublik Deutschland über organisch- und organisch-mineralische Düngemittel [KLUGE und EMBERT 1992]

Typen- bezeichnung	Mindest- gehalte	typbestimmende Bestandteile, Nährstoffformen, Nährstoff- löslichkeiten	Bewertung; weitere Erfordernisse	Zusammensetzung; Art der Herstellung	besondere Bestimmungen
Organischer Stickstoffdünger	5 % N	organisch gebundener Stickstoff	Stickstoff bewertet als Gesamtstickstoff	Aufbereiten tierischer oder pflanzlicher Stoffe, ID-, CD- oder auch Zugeben von ID-, CD- oder Formaldehyd- Harnstoff	bei Zugabe von ID-, CD- oder Formaldehyd- Harnstoff muß jeweils der zugegebene Stoff angegeben sein
				(ID=Isobutyliden, CD=Crotonyliden)	
Organischer NPK-Dünger	4 % N 6 % P ₂ O ₅ 2 % K ₂ O	organisch gebundener Stickstoff Gesamtphosphat wasserlösliches Kaliumoxid	Stickstoff bewertet als Gesamtstickstoff Phosphat bewertet als Gesamt-P ₂ O ₅ Kalium bewertet als wasserlösliches K ₂ O	Aufbereiten von Guano bzw. tierischer oder pflanzlicher Stoffe	Herstellungsart muß angegeben sein

3.4.2 Art, Struktur und Wirkung

Zur verbesserten Nährstoffversorgung stehen sowohl Mehrnährstoffdünger mit Kombinationen von verschiedenen Nährstoffen, als auch Einnährstoffdünger, die der gezielten Zufuhr eines Mangelnährstoffes dienen, zur Verfügung. LIEBIG (1840) ist der Begründer der mineralischen Düngung. Nach dem *Minimumgesetz* bestimmt der Faktor, der sich im Minimum befindet, den Gesamtertrag. Düngemittel können den Faktor Nährstoffangebot verändern. Zur Herstellung von synthetischen Stickstoffdüngern wird Ammoniak als Stickstofflieferant benötigt, welcher bis zum heutigen Tage [NORSK HYDRO 2001] hauptsächlich durch die Ammoniaksynthese nach dem HABER-BOSCH-Verfahren (1913) gewonnen wird.

Die Stickstoffdünger lassen sich nach der Art der Stickstoffbindung in Ammoniumdünger, Nitratdünger, Ammoniumnitratdünger, N-Lösung und N-Depotdünger einteilen.

N-Depotdüngemittel bieten die Möglichkeit, eine langfristige und gleichmäßige Nährstoffversorgung im Boden zu gewährleisten. Hierbei kann eine übermäßige Salzbelastung zu Beginn der Düngung und ein Mangel am Ende der Wachstumsphase vermieden und die Nitratbelastung des Grundwassers minimiert werden. Durch die langfristige Verfügbarkeit von Stickstoff während der Vegetationsperiode kommt es zur besseren Anpassung des Stickstoffangebotes an den Bedarf der Pflanzen.

Prinzipiell können Depotdünger durch Folienummüllung löslicher Nährsalze, durch Einsatz von weniger wasserlöslichen Substanzen, durch die Vernetzung zu größeren Molekülverbänden oder durch die chemische Bindung des Stickstoffes an Trägermaterialien erzeugt werden. Zum Einsatz kommen Ketten- und Ringverbindungen (Abb. 22), insbesondere Kondensationsprodukte des Harnstoffs wie Formaldehydharnstoff, Crotonylidenharnstoff (CD-Harnstoff) und Isobutylidenharnstoff (ID-Harnstoff). Neuere Untersuchungen [SHIMIZU 1985] haben ergeben, dass verschiedene Hydantoinderivate bei gleichem Stickstoffgehalt langsamere Mineralisations- und Nitrifikationsraten zeigen und somit verbesserte depotdüngende Eigenschaften aufweisen.

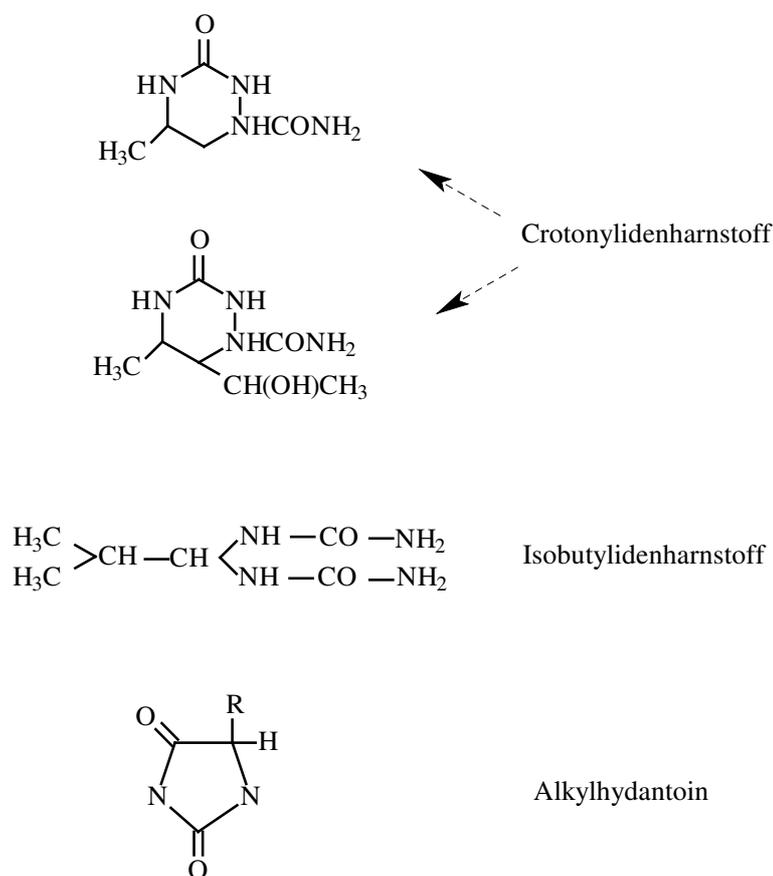


Abb. 22: Wichtige Moleküle mit depotdüngenden Eigenschaften

Methylhydantoinen werden aus Acetaldehyd und Natriumcyanid dargestellt [URECH 1873]. Die Bildung über den Cyanhydrinmechanismus (Abb. 23) mit Ammoniak und Kohlendioxid zeigt, dass es sich bei dieser Verbindung nicht um ein kostengünstiges Harnstoffderivat handelt und dem umkämpften Düngemittelmarkt bislang nicht zur Verfügung stehen kann.

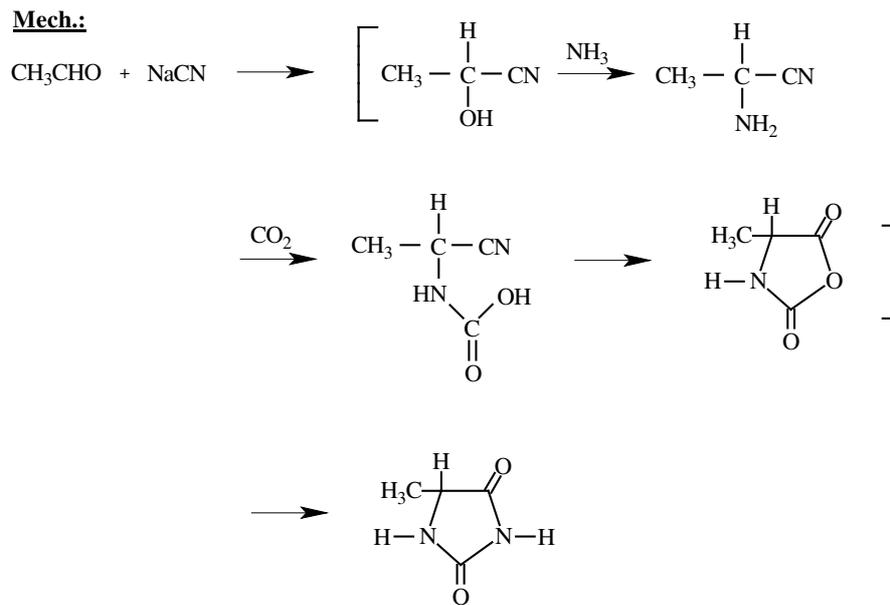


Abb. 23: Darstellung von Methylhydantoin: Der Cyanhydrinmechanismus

Bei dem mikrobiellen Abbau der N-Depotdünger wird der Stickstoff zu Ammonium und durch Nitrifikation zu Nitrat abgebaut. Auch niedermolekulare organische Spaltprodukte können durch die Pflanze aufgenommen werden, jedoch dürfen bei dem Abbau von Düngemitteln im Boden keine toxischen Zwischenprodukte entstehen.

Methodisch werden nach [FINCK 1992] folgende N-Fractionen unterschieden:

- In kaltem Wasser lösliche Stickstofffraktion, je nach N-Form, langsam oder schnell wirksam
- In heißem Wasser lösliche Stickstofffraktion, Depot-N mit besonders langsamer Wirkung
- In heißem Wasser unlösliche Stickstofffraktion von nur sehr langfristiger Wirkung; für den praktischen Einsatz unbedeutend

Die Wirkung der organischen Dünger beruht auf ihrem Nährstoffgehalt und der organischen Substanz; sie stellen einen wesentlichen Anteil der Humusersatzwirtschaft dar. Eine quantitative Erfassung der Humuswirkung auf den Ertrag lässt sich erst nach Jahren ermitteln. Entscheidend ist der Anteil an leicht umsetzbarer Substanz (Nährhumus) zur Aktivierung der Mikroorganismenaktivität. Bei schwer umsetzbarer organischer Substanz (Dauerhumus) wird

die Wasser- und Nährstoffspeicherung erhöht und es kommt zur Verbesserung der Bodenstruktur. Nährhumushaltige Dünger mit einem C/N-Verhältnis von $> 25:1$ können durch N-Immobilisation zu einer biologischen Festlegung des Stickstoffs führen, wodurch das Nährstoffangebot für die Pflanze verringert wird [SAALBACH und AIGNER 1978].

3.4.3 Ligninabbau im Boden

Der Boden ist ein komplexes dreiphasiges System und unterliegt einer andauernden physikalischen, chemischen und biologischen Entwicklung [SCHROEDER 1984; BLUME 1990]. Bei der Bildung von Humus, der Humifizierung, sind die organischen Substanzen unterschiedlich leicht abbaubar. Die Betrachtung der Stabilität der wichtigsten organischen Ausgangssubstanzen zeigt, dass in der Reihenfolge Zucker, Stärke, Proteine, Proteide, Pektine, Hemicellulose, Cellulose, Lignin, Wachse, Harze und Gerbstoffe die Abbauresistenz zunimmt [SCHROEDER 1984]. Ein hoher Anteil von Ligninen ist somit an der Bildung von Huminstoffen beteiligt. Der Prozess der Humifizierung des Lignins wird durch ligninabbauende Mikroorganismen durchgeführt. Dazu gehört die Gruppe der Weißfäulepilze (*Phanerochaete*) mit hohem Ligninabbau, die Gruppe der Braunfäulepilze (*Lentinus*) mit mittlerem Abb.au., die der *Fungi Imperfecti* und der Bakterien [KIRK 1985].

Lignin unterliegt im Boden einer strukturellen Veränderung. Während [FLAIG 1964] zeigte, dass der Aufbau der Huminsäuren als ein Polymerisationsprodukt von phenolischen Substanzen mit eingelagerten Stickstoffverbindungen vorstellbar ist, geht [HAIDER 1988] aufgrund von ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Huminstoffen davon aus, dass die phenolische Struktur weitgehend verändert wird. Allgemein sind Huminstoffe braun bis schwarzgefärbte, amorphe, organische Kolloide ($>2\mu\text{m}$). Eine Strukturformel ist nicht darstellbar, denn Huminstoffe unterliegen einer ständigen strukturellen Veränderung.

3.4.4 Stickstoffanreicherung von Ligninen

Natürliche und synthetische Trägersubstanzen an denen Stickstoff gebunden oder in denen sie physikalisch angereichert wurden, sind auf ihre depotdüngenden Eigenschaften hin untersucht worden. Versuche zur chemischen Bindung wurde an natürlichen Rohstoffen wie minderwertige Kohle [MAHADEVAN 1980][FUERTES und ALVAREZ 1981][COCA et al. 1984], Sägespäne [KIM et al. 1981], Rinde [COCA et al. 1985][ZUNIGA et al. 1992] und an Ligninen durchgeführt. Die physikalische Anreicherung wurde an synthetisch organischen Schaumstoffen (Handelsname: Ionoterr) und an Aluminiumsilicaten (Handelsnamen: Vermiculit, Perlit) durchgeführt.

Depotdüngemittel (O-SRNF, Organic-Slow Release Fertiliser) entstehen u. a. aus der Reaktion zwischen Ammoniak und natürlich vorkommenden Huminsäuren, die in Torf oder Ligniten vorkommen. Bei der Ammonoxidation werden technische Lignine oder andere kohlenstoffhaltige Materialien mit Sauerstoff oxidiert, um den Anteil an Huminsäuren zu erhöhen und diese gleichzeitig oder später mit Ammoniak zur Reaktion zu bringen.

Erste Versuche zur N-Anreicherung von Ligninen an Sulfitablaugen mit Ammoniak unter Sauerstoffdruck wurden von [FLAIG und SÖCHTIG 1967] unternommen. Die Arbeiten zur Herstellung des organischen Stickstoffdüngers N-Lignin und pflanzenphysiologische Testreihen waren 1972 soweit fortgeschritten, dass eine Pilotanlage in Zusammenarbeit mit der Firma LURGI, Frankfurt und der CHEMISCHEN FABRIK KALK, Köln eine Jahresproduktion von 500 t erreichte [FLAIG 1972]. Bei diesem Verfahren wurde Ca-Bisulfit-Ablauge von 10 % ATS (absolute Trockensubstanz) auf 30 % ATS eingedampft und in einem Durchflußreaktor bei 110-130 °C und einem Sauerstoffdruck von 10-13 bar in Gegenwart von Ammoniak umgesetzt. Der N-Gehalt des Endproduktes erreichte 18-22 m% (bezogen auf trockenes N-Lignin) bei einem Sauerstoffverbrauch von 13-15 mol O₂/kg Lignin. Der Stickstoff im N-Lignin war mit 30-40 % als Ammonium an Carboxylgruppen, mit 10 % als Säureamid und mit 50 % als nicht bestimmbarer organischer Form gebunden [FLAIG 1973]. Die Reaktionslösung wurde nach Abtrennung des überschüssigen Ammoniaks bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 50 % eingedampft und sprühgetrocknet. Das Fertigprodukt wurde entweder direkt oder mit Mineraldüngern zusammen granuliert, um eine für Maschinen streufähige Form zu erhalten. Die chemische Stickstoffanreicherung von Torf, Kohle (Lignite), Sägespänen, Rinde und Ligninen führte bisher jedoch zu keiner langfristig wirtschaftlichen Lösung.

Zahlreiche weitere Versuche u. a. von [SCHIENE 1979] [MILETZKY und SCHIENE 1985] [MILETZKY 1987] [MEIER et al. 1994] folgten zur N-Anreicherung von Ligninen über die Ammonoxidation. Allen Versuchen ist gemeinsam, dass Stickstoffanreicherungen bis 20 % erzielt werden konnten, pflanzenphysiologische Tests im allgemeinen (wenn durchgeführt) befriedigend verliefen und ein Anteil von ca. 50 % der Stickstoffbindungen in der organischen Matrix nicht identifiziert werden konnten. [POTTHAST et al. 1996] führten ¹⁵N-NMR-spektroskopische Untersuchungen von N-Ligninen durch und konnten ebenfalls keine eindeutigen Stickstoff-Lignin Bindungen in der höher-molekularen Ligninmatrix nachweisen. Es ist davon auszugehen, dass sich neben kovalenten Bindungen auch schwer nachweisbare Stickstoffeinschlussverbindungen bilden können [POTTHAST 2000].

Eine Alternative zur oxidativen Ammonolyse von technischen Ligninen und anderen kohlenstoffhaltigen Materialien stellt die Pyrolyse von Rest- und Abfallholz und deren Anreicherung mit Stickstoff dar. Diese Idee beruht auf einem Patent von [RADLEIN et al. 1997] welches im folgenden näher ausgeführt wird.

3.4.5 Methode zur Herstellung eines organischen Depotdüngers aus Biomasse

Bei diesem Prozess wird ein organischer Depotdünger aus den Pyrolyseprodukten von Biomasse und stickstoffhaltigen (-NH₂) Verbindungen gewonnen. Dazu werden die Ausgangsprodukte gemischt und erhitzt. Verschiedene Arten von Biomasse können dafür eingesetzt werden. Die Mischung kann entweder erhitzt werden, um das Wasser zu verdrängen und eine Polymerisation einzuleiten, oder mit einem Absorbent kombiniert werden. Früher wurden Stickstoffdünger mit der Ammonoxidation dargestellt, welches lange Reaktionszeiten bis hin zu mehreren Stunden erfordert.

Die Erfindung beinhaltet die Produktion eines organischen Stickstoffdepotdüngers (O-SRNF), welcher mit der Reaktion von Ammoniak oder Harnstoff und den Flüssigkeiten, Feststoffen oder Dämpfen, die bei der Pyrolyse von Biomasse entstehen, hergestellt wird. Die aus Ligno-Cellulose bestehende Biomasse enthält etwa 35-45 Massenprozent Sauerstoff. Für die Produktion von (O-SRNF) ist es wichtig, diesen Sauerstoffgehalt beizubehalten, bzw. diesen in funktionelle Gruppen wie z.B. Aldehyde zu überführen. Diese eignen sich besonders, mit entsprechenden Stickstoffverbindungen zu reagieren. Dieses Ziel wird mit der Pyrolyse von Biomasse erreicht.

3.4.5.1 Stand der Technik

Es ist lange bekannt, dass (O-SRNF) mit der Reaktion zwischen Ammoniak und natürlich vorkommenden Huminsäuren, die in Torf oder Ligniten vorkommen, entstehen. Bei der Ammonoxidation werden Kohle oder andere kohlenstoffhaltige Materialien gewöhnlich mit Luft oxidiert, um den Anteil an Huminsäuren zu erhöhen und diese gleichzeitig oder später mit Ammoniak zur Reaktion zu bringen.

3.4.5.2 Die Erfindung (EP 0716056 A1)

1. Ein Objekt dieser Erfindung ist die Methode zur Herstellung von (O-SRNF) aus Biomasse ohne Oxidation.
2. Ein weiteres Objekt dieser Erfindung ist die Methode, mit der Pyrolyse von Biomasse einen (O-SRNF) herzustellen oder die flüssigen/festen Pyrolyseprodukte mit einer geeigneten Stickstoffverbindung zu versetzen.
3. Ein anderes Objekt der Erfindung ist die Methode, den (O-SRNF) mit einem geeigneten Absorbens zu stabilisieren.
4. Des Weiteren wird der (O-SRNF) während der Pyrolyse hergestellt. Dabei wird Ammoniak oder eine Stickstoffverbindung, die sich thermisch zu Ammoniak zersetzt, während der Pyrolyse dazu gegeben.
5. Ein weiteres Objekt dieser Erfindung ist die Methode, die Ausbeute der Pyrolyseprodukte (O-SRNF) mit einer Bio-Raffinerie zu steigern, wobei die Pyrolyseprodukte vollständig (flüssige – und feste Anteile) in den (O-SRNF) überführt werden. Abfälle werden dadurch vermieden, bzw. unterdrückt.
6. Ein anderes Objekt der Erfindung ist die Methode, die Biomasse recyclingfähig zu machen und somit landwirtschaftliche Abfälle in (O-SRNF) zu überführen und sie letztendlich wieder dem Boden zu übergeben.

3.4.5.3 Herstellung

Die Pyrolyseprodukte werden mit einer geeigneten Stickstoffverbindung vermennt und auf etwa 150 °C bis 180 °C erhitzt. Verschiedene Pyrolyseöle, hergestellt aus unterschiedlichen Eintragungsgütern und bei verschiedenen Temperaturen wurden auf ihre funktionellen Gruppen hin untersucht und deren Ergebnisse tabellarisch dargestellt (Tab. 5).

Tab. 5: Funktionelle Gruppen der versch. Bio-Öle

Eintragungsgut	Pyrolyse- temperatur [°C]	Funktionelle Gruppen [mol/kg] - Öl				
		Carboxyl-	Carbonyl-	Hydroxyl-	Phenol-	Methoxyl-
Ahorn	480	2.1	5.7	0.92	2.8	2.1
Stroh-Häcksel	500	1.4	5.3	1.40	3.0	1.1
Pappel/Espe	450	2.1	6.2	0.77	2.8	1.6
Pappel/Espe	500	1.6	6.9	0.87	2.8	1.5
Pappel/Espe	550	1.7	6.6	0.77	2.8	1.2
Torf-Moos	520	1.2	3.0	1.30	1.8	0.7

Die Ergebnisse zeigen, dass abhängig vom Eintragungsgut zwischen 6 und 11 mol Carboxyl-, Carbonyl- und Phenol-Gruppen entstehen und diese folglich zu 10-17 Gewichtsprozent an Stickstoff pro Kilo Öl reagieren können (bei 100 % Umsatz).

Es wurde festgestellt (Tab. 6), daß eine große Fraktion aus Carbonylgruppen nur aus wenigen, einfachen Aldehyden bestehen, wie Hydroxyacetaldehyd, Glyoxal, Methylglyoxal, Formaldehyd und Acetaldehyd. Es ist hervorzuheben, dass diese reaktiver gegenüber Ammoniak sind, als Ketone. Ähnlich ist es bei den Carboxylverbindungen, welche hauptsächlich aus Ameisensäure und Essigsäure zusammengesetzt sind.

Tab. 6 Hauptbestandteile [m%] in verschiedenen Bioölen (Pyrolyse bei 500 °C)

Eintragungsgut	Pappel/Espe	Stroh-Häcksel	Ahorn	Pappe/Karton	Sulfitablauge	Torf-Moos
Hydroxyacetaldehyd	15.2	12.8	12.2	19.3	17.0	1.4
Glyoxal	3.3	1.4	0.6	2.6	1.4	n.d.
Formaldehyd	1.8	2.6	6.1	6.6	n.d.	n.d.
Ameisensäure	4.7	n.d.	n.d.	n.d.	3.6	15.5
Essigsäure	8.3	12.0	4.3	n.d.	n.d.	4.5
"Pyrolyselignin"	24.6	29.6	30.6	4.0	6.4	49.2

n.d.= nicht detektiert

Es wird deutlich, dass z.B. bei dem Pappel-Holz die aufgelisteten Aldehyde nur einen Anteil von 50 % der Gesamtcarbonylverbindungen repräsentieren, während die Ameisen- und die Essigsäure nahezu sämtliche Carboxylgruppen darstellen. Die Identität vieler Carbonylverbindungen bleibt somit unaufgeklärt. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Pyrolyseöle, die aus „Ligno-Cellulose-Biomasse“ hergestellt wurden, einen 20 – 50 %-igen Anteil an wasserunlöslichem Lignin – ähnlichen Anteil aufweisen. Dieses Material, welches „Pyrolyse-Lignin“ genannt wird, wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht und als sehr Lignin – ähnlich identifiziert [RADLEIN et al. 1987]. Die meisten phenolischen Gruppen der Pyrolyseöle scheinen primär aus der oben genannten Fraktion hervorgegangen zu sein. Neben der Stickstoffkapazität dieser Fraktion spielt diese eine wichtige Rolle in der Verbesserung der Bodenstruktur und des mikrobiellen Abbaus zu Huminstoffen.

4 Aufgabenstellung

Als Recyclingkonzept für Alt- und Abfallholz gilt die Flash-Pyrolyse als eine vielversprechende innovative Technologie für die Konvertierung fester Biomasse in eine flüssige Fraktion (Bio-Öl, Flash-Pyrolyseöl); Bio-Öl kann leicht gespeichert, transportiert und der energetischen oder stofflichen Verwertung zugeführt werden. Nachdem die Technik der Pyrolyse von Biomasse als nahezu ausgereift angesehen werden kann, gilt dagegen, nicht zuletzt aufgrund ihrer Komplexität, die vollständige Charakterisierung der Pyrolyseprodukte, deren Reaktionen und Anwendungen als nahezu unerforscht.

Die vorliegende Arbeit wird sich erstmals mit der systematischen Charakterisierung der Struktur, möglicher Reaktionen und Bildungsmechanismen des höher-molekularen, phenolischen Anteils von Bio-Ölen (gen. Pyrolyselignin) verschiedener Eintagsgüter, Produzenten und Reaktortypen befassen und den Versuch unternehmen, ein aus Alt- und Abfallholz hergestelltes Bio-Öl dem natürlichen Stoffkreislauf zurückzuführen und nach chemischer Umsetzung gleichzeitig als Bodenverbesserer und konkurrenzfähiges Depotdüngemittel zu wirken.

Thematisch ist die vorliegende Arbeit in drei Teilgebiete gegliedert:

1. Strukturelle Untersuchungen des hydrophilen, phenolischen Anteils von Bio-Ölen
2. Reaktionen von Bio-Ölen unter Zeit-, Temperatur- und Chemikalieneinfluss
3. Entwicklung und Charakterisierung eines Depotdüngemittels aus Bio-ÖL

4.1 Strukturelle Untersuchungen von Bio-Ölen

Ein gut charakterisiertes Pyrolyselignin vereinfacht den Einsatz von Bio-Ölen für kommerzielle Anwendungen und deren Problemlösungen, wie der Verwendung bei der Verbrennung bzw. Vergasung zur Energiegewinnung (Phänomen: Teerbildung) und der stofflichen Verwertung; zielgerichtetes und anwendungsorientiertes Arbeiten mit Stoffgemischen erfordert Kenntnis über deren Struktur und Zusammensetzung.

Die zu untersuchenden Bio-Öle stammen aus verschiedenen Hölzern und Einjahrespflanzen, die nach dem an dem unterschiedlichen Standort entsprechenden Pyrolyseverfahren hergestellt wurden. Die höher-molekularen, phenolischen Anteile der Bio-Öle werden isoliert, als solche identifiziert und mit spektroskopischen, chromatographischen und nasschemischen Methoden charakterisiert. Dazu zählt u. a. die NMR- und FT-IR-Spektroskopie, die quantitative- und qualitative Gaschromatographie (GC/FID; GC/MS), die analytische Pyrolyse (Py-GC/MS), die Gelpermeations-chromatographie (GPC) und weitere Methoden, wie Elementaranalysen, Methoxyl-, Hydroxyl- und Carbonyl-Gruppenbestimmungen. Als Referenzlignine für diese Untersuchungen werden Milled Wood Lignine (MWL) aus Buche und Kiefer verwendet, da deren Charakterisierung in der Literatur ausführlich beschrieben ist und entsprechende Bio-Öle gleichen Ursprungs verwendet werden.

4.2 Reaktionen von Bio-Ölen

Essenziell für den zukünftigen kommerziellen Erfolg von Bio-Ölen ist u. a. die Konstanz ihrer physikalischen Beschaffenheit. Bio-Öle müssen in Bezug auf Homogenität eine gewisse Langzeitstabilität aufweisen. Die erfolgreiche Verwertung als Energieträger setzt den unproblematischen Einsatz in Düsen und Motoren voraus; die stoffliche Verwertung erfordert ebenfalls eine reproduzierbare und homogene Grundmatrix. Bio-Öle bilden nach einiger Zeit einen unerwünschten Bodensatz und werden phasenweise deutlich viskoser. Durch diese Instabilität sind Pyrolyseöle nur bedingt lagerfähig, und als Ausgangsmaterial für eine Weiterverarbeitung nur unter der Bedingung einer raschen Aufarbeitung brauchbar.

Somit wird sich der zweite Teil der Arbeit mit spontan ablaufenden Reaktionen von ausgewählten Bio-Ölen, welche durch Zeit-, Temperatur- und Chemikalieneinfluss künstlich induziert werden, befassen. Dadurch sollen Sekundärreaktionen und Bildungsmechanismen von verschiedenen Bio-Öl Anteilen bei der Pyrolyse und der Lagerung nachgewiesen werden. Zur Simulation der Alterung von Bio-Ölen wird ein frisch hergestelltes Bio-Öl der Firma BTG (Niederlande), erzeugt aus einer Mischung von Laub- und Nadelholz, einer zeitabhängigen Untersuchung bei konstanter Temperatur unterzogen und mit spektroskopischen-, chromatographischen- und nasschemischen Methoden vergleichend untersucht.

4.3 Entwicklung und Charakterisierung eines Depotdüngemittels aus Bio-Öl

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Erschließung eines neuen Anwendungsgebietes von Bio-Ölen: Die Entwicklung eines organischen, biologisch abbaubaren Depotdüngemittels auf der Basis der Pyrolyse von Biomasse, welche u. a. in landwirtschaftlichen Produktionsstätten anfällt.

Im Vordergrund stehen dabei folgende Aspekte:

- die Möglichkeit der wirtschaftlichen Nutzung von bisher ungenutzter Biomasse und landwirtschaftlichen Reststoffen
- die umweltschonende, physiologisch optimierte Versorgung von Pflanzen durch einen organischen Depotdünger mit definierten Eigenschaften
- die Erhöhung des Humusanteils im Dünger durch stickstoffhaltige, makromolekulare Verbindungen
- die Optimierung der Produktion des Depotdüngers und die Charakterisierung der biologisch wirksamen Verbindungen

Aus diesen Aspekten ergibt sich die Aufgabenstellung, die Bio-Öle mit Stickstoff anzureichern, die Reaktionsprodukte in den marktüblichen, festen und granulierbaren Zustand zu konvertieren und mit spektroskopischen-, chromatographischen- und nasschemischen Methoden zu charakterisieren. Weiterhin soll der Dünger, auch im größeren Maßstab, mit maximaler Ausbeute und möglichst einfach herzustellen sein, um geringe Produktionskosten zu ermöglichen und einen Stickstoffgehalt von idealer Weise 10-15 m% aufweisen. Zudem hat der Dünger pflanzenphysiologische Tests zu bestehen und vergleichbare, mit kommerziellen Depotdüngemitteln (Osmocote®) erzielte Wachstumsraten aufzuweisen.

5 Ergebnisse und Diskussion

Essenziell für den zukünftigen kommerziellen Erfolg von Bio-Ölen, vor allem als Recyclingkonzept für Alt- und Abfallholz, ist u. a. die Konstanz ihrer physikalischen Beschaffenheit. Bio-Öle müssen in Bezug auf Homogenität eine gewisse Langzeitstabilität aufweisen. Die erfolgreiche Verwertung als Energieträger setzt den unproblematischen Einsatz in Düsen und Motoren voraus; die stoffliche Verwertung erfordert ebenfalls eine reproduzierbare und homogene Grundmatrix. Zielgerichtetes und anwendungsorientiertes Arbeiten mit Werkstoffen und Chemikalien-Gemischen erfordert Kenntnis über deren Struktur und Zusammensetzung.

Um strukturelle Aussagen über den weitgehend unbekanntem, höhermolekularen, lipophilen Anteil von Bio-Ölen treffen zu können, werden im ersten Abschnitt dieser Arbeit verschiedene Bio-Öle von Alt- und Abfallhölzern, sowie Einjahrespflanzen, die nach dem an dem unterschiedlichen Standort entsprechenden Pyrolyseverfahren hergestellt wurden, vergleichend untersucht.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit spontan ablaufenden Reaktionen von ausgewählten Bio-Ölen, welche durch Zeit-, Temperatur- und Chemikalieneinfluss künstlich induziert werden können. Dadurch sollen Sekundärreaktionen und Bildungsmechanismen von verschiedenen Bio-Öl Anteilen bei der Pyrolyse und der Lagerung nachgewiesen werden.

Der dritte Abschnitt beschreibt die Entwicklung und Optimierung eines Verfahrens zur Herstellung eines Depot-Düngemittels aus Bio-Öl. Dafür wird das Bio-Öl mit einer geeigneten Stickstoffverbindung zur Reaktion gebracht, das Reaktionsgemisch anschließend in den marktüblichen festen und körnigen Zustand mit geeignetem Stickstoffgehalt konvertiert und umfangreiche Produktanalysen durchgeführt. Die notwendigen pflanzenspezifischen Testreihen mit ausgesuchten Produkten wurden von agrarwissenschaftlichen Instituten in England und Dänemark durchgeführt.

5.1 Strukturelle Untersuchungen von Bio-Ölen

5.1.1 Einleitung

Der aus dem Lignin bei der Pyrolyse hervorgegangene höhermolekulare Anteil des Bio-Öls (ca. 20-25 m%), welcher gleichzeitig die hydrophobe phenolische Fraktion des Bio-Öls darstellt, stellt den Mittelpunkt dieser Untersuchungen dar.

Der hydrophile Anteil von Bio-Öl, der sogenannte Flüssigrauch (Liquid Smoke), welcher im zunehmenden Maße kommerziell u. a. als Raucharoma in der Lebensmittelindustrie eingesetzt wird, ist dagegen weitgehend erfolgreich strukturell untersucht worden. Bei dieser Fraktion handelt es sich ausschließlich um chromatographierbare, monomere Kohlenhydrat- und Ligninspaltprodukte.

Die Komplexität der analytischen Aufgabe dieser Arbeit wird in Abb. 24 verdeutlicht. Die strukturelle Verwandtschaft von den dreidimensional-quervernetzten Ligninen und Huminstoffen erklärt sich u. a. aus ihrer Biogenese: Huminstoffe bilden sich durch den Ligninabbau im Boden durch Lignasen von Bakterien und Pilzen. Aus der strukturchemischen Einordnung von Huminstoffen (HS) [Ziechmann 1994], dargestellt in Abb. 24, wird offensichtlich, dass HS weder eine Strukturformel, noch ein Bauprinzip vorweisen können, welche für alle Partikel einer Fraktion verbindlich sein können.

Zusammengefasst sind der Darstellung drei Fakten zu entnehmen:

1. Die strukturchemische Stellung der HS ist weitab von der der Kohlenhydrate und Proteine, aber „näher“ zu den Ligninen hin orientiert.
2. Es kann in diesem Diagramm ein bestimmter Status postuliert werden, der sich durch heterogene Bindungsformen, ungleichmäßige Grundeinheiten und ein niedermolekulares Substrat ausweist.
3. Jedes Molekül jeder Verbindung kann prinzipiell mit jedem reagieren. Der Zufall ist also das eigentliche Regulativ – das „strukturelle Chaos“ ist perfekt.

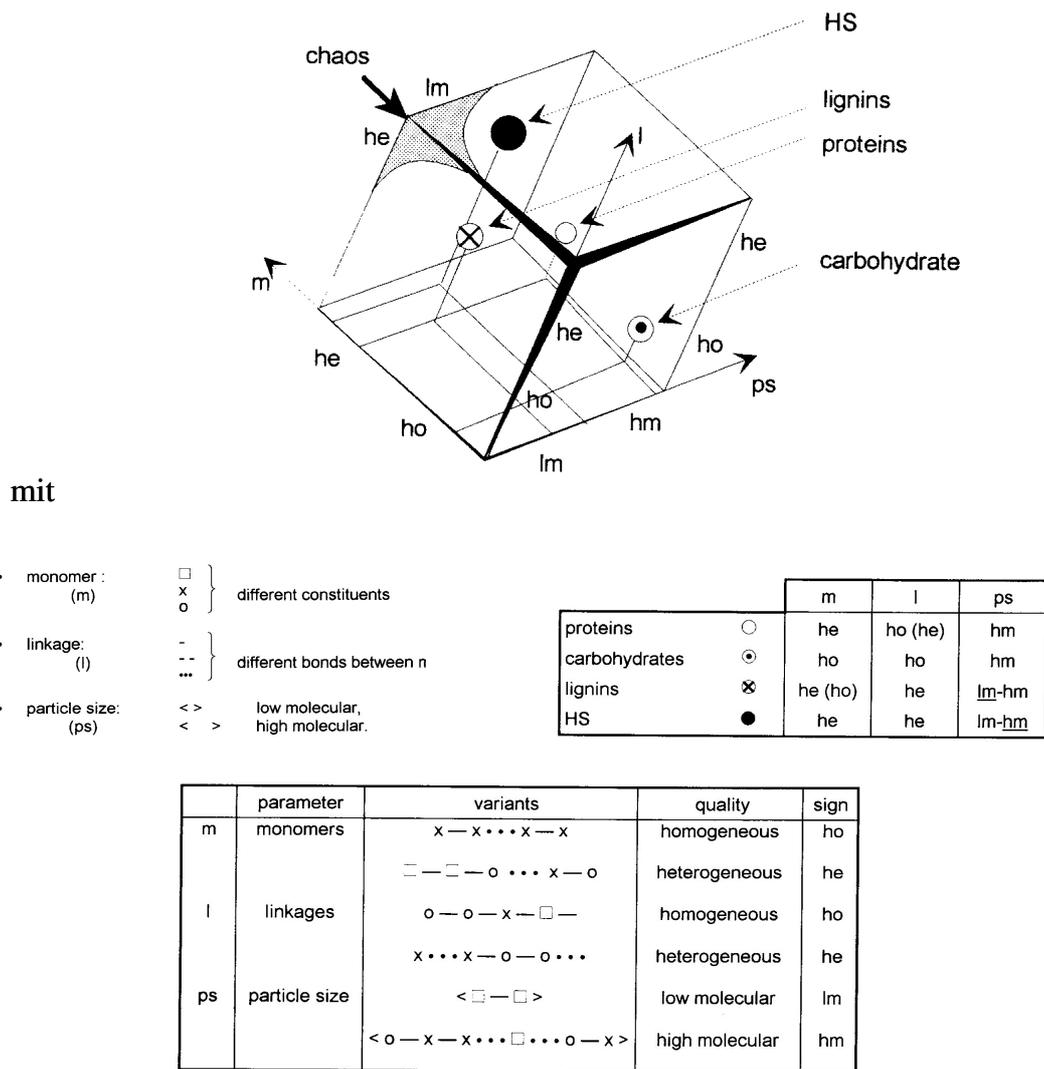


Abb. 24: Strukturchemische Stellung von Huminstoffen (HS) [Ziechmann 1994]

Die ohnehin strukturchemisch beträchtliche Nähe von Ligninen zu Huminstoffen verringert sich, die Entropie nimmt zu, wenn Lignine erneut veruneinheitlicht, also pyrolysiert werden (\rightarrow Pyrolyselignine). Lignine, bzw. Pyrolyselignine sind folglich keine einheitliche Verbindungsklasse, sondern eine Mischung von phenolischen Aggregaten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Vernetzungsgraden. Beispielsweise ergibt allein die Pyrolyse einer Lignin-Trimer-Modellverbindung 42 unterschiedliche, teilweise unbekannte phenolische Verbindungen (Abschnitt 3.2.1).

5.1.2 Probenvorbereitung

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, besteht aus lignocellulotischer Biomasse gewonnenes Bio-Öl aus einer Vielzahl von monomeren und höher-molekularen sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Von den monomeren Spaltprodukten der Polysaccharide sind Essigsäure, Hydroxyacetaldehyd, Hydroxypropanon und Levoglucosan die Hauptprodukte, während, je nach Eintragsgut, ebenfalls monomere Fragmente des jeweiligen Lignins gut zu differenzieren sind (insg. ca. 40 m%). Die Bio-Öle enthalten neben diesem gaschromatographisch erfassbaren Anteil noch höhermolekulare Anteile aus Spaltprodukten des Lignins (→ Pyrolyselignin), sowie polare, nicht flüchtige Stoffe (insg. ca. 40 m%).

Als Referenzlignine für diese Untersuchung werden *Milled Wood Lignine* (MWL) aus Buche und Kiefer verwendet, da deren Charakterisierung (soweit möglich), in der Literatur ausführlich beschrieben ist und teilweise entsprechende Bio-Öle verwendet wurden.

Die untersuchten Bio-Öle stammen aus verschiedenen Hölzern und Einjahrespflanzen, die nach dem an dem unterschiedlichen Standort entsprechenden Pyrolyseverfahren hergestellt wurden.

