

Untersuchungen zur Nutzbarmachung von Ligninabbauprodukten als nachwachsende Rohstoffe

Von der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal
genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)



Vorgelegt von

Sabrina Laun (M.Sc.)

aus Hagen

Wuppertal, November 2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20170131-091356-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20170131-091356-9>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit

von April 2012 bis November 2016

auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling

im Arbeitskreis

„Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie

& Analytische Chemie“

der Bergischen Universität Wuppertal.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis „Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie & Analytische Chemie“ unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *Hans-Willi Kling* durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen als Hilfsmittel verwendet habe.

Wuppertal, November 2016

Sabrina Laun

Danksagung

Mein großer Dank gilt *Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling* für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung sowie die Unterstützung in Form von Diskussionen und Ratschlägen.

Bei *Herrn Prof. Dr. Thorsten Benter* möchte ich mich recht herzlich für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt zudem der *Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH* sowie dem *Fraunhofer Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP* für die großzügige Bereitstellung von Proben.

Dem *Analysenlabor Dr. Fülling* möchte ich für die Messungen am HS-GC-MS recht herzlich Danke sagen.

Bei dem *Arbeitskreis „Makromolekulare Chemie“* bedanke ich mich recht herzlich für die Möglichkeit, den Röhrenofen nutzen zu können sowie für die freundliche Einarbeitung und Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt auch *Frau Dr. Ilka König, Frau Dr. Ann-Kathrin Galle, Katja Netzel und Christian Lübke* für die tolle Zusammenarbeit in dem Projekt „Nachwachsende Rohstoffe“ und die zahlreichen kritischen und interessanten Diskussionen, die wir geführt haben.

Weiterhin möchte ich mich bei *Herrn Stefan Hellhake und Marie-Luise Dudek* für die engagierte und geduldige Mitarbeit und die gute Stimmung im Labor bedanken.

Bei *Herrn Daniel Al-Hinn* möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die Beiträge zu dieser Arbeit in Form einer wissenschaftlichen Abschlussarbeit bedanken.

Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises „Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie & Analytische Chemie“ für viele Gespräche, Diskussionen und Hilfestellungen sowie für eine zumeist gute Arbeitsatmosphäre in der gesamten Zeit.

Schlussendlich danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die mich in all den Jahren unglaublich unterstützt haben, mich in schwierigeren Zeiten getröstet und sich in guten Zeiten mit mir gefreut haben. All das bedeutet mir unglaublich viel.

Abkürzungsverzeichnis

AQ	Anthraquinon
Ara	α -L-Arabinose
atro	Absolut trocken
CBP	Fraunhofer Institut für Chemisch-Biotechnologische Prozesse
DMSO	Dimethylsulfoxid
ECF	Elementar-chlorfreie Bleiche
Gal	α -D-Galactose
GC-MS bzw. GC-(TOF)-MS	Gaschromatographie-(Time-of-flight)-Massenspektrometrie
GCxGC-MS	Comprehensive zweidimensionale Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Glu	α -D-Glucose
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMF	Hydromethylfurfural
ICP-OES	Induktiv-gekoppeltes-Plasma-Optische Emissionsspektroskopie
LCC	Lignin-Kohlenhydrat-Komplex
m/z	Massen zu Ladung -Verhältnis
Man	β -D-Mannose
Me-GluA	4-O-Methyl- α -D-Glucuronsäuren
OSA	Organosolv-Ablauge
OSL	Isoliertes Organosolv-Lignin
Py-GC-MS	Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
SL	Schwarzlauge
TCF	Total-chlorfreie Bleiche
THMF	Tetrahydro-2-methylfuran
TM	Trockenmasse
Xyl	β -D-Xylose

Abstract

At the recent time, the chemical industry mainly relies on fossil fuels such as oil, gas or coal for all their processes. Approximately 97 % of these resources are used for energy production, while only 3 % of all fossil fuels are provided for production of raw materials like benzene, toluene or xylene. Due to the economic growth, especially in emerging countries, the demand for energy and basic chemicals is significantly increasing. However, due to environmental reasons, the extraction of fossil materials is becoming more and more difficult.

Renewable resources are a good alternative, especially as raw materials in the chemical industry. In the pulp and paper industry, where cellulose is extracted from the wood, lignin and its degradation products accrue as waste. The waste liquors consist of a variety of degradation and condensation products of lignin as well as inorganic compounds. Currently, the lignin degradation products are mainly burned to produce energy but they have also high potential for the usage as raw materials in the chemical industry. Furthermore, for economic and ecological reasons, the inorganic compounds should also be recovered. At this point, improved processes would be needed to produce waste liquors with a reproducible composition.

Also, there is a new process to use wood as renewable resource – the organosolv-process in lignocellulosic bioraffinery. This process uses mixtures of alcohol and water to fractionate wood into cellulose, hemicelluloses and lignin. While cellulose and hemicelluloses can be converted to sugars, applications for lignin are missing.

In the first section of this work, different batches of Kraft and Organosolv liquors were characterized and compared. Especially the Kraft liquor shows significant differences from batch to batch in parameters as lignin, inorganic content or in volatile substances. The reasons for the inconstant composition of the waste liquors are that the process chemicals used are not controlled during the reaction and that the end of the reaction is determined only by kappa number. Therefore, a proper process monitoring should be implemented for an integral utilisation of wood in the pulp and paper industry.

In the second step, the samples were fractionated by precipitation and extraction to isolate lignin degradation products and to recover other compounds like inorganic substances. For this purpose, various methods have been studied. In the Kraft liquor, lignin products were

isolated by acid precipitation and purified by extraction. Furthermore, sulphur could be removed from isolated lignin degradation products. The Organosolv waste liquor contains lignin and hemicelluloses degradation products. The isolation was performed by the addition of water.

A gas-chromatographic analysis of the Organosolv waste liquor showed many different compounds of various molecular weights. However, for further usage of the lignin degradation products only a few high-concentrated compounds with similar structures would be needed. A possible method to generate uniform molecular structures is a thermal treatment. After thermal degradation, the condensed compounds were separated by comprehensive two-dimensional gas chromatography and identified by mass spectrometry. Different monomers like substituted Guaiacyl- and Sinapyl-structures were determined. The condensed thermolysis products were compared to the compounds of the waste liquor and it is shown that thermolysis results in degradation to mono- and dimeric substances.

This means, that there is a great potential to uniform the lignin degradation products by thermolysis and use them as renewable aromatic materials in the chemical industry.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Holz – eine wichtige Rohstoffquelle	5
2.2. Natives Lignin	7
2.3. Zellstoffindustrie – Eine Quelle für Ligninabbauprodukte	13
2.3.1. Kraft-Verfahren	14
2.3.1.1. Abbaureaktionen am Holz während des Kraft-Verfahrens	17
2.3.1.2. Kondensationsreaktionen während des Kraft-Verfahrens.....	20
2.3.1.3. Fraktionierung der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren	23
2.4. Lignocellulose-Bioraffinerie – Rohstoffquelle der Zukunft?.....	25
2.4.1. Organosolv-Verfahren.....	26
2.4.1.1. Abbaureaktionen am Holz während des Organosolv-Verfahrens.....	28
2.4.1.2. Kondensationsreaktionen während des Organosolv-Verfahrens	31
2.4.1.3. Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren	33
2.5. Thermische Behandlung der Ablaugen zur Nutzung der aromatischen Zerfallsprodukte	34
2.6. Analytik der Ablaugen und der Fraktionen aus den ligninhaltigen Ablaugen.....	36
2.7. Die Ligninabbauprodukte: Reststoff oder wertvoller Rohstoff.....	38
2.7.1. Wirtschaftlichkeit der energetischen Nutzung	39
2.7.2. Stoffliche Nutzung der Abbauprodukte als Alternative zur Verbrennung.....	40
3. Ergebnisse und Diskussion	43
3.1. Untersuchungen zur stofflichen Nutzbarmachung der Ablauge aus dem Kraft- Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie	43
3.1.1. Vergleich verschiedener Chargen der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren	44
3.1.1.1. Vergleich der pH-Werte und der Trockenmassen in den Chargen	45

3.1.1.2.	Vergleich der leichtflüchtigen Verbindungen in den Chargen.....	48
3.1.1.3.	Vergleich des Ligningehalts in den getrockneten Proben der Chargen	53
3.1.1.4.	Vergleich der Anorganik in den getrockneten Chargen.....	55
3.1.2.	Untersuchungen zur Fraktionierung der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren...	63
3.1.2.1.	Fällung durch pH-Shift.....	64
3.1.2.2.	Aufreinigung der Fraktionen nach Fällung bis pH 2.....	75
3.1.3.	Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der Ablauge aus dem Kraft- Verfahren	81
3.2.	Untersuchungen zur stofflichen Nutzbarmachung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie	85
3.2.1.	Vergleich zweier Chargen der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren.....	85
3.2.1.1.	Vergleich der pH-Werte und der Trockenmassen in den Chargen	86
3.2.1.2.	Vergleich der leichtflüchtigen Verbindungen in den Chargen.....	87
3.2.1.3.	Vergleich des Ligningehalts in den getrockneten Proben der Chargen	90
3.2.1.4.	Vergleich der Anorganik in den Chargen	92
3.2.1.5.	Untersuchungen zur Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren.....	93
3.2.2.	Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren	102
3.3.	Thermische Behandlung der Ablaugen und Fraktionierungen	103
3.3.1.	Thermolyse der Organosolv-Ablauge	104
3.3.2.	Thermolyse des isolierten Organosolv-Lignins	117
3.3.3.	Vergleich der Thermolyse und Pyrolyse anhand der Organosolv-Ablauge...	125
3.3.4.	Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen zur thermischen Behandlung von Ligninabbauprodukten	131
4.	Zusammenfassung.....	133
5.	Ausblick.....	136
6.	Material und Methoden.....	138
6.1.	Die Ablaugen.....	138

6.1.1.	Die Ablauge aus dem Kraft-Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie	138
6.1.2.	Die Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie	138
6.2.	Fraktionierung der Ablaugen	139
6.2.1.	Untersuchungen zur Fraktionierung der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie	139
6.2.1.1.	Fraktionierung durch Zugabe von Säure	139
6.2.1.2.	Aufreinigung der Fraktionen nach Fällung bis pH 2.....	140
6.2.2.	Untersuchungen zur Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie	141
6.2.2.1.	Fraktionierung durch Destillation	141
6.2.2.2.	Fraktionierung durch Zugabe von Wasser	141
6.3.	Charakterisierung der Ablaugen und Fraktionen	142
6.3.1.	Bestimmung der Trockenmasse	142
6.3.2.	Bestimmung der leichtflüchtigen Verbindungen mittels Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC-MS).....	142
6.3.3.	Bestimmung des Lignin-Gehalts	143
6.3.3.1.	Säureunlösliches Lignin (Klason-Lignin)	143
6.3.3.2.	Säurelösliches Lignin [26]	144
6.3.4.	Bestimmung des Rückstands nach Erhitzen bis 600°C.....	144
6.3.5.	Bestimmung der anorganischen Bestandteile	145
6.3.5.1.	Bestimmung der Metallgehalte und des Schwefels mittels Induktiv gekoppeltem Plasma – Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	145
6.3.5.2.	Berechnung der Massenbilanz der Elemente Natrium und Schwefel in den Fällungen	147
6.4.	Thermolyse.....	147
6.5.	Vergleich Thermolyse und Pyrolyse	148
6.6.	Comprehensive zweidimensionale Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion.....	149
6.7.	Chemikalien	151

6.8.	Kleingeräte und Verbrauchsmaterial.....	151
7.	Anhang.....	153
7.1.	Verlaufskurven zur Bestimmungen des Rückstands nach Erhitzen bis 600°C.....	153
7.2.	Chromatogramme HS-GC-MS – Bestimmung der leichtflüchtigen Verbindungen.....	155
7.3.	Massenspektren HS-GC-MS.....	159
7.4.	Weitere Chromatogramme GCxGC-MS.....	162
7.5.	Übersicht der Produkte nach thermischer Behandlung.....	164
7.6.	Massenspektren aller Verbindungen aus der thermischen Behandlung.....	167
8.	Abbildungsverzeichnis.....	183
9.	Tabellenverzeichnis.....	187
10.	Literatur.....	189

1. Einleitung und Motivation

Können fossile Rohstoffe perspektivisch durch nachwachsende Rohstoffe ersetzt werden? Aufgrund des zunehmenden Bedarfs und der verknappenden Ressourcen der fossilen Rohstoffe nimmt das Interesse an der Beantwortung dieser Frage stetig zu.

Aktuell basiert die chemische Industrie fast ausschließlich auf der Verwendung fossiler Rohstoffe wie Erdöl, Erdgas oder Kohle. Dabei werden etwa 97 % dieser Ressourcen der Energieerzeugung zugeführt, während nur 3 % aller fossilen Rohstoffe stofflich genutzt werden [1]. Erdöl stellt mit einer weltweiten Fördermenge von etwa 4,2 Mrd.t jährlich die bedeutsamste Rohstoffquelle dar [2]. Dieses wird in Raffinerien gespalten. Nur etwa 126 Mio.t (entspricht 3 %) dieses aufbereiteten Rohöls werden anschließend der Herstellung von Basischemikalien wie Ethen, Propen, Benzol, Toluol oder Xylol zugeführt.

Aufgrund des starken Wirtschaftswachstums besonders in den Schwellenländern steigt der Energiebedarf und die Nachfrage an Basischemikalien stetig an, zeitgleich sinken fortwährend die förderbaren fossilen Rohstoffmengen [2]. Die Verknappung der fossilen Rohstoffe fordert ein Umdenken in der Industrie, hin zu der Verwendung nachwachsender Rohstoffe. Während jedoch der Energiebedarf beispielsweise durch Solar- und Windkraft langfristig gedeckt werden könnte, fehlen aktuell die Alternativen zur Produktion chemischer Rohstoffe in der Industrie.

Bereits heute wird etwa 13 % des Rohstoffbedarfs in Deutschland über nachwachsende Rohstoffe gedeckt. Dabei werden bevorzugt Fette und Öle für die Herstellung tensidischer Produkte (46 %) sowie Stärke und Zucker (12 %) zur Fermentation oder zur Produktion aliphatischer Basischemikalien eingesetzt [3]. Allerdings steht die Produktion dieser Rohstoffe größtenteils in direkter Konkurrenz zu Nahrungsmitteln bzw. zu den Anbauflächen für Nahrungsmittel, so dass eine deutliche Ressourcenerhöhung nicht realisierbar ist. Zudem können aus Zucker, Stärke, Fetten und Ölen nur aliphatische Chemikalien gewonnen werden, die im Folgenden aufwendig zu aromatischen Verbindungen, wie z.B. Benzol, Xylol oder

Toluol aufgebaut werden müssen. Somit werden Rohstoffquellen benötigt, die zum einen nicht in Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelerzeugung stehen und zum anderen direkt aromatische Rohstoffe liefern.

Zu der sogenannten „Non-Food“ Biomasse zählen vornehmlich Holz, Stroh und Gras. Diese enthalten in großen Mengen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Die Cellulose wird vorwiegend zur Gewinnung des Zellstoffs aus dem Holz isoliert. Dazu sind aktuell zwei chemische Aufschlussverfahren etabliert, das Sulfitverfahren (3%) und das meist verwendete Sulfat- bzw. Kraftverfahren (97%) [4]. Bei diesen Verfahren fallen weltweit etwa 160 Mio.t Ablagen (Trockenmasse) an [4–6]. Diese enthalten 30-50% aromatische Ligninabbauprodukte, das entspricht 48-80 Mio. t aromatischer Verbindungen pro Jahr [6–8].

Aktuell werden die Ablagen zur energetischen Nutzung verbrannt, wobei die anorganischen Chemikalien zurückgewonnen werden. Da die Trockenmasse der Ablagen nach dem Aufschlussverfahren jedoch nur 13-18 % beträgt, wird die Energieeffizienz durch das Verdampfen des Wassers stark gesenkt [6,9]. Trotz dieses großen Nachteils und des hohen Potentials der aromatischen Ligninabbauprodukte zur stofflichen Nutzung werden bislang nicht mal 1 % der Ligninabbauprodukte aus dem Kraft-Verfahren als Edukte in der chemischen Industrie eingesetzt.

Doch allein durch die Papier- und Zellstoffindustrie könnten etwa 50% des jährlichen Bedarfs von aufbereitetem Erdöl für die stoffliche Nutzung durch die aromatischen Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffquellen ersetzt werden.

Perspektivisch stellt die Lignocellulose-Bioraffinerie eine weitere große Quelle Lignin-haltiger Verbindungen dar. Angelehnt an die petrochemischen Verfahren wird die „Non-Food“ Biomasse dabei mit dem Organosolv-Verfahren in der Pilotanlage in Leuna chemisch aufgeschlossen und die Bestandteile voneinander getrennt. Während die Verzuckerung von anfallender Cellulose und Heimcellulosen bereits erfolgreich angewendet wird, ist die Verwendung der Ligninabbauprodukte nach heutigen Kenntnissen noch nicht effizient möglich. Um jedoch das hohe Potential der aromatischen Ligninabbauprodukte zu nutzen und zukünftig den Bedarf an aromatischen Verbindungen für die stoffliche Nutzung in der

chemischen Industrie über Ligninabbauprodukte decken zu können, sind Untersuchungen zur Qualität und der Zusammensetzung der Aromaten notwendig.

Aus diesem Grund sollen in dieser Arbeit die Ablaugen aus dem bereits etablierten Kraft-Verfahren der Zellstoffindustrie und dem neuartigen Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie in Bezug auf die Zusammensetzung, die Fraktionierung und die Nutzbarmachung der Inhaltsstoffe untersucht werden.

Da bei dem Kraft-Verfahren nach derzeitigem Stand der Technik lediglich eine Prozesskontrolle anhand der Kappazahl (Ligningehalt im Zellstoff) durchgeführt wird, um die Qualität des Zellstoffs zu überprüfen, sollen in dieser Arbeit 14 Chargen der Ablauge in Bezug auf die Konstanz der Zusammensetzung der Ablaugen miteinander verglichen werden. Dabei sollen folgende Parameter untersucht werden: Bestimmung des pH-Wertes und der Trockenmasse, die Analyse der flüchtigen Verbindungen, des Ligningehalts, der thermischen Zersetzung sowie der anorganischen Bestandteile. So sollen Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Ablauge im aktuellen Prozess gemacht werden und Rückschlüsse auf die Prozesssteuerung gezogen werden.

In dem aktuellen Verfahren wird die Anorganik nach der Verbrennung zurückgewonnen und wiederverwertet. Eine solches Recycling der Anorganik ist sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht von großem Interesse. Daher sollen alternative Verfahren zur Fraktionierung der anorganischen Prozesschemikalien und der Ligninabbauprodukte entwickelt bzw. optimiert werden. Unter diesem Gesichtspunkt sollen sukzessive Fällungen durchgeführt und die Ligningehalte, die Mengen an Natrium und Schwefel sowie das thermische Verhalten bestimmt werden.

Auch in der wirtschaftlich aufstrebenden Lignocellulose-Bioraffinerie sind bisher kaum großtechnische Anwendungen für die Verwertung der Ligninabbauprodukte aus den Ablaugen bekannt. Aus diesem Grund soll auch die Ablauge der Lignocellulose-Bioraffinerie analysiert werden. Während Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Ablaugen durch die ständige Änderung der Prozessparameter zur Zeit nicht sinnvoll sind, sollen zwei Chargen der Ablauge aus dem Organosolv-Aufschluss mit unterschiedlichen Katalysatormengen

untersucht werden. Daraufhin sollen Verfahren zur Fraktionierung der Ligninabbauprodukte und der Hemicellulosen verglichen und optimiert werden. Die Durchführbarkeit, die Ausbeuten, der Schwefel- und der Ligningehalt sollen Rückschlüsse über die optimale Wahl der Methode ermöglichen.

Anschließend soll die Fraktion der isolierten Ligninabbauprodukte mittels gaschromatographischer Analyse mit massenspektrometrischer Detektion charakterisiert werden, um so die aliphatischen sowie die mono- und dimeren aromatischen Verbindungen in den Ligninabbauprodukten der Lignocellulose-Bioraffinerie zu bestimmen und eine Aussage zur Komplexität der Proben machen zu können.

Eine Möglichkeit die Komplexität der Proben gegebenenfalls zu verringern, könnte die Thermolyse der Ablaugen bzw. der isolierten Ligninabbauprodukte sein. Dabei sollen Proben des Organosolv-Verfahrens in einem Röhrenofen thermolysiert und das Kondensat gesammelt werden. Anschließend soll das Kondensat mit Hilfe von Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) bzw. der zweidimensionalen comprehensiven Gaschromatographie (GCxGC-MS) untersucht werden. In Anlehnung an industrielle Verfahren zur Verwertungen von Abfällen (Pyrolyse) soll anschließend ein Vergleich zwischen der Thermolyse und der Pyrolyse der Ligninhaltigen Ablaugen erfolgen.

Außerdem soll die Übertragbarkeit dieser thermischen Behandlung für das Kraft-Verfahren diskutiert werden. Auf Basis dieser Ergebnisse sollen Aussagen zur möglichen Nutzbarmachung der aromatischen Verbindungen in den Ablaugen sowie zu potentiellen Anwendungsmöglichkeiten der aromatischen Verbindungen getroffen werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Holz – eine wichtige Rohstoffquelle

Weltweit sind derzeit rund 4 Mrd. Hektar der Erdoberfläche von Wald bedeckt. Dies entspricht einem Anteil von 31 % der Landfläche, womit Holz eine bedeutsame Quelle für nachwachsende Rohstoffe darstellt [10]. Obwohl Holz bereits seit vielen Jahrhunderten industriell genutzt wird, wurde die Zusammensetzung des Holzes erst 1839 durch Payen erforscht. Dabei fand er heraus, dass Holz neben Cellulosefasern aus mindestens einer weiteren „verkrustenden“ Komponente besteht [11,12]. Erst durch spätere Untersuchungen von Schulze im Jahre 1857, die zeigten, dass neben Cellulose hauptsächlich Lignin und Hemicellulosen im Holz enthalten sind, entstand der Name „Lignin“ [13,14].

Je nach Holzgattung und Holzart unterscheiden sich die Gehalte von Cellulose, Lignin, Hemicellulosen und Extraktstoffen deutlich [15]. Während der Gehalt an Cellulose sowohl im Laub- als auch im Nadelholz bei etwa 40-44 % liegt, können die Hemicellulose- und Ligninanteile je nach Holz zwischen 15-35 % variieren [11,16]. In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen verschiedener, regional bedeutsamer Holzarten aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener Hölzer [11]; [%] bezogen auf Trockenmasse des Holzes (atro: Absolut trocken)

Holzgattung	Holzart	Cellulose [%]	Lignin [%]	Hemicellulose [%]	Extraktstoffe [%]
Nadelholz	Fichte	41,7	27,4	28,3	1,7
	Kiefer	40,0	27,7	28,5	3,5
Laubholz	Buche	39,4	24,8	33,3	1,2
	Birke	41,0	22,0	32,4	3,2

Der Extraktstoffanteil variiert je nach Holzart, Standort, Stammhöhe und Alter des Baums. Mit Hilfe unpolarer bis mittelpolarer Lösungsmittel können beispielsweise freie Fett- und Harzsäuren, Fette, Sterine, Kohlenwasserstoffe und Terpene aus dem Holz extrahiert werden. Weitere Inhaltsstoffe, dessen Gehalt sich aus den übrigen Prozenten erschließt, sind zum Beispiel diverse Salze, die als Mineralstoffe aus dem Boden aufgenommen werden [16–18]. Dabei handelt es sich vorwiegend um Alkali- und Erdalkalicarbonate, aber auch Schwefel-

und Phosphatverbindungen sind in kleinen Mengen (Gesamt < 10 % bezogen auf die Gesamtanorganik) enthalten [17].

Die Cellulose, die mit etwa 40 % den größten Anteil im Holz darstellt, ist ein kristallines lineares Polymer, welches aus Anhydro-D-Glucopyranoseeinheiten aufgebaut ist. Diese sind untereinander durch β -(1,4)-glycosidische Bindungen miteinander verknüpft (Abbildung 1) [12].

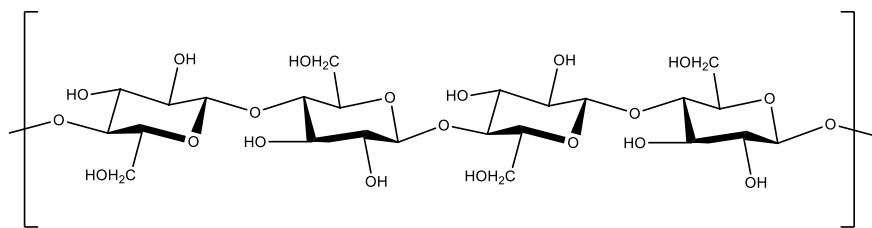


Abbildung 1: Struktur der Cellulose [12]

Die Hemicellulosen bestehen aus verschiedenen Zuckern und sind im Vergleich zur Cellulose kurzkettiger und zum Teil verzweigt. Die wichtigsten Vertreter dieser Monosaccharide sind α -L-Arabinose (Ara), β -D-Xylose (Xyl), β -D-Mannose (Man), α -D-Galactose (Gal), D-Glucose (Glu) und 4-O-Methyl- α -D-Glucuronsäure (Me-GluA) [15]. Das prozentuale Verhältnis der bedeutendsten nicht-glycosidischen Zucker in verschiedenen Holzarten ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Nicht-glycosidische Einheiten der Hemicellulosen in verschiedenen Hölzern [15] ; [%] bezogen auf Holz atro

	Holz	Man [%]	Xyl [%]	Gal [%]	Ara [%]	Me-GluA [%]
Nadelholz	Fichte	53,8	22,1	11,1	4,7	7,1
	Kiefer	42,8	19,0	22,7	7,4	8,2
Laubholz	Buche	3,3	69,6	5,1	2,6	17,6
	Birke	9,5	74,6	2,1	1,2	10,8

Auffallend sind besonders die Unterschiede zwischen Nadel- und Laubholz. Während im Nadelholz besonders Mannose enthalten ist, lässt sich in Laubhölzern bevorzugt Xylose als nicht-glucosidischer Zucker nachweisen.

2.2. Natives Lignin

Lignin (lat. lignum: Holz) ist ein heterogenes Polymer und stellt nach Cellulose das zweithäufigste Biopolymer dar [19]. Aufgrund der Komplexität und der Variabilität der Ligninpolymerstruktur ist eine exakte Strukturaufklärung trotz jahrelanger intensiver Forschung noch immer nicht möglich [14].

Nachdem Kalb 1932 Lignin unpräzise als komplexe Substanz oder als Zellmembranbestandteil, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sowie einer Vielzahl von Methoxygruppen definierte, gelang es Freudenberg 1959 eine Modellstruktur für Lignin aus Fichtenholz zu entwickeln [20]. 15 Jahre später veröffentlichte Nimz eine Modellvorstellung von der Struktur des Buchenlignins (Abbildung 2).

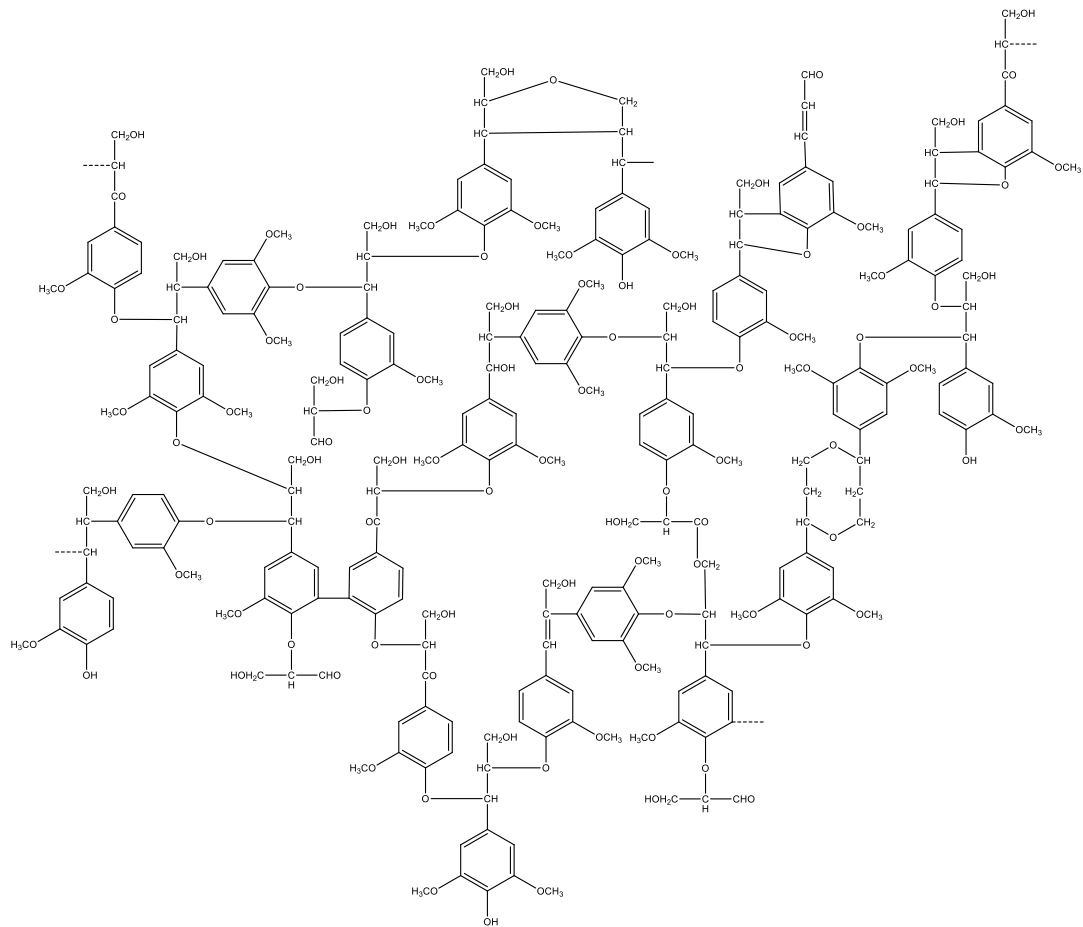


Abbildung 2: Modellvorstellung einer Ligninstruktur von Buchenholz nach Nimz [21]

Wie in der Abbildung dargestellt, ist Lignin aus drei unterschiedlichen Phenylpropaneinheiten aufgebaut [22]. Diese drei Monomereinheiten, die auch Monolignole genannt werden, unterscheiden sich ausschließlich im Methoxylierungsgrad an der 3- und 5-Position (Abbildung 3) [23].

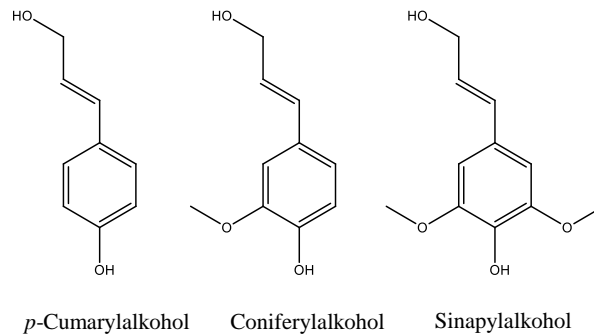


Abbildung 3: Struktur der Monolignole [11]

Während Nadelhölzer vorwiegend aus Monolignolen des Coniferylalkohols bestehen, sind die Lignine in Laubhölzern zum Großteil aus Coniferyl- und Sinapyleinheiten aufgebaut. Der p -Cumarylalkohol ist hauptsächlich in Gräsern zu finden und tritt bei verholzten Pflanzen nur in geringen Mengen auf (Tabelle 3). Zusätzlich zur Pflanzenart wird die Zusammensetzung des Polymers von der Ontogenese (Individualentwicklung) der Pflanzen beeinflusst [19].

Tabelle 3: Anteile der Monolignole in verschiedenen Pflanzenarten [19]; [%] bezogen auf Holz atro

Pflanzenart	p -Cumarylalkohol [%]	Sinapylalkohol [%]	Coniferylalkohol [%]
Nadelholz	≤ 5	Spuren	≥ 95
Laubholz	≤ 8	46-75	25-50
Gräser	5-33	20-54	33-80

Trotz der geringen Anzahl an Monomerbausteinen entsteht aufgrund diverser Verknüpfungsmöglichkeiten ein heterogenes, komplexes Biopolymer. Dieses resultiert aus zahlreichen radikalischen Polymerisationen der drei Monomere [11,24]. Die Reaktionen aus der Biosynthese des Lignins werden an dieser Stelle nicht detailliert erläutert, sind jedoch in der Fachliteratur ausgiebig diskutiert [11,25]. Zur Darstellung der unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten wird zunächst die für Lignin gängige Nomenklatur in Abbildung 4 erläutert.

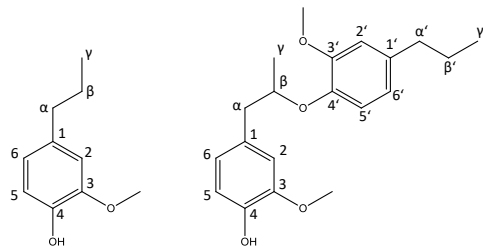
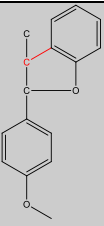
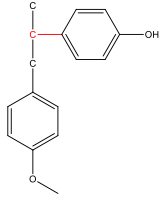
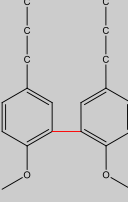
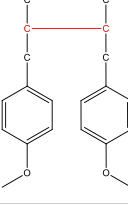
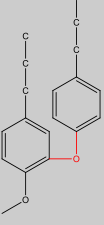
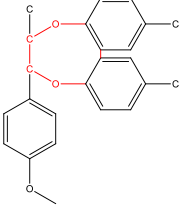


Abbildung 4: Nomenklatur monomerer und dimerer Ligninbruchstücke [26]

Die Verknüpfung eines Monolignols am β -Kohlenstoff mit dem Sauerstoff an 4-Position eines weiteren Monolignols, wie sie in Abbildung 4 dargestellt ist, ist die häufigste Bindung im Lignin (Tabelle 4). Im Nadelholz beträgt der Anteil der β -O-4'-Bindung rund 40-51 %, während im Laubholz etwa 50-60 % der Monomere über β -O-4'-Bindungen verknüpft vorliegen [27]. α -O-4' und 4-O-5'-Bindungen sind weitere Verknüpfungsmöglichkeiten über Etherbindungen, die mit bis zu 8 % deutlich seltener in Laub- und Nadelholz auftreten. Des Weiteren gibt es eine Vielzahl verschiedener Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen, wie z.B. die β -5'-oder der 5-5'-Bindung, die im Nadelholz mit jeweils circa 9-13 % die häufigsten Bindungsmöglichkeiten über zwei Kohlenstoffe darstellen [27].

Tabelle 4: Bindungsarten im Nadel- und Laubholz [27–30]

Bindungsart	Strukturbeispiele	Häufigkeit pro 100 C9-Einheiten	
		Nadelholz (Fichte)	Laubholz (Buche)
β -O-4'		40-51	50-60
α -O-4'		6-8	6-8

β -5'		9-12	3-6
β -1'		2-7	7
5-5'		9-13	3-5
β - β '		2-3	3
4-O-5'		3-4	3-7
Dibenzodioxocin		3-4	n.b.

1995 entdeckte Karhunen et al. eine neue Bindungsart unter Bildung eines 8-Rings im Lignin, die Dibenzodioxocin-Bindung [31,32]. Diese Verknüpfung kann durch die Reaktion von O,O'-Dihydroxybiphenyl-Einheiten mit einem Coniferylalkohol entstehen und beeinflusst die Ligninreaktivität deutlich [28,32].

Des Weiteren bestehen auch kovalente Bindungen zwischen Lignin und den Hemicellulosen im Holz, die in der Literatur als Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe (LCC) beschrieben werden [33–35]. Ein möglicher LCC über eine α -O-4'-Bindung ist in Abbildung 5 dargestellt.

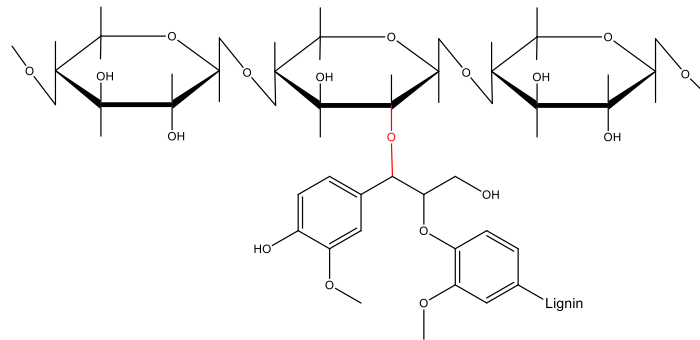


Abbildung 5: Lignin-Kohlenhydrat-Komplex (LCC) [36]

Neben den verschiedenen Bindungsarten wird die Reaktivität des Lignins vor allem von einer Vielzahl verschiedener funktioneller Gruppen, wie z.B. phenolischer Hydroxygruppen (Ar-OH) oder auch aldehydischer Funktionalitäten (R-CHO) beeinflusst [26,37]. Die Methoxy-Gruppen weisen hingegen nur eine geringe Reaktivität auf, so dass diese bevorzugt zur Charakterisierung von Lignin herangezogen werden. In Tabelle 5 ist eine Übersicht der funktionellen Gruppen in einem Fichtenholz-Lignin dargestellt. Die phenolischen Hydroxygruppen sind ebenso wie Carbonyle und die aliphatische Hydroxygruppen meist in die Bindungen im Ligningerüst eingebunden, so dass nur ein geringer Anteil als freie -OH vorliegen [26].

Tabelle 5: Funktionelle Gruppen im Nadelholz [37]; [%] bezogen auf Holz atro

Funkt. Gruppe	Anteil [%]	Häufigkeit pro C₉-Einheit
-OCH ₃	15,6	0,92
Ar-OH	2,97	0,32
Aliph-OH	9,29	1,00
R ₂ -CO	2,60	0,17
R-CHO	0,46	0,03

Trotz zahlreicher, intensiver Forschungen zum Aufbau von Lignin im Holz konnte bis heute die Struktur nicht vollständig geklärt werden. So veröffentlichten Crestini et al. erst 2011 die These, dass Lignin nicht, wie lange Zeit angenommen, als dreidimensionales Polymer im Holz vorliegt, sondern vielmehr aus linearen Oligomeren besteht [38,39]. Somit zeigt sich, dass die Forschungen rund um Lignin im Holz auch in diesem Jahrhundert von immenser Bedeutung sind und weitere Forschungsarbeiten zur endgültigen Strukturaufklärung nötig sind.

2.3. Zellstoffindustrie – Eine Quelle für Ligninabbauprodukte

Zur Nutzung der unterschiedlichen Holzbestandteile, wie z.B. der Cellulose oder des Lignins, ist ein Aufschluss des Holzes notwendig. Die im Laufe der Jahre entwickelten Aufschlussmethoden lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen [40]. Zum einen wurden Methoden entwickelt, bei denen das Lignin als Feststoff verbleibt, während die anderen Holzbestandteile wie die Cellulose und Hemicellulosen gelöst werden. Diese Verfahren, bei denen Lignin als Primärprodukt erhalten wird, haben das vorrangige Ziel, dass Lignin möglichst strukturell unverändert zu erhalten und so eine qualitative und quantitative Strukturaufklärung durchführen zu können [40]. Zu diesen Aufschlussmethoden zählen u.a. die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure (Klason-Lignin), Salzsäure (Willstätter-Lignin) oder auch mit Schweizers Reagenz (Freudenbergsches Lignin) [17,26,41,42]. Zum anderen gibt es eine Vielzahl von Methoden, bei denen das Lignin bzw. dessen Abbauprodukte in Lösung gebracht werden und als Nebenprodukte anfallen, während die Cellulose und zum Teil auch die Hemicellulosen als Feststoff isoliert werden können [11]. Im Folgenden werden Methoden aus der zweiten Gruppe detaillierter vorgestellt, da diese in der Papier- und Zellstoffindustrie im großen Maße verwendet werden.

Die Papier- und Zellstoffindustrie stellt weltweit einen sehr bedeutsamen Industriezweig dar. Die Aufschlussverfahren dienen der Isolierung von Cellulose aus Holz in der Industrie. Weltweit werden mit diesen Verfahren jährlich ca. 132 Mio. t Zellstoff aus Holz isoliert,

wobei etwa die gleichen Mengen Reststoffe in Form von Ablaugen anfallen [4,43]. Neben Anorganik und Zuckern sind vor allem Bruchstücke des Lignins in den Ablaugen enthalten.

Die chemischen Aufschlussverfahren unterscheiden sich vornehmlich aufgrund der eingesetzten Chemikalien. Je nach Wahl des Holzaufschlusses finden unterschiedliche Reaktionen am Holz statt. Dabei kommt es zur Spaltung des Ligninpolymers und zur Steigerung der Hydrophilie der Ligninabbauprodukte. Die Ligninbruchstücke werden wasserlöslich und können vom unlöslichen Zellstoff abgetrennt werden [44].

Im Folgenden wird das industriell bedeutsamste Aufschlussverfahren, das Sulfat- bzw. Kraft-Verfahren erläutert und mögliche Reaktionen, die während des Holzaufschlusses stattfinden können, aufgezeigt.

Das im Weiteren nicht ausführlicher dargestellte Sulfitverfahren beruht auf Sulfonierungen, die mit einer Bindungsspaltung einhergehen. Damit werden die Ligninbruchstücke wasserlöslich und können vom Zellstoff abgetrennt werden [11].

2.3.1. Kraft-Verfahren

Der Aufschluss bei dem sogenannten Sulfat-Verfahren, das auch häufig als Kraft-Verfahren bezeichnet wird, geht auf das Jahr 1854 zurück. Damals stellten Watt und Burgess ihre Idee zur Isolierung von Zellstoff aus dem Holz mit Natriumhydroxid-Lösung und erhöhten Temperaturen vor, verwirklichten diese jedoch nicht [45]. Eaton et al. entdeckten 1870, dass eine Delignifizierung von Holz mittels Natriumhydroxid und Natriumsulfid möglich ist [46]. Nur 9 Jahre später (1879) erfolgte durch Dahl et al. die Inbetriebnahme einer großtechnischen Anlage [47,48].

Aktuell wird das Sulfat-Verfahren mit rund 97 % der Weltproduktion am häufigsten zur chemischen Zellstoffgewinnung aus Holz eingesetzt, wobei rund 160 Mio. Tonnen Schwarzlauge (SL) pro Jahr anfallen [4,6,8,11]. Dieses Verfahren ist vor allem in der Qualität der gewonnenen Zellstoffe begründet. Die hohe Festigkeit der Zellstoffe hat dem Verfahren auch den bereits erwähnten Begriff „Kraft-Verfahren“ verliehen. Zudem bietet der Prozess

einige Vorteile, wie die Nutzung diverser Holz- und Gräserarten, kurze Aufschlusszeiten sowie eine gute Chemikalienrückgewinnung [46,49]. Nachteile dieses Verfahrens sind, neben den geringen Zellstoffausbeuten, besonders die kosten- und zeitintensive Aufreinigung des Zellstoffs (Bleichung) und der Chemikalienrückgewinnung sowie die hohen Umweltbelastungen durch Emissionen leichtflüchtiger und zum Teil schwefelhaltiger Substanzen [42,50]. Bei diesem Verfahren werden Holzhackschnitzel mit einer alkalischen Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid (auch Weißlauge genannt) versetzt und bei erhöhter Temperatur ($\sim 160\text{-}180^\circ\text{C}$) und Druck (7-11 bar) behandelt (Abbildung 6) [42,43,51].

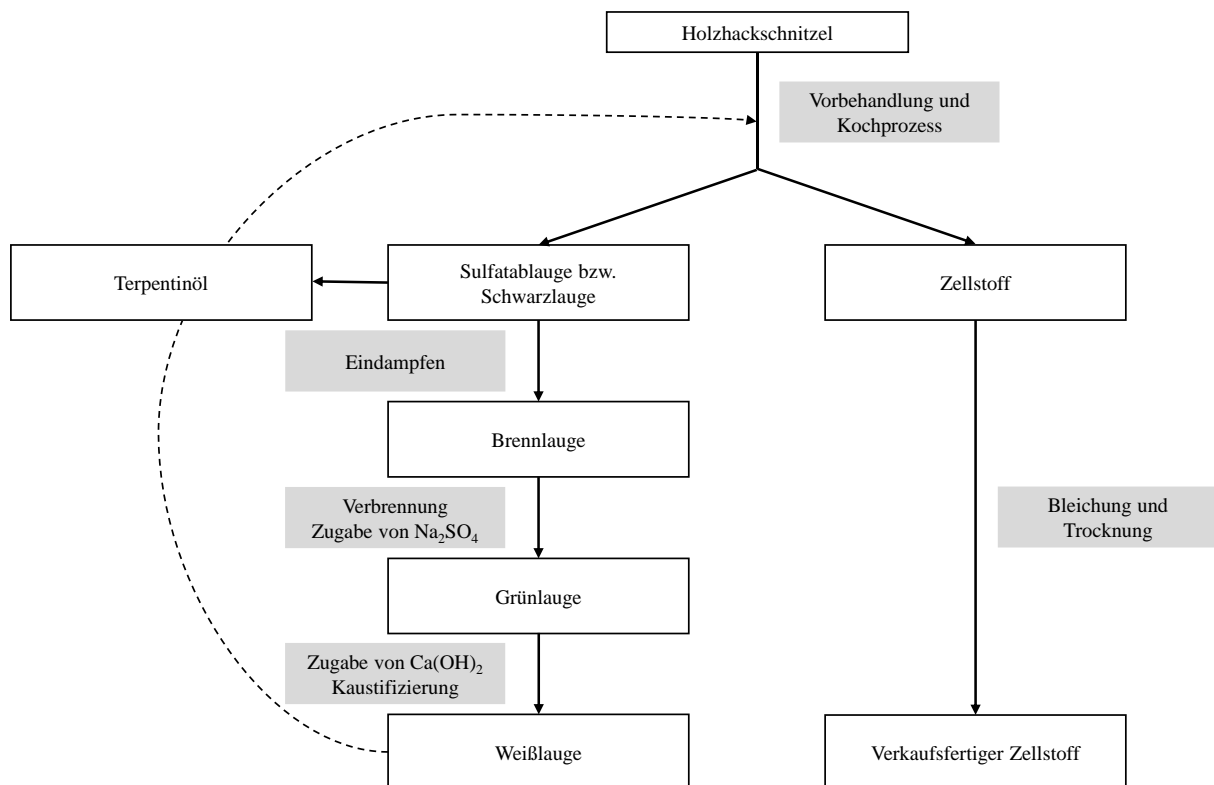


Abbildung 6: Vereinfachtes Fließdiagramm des Sulfatverfahrens [43]

Der Zellstoff, der als Feststoff in der Lösung verblieben ist, wird isoliert, geblichen und getrocknet. Aus der Schwarzlauge werden zunächst leichtflüchtige Substanzen, das sogenannte Terpentinöl, entfernt [52]. Die Ablauge wird durch Verdampfen von Wasser auf eine Trockenmasse von rund 75 % eingengt. Dabei werden die Harz- und Fettseifen, die sich

an der Oberfläche der Schwarzlauge bilden, bei einer Trockenmasse von ungefähr 25 % abgeschöpft [52]. Anschließend wird die Brennlauge in einen Laugenkessel überführt und verbrannt. Dabei werden organische Bestandteile wie z.B. die Ligninabbauprodukte und Carbonsäuren pyrolysiert. Die dabei entstehende Energie wird der Stromerzeugung zugeführt, während die anorganischen Chemikalien reduziert werden, so dass sich nach Zugabe von Natriumsulfat eine Schmelze am Kesselboden bildet. Dabei wird zum Teil Natriumsulfid regeneriert, das dem Prozess wieder zugeführt werden kann (Abbildung 7). Dieses reagiert jedoch auch teilweise mit Wasser und Kohlenstoffdioxid weiter zum Natriumcarbonat, welches im Anschluss kaustifiziert wird [11]. Diese Reaktionen stellen allerdings nur den groben Prozessverlauf dar, berücksichtigen hingegen Nebenreaktionen, wie z.B. die Dissoziation von Kohlenstoffdioxid nicht.

