

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.

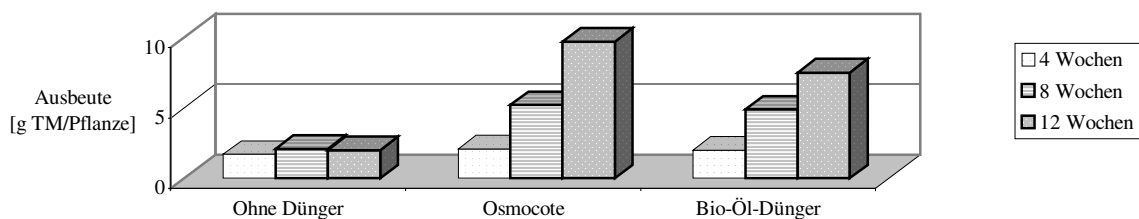


Abb. 1: Wachstumsraten von *Hebe andersonii* 'Variegata' bei einer Düngemittelkonzentration von 200 mg Stickstoff/Topf im Vergleich (Osmocote = hochwertiges, kommerzielles Depotdüngemittel)

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.

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; ^1H , ^{13}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 %.

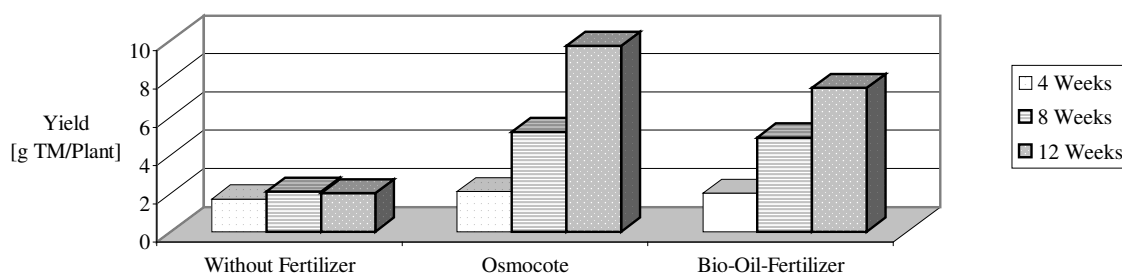


Fig. 1: Yield of *Hebe andersonii* 'Variegata' at 200 mg Nitrogen/Pot in comparison (Osmocote = commercial slow release fertilizer)

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.