Die Pyrolyse-Lignine werden durch Eintropfen von Bio-Öl in dest. Wasser (Wasserbad) mit einem Verhältnis von 1:20 erhalten. Sowohl Bio-Öle, als auch deren Fraktionen und Rohprodukte besitzen ein für den praktischen Umgang signifikantes, negatives Charakteristikum: Sie neigen aufgrund Temperaturlabilität und Hygroskopizität zu unbekanntem Reaktionen, welche durch Agglomerationen und Verkleisterungen ersichtlich werden. Um diese Reaktionen zu unterdrücken hat die Erfahrung gezeigt, dass das Wasserbad durch Kühlung auf $< 20\text{ °C}$ gehalten und eines intensiven Mischens (Ultra-Turrax, 6000 U/Min.) unterzogen werden muss. Die Suspension wird anschließend in einem Büchner-Trichter filtriert, der Rückstand intensiv gewaschen und bei Raumtemperatur über P_2O_5 im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält ein in Brauntönen variables, geruchsarmes Pulver mit einer niedrigen Dichte.

Die Tab. 7 gibt einen Überblick über die verwendeten Bio-Öle dieser ersten Versuchsreihe, ihre interne Bezeichnung und die jeweiligen Ausbeuten an Pyrolyse-Lignin.

Tab. 7: Übersicht über die verwendeten Bio-Öle sowie deren Ausbeuten an Pyrolyselignin

Bezeichnung	Hersteller	Verfahren	Eintragsgut	Ausbeute ^a [m%] (Pyrolyselignin)
IWC	BFH, Hamburg	Wirbelbettreaktor (stationäre Wirbelschicht)	Buche	13.5
ENSYN	ENSYN Technologies Inc., Canada	Wirbelbettreaktor (zirkulierende Wirbelschicht)	Laubholz (Gemisch)	24.1
FENOSA I	Union Electrica FENOSA, Spanien	Wirbelbettreaktor (stationäre Wirbelschicht)	Eukalyptus	25.0
FENOSA II	Union Electrica FENOSA, Spanien	Wirbelbettreaktor (stationäre Wirbelschicht)	Weizenstroh	16.5
ASTON	Aston University England	Ablativer Reaktor (Scheibenreaktor m. Rotor)	Pappel	24.0
NREL	National Renewable Energy Lab., USA	Ablativer Reaktor (Vortex)	Pappel	23.0
BTG	Twente University Niederlande	Ablativer Reaktor (rotierender Konus)	Nadelholz (Gemisch)	27.70
VTT	Technical Research Center of Finland	Wirbelbettreaktor (stationäre Wirbelschicht)	Kiefer	19.0

^a bezogen auf wasserfreies Bio-Öl

5.1.3 Elementaranalysen und nasschemische Analysen (funktionelle Gruppen)

Die Tab. 8 zeigt eine Zusammenstellung der Elementaranalysen, die Ergebnisse der Methoxylgruppengehalte, Gesamt-Hydroxylgruppengehalte und der Carbonylgruppen der zu charakterisierenden Pyrolyselignine und deren Referenz-MWLs.

Es ist zu erkennen, dass der Kohlenstoffgehalt der Pyrolyselignine 3-8 % niedriger ist, als bei den korrespondierenden MWLs. Der Wasserstoffgehalt hingegen ist nahezu konstant; daraus ergeben sich bei den Pyrolyseligninen aufgrund der Differenzbildung zur Sauerstoffbestimmung jeweils niedrigere Sauerstoffgehalte, verglichen zu den MWLs. Betrachtet man die jeweiligen Methoxylgruppengehalte, wird der kausale Zusammenhang ersichtlich: Die Pyrolyse bewirkt eine bis zu 50 %-ige Methoxylgruppenabspaltung bei Nadelhölzern und eine 30 %-ige Abspaltung bei Laubhölzern. Eine Eliminierung der Hydroxylgruppen kann durch die nasschemisch-bestimmten Gesamthydroxylgruppengehalte

dagegen nicht beobachtet werden. Die Spaltung von α -O-4- und β -O-4-Bindungen in Ligninen (Abschn. 3.3.3.2) bewirkt zwar eine Zunahme der phenolischen Hydroxylgruppen, jedoch ist zu bedenken, dass die aus dieser Reaktion resultierenden Monomere in der hydrophilen Phase des Bio-Öls verbleiben, demnach dieser Fraktion nicht zur Verfügung stehen.

Tab. 8: Elementaranalysen und funktionelle Gruppen der untersuchten Lignine im Überblick

Probenbezeichnung	Elementaranalyse			funktionelle Gruppen		
	C [%]	H [%]	O* [%]	O-CH ₃ [m%]	OH [m%]	C=O [mol/kg]
IWC	66.91	6.19	26.63	15.8	10.7	n. a.
ENSYN	66.18	6.02	27.57	8.5	13.6	1.8
FENOSA I	63.68	5.79	30.34	11.0	12.0	4.7
FENOSA II	65.22	6.13	27.63	7.5	11.9	3.6
ASTON	66.03	6.11	27.65	10.4	11.4	5.1
NREL	66.60	6.24	26.82	12.6	11.3	n. a.
BTG	67.43	6.19	26.14	6.9	11.9	3.3
VTT	70.56	6.64	22.65	7.7	12.0	2.7
MWL Buche ^a	57.92	5.71	36.37	19.8	12.0	k. A.
MWL Kiefer ^a	63.33	6.04	30.63	15.9	14.7	k. A.

(* = durch Differenzbildung; n. a. = nicht analysiert; k.A. = keine Angaben; ^a Quelle:

[Fengel und Wegner 1984].)

[Klason 1922] postulierte die Existenz von Carbonylgruppen in Ligninen. Diese Theorie wurde von [Adler et al. 1948] bewiesen. Alle Pyrolyseprodukte aus Biomasse und ebenfalls Pyrolyselignine weisen Carbonylgruppen auf (siehe Tab. 8); in Anbetracht der großen Differenzen untereinander lassen sich jedoch keine weiteren Schlussfolgerungen in Bezug auf Struktur und Reaktivität ziehen.

5.1.4 GPC-Untersuchungen

In Abb. 25 sind die Molmassenverteilungskurven (MWD) der verschiedenen Pyrolyselignine dargestellt und in Tab. 9 sind die Angaben über M_w , M_n und die Polydispersität D zusammengefasst. Die Proben wurden in THF (4 bzw. 6 mg/ml) gelöst, filtriert und durch Gelpermeation-Chromatographie (GPC) mit Chrompack Microgel[®]-Säulen unter Heranziehung von Polystyrol-Standard-Eichkurven bestimmt.

Es gab keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Daten, die mit UV (280 nm) – und RI-Detektor ermittelt wurden. Auch die Konzentrationsvariationen verursachten keine Unterschiede in Hinblick auf die Mw, Mn und D-Werte.

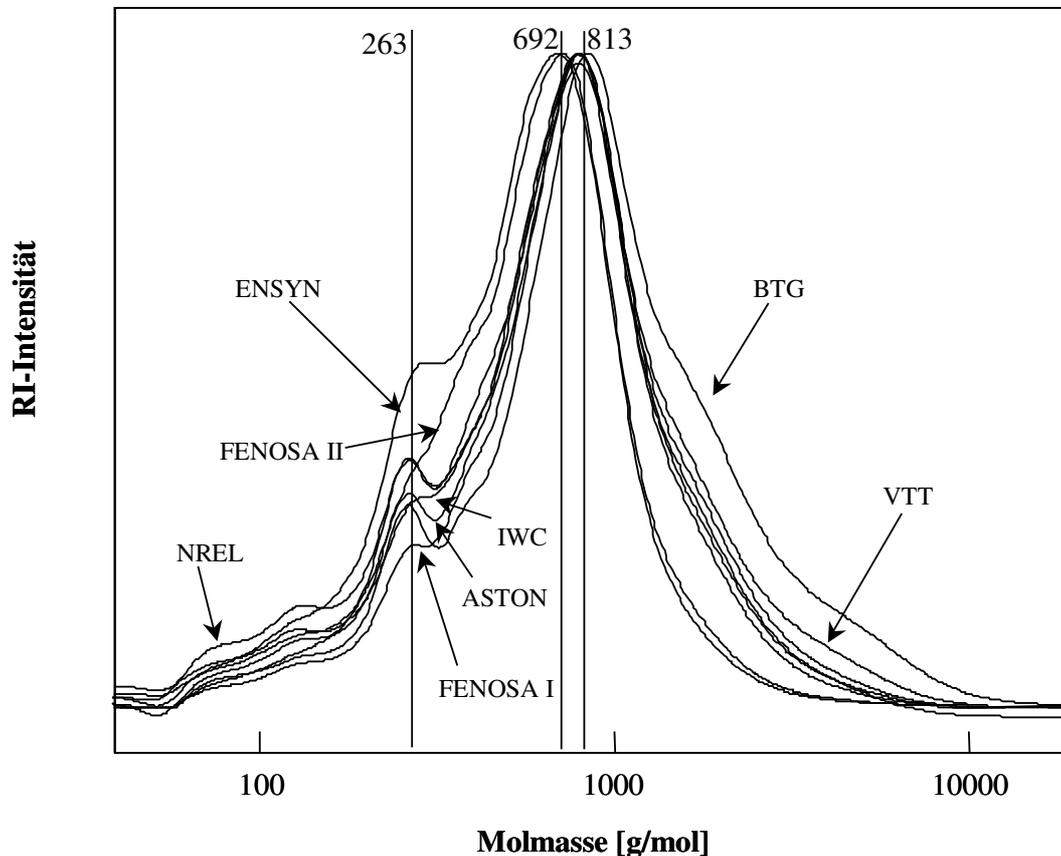


Abb. 25: Molmassenverteilungskurven von verschiedenen Pyrolyseligninen

An den MWDs ist deutlich erkennbar, dass die aus den unterschiedlichen Verfahren und unterschiedlichen Eintragungsgütern hervorgegangenen Pyrolyselignine eine Vereinheitlichung bezüglich ihrer bimodalen Verteilungsfunktion erfahren haben. Die jeweiligen Peakmaxima zwischen ~ 700 - 800 g/mol und die Schulter bei ~ 250 g/mol lassen das Vorhandensein von vornehmlich zwei thermodynamisch-günstigen oligomeren Grundeinheiten vermuten.

Bemerkenswert ist die Korrelation zwischen den Intensitäten der Schulter bei ~ 250 g/mol und den Maxima der Verteilungskurven bei ~ 700 - 800 g/mol der jeweiligen Pyrolyselignine. Mit zunehmender Intensität der Schultern bei ~ 250 g/mol sinkt gleichzeitig der Wert der Hauptmolmasse (~ 600 - 900 g/mol). Synchron dazu sind die Verteilungskurven mit niedriger Schulterintensität bei ~ 250 g/mol zu höheren Werten verschoben (~ 1000 - 1300 g/mol).

Dieses deutet offensichtlich darauf hin, dass unterschiedliche intermolekulare Kondensationsreaktionen stattfinden können, welche ebenfalls von technischen Ligninen (Abschn. 3.3.3.3) bekannt sind.

Einen weiteren Hinweis auf Kondensationsreaktionen gibt der direkte Vergleich der jeweiligen Massenmittel (Tab. 9). Die MWDs von Buche (MWL) und Kiefer (MWL) weisen deutliche Unterschiede im Vergleich zu den entsprechenden Pyrolyseligninen gleichen Ursprungs auf.

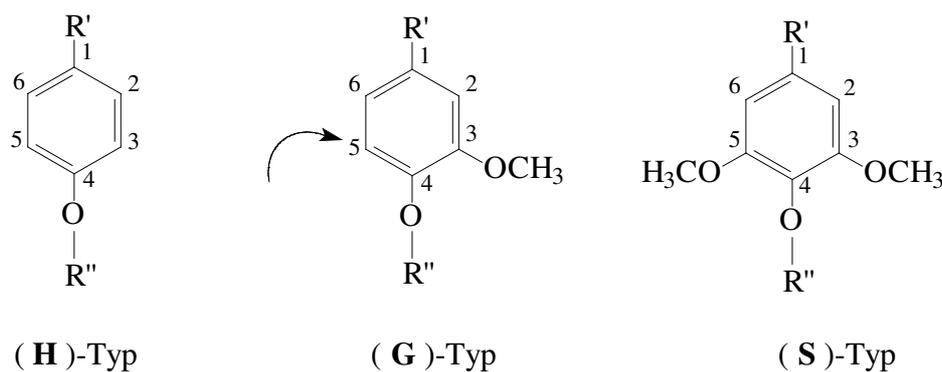
Tab. 9: Massenmittel, Zahlenmittel und Polydispersität der Pyrolyselignine

Probe (6mg/ml in THF)	RI Detektor			UV Detektor		
	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	D (M _w /M _n)	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	D (M _w /M _n)
IWC	871	418	2.1	895	434	2.1
ENSYN	649	376	1.7	621	305	2.0
FENOSA I	903	529	1.7	869	412	2.1
FENOSA II	692	397	1.7	684	382	1.8
ASTON	922	394	2.3	875	337	2.6
NREL	882	408	2.2	831	304	2.7
BTG	1317	592	2.2	1319	550	2.4
VTT	1007	518	1.9	958	475	2.0
MWL Buche ^a	10680	4900	2.2	10100	4200	2.4
MWL Kiefer ^a	5720	3270	1.8	5500	3000	1.8

^a Choi [1999]

Die Pyrolyse bewirkt einen 10 - bzw. 20 – fachen Molekulargewichtsabbau und die Massenmittel verhalten sich in Bezug auf das Eintragungsgut (Laub- und Nadelholz) umgekehrt proportional. Das Massenmittel von Buche (MWL, Laubholz) ist doppelt so hoch wie das der Kiefer (MWL, Nadelholz), während die Werte der Nadelholzpyrolyselignine (BTG, VTT) deutlich über denen der Laubholzpyrolyselignine (ENSYN, IWC) liegen.

Die Struktureinheiten der Nadelholzlignine (G-Lignine; > 90 % G) weisen im Gegensatz zu Laubholzligninen (> 65% S; < 35% G) freie Koordinationsstellen an C-5 auf (Pfeil, Abb. 26).



mit H : p-Hydroxyphenyl (4-Hydroxyphenyl)
 G : Guaiacyl (4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl)
 S : Syringyl (4-Hydroxy-3,5-Dimethoxyphenyl)

Abb. 26: Allgemeine Struktureinheiten von Ligninen

Diese, durch Mesomerieeffekte aktivierte Koordinationsstelle, kann als reaktives Zentrum angesehen werden und somit zu höher-kondensierten Aggregaten führen. Das multifunktionale Reaktionsmedium Bio-Öl, aus denen die Pyrolyselignine hervorgegangen sind, bietet den Ligninfragmenten folglich zahlreiche Reaktionspartner. Diese Reaktionen und mögliche Reaktionen von Pyrolyselignin – Fragmenten untereinander, „intermolekulare Reaktionen“, werden in Abschnitt 5.2 behandelt.

5.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie für gelöste Lignine und in der festen Phase gehört zu den wertvollsten Hilfsmitteln zur Aufklärung von Ligninstrukturen. Die ersten ^{13}C -NMR-Spektren mit zuverlässigen Signalzuordnungen wurden von [LÜDEMANN et al. 1974a, 1974b] und [NIMZ et al. 1974a] publiziert. Seitdem gehört die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zum unerlässlichen Charakterisierungsrepertoire von nativen und technischen Ligninen. MWLs und DHPs (Dehydrogenation Polymers) wurden von [NIMZ et al. 1974b, 1976, 1981], [ROBERT et al. 1984] und [LANDUCCI et al. 1998] ^{13}C -NMR-spektroskopisch analysiert. Einen zusammenfassenden Überblick über die ^{13}C -NMR-Spektroskopie von Ligninen gibt [ROBERT 1992].

Bio-Öle und deren Fraktionen, insbesondere Pyrolyselignine, wurden erstmals und einmalig in der Arbeitsgruppe von Desmond St. A. G. Radlein (University of Waterloo, Ontario,

Canada) durch [RADLEIN et al. 1987], [PISKORZ et al. 1988] und [PISKORZ et al. 1989] ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde die hydrophobe Phase (Pyrolyse-Lignin) eines aus Pappel gewonnenes Bio-Öl spektroskopiert und mit Spektren von Pappel-DHPs und Pappel-MWLs verglichen. Es wurde eine gewisse Ähnlichkeit mit dem DHP-Lignin festgestellt, sowie ein relativ hoher Methoxylgruppengehalt und die Dominanz von Syringyl- über Guaiacyl-Gruppen postuliert. Außerdem wurde aufgrund eines qualitativen Spektrenvergleichs ein geringeres Molekulargewicht, bzw. eine größere Spaltungsrate von Pyrolyse-Lignineinheiten gegenüber DHP-Ligninen festgestellt.

Die¹ ^{13}C -NMR-Spektren dieses Kapitels wurden mit einem VARIAN Mercury 400 MHz Spektrometer bei 100,6 MHz unter Standardbedingungen (ausschl. qualitative Betrachtungen, bzw. nur relative Vergleiche) aufgenommen. Dafür wurden 15-20 %-ige DMSO- d_6 Lösungen hergestellt und bei einer Temperatur von 333 K gemessen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Referenzsubstanz Buchenlignin (MWL), stellvertretend für Laubholzlignine, ist in Abb. 27 (A), und das des Kieferlignins (MWL), stellvertretend für Nadelholzlignine, in Abb. 27 (B) abgebildet. Die Signalzuordnungen der Spektren erfolgte nach der Literatur [NIMZ et al. 1976, 1981], [KRINGSTAD et al. 1983], [MÖRCK et al. 1985], [ROBERT et al. 1989], [ROBERT 1992] und ist in Tab.10 wiedergegeben.

^{13}C -NMR-Spektren der Lignine werden im Allgemeinen in drei Bereiche unterteilt:

1. 160 - 100 ppm: Aromatische und olefinische C-Atome.
2. 100 - 57 ppm: Aliphatische C-Atome von Ligninseitenketten.
3. 57 - 55 ppm : Methoxylgruppen (Nr. 15) [NIMZ et al. 1981].

¹ Die DEPT- Spektren wurden in der Arbeitsgruppe von Madame D. Robert aufgenommen.

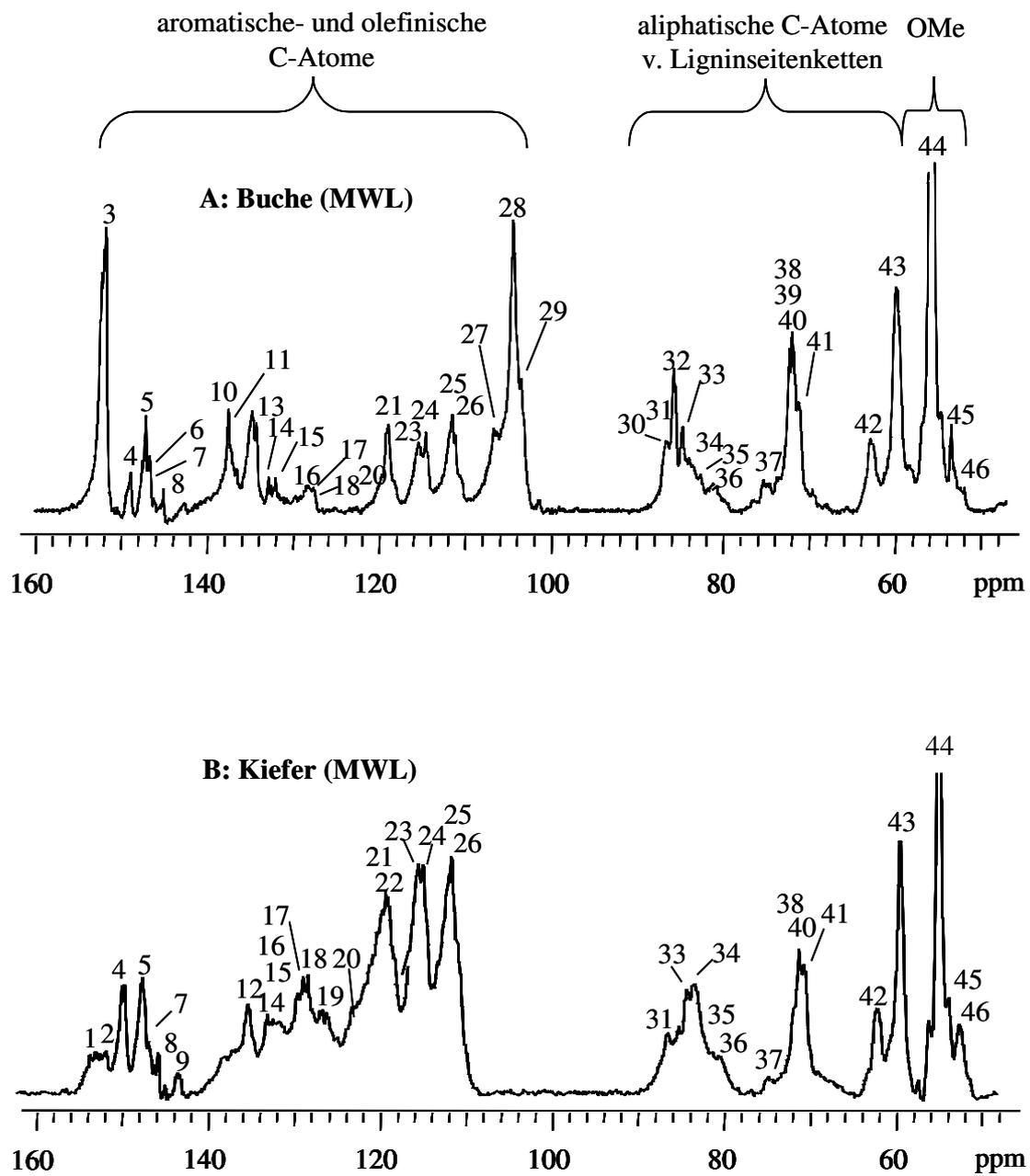


Abb. 27: ^{13}C -NMR-Spektren von Buchen (MWL) (A) und Kiefer (MWL) (B) im strukturrelevanten Bereich von 160-50 ppm

Tab.10: Signalzuordnung für Buchen- und Kiefer- MWL aus Abb. 27

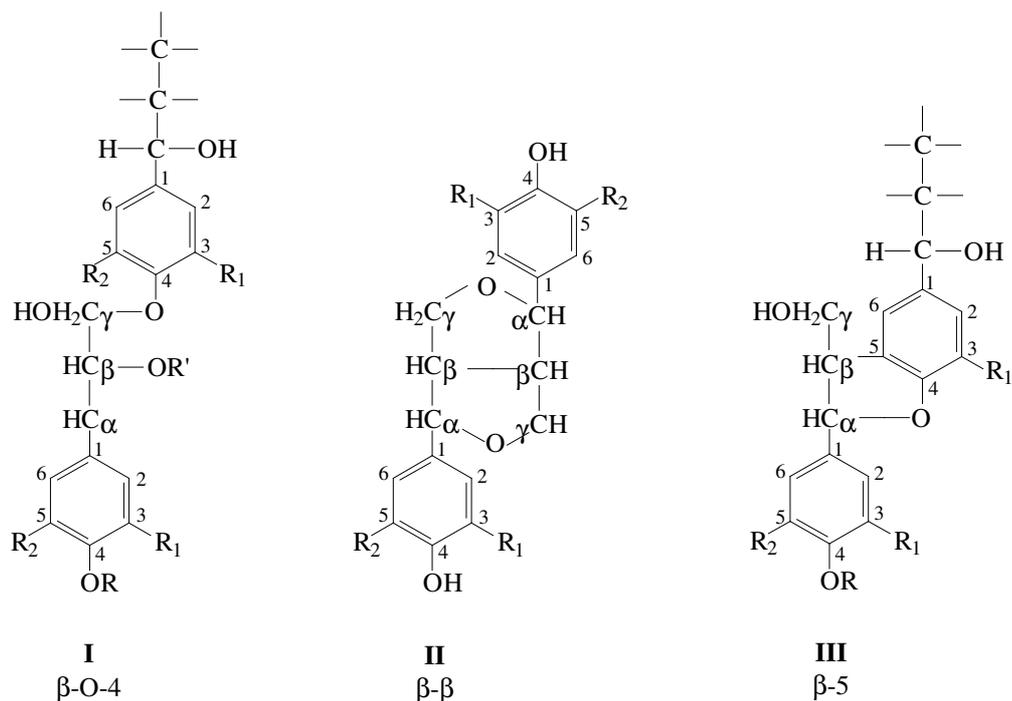
Signal Nr.	δ [ppm]	Zuordnung*
1	153.6	C-3/C-3' in 5-5 Etherverknüpfung (E)
2	152.6	C α in Cinnamaldehyd (Ar-CH=CH-CHO)
3	152.1	C-3/C-5 in S β -O-4 (E)
4	149.1	C-3 in G (E)
5	147.4	C-4 in G (E)
6	147.1	C-3/C-5 in S β -O-4 (kE)
7	146.9	C-3 in G (kE)
8	145.3	C-4 in G β -O-4 (kE)
9	143.4	C-4/C-4' in 5-5 (E)
10	137.9	C-1 in S β -O-4 (E)
11	137.7	C-1 in S β - β
12	135.3	C-1 in G β -O-4 (E)
13	135.1	C-4 in S β -O-4 (E) und (kE)
14	133.0	C-1 in G β -O-4 (kE)
15	132.4	C-5/C-5' in 5-5, C-1 in S β -O-4 (kE)
16	130.0	C-2/C-6 in H
17	130-129	olefinische C α , C β in G-CH=CH-CHO
18	128.6-127.3	C α /C β in G-CH=CH-CH ₂ OH
19	126.3	C β in Cinnamaldehyd
20	122.0	C-1 in H
21	119.7	C-6 in G (E) und (kE)
22	119.5	C-6 in G (E) und (kE)
23	115.2	C-5 in G (E) und (kE)
24	114.6	C-3/C-5 in H
25	111.4	C-2 in G
26	110.9	C-2 in G-G (G-CH=CH-G)
27	106.8	C-2/C-6 in S, mit α C=O oder α C=C
28	104.5	C2/C-6 in S
29	103.6	C-2/ in β - β
30	87.2	C β in S β -O-4 threo
31	86.9	C α in β -5
32	85.9	C β in S β -O-4 erythro
33	85.2	C α in β - β
34	83.9	C β in G β -O-4 threo
35	82.9	C β in G β -O-4 erythro
36	82-80	C β und C α in β -O-4, α -O-4
37	74.5	C α in β -O-4 G und S erythro
38	71.8	C α in β -O-4 G und S erythro
39	71.6	C α in β -O-4 G und S threo
40	71.2	C α in β -O-4 G und S threo
41	70.9	C γ in β - β
42	62.9	C γ in β -5 und β -O-4 mit α -C=O
43	60.2	C γ in β -O-4 S und G threo/erythro
44	55.8-55.6	Ar-O-Me in G und S
45	53.7	C β in β - β
46	52.1	C β in β -5

*Nomenklatur siehe Abb. 5; G=Guaiacyl-; S=Syringyl-; H=p-hydroxyphenyl;
(E)=Etherbindung; (kE)=keine Etherbindung

Nadelholzlignine (Softwood) zeichnen sich durch hauptsächlich guaiacylische Einheiten G- (etwas H-, kaum S-) aus, Laubholzlignine (Hardwood) durch S- und G- (etwas H-) und

Einjahrespflanzen sind durch G-, S- und H- Einheiten gekennzeichnet. Somit unterscheiden sich die in Abb. 27 dargestellten Buchenlignine (A) von Kieferligninen (B) im wesentlichen durch zwei starke Signale von Syringyl-C3/C5 (Nr. 3) bei 152.1 ppm sowie Syringyl-C2/C6 (Nr. 27-29) bei 106.8 – 103.6 ppm. Die ^{13}C -NMR-Spektren von Kieferligninen zeichnen sich insbesondere durch zwei Signale von Guajacyl-C3 (Nr.4, 149.1 ppm) und Guajacyl-C4 (Nr. 5, 147.4 ppm) aus. Das Signal für G-C2 (Nr. 25) erscheint 111.4 ppm. NMR-spektroskopisch kann somit direkt zwischen Laub- und Nadel-Hölzern, bzw. zwischen G- und S- Ligninen unterschieden werden.

Ein signifikantes Charakteristikum für intakte Ligninstrukturen ist die Existenz von Signalen zwischen 87- und 60 ppm [NIMZ et al. 1974a]. In diesem Bereich befinden sich Signale aliphatischer C-Atome mit Carbonyl-, Hydroxyl- oder Ether- Substituenten ($\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$ und $\text{C}\gamma$) der Ligninseitenketten (Abb. 28), von denen die $\text{C}\beta$ -O-4-Bindung für intakte Ligninstrukturen als die charakteristischste Bindungsform gilt, aber auch als die instabilste; die Chemikalien- und/oder Temperatur- induzierte Spaltung dieser Bindung führt zu phenolischen Spaltprodukten kleinerer Fragmentgröße.



Mit $\text{R}_1=\text{R}_2= -\text{OCH}_3$: Syringylpropaneinheit (S); $\text{R}_1= -\text{OCH}_3$, $\text{R}_2=\text{H}$: Guaiacylpropaneinheit (G); $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$: p-Hydroxyphenylpropaneinheit (H); $\text{R}=\text{H}$: keine Etherverknüpfung (kE); $\text{R}=\text{C}\beta$: Etherverknüpfung (E); $\text{R}_2 = \text{C}_5$: 5-5-Bindung; $\text{R}=\text{H}$, wenn $\text{R}'=\text{C}_4$ in I: β -O-4/ α -O-4-Einheit

Abb. 28: Hauptstrukturen von dimeren Lignineinheiten (Nomenklatur)

Unter Berücksichtigung der möglichen Überlagerung von Resonanzen der Kohlenhydrat-C-Atome, stellen die Signale in diesem Bereich ein direktes Maß für den Verzweigungsgrad von Ligninstrukturen dar.

Aus den Spektren in Abb. 27 wird die strukturelle Heterogenität von Ligninen ersichtlich; die vielfach überlagerten Signale der einzelnen C-Atome machen sich in starken Peakverbreiterungen bemerkbar. Das Konstitutionsschema eines Ausschnittes von Buchenlignin (MWL), dargestellt in Abb. 29, verdeutlicht die Ähnlichkeit der chemischen Umgebungen der einzelnen C-Atome und somit der zwangsläufigen Überlagerungen in NMR-Spektren. Trotz dieser spektroskopischen Uneindeutigkeiten konnten Lüdemann und Nimz mithilfe der Synthese von zahllosen Modellverbindungen und deren Vermessung, eindeutige (indirekte) Zuordnungen liefern und nachfolgendes Strukturschema entwickeln. Dieses Strukturmodell und dessen Spektrum, dargestellt in Abb. 30 A, soll weiteren Überlegungen und Schlussfolgerungen als „vorpyrolytisches Ausgangsmaterial“ dienen.

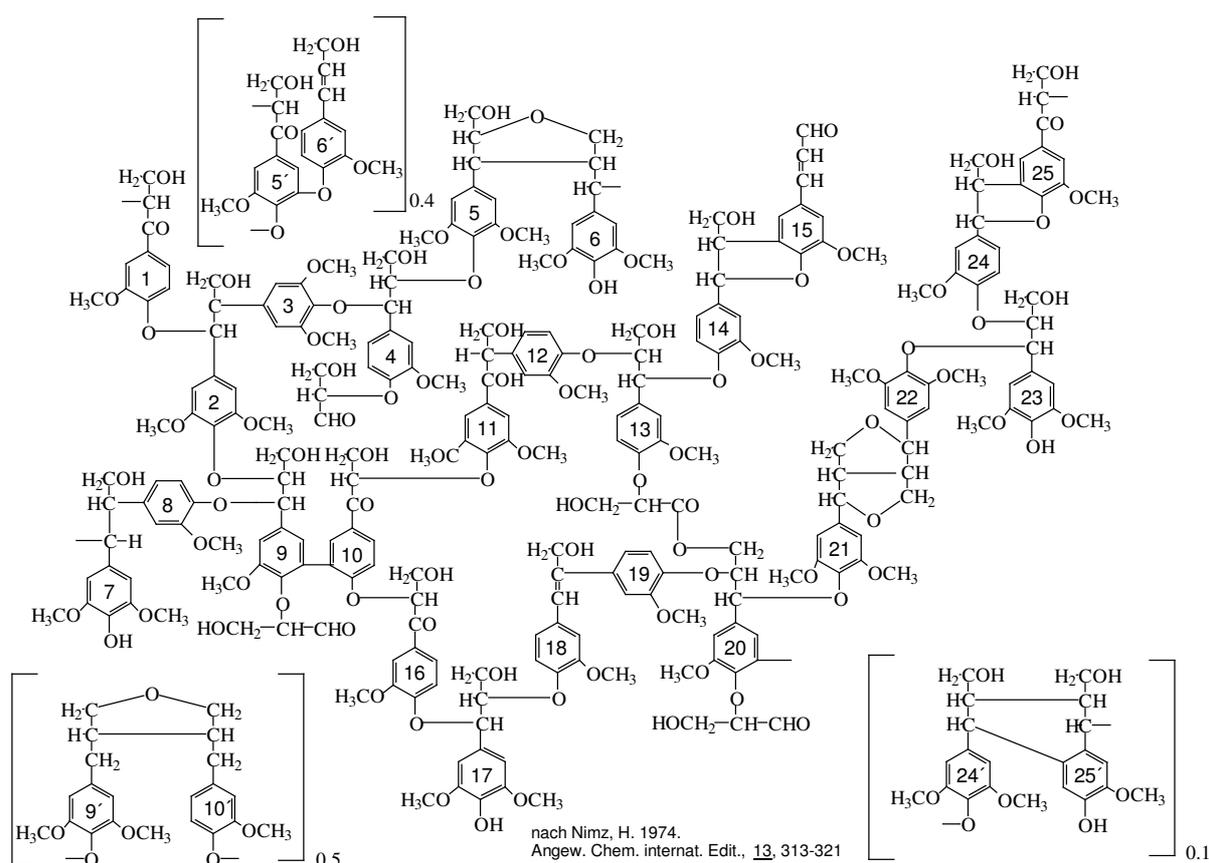


Abb. 29: Konstitutionsschema von Buchenlignin (MWL) nach [NIMZ et al. 1974]

Der Vergleich des Spektrums des Buchenlignins (A) mit dem Spektrum des Buchen-Pyrolyselignins (B), dargestellt in Abb. 30, verdeutlicht die durch die Pyrolyse bewirkten, drastischen strukturellen Veränderungen.

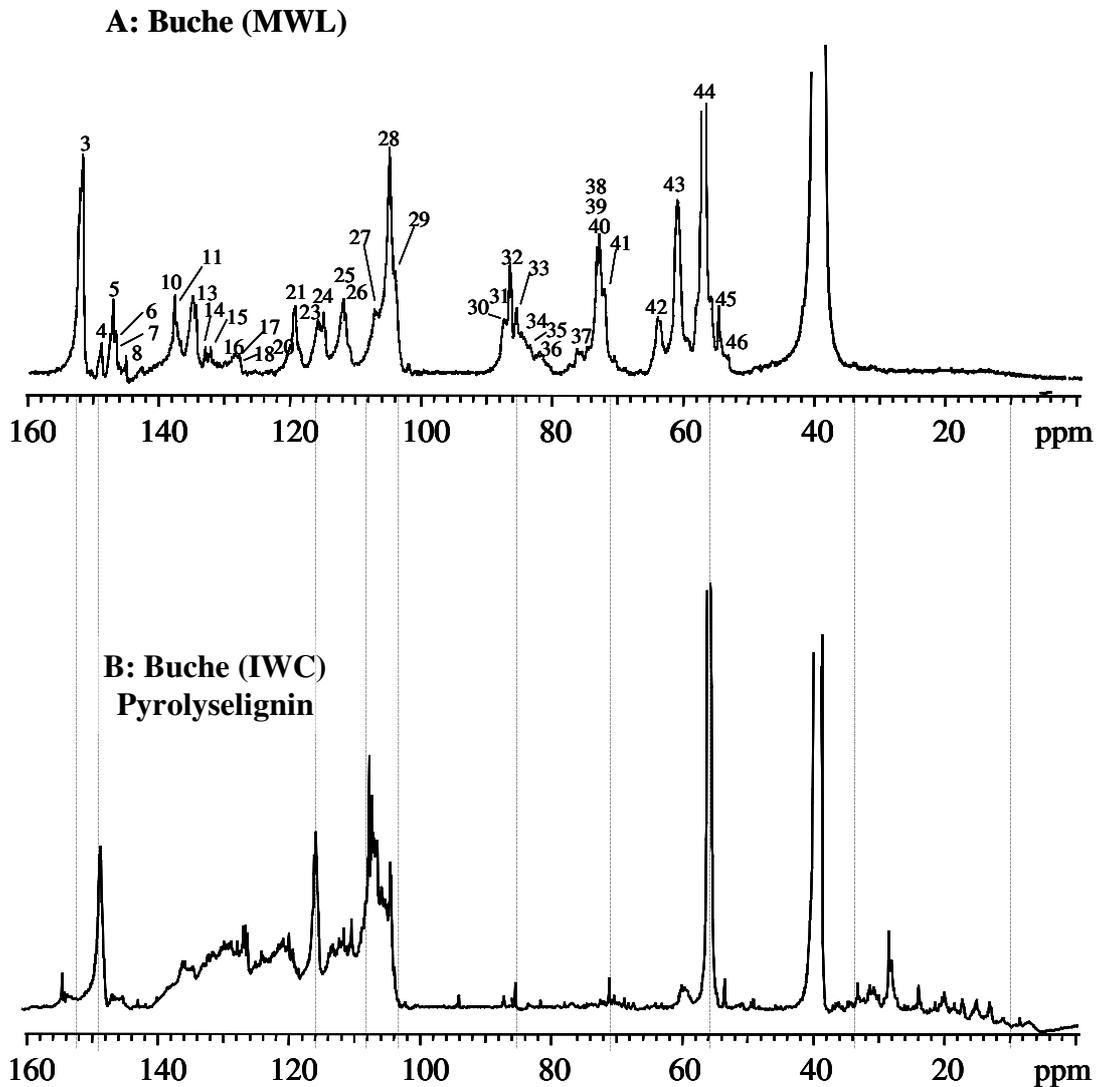


Abb. 30: Vergleich der ^{13}C -NMR Spektren von Buche (MWL) (A) und Buche (IWC) Pyrolyselignin (B)

Beginnend bei hohem Feld zwischen 35-10 ppm (Kerne mit starker Abschirmung), treten Signale von Methyl-C- und Methylen-C -Atomen auf, welche allgemein bei Milled Wood Ligninen und somit ebenfalls im Spektrum A gänzlich fehlen; charakteristische Signale von C-Atomen der Ligninseitenketten (Signalgruppen 30-43) sind in dem ohnehin stark vertikal gedehnten Pyrolyseligninspektrum B fast gänzlich eliminiert.

Auch der Vergleich der Bereiche zwischen 152-100 ppm verdeutlicht das hohe Maß an strukturellen Veränderungen. Mit Ausnahme des Signals (44) zwischen 55.8-55.6 ppm für Kohlenstoffatome von an Aromaten substituierten Methoxygruppen, sind die Signale dieser aromatischen- und olefinischen C-Atome der Signalgruppen 3-29 in Spektrum A keinem Signal dieser stark überlagerten Region in Spektrum B eindeutig zuzuordnen.

Durch DEPT-Pulsfolgen (distortionless enhancement by polarization transfer) besteht jedoch die Möglichkeit zur Darstellung von Teilspektren (Abb. 31), welche nach der Signalmultiplizität selektiert werden können; es ist also möglich, ^1H -gekoppelte oder ^1H -entkoppelte ^{13}C -Spektren aufzunehmen, welche ausschließlich die Signale der CH-Gruppen enthalten oder die der CH_2 -Gruppen bzw. der CH_3 -Gruppen. Bei dieser Aufnahmetechnik gelingt es, die größere Populationsdifferenz eines empfindlichen Kerns wie ^1H , auf eine im Molekül vorhandene unempfindliche Kernsorte (^{13}C) zu übertragen, womit die Übergänge des unempfindlichen Kerns verstärkt werden.