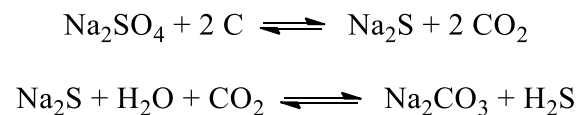


Abbildung 7: Reaktionen im Rückgewinnungskessel nach Na₂SO₄-Zugabe [11]

Wie in Abbildung 8 dargestellt, wird der Schmelze während der Kaustifizierung Calciumhydroxid hinzugesetzt, so dass Natriumhydroxid zurückgewonnen werden kann [11].

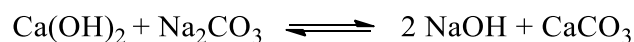


Abbildung 8: Reaktion während der Kaustifizierung [11]

Der zurückbleibende Kalkschlamm (Calciumcarbonat) wird durch weitere Verbrennung zu Calciumoxid umgesetzt, welches durch Hydrolyse zu Calciumhydroxid weiterreagiert (Abbildung 9). Dieses kann anschließend in den Chemikalienkreislauf rückgeführt werden.

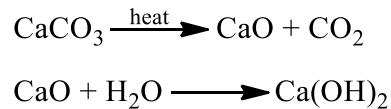


Abbildung 9: Rückgewinnung des Calciumhydroxids [11]

2.3.1.1. Abbaureaktionen am Holz während des Kraft-Verfahrens

Während des Kochprozesses der Holzhackschnitzel finden verschiedenste Reaktionen am Holz statt, die dazu führen, dass das Lignin abgebaut und somit wasserlöslich wird, während der Zellstoff weitestgehend stabil als Feststoff in der Lösung verbleibt. Im Folgenden sollen die wichtigsten Reaktionen, die zum Abbau des Lignins im Kraft-Verfahren führen, dargestellt werden. Während die Hemicellulosen, Cellulose sowie die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Lignin unter alkalischen Bedingungen weitestgehend stabil sind, werden die Kohlenstoff-Sauerstoff-Verknüpfungen im Lignin beim Kraft-Verfahren zumeist angegriffen und gespalten, so dass die Hydrophilie der Bruchstücke stark erhöht wird und diese wasserlöslich werden [53].

Wichtiger Ausgangspunkt für viele Reaktionen zur Delignifizierung ist die Bildung des para-Chinonmethids, die in Abbildung 10 dargestellt ist [53–55]. Das Chinonmethid bildet sich im Alkalischen aus phenolischen Strukturen und stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Delignifizierung dar [56].

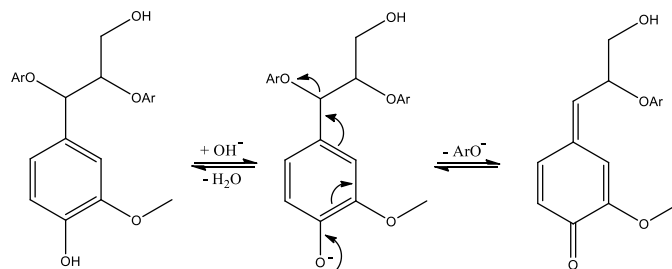


Abbildung 10: Intermediat-Bildung des Chinonmethids aus phenolischen Strukturen [11,55,57]

Bei der Bildung des Chinonmethid-Intermediats handelt es sich um die Eliminierung des Arylrestes an β -Arylether-Verbindungen. Das Intermediat kann im Folgenden über

verschiedene Reaktionswege, wie z.B. Additions-, Eliminations- und Elektronentransferreaktionen weiterreagieren (Abbildung 11).

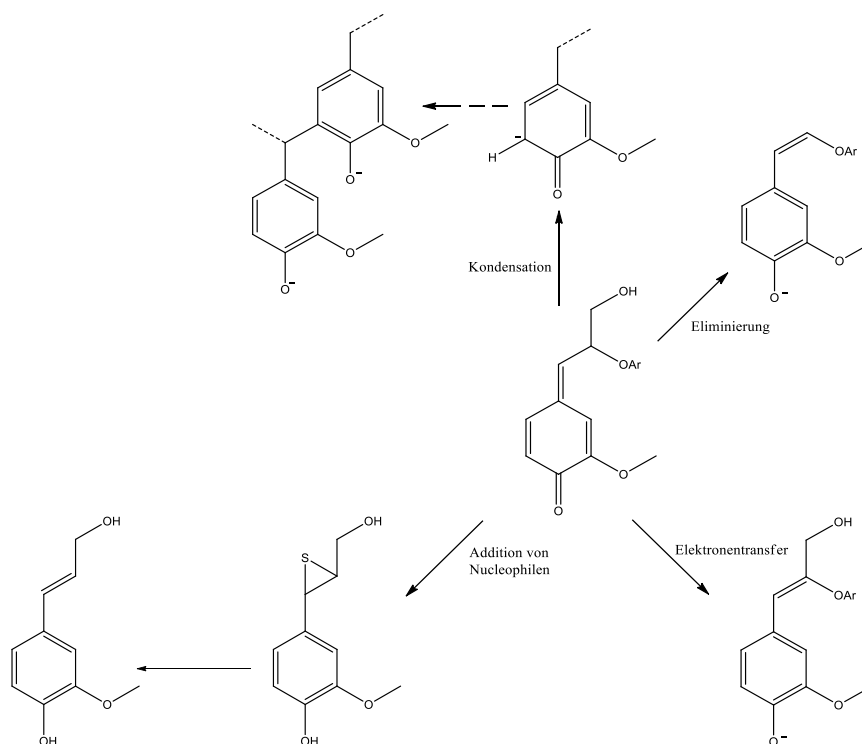
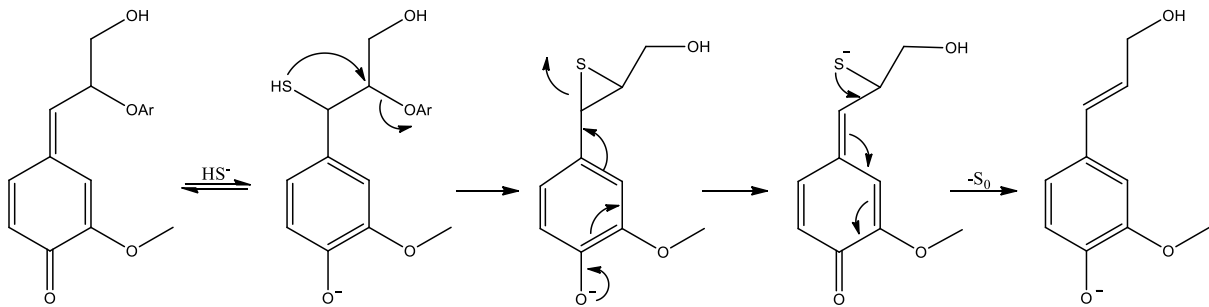


Abbildung 11: Reaktionen des Chinonmethid-Intermediats [53,58]

Da die reaktiven Hydrogensulfid-Ionen (HS^-), die als Aufschlussreagenz verwendet werden, eine höhere Nucleophilie als Hydroxid-Ionen besitzen, erfolgt eine nucleophile Addition der HS^- -Ionen an dem α -C Atom des Chinonmethids, die mit einer Rearomatisierung einhergeht. Wie in Abbildung 12 dargestellt, kommt es anschließend zu einer Thiiran-Bildung mit dem α - und β - Kohlenstoff. Bei der folgenden Ringöffnung wird elementarer Schwefel unter Ausbildung einer Doppelbindung zwischen dem α - und β - Kohlenstoff abgeschieden [58].

Abbildung 12: Nucleophile Addition von HS^- an dem Chinonmethid-Intermediat [53,55,56,58,59]

Neben der nucleophilen Addition der Hydrosulfid-Ionen an das Chinonmethid-Intermediat, was den wichtigsten Reaktionsweg zum Abbau des Lignins im Kraft-Verfahren darstellt, sind auch Eliminierungsreaktionen von Bedeutung [59]. Dabei wird die Hydroxymethyl-Gruppe in γ -Position unter Bildung von Formaldehyd eliminiert, so dass ein Enolether entsteht (Abbildung 13).

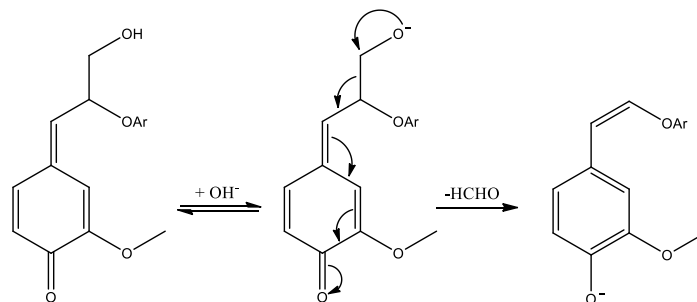


Abbildung 13: Eliminierung an dem Chinonmethid-Intermediat [56,59]

Während die Bildung der Chinonmethid-Struktur und die Folgereaktionen (Abbildung 10-13) unter milderen Bedingungen ablaufen, sind zur Spaltung nicht-phenolischer Substanzen drastischere Bedingungen nötig (höhere Temperatur und höherer pH-Wert), so dass während des Prozesses zuerst phenolische und dann nicht-phenolische Substanzen delignifiziert werden [60]. Bei den nicht-phenolischen Substanzen wird eine α -Hydroxylgruppe in der alkalischen Lösung deprotoniert. Dies führt zu einer Spaltung der Etherbindung unter Ausbildung eines Oxirans (Abbildung 14) [61].

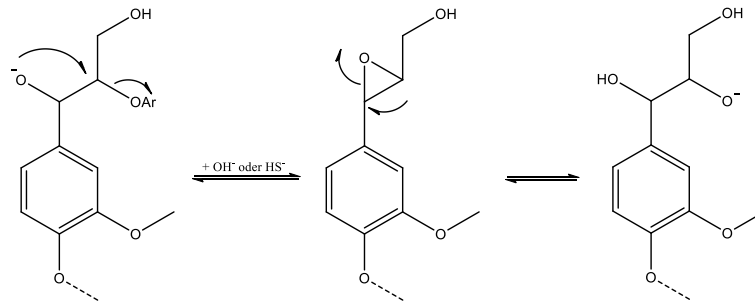


Abbildung 14: β -O-4'-Spaltung nicht-phenolischer Strukturen [58,61,62]

Eine weitere wichtige Reaktion während des Kraft-Verfahrens ist die Demethylierung an den Methoxygruppen. Dabei entstehen Alkylschwefelverbindungen, die einen unangenehmen Geruch erzeugen [58].

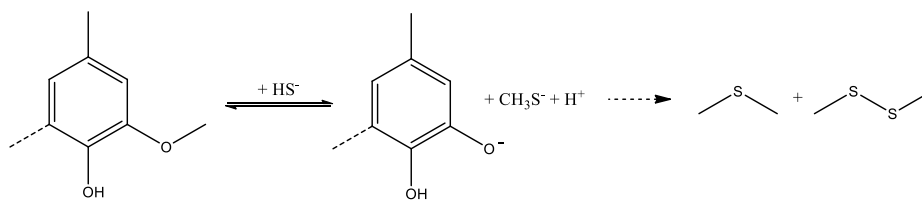


Abbildung 15: Demethylierung an den Methoxygruppen der Aromaten [53,55,58]

Die dargestellten Reaktionen führen zum Abbau des Ligninpolymers im Kraft-Verfahren. Der vollständige Abbau zu Monomeren wird jedoch durch Kondensationsreaktionen unterbunden.

2.3.1.2. Kondensationsreaktionen während des Kraft-Verfahrens

Der Holzaufschluss lässt sich grob in drei Phasen unterteilen, die Initialphase, die Hauptphase und die Reststoffphase [11]. Besonders zum Ende des Kochprozesses, in der Reststoffphase, treten vermehrt Kondensationsreaktionen in Konkurrenz zu dem Abbau des Lignins [11,63]. In dieser Phase werden zwar weitere 10-15 % des Lignins von der Cellulose abgetrennt, jedoch entstehen zahlreiche Kondensationsprodukte der Ligninabbauprodukte durch Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Diese Bindungen sind unter den verwendeten Bedingungen meist stabil und werden im weiteren Prozess nicht mehr gespalten [64]. In der

Regel handelt es sich um die Kondensation einer aromatischen Struktur an der freien 5-Position, da die ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxy-Funktion eine hohe aromatische Reaktivität aufweist und damit für elektrophile Substitutionen leicht zugänglich ist. An dem negativ geladenen Kohlenstoff ist die Substitution von Kohlenstoffen anderer Einheiten möglich [24]. Das, bei der Eliminierungsreaktion freigesetzte Formaldehyd reagiert mit den Phenoxy-Anionen zu Diarylmethanstrukturen (Abbildung 16) [24].

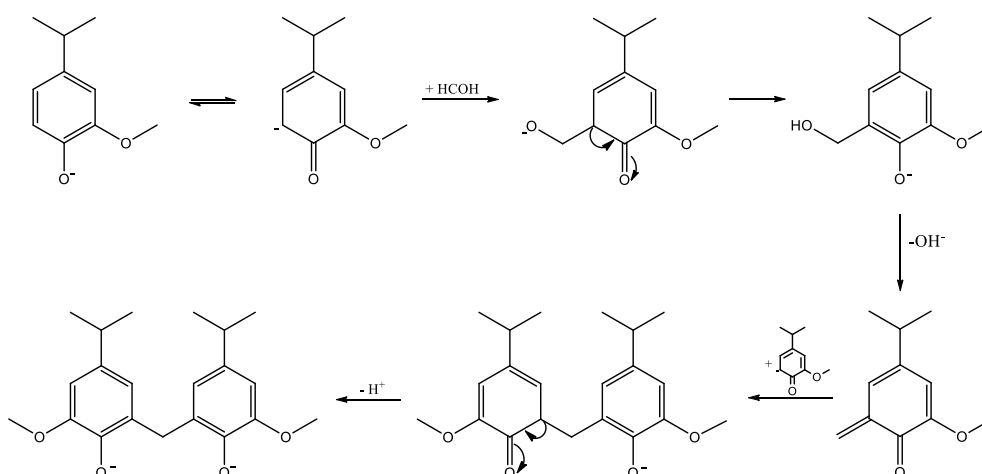


Abbildung 16: Kondensationsreaktion zur Diarylmethanstruktur [53,65]

Die Bildung von neuen α -5'-Bindungen ist ebenfalls eine häufig beobachtete Kondensationsreaktion. Ausgehend von der Chinonmethid-Struktur reagieren diese mit externen Nucleophilen, wie z.B. Hydroxide oder Hydrosulfid-Ionen.

Wie in Abbildung 17 zu sehen, steht der Ablauf der Reaktion im direkten Zusammenhang zu dem Substituenten in β -Position [58]. Handelt es sich um eine gute Abgangsgruppe, wie z.B. einer Aroxy-Funktion, so ist die Ausbildung von Ringstrukturen über den α -Kohlenstoff gegenüber Kondensationsreaktionen bevorzugt. Im Gegenteil dazu führen schlechte Abgangsgruppen (z.B. Alkyl- oder Aryl-) zur Addition an interne Nucleophile, wie dem Cyclohexadienon, das im Gleichgewicht mit dem Phenol steht (Abbildung 16). Dieser reversiblen Addition folgt eine schnelle, irreversible Deprotonierung und Rearomatisierung.

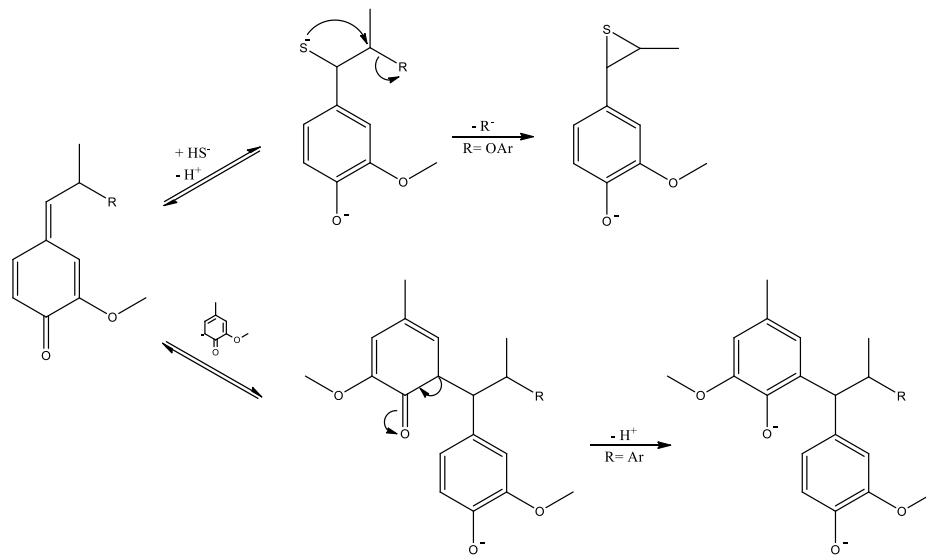


Abbildung 17: Kondensation von externen und internen Nucleophilen an das Chinonmethid-Intermediat [53,55,57,65,66]

Somit können während des Holzaufschlusses eine Vielzahl verschiedenster Kondensationsprodukte entstehen. In Abbildung 18 sind einige literaturbekannte Kondensationsprodukte dargestellt.

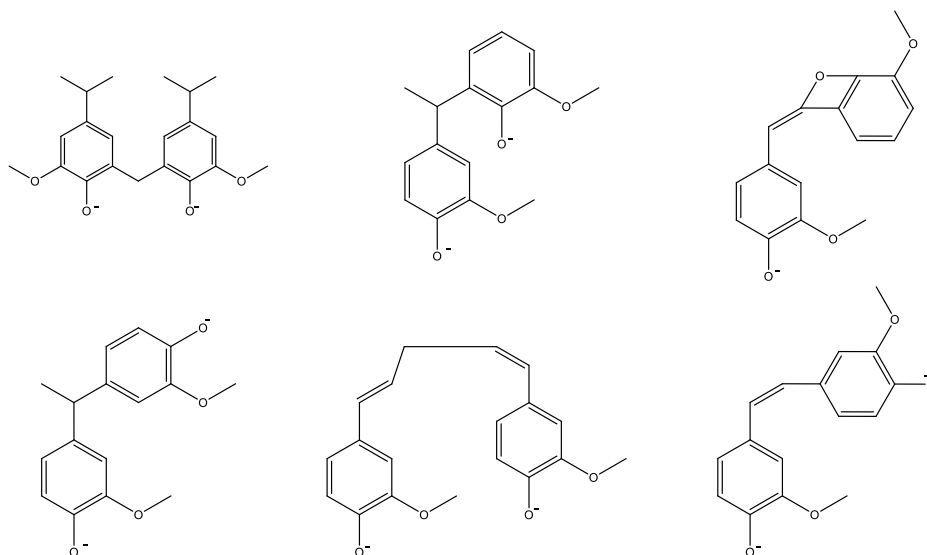


Abbildung 18: Mögliche Kondensationsprodukte aus dem Kraft-Verfahren [55,58]

Gierer et al. untersuchten im Jahre 1986 Kondensationsreaktionen von Ligninbruchstücken mit Kohlenhydraten anhand von Modellsubstanzen. Dabei fanden sie heraus, dass zwar eine

Addition der Kohlenhydrate an der β -Position der Modellsubstanzen generell möglich ist, diese jedoch durch Hydrogensulfid-Ionen stark bis vollständig inhibiert wird [67].

Aufgrund der Vielzahl an Reaktionen, die während des Abbauprozesses entstehen können, handelt es sich bei den Ablaugen um sehr komplexe Gemische mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Substanzen in kleinen Konzentrationen. Die Analytik und Weiterverarbeitung dieser gestaltet sich daher sehr problematisch. Um die Ablaugen später als nachwachsende Rohstoffe nutzen zu können, ist eine Fraktionierung dieser notwendig.

2.3.1.3. Fraktionierung der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren

Im Wesentlichen besteht die Schwarzlauge aus Bruchstücken des Lignins, der Hemicellulosen sowie aus Harzen, Fetten und dem anorganischen Teil der verwendeten Prozesschemikalien. Dabei hängt die Löslichkeit der Ligninbruchstücke vom pH-Wert der wässrigen Lösung ab. Bereits im Jahr 1910 patentierte Hough eine Methode zur Fällung von Ligninabbauprodukten und Harzen aus den Ablaugen durch Zugabe von Säure [68]. Während im alkalischen Medium ($\text{pH} > 12$) die Ligninabbauprodukte dissoziiert vorliegen, führt ein pH-Shift durch Ansäuern zu einer Protonierung der Substanzen [69]. Die meisten Phenole, Carbonsäuren u.ä. sind im Gegensatz zu deren Anionen nicht wasserlöslich und fallen aus der Lösung aus. Dabei wurde angenommen, dass die vorhandene Anorganik gelöst bleibt und somit von der Organik abgetrennt werden kann.

Jedoch berichtete Sarkanen bereits 1963, dass das Ansäuern der Schwarzlauge zu einer undefinierten Substanz mit einem Schwefelgehalt von 2-4 % führt [70]. Marton begründete diese undefinierte Substanz mit dem hydrokolloidalen Verhalten von Lignin bzw. dessen Abbauprodukten in wässrigen Lösungen [59]. Damit einhergehend stellt die Isolierung des Feststoffs mittels Filtration häufig ein Problem dar, da die Poren des Filters aufgrund der gelatineartigen Beschaffenheit des Niederschlags zugesetzt und für die Lösung undurchlässig werden [71,72]. Crocker erklärte dies mit der Erniedrigung der Ionenstärke während der Filtration, so dass ein Teil des Niederschlags erneut gelöst wird. Somit entsteht eine Art Gel, das die Poren der Membran und des Filterkuchens verstopft [30]. Dennoch ist auch bis zur

heutigen Zeit dieser pH-Shift zur Fraktionierung der Kraft-Ablaugen die Methode der Wahl [73–76]. Viele der Arbeiten auf diesem Gebiet beschäftigen sich mit der Bestimmung einzelner Strukturen oder Bindungstypen, wobei die Gesamtheit der Ablauge nicht berücksichtigt wird. Somit spielt in diesen Arbeiten die Reproduzierbarkeit der Fällung eine vernachlässigbare Rolle.

Zur Fällung der Organik aus der Schwarzlaug wurden sowohl verschiedene Säuren, wie Schwefelsäure [77,78], Salzsäure [79] und Phosphorsäure [76], aber auch andere Verfahren wie das Einleiten von Kohlenstoffdioxid [30,80] verwendet. Die Qualität der Niederschläge wurde anhand des Lignin- und Anorganikgehalts sowie über die Ausbeute bewertet. Ein Vergleich zwischen einer Fällung mit Salz- und Schwefelsäure, zeigte, dass der Niederschlag bei der Fällung mittels Salzsäure qualitativ hochwertiger war, während die Schwefelsäure-Fällung zu einer besseren Ausbeute des Niederschlags führte [74]. Sharma und Goldstein postulierten in diesem Zusammenhang, dass die mit HCl isolierten Ligninbruchstücke eine höhere Reaktivität gegenüber Phenolen aufweisen als bei der Fällung mit Schwefelsäure [81,82]. Um die Fällung der organischen Bestandteile näher zu untersuchen, wurden sukzessive Fällungen durchgeführt [69,77]. Garcia et al. beobachteten anhand der Niederschlagsmengen zwei pH-Bereiche; einen zwischen pH 10-11 und einen weiteren Bereich zwischen pH 4-7. Garcia et al. begründeten den Niederschlag im Bereich von pH 10-11 vorwiegend mit dem Ausfällen von Silikaten [77]. Dahingegen postulierte Pastusiak, der ähnliche Ergebnisse erhielt, dass in einem pH-Bereich von 9-11,5 das Dissoziationsgleichgewicht der Phenolate/Phenole erreicht ist und bei niedrigerem pH-Wert unter anderem Carbonate zu Carbonsäuren reagieren [69].

Die bereits von Sarkanen beschriebene chemische Heterogenität der mittels pH-Shift gefällten Substanzen führte zu diversen Versuchen, die Proben durch Lösemittel-Extraktionen aufzureinigen. Dazu konnten Fraktionierungen nach Molekülgröße mittels Extraktionen durchgeführt werden. Bei Kombination von Lösemitteln, wie Aceton – Wasser, Ethylacetat – Methanol, Dichlormethan – Propanol – Methanol – Methanol/Dichlormethan oder Hexan – Diethylether – Dichlormethan – Methanol – Dioxan, konnte ein Anstieg der Molekülmasse

proportional zur Wasserstoffbindungskapazität und der Polarität des Lösemittels beobachtet werden [83–86].

Gellerstedt und Lindfors trockneten den Niederschlag aus den Fällungen mit 3M H₂SO₄ und führten anschließend eine Extraktion mit Pentan durch, um Extraktstoffe und niedermolekulare Substanzen, wie z.B. kleine Mengen Vanillin, Acetoguaiacon sowie elementaren Schwefel zu entfernen [75]. Der Schwefel entsteht während des Ansäuern aus Polysulfiden ((CH₃)₂S_x), die in den alkalischen Ablaugen enthalten sind [75,87]. Anschließend fand eine Aufreinigung mit einem Dioxan-Wasser-Gemisch (9:1) statt, wobei kohlenhydratreiche Substanzen entfernt wurden.

Neben der Komplexität und Heterogenität der Schwarzlauge stellt der Schwefel, der in Form von Natriumsulfid als Chemikalie hinzugegeben wird, ein großes Problem bei der Charakterisierung und Weiterverarbeitung der Ligninabbauprodukte dar. Daher ist das Interesse an der Entwicklung neuer schwefelfreier Verfahrenstechniken zur ganzheitlichen Nutzung von Lignocellulose in den letzten Jahrzehnten stark gewachsen. Ein vielversprechendes Verfahren stellt die Lignocellulose-Bioraffinerie dar.

2.4. Lignocellulose-Bioraffinerie – Rohstoffquelle der Zukunft?

Das Konzept einer Bioraffinerie beruht auf einer vollständigen Umsetzung aller eingesetzten Rohstoffkomponenten zur energetischen und stofflichen Nutzung mit nachwaschenden Rohstoffen. Bioraffinerien beruhen häufig auf Rohstoffen wie Zuckerrüben, Zuckerrohr (Zucker-Bioraffinerie), Kartoffeln oder Getreide (Stärke-Bioraffinerie). Diese stehen jedoch in Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittel-Industrie. Die Lignocellulose-Bioraffinerie nutzt hingegen Non-Food-Biomasse – Holz, Stroh und Gräser. Zu Beginn werden die Rohstoffe zerkleinert und gemahlen. Anschließend erfolgt die Primärraffination, bei der die Lignocellulose unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur und teilweise durch Zusatz chemischer Agenzien aufgeschlossen werden. Auf diese Weise können Cellulose, Hemicellulosen und Lignin isoliert und in der Sekundärraffination weiterverarbeitet werden. Nach ersten Voruntersuchungen wurde 2013 die weltweit erste Pilotanlage einer

Lignocellulose-Bioraffinerie am Fraunhofer-Institut CBP in Leuna in Betrieb genommen. Dabei handelt es sich um einen Aufschluss von Laubhölzern mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch, dem sogenannten Organosolv-Verfahren.

2.4.1. Organosolv-Verfahren

Das Organosolv-Verfahren basiert auf der Delignifizierung von Holz unter Verwendung organischer Lösemittel. Obwohl bereits Kleinert et al. 1931 beschrieb, dass eine Delignifizierung von Holz mit Hilfe von Ethanol:Wasser-Gemischen möglich ist, wurde diesem Prozess bis vor wenigen Jahren industriell wenig Beachtung geschenkt [88]. Erst die Diskussionen über einen nahenden oder bereits überschrittenen „Peak Oil“ führten zum gesteigerten Interesse an einer ganzheitlichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe in Lignocellulose-Bioraffinerien [30,89]. In diesen Verfahren können Cellulose, Hemicellulosen und Ligninabbauprodukte voneinander getrennt und zur energetischen oder stofflichen Nutzung verwendet werden.

Als nachteilig stellten sich jedoch die vergleichsweise hohen Dampfdrücke der Alkohol-Wassergemische und die Brennbarkeit der Alkoholkomponenten heraus [90]. Zudem ist dieses Verfahren aktuell auf die Verwendung von Laubhölzern beschränkt, da ein Aufschluss des Nadelholzes mit dem Organosolv-Verfahren weniger effektiv ist [91–93].

Wie in Abbildung 19 dargestellt, wird das Holz im Organosolv-Verfahren in der Pilotanlage in Leuna unter erhöhten Temperaturen (200°C) und erhöhtem Druck (35 bar) mit Lösemitteln aufgeschlossen [91]. Während die Cellulose als Feststoff verbleibt, werden Ligninbruchstücke und Teile der Hemicellulosen gelöst.

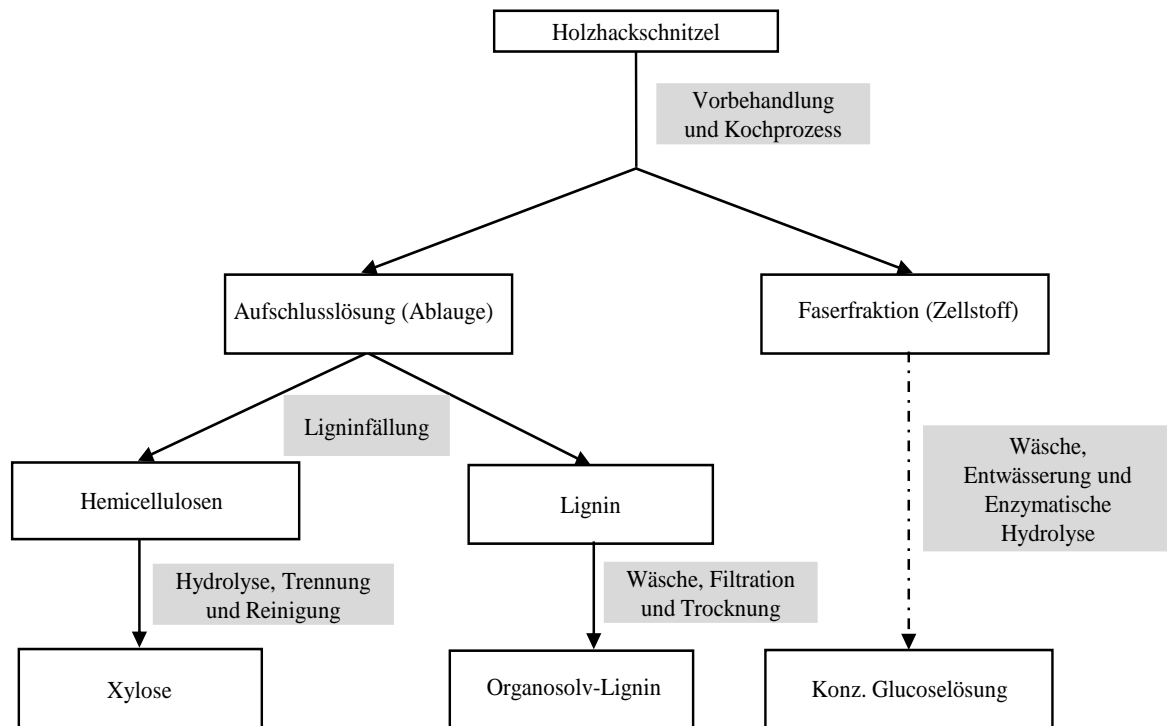


Abbildung 19: Vereinfachtes Fließdiagramm des Organosolv-Verfahrens [91,94]

Die Ligninabbauprodukte werden anschließend durch Zugabe von Wasser oder durch Destillation des Lösungsmittels aus der Aufschlusslösung gefällt und das organische Lösemittel kann zurückgewonnen werden. Daraufhin wird das Lignin bzw. dessen Abbauprodukte gewaschen, abfiltriert und unter Vakuum getrocknet [91]. In dem Filtrat, das zurückbleibt, befinden sich Hemicellulosen, die im Rahmen des Projektes „Lignocellulose-Bioraffinerie“ am Fraunhofer-Institut CBP gereinigt und aufkonzentriert werden [91].

In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl an Lösemitteln und Lösemittelgemischen zur Isolierung von Cellulose aus Holz getestet [50,95]. Eine Übersicht der meist verwendeten Lösungsmittel ist in Tabelle 6 dargestellt. Es wird deutlich, dass neben der Wahl des Lösemittels auch eine mögliche Anwendung von Katalysatoren – häufig werden Mineralsäuren oder Basen verwendet – die Variabilität des Organosolv-Verfahrens steigert.

Tabelle 6: Organosolv-Aufschlüsse aus der Literatur (AQ: Anthraquinon)

Lösemittel	% in Wasser	Katalysator	Literatur
Methanol	30-75	-	[96–99]
	80	MgSO ₄	[100]
	50	NaOH/Na ₂ SO ₃ /AQ	[101]
	50	Essigsäure	[102]
Ethanol	38-75	-	[90,92,97–99,103–106]
	50	NaOH/AQ	[107]
	50	NH ₃	[107]
	70	Mineralsäuren, z.B. H ₂ SO ₄	[92,108]
Butanol	40-60	NaOH	[109,110]
	50-75	-	[98,104,105,111,112]
	50	FeCl ₃ /NaOH	[107]
Phenol	50	Na ₂ CO ₃	[107]
	50	-	[105]
Org. Säuren	90	HCl	[112]
	65-90	HCl	[113]

Je nach Wahl des Lösungsmittels und des Katalysators wird die Ablauge unterschiedlich stark delignifiziert. Grund dafür sind zahlreiche Reaktionen, die während der Delignifizierung ablaufen können, zum Teil jedoch durch die Wahl des Lösungsmittels inhibiert oder bevorzugt werden [105].

2.4.1.1. Abbaureaktionen am Holz während des Organosolv-Verfahrens

Die Reaktionen während des Organosolv-Verfahrens führen zu Bindungsbrüchen am Lignin, so dass dieses gelöst wird. Auch in diesem Prozess führt bevorzugt die Spaltung von Ether-Bindungen zur Löslichkeit der Ligninabbauprodukte [114]. Ausschlaggebend für die Art der Reaktionen und den Grad der Delignifizierung sind Prozessparameter, wie der pH-Wert, sowie physikalische und chemische Eigenschaften des Lösungsmittels und der Katalysatoren, wie Säuren, Basen oder Salzen [115]. Die Zugabe einer Säure steigert die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses, der Abbau des Lignins ist jedoch aufgrund des sauren Charakters des Holzes auch autokatalysiert möglich, da durch Fragmentierungsreaktionen an den Hemicellulosen Essigsäure gebildet wird

[90,113,116,117]. Somit kann eine saure Hydrolyse zur Delignifizierung des Holzes führen. Untersuchungen mit Modellsubstanzen zeigten, dass die leicht zu hydrolysierenden α -Aryletherbindungen unter den Bedingungen im Organosolv-Verfahren gespalten werden (Abbildung 20) [114].

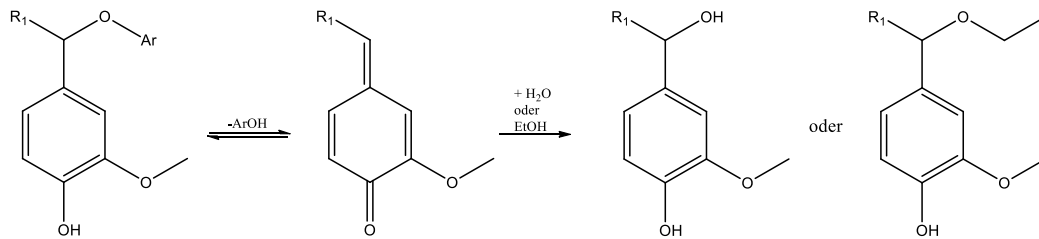


Abbildung 20: Spaltung der phenolischen α -Arylether-Bindung während des Organosolv-Verfahrens [118]

Ähnlich wie beim Kraft-Verfahren ist die Bildung eines Chinonmethid-Intermediats möglich. Dieses reagiert unter Rearomatisierung mit den Lösungsmitteln wie z.B. Wasser oder Alkohol (hier: Ethanol) zu 4-Hydroxybenzylalkoholen oder den entsprechenden Ethern. Dieser Bindungsbruch ist auch über eine nucleophile Substitution (S_N2) möglich. Dabei findet eine säurekatalysierte Hydrolyse der Benzylether-Bindung statt [114].

Auch β -Aryletherbindungen werden während des Organosolv-Aufschlusses abgebaut, jedoch sind dazu drastischere Prozessbedingungen wie höhere Temperatur und Druck sowie stärkere Acidität notwendig. Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, sind für den Bindungsbruch der β -Aryletherbindungen zwei Reaktionswege möglich. Während im oberen Pfad die Hydrolyse des Dimers dargestellt ist, handelt es sich bei dem zweiten Reaktionsweg um eine Eliminierung von Formaldehyd und anschließender Hydrolyse zum Enolether [115,118].

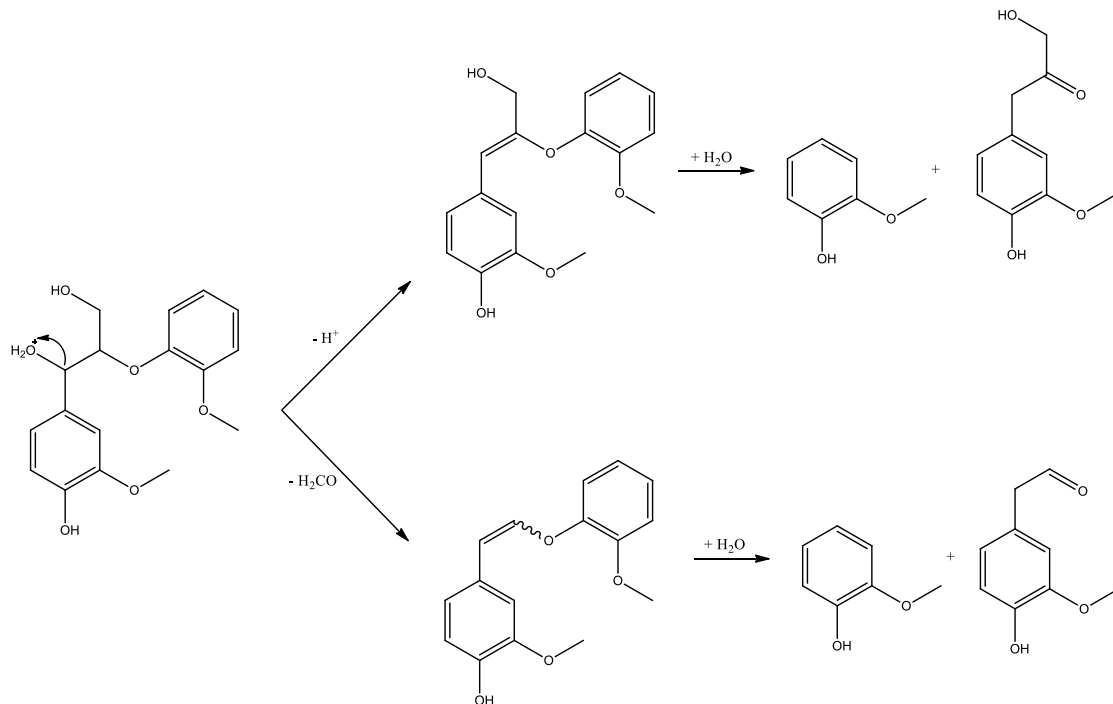


Abbildung 21: Spaltung der phenolischen β -Arylether-Bindung während des Organosolv-Verfahrens [115]

Dem ersten Reaktionsweg folgt häufig die Bildung von so genannten Hibbert-Ketonen, die aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen und Disproportionierungen entstehen (Abbildung 22) [44,114,118].

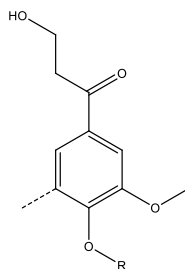


Abbildung 22: Darstellung eines Hibbert-Ketons [19]

Die Hibbert-Ketone werden ausschließlich in Säure-katalysierten Reaktionen, in denen, vermehrt β -O-4'-Bindungen gespalten werden, nachgewiesen. Daher ist laut McDonough anzunehmen, dass diese Moleküle ein deutliches Indiz für den Abbau von β -Arylether-

Bindungen darstellen [114]. Die Spaltung nicht-phenolischer Strukturen ist säurekatalysiert ebenfalls möglich [118].

Ein großer Unterschied im Vergleich zum Kraft-Verfahren zeigt sich auch bei der Reaktivität der Hemicellulosen und zum Teil sogar der Cellulose, die unter den aciden Bedingungen im Organosolv-Verfahren deutlich leichter zu Monosacchariden abgebaut werden [115]. Die Monosaccharide können unter Abspaltung von Wasser zu Hydroxymethylfurfural (HMF) bzw. Furfural weiterreagieren. Wie in Abbildung 23 dargestellt, kann HMF anschließend zu Lävulin- und Ameisensäure weiterreagieren. Diese Abbaureaktionen wirken sich nachteilig auf die Ausbeute und die Faserstärke der Cellulose aus [115].

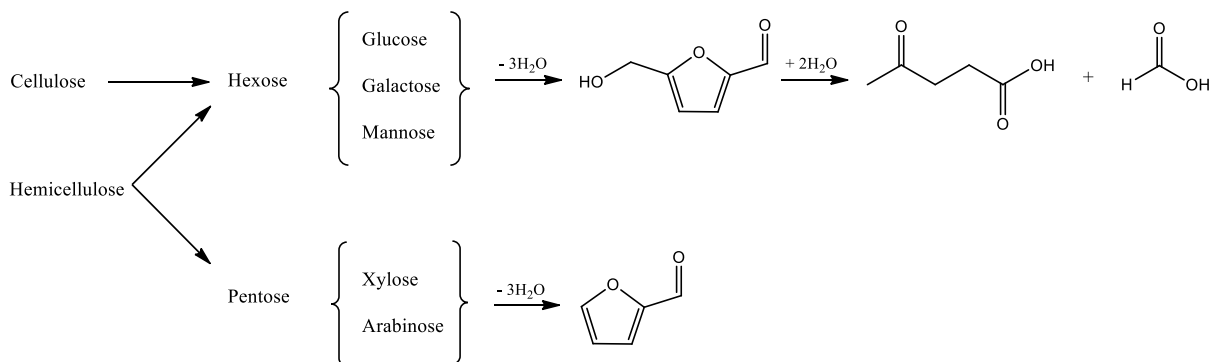


Abbildung 23: Reaktionen der Cellulose und Hemicellulosen während des Organosolv-Verfahrens [115]

Zudem treten auch während dieses Aufschlusses Kondensationsreaktionen auf, die der Depolymerisation entgegenwirken.

2.4.1.2. Kondensationsreaktionen während des Organosolv-Verfahrens

Die unerwünschten Kondensationsreaktionen können ähnlich wie im Kraft-Verfahren über verschiedenste Reaktionspfade ablaufen. Eine Vielzahl dieser Kondensationsreaktionen wurden beispielsweise von Ede et al. über Versuche mit Modellschubstanzen ermittelt [119].

Eine häufige Kondensationsreaktion tritt nach einer direkten Spaltung von α -O-4'-Bindungen auf, weil dabei resonanzstabile Benzylcarbokationen gebildet werden (Abbildung 24).

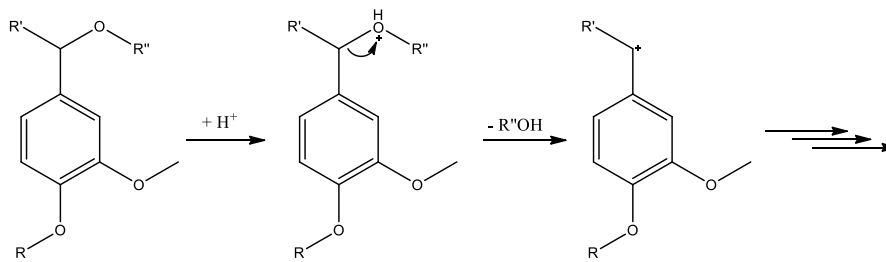


Abbildung 24: Intermolekulare Kondensationsreaktionen durch direkte Spaltung der α -Aryletherbindung und Bildung eines Benzylcarbokations [118]

Diese sind jedoch sehr reaktiv, so dass unerwünschte Kondensationsreaktionen ablaufen können [118]. Sakakibara et al. postulierten, dass die Verwendung phenolischer Lösemittel zu einer elektrophilen aromatischen Substitution des Carbokations am aromatischen Ring führt und so Kondensationsreaktionen unterbunden werden [105,114].

Auch intramolekulare Kondensationen, wie sie in Abbildung 25 zu sehen sind, spielen eine bedeutsame Rolle im Organosolv-Verfahren [114].

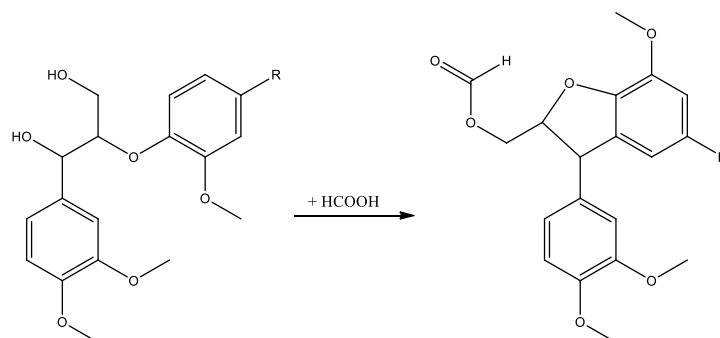


Abbildung 25: Intramolekulare Kondensationsreaktionen während des Organosolv-Verfahrens [114]

Ligninabbauprodukte sowie Kondensationsprodukte reagieren dabei mit gebildeter Ameisen- oder Essigsäure unter Bildung eines 5-Rings zu einer Säure. Dies erschwert zum einen die Spaltung des Moleküls, verhindert zum anderen aber die weitere Kondensation über Benzylcarbokationen [114].

Trotz der Modelluntersuchungen konnte jedoch bis heute nicht abschließend geklärt werden, wie bedeutsam die Kondensationsreaktionen im Organosolv-Verfahren tatsächlich sind [119].

2.4.1.3. Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren

Die Trennung von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin ist seit Jahrzehnten ein wichtiger industrieller Schritt in der Zellstoffherstellung, aber erst in den letzten Jahren ist das Organosolv-Verfahren für die Trennung dieser Komponenten in der Bioraffinerie in das Interesse der Wissenschaftler gerückt. Obwohl in diesem Verfahren meist nur Gemische aus organischen Lösemitteln und Wasser mit Zusätzen katalytischer Mengen von Mineralsäuren oder Alkali verwendet werden, ist eine Fraktionierung der Ablauge nach der Filtration notwendig. Der Hauptgrund dafür ist der Abbau der Hemicellulosen. Ziel der Fraktionierungen ist daher die Trennung von Monosacchariden sowie anderen Zuckerbausteinen und den Ligninabbauprodukten.

Wie bereits Kleinert et al. 1967 herausfanden, ist eine Trennung dieser Bestandteile mittels Destillation des organischen Lösemittels möglich [90]. Dabei bilden sich zwei Phasen, zum einen die wasserunlöslichen Ligninbruchstücke, die mit sinkendem Organik-Anteil aus der Lösung ausfallen und zum anderen die gut wasserlöslichen Kohlenhydrate und organische Säuren, wie Essig- und Ameisensäure, die während des Abbaus gebildet werden [90]. Dabei wird eine einfache und fast vollständige Abtrennung und Wiederverwertung des organischen Lösemittels gewährleistet. Kleinert et al. wiesen außerdem nach, dass die geringen Verluste des organischen Lösemittels durch Methanol, welches durch Abspaltung aus den Hemicellulosen gebildet wird, ausgeglichen werden können [90,91].

Eine weitere Möglichkeit zur Abtrennung der Kohlenhydrat-Anteile vom Lignin ist die Zugabe von Wasser. Durch Verschieben des Gleichgewichts fallen die Ligninbruchstücke aus, während vorwiegend Kohlenhydrate in der Lösung verbleiben. Anschließend erfolgt auch in diesem Verfahren die Destillation des organischen Lösemittels, welches anschließend dem Prozess wieder zugeführt werden kann [91,99].