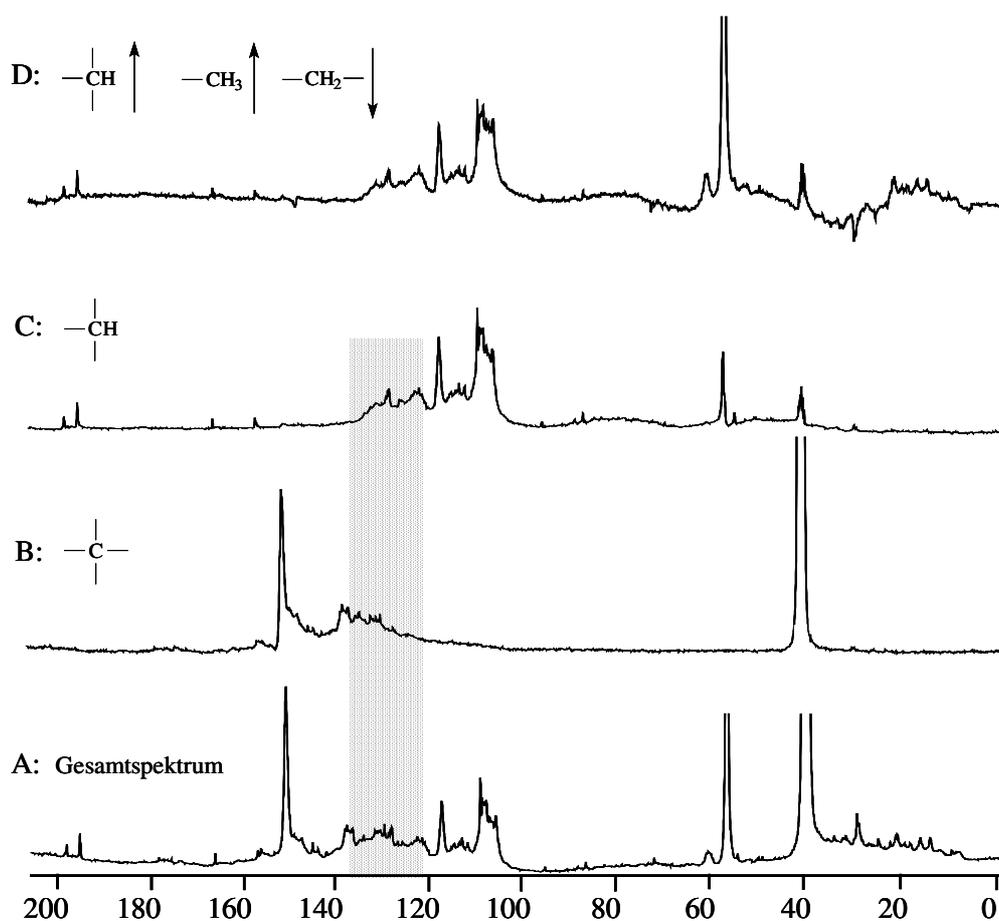


Abb. 31: DEPT-Spektren von Pyrolyselignin (Buche, IWC): A: Gesamtspektrum; B: Quartäre C-Atome; C,D: Methyl- und Methylen- C-Atome

Im Teilspektrum D (Abb. 31) sind die Resonanzen der Methylen-Kohlenstoffatome ($-\text{CH}_2-$) nach unten, und die der CH- und CH_3 -Atome nach oben gerichtet (außer quartäre C-Atome). Es wird ersichtlich, dass in dem von Methyl- und Methylen-Kohlenstoffatomen überlagerten Bereich von 34-10 ppm, die Resonanzen von Methyl-Kohlenstoffatomen zwischen 22-10 ppm, bzw. die der Methylen-Kohlenstoffatome zwischen 34-22 ppm liegen.

Aus chemischer Sicht ist das Entstehen der Methylen-Kohlenstoffatome bei 28 ppm, dem Hauptpeak dieser Region, auf mehreren Wegen denkbar. Sie können durch Absättigung von olefinischen Strukturen, durch Spaltung von Propylseitenketten oder aus Reaktionen mit Formaldehyd [LANDUCCI 1989] hervorgehen.

Kondensationsreaktionen von isolierten Ligninfragmenten in saurem, als auch basischem Medium mit Formaldehyd wurden erstmals von [Freudenberg 1947] beschrieben. Die dafür nötige Freisetzung bzw. temporäre Entstehung von Formaldehyd (Abb. 32) wurden mit Umlagerungen einer Phenylpropaneinheit, induziert von einer freien OH-Gruppe an C4 über eine Chinonmethid-Zwischenstufe, erläutert.

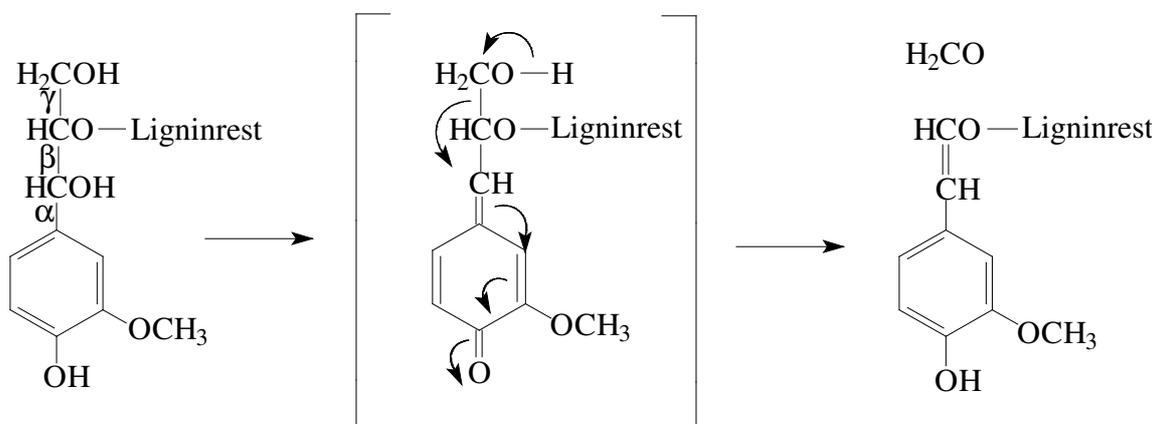


Abb. 32: Mechanismus der Bildung von Formaldehyd aus Ligninstrukturen

Zur Bildung von Methylenbrücken in Ligninfragmentmischungen (dargestellt in Abb. 33), addieren sich die freien Formaldehydmoleküle an C-5 der Guaiacyleinheit **I** und bilden Hydroxymethylengruppen **II**, welche unter Elimination von Wasser mit weiteren Molekülen **II** Methylenbrücken ausbilden und somit höhere Aggregate **III** generiert werden [MARTON 1971] [GIERER 1979].

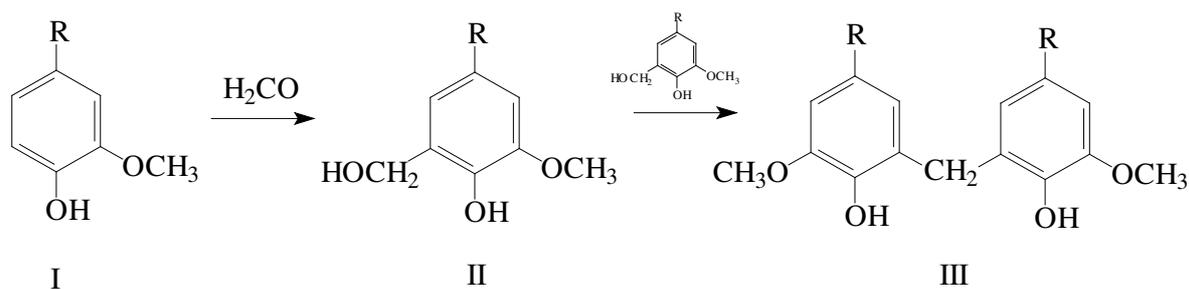


Abb. 33: Kondensationsreaktion von guaiacylischen Einheiten mit Formaldehyd

Der stark überlagerte Bereich des Gesamtspektrums A (Abb. 31) zwischen 149-103 ppm wird durch die DEPT-Aufnahmetechnik in zwei Gruppen unterteilt, welche in sich jedoch wiederum stark überlagert sind. Resonanzen von quartären-Kohlenstoffatomen (Teilspektrum B) sind von 149-124 ppm zu erkennen und die Signallagen von tertiären C-Atomen (Teilspektrum C) in diesem Bereich von 136-103 ppm. Es wird ersichtlich, dass der grau-unterlegte Bereich in Abb. 31 zwischen 136-124 ppm, der die Schnittmenge beider Teilspektren entspricht und ebenfalls starke Signalüberlagerungen zeigt, ohne weiteres keiner Interpretation zugänglich ist.

Elegant lassen sich jedoch vielfach Zuordnungsprobleme mit Hilfe der zweidimensionalen, (verschiebungs) korrelierten heteronuklearen NMR-Spektroskopie (HC-COSY) lösen. Abb. 34 zeigt das HC-COSY-NMR-Spektrum des acetylierten Buchenpyrolyselignins (IWC). Die Acetylierung erfolgte zur detaillierten OH-Gruppenbestimmung (nächster Abschnitt), welche mit Essigsäureanhydrid in Pyridin durchgeführt wurde. Offensichtlich konnte das hochsiedende Pyridin nicht vollständig entfernt werden; die resultierenden Signale sind im Spektrum als solche gekennzeichnet. Am oberen Rand ist das ^{13}C -NMR-Spektrum abgebildet, das durch Projektion der Peaks auf die F_2 -Achse entsteht. Die quartären Kohlenstoffatome (149-124 ppm) ergeben keine Korrelationspeaks. Am linken Rand ist das eindimensionale 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum aufgezeichnet, wobei jeweils die sicher zugeordneten Signale eingetragen sind. Der zu analysierende Teil des Spektrums ist grau hervorgehoben und die einzelnen CH-Korrelationen sind aus Übersichtsgründen mit Hilfslinien und Pfeilen versehen.

Aufgrund von charakteristischen chemischen Verschiebungen und vorangegangenen Ergebnissen können einige Zuordnungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als gesichert vorausgesetzt werden. Sowohl im ^1H -NMR-Spektrum, als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind dies die Signale der Methyl-, Methylen-, Methoxyl- und der Acetylgruppen.

Wird bei der weiteren Analyse von sicher zugeordneten ^1H -Resonanzen ausgegangen, können Rückschlüsse über die Korrelationspeaks auf die entsprechenden ^{13}C -Resonanzen getroffen werden. Im Bereich zwischen 6.2 ppm und 4.0 ppm (F_1) erscheinen die Signale der Seitenkettenprotonen [LUNDQUIST 1992]. Aufgrund des Fehlens jeglicher Signale und Korrelationen in diesem Bereich kann es als gesichert gelten, dass das Grundgerüst von Ligninstrukturen (β -O-4-Bindungen), durch die Pyrolyse vollständig gespalten wurde.

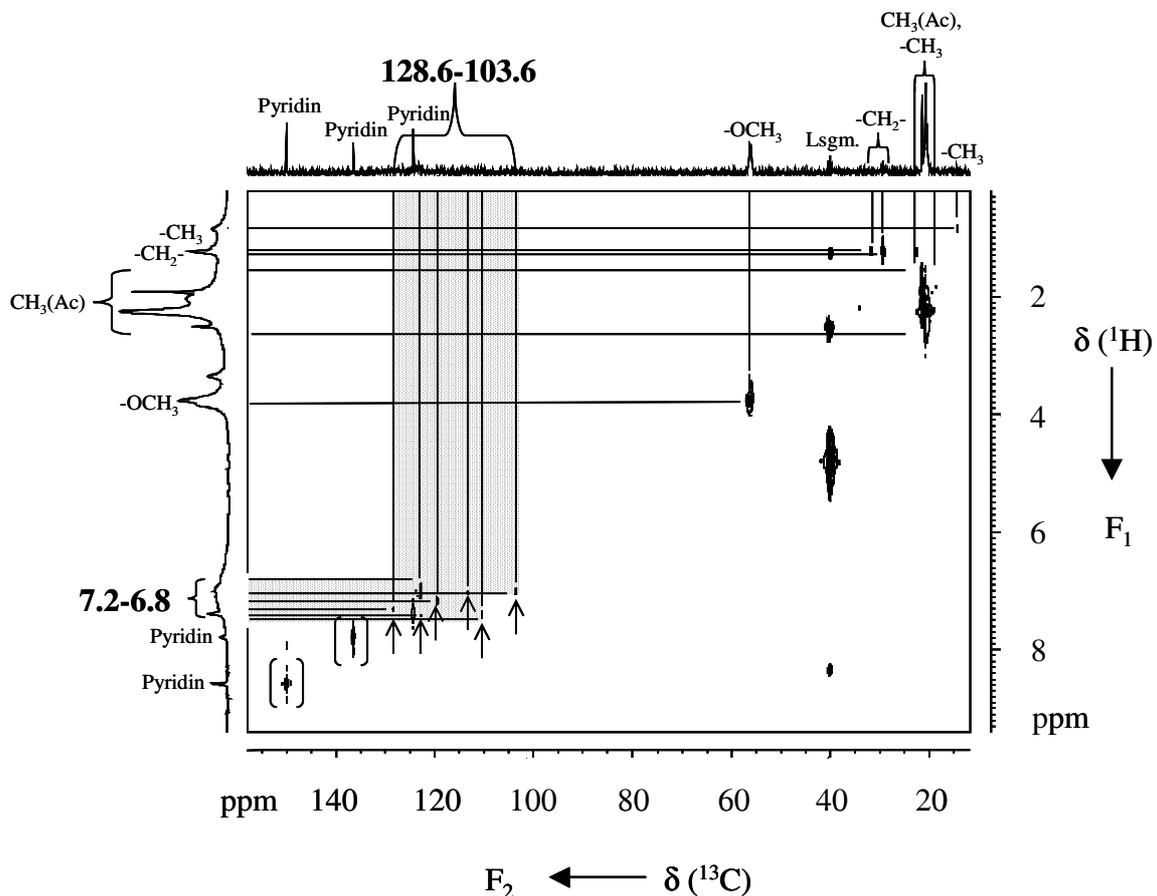


Abb. 34: Zweidimensionales H, C-korreliertes 100.6 MHz-NMR-Spektrum des Buchen-Pyrolyselignins (IWC) (acetyliert)

Im Bereich zwischen 7.5 und 6.2 ppm (F_1 -Achse) treten die Signale der aromatischen Protonen auf. Die Signale von Guaiacylprotonen befinden sich zwischen 7.2 und 6.8 ppm und von Syringylprotonen zwischen 6.8 und 6.2 ppm [LUNDQUIST 1992]. Der grau-unterlegte Bereich in Abb. 34 kennzeichnet die gefundenen CH-Korrelationen in diesem Bereich. Es zeigt, dass es sich in dem Bereich von 128.6-103.6 ppm gefundenen ^{13}C -Signalen (F_2 -Achse) (siehe auch DEPT-Spektrum (Abb. 31 C) hauptsächlich um Guaiacyl-Einheiten (G) und/oder p-Hydroxyphenyl-Einheiten (H) handelt. Dieses Ergebnis deckt sich mit der nasschemischen Analyse der Methoxygruppen, in der eine bis zu 30 %-ige absolute Abnahme von Methoxygruppen gegenüber den MWLs festgestellt wurde.

Die detaillierten Bereiche werden in Kombination mit DEPT-Spektren der Referenzsubstanz MWL² (dargestellt in Abb. 35) im Folgenden diskutiert, bzw. mit Hilfe der umfangreichen NMR-Datenbank von Lignin- und Zellwand-Modellverbindungen [RALPH et al. 1996], Zuordnungen vorgeschlagen. Die Signalnummerierung bezieht sich auf die Zuordnungen in Tab.10 und die Nomenklatur in Abb. 28.

Beginnend bei hohem Feld (Teilspektrum I b (Pyrolyselignin), tertiäre C-Atome) ist ein Restsignal bei 53.7 ppm (45) für $\text{C}\beta$ in β - β -Verknüpfungen, sowie ein Signal bei 85.2 ppm (33) für $\text{C}\alpha$ in β - β -Verknüpfungen auszumachen; weitere Signale der C-Atome von Ligninseitenkettenverknüpfungen (30-41) sind nicht zu erkennen. Somit sind β - β -Bindungen gegenüber β -5-, β -O-4- und α -O-4- Verknüpfungen, welche das Grundgerüst von MWLs bilden, relativ thermo- bzw. pyrolysebeständig. Die dominierende Signalgruppe zwischen 106.8-103.6 ppm im Teilspektrum I a ist der Bereich für C-2/C-6 in Syringyleinheiten mit α -C=O oder α -C=C (27), C-2/C-6 in Syringyleinheiten (28) und C-2 in β - β -Verknüpfungen (29). Angewandt auf das Pyrolyselignin-Spektrum I b, dessen entsprechender Bereich ebenfalls dominiert, ist davon auszugehen, dass es sich gleichfalls um C-2/C-6 in Syringyleinheiten (Erläuterung ab: Abb. 36: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Pyrolyselignine) und um C-2 in β - β -Einheiten handelt. Die hohe Intensität des Signals (23/24) im Pyrolyselignin-Spektrum I b bekräftigt die vorausgegangenen Interpretationen (Methoxygruppenabspaltung) und kann als C-5 in Guaiacyl bzw. nach weiterer Abspaltung als C-3/C-5 in Hydroxyphenylpropaneinheiten interpretiert werden.

² Die Teilspektren des MWLs (I a, II a) wurden freundlicher Weise von Prof. D. Robert nach einem persönlichen Gespräch 2000 zur Verfügung gestellt.

Die Teilspektren **I** (Abb. 35) präsentieren die Signallagen der quartären C-Atome. In dem MWL-Spektrum a ((137.9-132.4 ppm); (10-15)), handelt es sich hauptsächlich um C-1-Atome in Syringyl (E)-, Guaiacyl (E), Syringyl (β - β) und β -O-4-Einheiten. Dieser stark überlagerte Bereich in Spektrum **I** b (Pyrolyselignin) schließt die Anwesenheit von C-1 in β -O-4-Einheiten aus (s. o.), jedoch nicht die der anderen C-Atome. Die Resonanz der C-1-Atome in β - β bei 137.7 ppm ist gleichzeitig die größte Erhebung dieses Bereichs und kann aufgrund der vorherigen Betrachtungen jedoch als gesichert gelten.

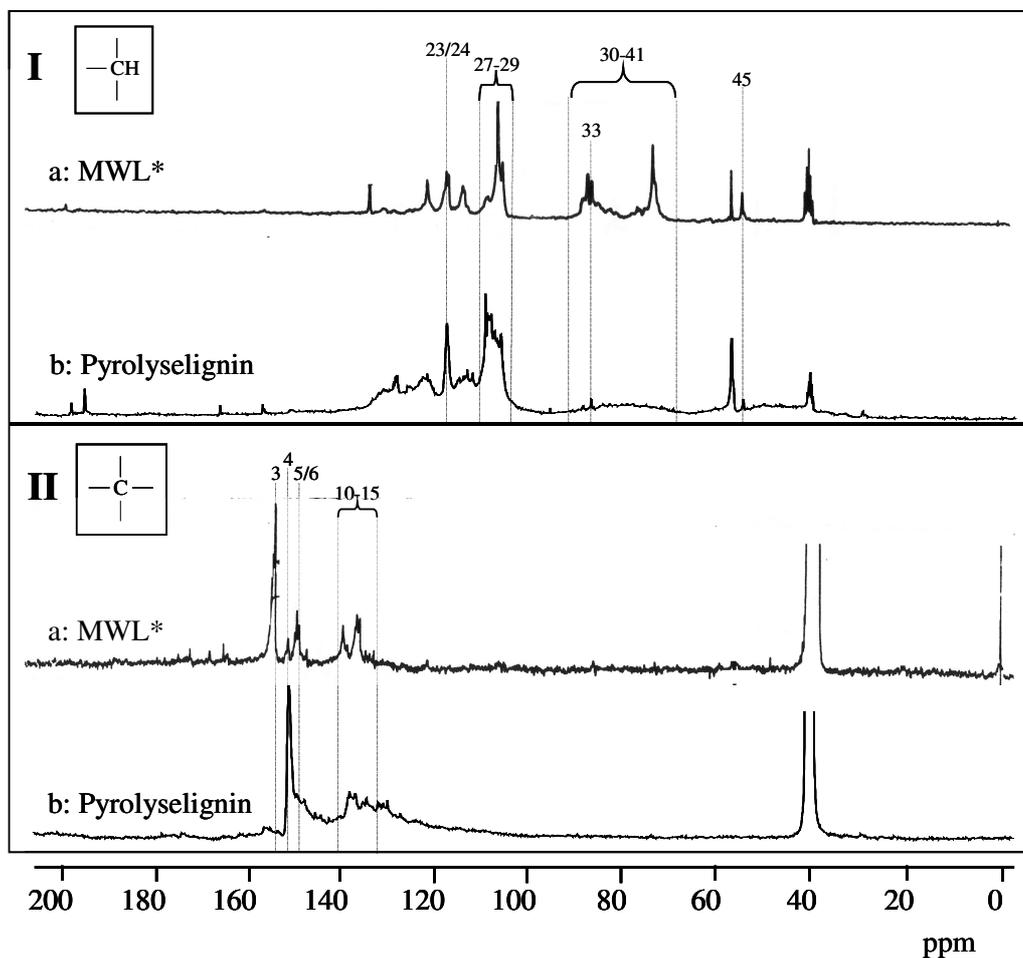


Abb. 35: Vergleich der DEPT-Spektren (MWL (Espe)- und Pyrolyse-Lignin (Buche)): **I**: Tertiäre C-Atome; **II**: Quartäre C-Atome

Das Hauptsignal (3) im Teilspektrum **II** a (MWL) bei 152.1 ppm fehlt im Pyrolyseligninspektrum gänzlich und kann nicht als hochfeldverschobenes Signal des Spektrums **II** b gedeutet werden. Es handelt sich um C-3/C-5-Atome von Syringylgruppen in veretherten β -O-4-Einheiten.

Wie die vorherigen Betrachtungen bereits ergeben haben, sind diese als die temperaturunbeständigsten Bindungen zu kennzeichnen. Anhand dieser Untersuchung und der Überlappung des kongruierenden Signals im Pyrolyseligninspektrum **II b** ist es jedoch uneindeutig, ob es sich um C-3- oder C-4-Atome in veretherten, guaiacylischen Einheiten ((4); (5)) handelt.

In Abb. 36 sind die ^{13}C -NMR-Spektren der verschiedenen Pyrolyselignine dieser Versuchsreihe untereinander dargestellt. Der direkte Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren dieser Pyrolyselignine zeigt sowohl deren durch die Pyrolyse vereinheitlichten Merkmale, als auch deren differierenden Ursprung. Trotz unterschiedlichen Eintragsgutes und verschiedener Pyrolysetechniken weisen alle Spektren Hauptpeaks bei 148.5 ppm (II), 114.5 ppm (III), 55.6 ppm (V) und 28 ppm (VI) auf. Auch der stark überlagerte Bereich zwischen 140 – 120 ppm offenbart die strukturelle Ähnlichkeit. Die drastischen Bedingungen der Pyrolyse bei ca. 500 °C scheinen der resultierenden Produktmischung ein einheitliches Strukturmuster aufzuerlegen.

Allein der Bereich zwischen 106.8 – 103.6 ppm (IV) veranschaulicht, wie bei den wohldefinierten MWLs, die differierenden Eintragsgüter. Dieser Bereich fehlt bei den Nadelholzpyrolyseligninen (BTG, VTT) vollständig; bei allen anderen ist dieser vorhanden.

Es zeigt, dass dieser Bereich von Syringyl-Strukturen herrühren muß; nur Laubhölzer und Einjahrespflanzen besitzen neben guaiacylischen- auch syringylische Einheiten, während Nadelhölzer fast ausschließlich guaiacylische Strukturen aufweisen. Folglich ist es möglich, mit Hilfe der NMR-Spektroskopie Pyrolyseprodukte nach unterschiedlichen Eintragsgütern zu klassifizieren.

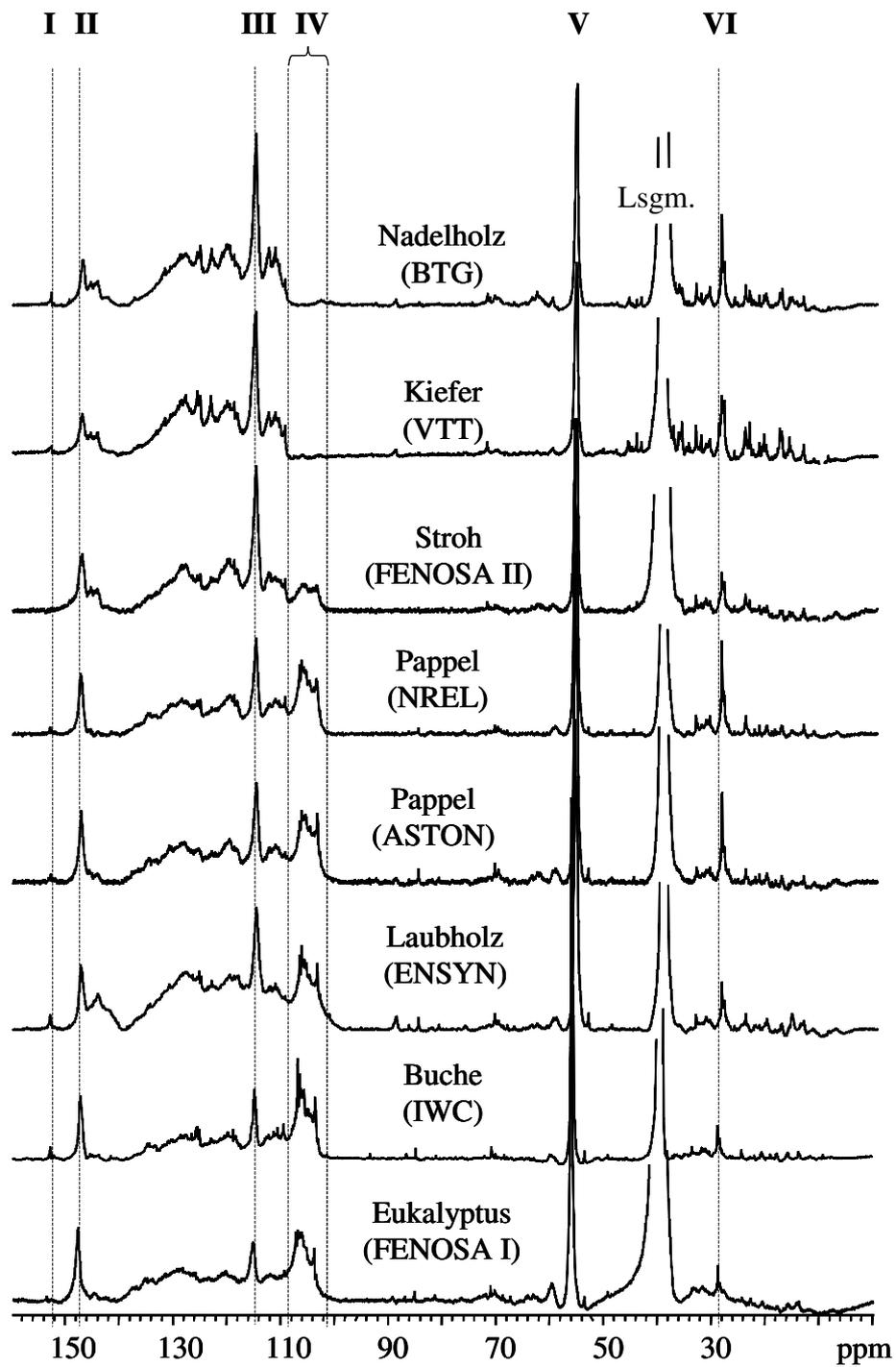


Abb. 36: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Pyrolyselignine

In Abb. 37 sind die Werte der relativen Integrale der Methylenkohlenstoffatome (VI) gegen die Molekulargewichte der untersuchten Pyrolyselignine aufgetragen. Zur relativen Vergleichbarkeit der Spektren untereinander, wurden die Signale der Methoxylkohlenstoffatome (V) gleich dem tatsächlich, nasschemisch bestimmten Wert gesetzt und auf die jeweiligen Integrale der Methylenkohlenstoffatome im Spektrum bezogen.

Es ist zu erkennen, dass ein direkter Zusammenhang, sowohl zwischen Anzahl der Methylenkohlenstoffatome und dem Molekulargewicht, als auch zwischen der ursprünglichen Holzart und dem Molekulargewicht zu bestehen scheint.

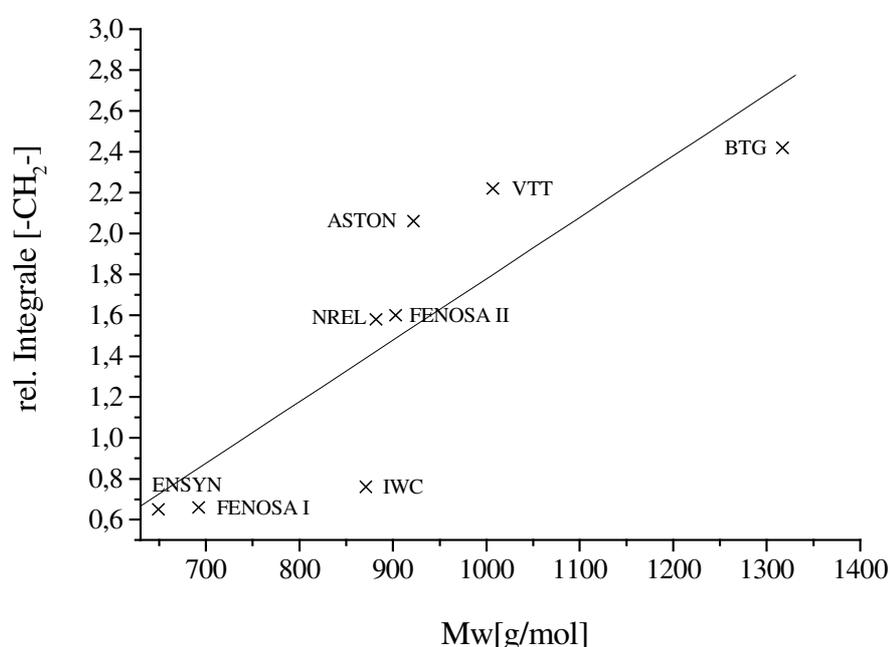


Abb. 37: Verhältnis der Methylenkohlenstoffatome der Pyrolyselignine zum Molekulargewicht

Die beiden aus Nadelholz hervorgegangenen Pyrolyselignine (VTT; BTG), deren ursprünglichen Lignine hauptsächlich aus guaiacylischen Einheiten (freie C5-Position) bestehen, weisen sowohl die höchsten Molekulargewichte, als auch die meisten Methylenkohlenstoffatome auf. Dieses deutet erneut darauf hin, dass Kondensationsreaktionen in Form von Methylenbrückenbildungen bei Pyrolyseligninfragmenten stattfinden.

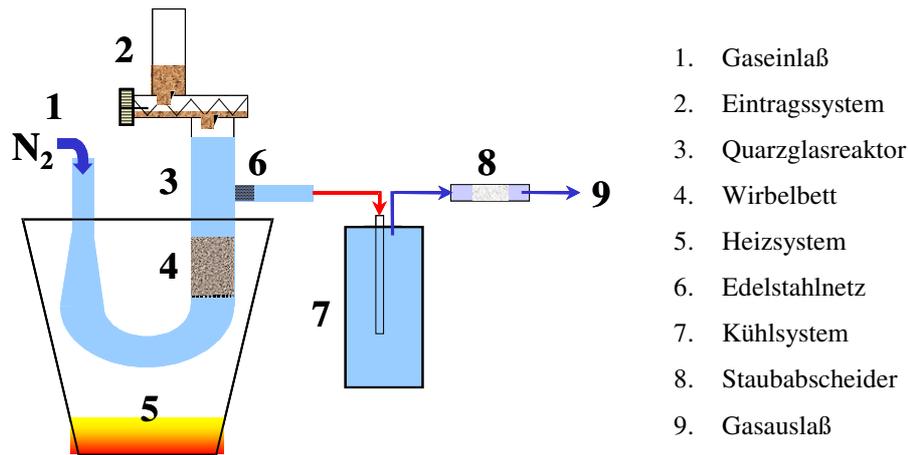
5.1.6 Die Pyrolyse eines reinen MWLs (Kiefer)

Wie in Abschnitt (5.1.2, Probenvorbereitung) beschrieben, wird die Pyrolyseligninfraktion „lediglich“ durch die Separierung und Aufreinigung des hydrophoben Anteils des Bio-Öls gewonnen. Aus analytischer Sicht stellt sich somit eine zunächst berechtigte Frage:

Handelt es sich bei dieser Fraktion ausschließlich um Ligninabbauprodukte, oder ist es gar eine Mischung verschiedener Holzinhaltstoffe (Abschn. 3.3), wie z. B. wasserunlöslicher und/oder gebundener Hemicellulosen?

Die Pyrolyse eines reinen MWLs (Kiefer) und die anschließende Untersuchung des unfraktionierten, flüssigen Produktes mittels ^{13}C -NMR soll die Antwort liefern. Aufgrund der zur Verfügung stehenden geringen Probenmenge wurde für diese Untersuchung eine Laborpyrolyseanlage mit einer geringen Förderkapazität gewählt, welche jedoch kondensierte Produkte in präparativem Maßstab liefert.

Die Pyrolyseanlage in Abb. 38 arbeitet diskontinuierlich und ist für eine mittlere Förderkapazität von 1 g/h Eintragsgut ausgelegt. Die Dosierung des Eintragsgutes erfolgt über eine manuelle Förderschnecke (2), von der die Partikel in den Reaktorraum (3) gelangen. Das zur Aufrechterhaltung des Gasvolumenstromes benötigte Gas (N_2) wird über den Gaseinlass (1) ein-, und über den Gasauslass (9) abgeführt. Das Wirbelbett (4) wird visuell kontrolliert, der Gasstrom gegebenenfalls nachreguliert und mit dem indirektem Heizsystem (5) eine Temperatur von 475 °C eingestellt. Über Kopf werden die flüchtigen Pyrolyseprodukte zusammen mit Kohlepartikeln ausgetragen. Grobe Kohlepartikel werden mit einem feinmaschigen Edelstahlnetz (6) abgeschieden. Das Kühlsystem (7) (mit Trockeneis gekühlte, Aceton befüllte Gaswaschflasche) scheidet die kondensierbaren Stoffe ab. Feinstkohlepartikel werden in dem mit Zellstoff befüllten Glasrohr (8) abgetrennt. Anschließend werden die sowohl im Sandbett verbliebenen Reststoffe, als auch die übrigen Fraktionen nach Abziehen des Acetons im Normalfall gravimetrisch bestimmt und bilanziert.



1. Gaseinlaß
2. Eintragssystem
3. Quarzglasreaktor
4. Wirbelbett
5. Heizsystem
6. Edelstahlnetz
7. Kühlsystem
8. Staubabscheider
9. Gasauslaß

Abb. 38: Schematische Darstellung der Pyrolyseanlage zur Durchführung von „Screening-Tests und Machbarkeitsstudien“

Aufgrund der Zielsetzung dieser Untersuchung und des technisch bedingten Fehlens der Gasfraktion, wurde auf die Erstellung einer Massenbilanz verzichtet.

Zur ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchung des Kondensats wurde dieses nach Abziehen des Acetons vollständig in DMSO-d₆ aufgenommen und unter den standardisierten Bedingungen bei 333 K spektroskopiert. Das resultierende Spektrum (Abb. 39) zeigt, dass die hydrophobe Fraktion von Bio-Ölen tatsächlich als „Pyrolyselignin“ bezeichnet werden kann. Sämtliche charakteristischen Signale der im Abschnitt 5.1.5 untersuchten Pyrolyselignin-Fractionen finden sich im Spektrum (Abb. 39) wieder. Die größere Multiplizität der Signale im Bereich von 130-110 ppm des direkt- pyrolysierten MWLs offenbart zusätzlich die Anwesenheit von monomeren Ligninbruchstücken, welche aufgrund ihrer Hydrophilie bei den fraktioniert-gewonnenen Pyrolyseligninen nicht vorhanden sind. Diese befinden sich im Flüssigrauch (hydrophile Fraktion) und werden gaschromatographisch bestimmt.

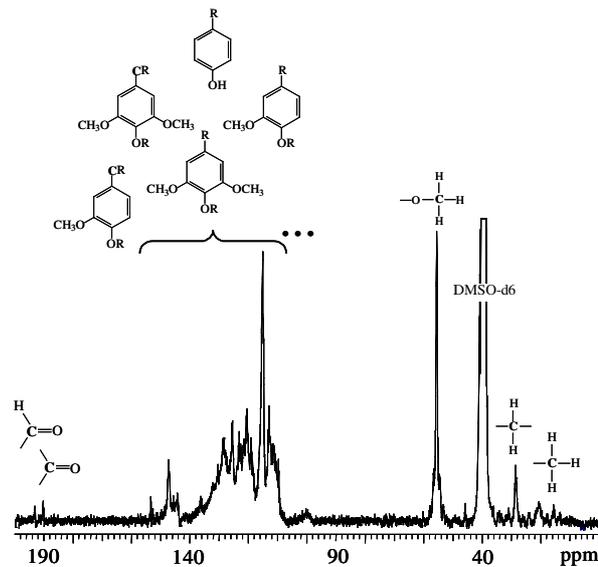


Abb. 39: ^{13}C -NMR-Spektrum der kondensierten Fraktion von pyrolysiertem Kiefer-MWL

5.1.7 Py-GC/MS-Untersuchungen

Die Pyrolyselignine wurden ebenfalls mittels analytischer Pyrolyse (Py-GC/MS) untersucht. Es ist ein Verfahren, welches im Bereich der analytischen Chemie zur Aufklärung der Zusammensetzung von komplexen Gemischen, zur Strukturaufklärung und zur Identifikation von einzelnen Substanzen verwendet wird.

Mittels analytischer Pyrolyse wurden zahlreiche Hölzer und deren MWLs untersucht [OBST 1983], [FAIX und MEIER 1987], [BREMER 1991], [FAIX und BREMER 1992], [KURODA et al. 1994], [CHALLINOR 1995]. Die analytische Pyrolyse ergibt reproduzierbare Informationen in verschlüsselter Form über die Ligninstrukturen. 76 Abbauprodukte von Kohlenhydraten und 82 phenolische Abbauprodukte von Ligninen wurden gaschromatographisch getrennt und konnten massenspektrometrisch von [FAIX et al. 1990a, 1990b, 1991a, 1991b] identifiziert werden. Besonders ausgeprägt ist die Summe der Pyrolyseprodukte von p-Hydroxyphenylpropan-, Guajacyl- und Syringyleinheiten, woraus eine zuverlässige Klassifizierung nach den Grundeinheiten abgeleitet werden konnte.

In Abb. 40 sind die Pyrogramme von Buchen-Pyrolyselignin (IWC) und Buchen MWL vergleichend untereinander abgebildet.

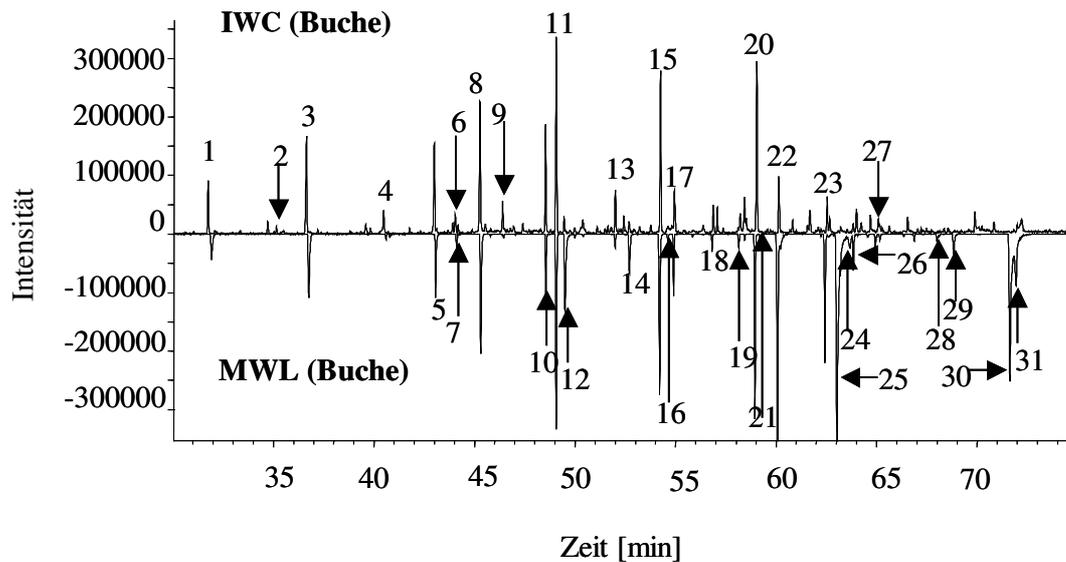


Abb. 40: Vergleich der Pyrogramme von Buchen-Pyrolyselignin (IWC) und Buchen MWL

In Tab. 11 sind die bei der analytischen Pyrolyse von Buchen MWL als Referenzsubstanz und Buchen-Pyrolyselignin entstandenen und identifizierten Produkte aufgeführt und entsprechend der Abb. 40 nummeriert. Da die Anwendung der internen Standardmethode für die zuverlässige und reproduzierbare Quantifizierung von Einzelverbindungen in Bio-Ölen und deren Fraktionen mit einem Pyroprobe-GC/MS in der Erprobung ist, ist ein quantitativer Vergleich der Pyrogramme noch nicht möglich. Deshalb wurden die Intensitätsverhältnisse der Peaks der einzelnen Pyrogramme untereinander verglichen und jeweils mit stark = +++, mittel = ++ und schwach = + bewertet.

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Pyrogrammen ist die niedrige Intensität von Vanillin und Syringaldehyd in dem Pyrolyselignin gegenüber der des MWLs, welche von der Abwesenheit von Hydroxylgruppen oder Ethern in Alphaposition der Propylseitenkette erklärt werden kann. Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied ist der niedrige Anteil bzw. die Abwesenheit von Transconiferylalkohol und Coniferylaldehyd wie auch Transsinapalkohol in dem Pyrolyselignin-Pyrogramm. Normalerweise sind diese typische Ligninabbauprodukte einer intakten Seitenkette. Deshalb kann angenommen werden und unterstützt die bisherigen Ergebnisse, dass die Propylseitenkette während des Pyrolyseprozesses zerstört worden ist. Die Ähnlichkeiten beider Pyrogramme und deren Intensitäten ist keinesfalls mit struktureller Gleichartigkeit zu interpretieren. Es bestätigt

lediglich, dass es sich bei beiden Substanzen um das gleiche Ausgangsmaterial handelt. Das Buchen MWL wurde erstmals pyrolysiert und das bereits pyrolysierte Pyrolyselignin wiederholt pyrolysiert – man kann von einem „thermischen Umfüllen“ sprechen [KAMINSKY 2000].

Tab. 11: Abbauprodukte durch analytische Pyrolyse von Buchen MWL (MWL Buche) und Buchen-Pyrolyselignin (IWC Buche)

Peak - Nummmer	Intensität (MWL Buche)	Intensität (IWC Buche) Pyrolyse-Lignin	Verbindung
1	+++	+	Guaiacol
2	+	-	3-Methylguaiacol
3	++	+	4-Methylguaiacol
4	-	+	4-Ethylguaiacol
5	+	++	Vinylguaiacol
6	-	+	Eugenol
7	+	-	4-Propylguaiacol
8	++	++	Syringol
9	-	+	cis-Isoeugenol
10	+	++	trans-Isoeugenol
11	+++	+++	4-Methylsyringol
12	++	+	Vanillin
13	-	+	4-Ethylsyringol
14	+	-	Acetoguaiacol
15	++	++	4-Vinylsyringol
16	+++	-	Guaiacylacetone
17	+	+	4-Allyl and 4-Propylsyringol
18	+	+	cis-4-Propenylsyringol
19	+	+	6-Hydroxy-5,7-dimethoxy-inden
20	+++	+++	trans-4-Propenylsyringol
21	+++	-	Dihydroconiferylalkohol
22	+++	+	Syringaldehyd
23	++	+	Acetosyringon
24	+++	-	trans-Coniferylalkohol
25	+	-	Coniferylaldehyd
27	+	+	Syringylacetone
28	++	-	Dihydrosinapylalkohol
29	+	-	cis-Sinapylalkohol
30	++	-	trans-Sinapylalkohol
31	+	-	Sinapaldehyd

Zeichenerklärung: +++ = stark; ++ = mittel; + = schwach; - = fehlt

5.1.8 Nachbetrachtung

Im Allgemeinen konnte festgestellt werden, dass die Pyrolyselignine trotz unterschiedlicher Reaktoren und Verfahren bezüglich ihrer Struktur, funktioneller Gruppen und durchschnittlicher Molekulargewichte eine Vereinheitlichung erfahren haben. Wie bei den MWLs ist es jedoch möglich, spektroskopisch (^{13}C -NMR) zwischen Laub-, Nadelholz- und Einjahrespflanzen zu unterscheiden bzw. es kann auch nach der Pyrolyse die Aussage getroffen werden, ob es sich bei den Ligninen der Eintragungsgüter um G-Lignine (G=Guajacyl; Nadelholz; (hauptsächlich G-Einheiten, etwas H (Hydroxyphenyl), kaum S (Syringyl))), um S-Lignine (Laubholz; S+G, etwas H) oder um Lignine von Einjahrespflanzen handelt (G, H, S).

Im Einzelnen wurde gezeigt, dass die durchschnittlichen Molekulargewichte der Pyrolyselignine bei 650-1300 g/mol liegen und somit gegenüber den MWLs um das ca. 10-fache erniedrigt sind. Dieses bedeutet jedoch entgegen spezieller Literaturstellen keinesfalls, dass es sich bei den Pyrolyseligninfragmenten um kleinere Ligninbruchstücke gleicher Struktur handelt. Die Konsequenz wäre die Vorstellung, dass während der Pyrolyse entweder Bruchstücke dieser Größe direkt in den gasförmigen Zustand übergehen würden, oder phenolische Monomere zu ligninähnlichen Strukturen in den Kondensationseinheiten der Pyrolyseanlage disproportionieren würden. Vielmehr offenbarten die NMR-Untersuchungen (^{13}C ; DEPT; H,C-COSY) das hohe Maß an strukturellen Veränderungen gegenüber den MWLs und daraus folgernd deren Bildungsmechanismen. Signale aliphatischer C-Atome mit Carbonyl-, Hydroxyl- oder Ether- Substituenten ($\text{C}\alpha$, $\text{C}\beta$ und $\text{C}\gamma$) der Ligninseitenketten, von denen die $\text{C}\beta$ -O-4-Bindung für intakte Ligninstrukturen als die charakteristischste Bindungsform gilt, als auch die dazu korrespondierenden, aromatischen C4-Signale in Ether-Strukturen fehlen gänzlich. Die hohe Intensität des Signals bei 115 ppm in allen Pyrolyselignin-Spektren bestätigt die Interpretationen der nasschemischen Analysen (Methoxygruppenabspaltung) und konnte als C-5 in Guaiacyl bzw. nach weiterer Abspaltung als C-3/C-5 in Hydroxyphenylpropaneinheiten interpretiert werden. Als dominierende Bindungsform zwischen den phenolischen Einheiten der Pyrolyselignine konnten Methylenbrücken identifiziert werden, deren Anzahl sich in Laubholzpyrolyseligninen mehr als verdoppelt und durch die freie Koordinationsstelle an C5 der guaiacyclischen Einheiten erklärt werden kann.

5.2 Reaktionen von Bio-Ölen

5.2.1 Einleitung

Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit Reaktionen von ausgewählten Bio-Ölen, welche durch Zeit-, Temperatur- und Chemikalieneinfluss herbei geführt werden. Dadurch sollen Sekundärreaktionen und Reaktionsmechanismen von verschiedenen Bio-Öl Anteilen bei der Pyrolyse und der Lagerung nachgewiesen und durch deren Aufklärung weitere Rückschlüsse auf die Struktur und Bildung der Pyrolyselignine gezogen werden.

Aus lignocellulotischer Biomasse gewonnenes Bio-Öl besteht aus einer Vielzahl von monomeren und höher-molekularen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Von den monomeren Spaltprodukten der Polysaccharide sind Essigsäure, Hydroxyacetaldehyd, Hydroxypropanon und Levoglucosan die Hauptprodukte, während, je nach Eintragungsgut, ebenfalls monomere Fragmente des jeweiligen Lignins gut zu differenzieren sind (insg. ca. 40 m%). Die Bio-Öle enthalten neben diesem gaschromatographisch erfassbaren Anteil noch höhermolekulare Anteile aus Spaltprodukten des Lignins sowie polare, nicht flüchtige Stoffe (insg. ca. 20-40 m%) und Wasser. Entsprechend der Viskosität der Flüssigkeit spricht man von Bio-Öl (niedrigviskos) oder Teer (hochviskos).

Eine übersichtlichere, allgemeinere Darstellung der Zusammensetzung von Bio-Ölen ist in Abb. 41 wiedergegeben. Die Fraktionierung mit Wasser ergibt als hydrophilen Anteil, den sog. Flüssigrauch (40-50 m%), welcher aus monomeren Spaltprodukten der Polysaccharide, Lignine und unbestimmten polaren Verbindungen zusammengesetzt ist.

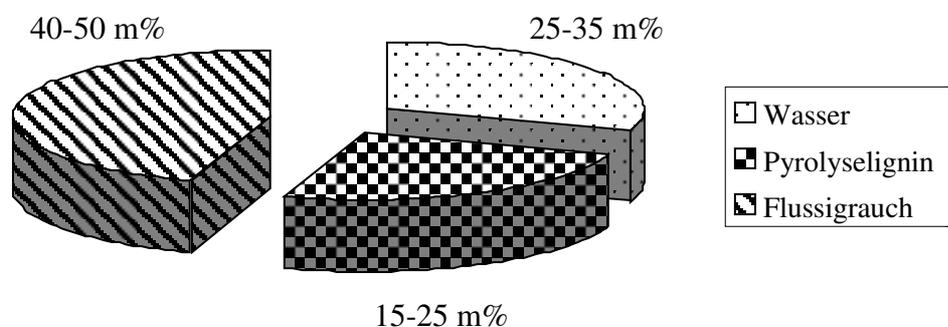


Abb. 41: Allgemeiner Überblick über die Zusammensetzung von Bio-Öl

Die resultierende lipophile Fraktion (15-25 m%) stellt den aus Ligninbruchstücken hervorgegangenen, höhermolekularen Anteil des Bio-Öls (*Pyrolyselignin* (Abschn.5.1)) dar.

Essenziell für den zukünftigen kommerziellen Erfolg von Bio-Ölen, vor allem als Recyclingkonzept für Alt- und Abfallholz, ist u. a. die Konstanz ihrer physikalischen Beschaffenheit. Bio-Öle müssen in Bezug auf Homogenität eine gewisse Langzeitstabilität aufweisen. Die erfolgreiche Verwertung als Energieträger setzt den unproblematischen Einsatz in Düsen und Motoren voraus; die stoffliche Verwertung erfordert ebenfalls eine reproduzierbare und homogene Grundmatrix.

Ein wichtiges Kriterium, welches sowohl über die Qualität der Pyrolyse als auch des Bio-Öles Auskunft gibt, ist der Wasseranteil (ca. 25-35 m%), der sich aus dem Reaktionswasser zuzüglich der Holzfeuchte ergibt. Es hat sich herausgestellt, dass das Auftreten von Inhomogenitäten in Bio-Ölen auch als eine Funktion des Wassergehaltes und der Zeit angesehen werden kann. Ab einer gewissen (nicht untersuchten) Lagerzeit bei Raumtemperatur und einem Wassergehalt ≥ 30 m%, scheinen sich Bio-Öle zu entmischen, bzw. makroskopische Agglomerate zu bilden. Diese sekundären Reaktionen, welche prinzipiell schon während der Kondensationsphase beginnen können und sich mit weiterer Lagerzeit des Bio-Öles fortsetzen, wurden bislang, nicht zuletzt aufgrund ihrer Komplexität, nicht oder nur unzureichend systematisch untersucht. Ob es sich dabei um Agglomerate oder durch chemische Reaktionen entstandene Aggregate handelt, ist einer der Schwerpunkte des nachfolgenden Kapitels.

5.2.2 Zeitabhängige Untersuchungen von Bio-Ölen in geschlossenen Reaktionsgefäßen bei 80 °C

Pyrolyseöle verändern im Laufe der Zeit durch den Einfluss von Wärme, Luftsauerstoff und Licht ihre Eigenschaften [ELLIOTT und BAKER 1985] und ihre Zusammensetzung. Die dabei auftretenden Polymerisations-, Polyadditions- und Kondensationsreaktionen sind bisher kaum untersucht worden [BALDAUF und BALFANZ 1992]. Als sicher gilt, dass diese Reaktionen im wesentlichen durch instabile Doppelbindungen besonders in Aldehyden, Ketonen und kurzkettigen Carbonsäuren verursacht werden [MAGGI et al. 1994].

Die Pyrolyseöle werden dabei deutlich viskoser und bilden nach einiger Zeit einen unerwünschten Bodensatz. Durch diese Instabilität sind Pyrolyseöle nur bedingt lagerfähig,

und als Ausgangsmaterial für eine Weiterverarbeitung nur unter der Bedingung einer raschen Aufarbeitung brauchbar. Eine Möglichkeit, diese Veränderungen zu verzögern oder gar zu verhindern, ist die Absättigung reaktiver Doppelbindungen durch Hydrierung des Pyrolyseöls [LAURENT et al. 1992], [MAGGI 1994]; auch durch den Zusatz von Alkoholen kann der Alterungsprozess von Pyrolyseöl verzögert werden [RADLEIN et al. 1991]. Eigene Voruntersuchungen haben gezeigt, dass durch die Zugabe von Alkoholen (Methanol) nicht der Alterungsprozess verzögert wird, sondern die lipophilen Pyrolyseligninfragmente in Lösung gehalten werden.

5.2.2.1 Analysenroute

Zur Simulation der Alterung von Bio-Ölen wurde ein frisch hergestelltes Bio-Öl der Firma BTG (Niederlande), erzeugt aus einer Mischung von Laub- und Nadelholz, einer zeitabhängigen Untersuchung (Analysenschema siehe Abb. 42) bei konstanter Temperatur unterzogen.

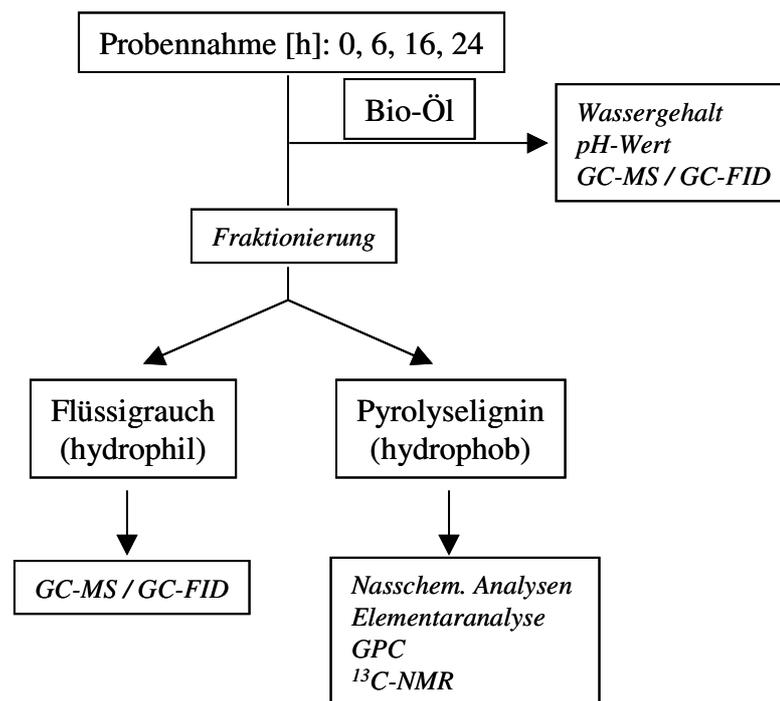


Abb. 42: Analysenschema zur Simulation der Alterung von Bio-Ölen

Jeweils 60 ml des Bio-Öls wurden in geschlossenen Reaktionsgefäßen bei 80 °C gelagert und Proben nach 0- (Referenz), 6-, 16- und 24- Stunden entnommen. Vor der jeweiligen Fraktionierung und deren Analyse, wurde der Wassergehalt, der pH-Wert und die Viskosität

bestimmt, sowie die eventuellen Veränderungen der einzelnen Bio-Öl-Inhaltsstoffe gaschromatographisch (GC-FID/GC-MS) verfolgt.

Wie in Abschnitt 5.1 erwähnt, ist der höhermolekulare, hydrophobe Anteil des Bio-Öls nicht chromatographierbar. Aufgrund dessen wurden die einzelnen Proben anschließend nach der in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Methode fraktioniert und getrennt analysiert.

5.2.2.2 Untersuchung der unfraktionierten Bio-Öle

In Abb. 43 sind die Wassergehalte bzw. pH-Werte ((a.)) und Viskositäten ((b.)) der unfraktionierten Bio-Öle in den entsprechenden Zeitintervallen dargestellt.

In Abb. 43 a.) ist zu erkennen, dass innerhalb von 24 Stunden bei 80 °C der Wassergehalt um ca. 20 %, von 31.6 auf 39.2 m% ansteigt, während der pH-Wert geringfügig von 3.22 auf 2.97 abfällt. Analog dazu nehmen die Viskositäten, dargestellt in Abb. 43 (b.), gemessen bei 20- und 50 °C, ab. Die Viskositäten nehmen aufgrund des sich erhöhenden Wassergehaltes ab, besitzen aber aufgrund der fortschreitend entstehenden Inhomogenitäten der jeweils unterschiedlich gelagerten Bio-Öle keine weitere Aussagekraft.

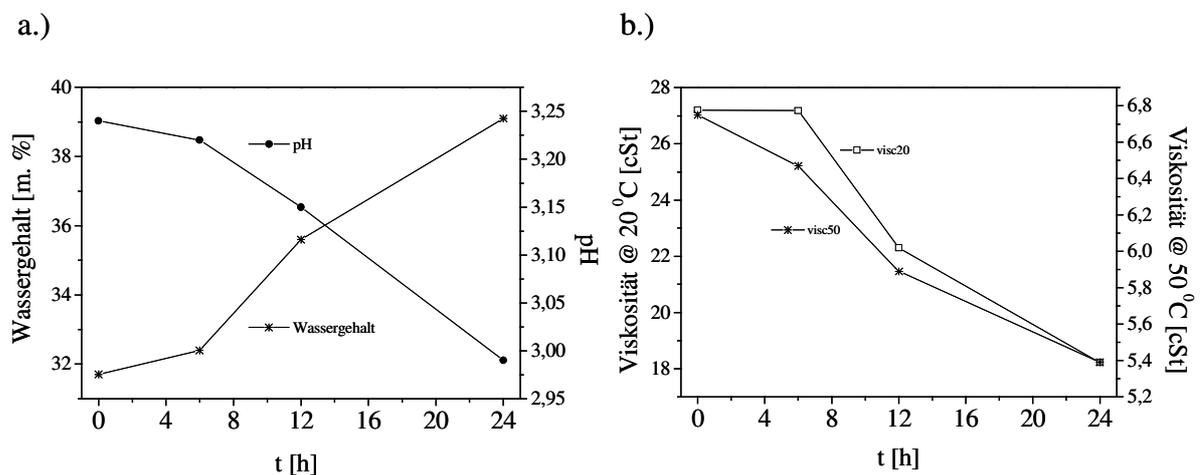


Abb. 43: Wassergehalte, pH-Werte (a.) und Viskositäten (b.) der unfraktionierten Bio-Öle

Der sich stetig erhöhende Wassergehalt innerhalb von 24 Stunden ist ein erstes Indiz auf stattfindende Kondensationsreaktionen unter Wasserabspaltung und zeigt, dass es sich bei Bio-Ölen um unstabilisierte Reaktionsmischungen handelt. Simultan dazu fällt der pH-Wert

geringfügig ab; mit steigendem Wassergehalt erhöht sich der Anteil an dissoziierten organischen Säuren [KAMINSKY 2000].

In Tab. 12 sind die gaschromatographischen Analysenergebnisse der unterschiedlich gelagerten Bio-Öle, zusammengefasst nach Molekülklassen, dargestellt. Die quantitative Analytik wurde mit einem GC/FID (Chrompack 9000) durchgeführt. Zur Kalibrierung wurden Standardverbindungen unterschiedlicher Konzentration in Aceton mit Fluoranthen (200 µg/ml) als internen Standard angesetzt. Zur Quantifizierung der Analyten wurde eine Mehrpunkt-Kalibrierung in Anlehnung an die DIN 38402 durchgeführt. Dazu wurden Kalibrierstandards unterschiedlicher Konzentration verwendet.

Die Auswertung erfolgte mit der Auswertesoftware HP-MSD-ChemStation unter Zuhilfenahme einer im Institut erstellten Datenbank für Holzpyrolyseprodukte und der NBS-Datenbank (National Bureau of Standard) der Firma *Hewlett Packard*. Für die Quantifizierung der Bio-Öle wurden verschiedene Kalibriermischungen mit den wichtigsten Bestandteilen der Bio-Öle angefertigt. Dafür wurden standardmäßig 60 Substanzen in Methanol eingewogen und unter den oben genannten Bedingungen in den Gaschromatographen mit FI-Detektor eingespritzt.

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software *Maestro* der Firma *Chrompack* nach der Internen-Standard-Methode, die aus den Peakflächen die Gehalte [m%] der Substanzen ermittelt. Zur Möglichkeit des direkten Vergleichs der Werte werden anschließend die jeweiligen Wassergehalte und nicht chromatographierbaren Anteile herausgerechnet.

Es zeigt sich (Tab. 12), dass Aldehyde (hauptsächlich Hydroxyacetaldehyd³) von 0-24 Stunden signifikant (11.43-4.49 m%), während Guajakole, Ketone und Syringole geringfügig abnehmen; detektierbare Säuren nehmen zu, Aromaten, Furane, Phenole, Pyrane und Zucker (haupts. Levoglukosan) bleiben unverändert. Neu entstehende Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

³ Hydroxyacetaldehyd dimerisiert leicht zu 2,5-Dihydroxy-1,4-dioxan, welches jedoch nicht detektiert werden konnte. Außerdem dient Hydroxyacetaldehyd u. a. als Verknüpfungsreagenz bei Proteinen. Bei der sog. Transketolasereaktion [KARLSON 1980] wird Hydroxyacetaldehyd unter einer Acetoinbildung auf Aldosen übertragen.

Tab. 12: Quantitative Analysenergebnisse (GC-FID) der unterschiedlich gelagerten Bio-Öle bei 80 °C ([m%], bezogen auf chromatographierbare, org. Substanz)

	0 h	6 h	16 h	24 h
Säuren	5.57	5.79	7.62	7.52
Aldehyde	11.43	9.07	5.34	4.49
Aromaten	0.06	0.06	0.04	0.08
Furane	2.80	2.68	1.91	2.81
Guajakole	3.11	2.94	2.92	2.69
Ketone	6.67	6.60	6.34	6.06
Phenole	0.44	0.49	0.63	0.58
Pyrane	0.41	0.32	0.17	0.28
Zucker	10.92	10.93	12.18	11.79
Syringole	2.60	2.18	2.24	2.25
Summe	43.93	41.02	40.56	38.53

In der letzten Zeile der Tab. 12 sind die prozentualen, absoluten Anteile der identifizierten, bzw. quantifizierten Moleküle aufsummiert. Es zeigt, dass insgesamt die Summe der quantifizierbaren Verbindungen abnimmt. Die quantifizierbaren und eindeutig zugeordneten Verbindungen verringern sich von 43.93 auf 38.53 m%. Somit gehen innerhalb von 24 Stunden bei 80 °C 5.4 m% der quantifizierten Verbindungen in den nicht chromatographierbaren Anteil des Bio-Öls über. Wie sich dieser Sachverhalt, und die sukzessive Abnahme des Hydroxyacetaldehyds, strukturell auf diesen Anteil des Bio-Öls auswirkt, sollen die weiteren Untersuchungen ergeben.

5.2.2.3 Untersuchung der bei 80 °C gelagerten Bio-Öle: Auswirkungen auf die lipophile Fraktion

Probenvorbereitung:

Jeweils 60 ml des Bio-Öls, gelagert in geschlossenen Reaktionsgefäßen bei 80 °C, werden nach 0- (Referenz), 6-, 16- und 24- Stunden entnommen. Die einzelnen Fraktionen werden durch Eintropfen in dest. Wasser (Wasserbad) mit einem Verhältnis von 1:20 erhalten. Dafür wird das Wasserbad durch Eiskühlung auf < 20 °C gehalten und eines intensiven Mischens (Ultra-Turrax, 6000 U/min) unterzogen. Die entstandene Suspension wird anschließend in einem Büchner-Trichter filtriert, der Rückstand intensiv gewaschen und bei Raumtemperatur

über P₂O₅ im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält ein mittelbraunes, geruchsarmes Pulver, das *Pyrolyselignin*. Die hydrophile Fraktion wird eingeeengt und der Restwassergehalt bestimmt. Es entsteht eine dunkelbraune, teerartige und hochviskose, nach „rauch-riechende“ Flüssigkeit, der sog. *Liquid Smoke*. Die Massenbilanzierungen erfolgen gravimetrisch, teilweise, wenn nötig, in doppel- und mehrfach –Bestimmungen.

Ausbeuten, Elementaranalysen, funktionelle Gruppen und GPC-Ergebnisse:

Die Tab.13 zeigt eine Zusammenstellung der Ausbeuten, Elementaranalysen, Methoxylgruppengehalte und Carbonylgruppen der lipophilen Fraktionen. Es ist zu erkennen, dass der Anteil des Pyrolyselignins innerhalb von 24 Stunden bei 80 °C um 59 % steigt, d. h. in absoluter Menge von 14.5 auf 23.1 m%. Simultan nimmt der Methoxylgruppengehalt von 9.55 auf 7.92 m% ab. Der Kohlenstoffgehalt der Pyrolyselignine nimmt um 2 % ab; der Wasserstoffgehalt hingegen ist nahezu konstant; daraus ergeben sich aufgrund der Differenzbildung zur Sauerstoffbestimmung jeweils geringfügig erhöhte Sauerstoffgehalte. Der Massenanteil an Carbonylgruppen bleibt ebenfalls konstant.

Tab.13: Ausbeuten, Elementaranalysen und funktionelle Gruppen der Pyrolyseligninfraktionen nach 0-, 6-, 16- und 24-Stunden Lagerzeit im Überblick

Lagerungszeit [h] @ 80 °C	Ausbeute (Pyrolyse- lignin) [m.%]	Elementaranalyse (Pyrolyselignin)			funktionelle Gruppen (Pyrolyselignin)	
		C [%]	H [%]	O* [%]	O-CH ₃ [m%]	C=O [mol/kg]
0	14.5	65.70	6.23	26.80	9.55	1.54
6	16.4	64.00	6.08	28.71	8.96	1.58
16	22.6	64.40	6.11	28.46	8.22	1.59
24	23.1	63.70	6.04	29.09	7.92	1.47

Zur Erhöhung der Löslichkeit wurden die Proben acetyliert, in THF (4 mg/ml) aufgenommen und durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) mit Chrompack Microgel[®]-Säulen unter Heranziehung von Polystyrol-Standard-Eichkurven bestimmt (Eluent: THF; Fluß: 1.0 ml/min.). In Abb. 44 sind die Eluogramme der unterschiedlich gelagerten Pyrolyselignine dargestellt und in Tab. 14 sind die Angaben über Mw, Mn und die Polydispersität D zusammengefasst, sowie deren 10- bzw. 90-%-Werte aufgelistet.

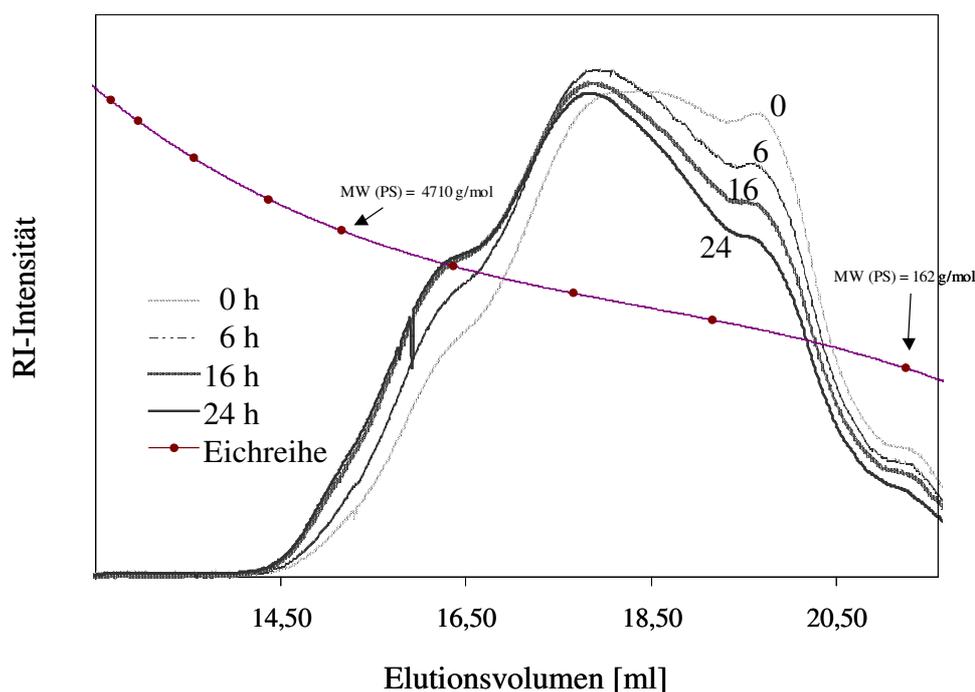


Abb. 44: Eluogramme der gelagerten Pyrolyselignine nach 0-, 6-, 16- und 24-Stunden

Tab. 14: M_w , M_n und die Polydispersität D der unterschiedlich gelagerten Pyrolyselignine

Probe	M_w	M_n	D	10% Wert	90% Wert
0 h	994	0	1.8	294	1986
6 h	1104	0	1.8	315	2238
16 h	1217	0	1.9	327	2522
24 h	1273	0	1.9	344	2634

Aus den Eluogrammen ist deutlich erkennbar, dass die Pyrolyseligninfragmente innerhalb von 24 Stunden bei 80 °C eine deutliche, kontinuierliche Verschiebung zu größeren Molekülverbänden erfahren haben. Das mittlere Molekulargewicht steigt von 994 auf 1273 g/mol an; deutlicher ist der Molekulargewichtsanstieg an den 90 %-Werten zu erkennen. Dieser Wert, der 90 % der Gesamtprobe umfasst, steigt um 32.6 % von 1986 auf 2634 g/mol. Dieses deutet offensichtlich darauf hin, dass unterschiedliche intermolekulare Kondensationsreaktionen stattfinden, welche ebenfalls von technischen Ligninen (Abschn. 3.3.3.3) bekannt sind.

Aufgrund der strukturellen Verschiedenheit zwischen der Standardverbindung *Polystyrol* und dem zu untersuchenden Probenmaterial *Pyrolyselignin*, können die resultierenden GPC-Werte nicht als absolut angesehen werden. Diese Untersuchung bestätigt jedoch eindeutig die relative Zunahme der jeweiligen Molekulargewichte dieser Bio-Öl Fraktion und erklärt somit die fast 60 %-ige, gravimetrisch bestimmte Zunahme dieser Fraktion mit der Zeit. Folglich finden als Hauptalterungsreaktion von Bio-Ölen aus lignocellulotischer Biomasse Kondensationsreaktionen der phenolischen Bestandteile statt, welche makroskopisch als Inhomogenitäten auftreten. Somit bilden sich mit der Zeit keine ungeordneten Agglomerate, sondern neue, chemische Bindungen. In Anbetracht der Zunahme des Wassergehaltes während des Alterungsprozesses scheint es sich um klassische Kondensationsreaktionen unter Wasserabspaltung zu handeln. Die strukturellen Veränderungen dieser Fraktion im Laufe der Alterung soll im folgenden die NMR-Spektroskopie zeigen.

Quantitative ^{13}C -NMR-Spektroskopie:

Im Gegensatz zur ^1H -NMR-Spektroskopie sind quantitative ^{13}C -NMR-Messungen nur möglich, wenn folgende Maßnahmen getroffen werden:

- Hohe Impulsleistung, geringe Spektrenbreite
- Hohe digitale Auflösung
- Langsame Impulsfolge
- Der NOE (Kern-Overhauser-Effekt) muss unterdrückt werden

Der durch die schnelle Aufeinanderfolge der Impulse verursachte Fehler kann vermieden werden, wenn man zwischen den Pulsen eine Wartezeit (Delay) von $5T_1$ Sekunden einstellt. Diese Zeit benötigt ein Spinsystem, um nach einem 90° -Impuls vollständig zu relaxieren. Das bedeutet, dass z. B. bei quartären C-Atomen mit Relaxationszeiten bis zu 100 Sekunden 8-10 Minuten zwischen den Impulsen gewartet werden müsste. Um Spektren mit gutem Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten und in Anbetracht von begrenzten Messzeiten, sind diese Messbedingungen jedoch nicht praktikabel.

Zur Ausschließung der auf die unterschiedlichen Relaxationszeiten T_1 und unterschiedlichen NOE zurückzuführenden Fehler bei der quantitativen Auswertung von ^{13}C -NMR-Spektren sind zwei Verfahren bekannt. Zum einen können durch Zugabe von paramagnetischen Ionen zur Messlösung die Relaxationszeiten T_1 (und T_2) verkürzt werden, zum anderen kann der

NOE durch ein IGATED (Inverse Gated Decoupling) Experiment unterdrückt werden. Dabei wird der Breitbandentkoppler (BB) nur während des Beobachtungsimpulses und der Datenaufnahme geschaltet. Man erhält ein ungekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum mit korrekten Intensitäten, da sich der NOE in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht aufbauen kann.

Alle ^{13}C -NMR-Spektren des folgenden Abschnittes wurden mit einem VARIAN Mercury 400 MHz Spektrometer bei 100,6 MHz unter IGATED - Bedingungen zur Möglichkeit der quantitativen Auswertung aufgenommen. Dafür wurden 15-20 %-ige DMSO- d_6 Lösungen der acetylierten Pyrolyseligninproben hergestellt und bei einer Temperatur von 333 K vermessen. Die Signalzuordnungen der Spektren erfolgten nach der Literatur [NIMZ et al. 1976, 1981], [KRINGSTAD et al. 1983], [MÖRCK et al. 1985], [ROBERT et al. 1989], [ROBERT 1992] und nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen.

In Tab. 15 sind die Werte der relativen Integrale der aromatischen C-Atome (Integrationsgrenzen 155-100 ppm), der Methylen-C-Atome (34-22 ppm \rightarrow DEPT-Ergebnis), der Acetylgruppen ((170-167 ppm) und (21-18 ppm)) und der der Methoxyl-C-Atome (55.8-55.6 ppm) aufgelistet. Aufgrund der Unwahrscheinlichkeit der Zu- oder Abnahme der Methoxylgruppen während der milden Temperaturbehandlung [FAIX 2001], wurden die Integrale der Methoxyl-C-Atome normiert und auf die Werte der übrigen C-Atome bezogen.

Tab. 15: ^{13}C -NMR-Spektroskopie: Quantitative Auswertung der relevanten Spektralbereiche der Pyrolyselignine (rel. Werte) in Abhängigkeit von der Lagerzeit

t [h]	AcCO (170-167 ppm)	CAr (155-100 ppm)	OCH ₃ (55.8-55.6 ppm)	CH ₂ (34-22 ppm)	CH ₃ Ac (21-18 ppm)
0	291	1415	100	20	301
6	287	1555	100	24	291
16	305	1657	100	27	316
24	316	1881	100	55	319

Es zeigt sich, dass innerhalb von 24 Stunden Lagerungszeit bei 80 °C die Gesamtanzahl der aromatischen C-Atome der Pyrolyselignine kontinuierlich um ca. 33 % zunimmt und die der Methylen-C-Atome sich mehr als verdoppelt. Unter Miteinbeziehung der gravimetrisch bestimmten Zunahme dieser Fraktion, der GPC-Ergebnisse (Abschn. 5.2.2.3.2) und der GC/MS-Resultate (Abschn. 5.2.2.2) der gelagerten Bio-Öle ist abzuleiten, dass während der Lagerung phenolische Einheiten unter Methylenbrückenbildung kondensieren.

Bei denen generell in Form von inhomogen auftretenden Feststoffen in Bio-Ölen handelt es sich folglich um phenolische Kondensate von Pyrolyselignineinheiten mit Aldehyden, vergleichbar mit partiell entstehenden Phenol-Formaldehyd-Harzen. Der Beweis dafür wird in der nachfolgenden Untersuchung erbracht.

5.2.3 Reaktion der hydrophilen Fraktion von Bio-Ölen mit Formaldehyd

Zur Simulation der Bildung von Pyrolyseligninen wird ein gut charakterisiertes Bio-Öl aus Buche verwendet. Die hydrophile Fraktion wird durch Eintropfen in dest. Wasser mit einem Verhältnis von 1:20 erhalten. Dafür wird das Wasserbad durch Eiskühlung auf $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten und eines intensiven Mischens (Ultra-Turrax, 6000 U/min) unterzogen. Die entstandene Suspension wird anschließend in einem Büchner-Trichter filtriert, der Rückstand intensiv gewaschen und bei Raumtemperatur über P_2O_5 im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält ein mittelbraunes, geruchsarmes Pulver, das *Pyrolyselignin*. Die hydrophile Fraktion wird eingengt und zur Quantifizierung der Restwassergehalt bestimmt. Es entsteht eine dunkelbraune, teerartige und hochviskose, nach „rauch-riechende“ Flüssigkeit, der sog. *Liquid Smoke* (Flüssigrauch).

Der Flüssigrauch (1.021 g) wird in einem 500 ml Erlenmeierkolben eingewogen und mit dest. Wasser aufgefüllt. Jeweils 100 ml Lösung werden mit 40 ml 37 %-iger Formaldehydlösung versetzt und bei unterschiedlich eingestelltem pH-Wert (mit HCl, bzw. NaOH) 24 Stunden bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ behandelt. Die Lösungen werden anschließend, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Eine Übersicht der durchgeführten Experimente ist in Tab. 16 dargestellt.

Es zeigt sich, dass nur bei Bio-Öl-ähnlichen Bedingungen (pH 1) erneut ein hydrophober Feststoff mit einer Ausbeute von 31.4 m% ausfällt. Bei einem pH-Wert von 12 schlägt die Lösung von hellgelb nach rostrot um; es entstehen Phenolationen, die aufgrund ihrer Ladung in Lösung bleiben.

Tab. 16: Flüssigrauchreaktionen mit Formaldehyd bei unterschiedlichen pH-Werten

Flüssigraucheinwaage [mg]	pH-Wert	Versuchsbeobachtung	Auswaage Feststoff [mg]	Ausbeute [m%]
204.2	4 (Referenz)	hellgelbe, klare Lösung	-	-
204.2	12	Umfärbung von hellgelb nach rostrot	-	-
204.2	3	hellgelbe, klare Lösung	-	-
204.2	1	Ausfallen eines braunen Feststoffes	64.2	31.4

Zur Identifizierung des ausgefallenen Feststoffes wird dieser in 3 ml DMSO-d₆ aufgenommen, bei 333 K ¹³C-NMR spektroskopisch untersucht und mit dem herkömmlichen Pyrolyselignin verglichen. Die ¹³C-NMR Spektren sind in Abb. 45 dargestellt.