2.5. Thermische Behandlung der Ablaugen zur Nutzung der aromatischen Zerfallsprodukte

Sowohl die Lignin-Fraktion aus der Lignocellulose-Bioraffinerie als auch die Ablaugen aus der Zellstoffindustrie sind, besonders wegen der aromatischen Strukturen der Ligninabbauprodukte, potentiell wertvolle Rohstoffe auf nachwachsender Basis. Aufgrund der Komplexität der Gemische ist es jedoch bis heute nicht möglich, diese effizient zu isolieren und zu nutzen. Daher werden auch heute noch die Ablaugen zum größten Teil bei hohen Temperaturen (~1300°C) verbrannt, wobei die hochwertigen aromatischen Strukturen aufgebrochen werden, wobei Gase wie z.B. Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid oder Methan gebildet werden [49].

Eine alternative Herangehensweise zur Nutzung der aromatischen Substanzen sowie der Abbauprodukte der Hemicellulosen ist die thermische Behandlung bei Temperaturen bis etwa 1000°C, wobei aromatische, zumeist monomere Strukturen im Kondensat, dem sogenannten Bio-Öl, aufgefangen und weiterverwendet werden können. Neben der Nutzung von Bio-Öl ist die Verwendung von erzeugten Gasen sowie von Kohle zur Energiegewinnung möglich [120].

Die thermische Behandlung von Biomasse lässt sich grundlegend in zwei Methoden unterscheiden. Zum einen die hydrothermolytische Spaltung des Lignins, wo bei rund 300°C unter Druck ein Abbau zu Monomeren im Strömungsrohrreaktor abläuft. Diese Methode besitzt den großen Vorteil, dass jegliche Vorbehandlung der Ablaugen, wie das Trocknen und Isolieren verschiedener Verbindungen z.B. von Schwefeloxiden, entfällt. Je nach gewählten Bedingungen werden die Ligninabbauprodukte hauptsächlich zu monomeren phenolischen Strukturen (hydrothermische Verflüssigung) oder zu Gasen wie Methan, Kohlenstoffdioxid etc. (hydrothermische Vergasung) abgebaut [121]. Neben diesen Produkten fällt ligninhaltige Hydrokohle an, die vorwiegend aus nicht-umgesetztem Lignin und höhermolekularen Ligninbruchstücken besteht [121].

Eine andere Möglichkeit ist die Pyrolyse des Lignins bzw. der Fraktionen bei höheren Temperaturen und Verweildauern von nur wenigen Sekunden. Die Pyrolyse beschreibt die

thermische Zersetzung chemischer Verbindungen unter Luft- bzw. Sauerstoffausschluss. Dabei werden chemische Bindungen gespalten, wobei C-C und C-H-Bindungen im Gegensatz zu Verbrennungsprozessen zum Großteil erhalten bleiben [122]. In dem Prozess, der bevorzugt in Wirbelschichtreaktoren, Extrudern oder Ablationsapparaturen durchgeführt wird, entsteht energiereiches Bio-Öl, welches aus Mono- und Oligomeren besteht. Die Ausbeute des Bio-Öls ist dabei stark von der Aufheizrate und der Endtemperatur abhängig [120].

Während bereits Anfang bis Mitte des 20. Jahrhunderts viele Veröffentlichungen zur thermischen Behandlung von Holz und anderer Biomasse publiziert wurden, wurden erste Arbeiten zur Pyrolyse von isoliertem Lignin erst in den 1980er Jahren veröffentlicht [123,124]. El-Kalyoubi et al. untersuchten das thermische Verhalten von Klason-Lignin aus verschiedenen Pflanzen zwischen 200-600°C und fanden heraus, dass die Aktivierungsenergie (E) zum Abbau von Lignin bei rund 8 kJ/mol liegt [123]. Eine Differential-Thermoanalyse (DTA) zeigte bei allen untersuchten Klason-Ligninen zwei endotherme Signale im Bereich von 100°C und zwischen 375-450°C. Während das Signal bei 100°C vorwiegend auf die Anwesenheit von Wasser hindeutet, wurde postuliert, dass im Bereich von 375-450°C Lignin vollständig zersetzt wurde. Im Bereich von 300-375°C finden demnach die exothermen Hauptoxidations- und Zersetzungsreaktionen statt [123].

Li et al. untersuchten die Pyrolyse der getrockneten Rückstände aus den Ablaugen eines Kraft-Verfahrens und fanden eine Art Zweiphasen-Zersetzung [125]. Sie postulierten, dass zwischen 200 und 600°C ein Abbau der Hemicellulosen und der Cellulose aus den Ablaugen zu Methan, Hexan und anderen kurzkettigen Alkanen erfolgt. Erst zwischen 800 und 1000°C konnten Lignin und andere Materialien vollständig zu phenolischen Monomeren, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und weiteren niedermolekularen Gasen abgebaut werden [125]. Die Zusammensetzung ist dabei stark abhängig von Baumart und Isolierungsmethode.

Die Voraussetzung für eine stoffliche Verwertung der Verbindungen aus den Ablaugen ist zum einen eine geeignete Fraktionierungsmethode sowie eine dezidierte Analytik der Verbindungen.

2.6. Analytik der Ablaugen und der Fraktionen aus den ligninhaltigen Ablaugen

Die Struktur des heterogenen Biopolymers Lignin wird sowohl in den industriell verwendeten Verfahren zur Zellstoffgewinnung (Kapitel 2.3) als auch in der Lignocellulose-Bioraffinerie (Kapitel 2.4) stark verändert. Wie bereits erläutert, finden eine Reihe von Abbau- und Kondensationsreaktionen statt. Dies führt zu einer Vielzahl verschiedener aromatischer Ligninabbauprodukte in den Ablaugen. Des Weiteren sind je nach Verfahren unterschiedliche Konzentrationen Zucker, Carbonsäuren, Anorganik und weitere Substanzen in den Ablaugen vorhanden. Diese strukturelle Komplexität und Diversität in den Ablaugen erfordern die Entwicklung geeigneter Methoden zur umfassenden Analyse der Proben [23,26]. Trotz jahrzehntelanger Forschung und Entwicklung vieler Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der Ablaugen, zur qualitativen und quantitativen Untersuchung einzelner Substanzklassen und der funktionellen Gruppen sowie die Bestimmung diverser Kenngrößen, ist eine vollständige Aufklärung der Zusammensetzung aktuell noch immer nicht möglich. Die Untersuchung chemischer und physikalischer Eigenschaften des Lignins bzw. dessen Abbauprodukten wurde vielfach zur Klassifizierung und Aufklärung der ablaufenden Reaktionen durchgeführt [26].

Im Folgenden werden nur eine kleine Auswahl an Analysemethoden zur Charakterisierung der Ablaugen bzw. des Lignins vorgestellt, einen umfassenderen Überblick über verschiedenste Verfahren bieten zahlreiche Bücher und Sammelwerke wissenschaftlicher Institutionen [23,26,37,126].

Die Methoden basieren meist auf Summenparametern, z.B. durch die Bestimmung der Trockenmasse, des Aschegehalts und der Anorganik.

Die Bestimmung des Ligningehaltes zur Charakterisierung von Holz und Ablaugen ist von großer Bedeutung. Obwohl eine Vielzahl von unterschiedlichsten Methoden entwickelt wurden, ist bis heute keine Methode bekannt, die mit einer hohen Validität die Quantifizierung des Lignins bzw. der Ligninabbauprodukte ermöglicht [26]. Die bekannteste und meist genutzte Methode zur Bestimmung des Ligningehaltes ist die saure Hydrolyse, die

1967 von Pearl und Browning detailliert untersucht wurde [26]. Dabei werden Kohlenhydrate in stark sauren Milieu hydrolysiert, während Lignin bzw. dessen Abbauprodukte als Feststoff in der Lösung verbleiben und gravimetrisch bestimmt werden können. Dazu zählt auch die sogenannte Klason-Lignin-Methode, bei dem eine Vorhydrolyse der Probe mit 72 % H_2SO_4 bei Raumtemperatur erfolgt, bevor anschließend die Probe auf eine etwa 3 % H_2SO_4 -Lösung verdünnt und 4h erhitzt wird [127,128]. Aufgrund fehlender Standards ist es jedoch nicht auszuschließen, dass Lignin bzw. dessen Abbauprodukte ebenfalls zum Teil hydrolysiert werden oder auch Nicht-Lignin-Komponenten wie zum Beispiel einige Kohlenhydrate unter den gegebenen Bedingungen reagieren und säureunlösliche Abbauprodukte bilden [26,129]. Diese Abweichungen werden zum Teil durch die spektroskopische Bestimmung des säurelöslichen Lignins, also dem Filtrat des Klason-Lignins korrigiert. Für diese Bestimmungen werden meist Wellenlängen von 205 oder 280 nm verwendet, da dort hohe Absorptionen des Lignins beobachtet werden können. Schöning et al. postulierten, dass eine Wellenlänge von 205 nm am geeignetsten erscheint, da eine hohe Absorption des Lignins sowie ein geringer Einfluss der Kohlenhydratabbauprodukte vorliegen [130]. Bereits 1950 zeigte Fuchs, dass Furfural bei einer Wellenlänge von 280 nm deutliche Absorptionsbanden aufweist, so dass zu hohe Ligningehalte nachgewiesen wurden [131]. Ein weiteres Problem stellen die Standardextinktionskoeffizienten dar, die bei der Berechnung des Ligningehaltes eingesetzt werden. Die Extinktionskoeffizienten sind sowohl von der Monolignolzusammensetzung als auch von den Bindungstypen im Lignin abhängig. Diese können sich jedoch aufgrund der verwendeten Pflanzen und des Aufschlussverfahrens unterscheiden [129]. Andere Methoden wie die indirekte Bestimmung von Lignin durch die Umsetzung der Ligninabbauprodukte mit essigsaurem Acetylbromid basieren ebenfalls auf einer spektroskopischen Messung im UV-Bereich (280 nm), so dass diese Methoden gleichermaßen fehlerbehaftet sind [26,129].

Eine weitere, in der Literatur häufig verwendete Kenngröße zur Charakterisierung von Lignin bzw. dessen Abbauprodukten ist die Molekulargewichtsverteilung, die meist mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), Lichtstreuung oder Dampfdruckosmometrie bestimmt wird. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden zudem Ultrafiltration und

Massenspektrometrie vermehrt eingesetzt [14]. Die Molekulargewichtsbestimmung von Lignin bzw. dessen Bruchstücken ist auch mit diesen Methoden aktuell problematisch. Zum einen fehlen vergleichbare Standards, zum anderen beeinflussen viele verschiedene Parameter die Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial oder den Membranen [26]. Zu diesen Einflussgrößen zählen z.B. die Reaktivität und Ionenstärke, die aufgrund unterschiedlicher funktioneller Gruppen variieren. Auch die quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen gestaltet sich aufgrund der strukturellen Komplexität, der polyfunktionellen Eigenschaften sowie der Löslichkeit der Substanzen schwierig [37].

Lediglich bei der Pyrolyse von Holz und von isolierten Ligninen konnten mittels Kopplung einer Pyrolyseeinheit mit einem Gaschromatographen mit massenspektrometrischer Detektion (Py-GC-MS) einige Strukturen aufgeklärt werden. Dabei konnten typische Ligninbruchstücke wie Alkylsyringole und -guaiacole nachgewiesen werden [132–136].

Eine möglichst vollständige Charakterisierung ist jedoch notwendig, um eine ganzheitliche Nutzung des Holzes zu ermöglichen und die organischen Substanzen, wie die Ligninabbauprodukte, einer effizienten und umweltbewussten Verwendung zuführen zu können.

2.7. Die Ligninabbauprodukte: Reststoff oder wertvoller Rohstoff

Die Verwendung nachwachsender Rohstoffe zur energetischen Nutzung und zur Synthese von Plattformchemikalien in der Industrie wird, vor allem aufgrund der Verknappung fossiler Rohstoffe, seit einiger Zeit kontrovers diskutiert. Obwohl die Nutzung nachwachsender Rohstoffe zu industriellen oder energetischen Zwecken besonders aus umweltrelevanten Gründen viele Vorteile bietet, steht diese zumeist in Konkurrenz zu der Nahrungs- und Futtermittelindustrie. So wird bereits aktuell zur Bereitstellung von Biokraftstoffen und zur energetischen Nutzung in Bioraffinerien eine Anbau- und Nutzungsfläche von rund 12 % der Ackerflächen Deutschlands benötigt, hauptsächlich zur Gewinnung von Stärke, Fetten und

Ölen. Die Tendenzen steigen jedoch mit zunehmender Nachfrage und Anwendungsmöglichkeiten nachwachsender Rohstoffe [137]. Neben der Anbaubiomasse zählt auch Holz, dessen Bestandteile wie Cellulose, Hemicellulosen und Lignin potentiell hochwertige Strukturen aufweisen zu den erneuerbaren Rohstoffquellen. Diese benötigen zwar auch Anbauflächen, stehen jedoch im Gegensatz zu Lebensmitteln wie Getreide und Raps nicht in direkter Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelindustrie. Während Cellulose und Hemicellulosen bereits vielfach Anwendung in der chemischen Industrie finden, wird Lignin bisher nur in geringem Maße als Rohstoffquelle stofflich genutzt.

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, werden jährlich ca.132 Mio. t Cellulose in der Papier- und Zellstoffindustrie isoliert, wobei rund 160 Mio. Tonnen Ablaugen (Trockenmasse) anfallen [8,11,138]. Das Kraft- sowie das Sulfit-Verfahren stellen seit vielen Jahren die industriell bedeutsamsten Prozesse zur Isolierung des Zellstoffs aus Holz dar. Während dieser Prozesse fallen im großen Umfang ligninhaltige Ablaugen an, die nach derzeitigem Stand der Technik zur energetischen Nutzung verbrannt werden. Hinzu werden zukünftig große Mengen an Ligninabbauprodukten in Lignocellulose-Bioraffinerien anfallen, dessen Nutzungsmöglichkeiten aktuell ebenfalls limitiert sind.

2.7.1. Wirtschaftlichkeit der energetischen Nutzung

Auf den ersten Blick scheint die energetische Nutzung eine gute Möglichkeit zu sein, die ligninhaltigen Nebenprodukte sinnvoll einzusetzen. Die Ablaugen, die der Verbrennung zugeführt werden, bestehen aus diversen organischen Substanzen, der Anorganik und aus Wasser [48]. Durch Verbrennung der Ablaugen ist es möglich, die anorganischen Chemikalien zurückzugewinnen und wieder dem Prozess zuzuführen. Die Verbrennung der organischen Bestandteile, wie die Natriumsalze des Lignins und die Kohlenhydratabbauprodukte erzeugen Energie, welche den Bedarf der Zellstoff- und Papierproduktion deckt und Energieüberschüsse in das öffentliche Netz einspeist [6,48]. Aufgrund des Erneuerbare-Energien-Gesetzes wird die Einspeisung von „grünem“ Strom aktuell subventioniert, so dass die Gewinnmarge deutlich erhöht wird [139].

Bei näherer Betrachtung des Prozesses wird jedoch deutlich, dass das hohe energetische Potential des Lignins im Verfahren deutlich reduziert wird. Während der Heizwert von wasserfreiem Lignin je nach Holzart zwischen 25-27 MJ/kg beträgt, reduziert sich dieser aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie für das Eindicken der Ablaugen von 15-20 % Trockenmasse auf etwa 70 % deutlich [48,140]. Dieser hohe Energieverbrauch verringert den Heizwert der Ablauge ebenso, wie die nichtligninhaltigen Bestandteile, deren energetisches Potential deutlich geringer ist. So beträgt der Heizwert einer eingedickten Ablauge (Trockenmasse: 60-70 %) nur etwa 7-17 MJ/kg [141].

Außerdem entstehen während der Verbrennung verschiedene Gase wie Methan, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid, dessen Emissionen eine Belastung für die Umwelt darstellen [29,48]. Trotz der Rückgewinnung von Anorganik und der „energetischen Selbstversorgung“ der Zellstoffindustrien dürfen die aufgezeigten Nachteile nicht vernachlässigt werden. Zumal jedoch für erneuerbare Energien nicht zwangsläufig kohlenstoffhaltige Rohstoffe verwendet werden müssen, sondern bevorzugt auf andere Quellen wie Wind- oder Solarenergie zurückgegriffen werden kann. Diese sind in ausreichendem Maße vorhanden, bisher fehlt es jedoch an Möglichkeiten, Energie im großen Maßstab längerfristig zu speichern [142].

Allerdings betrifft die Umstellung von fossilen auf nachwachsende Rohstoffe nicht nur die Energieerzeugung, sondern vor allem auch die Herstellung von Plattformchemikalien. In diesem Bereich stellt die Biomasse die einzige alternative Kohlenstoffquelle zur Erzeugung von Chemikalien auf nachwachsender Rohstoffbasis dar [143,144].

2.7.2. Stoffliche Nutzung der Abbauprodukte als Alternative zur Verbrennung

Aktuell basiert die industrielle Herstellung von Chemikalien vorwiegend auf Erdöl und Erdgas, aus denen Grundchemikalien wie Ethen, Propen, Benzol, Toluol oder Xylol über katalytische oder thermische Umwandlung gewonnen werden können [145]. Diese dienen anschließend als Edukte für eine Vielzahl von Plattformchemikalien. In Anbetracht der

Ressourcenverknappung ist es jedoch von wachsender Bedeutung, die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe zu fördern. Während die Papier- und Zellstoffindustrie aktuell ihre Prozesse in Bezug auf die Qualität und Quantität des Zellstoffs optimiert, werden die Ablaugen diesbezüglich nicht kontrolliert [146]. Im Sinne einer ganzheitlichen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen ist eine Prozesskontrolle hinsichtlich aller anfallenden Produkte jedoch unerlässlich.

Wie bereits in Kapitel 2.3 und 2.4 erläutert, bestehen die anfallenden Ablaugen in der Zellstoffindustrie sowie die Ligninfraktion in der Lignocellulose-Bioraffinerie zu einem großen Anteil aus aromatischen, häufig phenolischen Substanzen. Im Vergleich zur Erdöl- und Erdgasindustrie, wo aromatische Verbindungen durch thermische oder katalytische Umwandlung aufwendig, kosten- und energieintensiv aufgebaut werden, ist die direkte Isolierung aromatischer Verbindungen aus den Ablaugen denkbar [147]. Besonders in Anbetracht der Tatsache, dass Aromaten heutzutage zu den wichtigsten Rohstoffen in der chemischen Industrie zählen und in der Herstellung von Kunststoff, Synthetikgummi und Synthesfasern eine bedeutende Rolle spielen, überrascht es, dass aktuell eine solche stoffliche Nutzung der Ligninabbauprodukte kaum stattfindet [148]. Lediglich 1-2 % der Aromaten werden aus den Ablaugen isoliert und zur Herstellung spezieller Produkte weiterverarbeitet [149]. Dabei handelt es sich meist um die aromatischen Ligninabbauprodukte, die aus dem Sulfitverfahren gewonnen werden.

Aktuell werden diese isolierten Ligninabbauprodukte vorwiegend als Dispergier- oder Bindemittel in Beton, Farben und Lacken oder in Futter- und Düngemitteln zugesetzt [145,150]. Die Isolierung einzelner Bestandteile aus den Ablaugen, wie z.B. die Gewinnung von Vanillin oder Dimethylsulfoxid (DMSO) ist ebenfalls von untergeordneter Bedeutung, da die industrielle Nachfrage nach diesen Produkten beschränkt ist [145]. Großtechnische Anwendungen zur Nutzung der Aromaten aus dem Kraft-Verfahren sind bisher nicht bekannt.

Um jedoch die stoffliche Nutzung der Ligninabbauprodukte zu fördern, ist ein Umdenken in den industriellen Prozessen notwendig. Dazu ist eine ganzheitliche Betrachtung der Verfahren

im Hinblick auf eine gute Qualität sowohl von der Cellulose und den Hemicellulosen als auch von den Ligninabbauprodukten unerlässlich.

3. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurde zunächst die Ablauge aus dem etablierten und meist genutzten Kraft-Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie, als auch die Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der neu entwickelten Lignocellulose-Bioraffinerie untersucht. Während die Ablauge des Kraft-Verfahrens unter anderem unter dem Aspekt der Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung analysiert wurden, wurde der Einfluss der Änderung der Katalysatorkonzentration während des Aufschlusses in der Ablauge des Organosolv-Verfahrens bestimmt. Dazu wurden die verschiedenen Chargen der Ablaugen aus beiden Verfahren mit folgenden Methoden untersucht – Messung des pH-Wertes, Bestimmung der Trockenmasse und der leichtflüchtigen Verbindungen, Analyse des Ligningehalts, anorganischer Bestandteile sowie des Aschegehalts.

Zudem wurden Verfahren zur Isolierung der Ligninabbauprodukte von anderen Bestandteilen aus den Ablaugen untersucht, optimiert und die Anwendbarkeit für die großtechnische Analyse diskutiert.

Da es sich bei den Ligninabbauprodukten jedoch auch um eine Vielzahl verschiedener Verbindungen handelt, wurde die Thermolyse als Verfahren zur Vereinheitlichung und Uniformierung der Verbindungen in Bezug auf Molekülgröße oder die Anzahl an funktionellen Gruppen am Beispiel der Organosolv-Ablauge untersucht und mit der Pyrolyse der Verbindungen verglichen.

3.1. Untersuchungen zur stofflichen Nutzbarmachung der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie

Das meist genutzt und etablierte Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie ist das alkalische Kraft-Verfahren. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Ablauge aus dem alkalischen Kraft-Verfahren der Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH untersucht. Laut Herstellerangaben setzt der Betrieb in dem Verfahren 70 % Fichten- und 30 % Kiefernholz

ein, das mit NaOH und Na₂S zur Isolierung der Cellulose umgesetzt wird [43]. Aktuell ist dieses Verfahren ausschließlich auf hohe Ausbeuten eines qualitativ hochwertigen Zellstoffs ausgelegt, während die Zusammensetzung der Ablaugen nicht detailliert kontrolliert wird. Die Kappazahl, mit der der Endpunkt des Aufschlusses festgelegt wird, beschreibt den Restligningehalt im Zellstoff und wird über die Menge an Kaliumpermanganat bestimmt, das für die Oxidation von Doppelbindungen im Zellstoff benötigt wird. Um jedoch die vorwiegend aromatischen Inhaltstoffe der Ablaugen stofflich nutzen zu können, sind zum einen detaillierte Kenntnisse über die Ablauge sowie dessen gleichbleibende Qualität bzw. Zusammensetzung und zum anderen ökologisch und ökonomisch effiziente Methoden zur Isolierung der Ligninabbauprodukte sowie zur Rückgewinnung der Anorganik unbedingt notwendig. Aus diesem Grund sollen im folgenden Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Ablaugen durchgeführt werden.

3.1.1. Vergleich verschiedener Chargen der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der Ablaugen wurde über einen Zeitraum von 14 Tagen täglich eine Probe der Ablauge entnommen und verschlossen. Zur Analyse der Proben wurden etablierte Methoden, wie die Bestimmung der Trockenmasse, des pH-Wertes, des Ligningehalts oder auch des Aschegehalts herangezogen. Ebenso wurden die leichtflüchtigen Verbindungen sowie die Gehalte verschiedener Elemente wie z.B. Natrium, Kalium aber auch Schwefel bestimmt und verglichen.

Auf den ersten Blick wiesen die Chargen der Ablaugen visuell als auch olfaktorisch keine Unterschiede auf. Alle Ablaugen zeichneten sich durch eine dunkelbraune Flüssigkeit aus. Zudem ist in allen Chargen ein stechend penetranter Geruch erkennbar. Dieser konnte jedoch vorerst nicht näher klassifiziert werden. Bei diesen Feststoffpartikeln handelte es sich voraussichtlich um nicht zersetzte Holzreste, die abfiltriert und im weiteren Verlauf nicht weiter berücksichtigt wurden. Bevor die Proben getrocknet und die Trockenmasse bestimmt wurden, wurde der pH-Wert in den Ablaugen gemessen.

3.1.1.1. Vergleich der pH-Werte und der Trockenmassen in den Chargen

Der pH-Wert wird mit einer pH-Elektrode unter ständigem Rühren der Chargen bestimmt. Die gemessenen pH-Werte der unterschiedlichen Chargen aus dem Kraft-Verfahren sind in Abbildung 26 gezeigt. Bei den Messungen wurde ein möglicher Natriumfehler nicht berücksichtigt. Die Anwesenheit von Natriumionen bei einem pH-Wert > 12 kann jedoch zu einem Messfehler der Elektrode führen und einen geringeren pH-Wert vortäuschen.

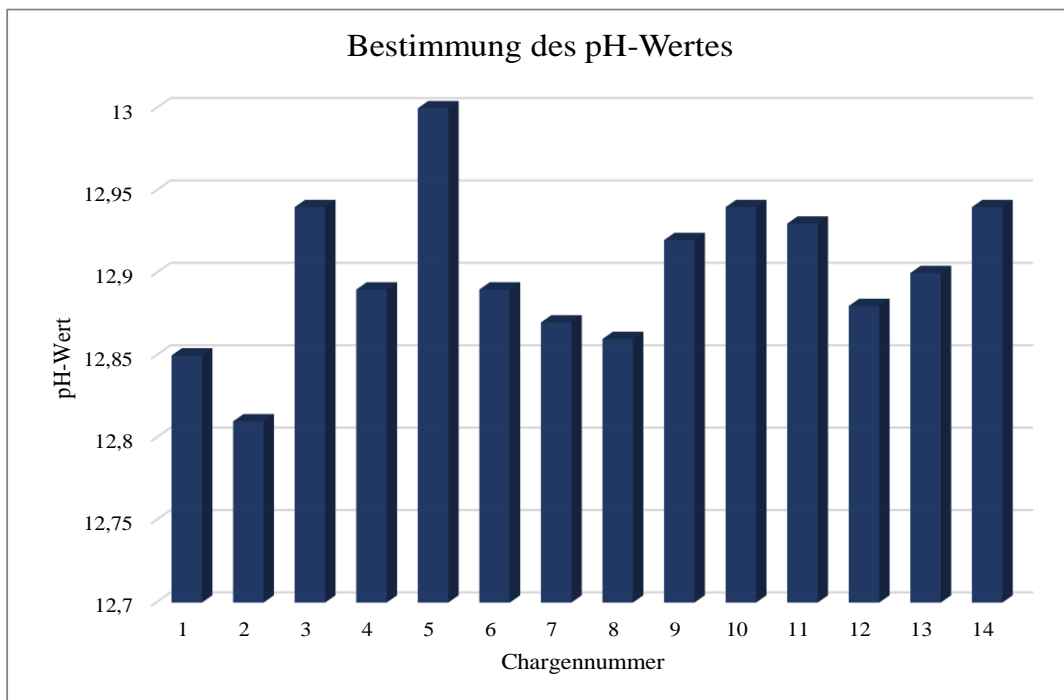


Abbildung 26: Bestimmung des pH-Wertes in den unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens

Die pH-Werte der 14 Chargen liegen im Bereich von pH 12,8 (Nr. 2) bis 13,0 (Nr. 5). Der pH-Wert ist im Prozess hauptsächlich von der Verwendung des Natriumhydroxids abhängig. Wie bereits in Abbildung 6 erläutert wurde, werden die eingesetzten Chemikalien, wie z.B. das Natriumhydroxid, zurückgewonnen und wieder im Prozess eingesetzt. Dabei wird die Zusammensetzung der zurückgewonnenen Chemikalien nicht überprüft, so dass veränderte Konzentrationen sowie Verunreinigungen nicht berücksichtigt werden. Lindgren et. al. untersuchten bereits 1996 den Einfluss verschiedener Parameter auf die Delignifizierung, wie die Konzentration der Hydroxid- oder Hydrosulfid-Ionen. Dabei zeigte sich, dass eine Konzentrationsänderung der Hydroxid- und Hydrosulfid-Ionen einen großen Einfluss auf den Abbau des Holzes hat [151]. Demnach führt insbesondere eine Erhöhung des Hydroxid-

Gehalts zu einer Verminderung des Restlignins im Zellstoff. Die Unterschiede in den pH-Werten der 14 Chargen der Ablauge könnten auf eine unterschiedliche Konzentration dieser Chemikalien in den Chargen hindeuten. Bereits geringe Unterschiede in der Zusammensetzung der eingesetzten Chemikalien können somit Einfluss auf die Delignifizierung und damit auf die Abbau- oder auch auf die Kondensationsreaktionen des Lignins haben. Wie bereits erwähnt, wird der Endpunkt des Aufschlusses anhand der Kappazahl, nicht jedoch durch die Dauer des Aufschlusses bestimmt. Das bedeutet, dass durch eine Änderung der Zusammensetzung der eingesetzten Chemikalien auch die Dauer des Aufschlusses verkürzt bzw. verlängert werden könnte. Da jedoch besonders in der letzten Phase des Aufschlusses vermehrt Kondensationsreaktionen an den Ligninabbauprodukten auftreten können, kann die schwankende Zusammensetzung der Chemikalien zu großen Unterschieden in der Variabilität der Abbauprodukte führen [151].

Um dies anhand weiterer Parameter untersuchen zu können und mögliche Abhängigkeiten in den Chargen festzustellen, wurden die Proben zunächst getrocknet. Die Bestimmung der Trockenmasse ist ein experimentell einfach durchzuführendes, reproduzierbares Verfahren, um eine Aussage über die Vergleichbarkeit der Chargen zu erhalten. Dazu wurde eine definierte Menge der Ablauge bei 105°C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet. In Abbildung 27 sind die Unterschiede der Trockenmasse in den 14 Chargen des Kraft-Verfahrens dargestellt.

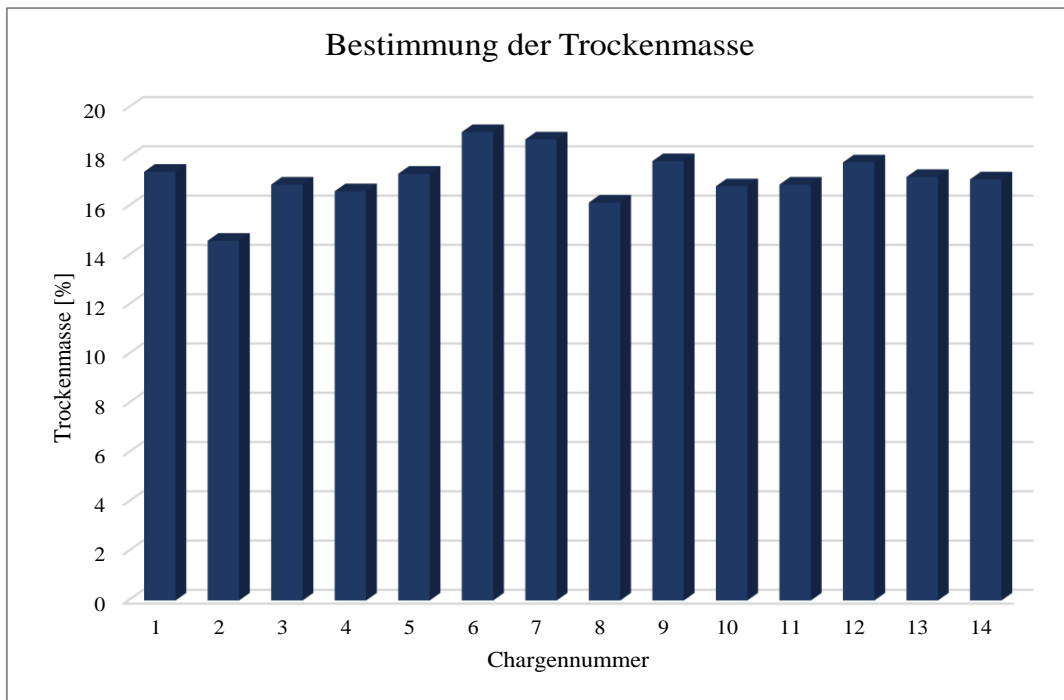


Abbildung 27: Bestimmung der Trockenmasse in den unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens; [%] bezogen auf die Einwaage der flüssigen Probe

Die Werte der Trockenmasse liegen zwischen 14,6 % und 18,3 %. Damit sind deutliche Unterschiede in der Bestimmung der Trockenmasse in den 14 Chargen erkennbar. Die Charge 2, die bereits den niedrigsten pH-Wert aller Chargen aufwies, enthielt auch mit 14,6 % bezogen auf die Einwaage die geringste Trockenmasse im Vergleich. Um eine mögliche Abhängigkeit von Trockenmasse und pH-Wert feststellen zu können, wurden in Abbildung 28 die Daten der pH-Wert-Bestimmung gegen die Werte der Trockenmasse aufgetragen.

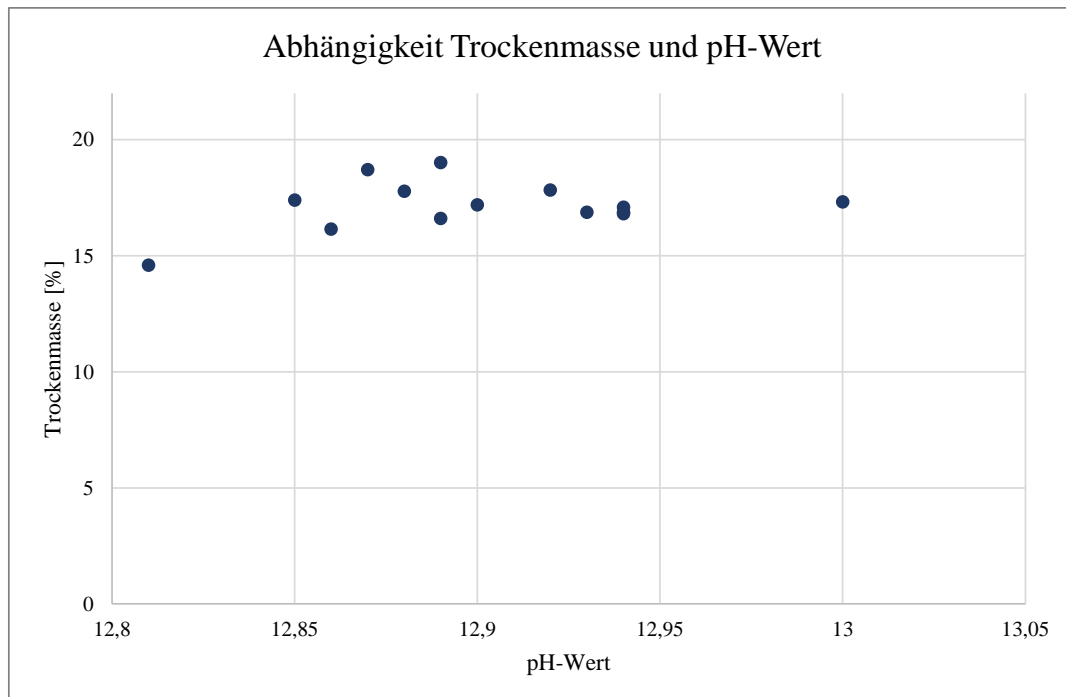


Abbildung 28: Überprüfung der Abhängigkeit von Trockenmasse und pH-Wert

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, besteht jedoch keine Korrelation zwischen der Trockenmasse und dem pH-Wert. Somit ist keine direkte Abhängigkeit zwischen der Konzentration an NaOH, das den pH-Wert hauptsächlich beeinflusst und der Trockenmasse zu erkennen. Es sind keine Angaben über die Reaktionsdauer bekannt, so dass Abhängigkeiten der Prozessführung und der Trockenmasse bzw. der Zusammensetzung der Chargen nicht ausgeschlossen werden können.

Da eine durchschnittliche Trockenmasse von etwa 17 % auch bedeutet, dass rund 83 % Wasser sowie leichtflüchtige organische Substanzen während des Trocknungsprozesses verdampft werden, wurden im Weiteren leichtflüchtige Verbindungen einiger Chargen untersucht.

3.1.1.2. Vergleich der leichtflüchtigen Verbindungen in den Chargen

Zur Bestimmung der leichtflüchtigen Substanzen wurden sieben der Chargen des Kraft-Verfahrens mit Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC-MS)

analysiert. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte anhand von Massenspektren. Anschließend wurden die Flächen unter den Signalen ausgewertet und die Chargen miteinander verglichen. Somit sollen Aussagen über die Vergleichbarkeit der Chargen möglich sein. Die Chromatogramme der Chargen 4 und 8 sind exemplarisch in Abbildung 29 dargestellt. Die Massenspektren sowie die weiteren Chromatogramme sind im Anhang zu finden.

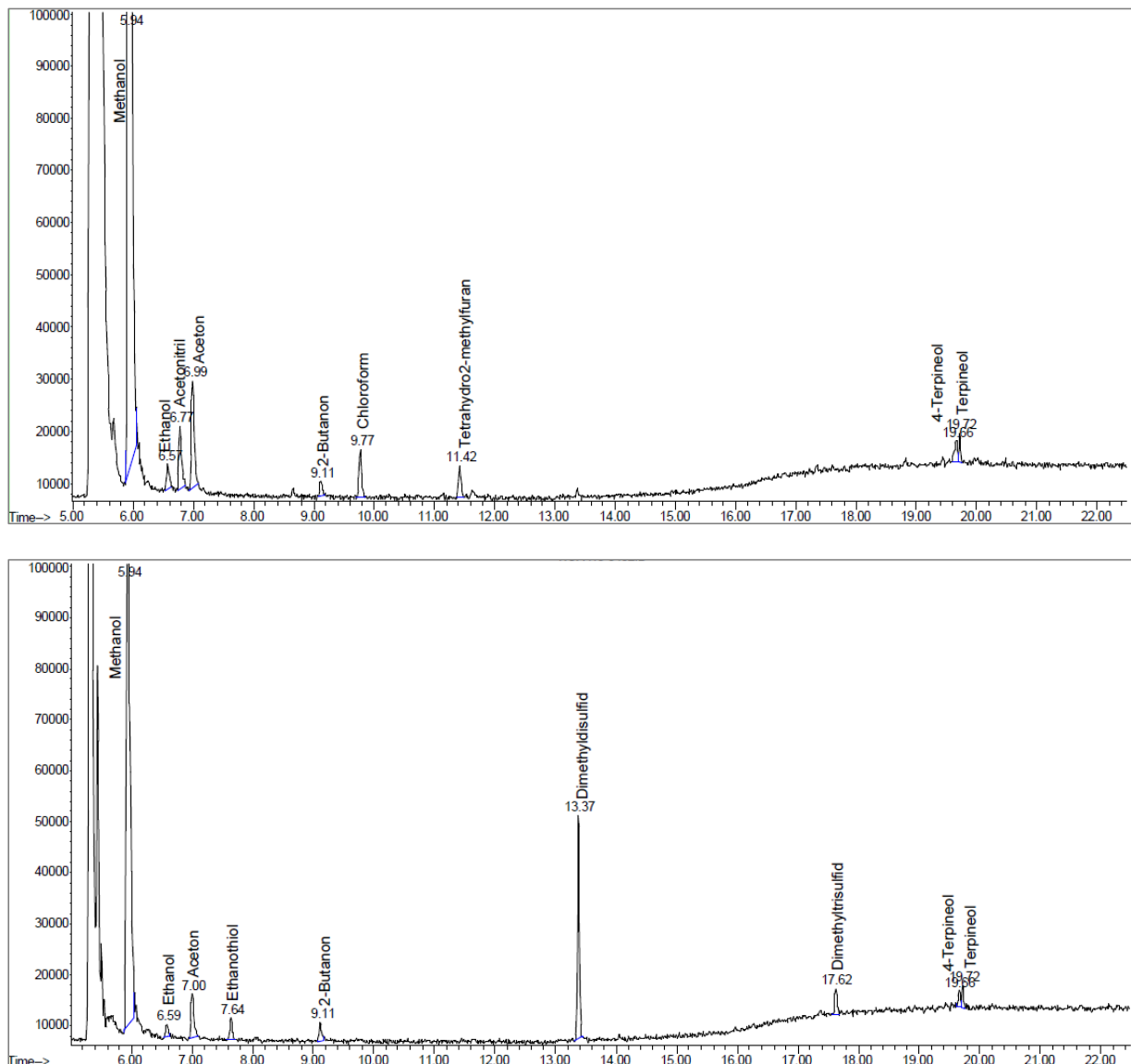


Abbildung 29: HS-GC-MS; Chromatogramme der Ablaugen der 4. (oben) und der 8.Charge (unten) aus dem Kraft-Verfahren

In Tabelle 7 ist eine Übersicht der Inhaltstoffe in den Chargen dargestellt. Bei dem Vergleich der Chromatogramme der HS-GC-MS Analyse sind bereits deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der leichtflüchtigen Substanzen in den Chargen erkennbar.

Tabelle 7: Vergleich der leichtflüchtigen Verbindungen in den Chargen des Kraft-Verfahrens; +: in Charge enthalten, -: nicht in Charge nachweisbar

Substanzklasse	Identifizierte Substanz	Chargennummer						
		2	4	6	8	10	12	14
Kurzkettige Alkohole	Methanol	+	+	+	+	+	+	+
	Ethanol	+	+	+	+	+	+	+
Kurzkettige Ketone	Aceton	+	+	+	+	+	+	+
	2-Butanon	+	+	+	+	+	+	+
Terpineole	4-Terpineol	+	+	+	+	+	+	+
	α -Terpineol	+	+	+	+	+	+	+
Schwefel-Kohlenstoff-Verbindungen	Ethanthiol	-	-	-	+	-	-	-
	Dimethyldisulfid	-	-	-	+	-	-	+
	Dimethyltrisulfid	-	-	-	+	-	-	-
Weitere Verbindungen	Chloroform	+	+	+	-	+	+	+
	Acetonitril	-	+	-	-	-	+	-
	Tetrahydro-2-methylfuran	-	+	-	-	-	-	-
	2-Methylhexan	-	-	-	-	-	-	+

In allen untersuchten Chargen der Schwarzlauge konnten kurzkettige Alkohole (Methanol und Ethanol), kurzkettige aliphatische Ketone (Aceton und 2-Butanon) sowie Terpeneol-Isomere (Abbildung 30) identifiziert werden.

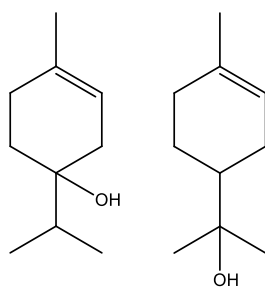


Abbildung 30: Strukturen des 4-Terpineols (links) und des α -Terpineols (rechts)

Verbindungen wie Chloroform, Acetonitril, Tetrahydro-2-methylfuran (THMF) und 2-Methylhexan sind ebenso wie verschiedene Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen (Ethanthiol, Dimethyldisulfid und Dimethyltrisulfid) nur in einzelnen Chargen nachweisbar.

Während die Alkohole und Ketone aus Bruchstücken des Lignins und der Kohlenhydrate entstehen, wird das Dimethyldisulfid während der Abspaltung der Methoxygruppen am Aromaten gebildet (Abbildung 15, Kapitel 2.3.1.1) [53,55,58]. Einen Nachweis von Dimethyltrisulfid in den Ablaugen des Kraft-Verfahrens konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Jedoch ist bekannt, dass Dimethyldisulfide zu Dimethyltrisulfid und Dimethylsulfid disproportionieren können (Abbildung 31) [152].

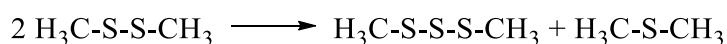


Abbildung 31: Disproportionierung des Dimethyldisulfids

Die Terpeneole sind Monoterpene, die im Öl verschiedener Kiefern-Arten vorkommen [153]. In den aktuellen Prozessen werden diese Terpeneole nach dem Eindicken der Ablaugen als Tallöl entfernt und weiterverarbeitet [154].

Das Vorkommen des Tetrahydro-2-methylfurans überrascht, da 5-Ring-Verbindungen vorwiegend aus Kohlenhydratabbauprodukten unter sauren Bedingungen (z.B. im Sulfit-Verfahren) entstehen [155]. In den Ablaugen des Kraft-Verfahrens hingegen wurde diese Verbindung bisher nicht identifiziert. Das Chloroform, welches in nahezu allen analysierten Proben nachgewiesen werden konnte, ist vermutlich auf den Eintrag von chlorhaltigen Verbindungen während der Bleiche zurückzuführen. Die Bleiche dient zum Entfernen von Restlignin sowie Farbstoffen aus dem Zellstoff durch Oxidation. Dazu werden in der Papier- und Zellstofffabrik Rosenthal zwei Verfahren angewendet, zum einen eine „total-chlorfreie“ Bleiche (TCF) und zum anderen die meist genutzte „elementar-chlorfreie“ Bleiche (ECF). Bei der ECF wird zusätzlich Chlordioxid hinzugesetzt. Auf diesem Weg werden chlorhaltige Verbindungen, wie z.B. Chloroform gebildet und gelangen durch den Wasserkreislauf in die Ablaugen [9]. Analyseergebnisse der Firma Rosenthal aus dem Jahr 2012 bezifferten den

Gehalt an Chlor (Cl) aus Chlorhaltigen Verbindungen auf 0,35 % bezogen auf die Trockenmasse der eingedickten Ablauge [5].

Im Folgenden wurden die Peakflächen einiger Substanzen miteinander verglichen und in Abbildung 32 dargestellt. Aufgrund der hohen Konzentration des Methanols kommt es zu einer Überladung des Detektors, so dass die Peakflächen des Methanols nicht ausgewertet werden konnten. Mögliche Matrixeffekte, die durch unterschiedliche Salzkonzentration in den Ablaugen entstehen könnten, wurden nicht berücksichtigt.

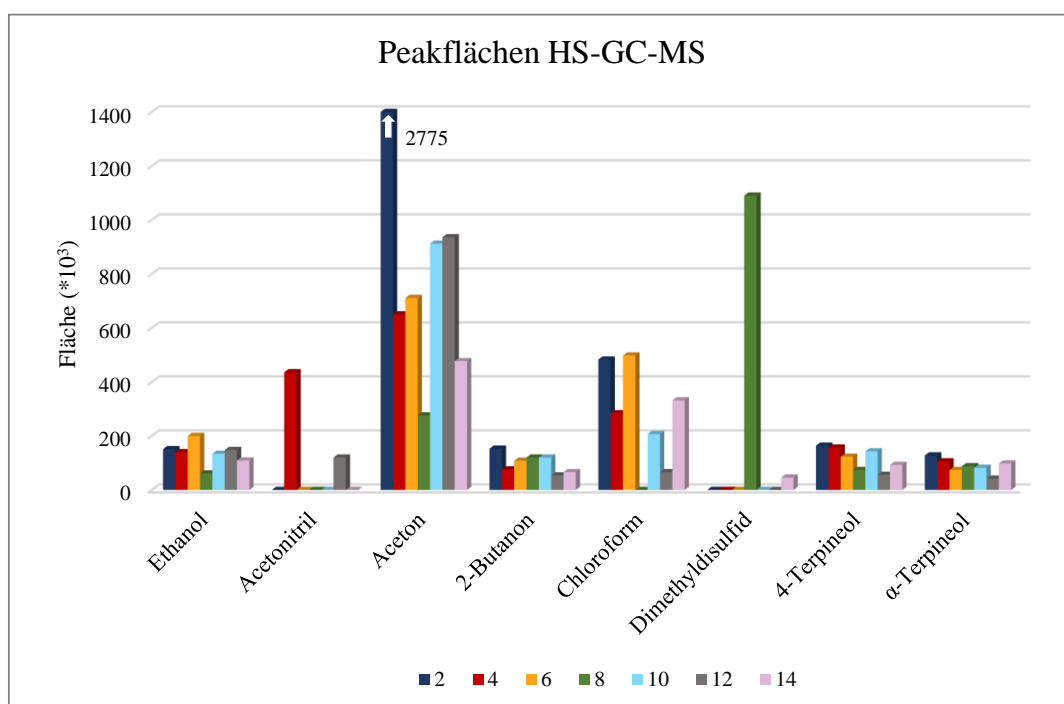


Abbildung 32: Peakflächen verschiedener flüchtiger Inhaltsstoffe in unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens mittels HS-GC-MS

Das Diagramm verdeutlicht, dass große Unterschiede in den leichtflüchtigen Verbindungen vorhanden sind. So konnten beispielsweise in der Probe 8 im Gegensatz zu den übrigen Proben größere Mengen schwefelhaltiger Verbindungen nachgewiesen werden. Auch die Abweichungen des Acetons-Gehalts sind sehr groß. Wie bereits beschrieben, ist Aceton ein Abbauprodukt des Lignins bzw. der Hemicellulosen. Die deutlichen Abweichungen in den Peakflächen der leichtflüchtigen Verbindungen könnten zum einen auf die bereits beschriebenen Matrixeffekte bei HS-GC-Messungen bedingt sein, zum anderen ist

voraussichtlich auch ein unterschiedlich starker Abbau des Holzes bzw. des Lignins in den 7 Chargen ursächlich für diese Schwankungen.