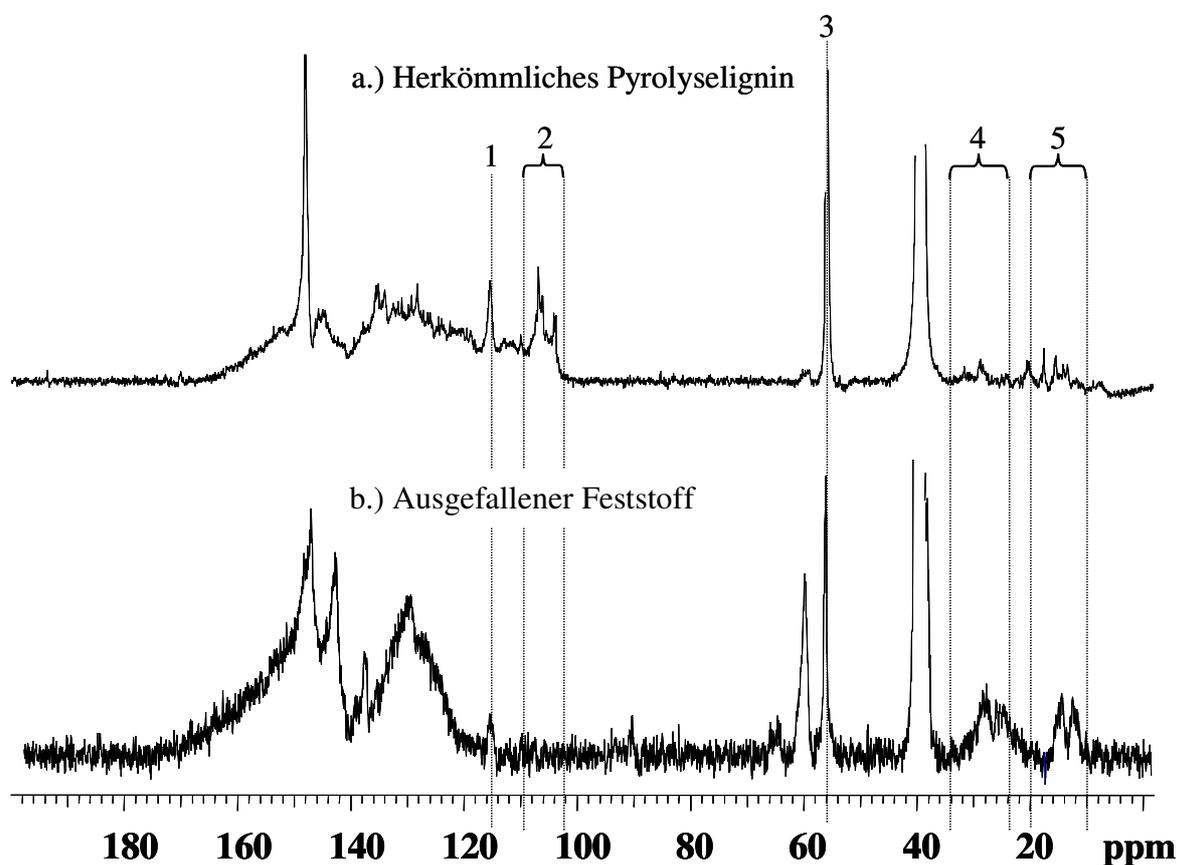


Abb. 45: ¹³C-NMR Spektren von Pyrolyselignin (Buche) (a.) und dem ausgefallenen Feststoff (b.)

Es zeigt sich, dass sich nach Bereitstellung von weiterem Formaldehyd erneut Pyrolyselignin-ähnliche Fragmente gebildet haben. Es ist ein Signal bei 115 ppm (1) auszumachen und kann als C-5 in Guaiacyl bzw. nach weiterer Abspaltung als C-3/C-5 in Hydroxyphenylpropaneinheiten interpretiert werden. Die Signalgruppe (2) fehlt in Spektrum b.) gänzlich. Sie wird als C-2/C-6 in Syringyleinheiten und als C-2 in β - β -Einheiten interpretiert. Somit konnten weder Syringyleinheiten mit Formaldehyd reagieren, noch β - β -Einheiten gebildet werden. Dieser Sachverhalt beweist, dass nur guaiacylische- und hydroxyphenyl-Einheiten zur weiteren Kondensation befähigt sind; in syringylischen Einheiten ist die Koordinationsstelle (C5) besetzt. Dieses deckt sich mit den vorausgegangenen Ergebnissen, wonach Pyrolyselignine aus Laubhölzern (hoher G-Anteil) zu höheren Molekulargewichten

tendieren. Das Fehlen von β - β -Einheiten in dem ausgefallenen Feststoff zeigt, dass es sich bei ihnen um ursprünglich vorhandene Bindungseinheiten in Pyrolyseligninen handelt und nicht in Sekundärreaktionen gebildet werden. Neben dem Signal (3) in Spektrum b.) für Methoxyl-C-Atome (55.6 ppm) ist erneut die dominierende Bindungsform zwischen den phenolischen Einheiten der neu entstandenen Pyrolyselignineinheiten zu erkennen: Methylenbrücken (Signalgruppe 4, 32-20 ppm).

Mit dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass die höher-molekularen, phenolischen Anteile von Bio-Ölen (Pyrolyselignine) hauptsächlich in Sekundärreaktionen gebildet werden. Je nach Lagerzeit und daraus resultierender Bildung von weiterem Formaldehyd (Abb. 32) in Bio-Ölen und fortschreitender Kondensation fallen mit der Zeit sukzessive weitere hydrophile Pyrolyseligninfragmente aus.

5.3 Entwicklung eines Depotdüngemittels aus Bio-Öl

5.3.1 Einleitung

Bio-Öle können neben der Verwendung als CO₂-neutraler, flüssiger Energieträger auch als Quelle für Chemierohstoffe und als Ausgangsstoff für höhere Produkte dienen. So wird bei der Verwendung von Bio-Ölen zwischen energetischer- und stofflicher Verwertung unterschieden (Abb. 46). Bei der energetischen Verwertung wird das Bio-Öl verbrannt oder vergast um wärme- bzw. elektrische Energie zu erhalten. Die stoffliche Verwertung beinhaltet die physikalisch-chemische Trennung in Einzelkomponenten und/oder die chemische Reaktion; sowohl ganzheitlich, als auch von Fraktionen.

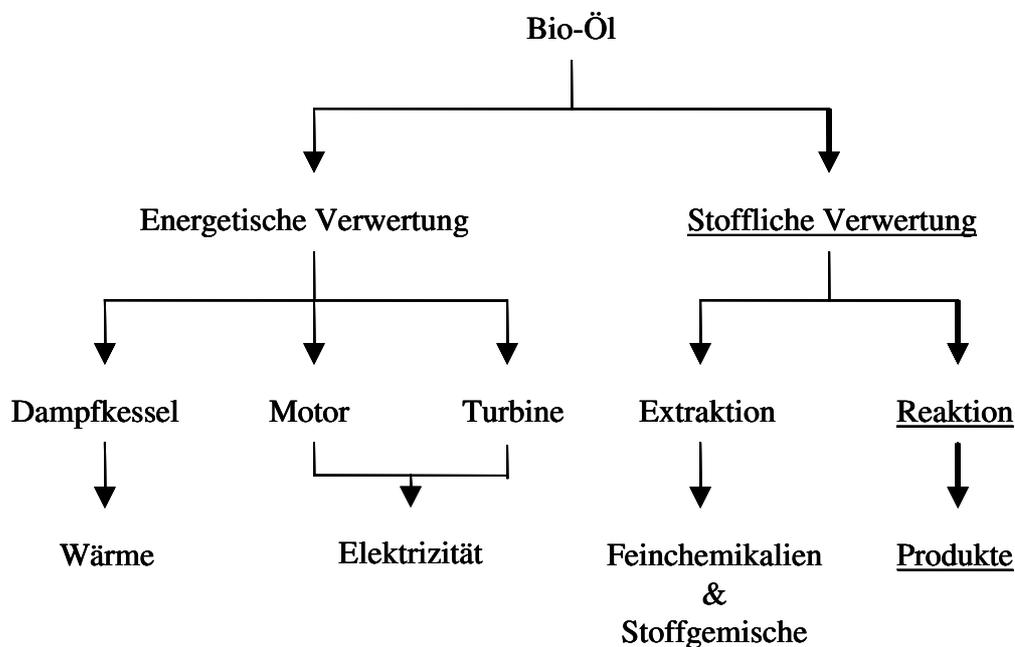


Abb. 46: Verwertungsmöglichkeiten von Bio-Ölen

Das folgende Kapitel fasst die eigenen Ergebnisse des EU-Projektes *Recycling of Agricultural Materials as a Novel Slow Release Fertilizer* (FAIR-CT98-4042) zusammen. Die Projektlaufzeit betrug 40 Monate (1.1.99 – 30.4.02) und wurde an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), Abteilung für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes in Hamburg-Bergedorf durchgeführt. Selektierte analytische Ergebnisse wurden auf dem internationalen Meeting in Tirol, Österreich vom 17.- 22. September 2000 „*Progress in Thermochemical Biomass Conversion*“ im Book of Abstracts vorgestellt [HANSER 2001].

Die notwendigen pflanzenphysiologischen Tests wurden im Rahmen des Projektes von folgenden agrarwissenschaftlichen Instituten durchgeführt:

1. ADAS Consulting Ltd
Oxford Business Park
Oxford OX5 1NZ, UK

2. Danish Institute of Agricultural Sciences
Blichers Alle, PO Box 50
DK-8830 Tjele

3. Levington Agricultural Ltd
Levington Park
Ipswich IP10 OLU, UK

Nach einer Entscheidung im Jahr 2000 fokussierten sich die eigenen Untersuchungen auf die Herstellung eines festen Depotdüngers aus Bio-Öl mit Harnstoff, während der vierte Projektpartner, die Aston University, Aston Triangle, Birmingham B4 7ET, UK, Versuche unternahm, auf pyrolytischem Wege einen Depotdünger direkt in einem Schritt herzustellen. Aus politischen Gründen wurden diese Pyrolyseprodukte, die zu keinem Zeitpunkt die erforderlichen Bedingungen eines handhabbaren und einsetzbaren Depotdüngers erfüllten, in den pflanzenspezifischen Testreihen eingehender untersucht. Jedoch wurden wesentliche pflanzenphysiologische Tests auch mit den hier hergestellten Depotdüngern vorgenommen.

Die Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines organischen, biologisch abbaubaren Depotdüngemittels auf der Basis der Pyrolyse von Abfallholz, welches u. a. in landwirtschaftlichen Produktionsstätten anfällt. Im Vordergrund stehen dabei folgende Aspekte:

- die Möglichkeit der wirtschaftlichen Nutzung von bisher ungenutztem Abfallholz und landwirtschaftlichen Reststoffen

- die umweltschonende, physiologisch optimierte Versorgung von Pflanzen durch einen organischen Depotdünger mit definierten Eigenschaften

- die Erhöhung des Humusanteils im Dünger durch stickstoffhaltige, makromolekulare Verbindungen
- die Optimierung der Produktion des Depotdüngers und die Charakterisierung der biologisch wirksamen Verbindungen

Aus diesen Aspekten ergibt sich die Aufgabenstellung, die Bio-Öle mit Stickstoff anzureichern, die Reaktionsprodukte in den marktüblichen, festen und granulierbaren Zustand zu konvertieren und zu charakterisieren. Weiterhin soll der Dünger, auch im größeren Maßstab, mit maximaler Ausbeute und möglichst einfach herzustellen sein, um geringe Produktionskosten zu ermöglichen und einen Stickstoffgehalt von idealer Weise 10-15 m% (C/N-Verhältnis, siehe Kap. 3.4.2) aufweisen.

5.3.2 Prozessentwicklung und Optimierung

Gemäß des Patents *Production of Organic Slow Release Fertilizers from Biomass* [RADLEIN 1997] besteht die Möglichkeit, organische Depotdüngemittel aus Biomasse „vor, während oder nach der Pyrolyse“ herzustellen.

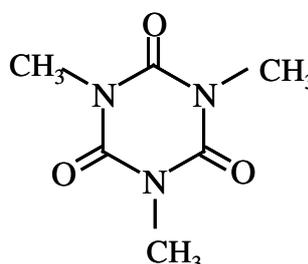
„Vor der Pyrolyse“ bedeutet, Biomasse in geeigneter Form mit Harnstoff zu vermengen und anschließend zu pyrolysieren. Es erscheint in vielerlei Hinsicht zweifelhaft, dass diese Methode zu einem geeigneten Produkt führen kann. Eigene Untersuchungen haben ergeben, dass diese Methode bei Standardbedingungen u. a. zu Triazinderivaten (Abb.47) führt.

MAK-Wert: 0,5 mg/m³ (D)

Trinkwasser: 0,1 µg/l als Einzelstoff (D),
0,5 µg/l als Summe Pflanzenschutzmittel

ADI -Wert: 0,01 mg/kg/d (WHO)

Fischgewässer: 5 ng/l (USA)



Triazin

1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazin
-2,4,6 (1H,3H,5H)-Trion

Abb.47: Struktur, Grenz- und Richtwerte von Triazinen [Quelle: Umweltbundesamt]

Diese Verbindungen sind bekannte Herbizide und europaweit in der Landwirtschaft geächtet bzw. verboten. Im Vergleich zu anderen Herbiziden sind Triazine relativ gut wasserlöslich. Daraus ergeben sich insbesondere Gefährdungsmomente für aquatische Organismen. Weitere negative Charakteristika dieser Produktionsmethode manifestieren sich an den Problemen bei der Pyrolyse und den Eigenschaften des Produktes (teerartig, hygroskopisch). Während die Pyrolyse von Biomasse weitgehend erschöpfend untersucht wurde [BRIDGWATER 1999] [OASMAA 1999] [CZERNIK 1999], ist die Pyrolyse eines Harnstoffgemisches mit einem Schmelzpunkt von 133 °C des Harnstoffs als problematisch zu betrachten. Förder- einrichtungen verstopfen, Rohre verkleben und das Produkt bedarf einer intensiven Aufarbeitung.

„Während der Pyrolyse“ heißt, Biomasse nicht mit einem inerten Gas, wie Stickstoff oder mit Kreisgas als Wirbelgas zu pyrolysieren, sondern mit Ammoniak. Ammoniak wird bei der Düngemittelproduktion, in Rauchgasreinigungsanlagen, der Salpetersäuregewinnung und als Wärmeträger in Kühl- und Kälteanlagen verwendet. Es ist ein Atemgift mit Reiz- und Ätzwirkung und wassergefährdend. Aufgrund dieser Merkmale erscheint Ammoniak in einem pyrolytischen Prozess nicht als geeignet. Weitere Nachteile resultieren aus der chemischen Eigenschaft, in wässrigen Systemen basisch zu reagieren. Das Pyrolyseprodukt müsste somit zusätzlich neutralisiert werden und die Produktaufarbeitung würde sich bis zur evtl. Gefrier- oder Sprühtrocknung nochmals verteuern.

Aus diesen Gründen fokussierten sich die Untersuchungen auf die Herstellungsmethode „nach der Pyrolyse“. Grundsätzlich werden dafür die Bio-Öle mit einer Stickstoffverbindung versetzt und erhitzt; in Voruntersuchungen konnten unter diesen Versuchsbedingungen in den Zielprodukten keine Triazine oder vergleichbare Verbindungen nachgewiesen werden. Ein großer Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit des Zurückgreifens auf bereits bestehende Techniken. Die Pyrolyse von Biomasse mit jeweils optimierten Parametern im Hinblick auf maximaler Ölausbeute, kann als weitgehend erforscht angesehen werden (siehe Abschnitt 3.2). Folglich ist der primäre Kostenfaktor zur Produktion von Depotdüngemitteln aus Biomasse das Eintragsgut, bzw. der Preis/kg Bio-Öl. Es gilt somit ein möglichst kosteneffizientes Verfahren zu entwickeln, welches problemlos auch in großem Maßstab durchzuführen ist und als Endprodukt ein körniges, staubfreies Granulat hervorbringt. Denn sowohl in der Düngemittelindustrie, als auch bei Bio-Ölen und N-Pyrolyseprodukten gilt die

Verhinderung der Hygroskopizität und der haftenden Eigenschaften der Erzeugnisse als eine der Hauptaufgaben und Schwierigkeiten [NORSK HYDRO 2001].

In Anbetracht des vorrangigen Zieles dieser Entwicklung, landwirtschaftliche Reststoffe und Abfallholz stofflich zu verwerten, stellt Harnstoff einen idealen Stickstoffprecursor dar. Harnstoff ist ein kostengünstiges, leicht handhabbares und gesundheitlich unbedenkliches industrielles Produkt. Es stellt beim Auflösen in Wasser Ammoniumionen (die Ammoniumionen ihrerseits werden wiederum von Bodenbakterien in Nitrationen umgewandelt) nicht sofort, sondern erst nach Hydrolyse zur Verfügung. Innerhalb eines Tages hydrolysiert Harnstoff zu mehr als 50 % und innerhalb einer Woche die gesamte Menge, besitzt in trockener Form ausgebracht also bereits eine gewisse Depotwirkung. Außerdem ist Harnstoff zu vielen, auch zu Imidazol- oder Pyrimidin-Derivaten führenden Kondensationsreaktionen mit Aldehyden und Ketonen befähigt, insbesondere aber zu technisch wichtigen Polykondensationen, die Harnstoffharze liefern. Harnstoffharze und verschiedene Stickstoffheterozyklen gelten ebenfalls als geeignete Depotdüngemittel. Um die depotdüngende Wirkung zu erhöhen wird Harnstoff mit Bio-Öl gekocht und damit zur Reaktion gebracht. Entstehende höhere Stickstoffverbindungen verzögern die Mineralisationszeit und somit die vorzeitige Bildung von Nitrationen; es resultiert eine geringere Nitratbelastung des Grundwassers und eine geregelte Versorgung der Pflanzen. Ein weiterer Vorteil gegenüber handelsüblichen Mineraldüngemitteln besteht darin, dass die im Bio-Öl vorhandenen lipophilen Ligninfragmente als Bodenverbesserer wirken können und die Verarmung der Böden verhindern [HAIDER 1988]. N-Lignine besitzen zudem depotdüngende Eigenschaften und huminstoffartige Charakteristika [FISCHER 1991] [MEIER 1994].

In Tab. 17 sind die gaschromatographischen Analysenergebnisse der zur Düngemittelherstellung verwendeten Bio-Öle, sowie deren Hersteller und Wassergehalte aufgelistet. Zur späteren Möglichkeit der Generalisation der Ergebnisse wurden Bio-Öle aus Laubholz (Buche), Nadelholz (Kiefer) und einer Einjahrespflanze (Miscanthus, Elefantengras) gewählt. Für detailliertere Analysen und zur finalen Produktion im Kilogramm-Maßstab des Depotdüngemittels wurde hauptsächlich das Produkt des Kiefer-Bio-Öles (FENOSA) verwendet. Es standen ca. 100 Liter dieses Bio-Öles zur Verfügung.

Tab. 17: Nach Verbindungsklassen zusammengefasste GC-Ergebnisse der eingesetzten Bio-Öle, Wassergehalte und Hersteller der verwendeten Bio-Öle

	Buche (IWC) [m%]	Miscanthus (Aston) [m%]	Kiefer (Fenosa) [m%]
Kohlenhydrat-Abbauprodukte (incl. Essigsäure):	18.20	18.24	14.57
Lignin-Abbauprodukte:			
Guaiacyl-Verbindungen	1.21	5.02	1.26
Syringyl-Verbindungen	3.03	2.32	0.00
andere Lignin-Abbauprodukte	0.15	0.44	0.07
total GC-quantifiziert	25.18	29.80	17.02
Wassergehalt	39.20	18.20	32.00
nicht quantifiziert	35.62	52.00	50.98

Zur Ermittlung der optimalen Temperatur des Produktionsprozesses wurden die verschiedenen Bio-Öle jeweils mit 30 m% Harnstoff (bezogen auf die organische Substanz) bei unterschiedlichen Temperaturen gekocht und die Produktausbeute bestimmt (Abb. 48). Die Versuchsreihe hat gezeigt, dass erst ab 140 °C eine exotherme Reaktion stattfindet und nach Abbruch dieser Reaktion durch Kühlen, ein festes, glasartiges Produkt entsteht. Die Ausbeuten der festen Produkte betragen bei den verwendeten Bio-Ölen in dem Temperaturbereich von 140 – 180 °C 79-90 m%. Unterhalb dieser Temperatur entstehen nach der Erkaltung zähe, honigartige schwarzbraune Massen, welche weiteren Aufarbeitungen nicht zugänglich sind. Außerdem hat diese Versuchsreihe gezeigt, dass die kontinuierliche Rückführung des Kondensats in den Batch-Reaktor, wie es bei der Produktion von Harnstoffharzen üblich ist, ebenfalls nicht zu festen Produkten führt. Zur Kostenminderung wird folglich in den weiteren Versuchen die mindestmögliche Temperatur von 140 °C gewählt und das Kondensat abgeführt. Gaschromatographische Analysen der Kondensate haben ergeben, dass es sich bei ihnen hauptsächlich um Mischungen aus Wasser, Essigsäure und verschiedenen Pyrazinen handelt.

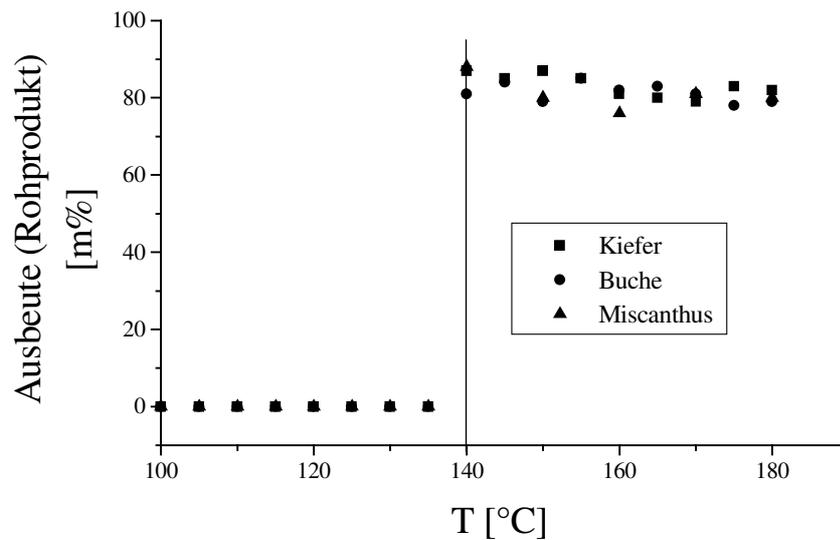


Abb. 48: Ausbeute der festen Rohprodukte unterschiedlicher Bio-Öle bei verschiedenen Temperaturen

Wie in Abschnitt 5.1.2 erwähnt, neigen sowohl Bio-Öle, als auch deren Fraktionen und Rohprodukte aufgrund Temperaturlabilität und Hygroskopizität zu unbekanntem Reaktionen, welche zu Agglomerationen und Verkleisterungen führen. Zur problemlosen Aufbringung der Düngemittel auf Felder ist somit eine Produktaufarbeitung unumgänglich; die Rohprodukte zerfließen nach 48 Stunden bei Raumtemperatur. Als die wichtigsten Kriterien dieser Aufarbeitung ist deren Einfachheit, die Gewährleistung einer akzeptablen Gesamtausbeute und die Erzielung des optimalen Stickstoffgehaltes zu nennen.

Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, bot sich das Mischen und Zerkleinern des Rohproduktes in einem geeigneten Lösungsmittel (gen. Quenchmittel) und anschließender Filtrierung und Trocknung an. Die Ergebnisse der Behandlung der Rohprodukte mit Lösungsmitteln sinkender Polarität zeigt Tab. 18. Beginnend bei Wasser als Quenchmittel weist der getrocknete und daraus resultierende pulverförmige Feststoff einen Stickstoffgehalt von 7 % und eine Ausbeute von lediglich 33 m% auf. Mit Zunahme der Lipophilie der Quenchmittel steigt der Stickstoffgehalt bis auf 13.5 % und die Ausbeute des Produktes auf 83 %. Somit erscheint Hexan, welches neben Wasser in dieser Reihe als das preisgünstigste Lösungsmittel gilt, als das geeignetste. Jedoch stellte sich heraus, dass sowohl bei der Behandlung mit Hexan, als auch mit MIBK und Butanon, das Produkt nach 72 Stunden erneut seinen instabilen Charakter zeigte. Mit Aceton (bei 20 °C) konnte dieses

wichtige Problem gelöst werden. Der Stickstoffgehalt beträgt 12 % und die Ausbeute 60 m%. Das Produkt ist geruchsarm, pulverförmig und langzeitstabil (36 Monate unverändert), jedoch nicht staubfrei. Mit der Verwendung von gekühltem Aceton als Quenchmittel konnte sowohl der Gesamtprozess (s. u.), als auch die Ausbeute optimiert werden. Der Stickstoffgehalt wurde auf 13 %, und die Ausbeute auf 78 m% gesteigert.

Tab. 18: Ergebnisse der Behandlung der Rohprodukte mit versch. Quenchmitteln

Quench- mittel	Wasser (20 °C)	Aceton (20 °C)	Aceton (~-30 °C)	Butanon (20 °C)	Methyl- Isobutylketon (MIBK) (20 °C)	Hexan (20 °C)
N-Gehalt [m%]	7	12	13	13	13	13.5
Ausbeute [m%]	33	60	78	82	82	83

Die gaschromatographischen Analysenergebnisse (Tab. 19) des Hexan- und Acetonrückstandes zeigen, dass vermutlich die Kohlenhydrate für die hygroskopischen und instabilen Eigenschaften der Produkte verantwortlich sind.

Tab. 19: Gaschromatographische Analysen des Hexan- und Acetonrückstandes

	Hexan-Rückstand [m%]	Aceton-Rückstand [m%]
Säuren	-	1.43
Aldehyde	-	0.08
Aromaten	-	0.06
Furane	-	0.56
Guajakole	10.86	1.80
Ketone	0.13	0.13
Phenole	0.60	0.16
Kohlenhydrate	-	7.55
Syringole	4.15	0.57
N-Verbindungen	n.q.	3.28

In dem Hexan-Rückstand sind 10.86 m% Guajakole, 4.15 Syringole und keine Kohlenhydrate vorhanden; letztgenannte verbleiben folglich in dem Endprodukt. Der Aceton-Rückstand hingegen weist einen Anteil von 7.55 m% an Kohlenhydraten auf, bei dem es sich hauptsächlich um Levoglucosan (siehe Abschn. 3.2.4) handelt. Weiterhin zu diskutieren ist die Möglichkeit, aus dem Aceton-Rückstand Levoglucosan zu isolieren. Der Gesamtprozess konnte somit durch die Verwendung von kaltem Aceton im Hinblick auf die Produktion im Kilogramm-Maßstab. und des erwähnten Staubproblems optimiert werden. Damit ist es möglich, semikontinuierlich zu produzieren und ein staubfreies Granulat als Endprodukt zu erhalten. Als ein wichtiger positiver Kostenfaktor ist die unproblematische Rückgewinnung des Quenchmittels Aceton durch Destillation zu nennen und die eventuelle Isolierung von Levoglucosan aus dem Rückstand.

Die schematische Darstellung der Laborproduktionsanlage ist in Abb. 49 wiedergegeben. Der Reaktor 1 (2.) mit einem Volumen von 5 Litern wird mit maximal 2 kg Bio-Öl beschickt und mit der noch zu ermittelnden optimalen Harnstoffmenge unter intensivem Rühren (1.) versetzt.

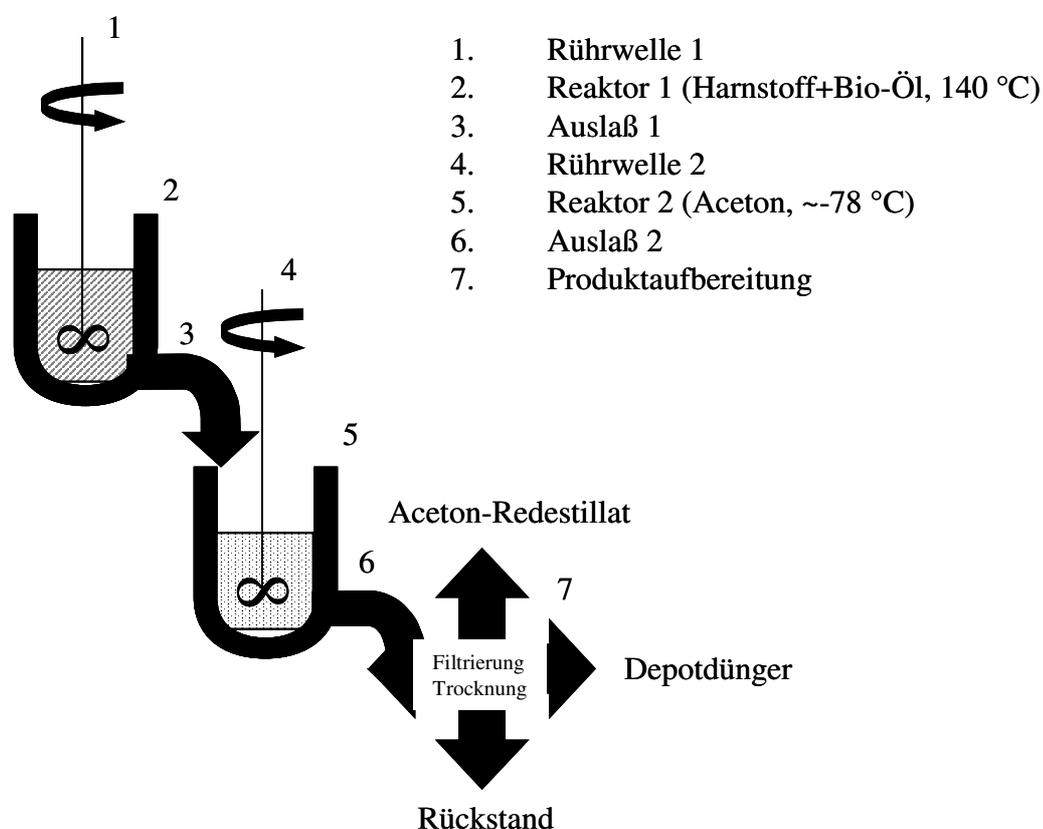


Abb. 49: Schematische Darstellung der Laborproduktionsanlage zur Herstellung von Depotdüngemitteln aus Bio-Ölen

Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 140 °C erhitzt, gerührt und nach einer optimierten Zeitspanne durch den Auslass 1 (3.) in den Reaktor 2 (5.) gefördert. Die hochviskose Masse wird durch das vorgelegte, kalte Aceton im Reaktor 2 durch starkes Rühren (4.) simultan zerkleinert und gewaschen. Das Gemenge von staubfreiem Granulat mit einer durchschnittlichen Korngröße von 2-3 mm und Aceton wird nach 120 s durch den Auslass 2 (6.) abgelassen, filtriert und bei Raumtemperatur getrocknet.

Zur Optimierung der zugesetzten Harnstoffmenge werden die verschiedenen Bio-Öle mit 4 – 30 m% Harnstoff versetzt und das Granulat, wie oben beschrieben, hergestellt. Anschließend wird der Stickstoffgehalt der getrockneten Proben bestimmt (Tab. 20).

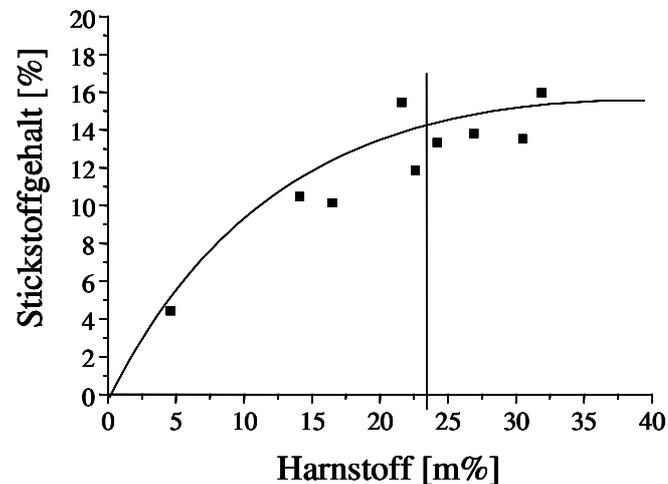


Abb. 50: Einfluss der zugesetzten Harnstoffmenge auf den Stickstoffgehalt der Endprodukte

Abb. 50 verdeutlicht, dass die Stickstoffgehalte der Endprodukte nicht proportional mit der Harnstoffmenge ansteigen, sondern einen durch die Produktion bedingten Grenzwert von 16 % erreichen. Bedingt durch die Zielvorgabe von 13 % Stickstoff im Düngemittel kann eine optimale Harnstoffmenge von 23 m% (Markierung, Abb. 50) bestimmt werden. Die zusammengestellten Ergebnisse in Tab. 20 verdeutlichen die Unabhängigkeit dieser Werte von der Herkunft der Bio-Öle, sowie von den Carbonylgruppengehalten, welche von 3.2 – 4.2 mol/kg Bio-Öl differieren. Somit scheint entgegen der These von D. Radlein et al. [RADLEIN 1997] kein direkter Zusammenhang zwischen Carbonylgruppen in Bio-Ölen und gebundenem Stickstoff nach der Reaktion mit Stickstoffverbindungen zu bestehen.

Tab. 20: Optimierung der zugesetzten Harnstoffmenge

Eintragungsgut	Carbonyl- Gruppen [mol/kg]	Harnstoff [m%]	Elementaranalyse			
			C	H	N	O+
Kiefer	4.2	4.6	54.1	5.7	4.4	35.8
Kiefer	4.2	19.1	55.2	6.0	8.1	30.8
Buche	3.9	16.5	58.8	5.9	10.1	25.2
Miscanthus	3.2	14.1	62.1	6.0	10.5	21.4
Kiefer	4.2	22.6	54.1	5.7	11.9	28.4
Buche	3.9	24.2	54.8	6.1	13.3	25.7
Kiefer	4.2	30.5	53.9	5.7	13.5	26.8
Buche	3.9	26.9	54.9	6.0	13.8	25.3
Kiefer	4.2	21.6	48.5	6.0	15.5	30.1
Kiefer	4.2	31.9	51.3	5.9	16.0	26.9

+durch Differenzbildung

Prinzipiell können Depotdünger durch Folienumhüllung löslicher Nährsalze, durch Einsatz von weniger wasserlöslichen Substanzen, durch die Vernetzung zu größeren Molekülverbänden oder durch die chemische Bindung des Stickstoffes an Trägermaterialien erzeugt werden. Zur Optimierung der depotdüngenden Eigenschaften wurde eine Mischung aus Bio-Öl (Kiefer) mit 23 m% Harnstoff auf 140 °C erhitzt (optimierte Bedingungen).

Im Hinblick auf die Maximierung des wasserunlöslichen Anteils in Bezug auf Ausbeute und Stickstoffgehalt, wurden Proben nach 0-, 15-, 30-, 45-, 60-, 75-, 90-, 105-, 135- und 165-Minuten Kochzeit entnommen, mit dest. Wasser behandelt, filtriert und intensiv mit Wasser gewaschen. Anschließend wurden sowohl die getrockneten, festen Rückstände (Tab. 21), als auch die resultierenden Wasserlösungen analysiert.

Tab. 21: Eigenschaften der wasserunlöslichen Produktfraktionen

Kochzeit	Farbe	Ausbeute [m%]	Elementaranalyse [%]			
			C	H	N	O+
0 min	gelbbraun	14.6	64.4	6.2	0.5	29.0
15 min	rotbraun	22.2	62.9	6.1	1.9	29.1
30 min	rotbraun	28.0	61.8	6.1	2.8	29.3
45 min	rotbraun	23.9	62.0	6.1	3.5	28.4
60 min	mittelbraun	29.8	61.2	6.2	4.3	28.3
75 min	braun	31.9	58.5	6.0	7.2	28.3
90 min	braun	32.3	58.4	6.1	8.0	27.6
105 min	dunkelbraun	31.9	58.9	6.0	7.6	27.5
135 min	dunkelbraun	32.2	56.6	6.0	9.5	27.9
165 min	schwarzbraun	32.0	57.6	6.0	9.1	27.3

Es ist zu erkennen, dass der wasserunlösliche Anteil des Depotdüngers innerhalb von 165 Minuten von 14.6 auf 32.0 m% ansteigt und der Stickstoffgehalt von 0.5 auf 9.1 %. Bei einer Kochzeit von 75 Minuten ist der sich einstellende Grenzwert von 32 m% erreicht (Abb. 51), während bei einer Kochzeit von 120 Minuten das Stickstoffmaximum von 9 % erreicht ist (Abb. 52). Aufgrund einer Kosten/Nutzen-Abschätzung wird somit die optimale Kochzeit auf 120 Minuten festgelegt.

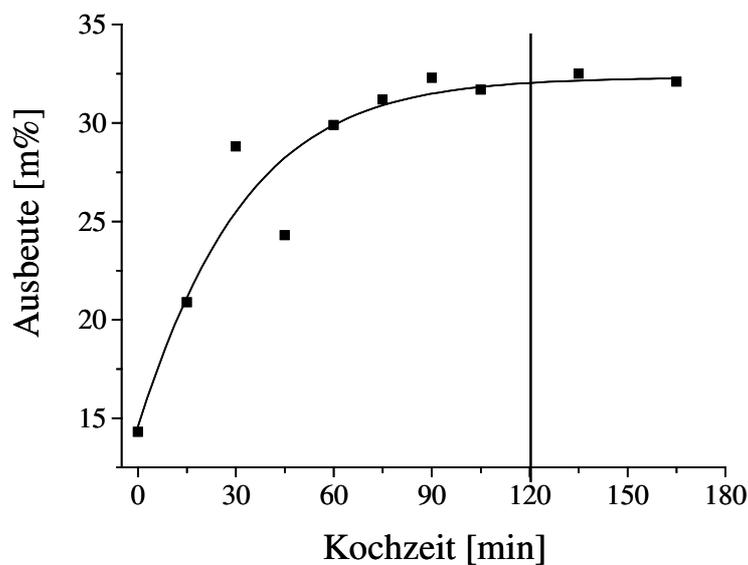


Abb. 51: Zusammenhang zwischen der Ausbeute an wasserunlöslichem Produkt und der Kochzeit

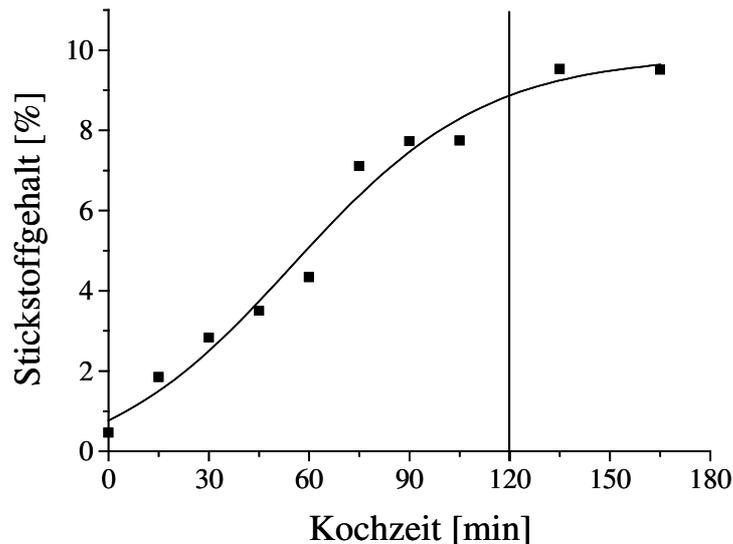


Abb. 52: Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt der wasserunlöslichen Fraktionen und der Kochzeit

Zur Verbesserung der depotdüngenden Eigenschaften wurde durch Optimierung der Kochzeit der wasserunlösliche, nicht sofort hydrolysierbare Anteil der Produkte maximiert, die geeignete Verfahrenstemperatur und Harnstoffmenge ermittelt und im Hinblick auf die Gesamtausbeute und Produkteigenschaften ein einfaches Aufarbeitungsverfahren entwickelt. Eine schematische Übersicht des optimierten Verfahrens mit Massenbilanzen ist in Abb. 53 dargestellt.

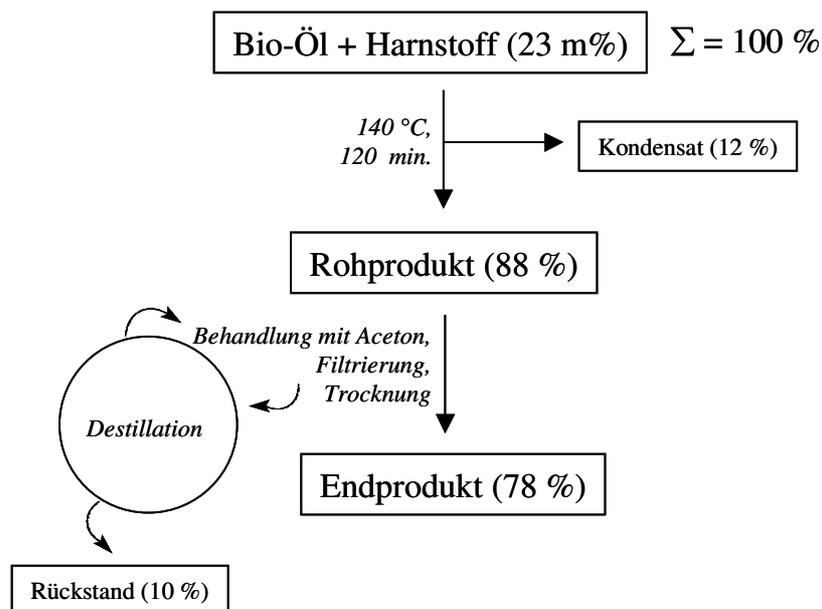


Abb. 53: Schematische Übersicht des Verfahrens zur Herstellung von Depotdüngemitteln aus Bio-Ölen (inkl. Massenbilanz)

Im folgenden Abschnitt sind die wesentlichen zur Versuchsdurchführung notwendigen Schritte beschrieben, sowie deren mögliche technische Realisierung. Mit der errichteten Laborproduktionsanlage kann bis zu 1500 g Bio-Öl jeglicher Art umgesetzt werden. Es wird 23 m% Harnstoff hinzugegeben, intensiv gerührt und die Mischung 120 Minuten bei 140 °C gekocht; das Kondensat (12 m%) wird verworfen. Anschließend wird das heiße Rohprodukt (88 m%) in 3 Liter Aceton/Trockeneis kontinuierlich gefördert und 120 Sekunden verrührt. Letztlich wird das Gemenge filtriert, mit Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Es wird ein geruchsarmes, braunes Granulat mit einer Ausbeute von 78 m% erhalten. Das Aceton wird destilliert und wiederverwendet, während der Destillationsrückstand (10 m%), der bis zu 7.6 m% Levoglukosan erhält, eventuell aufgereinigt und teilweise verwertet werden kann.

Ein Fließschema zur technischen Umsetzung der Produktion ist in Abb. 54 dargestellt und wurde im Rahmen des Projektes erstellt.

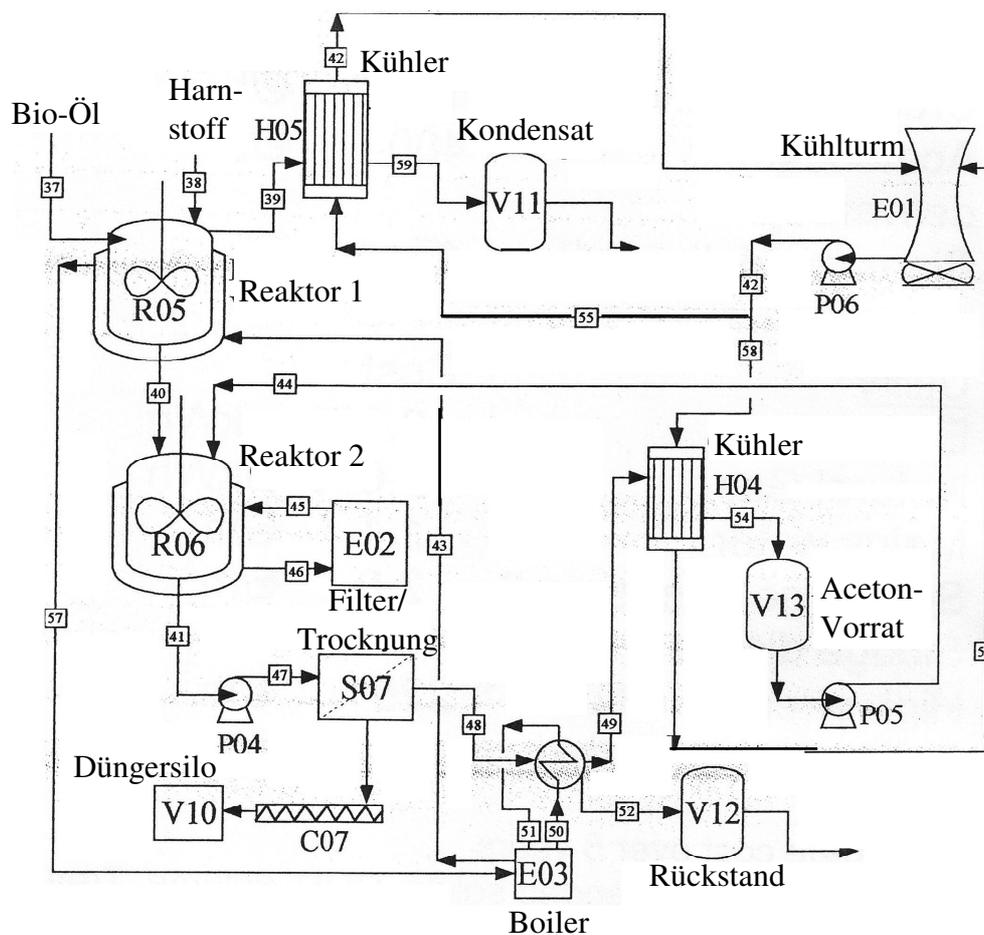


Abb. 54: Fließschema zur Produktion von Depotdüngemitteln aus Bio-Ölen

Der Reaktor 1 (R05) wird mit Bio-Öl und Harnstoff befüllt und über den Boiler (E03) beheizt. Die gasförmigen Produkte verlassen den Reaktor über Kopf, werden im Kühler (H05) vorkondensiert und nicht kondensierte Gase in den Kühlturm (E01) weitergeleitet. Das Kondensat wird über die Pumpe (P06) in den Vorratsbehälter (V11) gefördert und mit dem Vorkondensat vereinigt. Die Reaktionsmasse wird in den Reaktor 2 (R06) geleitet, welcher mit aus dem Kühler (H04) gekühltem Aceton (V13) gespült wird. Die Mischung wird in (S07) filtriert und getrocknet und über die Förderschnecke (C07) in das Düngersilo (V10) gefördert. Das Aceton wird über den Boiler (E03) zurückgewonnen, in dem Kühler (H04) kondensiert und in den Acetonvorrat (V13) zurückgeführt. Der resultierende Rückstand wird im Behälter (V12) gesammelt und steht zur weiteren Aufarbeitung zur Verfügung.

5.3.3 Produktanalyse

Bio-Öle bestehen aus einer unbekanntenen Anzahl von Einzelverbindungen und oligomeren, teilweise unterschiedlich verknüpften, phenolischen Einheiten. Je nach Alter des Bio-Öles, kann es als multifunktionales Reaktionsmedium angesehen werden. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, neigen Bio-Öle unter Temperatureinfluss u. a. zu Kondensationsreaktionen unter Methylenbrückenbildung.

Bei der Produktion von Depotdüngemitteln aus Bio-Ölen in Gegenwart von Harnstoff potenziert sich die Anzahl der möglichen Reaktionen, sodass sich eine umfassende Produktanalyse als fast unmöglich erweist. Jedoch lassen sich mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen, sowie der FT-IR- und NMR-Spektroskopie, der Gelpermeationschromatographie und der Gaschromatographie wichtige Hinweise über deren Struktur und Zusammensetzung erhalten.

Für ein erstes Screening wurden ^{13}C -NMR-Spektren (Abb. 55) des Bio-Öls (Kiefer) (a.) und des resultierenden Endproduktes (b.) aufgenommen und verglichen. Dafür wurde 1 ml Bio-Öl und 500 mg des Produktes in DMSO- d_6 gelöst und Routinespektren aufgenommen. Der Bereich beider Spektren zwischen 60 und 80 ppm zeigt, dass es sich bei dem festen Endprodukt um eine Mischung von regelrecht eingefrorenen Einzelverbindungen handelt, welche größtenteils ursprünglich im Bio-Öl vorhanden sind. Außer des stark überlagerten Bereichs zwischen 165-155 ppm in Spektrum (b.), welcher erste Anzeichen für diverse, neu entstandene C-N-Bindungen offenbart, sind aufgrund der vielfältigen Signalüberlappungen vorerst keine weiteren Aussagen zu treffen.

Aufgrund des Fehlens von signifikanten Signalen zwischen 80-60 ppm in Spektrum (a.) ist vorerst davon auszugehen, dass keine Vernetzungsreaktionen bei dem Düngemittel-Herstellungprozess stattgefunden haben können. Allenfalls haben sich, wie erwartet, aufgrund der strukturellen Heterogenität undefinierte Intermediate gebildet (58-50 ppm). Der stark überlagerte Bereich zwischen 165-155 ppm in Spektrum (a.) ist ein Indiz für eine Vielzahl von neuen C-N-Bindungen, welche sowohl im Molekülverband, als auch in Heteroaromaten auftreten können. Ein Ausschnitt dieser Bindungen mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen ist in Abb. 57 abgebildet.

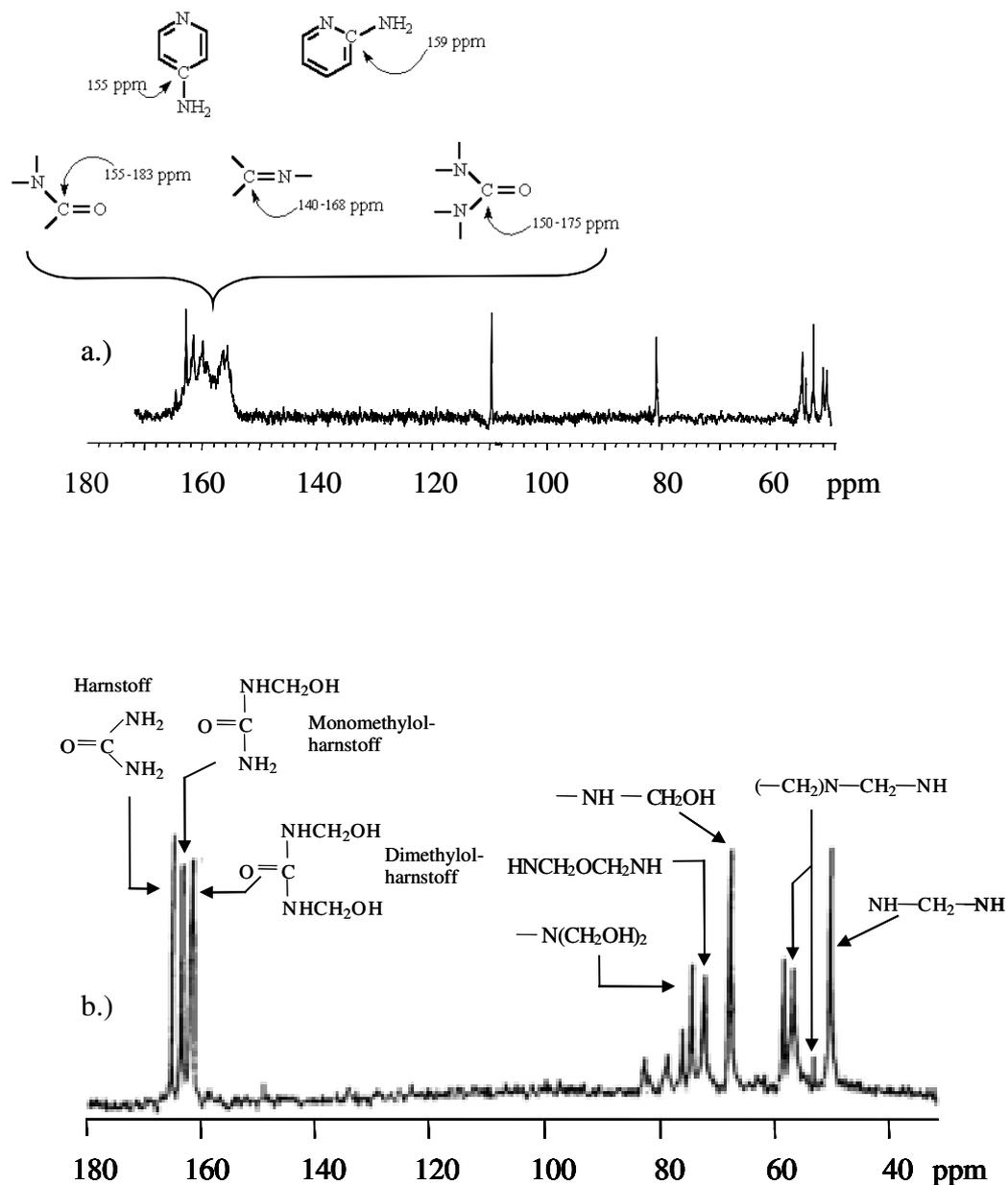


Abb. 57: Vergleich des ^{13}C -NMR-Differenzspektrums des Endproduktes (a.) mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes (b.) [PIZZI 1994]

Es wird ersichtlich, dass es einer Fraktionierung bedarf, um detailliertere, strukturelle Informationen zu erhalten. Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, ergibt die Fraktionierung mit Wasser einen hydrophilen Anteil, den sog. Flüssigrauch (40-50 m%), welcher aus monomeren Spaltprodukten der Polysaccharide und Lignine zusammengesetzt ist und weitgehend gaschromatographisch analysierbar ist und eine lipophile Fraktion (15-25 m%), welche den aus Ligninbruchstücken hervorgegangenen, höhermolekularen Anteil des Bio-Öls darstellt (Abschn.5.1). Angewandt auf das zu analysierende Endprodukt wird der Feststoff gemörsert, 4-6 Stunden mit Wasser behandelt und intensiv mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ausgewogen und spektroskopiert; die wässrige Fraktion wird gaschromatographisch untersucht.

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs werden während des Kochvorgangs (Bio-Öl (Kiefer) + 23 m% Harnstoff, 140 °C) sukzessive alle 15 Minuten Proben entnommen und wie oben beschrieben, aufgearbeitet und analysiert.

5.3.3.1 Analysenergebnisse der lipophilen Fraktionen

Die Analyse der lipophilen Fraktionen (Pyrolyselignine) (Tab. 22) zeigt, dass der Stickstoffgehalt innerhalb von 165 Minuten von 0.1 auf 9.1 % ansteigt und der Anteil dieser Fraktion an dem Endprodukt von 14.6 auf 32.0 m%. Die GPC-Ergebnisse zeigen weder in ihrer Verteilung, noch in ihrem Mw Veränderungen. Die mittleren Molekulargewichte schwanken ohne erkennbare Tendenz um ihren Wert von 1100 g/mol.

Tab. 22: Analysenergebnisse der lipophilen Fraktionen: Stickstoffgehalte, Anteile und Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Kochzeit

Probe	N-Gehalt [%]	Ausbeute [m%]	Mw [g/mol]
Referenz	0.1	14.6	1207
15 min	1.9	22.2	1113
30 min	2.8	28.0	1086
45 min	3.5	23.9	1003
60 min	4.3	29.8	1173
75 min	7.2	31.9	1162
90 min	8.0	32.3	1181
105 min	7.6	31.9	1193
135 min	9.5	32.2	1067
165 min	9.1	32.0	1120

Es wird ersichtlich, dass trotz der Verdopplung des lipophilen Anteils keine Molekulargewichtszunahme dieser Fraktion und somit keine Polymerisationsreaktionen stattfinden. Der steigende Stickstoffgehalt verdeutlicht jedoch die Konversion von wasserlöslichem Harnstoff zu lipophilen Fragmenten. In diesem Zusammenhang muss darauf hingewiesen werden, dass im Reaktionsgemisch neben den leicht hydrolysierbaren Methylolgruppen schwer hydrolysierbare Methyletherbrückenbindungen und hydrolysestabile Methylenbrückenbindungen enthalten sein können [PIZZI 1994].

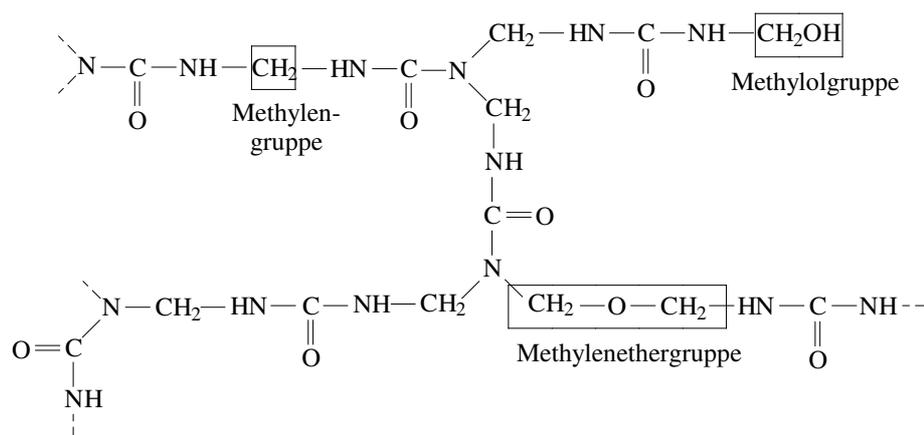


Abb. 58: Unterschiedlich hydrolysierbare Gruppen in UF-Harzen

Wie Harnstoff in dieser Reaktionsmischung bei den gewählten Bedingungen reagiert, sollen die folgenden Untersuchungen zeigen.

Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der lipophilen Fraktion von Bio-Öl (Pyrolyselignin, (a.)) mit der lipophilen Fraktion des Endproduktes nach 165 Minuten Kochzeit (b.)), dargestellt in Abb. 59 zeigt, dass sich nicht hydrolysierbare Anteile von niedermolekularen UF-Harzen (80-60 ppm) gebildet haben, deren Signale in den unfraktionierten Spektren (Abb. 55) nicht ersichtlich waren; diese wurden von den Signalen der Kohlenhydrat-C-Atome überlagert. Neben diesen Peaks, bei denen es sich um C-Atome von schwer hydrolysierbaren Methylen- und Methylenethergruppen (Abb. 58) handelt, sind in dem Bereich von 165-154 ppm diverse Signale von C-Atomen aus neu entstandenen Amid-Bindungen zu erkennen. Der Vergleich des Spektralbereichs zwischen 150-100 ppm für aromatische C-Atome, lässt keine Veränderung feststellen. Es zeigt sich somit, dass der in der Reaktionsmischung als Einzelverbindung überproportional vorhandene Harnstoff mit vorhandenen Aldehyden separat reagiert; es finden keine Vernetzungen zu z. B. Phenol-Harnstoff-Harzen statt – freie Koordinationsstellen an C3 bzw. C5 sind nicht oder nur schwer zugänglich (siehe Abschn.

5.1.4). Ebenfalls sind, im Gegensatz zur Bio-Öl Reaktion ohne Harnstoff, keine Kondensationsreaktionen (Abschn. 5.2.2.3) von phenolischen Einheiten mit Formaldehyd festzustellen (GPC-Ergebnisse, Tab. 22), die Harnstoffreaktion dominiert.

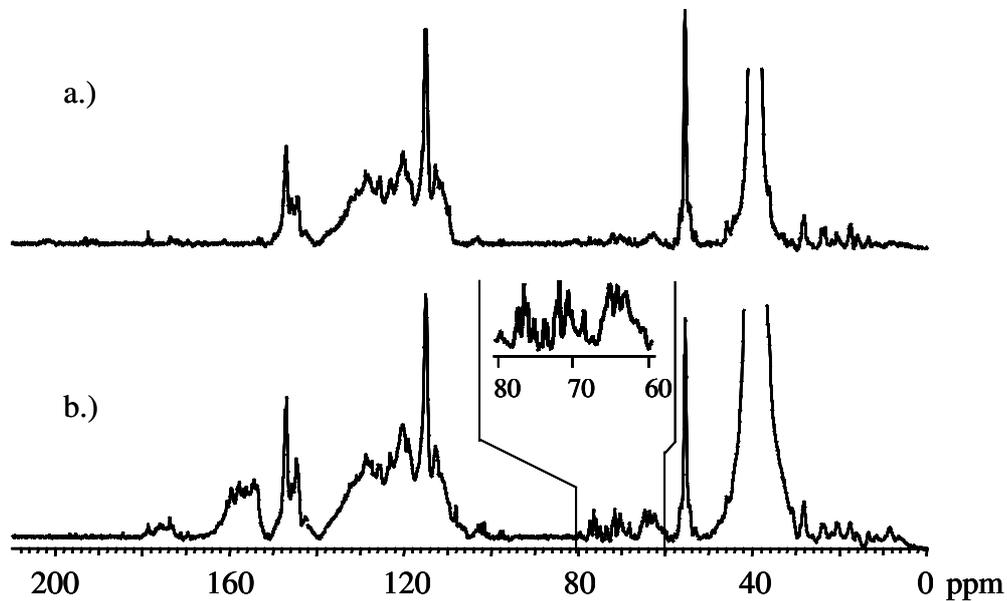


Abb. 59: ¹³C-NMR-Vergleich der lipophilen Fraktion von Bio-Öl (Pyrolyselignin, (a.)) mit der lipophilen Fraktion des Endproduktes nach 165 Minuten Kochzeit (b.)

Wie oben beschrieben, steigt der Stickstoffgehalt innerhalb von 165 Minuten Kochzeit von 0.1 auf 9.1 % und der Anteil dieser Fraktion an dem Endprodukt von 14.6 auf 32.0 m%. Die Diversifizierung der stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte veranschaulichen die stark gedehnten ¹³C-NMR-Spektren im Bereich von 170-155 ppm (Abb. 60). Beginnend bei der „reinen“ lipophilen Fraktion (Referenz: Pyrolyselignin), bei der keine Signale in diesem Bereich erkennbar sind, setzt nach 15 Minuten die Bildung von Monomethylolharnstoff (162 ppm) ein und reagiert nach 30 Minuten zu Dimethylolharnstoff (160 ppm) weiter. Der Ausschnitt des Spektrums nach 65 Minuten Kochzeit verdeutlicht bereits die hohe Anzahl an neu entstandenen, stark überlagerten C-N-Signalen mit unterschiedlicher magnetischer Abschirmung. Nach 165 Minuten Kochzeit ist erneut das strukturelle Chaos (siehe Abschn. 5.1.1) erreicht. Ähnlich wie in dem Aromatenbereich (150-100 ppm) des reinen Pyrolyselignins, welcher aufgrund des „Zusammenschmelzens“ von hunderten von Signalen nicht interpretierbar ist, verhält es sich hier: Jedes Molekül jeder Verbindung kann prinzipiell mit jedem anderem Molekül reagieren. Entstehende Stickstoffverbindungen mit neu generierten funktionellen Gruppen können als Zwischenverbindungen auftreten; es kann zu

Ringschlüssen, Umlagerungen, Eliminierungen, Kondensationen usw. führen, die Anzahl an möglichen Reaktionen scheint unbegrenzt zu sein.

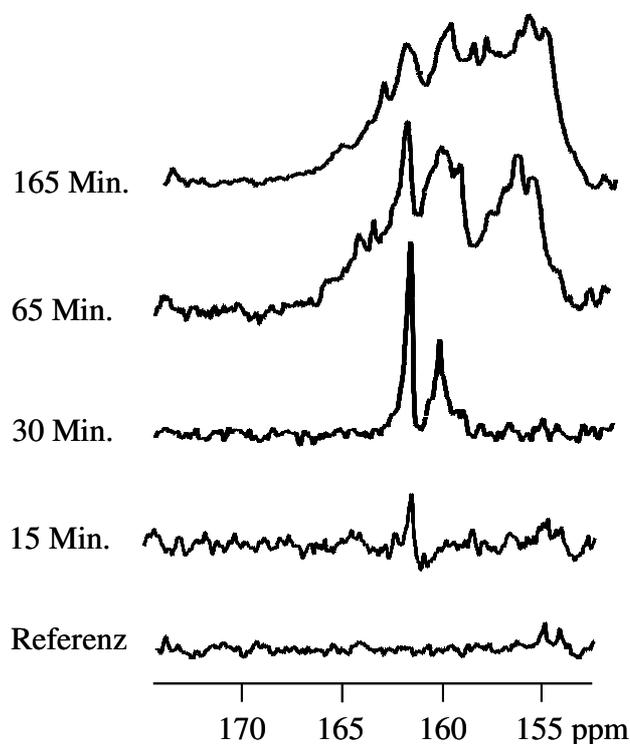


Abb. 60: Diversifizierung der entstehenden C-N-Bindungen während der Reaktion: Ausschnitte der ^{13}C -NMR-Spektren der wasserunlöslichen Produktfraktionen

Die FT-IR-Spektroskopie hat sich im letzten Jahrzehnt zu einer Routinemethode entwickelt, die qualitative und semiquantitative Schlussfolgerungen über die Struktur von Ligninen ermöglicht. Zahlreiche Holzlignine, DHPs und Restlignine, sowie acetylierte Lignine wurden mittels der FT-IR-Spektroskopie untersucht [FAIX 1986], [FAIX et al. 1988a], [FAIX 1992].

In Abb. 61 sind die Spektren der wasserunlöslichen Fraktionen (gemessen in KBr) im Bereich von 900 bis 2000 cm^{-1} in der Reihenfolge mit zunehmender Kochzeit abgebildet, wobei das Pyrolyselignin-Spektrum als Referenz dient. In den FTIR-Spektren befindet sich die aromatische Referenzbande bei 1512 cm^{-1} für Kieferlignine; es ist davon auszugehen, dass keine aromatische Degradation bei den Bedingungen stattfindet. Aus Abb. 61 ist zu entnehmen, dass mit steigendem Stickstoffgehalt der Fraktionen, die Bande bei 1660 cm^{-1} deutlich wächst. Obwohl diese Bande den Carbonylgruppen zugeordnet werden kann, ist es nicht wahrscheinlich, daß sie von den Ligninfragmenten stammt. Nach FT-IR-Untersuchungen von [HORTLING et al. 1991], [HORTLING et al. 1992] über

Kraftrestlignine, die durch eine enzymatische Hydrolyse und DMAC-Reinigungsprozedur isoliert wurden, wurde ebenfalls eine Bande bei $1655 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Es ist offensichtlich, daß diese auf die C=O Schwingungen der Proteine, die von den Peptidbindungen herrühren, zurückzuführen ist.

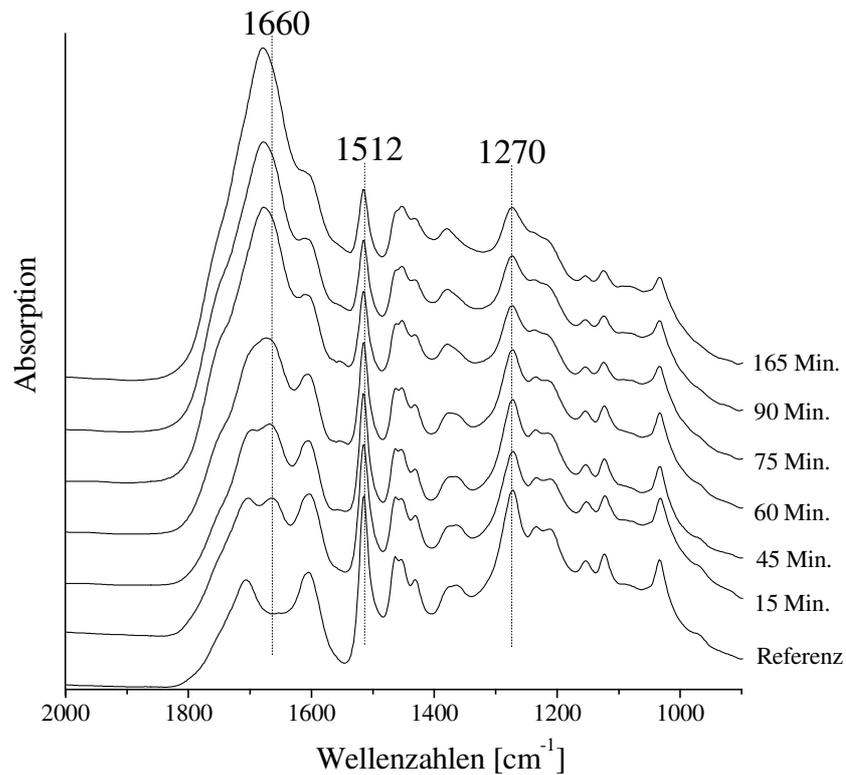


Abb. 61: Diversifizierung der entstehenden C-N-Bindungen während der Reaktion: Ausschnitte der FT-IR-Spektren der wasserunlöslichen Produktfraktionen

Auch in der hier vorliegenden Untersuchungen ist die stetig wachsende und überlagernde Bande bei 1660 cm^{-1} ein Hinweis für die konstant steigende Anzahl von C=O-NH-Bindungen im Reaktionsgemisch. Der typische Fingerprintbereich um 1270 cm^{-1} (Aromatenschwingung, Guajacyl-Ring) wird bei hohen Stickstoffgehalten immer undeutlicher, bzw. nicht bestimmbar. Tendenzielle Abschätzungen der Zuordnungen für die Referenzsubstanz Pyrolyselignin finden sich bei [SCHOLZE 2001].

5.3.3.2 Analyseergebnisse der hydrophilen Fraktionen

Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, werden die hydrophilen Fraktionen der aus lignocellulotischer Biomasse gewonnenen Bio-Öle kommerziell als Raucharoma (gen. Flüssigrauch) genutzt. Dieses besteht aus einer Vielzahl von monomeren, überwiegend sauerstoffhaltigen Verbindungen; Essigsäure, Hydroxyacetaldehyd, Hydroxypropanon und Levoglucosan sind die Hauptspaltprodukte der Polysaccharide, während die monomeren Spaltprodukte der Lignine, je nach Eintragungsgut, hauptsächlich aus verschiedenen Syringolen, Guajakolen und Phenolen bestehen.

In Tab. 23 sind die gaschromatographischen Analyseergebnisse der hydrophilen Produktfraktionen zusammengestellt und zur besseren Übersichtlichkeit in Produktgruppen zusammengefasst.

Tab. 23: Gaschromatographische Analyseergebnisse [m%] der Referenz (Flüssigrauch) im Vergleich zu den Reaktionsprodukten nach unterschiedlicher Kochzeit

Verbindungs-klasse	Referenz	15 Min.	45 Min.	75 Min.	105 Min.	165 Min.
Säuren	1.17	0.48	1.78	0.55	2.05	2.52
Alkohole	-	-	-	-	-	0.78
Aldehyde	14.86	0.10	-	0.13	-	0.08
Furane	0.33	0.38	-	0.18	-	0.07
Guajakole	1.76	0.64	0.33	0.15	0.32	0.20
Ketone	1.37	0.09	-	0.02	-	-
Phenole	0.02	-	-	-	-	-
Pyrane	0.16	0.03	-	-	-	-
Anhydrozucker	8.59	4.85	3.76	6.01	6.79	11.57
Syringole	0.07	-	-	-	-	-
N-Monomere	-	0.13	2.51	9.30	11.91	12.17

Zur Bestimmung der absoluten Werte (absolute Vergleichbarkeit) wurden die wässrigen Auszüge eingeeengt, der jeweilige Restwassergehalt bestimmt und chromatographiert (die Werte beziehen sich somit ausschließlich auf den organischen Anteil). Daraus wird die Schwäche dieser Präparationsmethode ersichtlich: Flüchtige Verbindungen sind trotz sorgfältigstem Einengen nicht oder nicht vollständig zugänglich; so ist der niedrige Anteil der Säuren (haupts. Essigsäure) an der Referenzprobe (Flüssigrauch) zu interpretieren. Es zeigt

sich, dass Aldehyde (hauptsächlich Hydroxyacetaldehyd⁴ und Hydroxypropanal) innerhalb von 165 Minuten Kochzeit signifikant (von 14.86 m.% auf 0.08 m.%), während Guajakole und Ketone geringfügig abnehmen; Furane, Phenole, Pyrane und Zucker (haupts. Levoglucosan) bleiben im Rahmen der Genauigkeit der Präparations- und Analysenmethode nahezu unverändert.

Nachweisbare und quantifizierbare, stickstoffhaltige Reaktionsprodukte steigen innerhalb der Reaktionszeit von 0 auf 12.17 m.% an und sind in Tab. 24 detailliert aufgelistet.

Tab. 24: Quantifizierte, stickstoffhaltige Reaktionsprodukte der wasserlöslichen Fraktionen [m.%] nach verschiedenen Reaktionszeiten

N-Monomere	Referenz	15 Min.	45 Min.	75 Min.	105 Min.	165 Min.
5-Methylhydantoin	-	n.q.	1.34	5.32	6.24	6.64
Thymin	-	0.03	0.80	2.63	2.92	3.01
Acetamid	-	0.06	0.31	1.22	2.36	2.22
Propanamid	-	0.03	0.02	0.11	0.27	0.18
2,5-Pyrrolidindion	-	0.01	0.04	0.02	0.12	0.12
Harnstoff	-	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.

n.q. = nicht quantifiziert

In der hydrophilen Phase des Endproduktes steigt 5-Methylhydantoin als stickstoffhaltiges Hauptprodukt kontinuierlich innerhalb von 165 Minuten auf 6.64 m.% an. Hydantoine (Imidazolidin-2,4-dione) (R = H) wurden 1861 von Baeyer als Produkt der Hydrogenolyse von Allantoin (R = NH-CO-NH₂) entdeckt, welches selbst ein Abbauprodukt der Harnsäure ist. Allantoine sind bei 140 °C mit Harnstoff und Dichloressigsäure zugänglich. Hydantoine spielen in der Aminosäure-Synthese (Erlenmeyer-Synthese) eine große Rolle und sind wichtige Pharmazeutika; z.B. zur Behandlung der Epilepsie (z.B. Phenytoin) oder von Herz-Rhythmus-Störungen. 5,5-Disubstituierte Hydantoine sind die Basis einer neuen Generation von Epoxidharzen. Die alkalische oder saure Hydrolyse der Hydantoine liefert α -Aminosäuren [BEYER-WALTER 1988]. Neuere Untersuchungen [SHIMIZU 1985] haben ergeben, dass verschiedene Hydantoinderivate bei gleichem Stickstoffgehalt wie vergleichbare Verbindungen, langsamere Mineralisations- und Nitrifikationsraten zeigen und somit verbesserte depotdüngende Eigenschaften aufweisen.

⁴ Hydroxyacetaldehyd dimerisiert leicht zu 2,5-Dihydroxy-1,4-dioxan, welches jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

Als weitere Verbindung mit depotdüngenden Eigenschaften ist das Pyrimidin Thymin (zugänglich aus einer 1,3-Dicarbonylverbindung + Harnstoff), welches innerhalb der Reaktionszeit auf 3.01 m% ansteigt, sowie Acetamid (2.22 m%), Propanamid (0.18 m%) und das Fungizid 2,5-Pyrrolidindion (Bernsteinsäureimid) (darstellbar aus Bernsteinsäure + Harnstoff) mit 0.12 m% zu nennen. Unreagierte Harnstoffreste sind im Chromatogramm zu erkennen, jedoch nicht zu quantifizieren. Die Strukturformeln der quantifizierten, stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte sind in

Abb. 62 dargestellt.

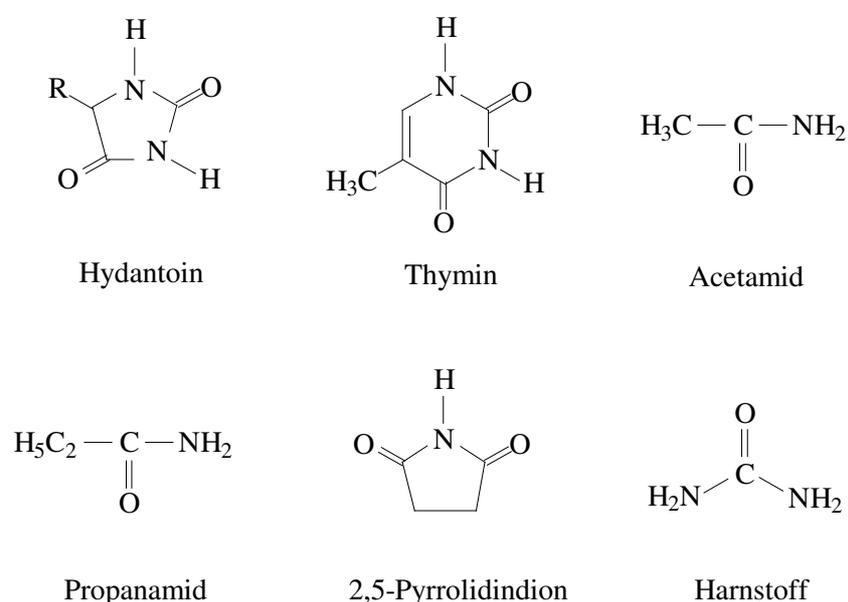


Abb. 62: Strukturformeln der quantifizierten, stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte

Die Vielfältigkeit der möglichen stattfindenden Reaktionen werden bei denen im Flüssigrauch dominierenden difunktionellen Verbindungen, Hydroxyacetaldehyd und Hydroxypropanal ersichtlich (Abb. 63).

Sowohl in inter-, als auch intra- molekularen Reaktionen (z. B. Cannizzaro-Reaktionen und Halbacetal-Bildungen) können diverse Intermediate auftreten, welche mit weiteren, im Flüssigrauch befindlichen Verbindungen oder Harnstoff weiter reagieren können. In Anbetracht von weiteren, einfachen Reaktionen, wie z. B. der sauren Hydrolyse und in Kombination mit weiteren Molekülen sind die Reaktionsmöglichkeiten von Harnstoff im Reaktionsgemisch als statistisch zu betrachten und in der Ganzheit nicht erfassbar.

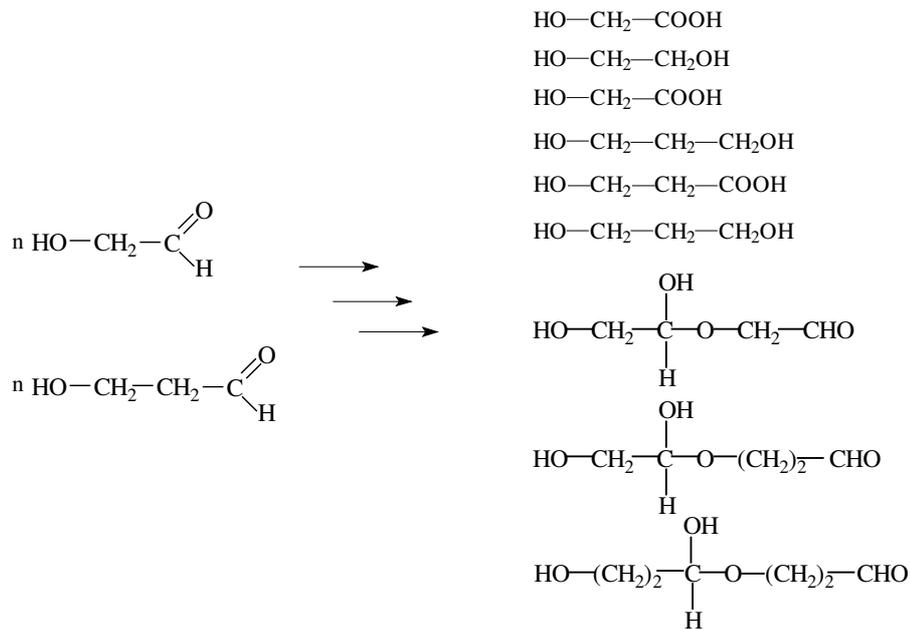


Abb. 63: Mögliche, statistisch stattfindende Reaktionen von Hydroxyacetaldehyd und Hydroxypropanal

Wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, werden Methylhydantoine aus Acetaldehyd und Natriumcyanid dargestellt. Die Bildung erfolgt über einen Cyanhydrinmechanismus mit Ammoniak und Kohlendioxid. Es ist nicht zu erwarten, dass diese Reaktion im Produktgemisch stattfinden kann. Zu keinem Zeitpunkt der Reaktion konnten Nitrile detektiert werden und die Möglichkeit der Bereitstellung von Ammoniak und Kohlendioxid in der mehrstufigen Synthese erscheint unrealistisch.

Die Bildung von 5-Methylhydantoin aus den beiden Hauptverbindungen (außer Essigsäure) im Flüssigrauch, Hydroxyacetaldehyd und Hydroxypropanal, wirkt wahrscheinlicher (Abb. 64). In einer Cannizzaro-Reaktion (I) bildet sich aus Hydroxyacetaldehyd und Hydroxypropanal Ethylenglykol und Hydroxypropansäure (II), welches unter Wasserabspaltung intermediär zur Acrylsäure (III) weiterreagiert und mit dem im Überschuss vorhandenen Harnstoff zu 5-Methylhydantoin kondensiert.