Zur weiteren Untersuchung der Kontinuität bei der Zusammensetzung der Ablauge wurden anschließend die getrockneten Proben der Chargen untersucht und verglichen. Dazu wurde das Löslichkeitsverhalten, der Ligningehalt, die Anorganik und der Aschegehalt der Proben bestimmt. Zudem wurden mittels sukzessiver Erhitzung der Proben Verlaufskurven miteinander verglichen.

3.1.1.3. Vergleich des Ligningehalts in den getrockneten Proben der Chargen

Im nächsten Schritt wurden chemische Analysen durchgeführt, mit denen die Kraft-Ablauge näher beschrieben werden kann. Da Kohlenhydrate bei den gegebenen Bedingungen im Kraftverfahren nur geringfügig abgebaut werden und nur mit 1-3% bezogen auf die Trockenmasse in den Ablaugen anfallen, wurden diese im weiteren Verlauf nicht näher berücksichtigt. Im Gegensatz zu den Kohlenhydraten stellen Ligninabbauprodukte mit einem Anteil von etwa 30-50 % ein wichtige Komponente in den getrockneten Ablaugen dar [6,156–158]. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit die Ligningehalte der 14 getrockneten Proben bestimmt und miteinander verglichen.

Trotz der in Kapitel 2.6 beschriebenen Probleme bei der Analyse des Ligningehalts wurde aufgrund der ebenfalls fehlerbehafteten Alternativen die sogenannte Klason-Lignin-Methode sowie die Bestimmung des säurelöslichen Lignins für den Vergleich der unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens herangezogen. Es ist zu berücksichtigen, dass während der sauren Hydrolyse neben Lignin bzw. dessen Abbauprodukten auch Nicht-Lignin-Komponenten erfasst werden könnten [129]. Andererseits können während der spektroskopischen Bestimmung des säurelöslichen Lignins Substanzen, die bei gleicher Wellenlänge (280 nm) absorbieren, wie z.B. Furfural, zu Überbefunden führen [128,131]. Da jedoch, wie bereits erläutert, der Kohlenhydratanteil und damit auch der Furfural-Anteil in der

Schwarzlaugung sehr gering sind, wurden die Messungen zur Bestimmung des säurelöslichen Lignins bei 280 nm durchgeführt.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen wurden die Ligningehalte der Chargen miteinander verglichen. In Abbildung 33 ist die Bestimmung des Ligningehalts in den unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens zu sehen. Die Angaben sind prozentual dargestellt und beziehen sich auf die Trockenmasse der Probe. Die Verfahrensstandardabweichung ist in der Bildunterschrift für das Klason-Lignin sowie den säurelöslichen Anteil wiedergegeben. Die Formel zur Berechnung der Standardabweichung ist ebenso wie die detaillierte Durchführung der Lignin-Bestimmung im Kapitel 6.3.3 erläutert. Die Charge 14 konnte nicht mehrfach bestimmt werden, da eine Filtration der Probe problematisch war. Es ist anzunehmen, dass der Niederschlag sehr dispers war und die Poren im Filterpapier nach wenigen Millilitern verstopften.

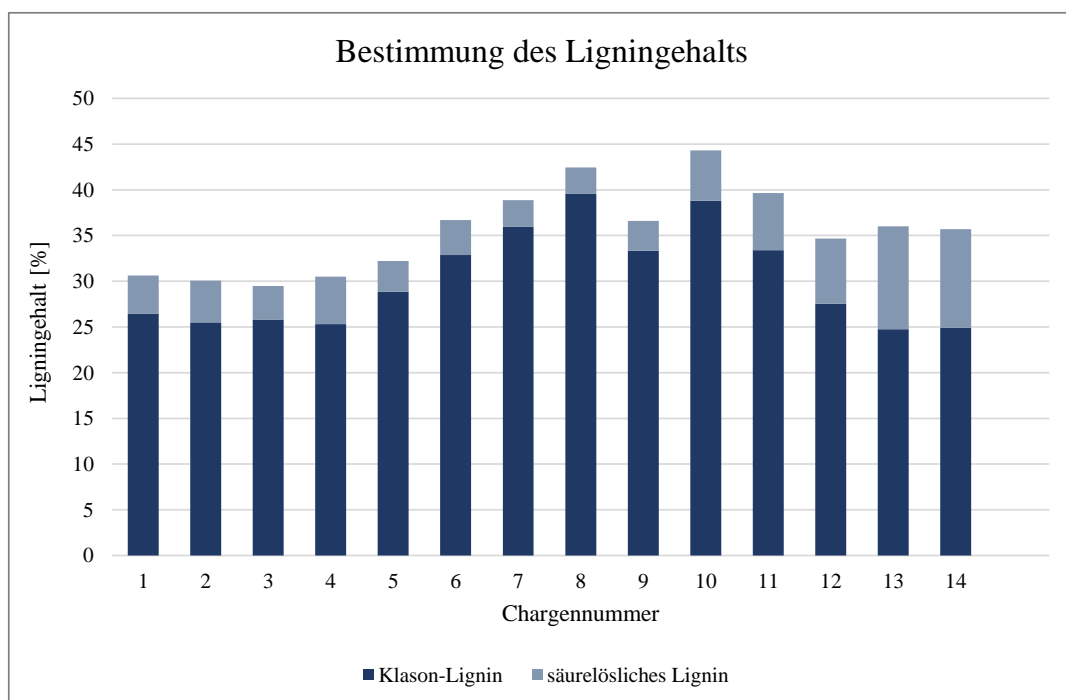


Abbildung 33: Bestimmung des Ligningehaltes (Klason-Lignin + säurelösliches Lignin) in den unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens; Die Verfahrensstandardabweichung für die Bestimmung des Klason-Lignins beträgt 0,96 % rel., für die Analyse des säurelöslichen Lignins 0,78 % rel.

Wie zu erkennen ist, schwankt der Anteil des Gesamtlignins zwischen 29 % (Nr. 3) und 44 % (Nr. 10). Diese Unterschiede sind auch in der separaten Betrachtung vom Klason- und säurelöslichen Lignin zu erkennen. Ein geringerer Anteil an Klason-Lignin bedeutet, dass eine verstärkte Hydrolyse der Verbindungen im Sauren stattfand. Während jedoch die aromatischen, hydrolysierten Verbindungen bei 280 nm zur Absorption in der UV/Vis-Spektroskopie beitragen, können neben aromatischen Verbindungen bei der sauren Hydrolyse auch nicht-aromatische Verbindungen aus den aromatischen Ligninabbauprodukten gebildet werden, die mit der photometrischen Methode nicht erfasst werden. Somit bedeutet ein niedriger Lignin-Gehalt nicht unbedingt eine geringere Trockenmasse. Allerdings zeigen die Ergebnisse deutliche Abweichungen in den Messwerten, die auf einen unterschiedlich starken Abbau in den Chargen schließen lassen. Dieser ist durchaus möglich, da der Prozess des Kraft-Verfahrens, wie bereits erwähnt, ausschließlich auf die Produktion eines qualitativ hochwertigen, reißfesten Zellstoffs ausgerichtet ist. Dabei wird der Endpunkt des Prozesses mittels der Kappazahl bestimmt. Die Ablaugen werden anschließend ohne weitere Prozesskontrollen zur energetischen Nutzung und der Rückgewinnung der Chemikalien der Verbrennung zugeführt. Sowohl durch den Aufschluss als auch durch die anschließenden Aufarbeitungsschritte der Anorganik, wie der Kaustifizierung, werden Verunreinigungen und anorganische Reaktionsprodukte eingetragen. Somit verändert sich die Zusammensetzung der Anorganik, die wieder in dem Aufschlussverfahren eingesetzt wird. Eine geringe Änderung der Prozessparameter, wie die Dauer des Aufschlusses oder die Zusammensetzung der Aufschluss-Chemikalien können die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Ablaugen stark beeinflussen [63].

Aus diesem Grund wurde im Folgenden die Anorganik in den getrockneten Chargen untersucht und miteinander verglichen.

3.1.1.4. Vergleich der Anorganik in den getrockneten Chargen

Neben Ligninabbauprodukten sind vor allem anorganische Verbindungen in den Ablaugen enthalten. Diese stammen nur in geringen Mengen direkt aus dem Holz, der Großteil der Anorganik wird im Laufe des Prozesses zugesetzt (vgl. 2.3.1), durch die Verbrennung der

Ablaugen chemisch umgewandelt und zurückgewonnen, so dass diese im Prozesskreislauf geführt werden können [43]. Die Bestimmung der gesamten Salzfracht wird über die Berechnung des Rückstands nach Verbrennen der Proben bei einer definierten Temperatur bestimmt. Während des Erhitzens werden zum einen flüchtige Verbindungen verdampft und zum anderen organische Moleküle oxidiert und zu leichtflüchtigen Verbindungen wie z.B. Kohlenstoffdioxid und Wasser zersetzt. Da eine Zersetzung im Vergleich zum Abdampfen schnell verläuft, wurde zunächst in Vorversuchen die benötigte Zeit zum Erreichen der Gewichtskonstanz bei der entsprechenden Temperatur bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die Gewichtsabnahme bei allen Temperaturstufen in der Ablauge des Kraft-Verfahrens im Zeitraum von 1-6 Stunden fast stagniert. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die 14 Chargen des Kraft-Verfahrens bei 105°C für getrocknet, gewogen und dann für nur eine Stunde bei 150°C im Muffelofen erhitzt und anschließend erneut gewogen. Infolge dessen wurde die Temperatur um 50°C erhöht und die Proben für eine weitere Stunde erhitzt. Diese Prozedur wurde bis zu einer Temperatur von 600°C wiederholt, so dass Verlaufskurven der Auswaagen aufgezeichnet werden konnten. In Abbildung 34 sind exemplarisch die Daten von drei Chargen dargestellt. Anhand dieser Chargen lassen sich charakteristische Merkmale des Erhitzens der gesamten Proben erläutern. Eine vollständige Darstellung des sukzessiven Erhitzens aller Chargen ist im Anhang zu finden. Die Angabe in [%] ist bezogen auf die Trockenmasse der Proben. Die Fehlerbalken stellen die berechnete Standardabweichung des Verfahrens dar.

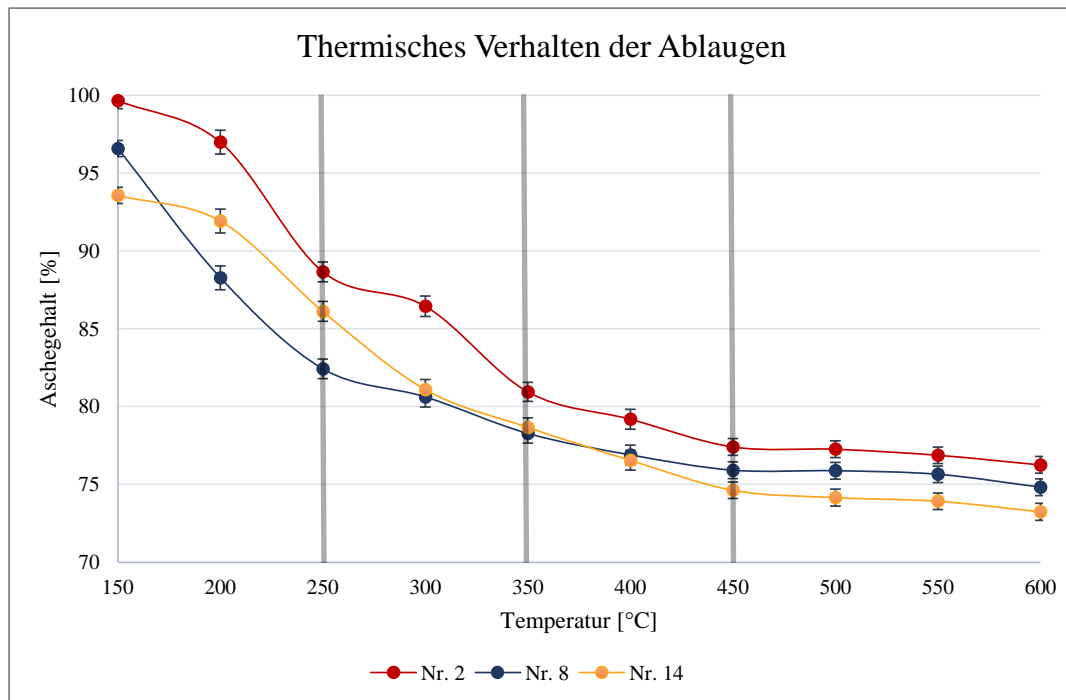


Abbildung 34: Sukzessive Veraschung mit Bestimmung des Aschegehalts bis 600°C (interpolierte Verbindungslinien basieren nicht auf Berechnungen bzw. Messdaten, sondern dienen der Veranschaulichung); Die Verfahrensstandardabweichung wurde für jeden Temperaturschritt einzeln berechnet

Wie deutlich zu erkennen ist, sind Abweichungen im Verlauf der Kurven besonders im Bereich von 150°C - 450°C erkennbar. Anhand der Verlaufskurven können 4 Zonen in der thermischen Zersetzung diskutiert werden, die zur Veranschaulichung in Abbildung 34 durch vertikale Balken abgegrenzt werden. Zone 1, die den Temperaturbereich von 150 - 250°C beschreibt, weist deutliche Unterschiede in dem thermischen Verhalten der Chargen auf. Bereits bei der ersten Temperaturstufe bei 150°C ist der Massenverlust der Chargen auffällig. Während die Charge 2 im Temperaturbereich bis 150°C einen Masseverlust von <1 % aufweist, liegt dieser bei der Chargennummer 14 bereits bei 6,4 %.

Auch im weiteren Verlauf (200-250°C) ist zu erkennen, dass einige Chargen, wie z.B. Nr. 2 (8,3 %), einen stärkeren Massenverlust verzeichnen als z.B. die Chargen 8 (5,9 %) und 14 (5,8 %). Laut Nassar, der die thermische Zersetzung von Schwarzlaugen unter oxidativen und inerten Bedingungen miteinander verglich, sind diese Massenverluste im Temperaturbereich von 150-250°C auf Wasser, welches an Moleküle wie Hemicellulosen gebunden ist, sowie auf leichtflüchtige Verbindungen wie Methanthiol (CH_4S) oder Dimethylsulfid ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$)

zurückzuführen [159]. Während viele der leichtflüchtigen Verbindungen aufgrund ihrer niedrigen Siedetemperaturen (z.B. Dimethylsulfid: 37°C) beim Trocknen der Proben bereits verdampfen, liegt die Siedetemperatur von adsorbiertem Wasser bei über 100°C und könnte somit einen Beitrag zu den Massenverlusten bis 250°C liefern. Zudem ist der Massenverlust bis 250°C entweder auf Verbindungen zurückzuführen, die aufgrund ihrer Siedetemperaturen und Dampfdrücke bei Temperaturen bis 250°C verdampfen oder auf leichtflüchtige Verbindungen, die durch thermischen Abbau im Bereich von 150-250°C gebildet werden.

In der 2. Zone, dem Bereich von 250-350°C, sind ebenfalls deutliche Unterschiede der Chargen zu erkennen. Wie bei der Probe Nr. 2 deutlich zu erkennen ist, ist der Massenverlust bei der Temperaturerhöhung von 250°C auf 300°C sehr gering, anders als beispielsweise bei der Chargennummer 14. De Wild et al. postulierten, dass neben Hemicellulosen und Cellulosen in diesem Temperaturbereich auch der Abbau von Lignin beginnt. Das bedeutet, dass Bindungen im Lignin oxidativ gespalten werden und die gebildeten kleineren Moleküle, wie z.B. Carbonsäuren und aromatische Monomere verdampfen. So liegt beispielsweise die Siedetemperatur von Guaiacol bei 205°C [160]. Guaiacol ist ein einfach methoxyliertes Phenol und wird häufig als Abbauprodukt des Lignins im Nadelholz nachgewiesen [11].

Zwischen 350 - 450°C (Zone 3) sind die Unterschiede zwischen den Chargen dagegen gering. Der Massenverlust beträgt in dieser Zone < 5 %. Auch in diesem Bereich werden weitere Bindungen aufgebrochen und Substanzen verflüchtigt. Nassar definierte sogar den Bereich von 262-610°C als Temperaturfenster, in dem Lignin unter oxidativen Bedingungen zu leichter flüchtigen Verbindungen abgebaut wird [159]. Wie jedoch in dem Vergleich der Chargen zu erkennen ist, ändert sich das Gewicht der Chargen im Bereich von 450-600°C nur marginal. Daher ist anzunehmen, dass die thermolytische Spaltung von Bindungen in diesem Temperaturbereich abgeschlossen ist. Eine weitere Erhöhung der Temperaturen ($T > 800^{\circ}\text{C}$) führt zur Bildung von Kohle, wobei diese mit vorliegendem Natriumsulfat zu Natriumsulfit und Kohlenstoffdioxid weiterreagieren kann [159].

Um derart Nebenreaktionen mit anorganischen Substanzen zu vermeiden, wurde der Rückstand bei 600°C bestimmt und ist in Tabelle 8 dargestellt. Es ist dennoch zu

berücksichtigen, dass dieser Gehalt nicht der Summe aller Salze entspricht, da die Bildung von Carbonaten (hauptsächlich Na_2CO_3) zur Gewichtszunahme führen könnte.

Tabelle 8: Bestimmung des Rückstands der unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens nach Erhitzen auf 600°C ; Angaben in [%] bezogen auf die Trockenmasse der Chargen; Die Standardabweichung für die Bestimmung des Rückstands bei 600°C beträgt 0,54 % rel.

Chargen- nummer	Rückstand [%]	Chargen- nummer	Rückstand [%]
1	74,0	8	74,8
2	76,3	9	75,8
3	75,9	10	75,1
4	72,5	11	76,3
5	74,3	12	70,9
6	75,9	13	74,3
7	74,0	14	73,2

Auch der Rückstand nach oxidativem Abbau bei 600°C zeigt deutlich, dass es Unterschiede in dem Vergleich der Chargen des Kraft-Verfahrens gibt, die auf variierende Zusammensetzungen der Ablaugen zurückzuführen sind. Der Rückstand, der mit circa 70-77 % sehr hoch erscheint, könnte auf die großen Mengen Natrium und Schwefel, die im Kraft-Verfahren in Form von Natriumsulfid und Natriumhydroxid zugesetzt werden, zurückzuführen sein.

Um diese These zu untersuchen, wurden die getrockneten Proben nach einem Mikrowellenaufschluss mittels Induktiv gekoppeltem Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie (ICP-OES) analysiert. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 35 dargestellt. Mit Hilfe eines Multielementstandards konnten diverse Metalle kalibriert und in der Probe untersucht werden.

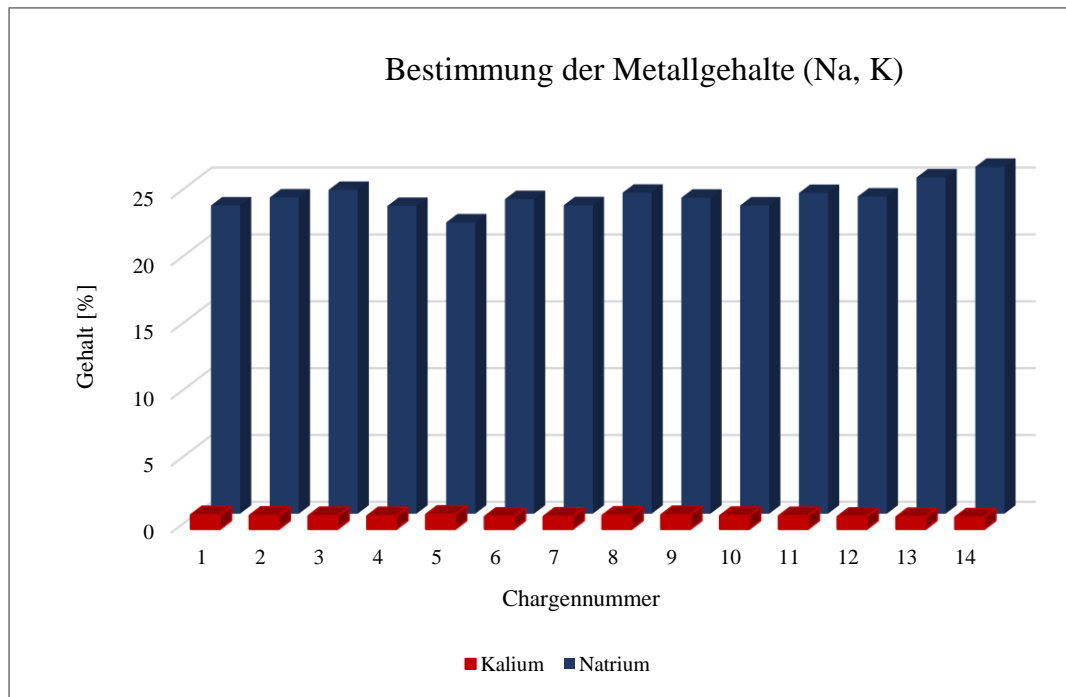


Abbildung 35: Bestimmung der Anorganik; Gehalt von Natrium und Kalium; Gehalt in [%] bezogen auf die Trockenmasse der Ablaugen

Dabei konnten lediglich Natrium und Kalium mit ausreichend hoher Konzentration quantitativ nachgewiesen werden. Die Konzentrationen anderer Elemente wie beispielsweise Calcium lagen unter der Bestimmungsgrenze der Analyse. Das Kalium, das zu geringen Anteilen auch im Holz enthalten ist, wird voraussichtlich jedoch vorwiegend durch Verunreinigungen der technischen Natriumsalze eingetragen [161,162]. Eine zu erwartende Abhängigkeit konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise ist dies durch die geringen Kaliumkonzentrationen und die relativen Fehlergrenzen, die etwa 10% betragen, zu erklären. In den Chargen der Ablauge konnten in allen Chargen $1,0 \pm 0,1\%$ Kalium nachgewiesen werden. Die Werte des Natriums variieren hingegen zwischen $21,8 \pm 0,8\%$ (Nr. 5) und $25,9 \pm 0,5\%$ (Nr. 14) bezogen auf die Trockenmasse der Chargen. Dabei handelt es sich zum einen um organisch gebundenes Natrium sowie um anorganische Natriumsalze. Wie der Literatur zu entnehmen ist, wird Natrium dem Holz in Form von Natriumhydroxid (NaOH) und Natriumsulfid (Na_2S), aber auch als oxidierte Natriumschwefelverbindungen (Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3) beim Aufschluss hinzugesetzt. Letztere entstehen während der

Verbrennungsprozesse zur Rückgewinnung der Chemikalien als Nebenprodukte und werden aufgrund der Wiederverwertung in den Prozess eingetragen und verbleiben so in den Ablaugen [11].

Neben den Alkalimetallen konnten größere Mengen Schwefel in den Ablaugen nachgewiesen werden. Wie in Abbildung 36 dargestellt, waren in den Chargen etwa 5 % Schwefel enthalten. Die Verfahrensstandardabweichung ist in der Bildunterschrift angegeben. Dieser kann ebenso wie Natrium organisch als auch anorganisch gebunden vorliegen.

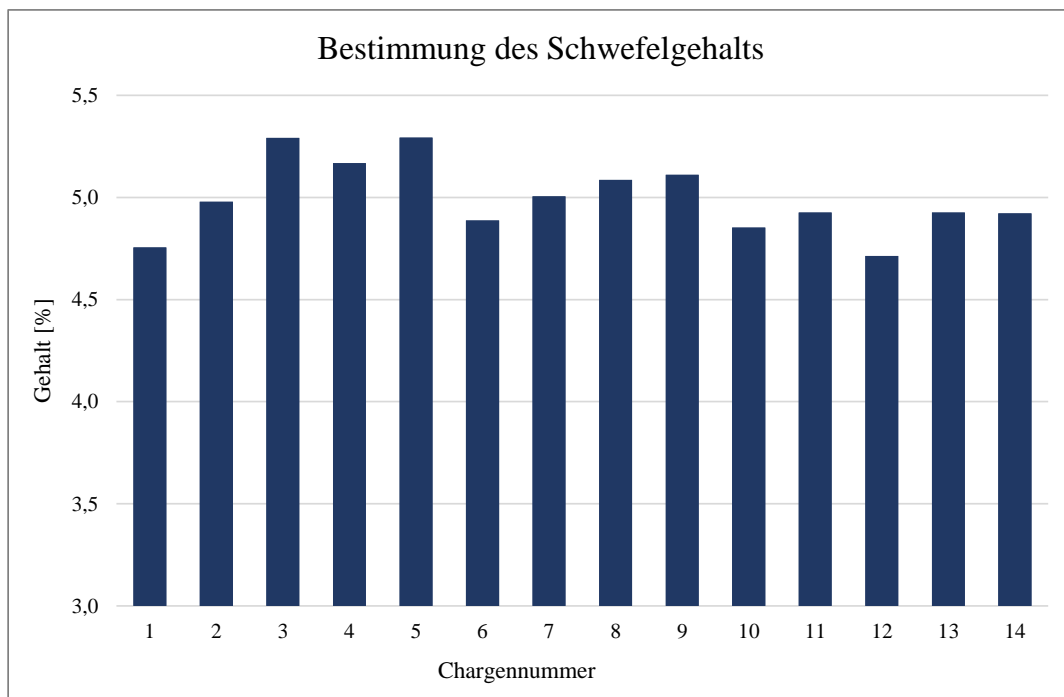


Abbildung 36: Bestimmung des Schwefelgehalts mittels ICP-OES; Gehalt in [%] bezogen auf die Trockenmasse der Chargen; Die Verfahrensstandardabweichung beträgt 0,24 %

Organisch gebundener Schwefel kann in Form von Thiiränen oder Thiolen an die aromatischen Ligninbausteine gebunden sein (vgl. Abbildung 12). Außerdem konnte mit Hilfe der Analysen der leichtflüchtigen Verbindungen mittels HS-GC-MS nachgewiesen werden, dass organische Schwefelverbindungen wie Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid, Methanthiol oder auch Schwefelkohlenstoff, die durch Abspaltungsreaktionen gebildet werden, entstehen[55,58,61]. Der Schwefelgehalt in den Chargen lag zwischen 4,71 % (Nr. 12) und 5,29 % (Nr. 3). Somit variiert die Konzentration des Schwefels bzw. der

Schwefelverbindungen in den Ablaugen. Wie in Abbildung 37 dargestellt, sind keine direkten Abhängigkeiten vom Lignin- und Schwefelgehalt festzustellen.

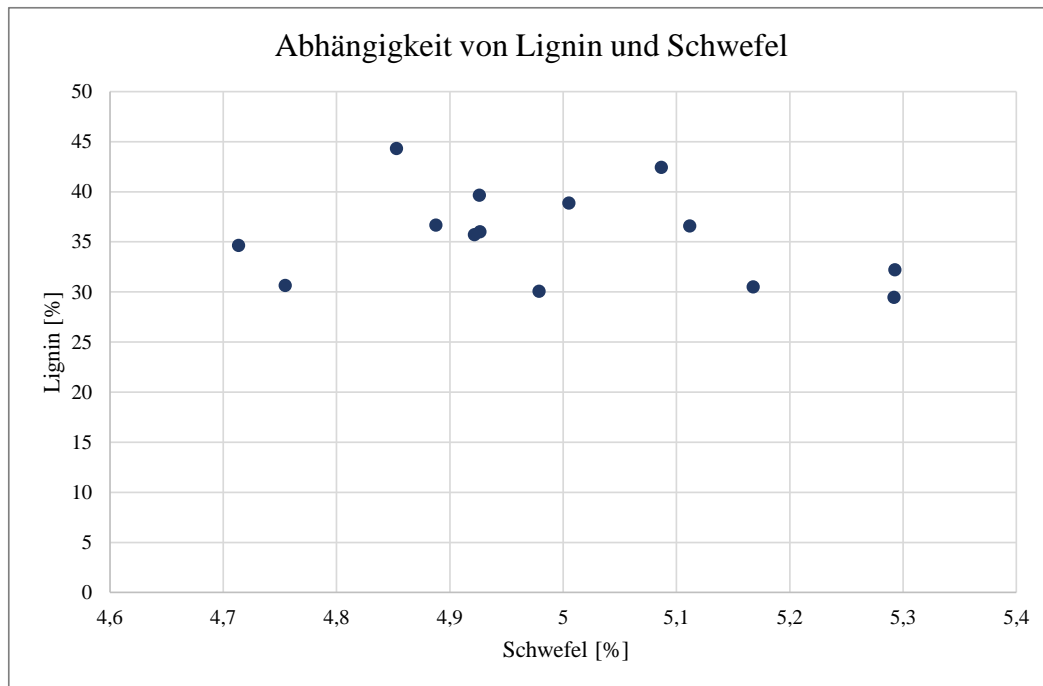


Abbildung 37: Untersuchung zur Abhängigkeit vom Klason-Lignin und dem Schwefel-Gehalt

Dies deutet darauf hin, dass in den untersuchten Chargen des Kraft-Verfahrens die Zusammensetzung der Ablaugen von verschiedenen Parametern beeinflusst wird. So ist zu beachten, dass der experimentell bestimmte Schwefelgehalt in den Ablaugen nicht mit dem Gehalt an Na_2S aus den zugesetzten Chemikalien übereinstimmt, da zusätzlich eine Vielzahl anderer Schwefelverbindungen vorliegen können. So sind die Reaktionen während des Aufschlusses unter anderem auch von dem Anteil des Gesamtalkalis, der Temperatur oder der Dauer des Aufschlusses abhängig.

Für weitere Aussagen zur Abhängigkeit einzelner Parameter des Aufschlusses wären Versuche im großtechnischen Maßstab notwendig. So könnte beispielsweise die Zusammensetzung der Chemikalien vor dem Aufschluss sowie der Einfluss einer Änderung der Zusammensetzung der Aufschlusschemikalien untersucht werden. Währenddessen müssten alle anderen Parameter wie zum Beispiel die Dauer des Aufschlusses bei gleichbleibender Qualität des Zellstoffs konstant bleiben. Solche Untersuchungen waren im

Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht möglich, da die großtechnische Anlage der Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH zu 100% ausgelastet ist.

Die aktuellen Untersuchungen zeigen allerdings deutlich, dass zum aktuellen Zeitpunkt starke Unterschiede in der Beschaffenheit der Chargen vorliegen. Dies stellt ein großes Problem für eine stoffliche Nutzung der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren dar. Möglichkeiten zur erweiterten Prozesskontrolle werden ebenso wie weitere Schlussfolgerungen zu einem späteren Zeitpunkt (Kapitel 3.1.3) diskutiert. Zuvor wird ein weiteres Problem bei einer möglichen stofflichen Nutzung der Ligninabbauprodukte aus den Ablaugen erörtert. Zudem wäre für eine Umstellung der Ablaugenverwertung von einer energetischen auf eine stoffliche Nutzung das Recycling der Anorganik zu beachten. Aus ökonomischer und ökologischer Sicht ist die Rückgewinnung der eingesetzten Reagenzien unverzichtbar. Zum einen ist die Rückgewinnung der Anorganik essentiell für die Kostenrechnung der Zellstofffabriken, zum anderen können hohe Salzfrachten die Weiterverarbeitung und Nutzung von Ablaugen als nachwachsende Rohstoffe in der Industrie stören. Daher müssen Verfahren zur Isolierung der potentiell wertvollen aromatischen Ligninabbauprodukte und der Abtrennung der Anorganik aus den Ablaugen entwickelt werden.

3.1.2. Untersuchungen zur Fraktionierung der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren

Die Fraktionierung von Ablaugen aus der Zellstoffindustrie, bei der organische und anorganische Substanzen voneinander getrennt und weiterverarbeitet werden können, ist von großer Bedeutung für eine alternative Nutzung der Inhaltsstoffe. Zudem ist es möglich, dass eine Vereinheitlichung der Ablaugen insbesondere der organischen Bestandteile mit Hilfe der Fraktionierungen möglich ist. Dabei sind Uniformierungen anhand der Molekülgröße zu Monomeren oder über die funktionellen Gruppen denkbar.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1.3 beschrieben, sind in der Literatur viele Methoden zur Isolierung von Ligninabbauprodukten aus den Ablaugen des Kraft-Verfahrens beschrieben. Diese umfassen zum einen Fällungen durch Verschiebung des pH-Wertes, aber auch Extraktionen

organischer Substanzen mit verschiedenen Lösemitteln [68–80,83–86]. Viele dieser Arbeiten beschäftigen sich mit der Fraktionierung zur Strukturaufklärung des nativen Lignins und zur Bestimmung einzelner Strukturen oder Bindungstypen. Die Fällung mittels pH-Verschiebung ist die wohl bekannteste und meist genutzte Methode zur Isolierung der Ligninabbauprodukte. In der Literatur werden anschließend einzelne Verbindungen, wie z.B. Vanillin isoliert. Im Rahmen der Arbeiten anderer Forschungsgruppen wurden bislang lediglich die isolierten organischen Verbindungen untersucht, während Untersuchungen des Filtrats ebenso wenig durchgeführt wurden, wie detaillierte Untersuchungen zum Verfahren der pH-Fällung. Daher wurde in dieser Arbeit die pH-Fällung zur Abtrennung der Anorganik und einer Aufreinigung der Organik untersucht. Dazu sollte die Fällung mehrfach wiederholt werden, wobei Titrationskurven aufgenommen wurden. Anschließend wurden sukzessive Fällung durchgeführt. In den Fraktionen wurden die Ausbeuten, das Verhalten der Fraktionen beim Erhitzen sowie die Anorganik bei unterschiedlichen pH-Werten bestimmt. In einem letzten Schritt sollte die Möglichkeit einer weiteren Aufreinigung der Fraktionen durch Verwendung wässriger und organischer Lösemittel überprüft werden.

3.1.2.1. Fällung durch pH-Shift

Die Fällung mittels pH-Verschiebung kann durch Zugabe von Säuren oder durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid durchgeführt werden. Dabei wird der pH-Wert gesenkt, so dass die enthaltenen Substanzen abhängig von den Säurekonstanten (pK_s) protoniert werden. Da sich die Löslichkeit der Ligninbruchstücke in wässriger Lösung aufgrund der Protonierungen stark ändert, werden die Verbindungen bei entsprechendem pH-Wert aus der Lösung ausgefällt [69]. In Tabelle 9 sind Säurekonstanten von Verbindungen verschiedener Substanzklassen dargestellt, die laut Literatur in den Ablaugen enthalten sind.

Tabelle 9: Dissoziationskonstanten von Verbindungen, die in Ablaugen enthalten sind [163–165]

Substanzklasse	Verbindung	Säurekonstante (pKs)
Phenole	Vanillin	7,40
	Guaiacol	9,98
	Eugenol	10,19
Carbonsäuren	Ameisensäure	3,75
	Essigsäure	4,76
	2-Hydroxybuttersäure	3,80
Fettsäuren	Myristinsäure	4,90
	Palmitinsäure	4,70
	Stearinsäure	4,70
Schwefelverbindung	Schwefelwasserstoff	11,96
		7,04

Um den Einfluss der Säurekonstanten während der Fällungen sowie die Reproduzierbarkeit dieser untersuchen zu können, wurden drei Aliquote der Ablauge (Chargennr. 14) des Kraft-Verfahrens mit Salzsäure (HCl) titriert und der Verlauf der Titrationskurven verglichen. Diese Titrationskurven sind in Abbildung 38 dargestellt.

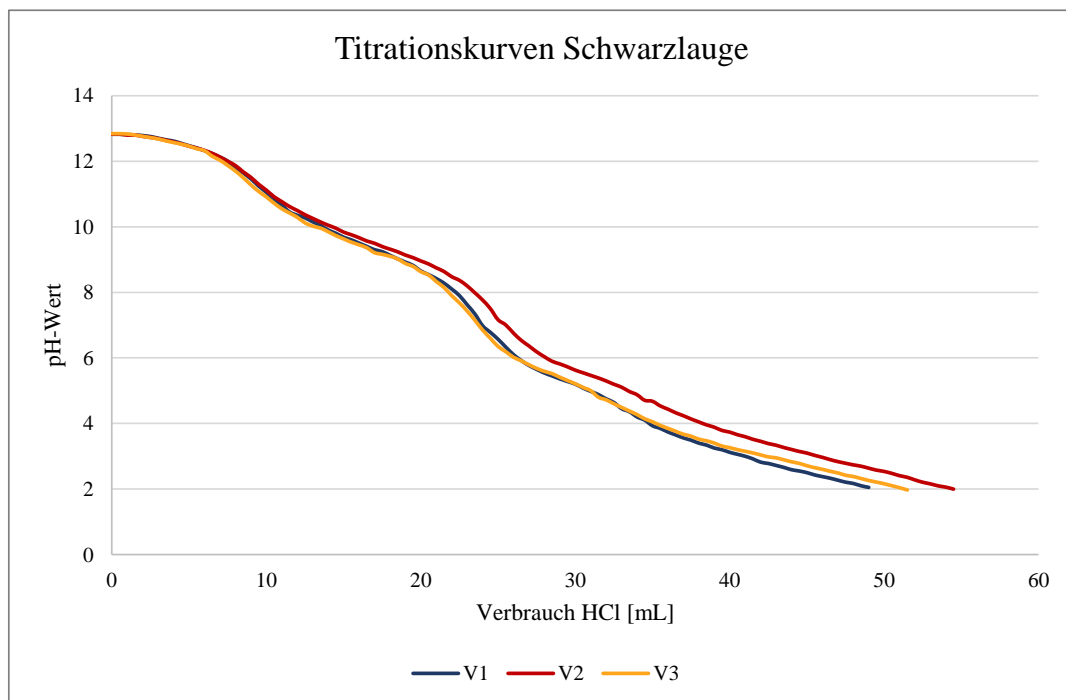


Abbildung 38: Titrationskurven der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren; Messpunkte nach je 0,5 mL HCl, die Punkte wurden zur Veranschaulichung verbunden

Der pH-Wert der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren liegt bei $\text{pH} > 12,5$, so dass Phenole, Carbonsäuren und die aufgeführten Schwefelverbindungen zu Beginn der Fällung fast vollständig dissoziiert vorliegen.

Bei Betrachtung der Titrationskurven sind zwei Wendepunkte bzw. Bereiche in denen die Wendepunkte liegen, eindeutig zu erkennen. Der erste Wendepunkt liegt augenscheinlich im Bereich zwischen $\text{pH } 9,5-11$. In diesem Wendepunkt liegen somit Verbindungen mit einem pK_S -Wert zwischen $9,5-11$ gleichermaßen protoniert wie unprotoniert vor. Wie der oben aufgeführten Tabelle 9 zu entnehmen ist, handelt es sich dabei voraussichtlich um Phenole, die beim Aufschluss vermehrt aus dem Lignin gebildet werden. Zudem liegen in diesem Bereich Carbonate als Hydrogencarbonate ($\text{pK}_{S1} = 10,25$) und das eingesetzte Sulfid sowie gebildete Polysulfide (Na_2S_n) vorwiegend als Hydrogensulfid vor [166]. Während die Hydrogencarbonate mit der zugegebenen Säure zu Kohlenstoffdioxid reagieren können, werden durch die Hydrogensulfide verschiedene Thiole gebildet.

Durch weitere Zugabe von Säure wird vermehrt Schwefelwasserstoff durch Protolyse des Hydrogensulfids und der Polysulfide gebildet ($\text{pK}_{S2} = 7,04$) (Abbildung 39) [167]. Schwefelwasserstoff ist flüchtig und wird so aus der Ablauge entfernt.

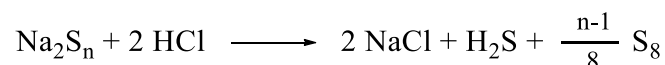


Abbildung 39: Saure Hydrolyse der Polysulfide [167]

Die pK_S -Werte der Carbonsäuren dagegen befinden sich im Bereich von $3-5$, so dass der Wendepunkt im Bereich zwischen $\text{pH } 6-7,5$ nicht, wie in der Literatur beschrieben, das Dissoziationsgleichgewicht der Carbonsäuren ist [69]. Vielmehr lassen die pK_S -Werte darauf schließen, dass dieser Wendepunkt die Protolyse verschiedener Produkte wie z.B. Vanillin, strukturähnliche Aromaten oder auch verschiedener Schwefelanaloga beschreibt.

Wie die Abbildung 38 deutlich zeigt, unterscheidet sich die Titrationskurve V2 von den Kurven V1 und V3. Während die drei Kurven bis zu einem pH -Wert von $10,0$ fast deckungsgleich verlaufen, sinkt der pH -Wert in V2 im Bereich von $\text{pH } 10$ bis $\text{pH } 7$

langsamer. In diesem Bereich liegen die Säurekonstanten vieler Phenole und Schwefelverbindungen. Da die flüssige Ablauge vor der Aliquot-Bildung homogenisiert wurde, ist eine unterschiedliche Zusammensetzung der Aliquote auszuschließen. Daher müssen die Abweichungen in den Titrationskurven auf Unterschiede in den Fällungen zurückzuführen sein. So war in allen Aliquoten bei einem $\text{pH} < 8,5$ eine beginnende Schaumbildung zu erkennen, die bei einem pH -Wert von ungefähr 6 stark ausgeprägt war. Möglicherweise verhinderte diese Schaumbildung an der Oberfläche der Ablauge trotz des Rührens eine direkte, vollständige Vermischung bei der Probe V2. Der Schaum ist auf Gaserzeugung zurückzuführen. Wie bereits erwähnt, liegt der zweite pK_s zur Bildung des Schwefelwasserstoffs bei 7,04. Zudem sind laut Literaturangaben auch Carbonate in den Ablaugen enthalten [9]. Diese liegen bei einem pH -Wert von 6 z.T. vollständig protoniert als Kohlensäure (H_2CO_3) oder als Hydrogencarbonat ($\text{pK}_{s2} = 6,3$) vor, das im Gleichgewicht zu Kohlenstoffdioxid in Wasser steht (Abbildung 40).

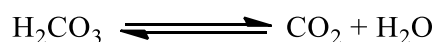


Abbildung 40: Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure

Aufgrund der gebildeten Schaumdecke ist jedoch eine gleichmäßige Vermischung und somit eine konstante Verringerung des pH -Werts nicht gewährleistet. Durch punktuellen Säureüberschuss kann es zur Bildung anderer Verbindungen kommen. Um die Reproduzierbarkeit der Fällungen zu verbessern und Abweichungen durch die Schaumbildung zu verhindern, ist eine sehr starke Durchmischung und das Vermeiden von lokalen pH -Unterschieden notwendig.

Zur weiteren Charakterisierung der Fällungsreaktionen wurden die pH -Werte von drei weiteren Aliquoten der Ablauge mit HCl gesenkt, wobei der Niederschlag in regelmäßigen Abständen (Schritte $\text{pH}=1$) abgetrennt und gravimetrisch bestimmt wurde (Abbildung 41).

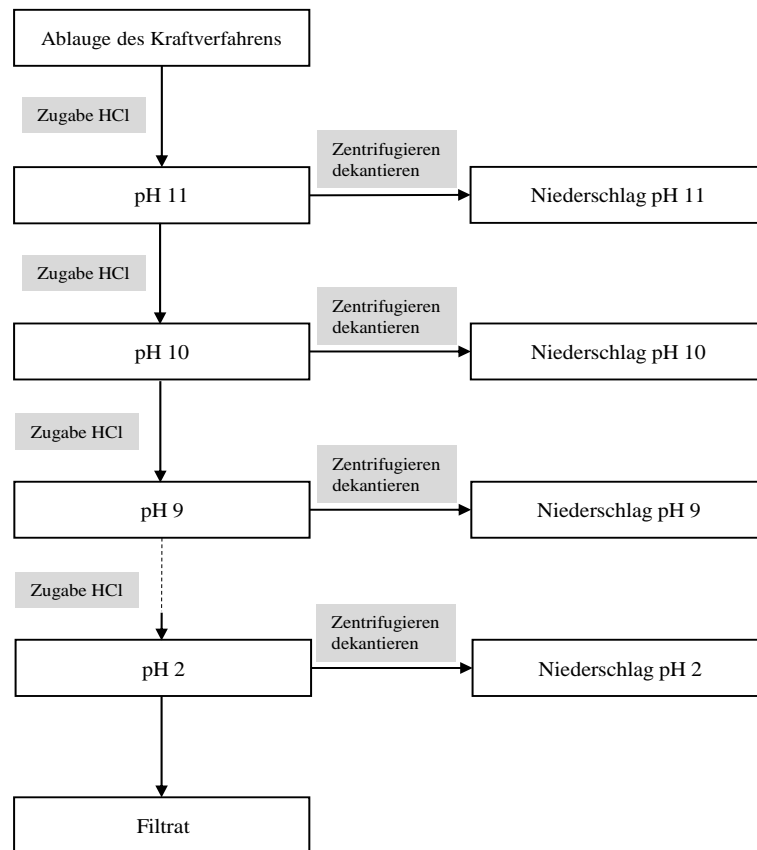


Abbildung 41: Schema zur Veranschaulichung der sukzessiven Fällung; gestrichelter Pfeil: Wiederholung in pH 1-Schritten bis pH 2

Die Niederschläge der pH-Stufen wurden bis zur Massenkonstanz getrocknet und prozentual (bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge) dargestellt. Abbildung 42 zeigt, dass sich in den Fraktionen pH 11 und pH 2 kein Niederschlag gebildet hat. Die größte Niederschlagsmenge (~ 49 %) wurde hingegen zwischen pH < 11 und pH 9 gebildet.