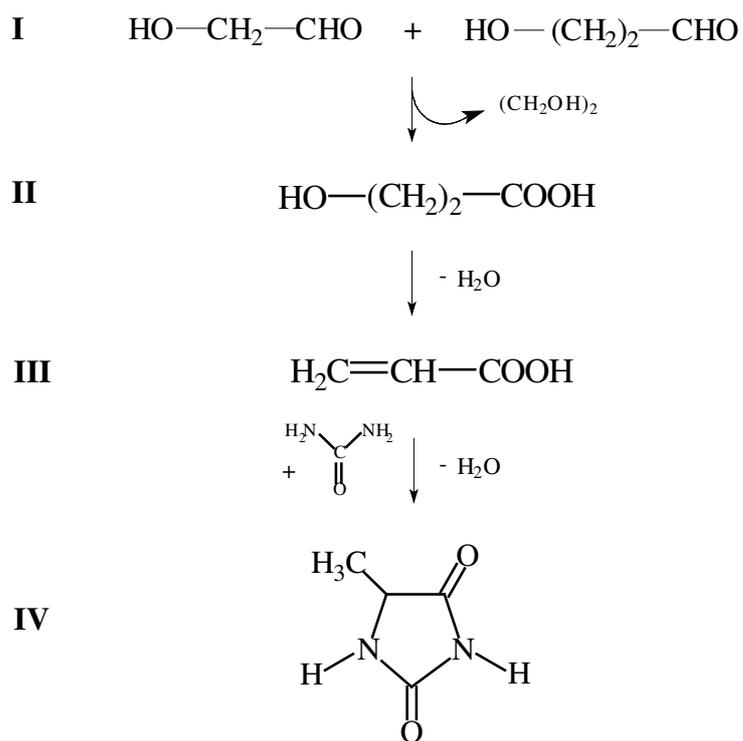


Abb. 64: Vorschlag zum Bildungsmechanismus von 5-Methylhydantoin aus Hydroxyacetaldehyd und Hydroxypropanal im Reaktionsgemisch

5.3.3.3 Pflanzenspezifische Testergebnisse

Wie in Abschnitt 5.3.1 dargestellt, fokussierten sich die eigenen Untersuchungen nach einer Entscheidung im Jahr 2000 auf die Herstellung eines festen Depotdüngers aus Bio-Öl mit Harnstoff, während der Projektpartner, die Aston University, Versuche unternahm, auf pyrolytischem Wege einen Depotdünger direkt in einem Schritt herzustellen.

Unter Agrarwissenschaftlern dient der Toxizitätstest an Tomatensetzlingen (Abb. 65) als zuverlässiger Test von Düngemitteln und deren Verwendbarkeit. Bei diesem und den folgenden Testreihen wurde als Referenzdüngemittel Osmocote® verwendet. Osmocote® (nähere Informationen unter www.osmocote.com) ist ein kommerzielles Depotdüngemittel im oberen Preissegment. Es arbeitet mit dem Prinzip der Osmose, aufgrund dessen es diesen Namen trägt. Das Osmocote®-Granulat absorbiert Feuchtigkeit von der Erde, anschließend werden dann die Nährstoffe langsam durch die spezielle Polymeroberfläche zur Wurzelzone der Pflanze durch Osmose freigegeben. Dadurch ist eine konstante Versorgung mit Nährstoffen am Düngungsort gewährleistet und fördert den Pflanzenwuchs ohne auszuwaschen.

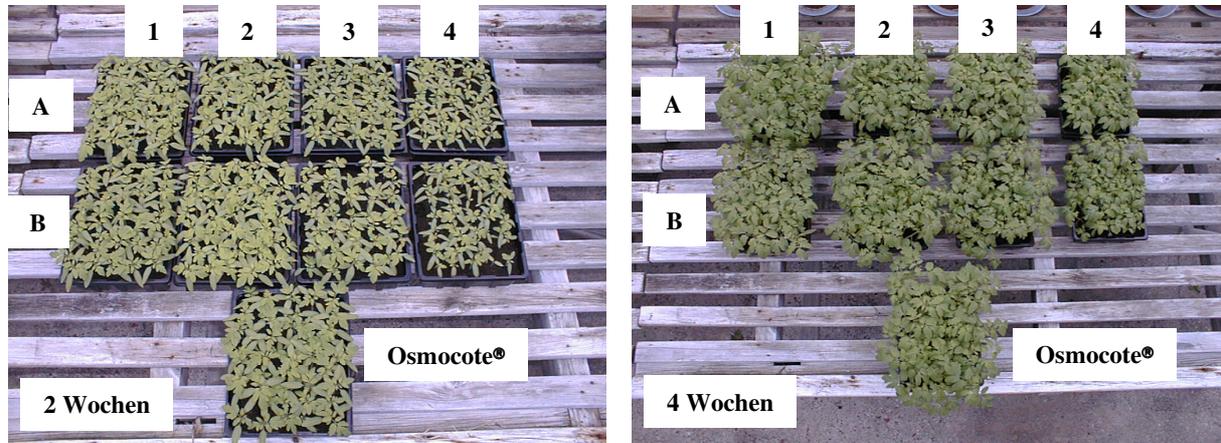


Abb. 65: Toxizitätstest an Tomatensetzlingen (Levington Agricultural Ltd.) bei unterschiedlichen Düngemittelkonzentrationen (1=gering; 4=hoch)

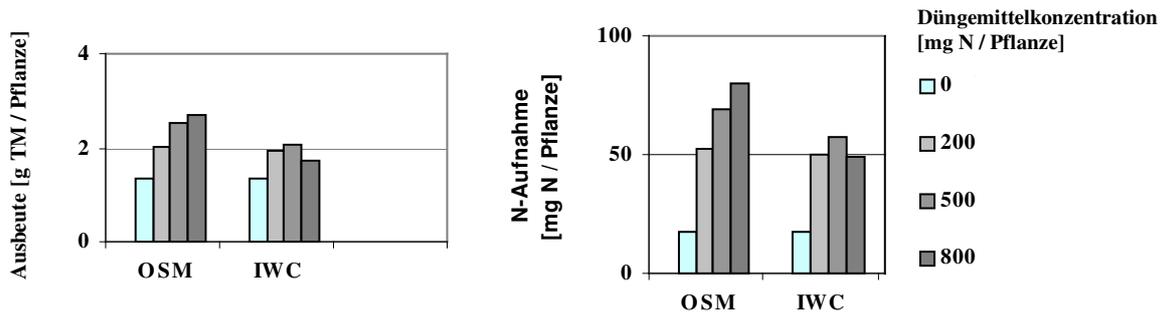
Der Test zeigt die Entwicklung der Tomatensetzlinge nach 2- bzw. 4 Wochen. Bei der Reihe **A** wurde eine Suspension des ASTON-Düngemittels eingesetzt und der Reihe **B** das Granulat der vorliegenden Entwicklung. Die Ziffern 1-4 aus Abb. 65 kennzeichnen die unterschiedlich zugegebenen Düngemittelmengen (1 = geringe Konzentration, 4 = hohe Konzentration), welche zur Vergleichbarkeit untereinander aus den verschiedenen Gesamtstickstoffgehalten

errechnet wurden. In diesem Vortest zeigt sich, dass die aus Pyrolyseprodukten gewonnenen Materialien keine toxischen Eigenschaften aufweisen; im Gegenteil, der Pflanzenwuchs bei mittlerer Düngemittelzugabe scheint oberflächlich betrachtet mit dem des kommerziellen Düngers, Osmocote[®] vergleichbar zu sein.

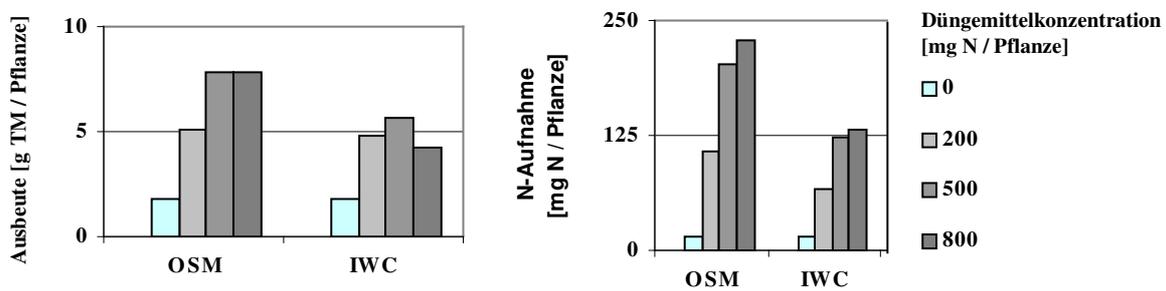
Umfangreichere Pflanzenwachstumsuntersuchungen wurden an dem Danish Institute of Agricultural Sciences (DIAS) an der Topfpflanze *Hebe andersonii* 'Variegata' (*Hebe*) durchgeführt. Anfang Mai 2000 wurde ausgesät und am 27.6., 26.7. und 29.8. geerntet. Als Düngemittel wurden zu gleichen Anteilen [200-, 500-, und 800 mg N / Pflanze bzw. Topf] erneut das kommerzielle Produkt Osmocote[®] (OSM) und das aus Kiefer-Bio-Öl gewonnene Endprodukt (IWC) dieser Entwicklung eingesetzt. Zum Vergleich wurde ebenfalls eine Testreihe ohne Düngemittelzugabe angesetzt. Nach jeder Ernte wurde jeweils die Ausbeute an Trockenmasse gravimetrisch bestimmt, der Stickstoffgehalt der Biomasse sowie die Wurzelbildung ermittelt und die entstandenen Blüten bewertet.

In Abb. 66 sind die Ausbeuten und Stickstoff-Aufnahmen von *Hebe* nach den drei Ernten in Blockdiagrammen dargestellt. Pauschalisierend lässt sich feststellen, dass im Vergleich zu den ungedüngten Pflanzen bei allen Ansätzen eine deutlich positive Wirkung feststellbar ist. An den Testergebnissen der ersten zwei Ernten zeigt sich, dass bei einer Düngemittelkonzentration von (IWC 200)- und (IWC 500) mg zugesetztem Stickstoff pro Pflanze die besten Ergebnisse erzielt werden; die Ergebnisse werden von dem Hochpreisdünger Osmocote[®] kaum übertroffen. Die dritte Ernte „verläuft“ insgesamt zwar nicht unerfolgreich, jedoch muss festgestellt werden, dass der Pflanzenwuchs und die Stickstoffaufnahme als rückläufig zu bezeichnen sind. Als Grund dafür ist eine verminderte Mineralisation der Stickstoffverbindungen zu nennen, bei denen es sich teilweise um schwer zugängliche höhermolekulare, amidische Verbindungen handelt, welche gleichfalls chemisch schwer nachweisbar und nicht hydrolysierbar sind [POTTHAST 1996]. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass diese Inhaltsstoffe nach fortschreitender Zeit zugänglich werden, wodurch ein Langzeiteffekt erzielt werden würde.

1. Ernte: 27.6.



2. Ernte: 26.7.



3. Ernte: 29.8.

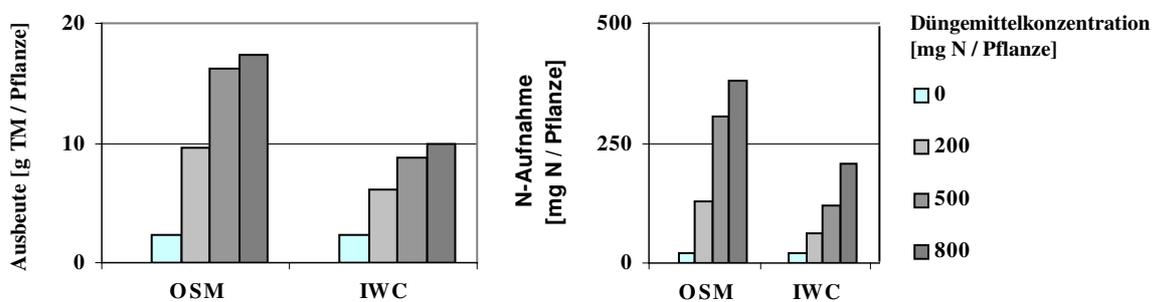


Abb. 66: Ausbeute [g TM=Trockenmasse] und Stickstoffaufnahme [mg N / Pflanze] von *Hebe andersonii* 'Variegata' zu verschiedenen Erntezeiten (Pflanzzeit: Mai 2000)

In Tab.25 sind die Ergebnisse der Wurzelbildungen und in Tab.26 die Charaktere der Blütenentwicklungen dieser Erntefolge aufgelistet. Im Allgemeinen nimmt der Charakter der Wurzelentwicklung mit wachsender Stickstoffversorgung besonders bei der ersten und zweiten Ernte ab. Bei der letzten Ernte können die Wurzelcharaktere für 200 und 500 mg N/Pflanze für alle Depotdüngemittel als ähnlich angesehen werden. Dementsprechend entspricht die Wurzelentwicklung nicht der Ausbeute von der Oberseite der Pflanze. Die

Charaktere der Blütenentwicklungen (Tab.26) sind lediglich bei dem Produkt (IWC 200) gegenüber (OSM 200) als nicht konkurrenzfähig zu bewerten.

Tab.25: Wurzelausbildung nach jeder Ernte im Vergleich

Düngemittel	Konzentration [mg N / Pflanze]	1. Ernte (27. Juni)	2. Ernte (26. Juli)	3. Ernte (29. August)
Kontrolle	0	10	4	6
OSM	200	9	9	10
OSM	500	8	10	9
OSM	800	6	6	8
IWC	200	10	9	9
IWC	500	5	10	9
IWC	800	4	2	7

mit 0 = keine Wurzeln, 10 = die meisten Wurzeln

Tab.26: Charakter der Blütenentwicklung nach jeder Ernte im Vergleich

Düngemittel	Konzentration [mg N / Pflanze]	1. Ernte (27. Juni)	2. Ernte (26. Juli)	3. Ernte (29. August)
Kontrolle	0	0	0	0
OSM	200	1.0	1.5	2.3
OSM	500	1.0	2.5	3.5
OSM	800	1.5	2.5	3.3
IWC	200	0	0.5	0.5
IWC	500	1.0	1.5	2.5
IWC	800	1.5	2.5	3.0

mit 0 = keine Blüten, 5 = maximal mögliche Blüten

5.3.4 Nachbetrachtung

Der dritte Teil dieser Arbeit hat die Entwicklung eines organischen, biologisch abbaubaren Depotdüngemittels auf der Basis der Pyrolyse von Abfallholz beschrieben, welches u. a. in landwirtschaftlichen Produktionsstätten anfällt. Im Vordergrund standen dabei folgende Aspekte:

1. die Möglichkeit der wirtschaftlichen Nutzung von bisher ungenutztem Abfallholz und landwirtschaftlichen Reststoffen

2. die umweltschonende, physiologisch optimierte Versorgung von Pflanzen durch einen organischen Depotdünger mit definierten Eigenschaften
3. die Erhöhung des Humusanteils im Dünger durch stickstoffhaltige, makromolekulare Verbindungen
4. die Optimierung der Produktion des Depotdüngers und die Charakterisierung der biologisch wirksamen Verbindungen

Aus diesen Aspekten ergab sich die Aufgabenstellung, die Bio-Öle mit Stickstoff anzureichern, die Reaktionsprodukte in den marktüblichen, festen und granulierbaren Zustand zu konvertieren und zu charakterisieren. Weiterhin sollte der Dünger, auch im größeren Maßstab, mit maximaler Ausbeute und möglichst einfach herzustellen sein, um geringe Produktionskosten zu ermöglichen und einen Stickstoffgehalt von idealer Weise 10-15 m% aufweisen.

Zum Erreichen dieser Ziele wurde Harnstoff als Stickstoffprecursor gewählt, und die bestehende und ausgereifte Technik der Verflüssigung von Biomasse durch Pyrolyse ausgenutzt. Es wurde ein Verfahren entwickelt, ein kostengünstiges und bereits granuliertes Produkt mit einer Gesamtausbeute von 80 % und einem Stickstoffgehalt von 13 % zu erhalten. Die Produktion wurde im Hinblick auf die Produktionsdauer (Energiekosten), Verfahrenstemperatur (Energiekosten) und den Chemikalieneinsatz (Rohstoffkosten) optimiert und konnte bis zum technischen Maßstab ausgeweitet werden; außerdem wurde die Möglichkeit einer industriellen Produktionslinie aufgezeigt. Zur Erhöhung des humifizierenden Anteils im Produkt konnte die Wasserlöslichkeit auf 70 % gesenkt werden. Die Charakterisierung des Depotdüngemittels ergab, dass es hauptsächlich aus oligomeren phenolischen Strukturen (Pyrolyselignin), Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten und biologisch wirksamen N-Heterozyklen zusammengesetzt ist. Die Toxizitätstestreihen der Produkte an Tomatensetzlingen zeigten unbedenkliche Ergebnisse und die Wachstumsraten von verschiedenen Testpflanzen offenbarten eine depotdüngende Wirkung, welche durchaus mit kommerziellen Depotdüngemitteln im mittleren Preissegment konkurrieren kann.

6 Methoden

Zur Analyse der verwendeten Pyrolyseöle, der Pyrolyseölfractionen und Produkte wurden verschiedene Analyseverfahren angewendet. Tab. 27 zeigt eine Übersicht über die angewendeten Analysemethoden.

Tab. 27: Übersicht über die Analyse-Methoden

Analyt	Methode
Pyrolyse-Öle	GC/MS
	GC/FID
	Wassergehalt nach Karl Fischer (Titration)
	Viskosität
	pH-Wert (Ein-Stab-Messkette)
	Carbonylgruppenbestimmung
Pyrolyselignine	¹³ C-NMR / DEPT / H,C-COSY
	FT-IR
	Elementaranalyse
	GPC
	Methoxylgruppenbestimmung
	Py-GC/MS
Depotdüngemittel	GC/FID
	GC/MS
	¹³ C-NMR
	FT-IR
	Elementaranalyse

6.1 Charakterisierung der Pyrolyse-Öle

6.1.1 Quantitative und qualitative Ölanalytik mit GC

Die quantitative Ölanalytik wurde mit einem GC/FID (Chrompack 9000), die qualitative Analytik mit einem GC/MS System (HP-MSD 6890) durchgeführt. Zur Kalibrierung des Chrompack GC-CP 9000 (FID) wurden Standards unterschiedlicher Konzentration in Aceton mit Fluoranthen (200 µg/ml) als internen Standard angesetzt. Zur Quantifizierung der Analyten wurde eine Mehrpunkt-Kalibrierung in Anlehnung an die DIN 38402 durchgeführt. Dazu wurden Kalibrierstandards unterschiedlicher Konzentration verwendet. Die Standards

wurden mit Hilfe von Rein- bzw. technischen Substanzen als Lösungen in Aceton hergestellt. Als Probenvorbereitung wurde pro 60 mg Pyrolyseöl 1 ml Aceton als Lösungsmittel zugegeben. Als interner Standard diente Fluoranthren, von dem jeweils ungefähr 18 mg in 100 ml Aceton gelöst wurden. Die Lösung wurde anschließend mit Hilfe eines automatischen Probengebers (HP-6890-Series-Injector) in den Gaschromatographen eingespritzt. Die Auswertung erfolgte mit der Auswertesoftware HP-MSD-ChemStation unter Zuhilfenahme einer im Institut erstellten Datenbank für Holzpyrolyseprodukte und der NBS-Datenbank (National Bureau of Standard) der Firma Hewlett Packard.

Tab. 28: Gerät und Einstellungen für die Charakterisierung der Pyrolyseöle

Gaschromatograph	Hewlett Packard MSD 6890
Detektor	MSD
Trägergas	He, konst. Fluß von 1 ml/min
Säule	CP Sil 19 CB (Chrompack) 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Einspritzmenge	Split: 1:30
Bedingungen	Ofen: 45°C 4 min. isotherm, mit 3 °C/min. bis 260°C, 15 min. isotherm bei 260°C

Zur Quantifizierung der Bio-Öle erfolgte die Probenaufgabe mit einem automatischen Probengeber der Firma Chrompack (Automatic-Liquid-Sampler-Model 910).

Tab. 29: Gerät und Einstellungen für die Quantifizierung der Pyrolyseöle

Gaschromatograph	Chrompack (NL) CP 9000
Detektor	FID
Trägergas	He, 2 bar
Säule	DB 1701 (J&W), 60 m x 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Einspritzmenge	Split: 1:35
Bedingungen	Detektor: 280°C, Injektor: 250°C, Ofen: 45°C 4 min isotherm, mit 3°C/min bis 280°C, 15 min isotherm bei 280°C

Für die Quantifizierung des Pyrolyse-Öls wurden verschiedene Kalibriermischungen mit den wichtigsten Bestandteilen der Pyrolyse-Öle angefertigt. Dafür wurden standardmäßig 60 Substanzen in Methanol eingewogen und unter den oben genannten Bedingungen in den

Gaschromatographen mit FI-Detektor eingespritzt. Die Tab. 30 gibt Auskunft über die Kalibriersubstanzen.

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software Maestro der Firma Chrompack nach der Internen-Standard-Methode, die aus den Peakflächen die Gehalte der Substanzen ermittelt. Folgende Berechnungen bilden die Basis der Quantifizierung:

$$AMOUNT(X) = \frac{ISAMOUNT}{SAMPLEAMOUNT} \cdot \frac{AREA(X)}{AREA(IS)} \cdot RRF$$

Gl. 1: Berechnung des Substanzgehaltes

Die Berechnungen des Response Faktors (RF) und des relativen Response Faktors (RRF) erfolgt durch Gl. 2 und Gl. 3.

$$RF(X) = \frac{CALIBRATION AMOUNT(X)}{AREA(X)}$$

Gl. 2: Berechnung des RF-Wertes

$$RRF = \frac{RF(X)}{RF(IS)}$$

Gl. 3: Berechnung des RRF-Wertes

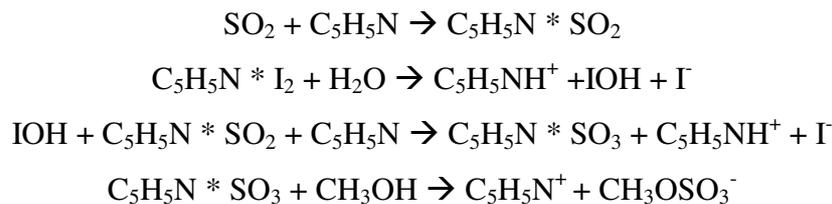
Tab. 30: Liste der Kalibriersubstanzen

Name	RT [Min.]	RRF
Hydroxyacetaldehyd	6.894	9,436
Crotonaldehyd	7.614	1,931
Essigsäure	8.235	6,220
Hydroxypropanon	9.441	3,909
1,2 Ethandiol	13.770	4,517
1-Hydroxy-2-butan-1-on	13.950	2,542
3-Hydroxypropanal		8,000
2-Furfural	17.181	2,171
alpha-Angelicalacton	19.404	2,375
Benzaldehyd	23.283	1,135
3-Methyl-2-cyclopentene-1-one	25.443	1,243
gamma-Butyrolactone, Dihydro-2(3H)-furanon	25.713	1,931
(5H)-Furan-2-on	26,172	2,615
5-Methyl-(5H)-furan-2-on	28.593	1,792
4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-on	27.58	1,667
2-Hydroxy-1-methyl-1-cyclopentene-3-on	28.629	1,387
Phenol	30.348	1,087
Guaiacol	31.104	1,100
o-Cresol	32.742	1,079
Maltol	33.345	3,566
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-on	33.138	1,429
m-Cresol	34.560	1,138
p-Cresol	34.641	1,058
4-Methyl guaiacol	36.234	1,339
2,4- and 2,5-Dimethyl phenol	36.837	1,052
3-Ethyl phenol	38.934	1,123
4-Ethyl phenol	38.826	1,125
4-Ethyl guaiacol	40.257	1,357
1,4:3,6-Dianhydro-mannopyranose	36,576	6,000
3-Methoxy-brenzkatechin	42,775	4,277
4-Vinyl guaiacol		2,500
Eugenol	44.055	1,329
4-Propyl guaiacol	44.190	1,893
5-Hydroxymethyl-2-furaldehyd	44.703	3,588
Brenzkatechin	45.171	5,378
Syringol	45.360	1,824
Isoeugenol (cis)	46.521	1,638
Isoeugenol (trans)	48.816	1,635
4-Methyl syringol	49.338	2,569
Vanillin	49.869	2,598
Resorcin	51.309	2,587
Methylresorcin	50.931	1,936
Homovanillin		2,598
4-Ethyl syringol	52.524	1,429
Acetoguaiacon	53.334	2,366
4-Vinyl syringol		2,500
Guaiacyl acetone	55.359	2,193
4-Allyl syringol	55.584	2,929
4-Propyl syringol	55.611	1,820
Isomer von Coniferylalkohol		5,322
4-Propenyl syringol (cis)		2,500
Levoglucosan	59.247	6,667
4-Propenyl syringol (trans)		2,500
Syringaldehyd	61.164	2,694
Homosyringaldehyd		2,000
Acetosyringon	63.675	2,287
Coniferylalkohol (trans)	64.260	5,322
Coniferylaldehyd	65.079	2,358
4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-on	19.782	1,338

6.1.2 Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer

Wassergehalte verschiedener Proben können durch die Karl Fischer Titration gemessen werden. Bei dieser Methode besteht die Maßlösung für die Titration aus Jod, Schwefeldioxid und 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 bei der Titration:



Gl. 4: Elementarreaktionen der Karl-Fischer Titration



Gl. 5: Bruttogleichung der Karl-Fischer Titration

Der Titrationsendpunkt wird potentiometrisch durch Dead-Stop-Indikation ermittelt. Die Bestimmung erfolgte mit dem Titriergerät Titro Line Alpha der Firma Schott-Geräte GmbH. Als Titrant wurde das Einkomponentenreagenz Hydranal Composite 2 der Firma Riedel de Haën und als Lösungsmittel Methanol verwendet. Für die Bestimmung wurden ca. 50-100 mg des Pyrolyse-Öls eingewogen und anschließend automatisch titriert.

6.1.3 Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität wurde mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

6.1.4 pH-Wert Bestimmung

Die pH-Werte der flüssigen Pyrolyse-Produkte wurde mit einer Einstabmesskette der Firma Ingold Messtechnik GmbH, Steinbach/Taunus, Typ 405-88TE (165 mm, 9811 = 3 mol/l KC, min. 5% H₂O) und einem entsprechenden pH-Meter des Herstellers *Wissenschaftlich-Technische-Werkstätten* (WTW), Weilheim vom Typ pH 530 gemessen.

6.1.5 Carbonylgruppengehaltsbestimmung

Diese Methode der Carbonylgruppengehaltsbestimmung wurde prinzipiell der Literatur entnommen und an der BFH weiter optimiert. In diesem Verfahren wird nicht wie in der Methode nach Bryant und Smith gegen einen pH-Wert der Blindprobe titriert, sondern eine Standardprobe eingewogen; es wurde 3-Hydroxybenzaldehyd und die theoretische Menge an 1 n NaOH ermittelt, die nötig ist, um den Äquivalenzpunkt zu erreichen. Nach zutitrieren dieser Menge an Natronlauge wird der pH-Wert festgestellt. Gegen diesen pH-Wert werden alle weiteren Proben gemessen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass der pH-Wert nicht schwankt, und die Modellverbindungen Ausbeuten von $100 \% \pm 1.5 \%$ erreichen.

6.2 Charakterisierung der Pyrolyselignine und Depotdüngemittel

6.2.1 Probenvorbereitung

Die Pyrolyse-Lignine werden durch Eintropfen von Bio-Öl in dest. Wasser (Wasserbad) mit einem Verhältnis von 1:20 erhalten. Die Erfahrung hat gezeigt, dass das Wasserbad durch Kühlung auf $< 20 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und eines intensiven Mischens (Ultra-Turrax, 6000 Umin) unterzogen werden muss. Die Suspension wird anschließend in einem Büchner-Trichter filtriert, der Rückstand intensiv gewaschen und bei Raumtemperatur über P_2O_5 im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält ein in Brauntönen variables, geruchsarmes Pulver mit einer niedrigen Dichte.

6.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

Alle NMR-Untersuchungen wurden mit einem VARIAN Mercury 400 MHz Spektrometer durchgeführt.

6.2.2.1 C-13-NMR (^1H -BB-Entkopplung)

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 100.6 MHz unter Standardbedingungen (für qualitative Betrachtungen, ^1H -Breitbandentkopplung (BB)) aufgenommen. Dafür wurden 15-20 %-ige DMSO- d_6 Lösungen hergestellt und bei einer Temperatur von 333 K gemessen. Das Messprinzip der ^1H -Breitbandentkopplung ist in Abb. 67 dargestellt: Der ^1H -BB-Entkoppler ist während des gesamten Messvorgangs im ^{13}C -Kanal eingeschaltet. Die so aufgenommenen Spektren enthalten nur noch einen Parameter, die chemischen Verschiebungen. Neben dem Nachteil des Informationsverlustes birgt diese Aufnahmetechnik den Vorteil, dass die gesamte Intensität in einer Linie vereint und die Intensität zusätzlich durch den Kern-

Overhauser-Effekt verstärkt ist. Dadurch verkürzt sich die Messzeit erheblich. Trotz dieser Maßnahme waren Akkumulationszeiten von ca. 24 Stunden für ein sehr gutes Signal/Rausch-Verhältnis nötig.

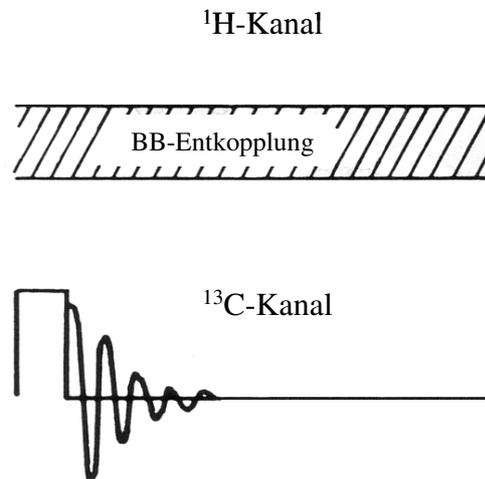


Abb. 67: Messprinzip der ^1H -Breitbandentkopplung

6.2.2.2 C-13-NMR (IGATED)

Zur Möglichkeit der quantitativen Auswertung von ^{13}C -NMR-Spektren mussten die Messparameter variiert werden. Im Gegensatz zur ^1H -NMR-Spektroskopie sind quantitative ^{13}C -NMR-Messungen nur möglich, wenn folgende Maßnahmen getroffen werden:

- Hohe Impulsleistung, geringe Spektrenbreite
- Hohe digitale Auflösung
- Langsame Impulsfolge
- Der NOE (Kern-Overhauser-Effekt) muss unterdrückt werden

Der durch die schnelle Aufeinanderfolge der Impulse verursachte Fehler kann vermieden werden, wenn man zwischen ihnen eine Wartezeit (Delay) von $5T_1$ Sekunden einstellt. Diese Zeit benötigt ein Spinsystem, um nach einen 90° -Impuls vollständig zu relaxieren. Das bedeutet, dass z. B. bei quartären C-Atomen mit Relaxationszeiten bis zu 100 Sekunden 8-10 Minuten zwischen den Impulsen gewartet werden müsste. Um Spektren mit gutem Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten und in Anbetracht von begrenzten Messzeiten, sind diese Messbedingungen jedoch nicht praktikabel. Zur Ausschließung der auf die unterschiedlichen Relaxationszeiten T_1 und unterschiedlichen NOE zurückzuführenden Fehler

bei der quantitativen Auswertung von ^{13}C -NMR-Spektren sind zwei Verfahren bekannt. Zum einen können durch Zugabe von paramagnetischen Ionen zur Messlösung die Relaxationszeiten T_1 (und T_2) verkürzt werden, zum anderen kann der NOE durch ein IGATED (Inverse Gated Decoupling) Experiment unterdrückt werden. Dabei wird der Breitbandentkoppler (BB) nur während des Beobachtungsimpulses und der Datenaufnahme geschaltet. Man erhält ein ungekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum mit korrekten Intensitäten, da sich der NOE in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht aufbauen kann.

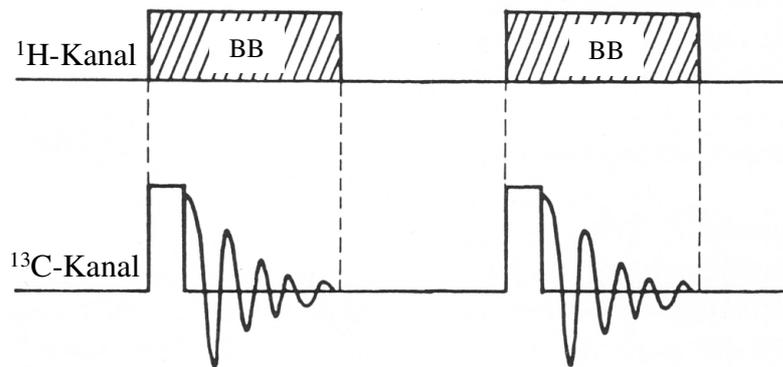


Abb. 68: Messprinzip des Inverse Gated Decoupling Experiments (zwei Cycles)

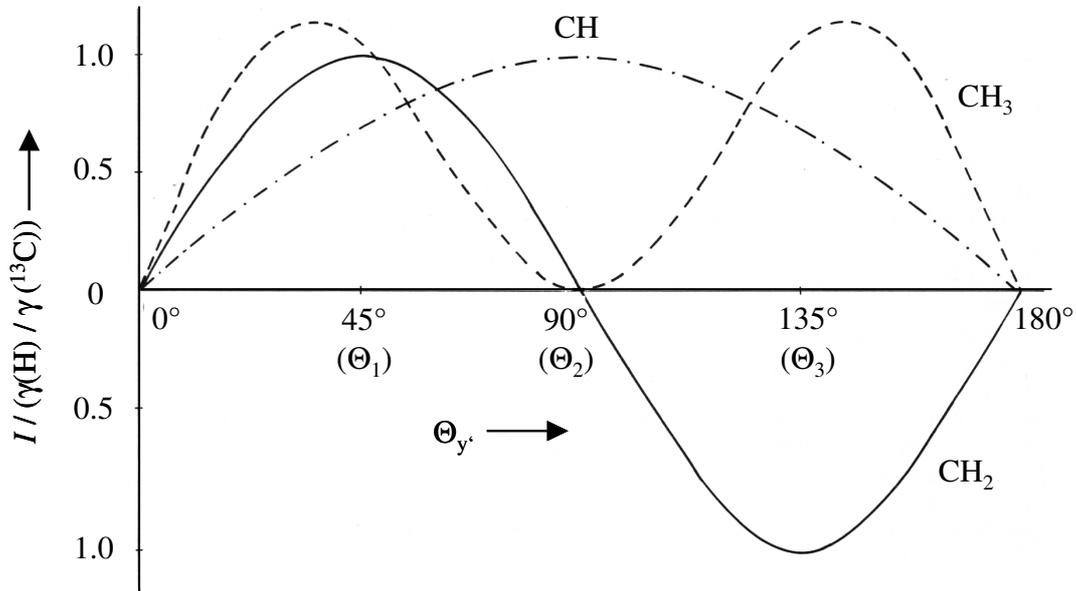
6.2.2.3 DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer)

Durch DEPT-Pulsfolgen besteht die Möglichkeit zur Darstellung von Teilspektren, welche nach der Signalmultiplizität selektiert werden können; es ist also möglich, ^1H -gekoppelte oder ^1H -entkoppelte ^{13}C -Spektren aufzunehmen, welche ausschließlich die Signale der quartären C-Atome, der CH-Gruppen oder die der CH_2 -Gruppen bzw. der CH_3 -Gruppen enthält. Bei dieser Aufnahmetechnik gelingt es, die größere Populationsdifferenz eines empfindlichen Kerns wie ^1H , auf eine im Molekül vorhandene unempfindliche Kernsorte (^{13}C) zu übertragen, womit die Übergänge des unempfindlichen Kerns verstärkt werden. Bei allen Experimenten ist während der Datenaufnahme der Breitband-Entkoppler eingeschaltet. Die Impulsfolgen für das DEPT-Experiment sind in Abb. 69 wiedergegeben.

$$\begin{array}{ll}
 ^1\text{H-Kanal:} & 90^\circ_x - \tau - 180^\circ_x - \tau - \Theta_y - \tau - \text{BB-Entkopplung} \\
 ^{13}\text{C-Kanal:} & 90^\circ_x - \tau - 180^\circ - \tau - \text{FID } (t_2)
 \end{array}$$

Abb. 69: Impulsfolgen für das DEPT-Experiment

Wie die Subspektren der CH-Gruppen, der CH₂-Gruppen bzw. der CH₃-Gruppen mit den Winkeln $\Theta_1 = 45^\circ$, $\Theta_2 = 90^\circ$ und $\Theta_3 = 135^\circ$ erhalten werden, sollen die Kurven für die Winkelabhängigkeit der Signalintensitäten I erläutern.



mit

$$\begin{aligned} \text{CH: } I &= (\gamma(^1\text{H}) / \gamma(^{13}\text{C})) \sin\Theta \\ \text{CH}_2: I &= (\gamma(^1\text{H}) / \gamma(^{13}\text{C})) \sin 2\Theta \\ \text{CH}_3: I &= [3\gamma(^1\text{H}) / 4 \gamma(^{13}\text{C})](\sin\Theta + \sin 3\Theta) \end{aligned}$$

Abb. 70: ¹³C-Signalintensitäten von CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen in Abhängigkeit vom Impulswinkel Θ'_y

Man erkennt, dass bei einem Winkel von $\Theta_2 = 90^\circ$ die Kurven CH₂- und CH₃-Gruppen durch Null gehen, die Kurve für CH dagegen ein Maximum besitzt. Das Experiment mit $\Theta_2 = 90^\circ$ ergibt somit direkt das CH-Subspektrum: CH-Subspektrum: DEPT (90)

Das CH₂-Subspektrum erhält man aus der Differenz der mit $\Theta_1 = 45^\circ$ und $\Theta_3 = 135^\circ$ aufgenommenen Spektren: CH₂-Subspektrum: DEPT (45) – DEPT (135)

Das CH₃-Subspektrum wird durch Kombination aller drei Experimente erhalten, wobei beim Experiment mit $\Theta_2 = 90^\circ$ doppelt solange akkumuliert werden muss, um vergleichbare

absolute Intensitäten zu erhalten: CH₃-Subspektrum: DEPT (45) + DEPT (135) – 0.707*DEPT (90)

6.2.2.4 FT-IR-Spektroskopie

Für die FT-IR-Untersuchung wurden etwa 1,5 – 2 mg Pyrolyselignin mit 300 mg getrocknetem KBr im Mörser fein gemahlen und 24 h über Phosphorpentoxid getrocknet. KBr-Preßlinge wurden hergestellt und die Spektren wurden mit einem BIORAD FTIR model FTS-40 FTIR-Spektrometer im Bereich von 400 bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen. Die Basislinien der Spektren wurden korrigiert und auf die Bande bei 1515 cm⁻¹ normiert.

6.2.3 Elementaranalyse

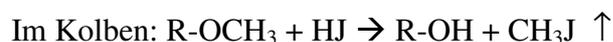
Zur Elementaranalyse diente zunächst ein Gerät der Firma Heräus. Später wurde ein neues Elementaranalysegerät der Firma Thermo-Quest Typ Flash EA, Serie 1112 verwendet. Beide Geräte arbeiten mit der klassischen Total-Oxidations-Methode. Sauerstoffgehalte wurden als Differenz zu 100 % ermittelt.

6.2.4 Gelpermeations-Chromatographie (GPC)

Die Proben wurden in THF (4 bzw. 6 mg/ml; Eluent: THF; Fluß: 1.0 ml/min.) gelöst, filtriert und durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) mit Chrompack Microgel[®]-Säulen (Porengröße 50, 100, 103, 106 Å; Länge 250 mm) unter Heranziehung von Polystyrol-Standard-Eichkurven bestimmt. Als Detektoren wurde sowohl ein Differentialrefraktometer (RI), als auch ein UV-Photometer (280 nm) verwendet.

6.2.5 Methoxylgruppengehaltsbestimmung

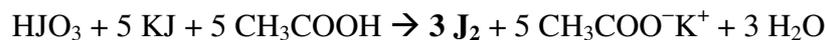
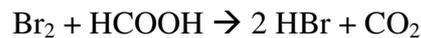
Lignine enthalten 14 - 22 m% OMe-Gruppen. Die Spaltung der OMe-Gruppen erfordert höhere Energien als die Esterspaltung bei der OAc-Bestimmung. Siedende Jodsäure (HJ) als eine sehr starke Säure wird für die OMe-Spaltung eingesetzt. Im Laufe der Reaktion entsteht Methyljodid, welches mit Hilfe eines inerten Gases aus der Reaktionsapparatur in ein Vorlagefaß, in dem sich gelöstes Brom als aktives Agens befindet, hinübergespült wird. In der essigsäuren Bromlösung wird das Jod des Methyljodids zu Jodsäure oxidiert. Im nächsten Schritt setzt Jodsäure aus dem hinzugefügten Kaliumjodid elementares Jod frei, das titrimetrisch bestimmt wird. Die Vorgehensweise geht aus den aufgeführten Gleichungen hervor.



Im Vorlagegefäß: $\text{CH}_3\text{J} + 3 \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HJO}_3 + 5 \text{HBr} + \text{CH}_3\text{Br}$

Gl. 6 + Gl. 7: Reaktionen während der 45minütigen Reaktionszeit

Nach 45 Minuten wird der Inhalt des Vorlagegefäßes in einen Erlenmeyerkolben überführt und das überschüssige Brom wird mit Ameisensäure entfernt:



Gl. 8 + Gl. 9: Chemische Reaktionen in der zweiten Phase der Bestimmung

Der Reaktionsansatz wird mit einem Überschuss an Kaliumjodid versetzt, wobei elementares Jod frei wird. Man erhält somit pro Methoxygruppe 3 J₂. Das freigesetzte Jod wird mit Natriumthiosulfat titrimetrisch bestimmt.

6.2.6 Analytische Pyrolyse (Py-GC/MS)

60 µg der zu untersuchenden Probe wurden in Quarzglasschiffchen eingewogen und mit Hilfe einer Pyrolyseonde und einem geeigneten Temperaturprogramm pyrolysiert. Nach der thermischen Zersetzung des Materials erfolgte eine gaschromatographische Analyse der Produkte mit Hilfe eines FID bzw. die anschließende Identifizierung mit GC/MS (HP GC/MS series 6890).

Tab. 31: Pyrolysebedingungen

Pyrolysegerät	Pyroprobe 100 (CDS) mit Platinspiralsonde
Pyrolysetemperatur	450 °C
Interfacetemperatur	200 °C
Pyrolysezeit	10 s
Aufheizzeit	1000 °C/s

Tab. 32: Gas-Chromatographiebedingungen

Gaschromatograph	Chrompack CP 9000
Säule	DB-1701, 60 m × 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
Trägergas	He
Detektor	FID
Split	1 : 30
Temperaturprogramm	Detektor 280 °C Injektor 250 °C Ofen Isotherm 45 °C für 4 min, mit 3 °C/min auf 280 °C und 15 min 280 °C halten

In Tab. 33 sind wichtige Abbauprodukte von Ligninen aufgelistet. Die analytische Pyrolyse ergibt reproduzierbare Informationen in verschlüsselter Form über die Ligninstrukturen. 76 Abbauprodukte von Kohlenhydraten und 82 phenolische Abbauprodukte von Ligninen können gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch [FAIX et al. 1990a, 1990b, 1991a, 1991b] identifiziert werden. Besonders ausgeprägt ist die Summe der Pyrolyseprodukte von p-Hydroxyphenylpropan-, Guajacyl- und Syringyleinheiten, woraus eine zuverlässige Klassifizierung nach den Grundeinheiten abgeleitet werden kann.

Tab. 33: Ligninabbauprodukte durch analytische Pyrolyse

Pyrolyseprodukte	M (g/mol)	RT (min)	Struktur
Phenol	94	30,74	H
Guaiacol	124	31,60	G
m/p-Cresol	108	34,97	H-C
3-Methyl-guaiacol	138	35,19	G-C
4-Methyl-guaiacol	138	36,79	G-C
3-Ethyl-guaiacol	152		G-C-C
4-Ethyl-guaiacol	152	40,79	G-C-C
4-Vinyl-guaiacol	150	43,47	G-C=C
Eugenol	164	44,57	G-C-C=C
Catechol	110		C
Syringol	154	45,87	S
Isoeugenol (<i>cis</i>)	164	47,06	G-C=C-C
3/4-Methyl-catechol	124		C-C
Isoeugenol (<i>trans</i>)	164	49,34	G-C=C-C
4-Methyl-syringol	168	49,86	S-C
Vanillin	152	50,29	G-CO
Homovanillin	166	52,72	G-C-CO
4-Ethyl-syringol	182	52,92	S-C-C
Acetoguaiacon	166	53,72	G-CO-C
4-Vinyl-syringol	180	55,34	S-C=C
Guaiacylacetone	180	55,70	G-C-CO-C
4-Allyl- / 4-Propyl-syringol	194/196	56,03	S-C-C=C/ S-C-C-C
Propioguaiacon	180		G-CO-C-C
Isomer von Coniferylalkohol	180	57,90	G-C=C-COH
4-Propenyl-syringol (<i>cis</i>)	194	58,07	S-C=C-C
4-Propenyl-syringol (<i>trans</i>)	194	60,35	S-C=C-C
Dihydroconiferylalkohol	182	60,68	G-C-C-COH
Coniferylalkohol (<i>cis</i>)	180	61,23	G-C=C-COH
Syringaldehyd	182	61,52	S-CO
Homosyringaldehyd	196	63,10	S-C-CO
Acetosyringon	196	64,03	S-CO-C
Coniferylalkohol (<i>trans</i>)	180	65,07	G-C=C-COH
Coniferylaldehyd	178	65,46	G-C=C-CO
Syringylacetone	210	65,53	S-C-CO-C
Propiosyringon	210	66,70	S-CO-C-C
Dihydrosinapylalkohol	212		S-C-C-COH
Sinapylalkohol	210	70,92	S-C=C-COH
Sinapaldehyd	208	74,22	S-C=C-CO

mit C : Catechol (3,4-Dihydroxyphenyl); H: Hydroxyphenyl; S: Syringyl; G: Guaiacyl

7 Literatur

- ADLER, E., K. J. BJÖRKQVIST und S. HÄGGROTH (1948):
Acta Chem. Scand. 2. 93.
- ADLER, E. (1977):
Lignin Chemistry – Past, Present and Future. Wood Science and Technology. 11. 69-218.
- ÄMMÄLAHTI, E., J. SIPILÄ, I. KIPILÄINEN und G. BRUNOW (1998):
The Application of the HMQC-TOCSY NMR Experiments in Structural Studies of Lignin. Proc 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Aug. 30 – Sept. 2. Aveiro, Portugal. 39-40.
- ALBRIGHT, L., B. CRYNES, W. CORCORAN (1983):
Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice.
Eds.: Albright L., Crynes B., Corcoran W. Academic Press. New York.
- ANTAL, M.J. und G. VARHEGVI (1995):
Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge.
Ind. Eng. Chem. Res. 34. 703-717.
- BALDAUF, W., und U. BALFANZ (1992):
Upgrading of pyrolysis oils in existing refinery structures. Phase I (final report).
VEBA OEL AG
- BLUME, H.-P. (1990):
Eigenschaften und Funktionen von Böden. Handbuch des Bodenschutzes.
Ecomed-Verlag. Landsberg/Lech. 5-27.
- BOON, J.J., I. PASTOROVA, R.E. BOTTO und P.W. ARISZ (1994):
Structural studies on cellulose pyrolysis and cellulose chars by PY-MS, PY-GC/MS, FTIR, NMR and by wet chemical techniques.
Biomass Energy. 7. 25-32.
- BECKMAN, D. und D. RADLEIN (2000):
Slow release fertilizer production plant from bio-oil technical-economic assessment.
VTT Tied. 2024. Part2/1-Part2/23.
- BEYER-WALTER:
Lehrbuch der Organischen Chemie. 21. Aufl.. S. 744. Stuttgart. Hirzel 1988.
- BREMER, J. (1991):
Quantifizierung der Gerüstsubstanzen von Lignocellulosen durch analytische Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie.
Dissertation, Universität Hamburg.
- BREZNY, R., V. MIHALOV und V. KOVACIK (1983):
Low temperature thermolysis of lignins. I. Reactions of β -O-4 model compounds.
Holzforschung. 37. 99-204.

- BRIDGWATER, A.V. und S.A. BRIDGE (1991):
A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies, in:
A.V. Bridgwater, G. Grassi, (Hrsg.). Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading
and Utilization. Elsevier Appl. Sci. London. 11-92.
- BRIDGWATER, A.V., D. MEIER und D. RADLEIN (1999):
An overview of fast pyrolysis of biomass. Organic Geochemistry. 30. 1479-1493.
- BRIDGWATER, A. V., S. CZERNIK, D. MEIER, J. PISKORZ (1999):
R.P. Overend and E. Chronet (Eds.): Biomass. A Growth Opportunity in Green
Energy and Value-Added Products. Volume 2, Elsevier Science, Amsterdam. 1217.
- CHALLINOR, J. M. (1995):
Characterization of Wood by Pyrolysis Derivatisation-Gas Chromatography/Mass
Spectrometry.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 35. 93 – 107.
- CHOI, J.-W. (1999):
Vergleichende untersuchungen an Restligninen und Lignin-Kohlenhydratkomplexen
(LCCs) von diversen Fichten- und Buchenholzzellstoffen.
Dissertation, Universität Hamburg.
- CHUM, H., J. DIEBOLD, J. SCAHILL, D. JOHNSON, S. BLACK, H. SCHROEDER und
R.E. KREIBICH (1989):
Adhesives from Renewable Resources, in: Conner, R. W. H. A. H. (Hrsg.),
Biomass pyrolysis oil feedstocks for phenolic adhesives:
ACS Symp. Series. 135-151.
- CIMOLINO (Hrsg.) (2000):
Einsatzleiterhandbuch Feuerwehr. Ecomed Verlag. Landsberg/Lech.
- COCA, J., R. ALVAREZ, A. B. FUERTES und F. J. ALONSO (1984):
Production of a nitrogenous humic fertilizer by the oxidation-ammoniation of lignite.
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23. 620-4.
- COCA, J., R. ALVAREZ und A. B. FUERTES (1985):
Oxoammoniation of pine bark particles. The Canadian Journal of Chemical
Engineering. 63. 835-838.
- CONNOR, M. A. und J. PISKORZ (1994):
Workshop report: chemicals from biomass. In: A. V. Bridgwater (Ed.)
Advances in Thermochemical Biomass Conversion. Blackie. New York. 1502-1504.
- CZERNIK, S., R. MAGGI und G.V.C. Peacocke (1999):
R.P. Overend and E. Chronet (Eds.): Biomass. A Growth Opportunity in Green
Energy and Value-Added Products. Volume 2, Elsevier Science, Amsterdam. 1235.
- De GROOT, W.F., W.P. PAN, M.D. RAHMAN und G.N. RICHARDS (1988):
First chemical events in pyrolysis of wood.
J. Anal. Appl. Pyrolysis. 13. 221-231.

- DIEBOLD, J. P. (1994):
Advances in thermochemical biomass conversion.
Hrsg. A. V. Bridgwater. Blackie Academic & Professional. London.
- DOMBURG, G.E., V.N. SERGEEVA und A.N. POPOV (1970 a):
Thermal degradation kinetics of aspen wood sulfuric acid lignin.
Khim. Drev. 6. 133-139.
- DOMBURG, G.E., V.N. SERGEEVA und G.A. ZHEIBE (1970 b):
Thermal analysis of some lignin model compounds.
J. Thermal Anal. 2. 419-429.
- DOMBURG, G.E., M.P. GARVAS und V.N. SERGEEVA (1971 a):
G.V. Ozolin'sh, Study of the low temperature thermal degradation of
lignin by mass spectroscopy. Khim. Drev. 10. 97-107.
- DOMBURG, G.E., V.N. SERGEEVA und G.A. ZHEIBE (1971 b):
Thermographic study of lignin model compounds. I. Thermal breakdown
of phenylpropane monomers having different structure of the side chain.
Khim. Drev. 7. 59-65.
- DOMBURG, G. E., G. ROSSINSKAYA und V. N. SERGEEVA (1974):
Study of thermal stability of β -ether bonds in lignins and its models.
H. G. Wiedemann. Thermal Analysis. 3. Birkhauser. Basel. 327-340.
- ELLIOTT, D. C., und E. G. BAKER (1985):
Hydrodeoxygenation of wood-derived liquids to produce hydrocarbon fuels.
Soc. of Autom. Eng. Inc. 1586-1592.
- FAIX, O. (1986):
Investigation of Lignin Polymer Models (DHP's) by FTIR-Spectroscopy.
Holzforschung. 40. 273-280.
- FAIX, O., D. MEIER und I. GROBE (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. 135 – 148.
- FAIX, O. und O. BEINHOFF (1988a):
FTIR Spectra of Milled Wood Lignins and Lignin Polymer Models (DHP's) with
Enhanced Resolution obtained by Deconvolution. Journal of Wood Chemistry
and Technology. 8. 505-522.
- FAIX, O., D. MEIER und I. FORTMANN (1988):
Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry of two trimeric lignin model
compounds with alkyl-aryl ether structure. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 14. 135-148.

- FAIX, O., D. MEIER und I. FORTMANN (1990a):
Thermal Degradation Products of Wood. Gas Chromatographic Separation and Mass Spectrometric Characterization of Monomeric Lignin Derived Products.
Holz als Roh- und Werkstoff. 48. 281 – 285.
- FAIX, O., D. MEIER und I. FORTMANN (1990b):
Thermal Degradation Products of Wood. A Collection of Electron-Impact (EI) Mass Spectra of Monomeric Lignin Derived Products.
Holz als Roh- und Werkstoff. 48. 351 – 354.
- FAIX, O., I. FORTMANN, J. BREMER und D. MEIER (1991a):
Thermal Degradation Products of Wood. Gas Chromatographic Separation and Mass Spectrometric Characterization of Polysaccharide Derived Products.
Holz als Roh- und Werkstoff. 49. 213 – 219.
- FAIX, O., I. FORTMANN, J. BREMER und D. MEIER (1991b):
Thermal Degradation Products of Wood. A Collection of Electron-Impact (EI) Mass Spectra of Polysaccharide Derived Products.
Holz als Roh- und Werkstoff. 49. 299 – 304.
- FAIX, O., J. BREMER, D. MEIER und I. FORTMANN (1992):
Characterization of Tobacco Lignin by Analytical Pyrolysis and Fourier Transform-Infrared Spectroscopy.
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 22. 239 – 259.
- FAIX, O. (2001):
Persönliches Gespräch
- FENGEL, D., und G. WEGNER (1984):
Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions.
de Gruyter, Berlin. 153.
- FISCHER, K., R. SCHIENE, F. MILETZKY und J. KATZUR (1991):
Chemical modification of technical lignins by means of oxidative ammonolysis.
Proceedings of the 1st European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP).
Hamburg. 159-166.
- FINCK, A. (1992):
Dünger und Düngung, VCH-Verlag, Weinheim
- FLAIG, W. (1964):
Chemische Untersuchungen Humusstoffen. Z. Chemie. 253-265.
- FLAIG, W. und H. SÖCHTIG (1967):
Organische Verbindungen als Stickstoffquelle für die Ernährung der Pflanzen.
Anales Edafol. Agrobiol. 26. 801-828.

- FLAIG, W. (1972):
Verwertung eines Abfallproduktes der Zellstoffindustrie als Düngemittel-
Ein Beitrag zur umweltfreundlichen Technik. Landb.-Forsch. Völkensrode. 86-93.
- FLAIG, W. (1973):
Slow releasing nitrogen fertilizer from the waste product lignin-sulfonates.
Chem. Ind. London. 453-553.
- FREUDENBERG, K. (1947):
Chem. Ber., 80. 149.
- FREUDENBERG, K. und A.C. NEISH (1968):
Constitution and Biosynthesis of Lignin. Springer Verlag. Heidelberg-Berlin-New
York.
- FUERTES, A. B. und R. ALVAREZ (1981):
Fertilizer production from coal. Actas Congr. Mediterr. Ing. Quim.
- GARCIA, A. N., R. FONT und A. MARCILLA (1994):
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. 101.
- GELLERSTEDT, G. (1976):
The Reactions of Lignin during Sulfite Pulping. Svensk Papperstidning. 79. 537-543.
- GELLERSTEDT, G., K. GUSTAFSSON und R. A. NORTHEY (1988):
Structural Changes in Lignin during Kraft Cooking. Part 8. Birch Lignin.
Nordic Pulp and Paper Research Journal. 3. 87-94.
- GERDES, C. (2001):
Pyrolyse von Biomasse-Abfall: Thermochemische Konversion mit dem
Hamburger-Wirbelschichtverfahren. Dissertation. Universität Hamburg.
- GIERER, J., O. LINDEBERG (1979):
Acta Chem. Scand. B 33. 580.
- GIERER, J. (1982):
The Chemistry of Delignification. Part 1; Part 2. Holzforschung. 36. 43-64.
- GILBERT, K. E. und J. J. GAJEWSKI (1982):
Coal liquefaction model studies: Free radical chain decomposition
of diphenylpropane, dibenzylether and phenylether via β -scission reactions.
J. Org. Chem. 47. 4899-4902.
- GLENNIE, D. W. (1971):
Reaction in Sulfite Pulping. K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig (Eds.).
Lignins-occurrence, formation, structure and reaction.
New York. Wiley Interscience. 597-637.

HAIDER, K. (1988):

Der mikrobielle Abbau des Lignins und seine Bedeutung für den Kreislauf des Kohlenstoffs. Forum Mikrobiologie GIT Verlag 11. 477-483.

HANSER, C., D. MEIER und W. KAMINSKY (2001):

Reactions of Fast Pyrolysis Liquids with Urea. Progress in Thermochemical Biomass Conversion. PITBC 2000. Abstracts. Blackwell Science Ltd. 2001.

HORTLING, B., E. TURUNEN und J. SUNDQUIST (1991):

Isolation of Residual Lignin from Enzymatically Hydrolysed Pulps by Dissolution in Aprotic (DMAC) and Protic (Alkali) Solutions. Proc. 6th Int. Symp. Wood Pulp. Chem. April 30-May 4. Melbourne. Australia. Vol. 1. 323-330.

HORTLING, B., E. TURUNEN und J. SUNDQUIST (1992):

Investigation of Residual Lignin in Chemical Pulps. Part 2. Purification and Characterization of Residual Lignin after Enzymatic Hydrolysis of Pulps. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 7. 144-151.

JANSSEN CHEMICA (1991):

JANSSEN CHEMICA, Levoglucosan, Firmenschrift, Chemical division of Janssen Pharmaceutica N.V., Turnhoutseweg 30, B-2340 Beerse, Belgium.

KAMINSKY, W. und H. SINN (1979):

Chem.-Ing.-Tech. 51. 5. 419.

KAMINSKY, W. und H. SINN (1990):

Nachr. Chem. Tech. Lab. 38. 3. 333.

KAMINSKY, W. und H. SINN (1991):

Entsorgungspraxis Spezial „ Abfallwirtschaft“. 1. 17.

KAMINSKY, W. (2000):

Persönliches Gespräch

KARHUNEN, P., P. RUMAKKO, J. SIPILÄ, G. BRUNOW und I. KILPELÄINEN (1995):

Dibenzodioxocins; A novel Type of Linkage in Softwood Lignins. Tetrahedron Letter. 36. 169-170.

KARHUNEN, P., J. MIKKOLA und G. BRUNOW (1998):

Novel Erdox Reactions of Dibenzodioxocin Structures in Lignin during Alkaline Pulping Processes. Proc 9th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. Aug. 30 – Sept. 2. Aveiro, Portugal. 117-120.

KARLSON (1980):

Kurzes Lehrbuch der Biochemie. 11. Aufl.. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. 194.

- KIM, Y. K., W. M. PLAIN und J. D. HATFIELD (1981):
Fertilizer from the oxidative ammoniation of sawdust.
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20. 205-12.
- KILPELÄINEN, I., E. ÄMMÄLAHTI, G. BRUNOW und D. ROBERT (1994):
Application of Three-Dimensional HMQC-HOHAHA NMR Spectroscopy to
Wood Lignin, a Natural Polymer. Tetrahedron Letter. 35. 9267-9270.
- KILPELÄINEN, I., J. SIPILÄ, E. ÄMMÄLAHTI, P. KARHUNEN, M. TOIKKA und G.
BRUNOW (1996):
Novel 2- and 3-Dimensional NMR Methods in the Search for Lignin Chemical
Structure. Proc. 4th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp.
Sept. 8-11. Stresa. Italy. 56-60.
- KIRK, T. K. (1985):
The Discovery and Promise of Lignin-Degrading Enzymes. The Marcus Wallenberg
Foundation. Symp. Proc. 2. New horizons for biotechnological Utilization of the Forest
resource. Falun. 27-42.
- KLASON, P. (1922):
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 448.
- KLASSERT, A. (1994):
Verwertung teerölimprägnierter Althölzer. Die Holzschwelle. 23-27.
- KLEIN, M. T. (1981):
Lignin thermolysis pathways. Ph. D. Thesis. Department of Chemical
Engineering. Massachusetts Institute of Technology.
- KLUGE, G. und G. EMBERT (1992):
Das Düngemittelrecht mit fachlichen Erläuterungen. Landwirtschaftsverlag GmbH.
- KOROBKOV, V. Y., E. N. GRIEGORIVA, V. I. BYKOV, O. V. SENKO und I. V.
KALECHITZ (1988 a):
Effect of the structure of coal-related model ethers on the rate and
mechanism of their thermolysis. 2. Effect of the number of methylene
groups in the R-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-R structure. Fuel. 67. 657-662.
- KOROBKOV, V. Y., E. N. GRIEGORIVA, V. I. BYKOV, O. V. SENKO und I. V.
KALECHITZ (1988 b):
Effect of the structure of coal-related model ethers on the rate and
mechanism of their thermolysis. 2. Effect of substituents in the
C₆H₅-CH₂-O-C₆H₄X structure. Fuel. 67. 663-665.
- KRINGSTAD, K. P. und P. MÖRCK (1983):
¹³C-NMR Spectra of Kraft Lignins.
Holzforschung. 37. 237 – 244.

- KURODA, K., A. YAMAGUCHI und K. SAKAI (1994):
Analysis of Sugi Wood and its Lignin Preparations by Pyrolysis Gaschromatography.
Mokuzai Gakkaishi. 40. 987 – 995.
- KURODA, K. (1994 a):
Pyrolysis of arylglycol- β -propylphenyl ether lignin model in the presence of
borosilicate glass fibers. I. Pyrolysis of β -ether compounds.
J. Anal. Appl. Pyrolysis. 30. 173-182.
- LANDUCCI, L. L. (1989):
Search for Lignin Condensation Reactions with Modern NMR Techniques.
Adhesives from Renewable Resources. ACS. Washington DC. 1989.
- LANDUCCI, L. L., S. A. RALPH und K. E. HAMMEL (1998):
 ^{13}C NMR Characterization of Guaiacyl, Guaiacyl/Syringyl and Syringyl
Dehydrogenation Polymers.
Holzforschung. 52. 160 – 170.
- LAURENT, E., C. PIERRET, P. GRANGE und B. DELMON (1992):
Control of the deoxygenation of pyrolytic oils by hydrotreatment.
In: GRASSI, G., A. COLLINA und H. ZIBETTA (Hrsg.): Biomass Energy,
Ind. Environ. Elsevier. London. 665-671.
- LEDE, J., J.P. DIEBOLD, G.V.C. PEACOCKE und J. PISKORZ (1997):
The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass
pyrolysis materials. Developments in thermochemical biomass conversion.
Hrsg. A. V. Bridgwater und D. Boocock. Bd.1.
Blackie Academic & Professional. London. 27-42
- LIEBIG, J. v. (1840):
Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie. Vieweg.
Braunschweig.
- LONGLEY, C.J. und D. P. C. FUNG (1994):
Advances in thermochemical biomass conversion.
Hrsg. A. V. Bridgwater. Blackie Academic & Professional. London. 1484.
- LONGLEY, C.J., J. HOWARD und D.P.C. FUNG (1994 b):
Levoglucosan recovery from cellulose and wood pyrolysis liquids, in: A.V. Bridgwater;
(Hrsg.), Adv. Thermochem. Biomass Convers., [Ed. Rev. Pap. Int. Conf.]. 3rd.
Meeting Date 1992; Blackie. 1441-1451.
- LUNDQUIST, K. (1992):
Proton (^1H) NMR Spectroscopy.
Methods in Lignin Chemistry. Eds.: S. Y. Lin and C. W. Dence.
Springer-Verlag, Berlin. 242 – 249.

- LÜDEMANN, H. D. und H. H. NIMZ (1974 a):
¹³C Kerzresonanz-Spektren von Lignin. 1. Chemische Verschiebungen der monomeren und dimeren Modellsubstanzen.
Die Makromolekulare Chemie. 175. 2392 – 2407.
- LÜDEMANN, H. D. und H. H. NIMZ (1974 b):
¹³C Kerzresonanz-Spektren von Lignin. 1. Buchen und Fichten Björkman Lignin.
Die Makromolekulare Chemie. 175. 2409 – 2422.
- MAGGI, R., und B. DELMON (1994):
Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass.
Fuel. 73. 671-677.
- MAHADEVAN, C. R. (1980):
Lignite gasification for fertilizer manufacture. Fert. News 25. 23-6.
- MARTON, J., K. V. SARKANEN und C. H. LUDWIG (1971):
Lignins: Occurrence, Formation, Structure, and Reactions.
Wiley-Interscience. New York. 16.
- MASCHIO, G., A. LUCCHESI und C. KOUFOPANOS (1994):
Study of kinetic and transfer phenomena in the pyrolysis of biomass particles.
Advances in thermochemical biomass conversion, Bd. 2, (Hrsg.).
A. V. Bridgwater. Blackie Academic & Professional. London. 746-759.
- McDERMOTT, J. B., M. T. KLEIN und J. R. OBST (1986):
Chemical modelling in the deduction of process concepts: a proposed novel
process for lignin liquefaction. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 25. 885-889.
- MEIER, D., V. ZUNIGA-PARTIDA, F. RAMIREZ-CANO, N.-C. HAHN und O. FAIX (1994):
Conversion of Technical Lignins into Slow-Release Nitrogenous Fertilizers by
Amoxidation in Liquid Phase. Bioresource Technology. Elsevier Science. 49. 121-128.
- MEIER, D. (2001):
Pyrolyse, in: Energie aus Biomasse-Grundlagen, Techniken und Verfahren (Hrsg.:
Kaltschmitt M., Hartmann H.) Springer-Verlag, Berlin-New York-London.
- MEIER D., B. ANDERSONS, I. IRBE, J. ISHIRKOVA und O. FAIX (2001):
Preliminary Study on Fungicide Effects of Fast Pyrolysis Liquids used as Wood
Preservatives, in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion
(Ed.: Bridgwater A.V.) Blackwell Science. Oxford.
- MILETZKY, F. und R. SCHIENE (1985):
Über die oxidative Ammonolyse von Sulfitablauge-Untersuchungen zur Kinetik.
Zellstoff und Papier. 5. 179-186.

- MILETZKY, F., R. SCHIENE, W. ALBER und F. FISCHER (1987):
Über die oxidative Ammonolyse von Sulfitablauge-Normaldruckverfahren zur
Herstellung von AO-Ligninen. Zellstoff und Papier. 36. 4-5.
- MÖRCK, R. und K. P. KRINGSTAD (1985):
¹³C-NMR Spectra of Kraft Lignins II. Kraft Lignin Acetates.
Holzforschung. 39. 109 – 119.
- NIMZ, H. H. (1974 a):
Das Lignin der Buche – Entwurf eines Konstitutionsschema.
Angewandte Chemie. 86. 336 – 344.
- NIMZ, H. H. und H. D. LÜDEMANN (1974 b):
¹³C Kernresonanz-Spektren von Lignin. 5.
Makromolekulare Chemie. 175. 2577 – 2583.
- NIMZ, H. H. und H.-D. LÜDEMANN (1976):
Kohlenstoff-13-NMR-Spektren von Ligninen. 6. Lignin- und DHP-Acetate.
Holzforschung. 30. 33 – 40.
- NIMZ, H. H., D. ROBERT, O. FAIX und M. NEMR (1981):
Carbon-13 NMR Spectra of Lignins, 8. Structural Differences between Lignins of
Hardwoods, Softwoods, Grasses and Compression Wood.
Holzforschung. 35. 16 – 26.
- NIMZ, H.H. (1988):
Grundlagen der Holzchemie. Vorlesungsskript, (Hrsg.) Prof. Dr. H. H. Nimz,
Inst. f. Holzchem. u. chem. Tech. d. Holzes. Bundesforschungsanstalt für Forst- und
Holzwirtschaft (BFH). Hamburg.
- NORSK HYDRO (2001):
Persönliches Gespräch. Langesund, Norwegen.
- NOWAK, S., H. GÜNSCHEL (1983):
Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice.
Eds.: Albright L., Crynes B., Corcoran W. Academic Press. New York.
- OASMAA, A., S. CZERNIK (1999):
R.P. Overend and E. Chronet (Eds.): Biomass. A Growth Opportunity in Green
Energy and Value-Added Products. Volume 2, Elsevier Science, Amsterdam. 1247.
- OBST, J. R. (1983):
Analytical Pyrolysis of Hardwood and Softwood Lignins and the Use in Lignin-Type
Determination of Hardwood Vessel Elements.
Journal of Wood Chemistry and Technology. 3. 377 – 397.
- OVEREND R.P., T.A. MILNE und L.K. MUDGE (1985):
Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion

PANAGIOTIS, N. (1998):

Binders for the wood industry made with pyrolysis oil.
Newsletter of the PyNe-Network 6.

PATT, R. und O. KORDSACHIA (1986):

Herstellung von Zellstoffen unter Verwendung von alkalischen Sulfitlösungen mit Zusatz von Anthrachinon und Methanol. Das Papier. 40. V1-V8.

PATT, R., J. KNOBLAUCH, O. FAIX, O. KORDSACHIA und J. PULS (1991):

Lignin and Carbohydrate Reactions in Alkaline Sulfite, Antraquinone, Methanol (ASAM) Pulping. Das Papier. 45. 389-396.

PEACOCKE, G.V.C. und A. BRIDGWATER (1994):

Design of a novel ablative pyrolysis reactor. Advances in thermochemical biomass conversion.
Hrsg. A. V. Bridgwater. Blackie Academic & Professional. London. 1134-1150.

PERNIKIS, R., J. ZANDERSONS und B. LAZDINA (1997):

Obtaining of levoglucosan by fast pyrolysis of lignocellulose. Pathway of levoglucosan use.in: Developments in thermochemical biomass conversion. Hrsg.: A. V. Bridgwater und D. Boocock. Bd. 1. Blackie Academic & Professional. London. 536-548.

PISKORZ, J., D.S. SCOTT und D. RADLEIN (1988):

Pyrolysis Oils from Biomass, Producing, Analysing, and Upgrading.
ACS Symposium Series # 376. American Chemical Society. Washington D.C. 167-178.

PISKORZ, J., P. MAJERSKI, D. RADLEIN und D.S. SCOTT (1989):

Energy and Fuels. 3. 723.

PISKORZ, J., D. RADLEIN, P. MAJERSKI und D.S. SCOTT (1996):

The Waterloo Fast Pyrolysis Process. Bio-Oil - Production & Utilisation.
Hrsg. A. V. Bridgwater und E. N. Hogan. cpl. Press. Newbury. 22-26.

PIZZI, A. (1994):

Advanced Wood Adhesives Technology. Marcel Dekker Inc. New York.
Basel. Hong Kong. 2. 25.

POTTHAST, A. (2000):

Persönliches Gespräch.

POTTHAST, A., R. SCHIENE, K. FISCHER (1996):

Structural Investigations of N-Modified Lignins by ¹⁵N-NMR Spectroscopy and Possible Pathways for Formation of Nitrogen Containing Compounds Related to Lignin. Holzforschung. 50. 554-562.

PYROVAC INTERNATIONAL INC. (1995):

Firmenschrift, Sillery (Quebec), Kanada.

- RADLEIN, D., J. PISKORZ und D. S. SCOTT (1987):
Lignin derived Oils from the fast pyrolysis of poplar wood.
J. Anal. Appl. Pyrolysis. 12. 51-59.
- RADLEIN, D., J. PISKORZ und D. S. SCOTT (1991):
Fast pyrolysis of natural polysaccharides as a potential industrial process.
J. Anal. Appl. Pyrolysis. 19. 41-63.
- RADLEIN, D., PISKORZ, J., P. A. MAJERSKI (1997):
Production of Organic Slow Release Fertilizers from Biomass.
EP 0716056 A1. US Patent 5 676 727.
- RALPH, J., S. RALPH und L. LANDUCCI (1996):
NMR Database of Lignin and Cell Wall Model Compounds.
Via Internet: www.dfr.wisc.edu
- REBICK, F. (1983):
Pyrolysis: Theorie and Industrial Practice
Eds.: Albright L., Crynes B., Corcoran W. Academic Press. New York.
- ROBERT, D. (1992):
Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry.
Methods in Lignin Chemistry. Eds.: S. Y. Lin and C. W. Dence. Springer-Verlag, Berlin.
250 – 273.
- ROBERT, D. und C.-L. CHEN (1989):
Biodegradation of Lignin in Spruce Wood by *Phanerochaete chrysosporium*: Quantitative
Analysis of Biodegraded Spruce Lignins by ¹³C NMR Spectroscopy.
Holzforschung. 43. 323 – 332.
- ROBERT, D. und G. BRUNOW (1984):
Quantitative Estimation of hydroxyl Groups in Milled Wood Lignin from Spruce and in a
Dehydrogenation Polymer from Coniferyl Alcohol Using ¹³C NMR Spectroscopy.
Holzforschung. 38. 85 – 90.
- ROY, C., C. AMEN-CHEN, H. PAKDEL (2001):
Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review.
Bioresource Technology. 79. 277-299.
- RTI, RESOURCE TRANSFORMS INTERNATIONAL LTD. (1993):
Levoglucosan/Levoglucosenone - High potential chemical feedstocks.
Firmenschrift, 382 Arden Place, Waterloo, Ontario, Canada, 1992.
- SAALBACH, E. und H. AIGNER (1978):
Spezialdünger in: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. 10. 222-227.

- SATTELMACHER, B. und A. STOY (1990):
Handbuch des Bodenschutzes- Bodenökologie und –belastung. Vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen. H.P. Blume. Landsberg/Lech. 217-239.
- SARKANEN, K. V. und C. H. LUDWIG (1971):
Lignins-occurrence, formation, structure and reaction. Wiley Interscience. New York.
- SCHIENE, R., K. D. PRUZINA und O. WIENHAUS (1979):
Über die oxidative Ammonolyse von Sulfitablauge.
Zellstoff und Papier. 163-166.
- SCHOLZE, B. und D. MEIER (2001):
Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I.
Py- GC/MS, FTIR, and functional groups. J. Anal. Appl Pyrolysis, 60. 41-54.
- SCHOLZE, B., C. HANSER und D. MEIER (2001):
Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part II.
GPC, carbonyl groups and ¹³C-NMR. J. Anal. Appl Pyrolysis, 58-59.
387-400.
- SCOTT, D.S. und J. PISKORZ (1984):
The continuous flash pyrolysis of biomass.
Can. J. Chem. Eng. 62. 404-412.
- SCOTT, D.S., J. PISKORZ, M.A. BERGOUGNOU, R. GRAHAM und R.P. OVEREND (1988):
The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood.
Ind. Eng. Chem. Res. 27. 8-15.
- SHAFIZADEH, F. (1982):
Introduction to pyrolysis of biomass. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 3. 283-305.
- SHIMIZU, T. (1985):
Studies on the Use of Hydantoin-Related Compounds as Slow Release Fertilizers. Soil
Sci. Plant Nutr. 32. (3). 373-382.
- SCHROEDER, D. (1984):
Bodenkunde in Stichworten. Verlag Ferdinand Hirt. Unterägeri.
- SIMMONS, M. B. und M. T. KLEIN (1985):
Free-radical and concerted reaction pathways in dibenzylether thermolysis.
Ind. Eng. Chem. Fundam. 24. 55-60.
- SIMON, C. (1997):
Monomerengewinnung aus Abfallkunststoffen durch Pyrolyse in einer stationären,
indirekt beheizten Wirbelschicht. Dissertation. Universität Hamburg.

- SIPILÄ, J., E. ÄMMÄLAHTI, I. KILPELÄINEN, B. BUJANOVIC, B. HORTLING, S.-L. MAUNU und G. BRUNOW (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-Sept. 2. Aveiro, Portugal. 465-467.
- URECH, F. (1873):
Liebigs Ann. Chem. 165. 99.
- VDLUFA. (1976):
Methodenbuch Band II – Die Untersuchung von Düngemitteln. Melsungen. J. Neumann.
- VORHER, W. (1976):
Entwicklung eines kontinuierlichen Pyrolyseverfahrens zum Abbau von Phenollignin mit dem Ziel der Ligninverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Rückgewinnung von Phenol aus Ablaugen eines Phenolzellstoffprozesses. Dissertation. Universität Hamburg.
- WAGENAAR, B.M., J.A.M. KUIPERS, W. PRINS und W.P.M. van SWAAIJ (1994):
The rotating cone flash pyrolysis reactor.
A.V. Bridgwater. Hrsg. Adv. Thermochem. Biomass Convers.
[Ed. Rev. Pap. Int. Conf.], 3rd Meeting Date 1992. Blackie. 1122-1133.
- WAGENAAR, B. M., R.H. VENDERBOSCH, J. CARRASCO und R. STRENZIOK (2001):
Rotating cone bio-oil production and application, in:
Progress in Thermochemical Biomass Conversion (Ed.: Bridgwater A.V.).
Blackwell Science. Oxford
- YUKI GOSEI KOGYO CO. (1993):
YUKI GOSEI KOGYO CO., LTD, Levoglucosan, Firmenschrift, 3-24. Hirakawa -
cho 2 Chome, Chiyoda-ku., Tokyo, 102, Japan, 1993
- ZHOU, J., K. OEHR, G. SIMMONS, G. BARRASS und B. PUT (1997):
Simultaneous NO_x/SO_x Control Using BioLimeTM in:
Biomass Gasification & Pyrolysis – State of the art and future prospects.
(Eds.: Kaltschmitt M., Bridgwater A.V.) CPL Press. Newbury. UK.
- ZIECHMANN, W. (1994):
Humic Substances. 69-75, BI-Wiss.-Verlag
- ZUNIGA, V., A. MARTINEZ, E. DELGADO, G. G. ALLAN, J. COCA und A. CAMACHO (1992):
Amoxidation of lignaceous materials in a fluidized bed reactor. Proceedings of the Second Brazilian Symposium on the chemistry of lignins and other wood components. I. N.Duran and E. Esposito. Sao Paulo. FAPESP. 189-194.

8 Anhang

8.1 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Christian Hanser
Geburtsdatum:	12.05.1966
Geburtsort:	Hamburg
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung:

Aug. 1972 - Juni 1973	Grundschule Meiendorf, Hamburg
Aug. 1973 - Juni 1978	Umschulung nach Nürnberg
Aug. 1978 - Juni 1982	Gymnasium Curschmannstraße, Hamburg
Aug. 1982 - Juni 1988	Gymnasium Eppendorf, Hamburg
03.06.1988	Allgemeine Hochschulreife

Akademischer Werdegang:

Apr. 1989	Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Hamburg
Mär. 1993	Vordiplom
Apr. 1998	Diplom, Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. R. Kricheldorf, Institut für technische und makromolekulare Chemie, Universität Hamburg: "Konformation und Beweglichkeit der Spacer in smektischen Polyesterimiden."
Jan. 1999	Beginn der Promotion bei Prof. Dr. W. Kaminsky, Institut für technische und makromolekulare Chemie in Hamburg

Beschäftigungsverhältnis:

Jan. 1999 – Jan. 2002	Wissenschaftlicher Angestellter an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes, Hamburg-Bergedorf; EU-Projekt: „Recycling of Agricultural Materials as a Novel Slow Release Fertiliser“
-----------------------	---

8.2 Publikationen

SCHOLZE, B., C. HANSER und D. MEIER (2001):

„Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part II. GPC, carbonyl groups and ¹³C-NMR”. J. Anal. Appl Pyrolysis, 58-59. 387-400.

HANSER, C., D. MEIER und W. KAMINSKY (2001):

“Reactions of Fast Pyrolysis Liquids with Urea”. Progress in Thermochemical Biomass Conversion. PITBC 2000. Abstracts. Blackwell Science Ltd. 2001.

Erklärung

Hiermit versichere ich, alle in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse selbständig erworben und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen zum Verfassen dieser Arbeit genutzt zu haben.

Diese Arbeit ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Hamburg, 22.10.02

Christian Hanse