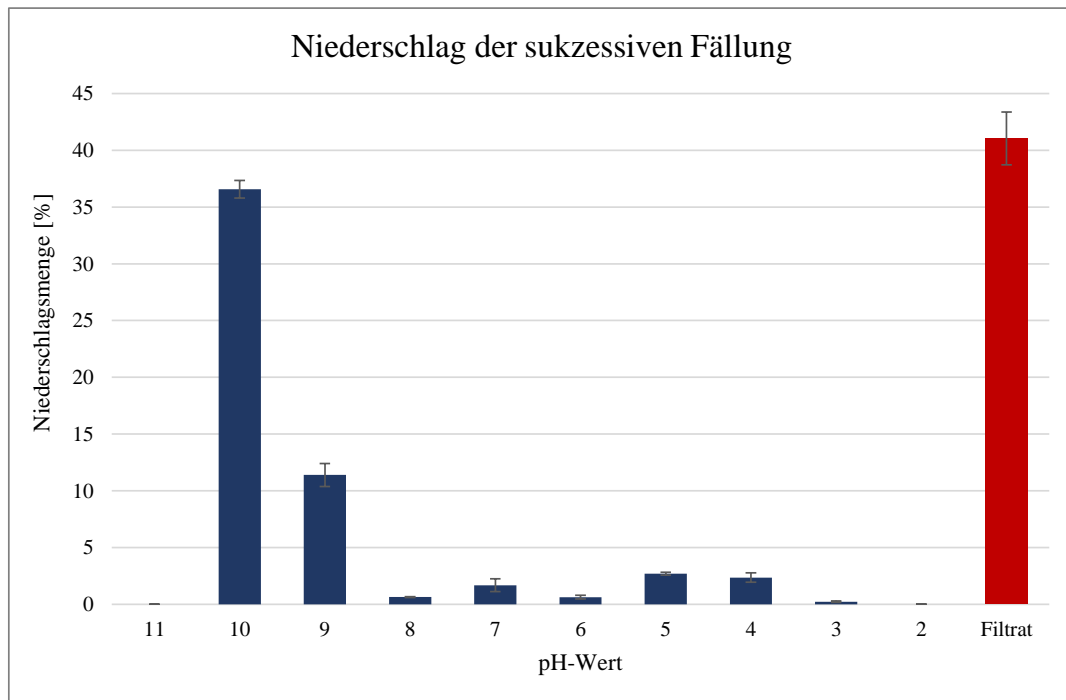


Abbildung 42: Niederschlagsmenge der sukzessiven Fällung; [%] bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge; Fehlerbalken basieren auf Standardabweichungen aus Dreifachbestimmung; der rote Balken beschreibt die Trockenmasse des getrockneten Filtrats

Da die Ablaugen neben Anorganik besonders Ligninabbauprodukte enthalten, unterstützen diese Ergebnisse die These, dass in diesem pH-Bereich vorwiegend phenolische Substanzen protoniert werden und aus den Ablaugen ausfallen. Diese Vermutung müsste in folgenden Arbeiten mithilfe flüssigchromatographischer Analysen mit massenspektrometrischer Detektion verifiziert werden. Geringere Mengen an Niederschlag bilden sich im Bereich von $\text{pH} < 9$ bis $\text{pH} 6$ ($\sim 4\%$). Aufgrund der Dissoziationskonstanten ist anzunehmen, dass in diesem Abschnitt Vanillin sowie Vanillin-ähnliche Substanzen ausfallen. Weiterer Niederschlag entsteht zwischen $\text{pH} < 6$ und $\text{pH} 3$. Dieser könnte auf verschiedene Carbonsäuren zurückzuführen sein. Laut Sixta sind in den Ablaugen des Kraft-Verfahrens etwa 30% Carbonsäuren bezogen auf die gesamte Trockenmasse der Ablauge enthalten [9]. Dies erscheint angesichts der Fällung jedoch sehr viel. Während der sukzessiven Fällungen konnten im pH-Bereich von $\text{pH} < 6$ bis $\text{pH} 3$ nur circa 6% bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge gefällt werden. Dabei handelt es sich voraussichtlich um Fettsäuren aus dem Tallöl, die in einem späteren Aufarbeitungsschritt aus den Ablaugen entfernt und weiterverwendet würden. Kurzkettige Carbonsäuren, wie z.B. Ameisen-, Essig- oder Glycolsäure bilden

allerdings den Hauptanteil der Carbonsäuren in den Ablaugen. Diese sind jedoch wasserlöslich und verbleiben im Filtrat der gefällten Ablauge. Aufgrund der Siedepunkte verdampfen diese zum Teil auch beim Trocknen der Ablaugen oder des Filtrats (Siedepunkt Ameisensäure: 100°C [168]).

Die Menge des getrockneten Filtrats liegt mit circa 42 % bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge deutlich unter den 70 % des Rückstands nach Erhitzen der Ablauge auf 600°C. Dies kann verschiedene Gründe haben. Zum einen ist denkbar, dass nach dem Erhitzen organische Verbindungen in dem Rückstand verbleiben, zum anderen ist nicht gewährleistet, dass beispielsweise die Alkalimetalle während der Fällung vollständig abgetrennt werden und im Filtrat vorliegen. So enthalten Mono-, Di-, Tri- und Oligomere der Ligninabbauprodukte, die bis pH 9 durch Protonierung phenolischer -OH ausfallen, voraussichtlich weitere funktionelle Gruppen. Möglicherweise ist die Protonierung einer funktionellen Gruppe ausreichend, um die Wasserlöslichkeit herabzusetzen. Das ausgefällte Molekül könnte somit neben der protonierten funktionellen Gruppe auch nicht-protonierte Funktionalitäten besitzen. Dadurch würde beispielsweise organisch gebundenes Natrium als Gegenion mit gefällt werden. Um diese These zu bestätigen, wurde der Gehalt an Natrium und Schwefel mit ICP-OES bestimmt. Aufgrund der geringen Ausbeuten in vielen Fraktionen wurde die Fällung unter vereinfachten Bedingungen wiederholt (Abbildung 43).

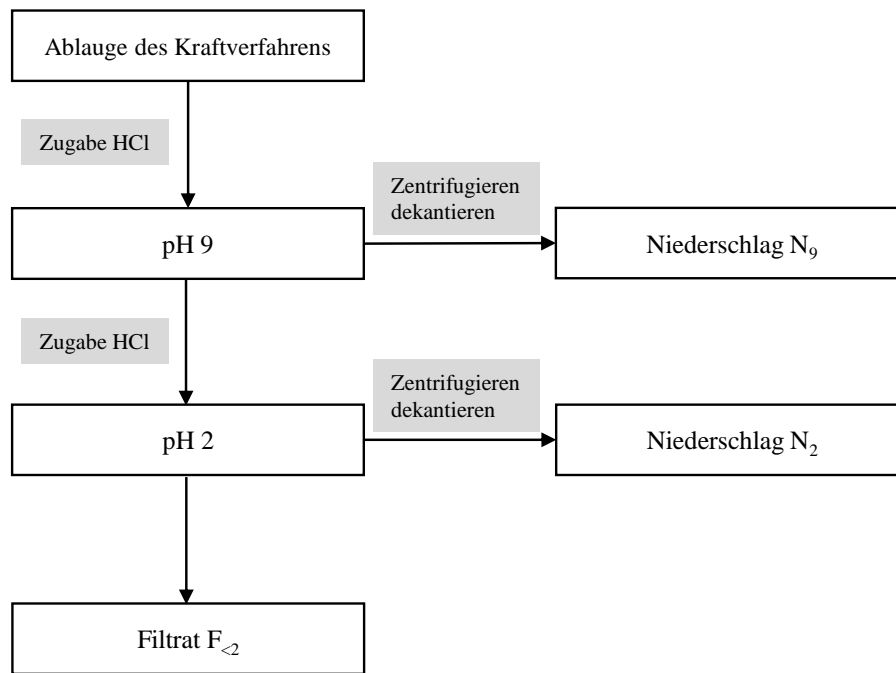


Abbildung 43: Schema zur vereinfachten sukzessiven Fällung

Die Messungen der drei Fraktionen mittels ICP-OES sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Prozentangaben sind auf den Gesamtgehalt des entsprechenden Elements in der Ablauge des Kraft-Verfahrens bezogen. Die Verluste an Natrium und Schwefel wurde über die Differenz berechnet.

Es wird deutlich, dass das Natrium aus der Ablauge (76 %) hauptsächlich im Filtrat wiederzufinden ist, während in den Niederschlägen pH 9 und pH 2 nur geringe Mengen Natrium enthalten sind. Eine detaillierte Berechnung dieser Daten ist im Kapitel 6.3.5.2 gezeigt.

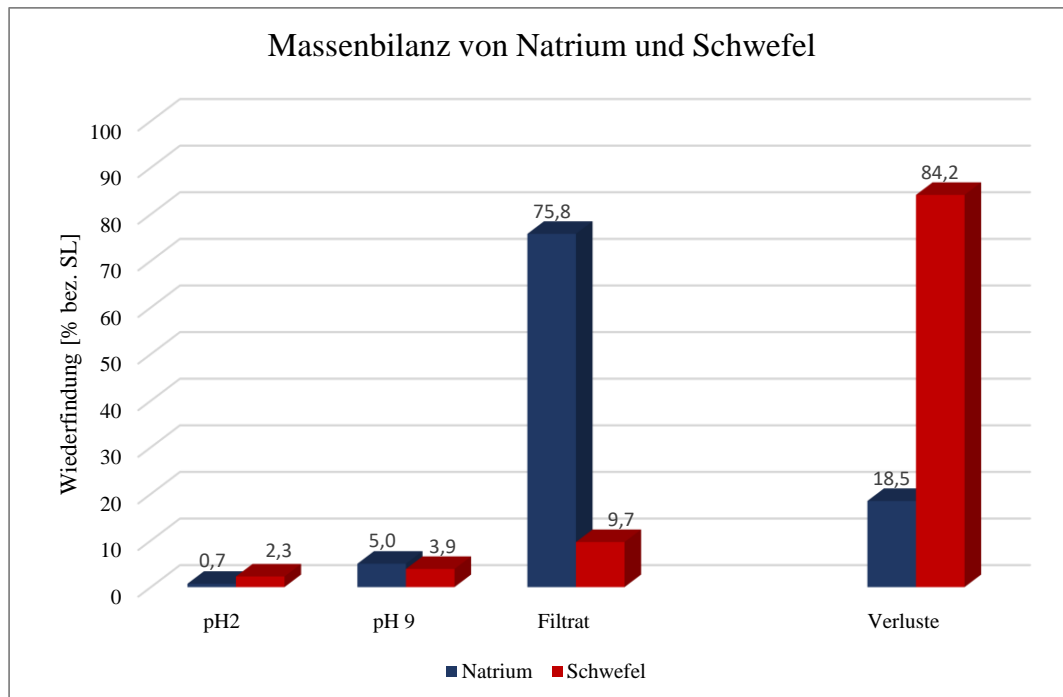


Abbildung 44: Massenbilanz von Natrium und Schwefel; die Angaben in [%] sind bezogen auf den Gehalt von Na bzw. S in der Ablauge. Die Verluste ergeben sich aus der Differenz zu 100%

Zwar bleibt ein Großteil der Natriumverbindungen gelöst und ist im Filtrat enthalten, allerdings ist auch in den Fraktionen, insbesondere in der Fällung bis pH⁹, Natrium nachweisbar. Einerseits könnte es sich dabei um anorganische Natriumsalze handeln, die mitgefällt wurden. Andererseits unterstützt dies die These, dass Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen durch Protonierung einer funktionellen Gruppe (z.B. eines phenolischen -OH) aus der Lösung ausfallen, während Natrium als Gegenion an anderen funktionellen Gruppen mitgefällt wurde.

Schwefel war hingegen in allen Fraktionen vergleichsweise gering. So wurden in der Fraktion pH 9 etwa 4 %, bei pH 2 circa 2 % und im Filtrat etwa 10 % bezogen auf den Schwefelgehalt in der Ablauge nachgewiesen. Während der Schwefel in den Niederschlägen voraussichtlich organisch gebunden ist, handelt es sich bei dem Schwefel, der im Filtrat nachgewiesen werden konnte, vermutlich größtenteils um Natriumsulfat. Die hohen Verluste des Schwefels sind durch Schwefelwasserstoff zu erklären, das aufgrund eines $pK_{S2} = 7,04$ während der Fällung entsteht und aus der Probe ausgetrieben wird.

Im Folgenden sollten die drei Fraktionen sukzessive erhitzt werden, um Unterschiede im Verlauf sowie die Rückstandsmengen bei 600°C zu bestimmen.

Die Daten, die in Abbildung 45 dargestellt sind, wurden zudem mit der Verlaufskurve des Erhitzens der getrockneten Ablauge (blau) verglichen. Das sukzessive Erhitzen der Fällungen zeigt, dass deutliche Unterschiede in den Verlaufskurven der Fraktionen vorhanden sind.

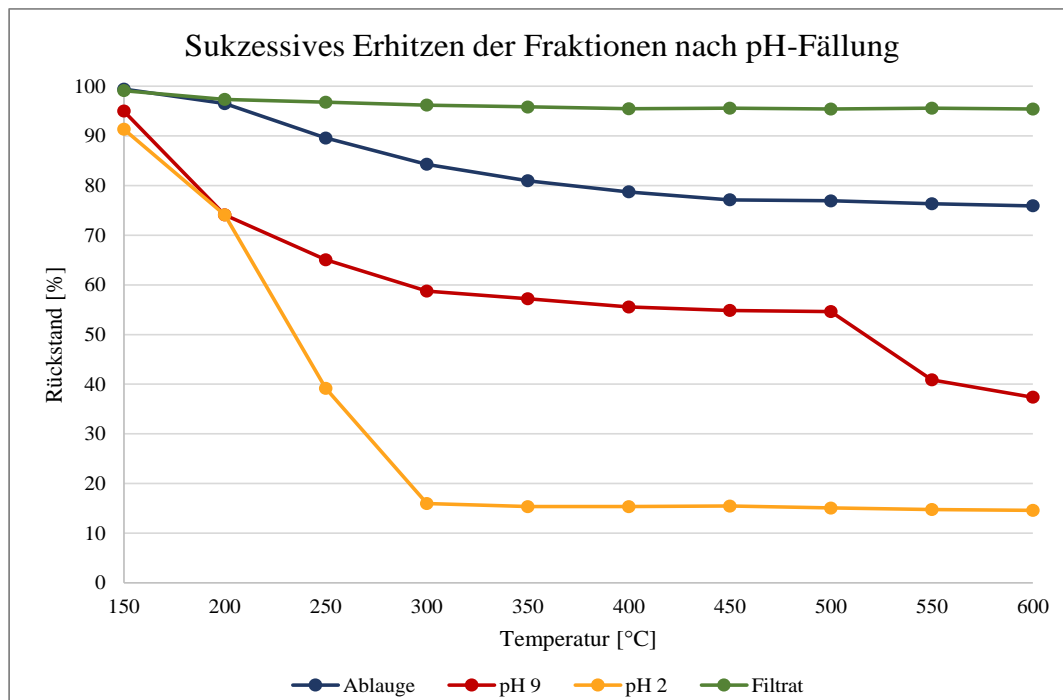


Abbildung 45: Sukzessives Erhitzen unterschiedlicher pH-Stufen mit Bestimmung des Rückstands bei 600°C (Kurvenverlauf basiert nicht auf Berechnungen bzw. Messdaten, sondern dient lediglich der Veranschaulichung des Verlaufs)

Erstens ist ein deutlicher Unterschied in der Menge des Rückstands bis 300°C erkennbar. Das Filtrat, in grün dargestellt, weist nur einen geringen Verlust durch Erhitzen auf, während bei der Fraktion bis pH 9 (rot) bereits ein größerer Massenverlust bis 300°C zu erkennen ist. Am wenigsten Rückstand bei 300°C ist jedoch bei der Fraktion nach Fällung bis pH 2 (gelb) zu erkennen.

Zweitens sinkt der Rückstand der Probe pH 9 (rot) bei Temperaturen über 500°C im Gegensatz zu allen anderen Proben nochmals deutlich. Eine Verringerung des Rückstands durch Erhitzen ist auf eine Zersetzung von Ligninabbauprodukten zu gasförmigen Verbindungen zurückzuführen. Dabei könnte es sich einerseits um Verbindungen handeln, die

in der Ablauge enthalten sind und erst bei Temperaturen über 500°C zersetzt werden. In der Verlaufskurve der Ablauge ist dieser Massenverlust bei 550°C jedoch nicht zu erkennen, so dass es sich nicht um Verbindungen aus der Ablauge handeln kann. Somit muss es sich um organische Verbindungen handeln, die erst durch säureinduzierte Reaktionen bzw. Protonierungen gebildet und bei Temperaturen über 500°C zersetzt werden.

Außer in der Fraktion pH 9 sind zwischen 500-600°C keine signifikanten Unterschiede in den Auswaage der Rückstände zu erkennen. Die prozentualen Daten der Rückstände bei 600°C sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Bestimmung des Rückstands nach Erhitzen der Fraktionen nach pH-Fällung bis 600°C; % bez. auf die Trockenmasse der Probe vor dem Erhitzen]

Probe	Rückstand [%]
Ablauge	75,9
pH 9	37,4
pH 2	14,6
Filtrat	95,4

Die Menge des Rückstands bei 600°C beträgt in der Probe pH 9 etwa 37 %, in pH 2 dagegen nur 15 %. Während des Erhitzens werden die organischen Verbindungen in den Proben weitestgehend oxidiert und verflüchtigt, während enthaltene Anorganik in Form von Salzen großteils als Rückstand bei 600°C im Tiegel verbleibt. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass bei der Fällung bis pH 9 Anorganik mitgefällt wird. Dabei handelt es sich voraussichtlich vorwiegend um Natrium, das organisch an aromatische Ligninabbauprodukte gebunden ist.

Die Rückstandsmenge des Filtrats ist erwartungsgemäß höher und beträgt etwa 95 %. Es handelt sich um verschiedene Natriumsalze, die durch Reaktionen der eingesetzten Aufschlussreagenzien und der Ligninabbauprodukte entstanden sind. Anders als die meisten organischen Verbindungen werden viele anorganische Salze bei Temperaturen bis 600°C nicht zersetzt.

Da im Filtrat vorwiegend Anorganik, wie z.B. verschiedene Natriumsalze, enthalten sind, wird deutlich, dass zur Isolierung der Anorganik von organischen Bestandteilen eine Fällung

bis pH 2 notwendig ist. Denn so ist eine vollständige Fällung säureunlöslicher Verbindungen durch pH-Verschiebung realisierbar. Während eine Vielzahl der in Ablaugen enthaltenen funktionellen Gruppen protoniert vorliegen, ist die Anorganik im Filtrat gelöst.

In der Verarbeitung der Ligninabbauprodukte zur stofflichen Nutzung können gegebenenfalls bereits geringe Mengen an Verunreinigungen zur Inhibierung von Synthesen führen. Im folgenden Kapitel sollen daher Möglichkeiten zur Aufreinigung des Filtrats sowie der Fraktion pH 2 untersucht werden.

3.1.2.2. Aufreinigung der Fraktionen nach Fällung bis pH 2

Die Analyse der Fraktion pH 2 zeigt, dass etwa 15 % der Probe nach Erhitzen bis 600°C als schwarzer Rückstand im Tiegel verblieben sind. Damit sind entweder noch organische Bestandteile in der Fraktion enthalten, die nicht bis 600°C thermisch zersetzt wurde, oder die Fraktion enthält Anorganik. Die Schwarzfärbung des Rückstands deutet daraufhin, dass zumindest geringe Mengen Organik im Tiegel zurückgeblieben sind. Allerdings werden organische Moleküle größtenteils durch das Erhitzen der Probe unter Sauerstoff oxidiert und sind bei 600°C zersetzt, so dass 15% Rückstand nicht damit zu erklären sind.

Daher handelt es sich bei dem Rückstand voraussichtlich hauptsächlich um anorganische Salze. Während einige Salze wie Natriumhydrogensulfat bei Temperaturen kleiner 600°C zu leichtflüchtigen Gasen zersetzt werden, verbleiben andere Natriumsalze wie Na₂SO₄ (Zersetzung ab 890°C) oder NaCl (Siedetemperatur: 1413°C) bei einer Verbrennung bis 600°C als Rückstand zurück. Somit sind in der Fraktion pH 2 Salze enthalten, die bei der Fällung eingeschlossen bzw. mitgefällt wurden.

Aus diesem Grund sollte im Folgenden untersucht werden, ob Schritte zur Aufreinigung wie z.B. Nachwaschen des Niederschlags oder Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln sinnvoll sind. Dazu wurden zunächst 3 Aliquote der Ablauge mit HCl auf pH 2 eingestellt und filtriert. Zwei der drei Filterkuchen werden mit definierten Volumina (25 und 50 mL) einer wässrigen Lösung, dessen pH-Werte mit HCl auf pH 2 eingestellt wurde, nachgewaschen. Anschließend werden alle Aliquote getrocknet.

In Abbildung 46 sind sowohl die Rückstandsmengen nach Erhitzen der Niederschläge bis 600°C (Balken), als auch die Ausbeuten (Datenpunkte) dargestellt. Um Abhängigkeiten dieser Parameter zu vergleichen, wurden die Rückstände nach Erhitzen der Proben umgerechnet und ebenso wie die Ausbeute in % bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge angegeben. Somit beziehen sich die Prozentangaben in diesem Fall ebenso wie die Ausbeuten der Aufreinigungsversuche auf die Trockenmasse der Ablauge.

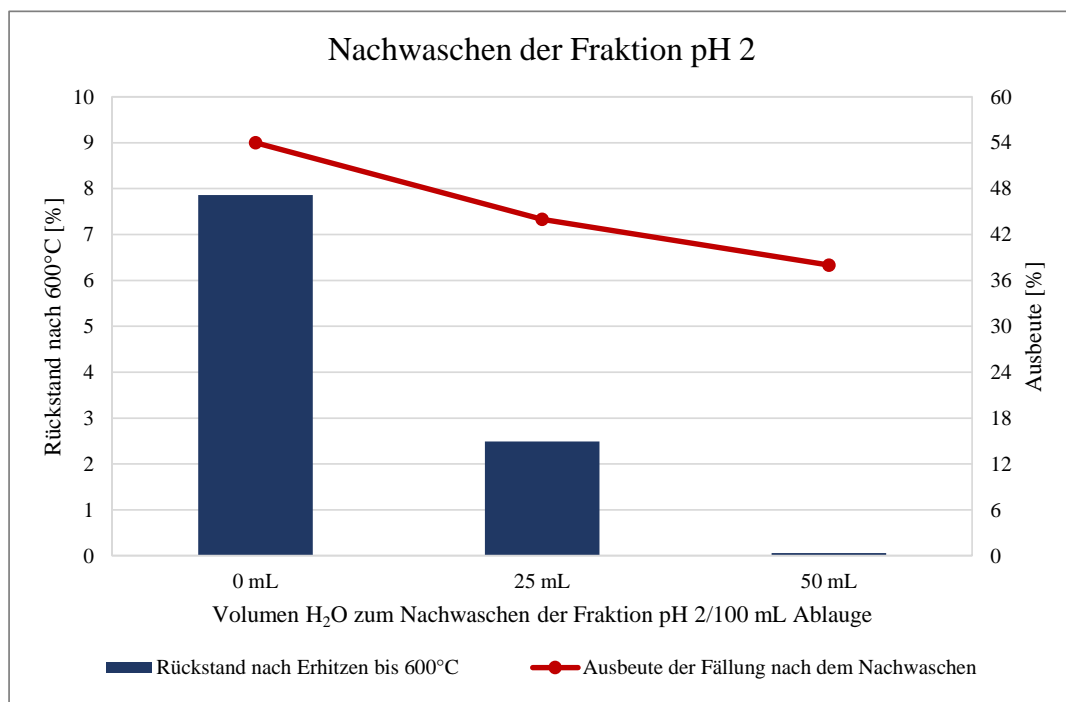


Abbildung 46: Einfluss des Nachwaschens des Niederschlags nach der Fällung bis pH 2; Primärachse beschreibt Massen der Rückstände nach Erhitzen auf 600°C (Balken); Sekundärachse: Ausbeute der Fällungen nach dem Nachwaschen (Datenpunkte); Beide Angaben sind in [%] bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge

Es ist offensichtlich, dass das Nachwaschen des pH 2-Niederschlags einen großen Einfluss auf die Ausbeute und die Menge des Rückstands nach dem Erhitzen aufweist. So sinken sowohl die Ausbeuten als auch die Rückstandsmengen. Es ist zu erkennen, dass ohne Nachwaschen (0 mL) etwa 8 % als Rückstand im Tiegel verbleibt, während der Gehalt durch das Nachwaschen mit 50 mL Waschlösung auf 0 % gesenkt werden konnte. Zeitgleich sank allerdings auch die Ausbeute von 54 auf 38 %. Dies lässt darauf schließen, dass während der Fällung entweder organische Verbindungen erneut gelöst werden, oder säurelösliche

Substanzen wie Salze mitgefällt und erst durch das Nachwaschen wieder aus dem Niederschlag ausgewaschen werden. IN weitergehenden Untersuchungen müsste das Filtrat des Waschvorgangs gesondert betrachtet werden, um eine Löslichkeit des Lignins auszuschließen.

Unter Berücksichtigung, dass der Rückstand nach Erhitzen der unbehandelten Ablauge bei etwa 75 % liegt, führt die Fällung durch pH-Verschiebung zu einer deutlichen Reduzierung. Die Annahme vorausgesetzt, dass der Rückstand nach dem Erhitzen bis 600°C vornehmlich anorganische Verbindungen enthält, ist somit eine Abtrennung der Anorganik von der Organik möglich. Mithilfe dieser Fällungen und des Nachwaschens könnten zum einen Verunreinigungen aus dem Niederschlag und damit aus den organischen Bestandteilen gelöst und zum anderen Verluste der Anorganik minimiert werden.

Neben der Aufreinigung durch Waschvorgänge könnten Extraktionen der Ligninabbauprodukte und der Anorganik kostengünstigere Alternativen darstellen. Organische, leichtflüchtige Lösemittel könnten gegebenenfalls durch Destillation einfach zurückgewonnen werden: Dadurch könnten zum einen Lösungsmittel eingespart und zum anderen hohe Energiekosten aufgrund der niedrigen Siedetemperatur vermieden werden. Im folgenden Kapitel sollen daher Aliquote der Ligninabbauprodukte und des Filtrats mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert werden.

Die Flüssig-Flüssig Extraktion, die routinemäßig zur Abtrennung organischer Substanzen aus wässrigen Phasen verwendet wird, bietet die Möglichkeit, die organischen Verbindungen abhängig von deren Polarität aus einer wässrigen Lösung zu entfernen, während die Salze sowie Kohlenhydrate in der wässrigen Phase verbleiben [169].

Die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist dabei abhängig von der Polarität der Analyten. Ligninabbauprodukte weisen aufgrund der aromatischen Strukturen sowie der hohen Anzahl freier Hydroxy-Gruppen einen mittelpolaren bis polaren Charakter auf. Zur Aufreinigung des Niederschlags eignen sich somit lediglich unpolare, wasserunlösliche Verbindungen wie Hexan.

Für die Extraktion wurde ein Aliquot der Ablauge mit HCl versetzt und auf pH 2 eingestellt. Anschließend wurde die Lösung filtriert und der Niederschlag in 50% Hexan und 50% Wasser aufgenommen. Nach erfolgter Extraktion wurden die Suspensionen zentrifugiert und die organische Phase abgetrennt, getrocknet und die Ausbeute bestimmt.

Der Hexan-Extrakt enthielt gelbliche Kristallstrukturen mit einer Ausbeute von 0,5 %, bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge. Um die gelblichen Kristalle zu charakterisieren, wurde der Hexan-Extrakt mittel GC-(TOF)MS analysiert (Abbildung 47).

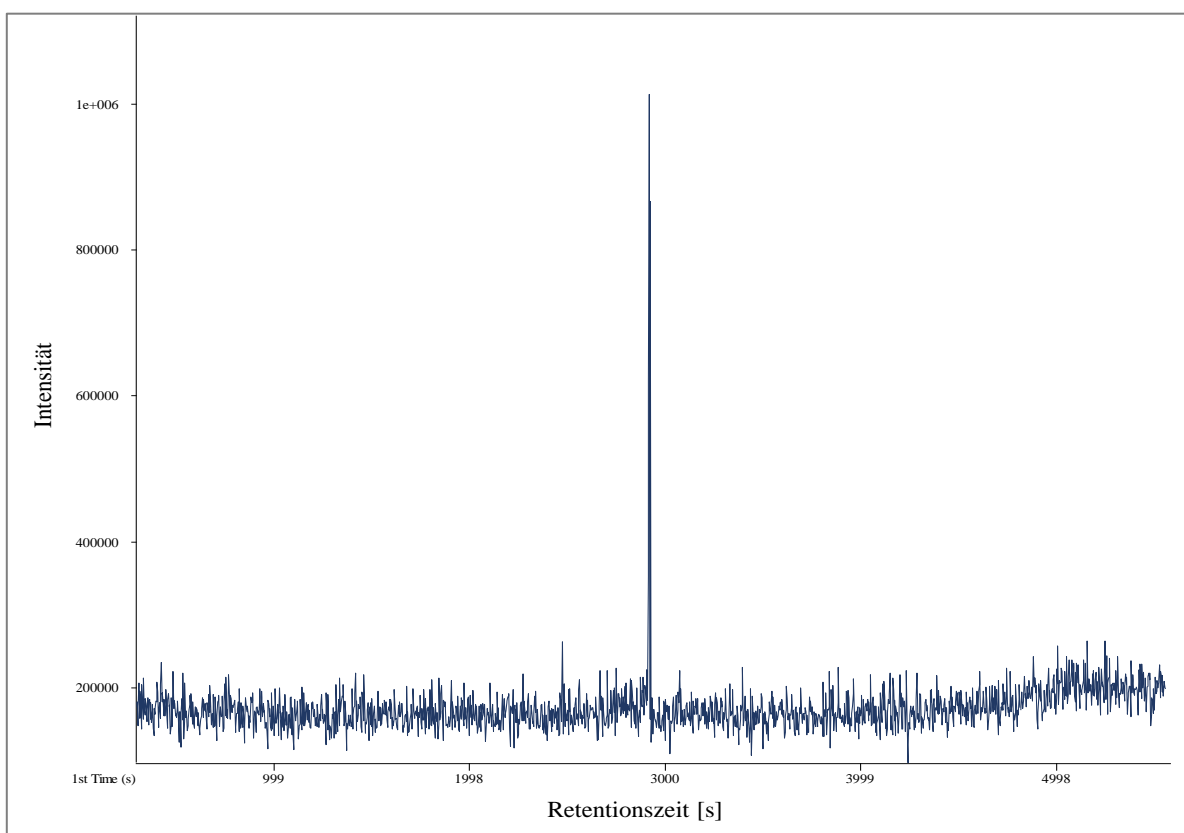


Abbildung 47: GC-Chromatogramm der Hexan-Extraktion nach pH 2 – Fällung

Es wird deutlich, dass nur ein intensives Signal im Chromatogramm zu erkennen ist. Das Massenspektrum zu diesem Signal ist in Abbildung 48 dargestellt.

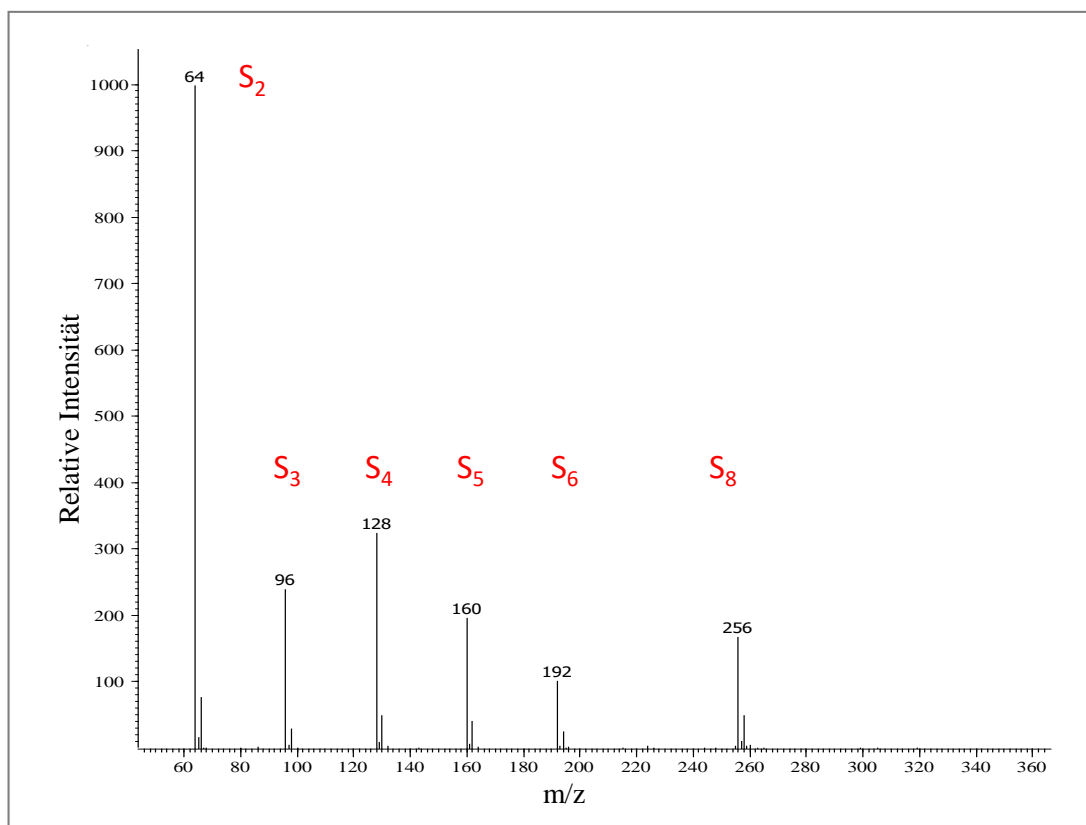


Abbildung 48: Massenspektrum des Signals aus der Hexan-Extraktion nach pH 2 - Fällung

Anhand der typischen Fragmentierung sowie des Vergleichs mit einem Referenzspektrum aus der Literatur kann dieses Signal zweifelsfrei als Cyclooctaschwefel identifiziert werden [170]. Wie bereits in Kapitel 2.3.1.1 beschrieben, entsteht elementarer Schwefel während der Abbaureaktionen am Lignin. Dieser bildet die bei Raumtemperatur stabile orthorhombische Modifikation des S₈-Moleküls [171]. Wie auch in der Erdöl-Industrie sind Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen auch der Verarbeitung von Ligninabbauprodukten nachteilig. Zum einen führen schwefelhaltige Flüssigkeiten und Dämpfe zu Korrosionen in den Anlagenteilen. Zum anderen gilt Schwefel als Katalysatorgift, so dass verschiedene Synthesen zur stofflichen Verwertung der Ligninabbauprodukte inhibiert werden könnten [172]. Mit Hilfe der Extraktion des Niederschlags mit einem Hexan:Wasser-Gemisch ist es möglich, 21,7% des Schwefels aus dem Niederschlag der pH 2-Fällung zu entfernen (vgl. Abbildung 44). Zwar lässt das darauf schließen, dass neben dem Cyclooctaschwefel zudem organisch gebundener Schwefel in dem Niederschlag enthalten ist. Allerdings kann eine Minimierung

des Schwefelgehalts im Niederschlag um fast 22 % je nach Weiterverwertung sinnvoll sein. Der extrahierte Schwefel könnte anschließend beispielsweise zu Schwefeldioxid oxidiert und zu Schwefelsäure weiterverarbeitet und zur Fällung der Ligninabbauprodukte eingesetzt werden. Allerdings müssten auch in diesem Fall die entstehenden Kosten für die Extraktion und das Recycling dem Mehrwert für die Prozesse zur Verwertung der aufgereinigten Ligninabbauprodukte gegenübergestellt werden.

Ebenso wie die Aufreinigung des Niederschlags kann auch die Aufreinigung des Filtrats sinnvoll sein. Das Filtrat der nachgewaschenen pH 2-Fällung ist vor der Aufreinigung eine gelb-bräunliche Flüssigkeit, die getrocknet werden kann. Wie in Abbildung 49 links dargestellt, bleibt somit ein gelbliches Pulver zurück. Diese Färbung ist möglicherweise auf mittelpolare bis polare Abbauprodukte des Lignins zurückzuführen. Zur Entfernung dieser Verbindungen eignen sich Lösungsmittel ähnlicher Polarität, welche nicht mit Wasser mischbar sind. Daher wurde das Filtrat mit Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurde sowohl die wässrige als auch die organische Phase getrocknet, so dass Ethylacetat durch Destillation zurückgewonnen und im Kreislauf geführt werden könnte. Wie auf dem mittleren Bild in Abbildung 49 zu erkennen ist, konnte das Filtrat durch die Extraktion fast vollständig entfärbt werden, während etwa 2,1 % bezogen auf die Menge des getrockneten Filtrats als viskose, bräunliche Verbindungen (rechts) extrahiert wurden. Damit führt das Extrahieren der geringen Mengen organischer Verbindungen zu einer fast vollständigen Entfärbung des Filtrats und damit zu einer weiteren Aufreinigung.



Abbildung 49: Extraktion des Filtrats aus der Fällung bis pH 2 - links: Filtrat getrocknet ohne Extraktion; Mitte - Filtrat getrocknet nach Extraktion mit Ethylacetat; Rechts: Ethylacetat-Extrakt getrocknet (Vergrößerung des Bildausschnitts)

Der Extrakt sollte in weiteren Arbeiten auf die Inhaltsstoffe untersucht werden. Handelt es sich bei den Inhaltsstoffen ebenso wie beim Niederschlag der Fällung um eine Vielzahl verschiedener Ligninabbauprodukte, so können diese vereinigt werden. Somit würde die Ausbeute des Niederschlags nach dem Nachwaschen auf etwa 40 % steigen. Andererseits könnte es sich um einzelne Verbindungen mit hohem Wertschöpfungspotential handeln, so dass eine separate Weiterverarbeitung sinnvoll erscheint.

Auf diese Weise könnten organische Verbindungen der Ligninabbauprodukte aus dem Filtrat und somit aus der Anorganik entfernt werden. Die erhaltene Anorganik könnte anschließend aufbereitet und in das Aufschlussverfahren zurückgeführt werden. Um jedoch die Probleme mit der schwankenden Qualität bzw. der Zusammensetzung der Ablaugen zu vermeiden, müssten auch nach dieser Aufreinigung weitere Untersuchungen sicherstellen, dass eine konstante Zusammensetzung der Chemikalien, die im Prozess eingesetzt werden, gegeben ist.

3.1.3. Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren

Der Vergleich der 14 Chargen aus dem Kraft-Verfahren zeigt deutlich, dass die Zusammensetzung der Ablaugen im aktuellen Verfahren der Papier- und Zellstoff-Industrie nicht kontrolliert wird, so dass deutliche Unterschiede zwischen den Chargen entstehen können. Ein wichtiger Grund ist die aktuelle Zielsetzung der Zellstoffhersteller, die derzeit einzig auf eine große Ausbeute eines hochwertigen, reißfesten Zellstoffs wertlegen. Dabei ist weder eine gleichbleibende Qualität noch eine definierte Zusammensetzung der Ablaugen für die Zellstoffhersteller von Interesse, da diese für die Verbrennung der Ablaugen keine Relevanz aufweisen. Für eine stoffliche Verwertung dieser Ablaugen bzw. der enthaltenen Ligninabbauprodukte sind konstante Zusammensetzungen notwendig.

Bereits die Schwankungen in den Natrium- und Schwefelkonzentration in den Chargen der Ablauge haben zur Folge, dass auch nach Kaustifizierung und der Verbrennung der organischen Substanzen zur Energieerzeugung und Rückgewinnung der Chemikalien die Gehalte von Natrium und Schwefel abweichen. So ist aus der Literatur bekannt, dass neben

Natriumhydroxid und Natriumsulfid auch oxidierte Natriumschwefelverbindungen (Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3) in den zurückgewonnenen Chemikalien enthalten sind. Die oxidierten Natriumschwefelverbindungen sind während des Aufschlusses nahezu inert, mindern allerdings die Konzentration der reduzierenden Spezies (Na_2S) und setzen die Reaktivität im Prozess herab. Das Verhältnis der Schwefelalkalis (Na_2S) zum Gesamtalkali ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$) wird in der Papier- und Zellstoffherstellung als Sulfidität bezeichnet [173]. Bereits Vu et al. konnten zeigen, dass eine Änderung der Sulfidität Einfluss auf den Abbau des Lignins hat. So nimmt der Ligningehalt bei einer Steigerung der Sulfidität (von 0-25%) deutlich zu, während bei einer weiteren Steigerung der Sulfidität bis 45% der Ligningehalt stagniert [174].

Die Abbauprozesse sind außerdem von der Dauer des Aufschlusses abhängig. Während in der Initial- und Bulkphase vorwiegend Bindungen in dem Lignin gebrochen werden, finden in der letzten Phase, der sogenannten Reststoffphase, vermehrt Kondensationsreaktionen statt [11,57,63]. Da aktuell der Endpunkt des Aufschlusses zur Isolierung der Cellulose ausschließlich durch die Bestimmung der Kappazahl, also dem Ligningehalt in der Cellulose festgelegt wird, variiert die Dauer des Aufschlusses. Das bedeutet, dass auch die ablaufenden Abbau- und Kondensationsreaktionen in den Chargen voneinander abweichen. Die Kondensationsreaktionen führen zu Verbindungen, dessen chemische und physikalische Eigenschaften sich häufig von denen der Ligninabbauprodukte unterscheiden und aufgrund von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im weiteren Verlauf des Aufschlusses nicht nochmals gespalten werden können [175]. Dies erklärt die festgestellten Unterschiede u.a. vom Ligningehalt, der Trockenmasse sowie den leichtflüchtigen Verbindungen.

Um sowohl qualitativ und quantitativ hochwertige Zellstoffe sowie konstante und definierte Zusammensetzungen in den Ablaugen zu erhalten, müssen somit Prozessänderungen vorgenommen werden. Eine Möglichkeit stellt dazu die Kontrolle der eingesetzten Chemikalien dar. Die konstante Zusammensetzung dieser Agenzien führt zu kontrollierten Prozessparametern und damit voraussichtlich zu konstanten Aufschlussbedingungen.

Allerdings sollte für die stoffliche Verwertung der Ligninabbauprodukte zukünftig auch der Endpunkt des Aufschlusses neu definiert werden. Da die Bildung von

Kondensationsprodukten stark von der Dauer des Aufschlusses abhängig ist, ist bei einer konstanten Zusammensetzung der Chemikalien einen optimalen Zeitpunkt zu definieren, um den Prozess zu beenden. So wäre eine Beendigung des Verfahrens vor der Reststoffphase denkbar. Nachteilig wäre jedoch, dass etwa 10-15 % des Lignins im Zellstoff verbleiben und damit eine intensivere Bleiche des Zellstoffverfahrens durchgeführt werden müsste [63]. Möglich wäre zudem auch das Austauschen der Ablauge durch frische Weißlauge nach der Hauptphase, so könnten sowohl die hohe Qualität und Quantität des Zellstoffs sowie eine weniger komplexe Ablauge ohne Kondensationsprodukte erhalten werden.

Neben den deutlichen Unterschieden in der Beschaffenheit der Chargen des Kraft-Verfahrens stellt vor allem der hohe Anteil anorganischer Verbindungen sowie die enthaltenen Schwefelverbindungen ein großes Problem dar.

Wie in Kapitel 3.1.2 gezeigt, können durch die pH-Verschiebung Ligninabbauprodukte aus den Ablaugen gefällt werden. Fast 50 % (Trockenmasse der Ablauge) werden bereits bei einem $\text{pH} \geq 9$ protoniert, wasserunlöslich und fallen aus der Lösung aus. Aufgrund der Dissoziationskonstanten ist anzunehmen, dass es sich dabei um die phenolische Ligninabbauprodukte handelt. Bei weiterer Fällung bis $\text{pH} 2$ können nochmals etwa 10 % der Ablauge (Trockenmasse) gefällt werden. Außerdem wird durch die Fällung Schwefelwasserstoff ($\text{pKs} = 7$) gebildet und aus der Lösung entfernt. Somit können 84% des Schwefels in Form von Katalysatorgiften wie Organoschwefelverbindungen und Sulfiden, im Gegensatz zu Verfahren der Petrochemie einfach von den aromatischen Verbindungen abgetrennt werden [176]. Die Aufreinigung der verschiedenen Fraktionen kann anschließend durch Extraktionen erreicht werden.

Die erfolgreiche Fraktionierung der Ablaugen durch pH-Verschiebung sowie die Aufreinigung durch Extraktionen ist aus zwei Gründen von großem Interesse. Erstens findet durch die Abtrennung der Salze und der Schwefelverbindungen eine Aufreinigung der Ligninabbauprodukte statt. Besonders die Schwefelverbindungen können in Prozessen zur Weiterverarbeitung der aromatischen Verbindungen zu Problemen führen. Denn Schwefel sowie verschiedene Schwefelverbindungen gelten als Katalysatorgifte und können so die Reaktionen inhibieren.

Zweitens könnte die Anorganik nach der Isolierung aufbereitet und wieder im Prozess eingesetzt werden. Möglicherweise könnte die Aufbereitung mit den bestehenden Verfahren kaustifiziert werden. Somit ist sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht das Recycling der Anorganik auch für eine alternative Nutzung der Ablaugen sinnvoll.

Eine Umstellung des Verfahrens ist zunächst ein kostenintensiver Prozess, der zukünftig unter wirtschaftlichen Aspekten betrachtet werden müsste. Jedoch könnten durch diese Umstellung etwa 50 % der stofflichen Verwertung des Erdöls durch die Ligninabbauprodukte aus der Papier- und Zellstoffindustrie ersetzt werden.

Neben dieser Quelle für Ligninabbauprodukte könnten zukünftig große Mengen an Ligninabbauprodukten als Reststoffe in der Lignocellulose-Bioraffinerie anfallen. Während die Cellulose und die Hemicellulosen dieses Verfahrens aktuell bereits durch Verzuckerung zu Ethanol und Carbonsäuren umgesetzt werden, sind bisher kaum effiziente Anwendungen der Ligninabbauprodukte bekannt. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die Ablaugen dieses Organosolv-Aufschlusses aus der Pilotanlage der Lignocellulose-Bioraffinerie untersucht.

3.2. Untersuchungen zur stofflichen Nutzbarmachung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie

Das Organosolv-Verfahren, das bereits 1931 von Kleinert et al. entwickelt wurde, ist die Grundlage für die Pilotanlage der Lignocellulose-Bioraffinerie am Fraunhofer-Institut für Chemisch-Biotechnologische Prozesse (Fraunhofer CBP) in Leuna [88,91]. Das Fraunhofer-Institut für chemisch-biotechnologische Prozesse in Leuna stellt den Projektpartnern die, in der Pilotanlage anfallenden Zwischenprodukte – Lignin und Zucker – zur Verwendung als chemische Rohstoffe zur Verfügung. Diese nutzen das Lignin zur Extrusion von Formteilen oder als Zusätze in Harzen. Jedoch stellt die schwankende Qualität der nachwachsenden Rohstoffe die Betriebe vor Probleme [177,178].

Für den Aufschluss werden 100 % Buchenholz verwendet, die mit Gemischen aus Ethanol und Wasser aufgeschlossen werden. Im Gegensatz zu dem etablierten Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie ist dieses Verfahren in der Entwicklungsphase, in der die Parameter für die Optimierung des Prozesses regelmäßig verändert werden [91]. Einer Nutzung der Inhaltstoffe der Ablaugen als nachwachsende Rohstoffe müssen jedoch detaillierte Kenntnisse über die Zusammensetzung der Ablaugen zugrunde gelegt werden. Aus diesem Grund sollen in dieser Arbeit zunächst mithilfe literaturbekannter Analyseverfahren Kenntnisse über die Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie gesammelt werden. Da neben Ligninabbauprodukten auch Hemicellulosen in den Ablaugen enthalten sind, sollen anschließend verschiedene Methoden zur Trennung der Hemicellulosen und der Ligninabbauprodukte untersucht und verglichen werden.

3.2.1. Vergleich zweier Chargen der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren

Zur Untersuchung der Beschaffenheit und der Zusammensetzung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie wurden 2 Proben der Ablauge

entnommen (OSA 1 + OSA 2). Aufgrund der laufenden Optimierungsversuche während des Aufschlusses sind Reproduzierbarkeitsbestimmungen wie bei der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren zu diesem Zeitpunkt nicht möglich. Die zwei Chargen unterscheiden sich vor allem im unterschiedlichen Gehalt der Schwefelsäure, die als Katalysator hinzugesetzt wurde (Tabelle 11).

Tabelle 11: Katalysatormengen in den verwendeten Chargen der Ablauge des Organosolv-Verfahrens; Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf absolut trockenes (atro) Buchenholz

Probenname	H₂SO₄ [%]
OSA 1	1
OSA 2	0,5

Diese sollen in Bezug auf den pH-Wert, die Trockenmasse, den EtOH-Gehalt, die Analyse leichtflüchtiger Verbindungen, dem Gehalt an Lignin und Schwefel sowie das thermische Verhalten bei Erhitzen der Probe unter oxidativen Bedingungen charakterisiert werden. Soweit dies möglich ist, sollen Aussagen über den Einfluss der Katalysatormenge in Bezug auf die untersuchten Parameter getätigt werden.

Sowohl visuell als auch olfaktorisch sind keine Unterschiede in den Ablaugen erkennbar. Bei beiden Chargen handelt es sich um braune Flüssigkeiten mit einem deutlich vernehmbaren Bittermandel-Geruch. Um diesen Geruch zu klassifizieren, sollten zu einem späteren Zeitpunkt mithilfe von HS-GC-MS-Messungen leichtflüchtige Verbindungen untersucht werden. Zunächst wurden jedoch der pH-Wert sowie die Trockenmasse der Chargen bestimmt.

3.2.1.1. Vergleich der pH-Werte und der Trockenmassen in den Chargen

Während der pH-Wert mit einer pH-Elektrode unter ständigem Rühren bestimmt wurde, sind die Proben zur Bestimmung der Trockenmasse bei 105°C bis zur Massenkonstanz getrocknet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Bestimmung der Trockenmasse und des pH-Werts in den Ablaugen aus dem Organosolv-Verfahren

	OSA 1	OSA 2
pH-Wert	2,52	3,38
Trockenmasse [%]	6,3	6,4

Im Gegensatz zu der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren sind die pH-Werte in der Ablauge des Organosolv-Verfahrens deutlich geringer. Die niedrigen pH-Werte resultieren zum einen aus dem sauren Charakter des Holzes, da während der Fragmentierungsreaktionen der Hemicellulosen Essigsäure gebildet wird (vgl. Kapitel 2.4.1.1). Zum anderen ergibt sich der niedrige pH-Wert aus der Zugabe der Schwefelsäure als Katalysator. Der Unterschied in den pH-Werten der beiden Chargen lässt sich durch den höheren Einsatz von Schwefelsäure in der Probe OSA 1 erklären. Sowohl der niedrigere pH-Wert als auch die höhere Konzentration an Schwefelsäure in der Probe könnten im Prozess zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu einem stärkeren Abbau des Holzes bzw. des Lignins geführt haben [90,117].

Die Trockenmasse der Ablaugen aus dem Organosolv-Verfahren ist mit knapp 6,5 % deutlich geringer als im Kraft-Verfahren (~ 17 %). Anders als bei der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren werden beim Aufschluss in der Lignocellulose-Bioraffinerie Gemische aus Wasser und niedrig siedendem Ethanol verwendet.

3.2.1.2. Vergleich der leichtflüchtigen Verbindungen in den Chargen

Der Aufschluss im Organosolv-Verfahren beruht auf der Verwendung von Ethanol:Wasser-Gemischen. Um das Verhältnis dieses Gemisches zu ermitteln, wurden Destillationen definierter Aliquote der Organosolv-Chargen durchgeführt (Tabelle 13).

Tabelle 13: Destillation der Ablaugen aus dem Organosolv-Verfahren; Angaben in Gewichtsprozent [%] bezogen auf die Masse der Ablaugen (flüssig)

	OSA 1	OSA 2
Destillat [Gew. %] (ethanolische Phase)	49,6	51,8
Rückstand [Gew. %] (wässrige Phase)	50,4	48,2

Anhand der Daten aus den Destillationen wird ersichtlich, dass in beiden Ablaugen Wasser:Ethanol-Gemische im Verhältnis 1:1 für den Holzaufschluss verwendet wurden. Die Destillate beider Ablaugen wiesen eine gelbliche Verfärbung auf, die auf weitere leichtflüchtige Verbindungen schließen lässt. Zur Charakterisierung dieser Verbindungen wurden die Chargen mittels HS-GC-MS analysiert. Die Chargen des Organosolv-Verfahrens wurden anschließend durch die Auswertung der Peakflächen miteinander verglichen, um so Rückschlüsse zum Abbau des Holzes in Abhängigkeit der Katalysatormenge ziehen zu können. Das Chromatogramm der 1.Charge des Organosolv-Verfahrens (OSA 1) ist exemplarisch in Abbildung 50 dargestellt.

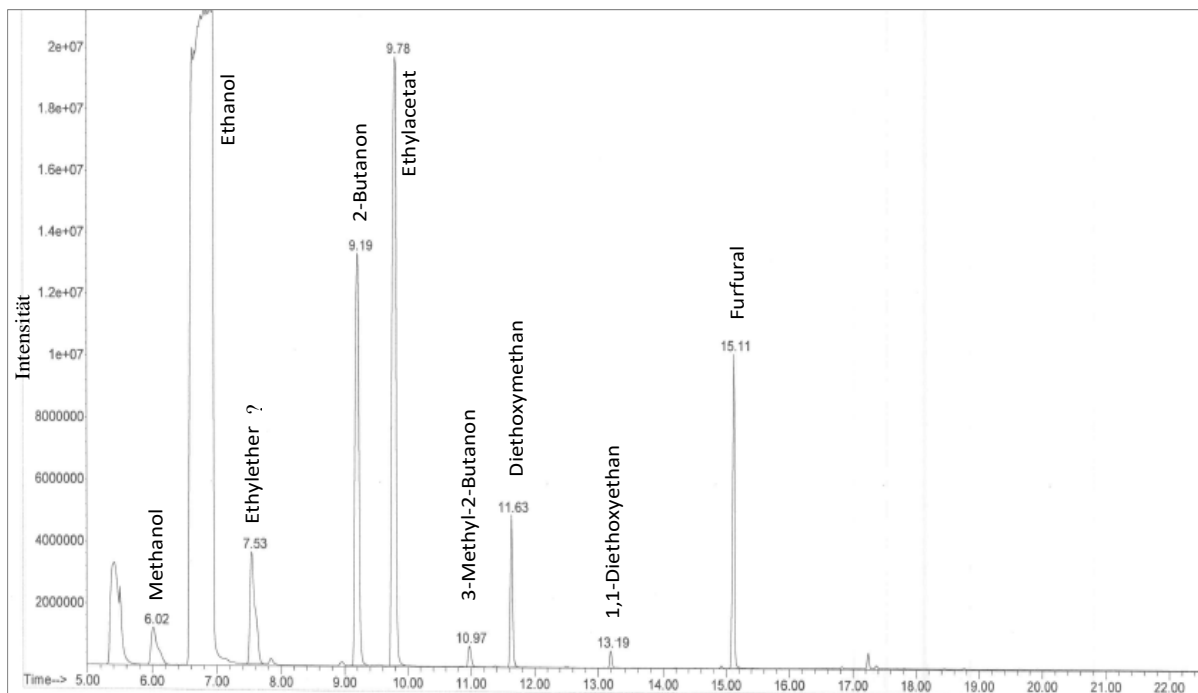


Abbildung 50: Bestimmung leichtflüchtiger Verbindungen mit HS-GC-MS; Chromatogramm der Ablauge OSA 1 aus dem Organosolv-Verfahren

Das Chromatogramm zeigt deutlich, dass neben Ethanol weitere flüchtige Verbindungen in den Ablaugen enthalten sind. Bis auf 1,1-Diethoxyethan wurden alle Substanzen in beiden Chargen des Organosolv-Verfahrens nachgewiesen.

Wie bereits in den Ablaugen des Kraft-Verfahrens, sind auch in den Proben des Organosolv-Verfahrens verschiedene kurzkettige Ketone (2-Butanon, 3-Methyl-2-Butanon) zu finden. Diese stammen ebenso wie Diethoxymethan und 1,1-Diethoxyethan aus den Abbauprodukten des Lignins. Der Ethylether und das Ethylacetat entstehen durch die säurekatalysierte Reaktion von Ethanol. Zudem wurden Furfural nachgewiesen. Das Furfural, das ebenfalls in beiden Chargen nachgewiesen werden konnte, ist die Ursache für den deutlich vernehmbaren Bittermandel-Geruch in den Ablaugen. Wie bereits in Kapitel 2.4.1.1 beschrieben, wird das Furfural durch den Abbau von Cellulose und Hemicellulosen gebildet [115]. Im Gegensatz zum Kraft-Verfahren entsteht durch den partiellen Abbau von Cellulose und Hemicellulosen Zellstoff von geringerer Qualität.

Durch den Vergleich der Peakflächen der Substanzen in den beiden Chargen soll der Einfluss der Katalysatormenge auf den Abbau von Lignin, Cellulose und Hemicellulosen zu leichtflüchtigen Verbindungen ermittelt werden. Dieser ist in Abbildung 51 dargestellt.

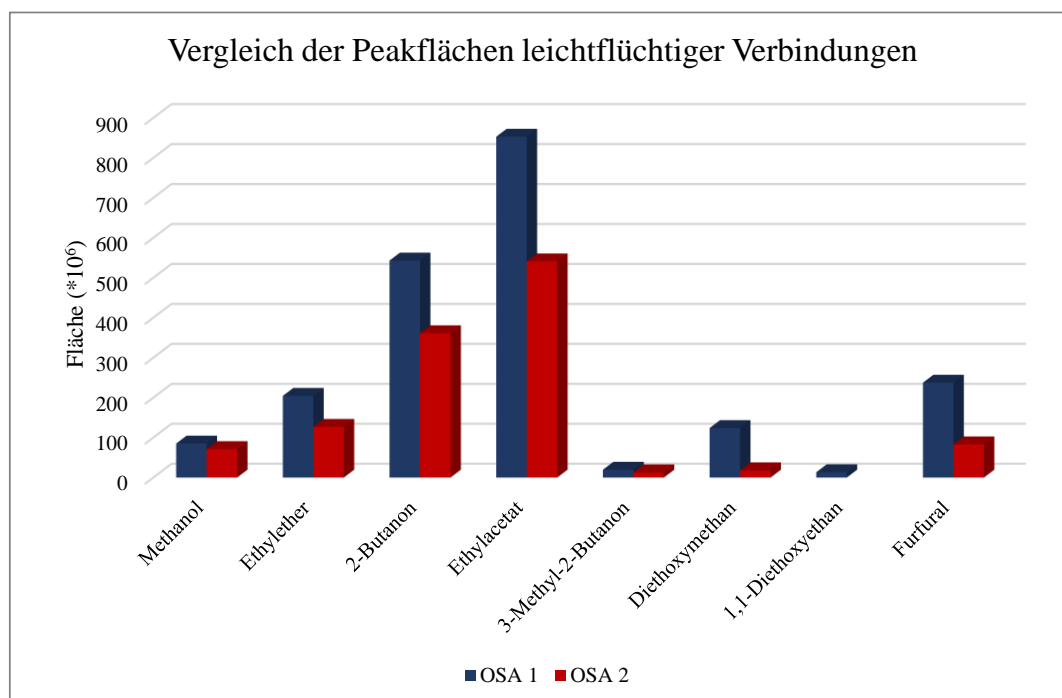


Abbildung 51: Vergleich der Peakflächen verschiedener Inhaltsstoffe in unterschiedlichen Chargen des Organosolv-Verfahrens mittels HS-GC-MS

Es wird deutlich, dass die Katalysatormenge einen deutlichen Einfluss auf die Bildung leichtflüchtiger Verbindungen hat. Alle analysierten Verbindungen waren in der Probe OSA 1 mit einer Katalysatormenge von 1 % H_2SO_4 bezogen auf die eingesetzte Menge des Buchenholzes atro (0 % Holzfeuchte) in deutlich höheren Konzentrationen enthalten. Durch den Katalysator erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit und führt somit zu einem effizienteren Abbau des Lignins. Jedoch ist auch die Furfural-Konzentration in Probe OSA 1 deutlich höher als in Probe OSA 2, die nur 0,5 % Schwefelsäure bezogen auf das Buchenholz atro als Katalysator enthält. Dies zeigt, dass neben der gewünschten Zersetzung des Lignins auch Cellulose und Hemicellulosen durch höhere Katalysatormengen vermehrt abgebaut werden. Dies entspricht auch den Erkenntnissen von Akgul et al., dessen Parameterscreening zeigt, dass die Zellstoffausbeute mit steigender Katalysatormenge abnimmt und Zuckerabbauprodukte gebildet werden [179].

Im Folgenden soll untersucht werden, ob ähnliche Abhängigkeiten auch anhand von Summenparametern wie z.B. dem Ligningehalt, in den getrockneten Proben der Ablaugen aus dem Organosolv-Verfahren zu beobachten sind.

3.2.1.3. Vergleich des Ligningehalts in den getrockneten Proben der Chargen

Wie bereits bei der Analyse der Ablaugen aus dem Kraft-Verfahren wurden auch in den zwei Chargen des Organosolv-Verfahrens die Ligningehalte mit Hilfe des Klason-Lignin-Methode bestimmt und unter Berücksichtigung der Katalysatormenge miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind in Abbildung 52 dargestellt. Der Ligningehalt ist in [%] angegeben und bezieht sich auf die Trockenmasse der Ablauge. Die Verfahrensstandardabweichung für das Klason-Lignin und das säurelösliche Lignin ist in der Bildunterschrift angegeben.

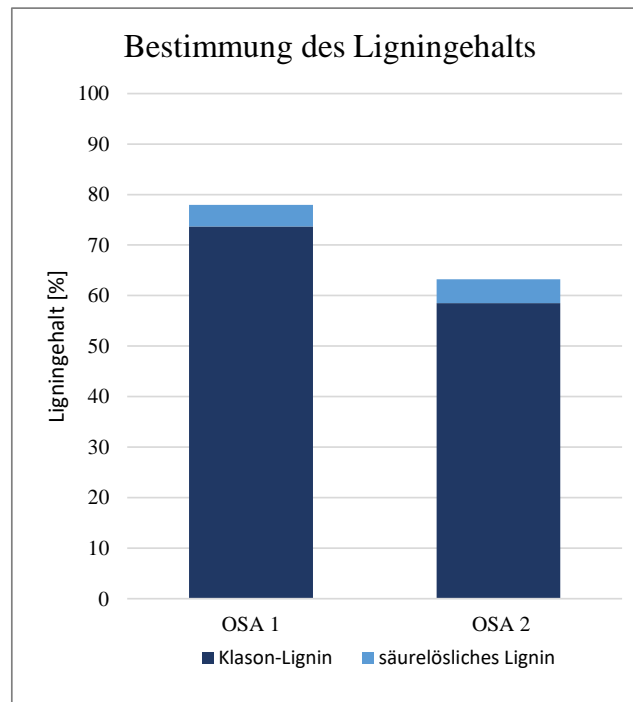


Abbildung 52: Bestimmung des Ligningehalts (Klason-Lignin + säurelösliches Lignin) in den zwei Chargen des Organosolv-Verfahrens; [%] bezogen auf die Trockenmasse der Ablaugen. Die Standardabweichung der Klason-Ligninbestimmung beträgt 0,86 %, für das säurelösliche Lignin 0,65 %

Wie die Darstellung zeigt, sind deutliche Unterschiede in den Ligningehalten der Chargen zu erkennen. Während in OSA 1 etwa 78 % Gesamtlignin (Klason-Lignin + säurelösliches Lignin) enthalten sind, konnten in OSA 2 circa 63 % Gesamtlignin nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse lassen sich mit Beobachtungen von Sarkanen aus dem Jahr 1990 und Mc Donough aus 1993 erklären. Sie stellten fest, dass es unter Verwendung von Säuren als Katalysatoren vermehrt zu unkontrollierten Kondensationsreaktionen an resonanzstabilen Benzylcarbokationen kommt [118,180]. Wie in Kapitel 2.4.1.2 in Abbildung 24 dargestellt, werden während der sauren Hydrolyse leichtflüchtige Verbindungen wie z.B. Methanol abgespalten, so dass eine vermehrte Bildung leichtflüchtiger Verbindungen durch eine höhere Katalysatorkonzentration begünstigt wird.

3.2.1.4. Vergleich der Anorganik in den Chargen

Während in der untersuchten Ablauge der Papier- und Zellstoffindustrie eine hohe Salzfracht als Aufschlussreagenzien hinzugesetzt wird, sind in der Ablauge der Lignocellulose-Bioraffinerie keine großen Mengen Anorganik zu erwarten. Diese Tatsache wird häufig als Vorteil des Organosolv-Verfahrens gegenüber dem Kraft- und Sulfitverfahren hervorgehoben. Zur Überprüfung dieser Aussagen wurden in dieser Arbeit die Metall- sowie Schwefelkonzentrationen in den Chargen der Organosolv-Ablauge bestimmt. Die Ergebnisse der beiden Chargen wurden verglichen und Rückschlüsse bezüglich der verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen gezogen.

Die Analyse der Chargen mittels ICP-OES ergab, dass nur geringe Konzentrationen verschiedener Metalle in den Ablaugen nachgewiesen werden konnten. Während Kalium, Natrium und Calcium mit einer Gesamtkonzentration von <1 % bez. auf Trockenmasse in den Chargen der Organosolv-Ablaugen nachgewiesen werden konnten, lagen die anderen bestimmten Metalle unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die nachgewiesenen Kationen stammen aus dem Holz, das die (Erd-)Alkalimetalle über die Nährstoffe aus dem Boden aufnimmt. Die geringe Salzfracht in den Ablaugen spiegelte sich auch in dem thermischen Verhalten der Chargen wieder. Bereits bei 450°C fand unter oxidativen Bedingungen eine nahezu vollständige Zersetzung der Verbindungen aus dem Organosolv-Verfahren zu leichtflüchtigen Substanzen statt. Zusätzlich konnte in beiden Chargen Schwefel festgestellt werden. Die Konzentrationen entsprechen dem Gehalt an Schwefel durch die zugesetzte Katalysatormenge.

Die unterschiedliche Katalysatormenge in den untersuchten Chargen führte zu großen Unterschieden in der Zusammensetzung der Ablaugen, wie z.B. in dem Ligninanteil.

Da die Ablaugen sowohl Ligninabbauprodukten als auch Hemicellulosen, katalytische Schwefelsäuremengen sowie das Alkohol:Wasser-Gemisch enthalten, ist neben der Optimierung der Prozessbedingungen für eine ganzheitliche Nutzung aller Komponenten und einer Rückgewinnung des verwendeten Alkohols auch eine Fraktionierung der Ablaugen unerlässlich.

Aktuell werden die Cellulose und die Hemicellulosen aus dem Verfahren verzuckert und zu kurzkettigen Alkoholen und Carbonsäuren umgesetzt, während für die Ligninabbauprodukte bisher keine effizienten großtechnischen Nutzungsmöglichkeiten entwickelt werden konnte. Aus der Literatur sind dazu zwei Methoden zur Fraktionierung der Ablagen aus dem Organosolv-Verfahren bekannt – die Destillation von Ethanol oder die Zugabe von Wasser [90,91,99]. Beide Verfahren basieren auf der Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichts der Ligninabbauprodukte, die aus der Lösung ausfallen, während andere Substanzen wie Zucker oder organische Säuren in der wässrigen Phase gelöst bleiben [90]. Diese Fällungen werden bisher jedoch nur verwendet, um die Hemicellulosen von den Ligninabbauprodukten abzutrennen. Die Hemicellulosen werden anschließend der Verzuckerung zugeführt.

Bisher ist aus der Literatur jedoch kein Vergleich der Fraktionierungsmethoden und der erhaltenen isolierten Ligninabbauprodukte bekannt. Dieser Vergleich der unterschiedlichen Methoden zur Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichts wurde im nächsten Kapitel durchgeführt. Dazu wurden die isolierten Ligninabbauprodukte durch bekannte Analyseverfahren untersucht und verglichen.

3.2.1.5. Untersuchungen zur Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ablauge OSA 2 der Lignocellulose-Bioraffinerie sowohl durch Destillation des Ethanol als auch durch Zugabe von Wasser fraktioniert und die Fraktionen charakterisiert und die Methoden miteinander verglichen.

Die Destillation der Ablauge zur Entfernung des Ethanol ist eine einfache Methode, bei der neben der Isolierung der Ligninabbauprodukte direkt Ethanol zurückgewonnen und im Prozess wiederverwendet werden kann. Wie bereits in Kapitel 2.4.1.3 beschrieben, fanden Kleinert et. al. heraus, dass das eingesetzte Ethanol fast vollständig recycelt wird und kleine Verluste durch die Bildung von Methanol während des Aufschlusses ausgeglichen werden [90]. In Abbildung 53 ist die Fraktionierung der Ablauge durch Destillation schematisch dargestellt.

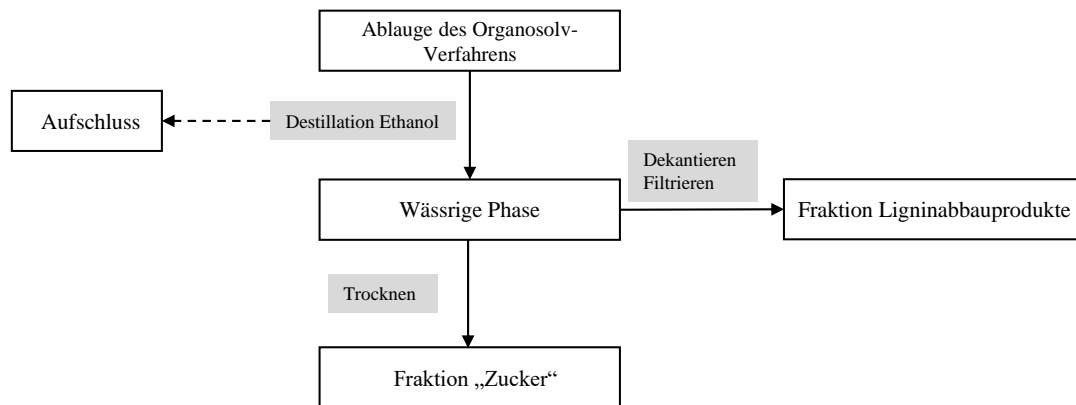


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren durch Destillation

Zum Entfernen des Ethanols wurden drei Aliquote der Ablauge OSA 2 aus dem Organosolv-Verfahren mit einer Claisen-Destillationsapparatur bei einer Kolonnenkopftemperatur von max. 78°C destilliert. Nach Abschluss der Destillation wurde die wässrige Phase filtriert, um den Niederschlag zu isolieren. Die Filtration gestaltete sich jedoch problematisch, da die Fraktion der wasserunlöslichen Ligninabbauprodukte während der Destillation trotz ausgiebigem Rührens stark an der Innenwand des Rundkolbens haftete. Durch die „Verkrustungen“ können möglicherweise Verunreinigungen eingeschlossen werden, die anschließend aufwendig entfernt werden müssten.

Als alternative Methode wurde in dieser Arbeit anschließend die Fraktionierung mittels Zugabe von Wasser untersucht und die Durchführbarkeit verglichen. Wie in der Abbildung 54 dargestellt, wurde Wasser zu einem Aliquot der Ablauge OSA 2 hinzugegeben. Um die Mindestwassermenge zu ermitteln, die zur vollständigen Fällung der wasserunlöslichen Substanzen benötigt wird, wurden zu den Aliquoten der Organosolv-Ablaugen unterschiedliche Volumina Wasser hinzugegeben. Nach Filtration der Lösungen erfolgte eine Destillation, um Ethanol zurückzugewinnen. Der Destillationsrückstand wurde getrocknet.

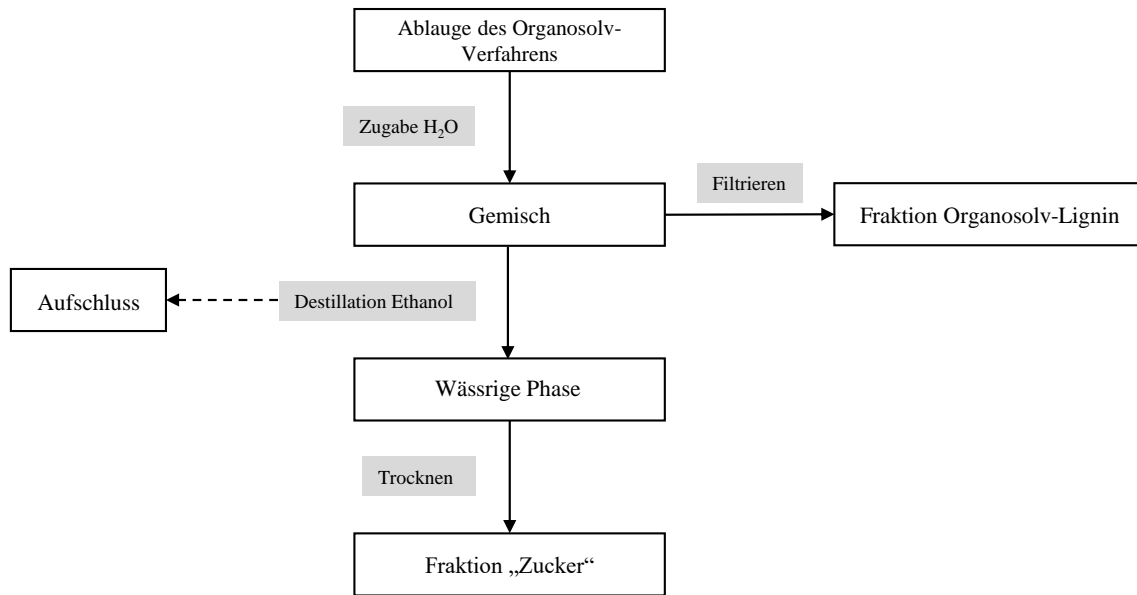


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren durch Zugabe von Wasser

Die Zugabe des Wassers unter Rühren führte zu einem fein verteilten Niederschlag (Fraktion Organosolv-Lignin; kurz OSL), der sich, anders als bei der Destillation, durch Filtration gut aus der Lösung isolieren ließ. Nachteilig ist jedoch, dass zum einen im Vergleich zur Destillation ein zusätzlicher Schritt notwendig ist, zum anderen das Trocknen der wässrigen Phase durch die höheren Wassermengen kosten- und zeitintensiver ist. Für den Vergleich der Methoden wurden die Ausbeuten der wasserunlöslichen Ligninverbindungen bestimmt und miteinander verglichen. Die Daten sind in Abbildung 55 dargestellt.

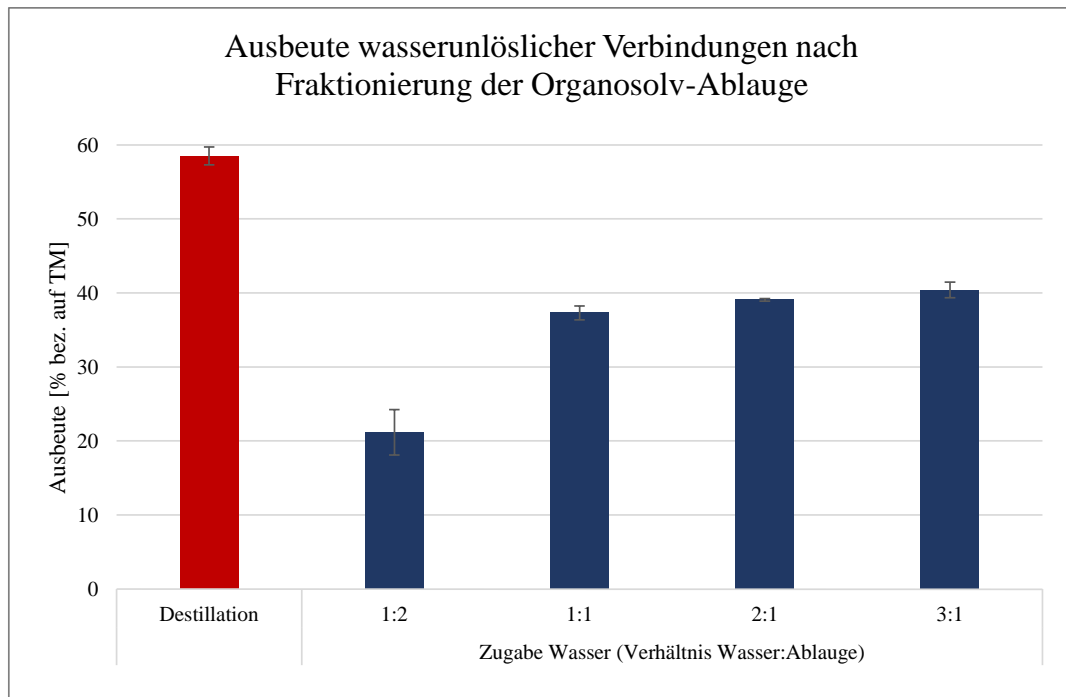


Abbildung 55: Ausbeute wasserunlöslicher Verbindungen (Fraktion W_1) nach Fraktionierung der Organosolv-Ablauge; Angaben in [%] bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge OSA 2; Fehlerbalken basieren auf Dreifachbestimmungen der Fraktionierungen

Die Destillation der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren zur Entfernung des Ethanol führt zu einer Ausbeute von $58,5 \pm 1,2$ %, während die max. Niederschlagsmenge durch Zugabe von Wasser bei $40,4 \pm 1,1$ % liegt. Möglicherweise führen die Verkrustungen, die während der Destillation des Ethanol entstehen, zu Einschlüssen wasserlöslicher Verunreinigungen, wie z.B. Zuckerabbauprodukten oder organischer Säuren, die mit den ausfallenden phenolischen Verbindungen agglomerieren. Dies würde zu einer deutlichen Steigerung der Ausbeute führen und somit die deutlich höhere Ausbeute durch Destillation erklären. Zur Aufreinigung des Niederschlags wären in diesem Fall weitere Prozessschritte notwendig. Weitere Untersuchungen könnten Aufschluss über eine mögliche Agglomerat-Bildung liefern. Zudem ist eine Optimierung der Destillation über eine andere Rührgeschwindigkeit oder die Wahl einer anderen Rührvorrichtung denkbar.

Allerdings ist es auch möglich, dass bei der Fällung durch Zugabe von Wasser Restlignin in der Lösung verbleibt und somit eine niedrigere Ausbeute entsteht.

Wie in der Abbildung dargestellt, ist bei der Fällung durch Zugabe von Wasser auch das verwendete Volumen von immenser Bedeutung. Das halbe Volumen Wasser bezogen auf das Volumen der Organosolv-Ablauge ist nicht ausreichend um eine nahezu vollständige Fraktionierung der wasserunlöslichen Verbindungen zu erreichen. Erst die Ausbeuten der Fraktionierungen im Verhältnis 2:1 und 3:1 sind unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen gleich, so dass im weiteren Verlauf die Probe der 2:1-Fällung zur Analyse der Fraktionierung und zur Bestimmung der Inhaltsstoffe verwendet wird.

Neben nicht-aromatischen Verbindungen wie den Zuckerabbauprodukten und organischen Säuren ist die Abtrennung der Schwefelsäure aus dem Katalysator von großer Bedeutung. Inwiefern diese Fraktionierung zur Abtrennung des Schwefels durch Zugabe von Wasser zur Ablauge möglich ist, wurde durch die Analyse der Fraktion W_1 mittels ICP-OES untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 56 wiedergegeben.

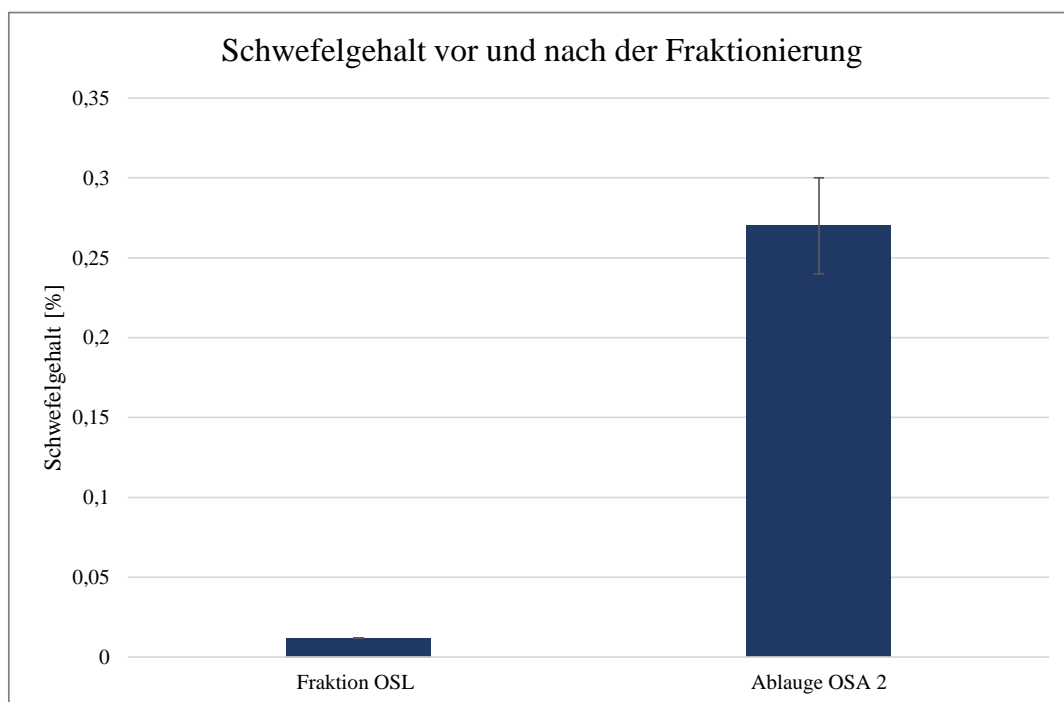


Abbildung 56: Vergleich des Schwefelgehalts in der Fraktion Organosolv-Lignin (OSL) und in der Ablauge OSA 2; die Angabe in [%] bezieht sich auf die Trockenmasse der Ablauge

Während in der Ablauge OSA 2 $0,27 \pm 0,03$ % Schwefel bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge nachgewiesen werden konnten, sind nach der Fraktionierung lediglich $0,012 \pm 0,001$ % Schwefel (bez. auf Trockenmasse der Ablauge) in der Fraktion des Organosolv-Lignins enthalten. Somit konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Wasser der Katalysator zu $> 99\%$ von den wasserunlöslichen Komponenten abgetrennt werden konnte.

Zur näheren Analyse der wasserunlöslichen Komponenten wurde der Ligningehalt mit Hilfe der Klason-Lignin-Methode ermittelt. Die Zusammensetzung der Fraktion W_1 ist in Abbildung 57 veranschaulicht.

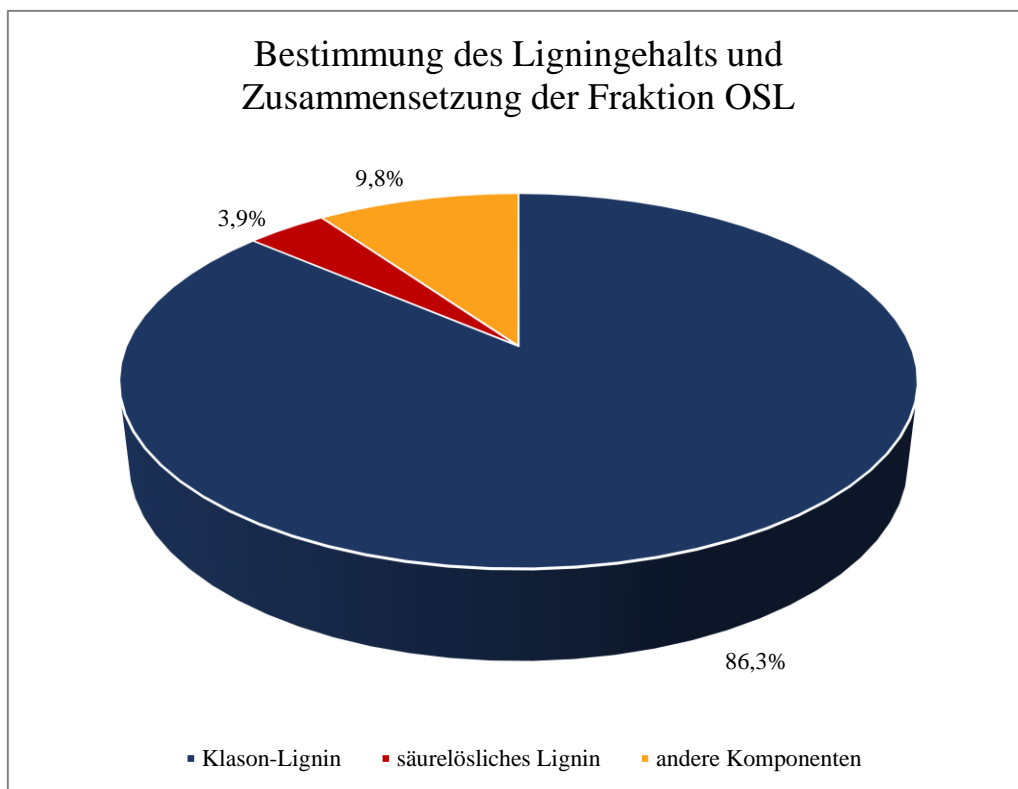


Abbildung 57: Darstellung der Zusammensetzung der Fraktion OSL (Organosolv-Lignin) in Bezug auf den Ligningehalt in der Probe; Prozentangaben sind bezogen auf die Trockenmasse des Fraktion OSL; Werte entsprechen den Mittelwerten einer Dreifachbestimmung; Die Werte „Andere Komponenten“ wurden rechnerisch ermittelt ($x = 100 - \text{Klason-Lignin} - \text{säurelösliches Lignin}$).

Im Vergleich zu dem Gesamtligningehalt (Klason-Lignin + säurelösliches Lignin) in der Ablauge OSA 2 ($63,20 \pm 0,46$ %) ist dieser in der Fraktion W_1 mit circa 90 % deutlich höher, so dass eine Aufreinigung der ligninhaltigen Verbindungen während der Fraktionierung durch

Zugabe mit Wasser ebenso stattfindet wie eine Abtrennung des Katalysators. Die Verunreinigungen durch andere Komponenten könnten möglicherweise durch mehrfaches Nachwaschen der Fraktion OSL minimiert werden.

Im Gegensatz zu den Ablaugen aus dem Kraft-Verfahren sind die isolierten Ligninabbauprodukte aus der Lignocellulose-Bioraffinerie in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich.

Da für die stoffliche Nutzung der Verbindungen neben den Isolierungsmethoden detaillierte Informationen zu den Strukturen der Ligninabbauprodukte notwendig sind, wurden die Proben in einem Gemisch aus Aceton und Methanol gelöst und mit 2D-comprehensiver Gaschromatographie-Massenspektrometrie analysiert. Dabei ist zu beachten, dass die Messbarkeit der Analyten sowohl von der Flüchtigkeit als auch von der Konzentration der Verbindungen abhängig ist. So wurde in vorangegangenen Arbeiten gezeigt, dass Trimere und Tetramere mit einer Lignin-ähnlichen Struktur unter den gegebenen Bedingungen nicht mit GCxGC-MS analysiert werden konnten [181]. Dies ist durch die hohen Siedetemperaturen mehrkerniger aromatischer Verbindungen zu erklären. So liegt beispielsweise der Siedepunkt eines Triphenylmethanols bereits bei 360°C [182]. Wie in dem Chromatogramm in Abbildung 58 dargestellt, konnten mit dieser Methode jedoch verschiedene Inhaltsstoffe der OSL-Fraktion identifiziert werden.

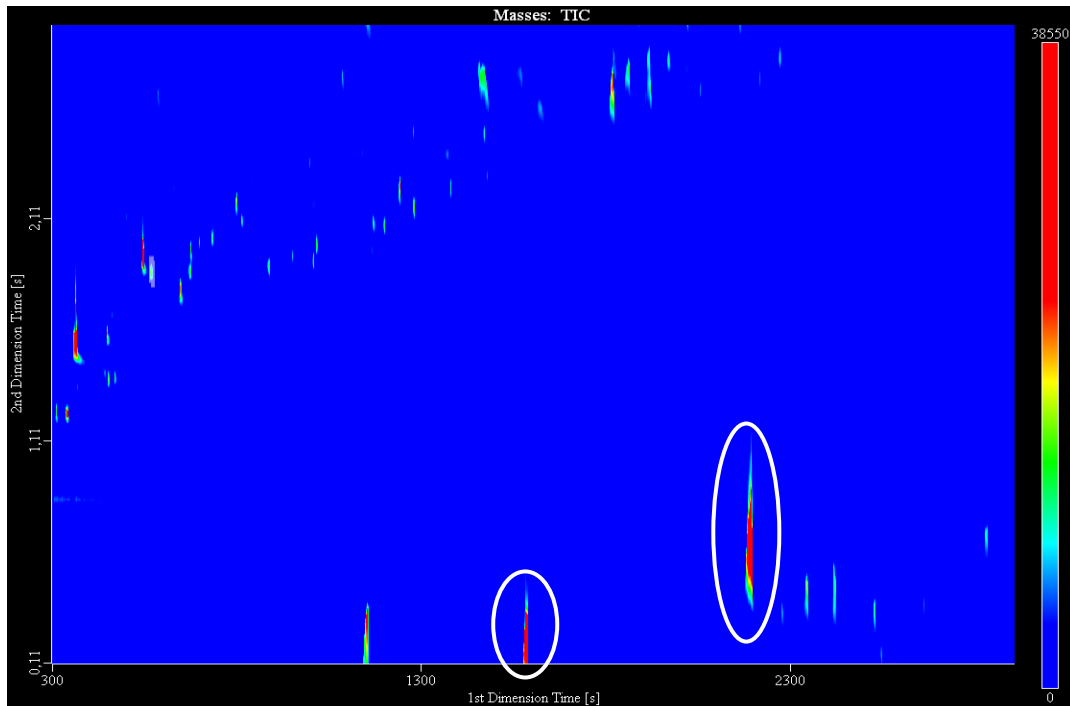
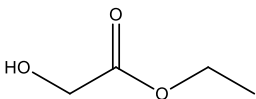
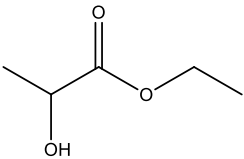
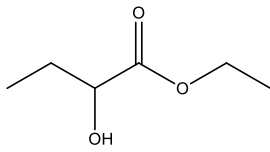
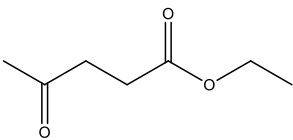
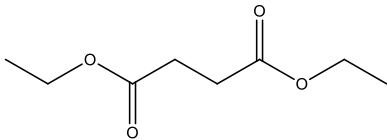
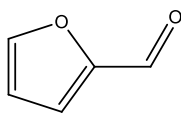
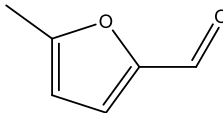
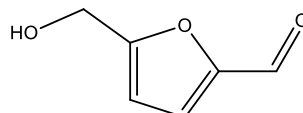
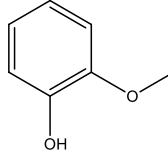
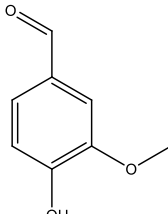
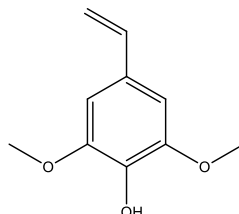
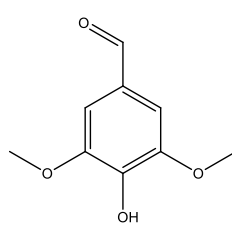
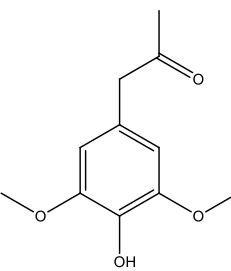
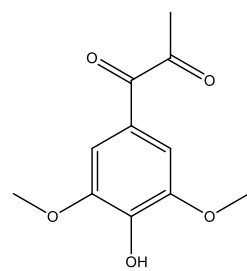


Abbildung 58: Ausschnitt aus dem 2D-GC-Chromatogramm der Fraktion OSL, weiße Kreise markieren die zwei intensivsten Signale

Mithilfe der Massenspektren konnten vielen Signalen Strukturen zugeordnet werden (Tabelle 14). In der Tabelle ist zudem die Anzahl der Verbindungen angegeben, die keiner Struktur sicher zugeordnet werden konnten.

Tabelle 14: Übersicht der Verbindungen, die in der Fraktion des Organosolv-Lignins (OSL) identifiziert werden konnten

Substanzen in unbehandeltem Organosolv-Lignin (OSL)	Nicht-aromatische Verbindungen	 Hydroxyessigsäure-ethylester	 2-Hydroxypropansäure-ethylester	 Hydroxybutansäure-ethylester
		 4-Oxopentansäure-ethylester	 Butandisäurediethylester	
	Aromatische Verbindungen	 Furfural	 5-Methylfurfural	 5-Hydroxymethylfurfural
	 Guaiacol	 Vanillin	 4-Vinylsyringol	
	 Syringaldehyd	 Syringylaceton	 Syringylpropan-1,2-dion	
	+ 11 strukturähnliche Verbindungen, denen kein exaktes Substitutionsmuster zugeordnet werden konnte			

Bei den, im Chromatogramm markierten, intensivsten Signalen, handelt es sich um Vanillin und Syringaldehyd. Die wenigen aromatischen Strukturen in dem isolierten Organosolv-Lignin lassen vermuten, dass in den Ablagen des Organosolv-Verfahrens eine hohe Anzahl

an Tri- und Oligomeren vorliegt, die nicht erfasst wurden. Die aromatischen Verbindungen unterscheiden sich somit Molekülgröße und Funktionalisierung. Für eine großtechnische Nutzung der Ligninabbauprodukte müssten diese jedoch vereinheitlicht werden.

3.2.2. Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren

Die Charakterisierung der Chargen zeigte, dass die Katalysatorkonzentration einen großen Einfluss auf den Aufschluss des Holzes und somit auf die Zusammensetzung der Ablaugen hat. So konnten in der Charge mit der höheren Katalysatorkonzentration mehr leichtflüchtige Verbindungen sowie ein höherer Ligningehalt festgestellt werden. Auf Grundlage der Reaktionsmechanismen, die in Kapitel 2.4.1 beschrieben wurden, ist zu vermuten, dass die höhere Schwefelsäurekonzentration vermehrt zu Kondensationsreaktionen unter Abspaltung leichtflüchtiger Verbindungen führt. Dadurch werden höhermolekulare Verbindungen gebildet. Um jedoch Ligninabbauprodukte stofflich nutzen zu können, sollten die Verbindungen in den Ablaugen möglichst in Molekülgröße und Funktionalitäten ähnlich sein. Aus diesem Grund scheinen geringere Säurekonzentrationen im Organosolv-Aufschluss für die Weiterverarbeitung von Ligninabbauprodukten besser geeignet zu sein. Jedoch müssten für die Wahl der optimalen Prozessbedingungen im Organosolv-Aufschluss der Lignocellulose-Bioraffinerie sowohl die Ablaugen als auch die Cellulose mithilfe der Prozesskontrolle überprüft und die Kosten und Nutzen berücksichtigt werden.

Die Isolierung der Ligninabbauprodukte kann über zwei Methoden erfolgen, die in dieser Arbeit untersucht werden. Während durch Destillation des Ethanolts möglicherweise Verunreinigungen eingeschlossen werden, werden im anderen Fall große Wassermengen zur vollständigen Fällung der Ligninabbauprodukte benötigt. Allerdings wird so ein fein verteilter homogener Niederschlag gebildet, der schnell abfiltriert werden kann. Das Ethanol kann anschließend durch Destillation zurückgewonnen und kann erneut im Prozess eingesetzt werden. Die Zuckerabbauprodukte könnten über Sprühtrocknung getrocknet,

weiterverarbeitet und zur Erzeugung von chemischen Grundstoffen wie Ethanol, Milch-, Bernstein- oder Essigsäuren verwendet werden [91].

Ähnlich wie im Kraft-Verfahren besteht die Fraktion der Ligninabbauprodukte aus verschiedenen aromatischen Substanzen. Einige dieser Substanzen können gaschromatographisch analysiert werden, während andere aufgrund der zu geringen Flüchtigkeit nicht mittels GCxGC-MS detektiert werden können. Dabei handelt es sich vorwiegend um ein- und zweifach methoxylierte Phenolgrundstrukturen mit Aldehyd- und Ketonfunktionen in 4-Position. Jedoch ist zu vermuten, dass neben Monomeren auch höhermolekulare Verbindungen wie Tri- und Oligomere in den Ablaugen enthalten sind, die nicht mit der Analysemethode erfasst werden können.

Die Komplexität der Ligninabbauprodukte stellt jedoch auch in diesem Verfahren ein Problem dar. Die Weiterverarbeitung der aromatischen Verbindungen erfordert Edukte, dessen chemische und physikalische Eigenschaften vergleichbar sind. Dabei könnten die komplexen Gemische über die Molekülgröße oder die funktionellen Gruppen vereinheitlicht werden. Eine solche Uniformierung könnte möglicherweise durch thermolytische Prozesse erreicht werden. Aus diesem Grund wurde im folgenden Kapitel die Thermolyse der Ablaugen sowie der Fraktionen durchgeführt. Untersuchungen verschiedener Forschungsgruppen, wie z.B. Browne, Akash oder Bahng et al., zeigten, dass thermochemische Behandlungen von Biomasse zu Depolymerisationen führt, wobei Bioöl sowie brennbare Gase entstehen [124,183,184]

3.3. Thermische Behandlung der Ablaugen und Fraktionierungen

Zwar wird die thermische Zersetzung von Lignin seit den 1980er Jahren von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht, wobei ein großes Augenmerk auf die optimalen Bedingungen zur Erzeugung hoher Ausbeuten an Bioöl und Energie gelegt wird, die Zusammensetzung bzw. die Vereinheitlichung der Inhaltstoffe über Molekülgröße und Funktionalität jedoch kaum Beachtung findet. Mithilfe der thermischen Zersetzung ist eine solche Uniformierung

des erzeugten Bioöls denkbar. Aus diesem Grund wurden in der Arbeit die Ablauge des Organosolv-Verfahrens ebenso wie die isolierten Ligninabbauprodukte thermolytisch zersetzt. Das Bioöl wurde anschließend mit zweidimensionaler comprehensiver Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer qualitativ untersucht. Die Ergebnisse wurden unter dem Aspekt der Uniformierung ausgewertet und potentielle Nutzungsmöglichkeiten der Verbindungen in Bezug auf eine stoffliche Anwendung diskutiert.

3.3.1. Thermolyse der Organosolv-Ablauge

Die Thermolyse wurde in einem Röhrenofen der Firma Therm-Concept unter Sauerstoffausschluss durchgeführt, so dass die Verbrennung der Probe verhindert wurde. Wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 59 gezeigt, wurden die flüchtigen Bestandteile sowie die Zerfallsprodukte durch eine mit Chloroform gefüllte Kühlfalle geleitet und dort gesammelt.

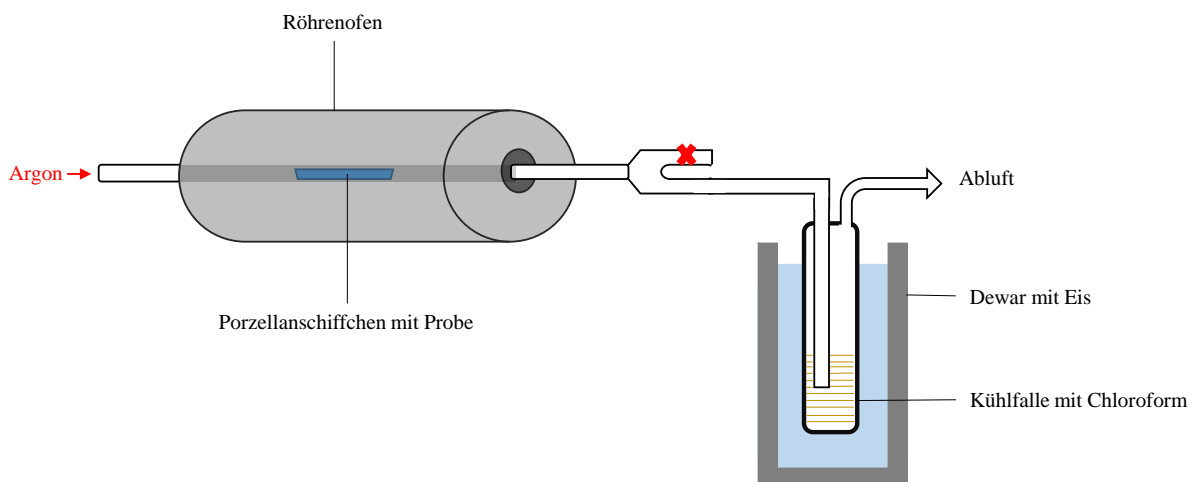


Abbildung 59: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Thermolyse

Zur Thermolyse wurde eine definierte Menge getrockneter Ablauge (OSA 2) mit einer Heizrate von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis zu einer Temperatur von 600°C erhitzt, diese Temperatur wurde 2h gehalten. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet, während die Probe bis zum Erreichen der Raumtemperatur unter Schutzgas abkühlte.

Einige der flüchtigen Verbindungen kondensierten bereits am Ofenausgang in dem Quarzrohr, so dass diese mit Chloroform gelöst und separat analysiert wurden. Nachdem die Proben des Kondensats am Rotationsverdampfer getrocknet wurden, wurden diese ebenso wie die Kohle, die im Porzellanschiffchen zurückblieb, gewogen. Die Auswaagen sind in [%] bezogen auf die Trockenmasse der eingesetzten Ablauge in Abbildung 60 dargestellt.

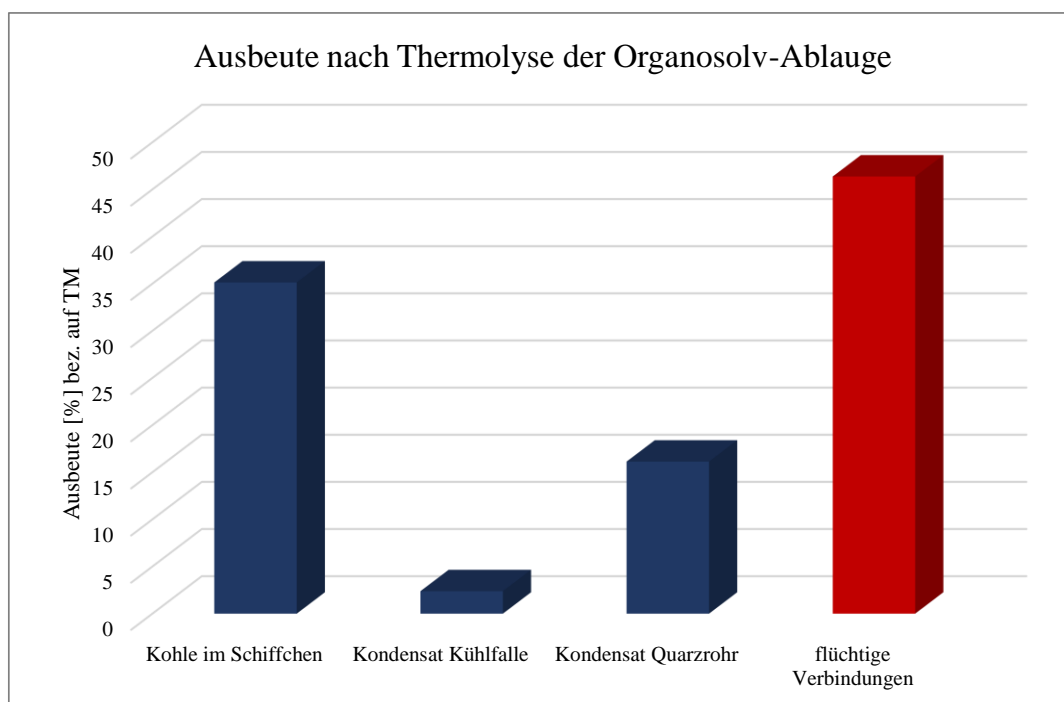


Abbildung 60: Ausbeute der Fraktionen nach Thermolyse (bis 600°C) der Organosolv-Ablauge; blau: experimentell bestimmt; rot: Differenz von der eingesetzten Ablauge (TM) und der Summe der Ausbeuten aus Kohle und Kondensat

Es ist auffallend, dass 35,1 % der Probe als Kohle im Porzellanschiffchen verblieben sind. Weitere Thermolyse-Versuche haben jedoch gezeigt, dass eine Erhöhung der Thermolyse-Temperatur bis auf 800°C zu einer Minimierung der Kohle führt, nicht jedoch zu einer Erhöhung der Kondensate. Daher ist davon auszugehen, dass durch eine Temperaturerhöhung von 600°C auf 800°C nur gasförmige Verbindungen gebildet werden. Die gasförmigen Verbindungen konnten mit diesem Aufbau nicht aufgefangen werden, so dass sich die Menge der flüchtigen Verbindungen in Abbildung 60 aus der Differenz der anderen Fraktionen (46,3 %) ergibt. Dahingegen kondensierten bereits 16,1 % (bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse der Ablauge) hinter dem Ofen im Quarzrohr aus. Dort sinkt die Temperatur

rapide ab, so dass Verbindungen mit höheren Siedetemperaturen schnell kondensieren. Weitere 2,4 % der Verbindungen aus der Ablauge werden im Chloroform gelöst.

Die getrockneten Kondensate wurden anschließend gaschromatographisch analysiert. In Abbildung 61 sind die Chromatogramme der Kondensate aus der Kühlfalle und dem Rohr nach der Thermolyse der Organosolv-Ablauge bei 600°C dargestellt.

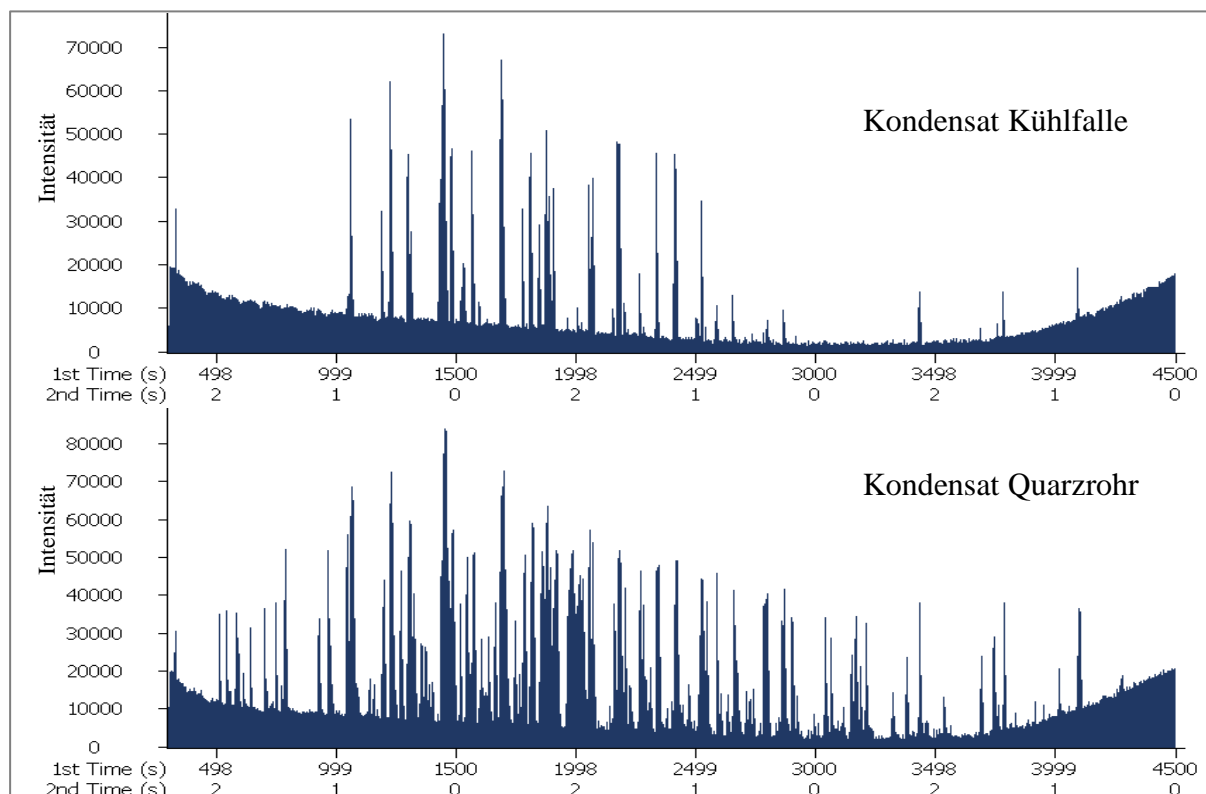


Abbildung 61: Vergleich der Chromatogramme der Kondensate aus Kühlfalle (oben) und Rohr (unten) nach Thermolyse der Organosolv-Ablauge bei 600°C

Die Chromatogramme zeigen, dass in beiden Proben viele verschiedene Verbindungen enthalten waren. Aufgrund der Komplexität der Proben ist eine qualitative Analyse mit Hilfe von Massenspektren wegen der Überlagerungen über eine eindimensionale Trennung nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die Proben mittels zweidimensionaler comprehensiver Gaschromatographie analysiert. In Abbildung 62 ist das 2D-Chromatogramm des Kondensats aus dem Quarzrohr dargestellt.

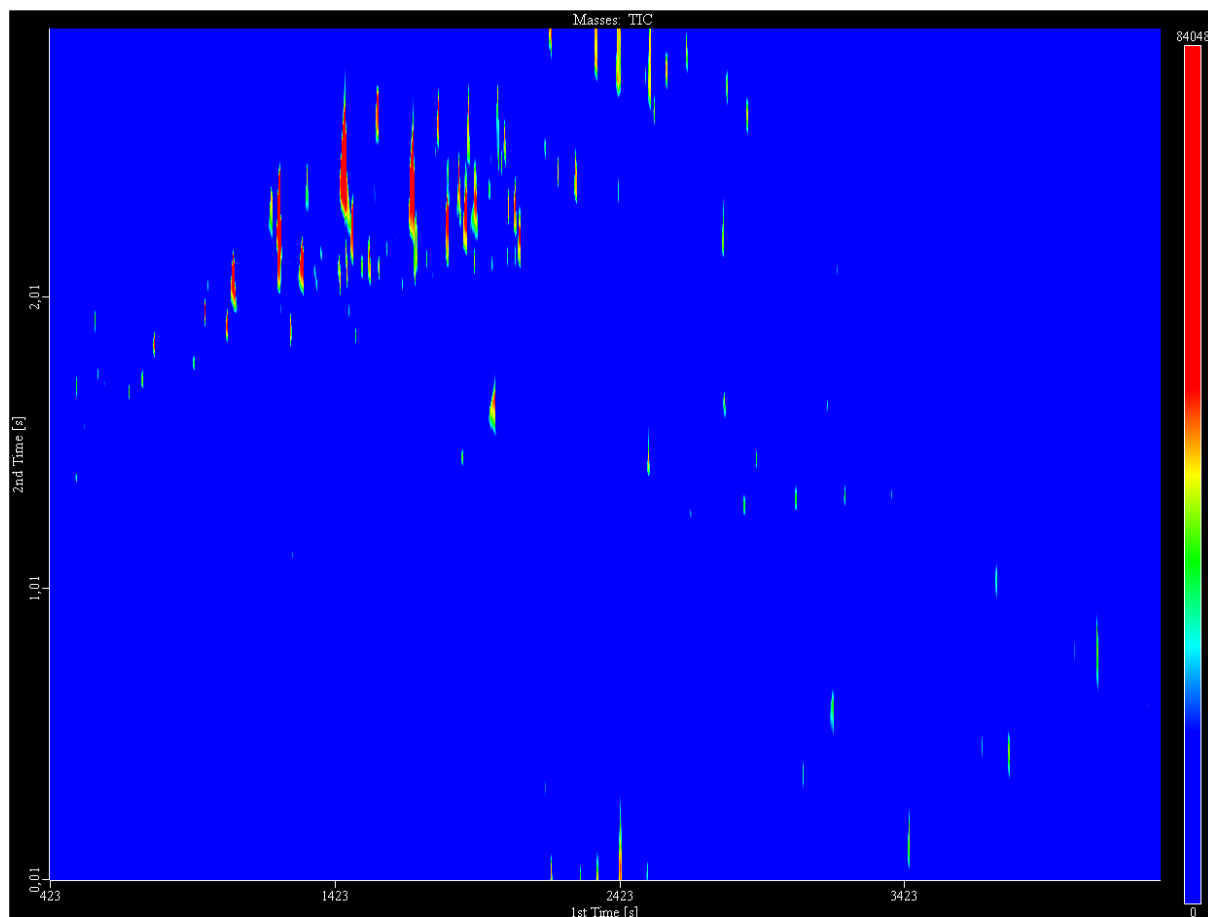
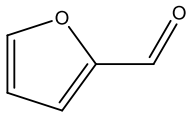
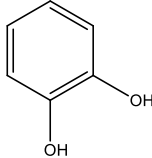
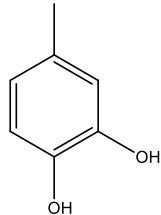
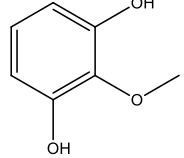
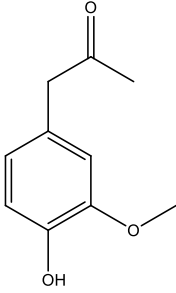
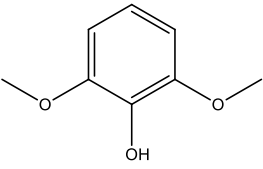
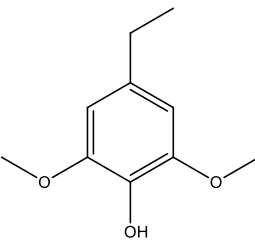
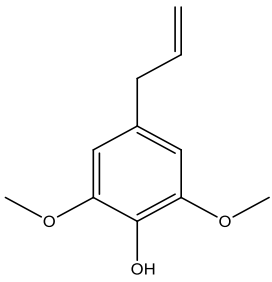
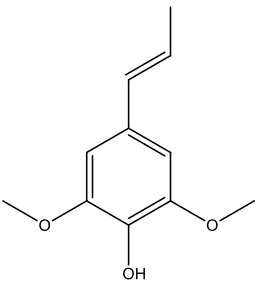
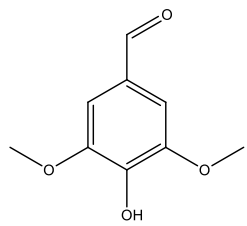
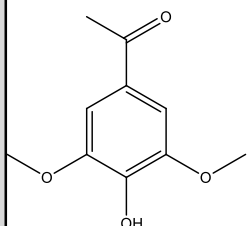
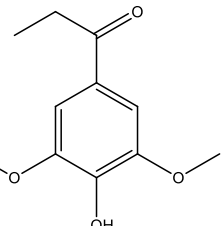
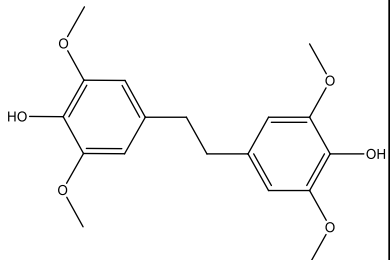


Abbildung 62: Ausschnitt aus dem 2D-Chromatogramm des Kondensats aus dem Quarzrohr nach Thermolyse der Organosolv-Ablauge

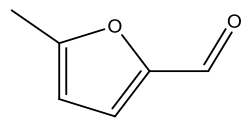
Unter den gewählten Einstellungen sind 82 Signale deutlich erkennbar. Die Massenspektren wurden ausgewertet. Mithilfe charakteristischer Fragmente wurden mögliche Strukturen ermittelt und durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Referenzdaten aus der Literatur abgeglichen. Somit konnten 46 Signale zu Strukturen definierter Verbindungen zugeordnet werden. Diese sind in Tabelle 15 dargestellt. Eine vollständige tabellarische Übersicht aller Signale sowie die detaillierten Angaben der Referenzspektren sind im Anhang zu finden. Da einige Strukturen bisher nicht über Referenzspektren bestätigt, die Strukturen allerdings aufgrund charakteristischer Fragmentierungen hergeleitet werden konnten, wurden die postulierten Strukturen in der Tabelle in rot dargestellt.

Tabelle 15: Übersicht der Substanzen in der Organosolv-Ablauge nach Thermolyse bei 600°C - Die Ermittlung der Substanzen erfolgte über die Massenspektren der GCxGC-MS Analyse und durch Abgleich mit Referenzspektren; rot: nicht durch Referenzspektren verifiziert

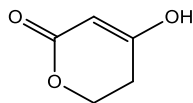
Substanzen aus der Thermolyse der Organosolv-Ablauge OSA 2 Im Kondensat der Kühlfalle und des Rohrs				
	Furfural	1,2-Dihydroxybenzol	1,2-Dihydroxy-4-Methylbenzol	3-Hydroxyguaiacol
				
	Guaiacylacetone	Syringol	4-Ethylsyringol	
				
	4-(Propen-2-yl)syringol	4-(Propen-1-yl)syringol	Syringaldehyd	
				
	Acetosyringon	Propiosyringon	1,2-Disyringylethan	
	+ 11 strukturähnliche Verbindungen, denen kein exaktes Substitutionsmuster zugeordnet werden konnte			

Substanzen aus der Thermolyse der Organosolv-Ablauge OSA 2

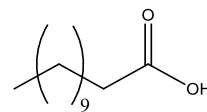
Im Kondensat des Rohrs



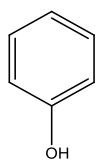
5-Methylfurfural



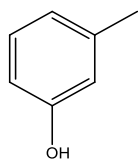
3-Hydroxy-2-Penten-1,5-Lacton



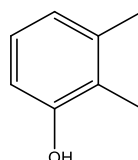
Dodecansäure



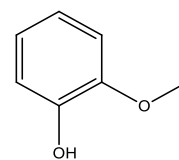
Phenol



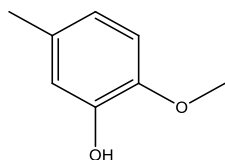
3-Methylphenol



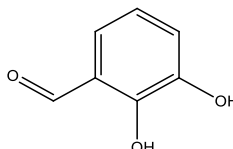
2,3-Dimethylphenol



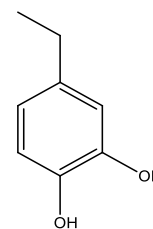
Guaiacol



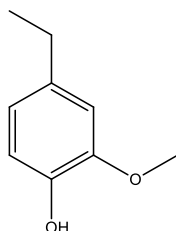
5-Methylguaiacol



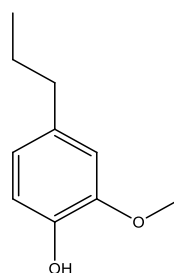
2,3-Dihydroxy-Benzaldehyd



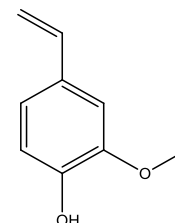
1,2-Dihydroxy-4-Ethylbenzol



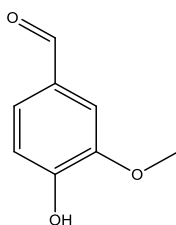
4-Ethylguaiacol



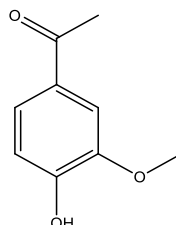
4-Propylguaiacol



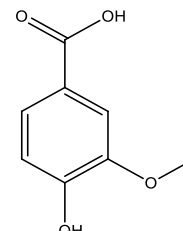
4-Vinylguaiacol



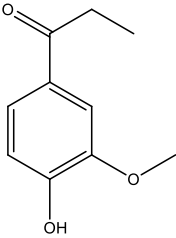
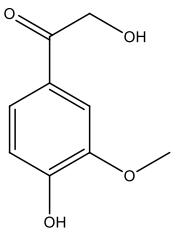
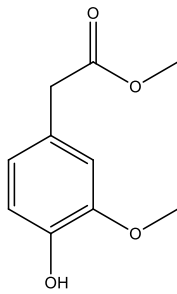
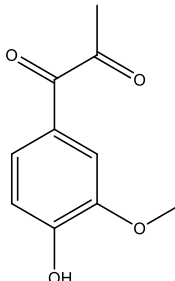
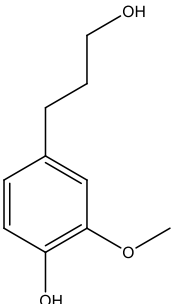
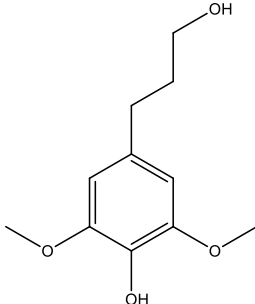
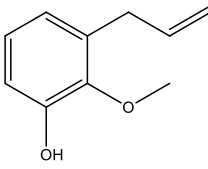
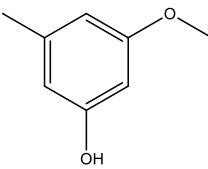
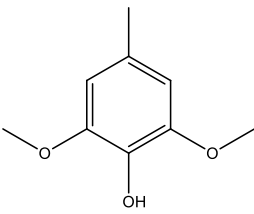
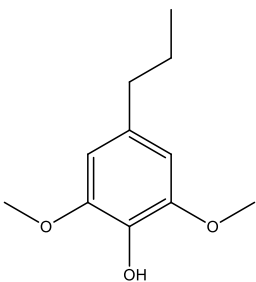
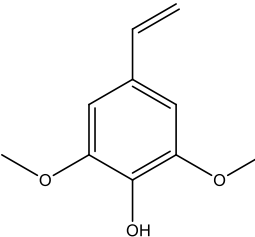
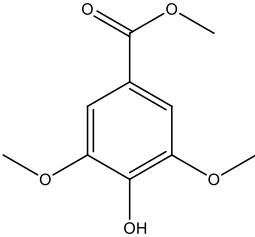
Vanillin

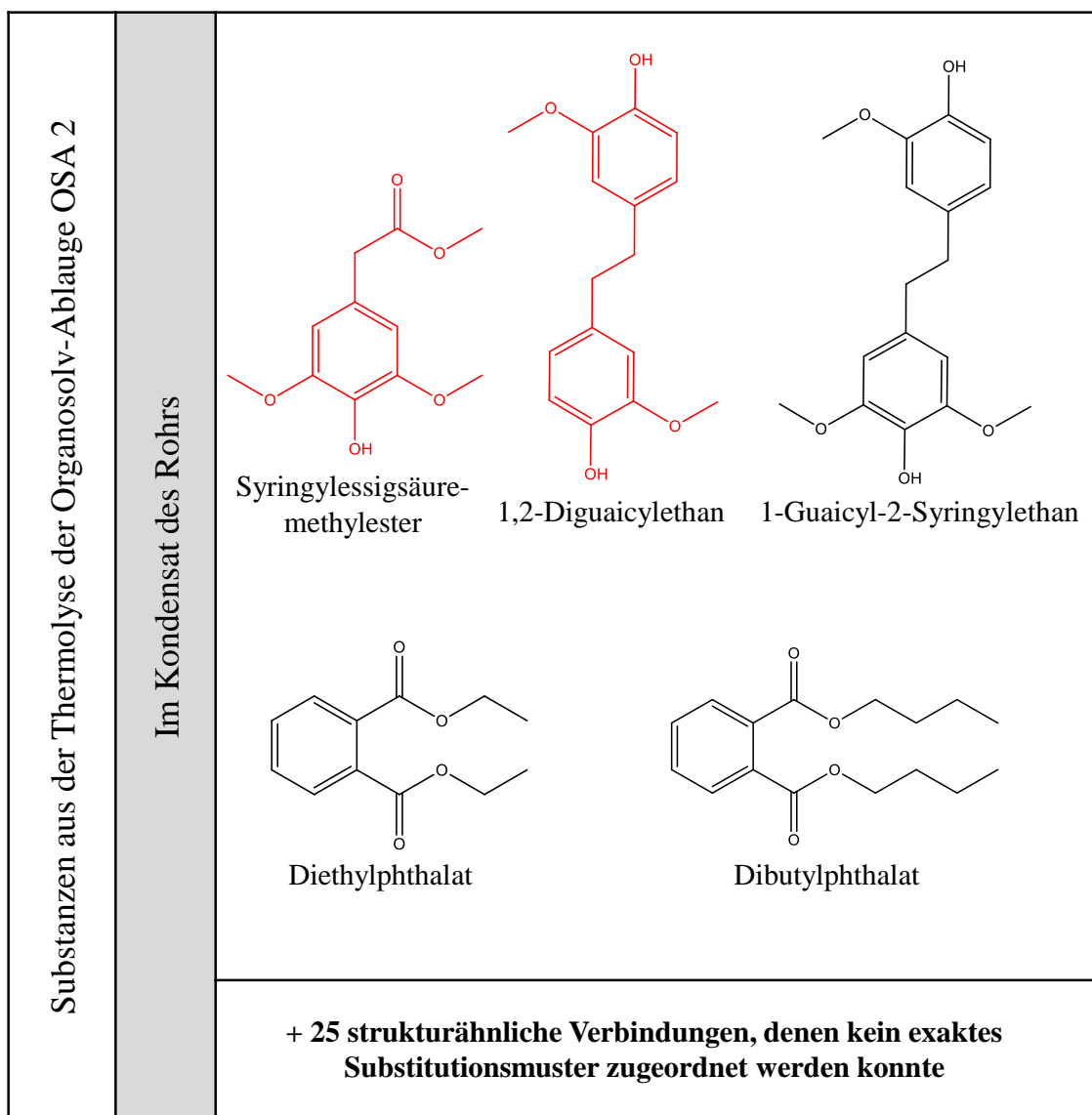


4-Acetoguaiacol



Guaiacylsäure

Substanzen aus der Thermolyse der Organosolv-Ablauge OSA 2 Im Kondensat des Rohrs	 <p>Propioguaiacon</p>	 <p>4-Hydroxyacetyl-guaiacol</p>	 <p>Guaiacylessigsäuremethylester</p>
	 <p>Guaiacylpropio-1,2-dion</p>	 <p>Dihydroconiferyl-alkohol</p>	 <p>Dihydrosinapyl-alkohol</p>
	 <p>3-(Propen-2-yl)-guaiacol</p>	 <p>3-Methoxy-5-methylphenol</p>	 <p>4-Methylsyringol</p>
	 <p>4-Propylsyringol</p>	 <p>4-Vinylsyringol</p>	 <p>Syringylsäuremethylester</p>



Es konnten viele monomere und dimere Verbindungen in den Kondensaten im Quarzrohr und der Kühlfalle bestimmt werden. Die Verbindungen, die im Kondensat der Kühlfalle enthalten waren, wurden allerdings auch in der Probe, die bereits im Quarzrohr kondensierte, nachgewiesen. Somit wird deutlich, dass keine systematischen Unterschiede zwischen den gefundenen Verbindungen in Rohr und Kühlfalle bestehen, so dass in weiteren Thermolyse-Versuchen keine Differenzierung des Kondensats vorgenommen wurde.

Viele der dargestellten Strukturen bestehen aus ein- bis zweifach methoxylierten Phenolen, sogenannten Guaiacolen und Syringolen, so dass diese auf Bindungsbrüche des Lignins im Laufe des Holzaufschlusses oder der thermolytischen Behandlung zurückzuführen sind. Neben einer Vielzahl an Monomeren konnten m/z-Verhältnisse gefunden werden, die

Dimeren entsprechen. In Abbildung 63 ist ein Massenspektrum eines Dimers aus der thermolysierten Organosolv-Ablauge abgebildet.

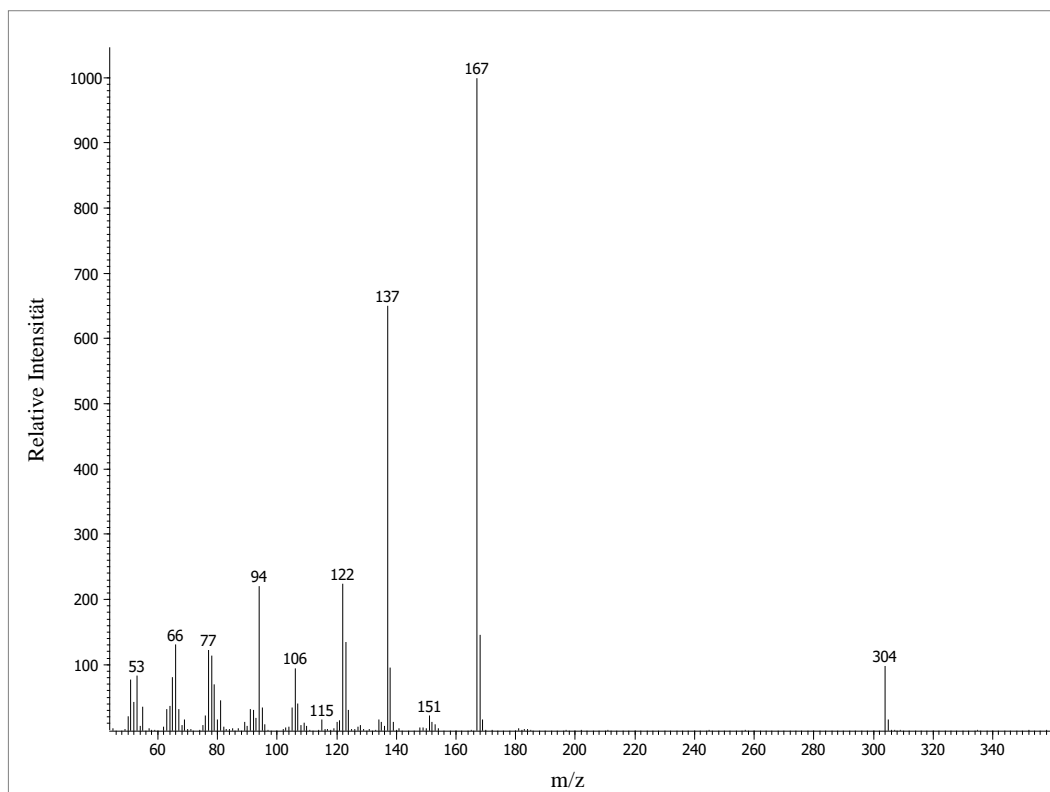


Abbildung 63: Massenspektrum einer Substanz aus der thermolysierten Ablauge OSA

Laut Niemelä ist dieses Massenspektrum charakteristisch für ein 1-Guaiacyl-2-Syringylethan [185]. Die Struktur sowie die zugehörigen Fragmente sind in Abbildung 64 dargestellt.

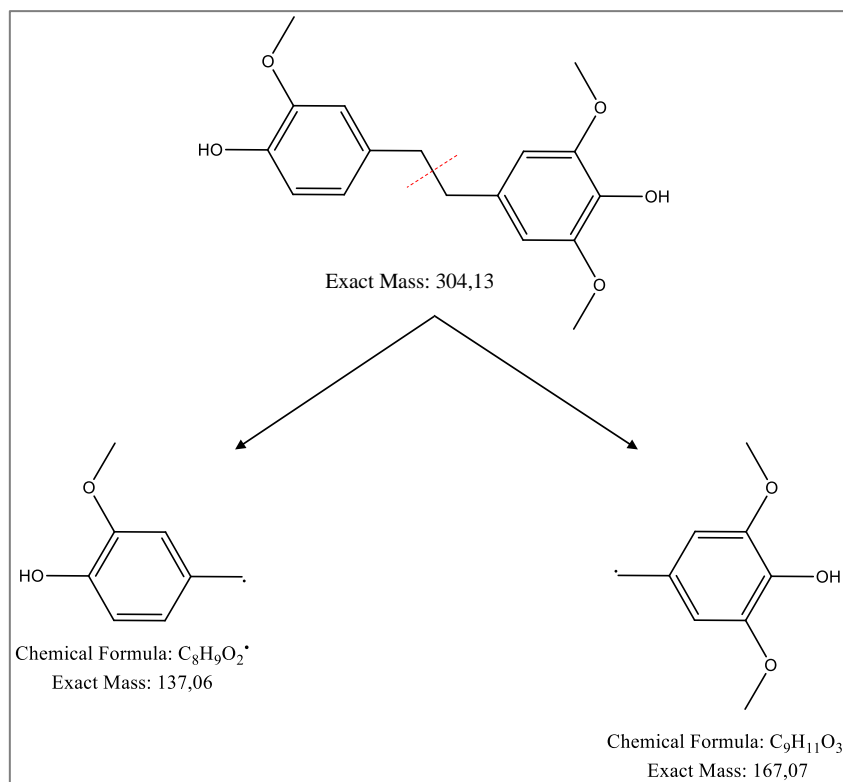


Abbildung 64: Struktur und Hauptfragmente des Dimers 1-Guaiacyl-2-Syringylethan

Im nativen Lignin sind solche Ethyl-Brückenbindungen bisher nicht bekannt, so dass diese Dimere entweder durch Kondensationsreaktionen während des Aufschlusses, wie sie in Kapitel 2.4.1.2 beschrieben wurden, oder durch radikalische Rekombinationen während der Thermolyse gebildet werden. Rekombinationsreaktionen während einer thermolytischen Behandlung wurden u.a. von Patwardhan et al. beschrieben [186]. Die Bildung während der Thermolyse ist wahrscheinlicher, da ähnliche dimere Strukturen in der Bestimmung der unbehandelten Organosolv-Ablauge nicht identifiziert werden konnten. Die Radikale, die durch homolytische Spaltung während der Thermolyse entstehen, können zu verschiedenen Verbindungen rekombinieren.

Die Phthalate, die in dem Kondensat des Rohrs gefunden wurden, sind typische Weichmacher, die in gaschromatographischen Messungen häufig als Verunreinigungen beschrieben wurden. In der Literatur jedoch werden diese Verbindungen mehrfach als Thermolyseprodukte in Holz oder in den Ablaugen nachgewiesen [187–189]. Obwohl diese Weichmacher in Blindwerten nicht gemessen wurden, sollten die Phthalate kritisch betrachtet

werden. Denn es fällt auf, dass ausschließlich die gängigen Weichmacher Diethyl- und Dibutylphthalat und nicht etwa ein Dipropylphthalat während der Thermolyse gebildet würden.

Furfural, Hydroxymethylfurfural und 3-Hydroxy-2-Penten-1,5-Lacton entstehen durch Abbauprozesse der Kohlenhydrate [150]. Neben diesen Verbindungen wurden viele weitere Verbindungen detektiert, dessen Strukturen jedoch nicht mithilfe von Referenzspektren aufgeklärt werden konnten. Zum einen sind die Massenspektren einiger Signale nahezu identisch. Die Signale unterscheiden sich lediglich in den Retentionszeiten minimal. Dabei handelt es sich um Verbindungen, die in 3- oder 4-Position eine ungesättigte Seitenkette aufweisen und damit als cis- und trans-Isomere vorliegen. Ein Beispiel ist das 4-(Propen-1-yl)syringol. Die Massenspektren dieser Isomere sind in Abbildung 65 dargestellt.

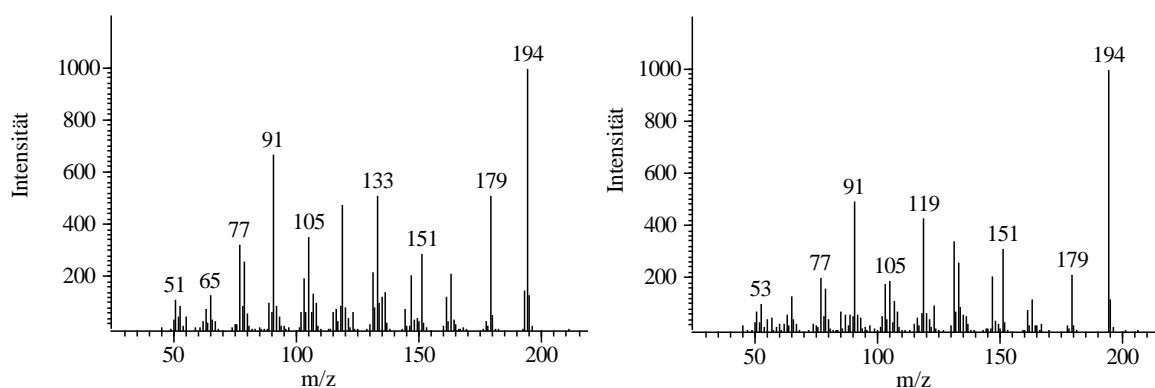


Abbildung 65: Massenspektren des cis- und trans-Isomers eines 4-(Propen-1-yl)syringol

Wie die Massenspektren zeigen, findet eine identische Fragmentierung statt. In Abbildung 66 wurden den Massen der Fragment-Ionen Strukturen zugeordnet. Lediglich in den Intensitäten sind Unterschiede in den Massenspektren der Isomere erkennbar. Somit ist je nach Konformation die Bildung einiger Fragmente mehr oder weniger wahrscheinlich.

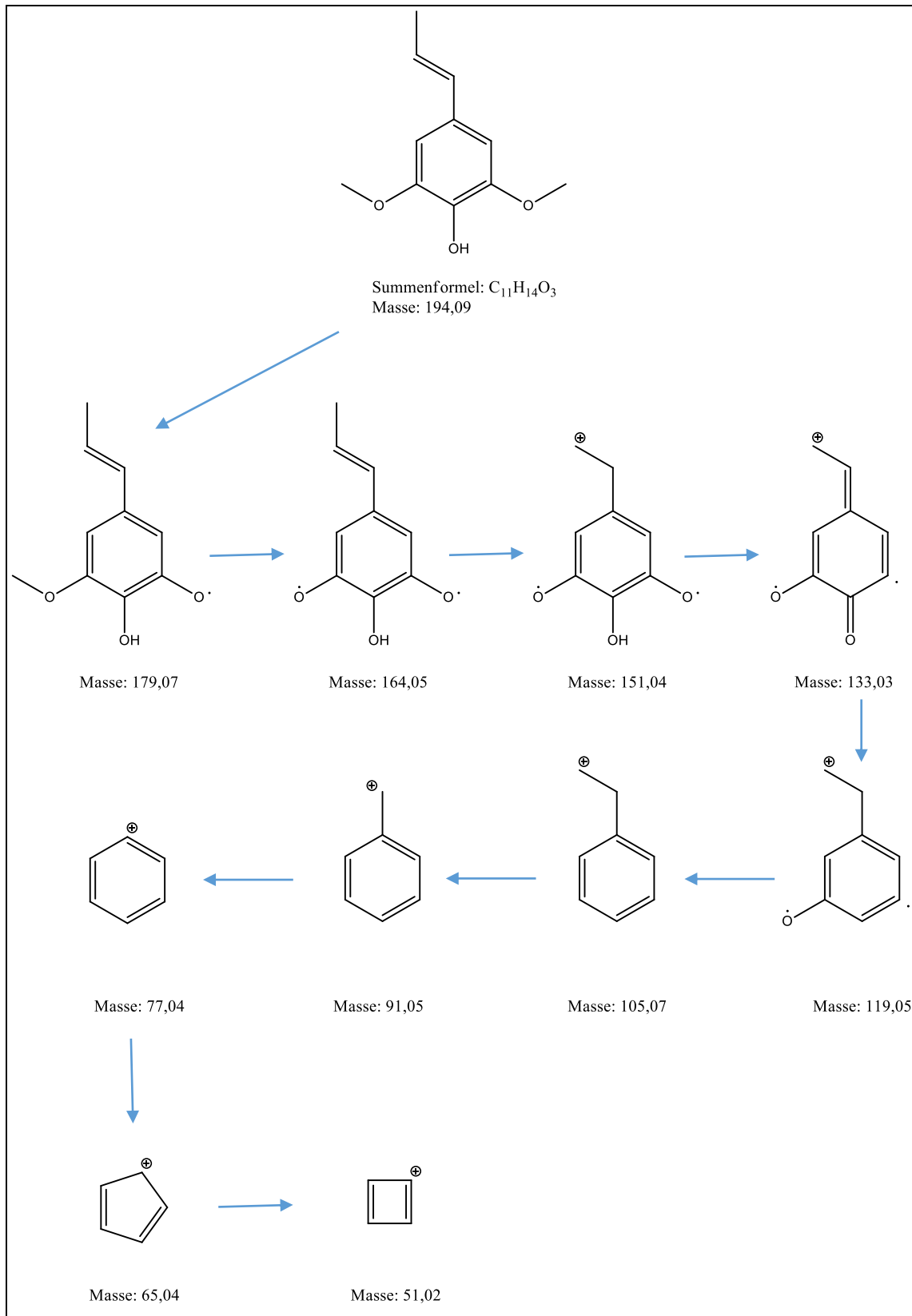


Abbildung 66: Fragmentierung des 4-(Propen-1-yl)syringol

Zum anderen stimmen viele Massenspektren in den m/z -Verhältnissen der Fragmente von möglichen Ligninabbauprodukten überein, unterscheiden sich jedoch in den Intensitätsverhältnissen der Signale deutlich.

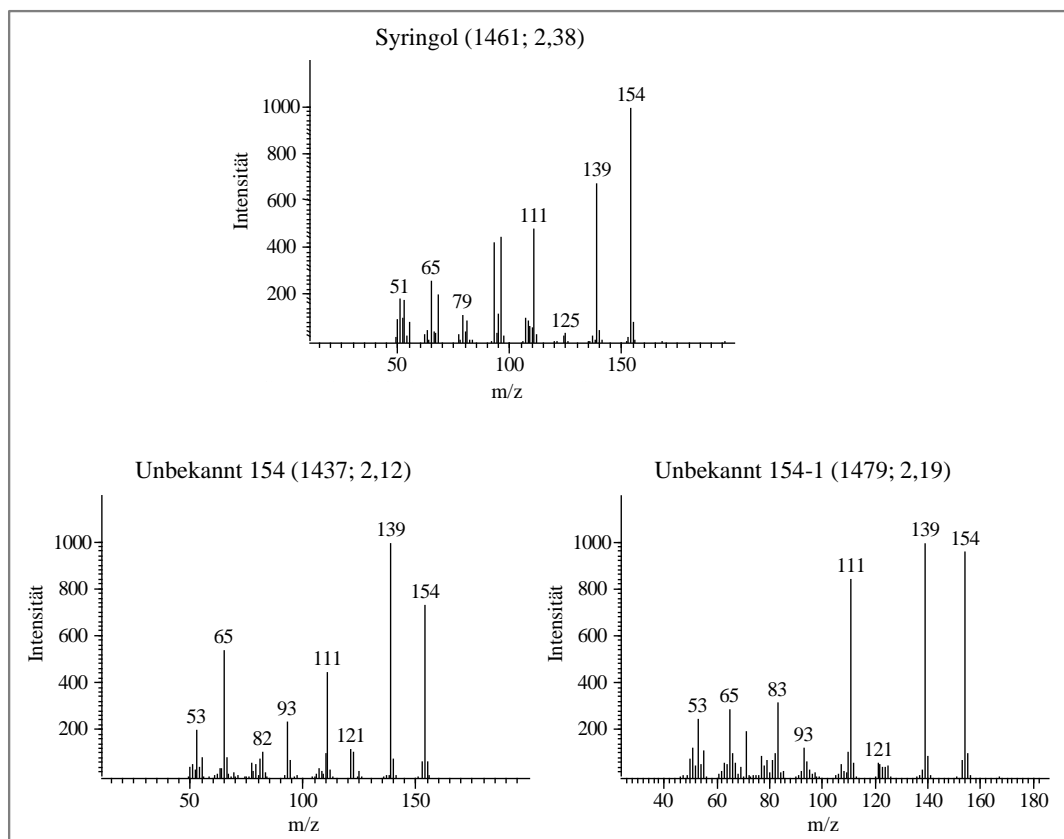


Abbildung 67: Massenspektren, die sich nicht in Fragmenten, sondern nur in den Intensitäten unterscheiden

Somit ist anzunehmen, dass sich diese beispielsweise in der Substitutionsposition am Aromaten unterscheiden. Für eine Zuordnung dieser Massenspektren zu Strukturen müssen verschiedenste Modellsubstanzen hergestellt und davon Referenzspektren aufgenommen werden.

Neben den Ligninabbauprodukten sind in dem Thermolyseöl der Ablauge auch weitere Kohlenhydratabbauprodukte enthalten. Die lassen sich über charakteristische Fragmente ($m/z= 57, 60, 73$) den Kohlenhydraten zuordnen. Jedoch finden während des Aufschlusses und der Thermolyse verschiedenste komplexe Abbau- und Kondensationsreaktionen an den Kohlenhydraten statt, so dass ähnlich wie bei den Ligninabbauprodukten eine Vielzahl

verschiedenster Strukturen denkbar ist. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit allerdings auf der Nutzung der Ligninabbauprodukte liegt, ist in diesem Rahmen eine Zuordnung zur Klasse der Kohlenhydrate ausreichend.

3.3.2. Thermolyse des isolierten Organosolv-Lignins

Wie bereits in Kapitel 3.2.1.5 gezeigt, können diese Kohlenhydratabbauprodukte durch Wasserzugabe von den Ligninabbauprodukten aus den Ablaugen des Organosolv-Verfahrens abgetrennt werden. Zum Vergleich wurde das isolierte Organosolv-Lignin (OSL) unter gleichen Bedingungen wie die Ablauge (OSA) thermolysiert. Wie in Tabelle 16 gezeigt, verbleibt dabei deutlich mehr Substanz (57,2 % bez. auf die Trockenmasse) im Schiffchen zurück als bei der Organosolv-Ablauge (35,1 %).

Tabelle 16: Massenbilanz der Thermolysen von der Organosolv-Ablauge sowie des isolierten Organosolv-Lignins; Die Menge der Gase wurde nicht experimentell bestimmt, sondern durch die Differenz gebildet (Gase [%] = 100-Kohle-Kondensat)

	OSA	OSL
Kohle Schiffchen [%]	35,1	57,2
Kondensat [%]	18,5	16,6
Gase [%]	46,4	23,2

Somit werden durch die Fraktionierung viele Verbindungen abgetrennt, die schnell zu Gasen wie z.B. Methan oder Kohlenstoffdioxid abgebaut werden. Ein Vergleich der Chromatogramme von der Thermolyse der Ablauge und des gefällten Organosolv-Lignins bestätigt dieses Ergebnis (Abbildung 68).

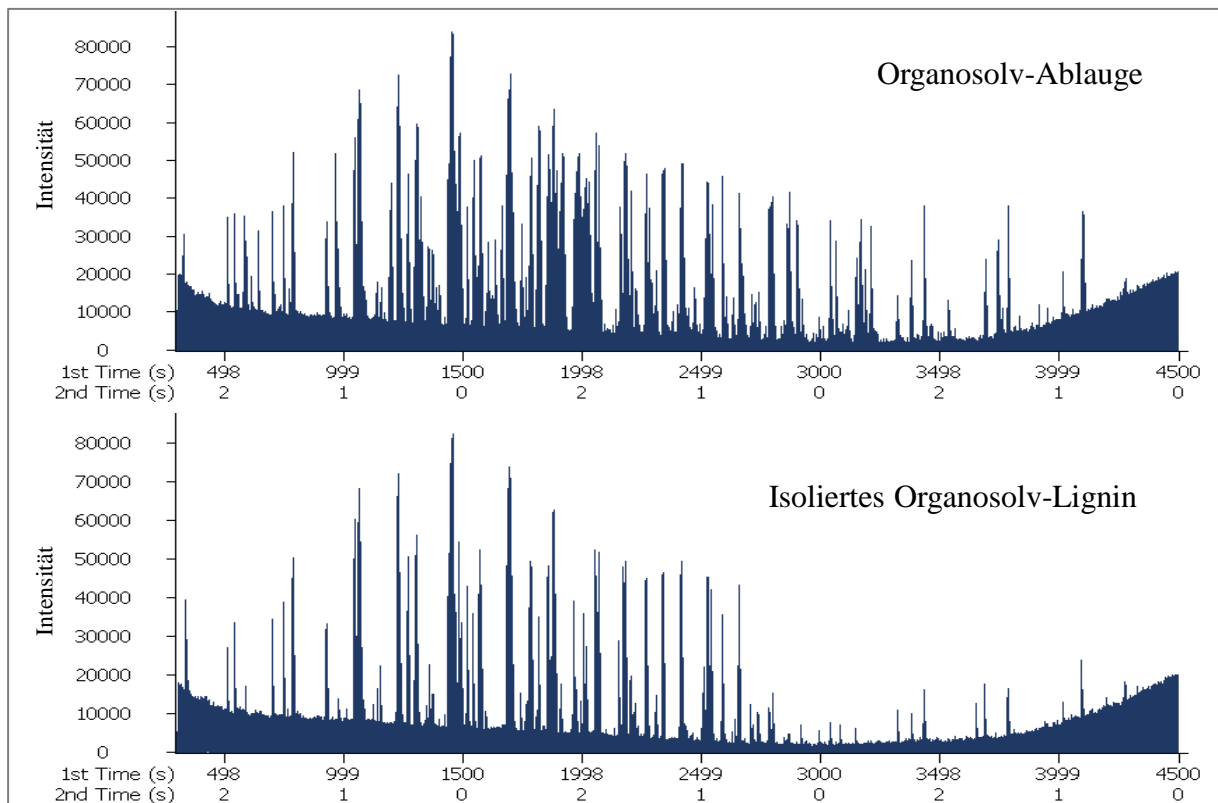
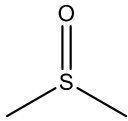
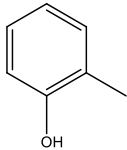
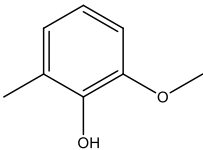
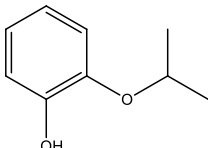
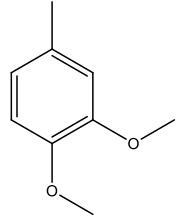
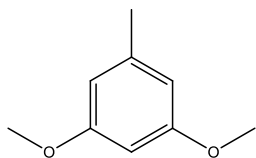
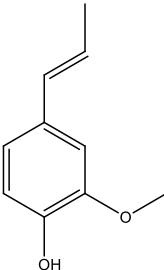
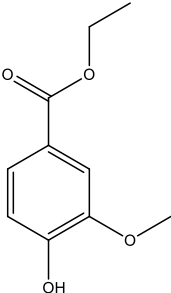
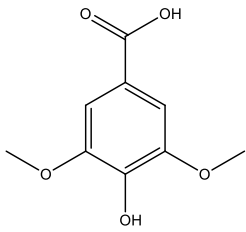
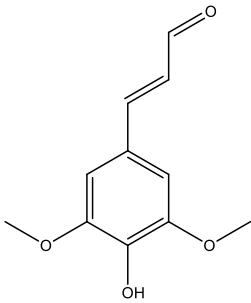
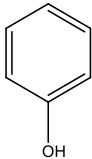
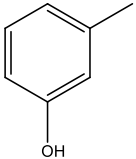
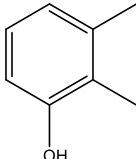
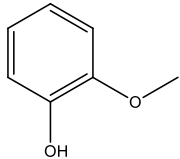
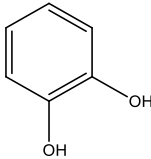
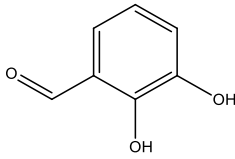
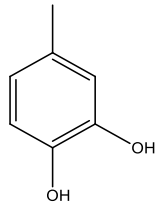
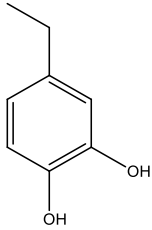
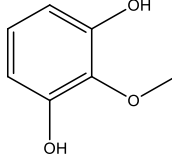
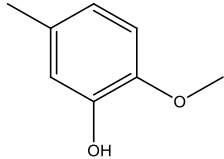
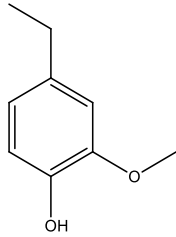
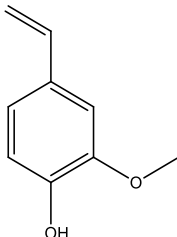
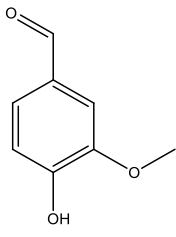
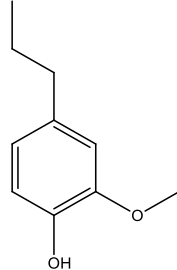
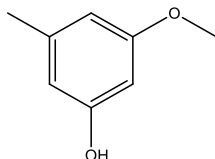
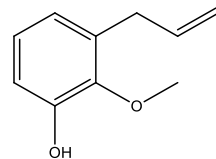
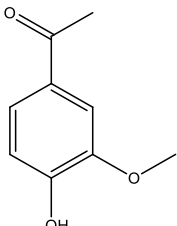
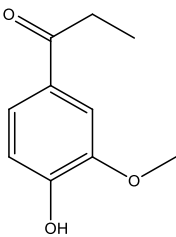
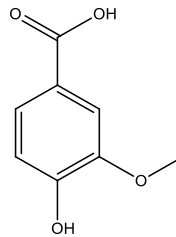
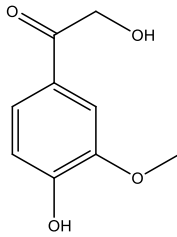


Abbildung 68: Vergleich der Chromatogramme von der Thermolyse der Organosolv-Ablauge (oben sowie des isolierten Organosolv-Lignins (unten)

Der Vergleich der Thermolyseprodukte aus der Ablauge und den fraktionierten Ligninabbauprodukten zeigt, dass die Zahl der Substanzen durch die Fällung deutlich reduziert werden konnte. Das Thermolyseöl des Organosolv-Lignins enthält mit 61 Verbindungen weniger Substanzen als die thermolysierte Organosolv-Ablauge (82). Durch die Zugabe von Wasser zur Organosolv-Ablauge konnten vornehmlich Substanzen abgetrennt haben, die Fragmente mit Massen-zu-Ladungsverhältnissen von $m/z = 57$, 60 oder 73 enthalten und somit den Kohlenhydratabbauprodukten zuzuordnen sind. Neben bereits identifizierten Verbindungen aus der thermolysierten Ablauge konnten in dem Kondensat des isolierten Organosolv-Lignins weitere Verbindungen den Massenspektren zugeordnet werden. Tabelle 17 zeigt einen Überblick über die Substanzen in der thermolysierten Probe des isolierten Organosolv-Lignins.

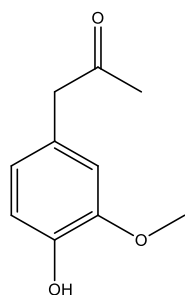
Tabelle 17: Thermolyseprodukte des isolierten Organosolv-Lignins (600°C); Analyse mittels GCxGC-MS

Substanzen in dem Kondensat des isolierten Organosolv- Lignins (OSL) nach Thermolyse	Nicht in thermolysierter OSA nachgewiesen			
		Dimethylsulfoxid	2-Methylphenol	6-Methylguaiacol
				
	2-Isopropoxyphenol	3,4-Dimethoxytoluol	3,5-Dimethoxytoluol	
				
	4-(Propen-1-yl)-guaiacol	Guaiacylsäureethylester	Syringylsäure	
				
	+ 4 strukturähnliche Verbindungen, denen kein exaktes Substitutionsmuster zugeordnet werden konnte			
Auch in thermolysierter OSA nachgewiesen				
	Phenol	3-Methylphenol	2,3-Dimethylphenol	Guaiacol

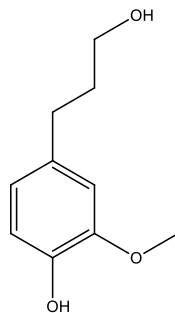
Substanzen in dem Kondensat des isolierten Organosolv-Lignins (OSL) nach Thermolyse	Bereits in thermolyzierter OSA nachgewiesen				
		1,2-Dihydroxybenzol	2,3-Dihydroxybenzaldehyd	1,2-Dihydroxy-4-Methylbenzol	
					
		1,2-Dihydroxy-4-Ethylbenzol	3-Hydroxyguaiacol	5-Methylguaiacol	
					
		4-Ethylguaiacol	4-Vinylguaiacol	Vanillin	4-Propylguaiacol
					
		3-Methoxy-5-methylphenol	3-(Propen-2-yl)guaiacol	Acetoguaiacon	
					
		Propioguaiacon	Guaiacylsäure	4-Hydroxyacetylguaiacol	

Substanzen in dem Kondensat des isolierten Organosolv-Lignins (OSL) nach Thermolyse

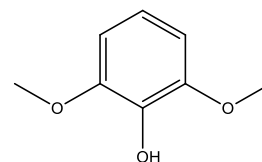
Bereits in thermolysierter OSA nachgewiesen



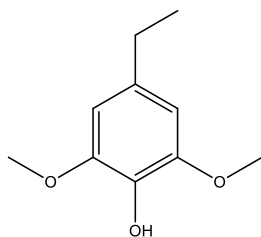
Guaiacylacetone



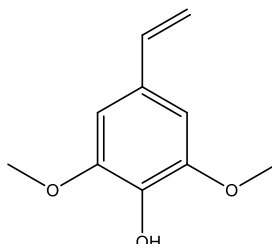
Dihydroconiferyl-
alkohol



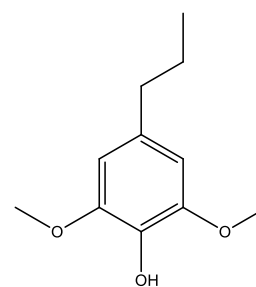
Syringol



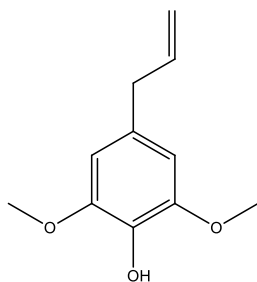
4-Ethylsyringol



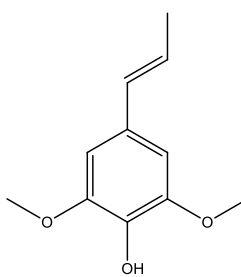
4-Vinylsyringol



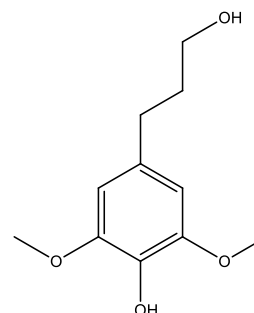
4-Propylsyringol



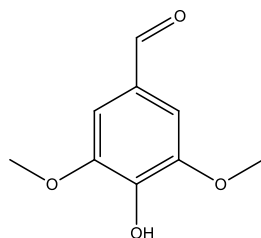
4-(Propen-2-yl)-
syringol



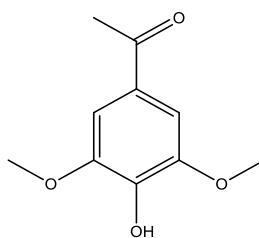
4-(Propen-1-yl)-
syringol



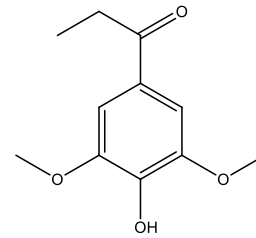
Dihydrosinapyl-
alkohol



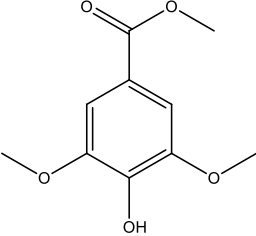
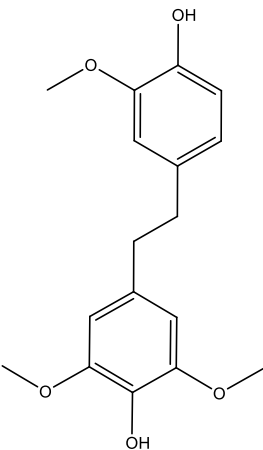
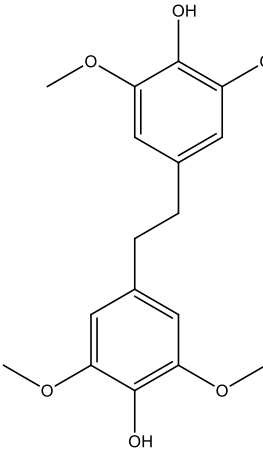
Syringaldehyd



Acetosyringon



Propiosyringon

Substanzen in dem Kondensat des isolierten Organosolv-Lignins (OSL) nach Thermolyse	Bereits in thermolysierter OSA nachgewiesen	 <p>Syringylsäure-Methylester</p>	 <p>1-Guaicyl-2-Syringylethan</p>	 <p>1,2-Syringylethan</p>
		+ 7 strukturähnliche Verbindungen, denen kein exaktes Substitutionsmuster zugeordnet werden konnte		

In der thermolysierten Probe des isolierten Organosolv-Lignins konnten neben vielen Mono- und Dimeren, die bereits in den Thermolyseprodukten der Organosolv-Ablauge enthalten sind, Dimethylsulfoxid sowie weitere aromatische monomere Strukturen mit verschiedenen funktionellen Gruppen nachgewiesen werden. So konnten unter den gewählten Bedingungen insgesamt 56 Verbindungen in den thermolysierten Ligninabbauprodukten detektiert und davon 45 Strukturen zugeordnet werden. Dabei handelt es sich vorwiegend um monomere, ein- und zweifach methoxylierte Ligninabbauprodukte, die meist in 4-Position durch Alkyl- (z.B. 4-Ethylsyringol), Alkenyl- (z.B. 4-Vinylsyringol) oder Carbonylseitenketten (z.B. Syringaldehyd) funktionalisiert sind.

Diese Werte werden im folgenden mit der gaschromatographischen Messung der unbehandelten Ligninabbauprodukte, also der Probe vor der Thermolyse (vgl. Abbildung 58) verglichen. Auf diesem Weg sollten Aussagen über die Auswirkungen der Thermolyse getätigt werden. So soll unter anderem überprüft werden, ob eine Uniformierung in Bezug auf die Molekülgröße oder die funktionellen Gruppen durch die thermischen Zersetzungsreaktionen erreicht werden kann.

Diese und zukünftige Analysen erfolgten mit zweidimensionaler comprehensiver Gaschromatographie. Für die Auswertung wurde auch die zweidimensionale Darstellung herangezogen. Für die Anschaulichkeit des Vergleichs eignet sich jedoch die eindimensionale Darstellung der beiden Chromatogramme (Abbildung 69). Diese zeigt deutlich, dass in der Probe des Organosolv-Lignins vor der Thermolyse deutlich weniger Verbindungen (24) detektiert werden konnten, als in der thermolysierten Probe des isolierten Lignins (56).

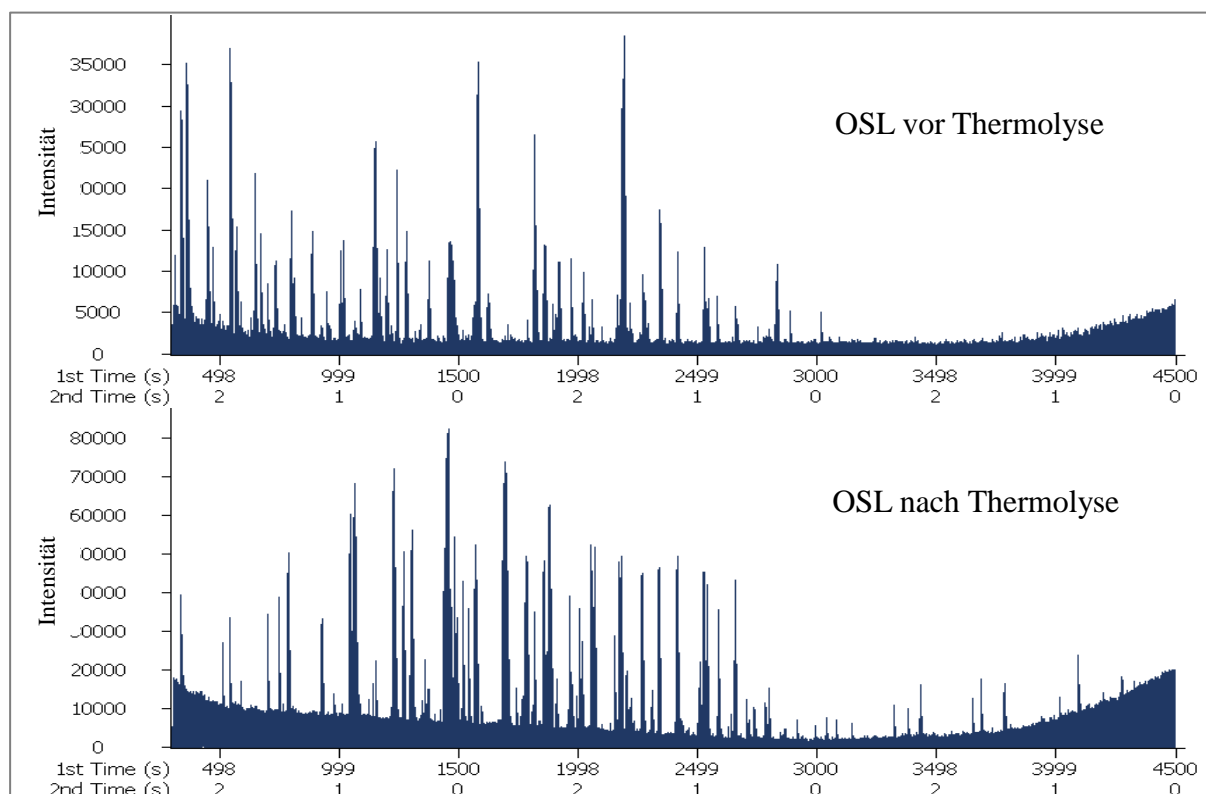


Abbildung 69: Vergleich der Chromatogramme der und des Organosolv-Lignins vor (oben) und nach (unten) der Thermolyse

Wie bereits in Kapitel 3.2.1.5 erläutert, konnten in der unbehandelten OSL-Probe zwar leichtflüchtige Verbindungen verschiedener Kettenlänge, wie z.B. Hydroxyalkansäure-ethylester nachgewiesen werden, die Anzahl aromatischer Verbindungen, die detektiert wurden, war hingegen gering. Möglicherweise lagen viele aromatische, höhermolekulare Verbindungen in den isolierten Ligninabbauprodukten vor. Diese Substanzen konnten wegen der eingeschränkten Flüchtigkeit jedoch nicht mit GCxGC-MS gemessen werden.

Ein Vergleich der detektierten Verbindungen aus der thermolysierten und der unbehandelten Probe des isolierten Organosolv-Lignins (Tabelle 17 und Tabelle 14) zeigt, dass die Anzahl detektierter aromatischer Verbindungen durch die Thermolyse der Probe von 8 in der unbehandelten OSL-Probe auf 42 Aromaten durch die Thermolyse der Probe steigt. So konnten beispielsweise 2 dimere Strukturen in der thermolysierten Proben ermittelt werden, die nicht in der unbehandelten Probe enthalten waren. Zwar sind Rekombinationsreaktionen während der Thermolyse bekannt, jedoch ist die Bildung derart vieler Verbindungen durch Kondensationsreaktionen unwahrscheinlich. Daher, müssen die, in der thermolysierten Probe nachgewiesenen Dimere, durch Abbaureaktionen höhermolekularer Substanzen gebildet werden. So könnten 1-Guaiacyl-2-Syringylethan und 1,2-Syringylethan durch Bindungsbrüche z.B. an der Hydroxy-Funktion bei der Thermolyse gebildet worden sein. Desweiteren konnten verschiedene einfach und zweifach methoxylierte Monomere nach der Thermolyse detektiert werden. Da in der unbehandelten Ablauge jedoch nur Vanillin und Syringaldehyd in größeren Mengen nachgewiesen werden konnten, ist die Bildung dieser Vielzahl an Thermolyseprodukten basierend auf diesen zwei Monomeren unwahrscheinlich. Somit ist die Zunahme der aromatischen Verbindungen während der Thermolyse vorwiegend auf Abbaureaktionen von größeren Molekülen, wie Di-, Tri- und Oligomeren zurückzuführen. Mit Hilfe der Thermolyse können somit Di-, Tri- und Oligomere, die mittels gaschromatographischer Analyse nicht erfasst werden können, zu kleineren Verbindungen abgebaut und für die Analyse mit GCxGC-MS zugänglich gemacht werden. Diese Ergebnisse werden auch von Untersuchungen zur Thermolyse von dem Ligninpolymer, die von Brebu et al. zusammengefasst wurden, gestützt. Sarkanen et. al fanden dabei heraus, dass das Polymer je nach Temperatur und Energiezufuhr zu monomeren Verbindungen abgebaut werden können [190].

Auf diesem Weg ist es also möglich, die Verbindungen aus dem Organosolv-Lignin durch die Thermolyse vermehrt zu Monomeren abzubauen. Durch den Abbau von Di-, Tri- und Oligomeren zu Monomeren während der Thermolyse findet eine Uniformierung abhängig von der Molekülgröße statt. Die verschiedenen funktionellen Gruppen in der 4-Position zeigen hingegen, dass unter den gegebenen Bedingungen keine deutliche Uniformierung in Bezug

auf die Funktionalisierung gegeben ist. Großtechnisch wird jedoch die Pyrolyse komplexer Proben der Thermolyse vorgezogen. Vorteil des Pyrolyse-Verfahrens gegenüber der Thermolyse ist vor allem die große Zeitersparnis durch plötzliche, kurze und intensive Wärmebehandlung der Probe. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel der Unterschied zwischen der Thermolyse und der Pyrolyse anhand der Organosolv-Ablauge untersucht.

3.3.3. Vergleich der Thermolyse und Pyrolyse anhand der Organosolv-Ablauge

Für den Vergleich der Thermolyse und der pyrolytischen Behandlung der Organosolv-Ablauge wurde ein Aufbau verwendet, bei dem die Probe im Schiffchen sowohl vor (Thermolyse) als auch nach dem Aufheizen des Ofens (Pyrolyse) unter Sauerstoffausschluss in dem Heizbereich des Quarzrohr platziert werden kann, so dass die Unterschiede zwischen langsamem Aufheizen (Thermolyse) und schnellem, plötzlichen Erhitzen (Pyrolyse) untersucht werden können. Der Aufbau ist in Abbildung 70 dargestellt.

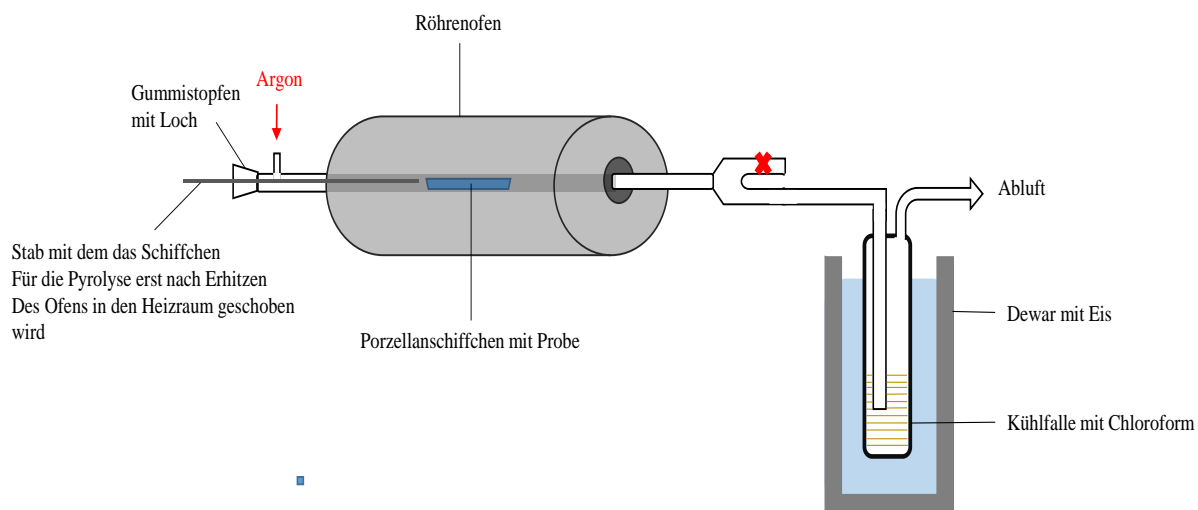


Abbildung 70: Aufbau des Röhrenofens zur Untersuchung von Pyrolyse und Thermolyse

In diesem Aufbau kann die Temperatur von 400°C nicht überschritten werden, so dass sowohl die Thermolyse als auch die Pyrolyse der Organosolv-Ablauge bei 400°C durchgeführt wurden. In der Literatur zeigten Vergleiche der schnellen und langsamen Pyrolyse von

Biomasse, dass bei der langsamen Pyrolyse mehr gasförmige Verbindungen gebildet werden, während durch die schnelle Pyrolyse mehr flüssige Kondensationsprodukte aufgefangen werden [184,190,191].

In Bezug auf die Massenbilanz, die in Tabelle 18 dargestellt ist, sind nur minimale Unterschiede zwischen der Thermolyse und der Pyrolyse der Organosolv-Ablauge bei 400°C erkennbar.

Tabelle 18: Massenbilanz der Proben nach Thermolyse und Pyrolyse; Die Gasmenge wurde nicht experimentell ermittelt, sondern durch Differenz-Bildung berechnet (Gas [%] = 100 – Kohle – Kondensat)

	Thermolyse 400°C	Pyrolyse 400°C
Kohle Schiffchen [%]	43,3	44,1
Kondensat [%]	12,6	13,7
Gase [%]	44,1	42,2

Der Vergleich der Chromatogramme zeigt jedoch, dass mittels GCxGC-MS deutlich weniger Signale im Thermolyse-Kondensat (rot; 26 Signale) als im Kondensat der Pyrolyse (blau; 42 Signale) detektiert werden können (Abbildung 71).

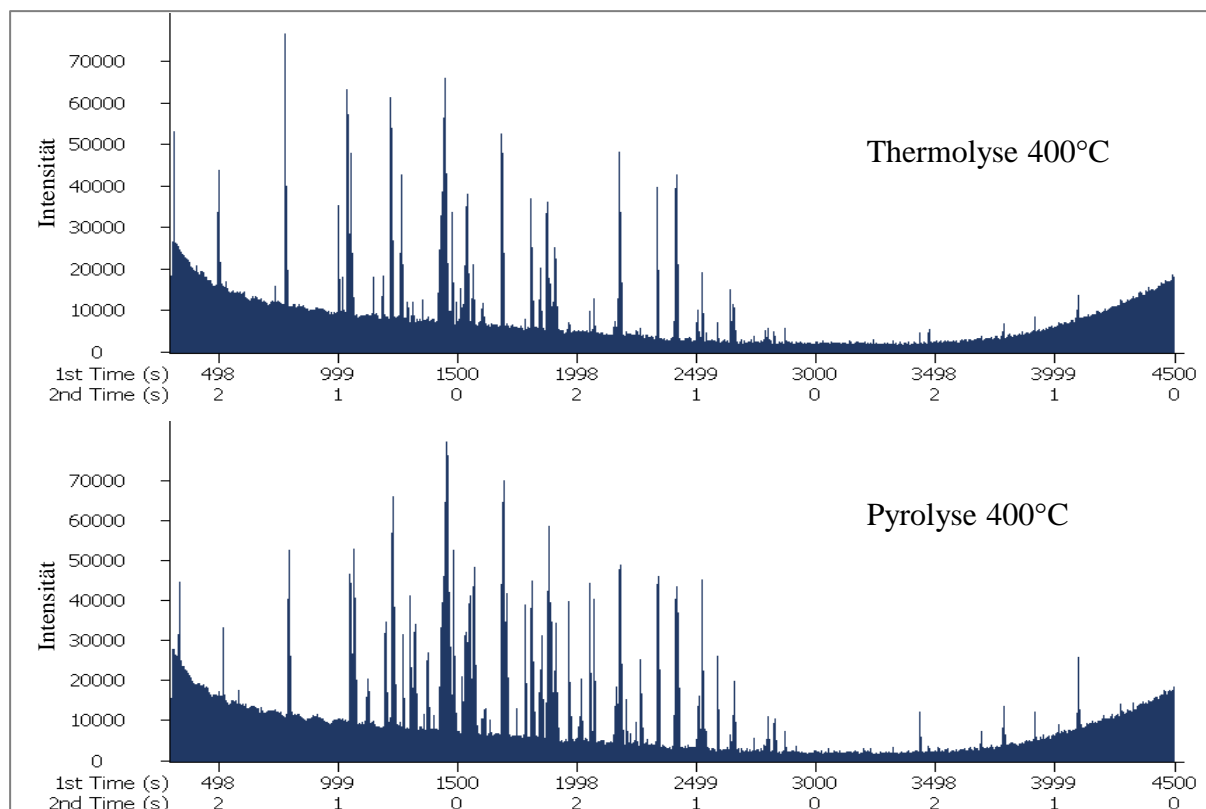
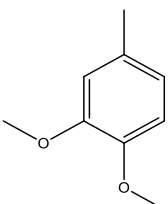
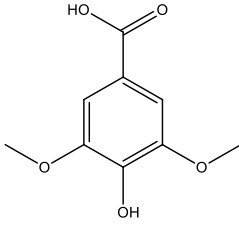
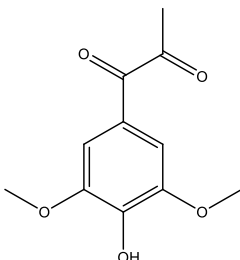
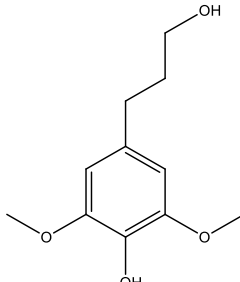
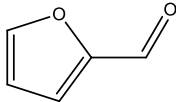
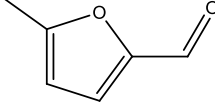
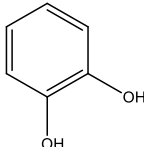
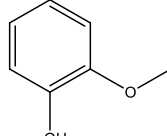
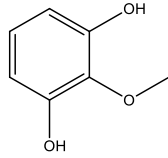
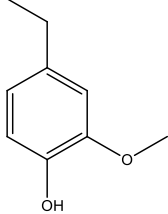
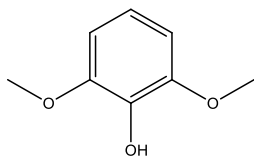
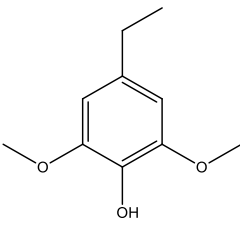
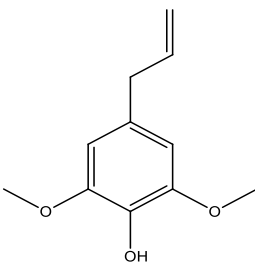
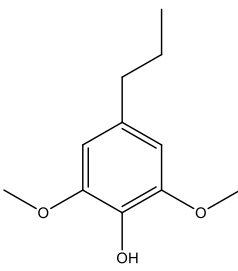
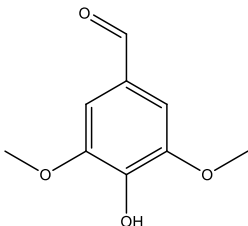
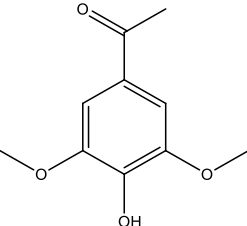
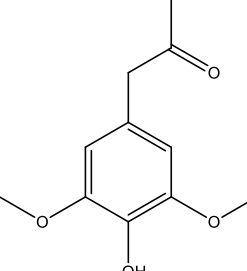
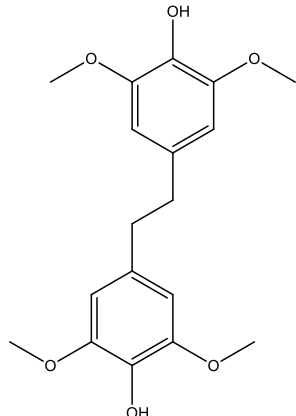
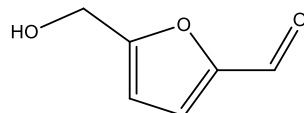
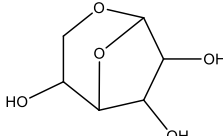
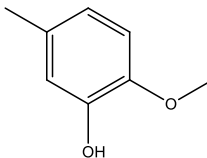
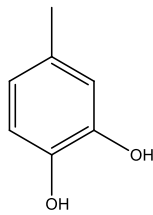
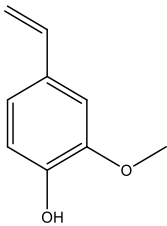
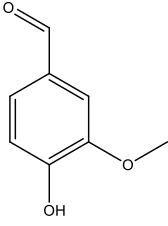


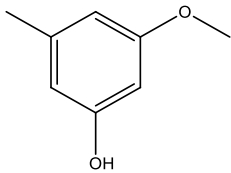
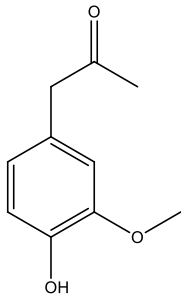
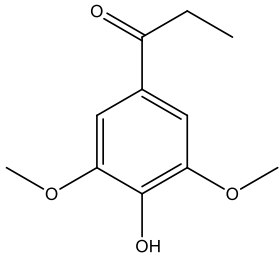
Abbildung 71: Vergleich der Chromatogramme von Thermolyse (oben) und Pyrolyse (unten) der Organosolv-Ablauge bei 400°C

Während die Massenbilanzen der Thermo- und Pyrolyse darauf schließen lassen, dass während der Prozesse etwa gleiche Mengen der Ablauge sublimieren und zum Teil wieder kondensieren, unterscheiden sich die Chromatogramme der beiden Verbindungen deutlich. So liegen in der Thermolyse bei 400°C voraussichtlich viele höhermolekulare Substanzen vor, die nicht mit Hilfe der Gaschromatographie analysiert werden können und im Liner des Gaschromatographen zurückbleiben. Hingegen findet bei der Pyrolyse durch die plötzliche intensive Temperaturerhöhung ein deutlich stärkerer Abbau statt, so dass mehr monomere Verbindungen auf diesem Weg analysiert werden können. Tabelle 19 zeigt eine Übersicht der identifizierten Verbindungen in der Probe der Pyrolyse und der Thermolyse.

Tabelle 19: Übersicht der enthaltenen Verbindungen in der Pyrolyse- und Thermolyseprobe der Organosolv-Ablauge

Vergleich der Verbindungen aus Pyrolyse und Thermolyse bei 400°C	Nur in Thermolyse-Probe enthalten	 <p>3,4-Dimethoxytoluol</p>	 <p>Syringylsäure</p>	
	 <p>Syringylpropio-1,2-dion</p>	 <p>Dihydrosinapyl-alkohol</p>	<p>+ 1 strukturähnliche Verbindung, denen kein exaktes Substitutionsmuster zugeordnet werden konnte</p>	
In Thermolyse- und Pyrolyse-Probe enthalten	 <p>Furfural</p>	 <p>5-Methylfurfural</p>	 <p>1,2-Dihydroxybenzol</p>	 <p>Guaiacol</p>
	 <p>3-Hydroxyguaiacol</p>	 <p>4-Ethylguaiacol</p>	 <p>Syringol</p>	
	 <p>4-Ethylsyringol</p>	 <p>4-(Propen-2-yl)syringol</p>	 <p>4-Propylsyringol</p>	

Vergleich der Verbindungen aus Pyrolyse und Thermolyse bei 400°C	In Thermolyse- und Pyrolyse-Probe enthalten	 <p>Syringaldehyd</p>	 <p>Acetosyringon</p>	 <p>Syringylaceton</p>			
		 <p>1,2-Disyringylethan</p>	+ 9 strukturähnliche Verbindungen, denen kein exaktes Substitutionsmuster zugeordnet werden konnte				
	In Pyrolyse-Probe enthalten	 <p>5-Hydroxymethylfurfural</p>	 <p>1,6-Anhydro-β-D-glucofuranose</p>	 <p>5-Methylguaiacol</p>	 <p>1,2-Dihydroxy-4-Methylbenzol</p>	 <p>4-Vinylguaiacol</p>	 <p>Vanillin</p>

Vergleich der Verbindungen aus Pyrolyse und Thermolyse	Nur in Pyrolyse-Probe enthalten	 3-Methoxy-5-Methylphenol	 Guaiacylacetone	 Propiosyringone
		+ 12 strukturähnliche Verbindungen, denen kein exaktes Substitutionsmuster zugeordnet werden konnte		

Während 28 verschiedene Verbindungen durch langsames Erhitzen in der Thermolyse detektiert werden konnten, wurden bei der Pyrolyse bei gleicher Endtemperatur bereits 45 Verbindungen nachgewiesen. Dabei handelt es sich zumeist um Derivate des Guaiacols und des Syringols, bei den funktionellen Gruppen handelt es sich hauptsächlich um Alkylreste und Carbonyle. Unterschiede in den identifizierten Strukturen von Pyrolyse und Thermolyse sind jedoch nicht zu erkennen. Die verstärkte Depolymerisation während der Pyrolyse bei 400°C führt jedoch zu einer größeren Uniformierung in Bezug auf die Molekülgröße der Verbindungen in der Organosolv-Ablauge. Somit ist eine Pyrolyse für weitere Analysen der langsamen Thermolyse vorzuziehen. Erstens ist die Pyrolyse das schnellere Verfahren und zweitens führt die Pyrolyse zu der gewünschten Vereinheitlichung der Verbindungen. So können viele strukturähnliche, monomere Verbindungen durch den pyrolytischen Abbau von Organosolv-Ablaugen gebildet werden.

Neben der Heizrate sind in der Literatur auch große Einflüsse durch Temperaturänderungen oder Änderungen der Probenmenge bei der Pyrolyse bekannt [192]. Diese Einflüsse bei der Pyrolyse von Organosolv-Ablaugen bzw. isoliertem Organosolv-Lignin müssten in zukünftigen Arbeiten untersucht werden. Zudem könnte diese Methode auch auf die Ablaugen aus der Papier- und Zellstoffindustrie übertragen werden. Denn die aktuellen Ergebnisse verdeutlichen, dass die Pyrolyse eine Herangehensweise zur stofflichen Nutzung von Ligninabbauprodukten aus der Lignocellulose-Bioraffinerie und voraussichtlich auch für die Papier- und Zellstoffindustrie sein kann.

3.3.4. Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen zur thermischen Behandlung von Ligninabbauprodukten

In Kapitel 3.3 wurden die Ablauge sowie die isolierten Ligninabbauprodukte aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie thermolysiert und die entstandenen Kondensationsprodukte untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass durch die Thermolyse bzw. die Pyrolyse der Proben ein Abbau der Verbindung zu Monomeren erfolgt. Die erhöhte Temperatur spaltet Bindungen an Di-, Tri- und Oligomeren, so dass monomere Bausteine gebildet werden. Dabei handelt es sich zumeist um ein- und zweifach methoxylierte Phenole, die häufig in 4-Position substituiert sind. Dabei handelt es häufig um Alkyl-, Alkenyl- und Carbonylseitenketten. Durch Untersuchungen zum Einfluss von der Temperatur, der Verweildauer und der Probenmenge bei der Pyrolyse könnte möglicherweise zukünftig sowohl ein vollständiger Abbau von Di-, Tri- und Oligomeren der Ligninabbauprodukte zu Monomeren als auch eine Vereinheitlichung der funktionellen Gruppen erreicht werden. So ist in der Literatur beschrieben, dass während der Pyrolyse vom Ligninpolymer bei Temperaturen $> 600^{\circ}\text{C}$ vermehrt Bindungsbrüche an Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen auftraten und so beispielsweise vermehrt Methoxygruppen abgespalten wurden, während Temperaturen über 900°C Spaltung aromatischer Bindungen führt [190].

Durch die Pyrolyse können also vermehrt monomere, aromatische Ligninabbauprodukte ähnlicher Strukturen aus den Ablaugen bzw. den isolierten Ligninabbauprodukten gewonnen werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe stellen seit vielen Jahren eine wichtige Rohstoffquelle der chemischen Industrie dar. [193] Dieser Bedarf wird aktuell vorwiegend durch die Gewinnung aus Erdöl gedeckt. Dazu wird das Erdöl fraktioniert destilliert. Anschließend werden bestimmte Fraktionen thermolytisch gecrackt. Dabei fallen neben kurzkettigen Alkanen und Alkenen Aromaten in Form von Benzol, Xylol oder Toluol an [193]. Überschüssiges Toluol wird zudem zu Benzol umgesetzt. Benzol dient zur Herstellung von Styrolen, Phenolen und ähnlichen funktionalisierten Aromaten.

Bei der Betrachtung der Aromaten, die durch die thermische Behandlung der Ablaugen bzw. der Ligninabbauprodukte erhalten werden, wird deutlich, dass solche Substanzen bereits in großen Mengen in den Pyrolyseölen vorliegen. So sind aus der Erdölverarbeitenden Industrie

unzählige Prozesse zur Umsetzung von Benzolen und anderen aromatischen Verbindungen zu wertvollen Rohstoffen bekannt. Diese Verfahren könnten voraussichtlich ohne große Umstellungen der Prozesse auf die Nutzung der aromatischen Verbindungen aus den Ablagen der Lignocellulose-Bioraffinerie und voraussichtlich auch der Papier- und Zellstoffindustrie übertragen werden.

Da solche Abbauprodukte bereits in der Zellstoffindustrie in hohen Mengen anfallen und mit einer deutlichen Zunahme der Produktion durch die aufstrebende Lignocellulose-Bioraffinerie gerechnet werden kann, stellt die Pyrolyse der isolierten Ligninabbauprodukte ein sehr großes Potential für eine stoffliche Verwertung der Aromaten dar. Langfristig könnte so eine Alternative für die Nutzung des Erdöls für die stoffliche Nutzung aromatischer Verbindungen in der chemischen Industrie geschaffen werden.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Nutzbarmachung von Ligninabbauprodukten aus den Ablaugen zur stofflichen Verwertung der aromatischen Verbindungen untersucht. Die Ablauge des Kraft-Verfahrens, dem etablierten und meist genutzten Aufschluss der Papier- und Zellstoffindustrie wurde ebenso wie die Ablauge des Organosolv-Verfahrens der zukunftsorientierten, innovativen Lignocellulose-Bioraffinerie betrachtet, um die aromatischen Ligninabbauprodukte einer stofflichen Verwertung der chemischen Industrie zugänglich zu machen. Allein aus den Ablaugen der Papier- und Zellstoffindustrie könnten so bereits langfristig etwa 50% des Erdölbedarf zur stofflichen Verwertung durch die Ligninabbauprodukte ersetzt werden. Zudem stellt die Lignocellulose-Bioraffinerie ein ebenso hohes Potential zur Erzeugung aromatischer Ligninabbauprodukte dar.

Voraussetzung für eine stoffliche Nutzung der Aromaten ist eine konstante, definierte Zusammensetzung der Rohstoffe. Aus diesem Grund wurden aus dem etablierten Kraft-Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie zunächst 14 Chargen der Ablauge bezüglich ihrer Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden vorerst folgende Parameter bestimmt und miteinander verglichen: pH-Wert, Trockenmasse, leichtflüchtige Verbindungen, Ligningehalt, thermische Zersetzung sowie die anorganischen Bestandteile. Dabei konnten bei allen bestimmten Parametern große Unterschiede zwischen den Chargen festgestellt werden. Diese Unterschiede können auf die aktuelle Prozessführung zurückgeführt werden. Weil der Endpunkt des Aufschlusses aktuell nicht über die Zeit, sondern über die Kappazahl definiert wird, variiert die Reaktionsdauer. Doch besonders in der Reststoffphase finden vermehrt Kondensationsreaktionen statt und beeinflussen damit die Zusammensetzung der Ablaugen. Zum anderen wird die Zusammensetzung der Agenzien, die im Prozesskreislauf geführt werden, nicht detailliert überprüft. Dies konnte durch die schwankenden Gehalte von Natrium und Schwefel in den Chargen der Ablaugen bestätigt werden. So werden jedoch während der Verbrennung neben Natriumhydroxid und Natriumsulfid zum Beispiel auch oxidierte

Schwefelverbindungen gebildet, die die Reaktivität im Prozess mindern. Daher muss für eine stoffliche Verwertung der Ligninabbauprodukte aus den Ablaugen eine erweiterte Prozesskontrolle und Prozesssteuerung entwickelt werden, bei der sowohl die Zusammensetzung der Chemikalien überwacht und geregelt wird, als auch der Endpunkt des Aufschlusses über die Zeit definiert wird.

Desweiteren konnte eine Methode zur Abtrennung der Anorganik und zur Isolierung der Ligninabbauprodukte durch Fällung mittels pH-Shift sowie anschließender Extraktionen entwickelt werden.

Eine Umstellung des Verfahrens ermöglicht somit den Zugang zur stofflichen Verwertung der aromatischen Ligninabbauprodukte aus der Papier- und Zellstoffindustrie und stellt damit eine bedeutsame Alternative zur stofflichen Nutzung petrochemischer Produkte dar.

Zudem werden zukünftig große Mengen an Ligninabbauprodukten in dem neu entwickelten Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie anfallen. Daher wurden zwei Chargen des Organosolv-Verfahrens in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration untersucht. Es konnten deutliche Unterschiede in den Ablaugen festgestellt werden. Neben einem verstärkten Abbau von Hemicellulosen und der Cellulose führt eine größere Konzentration des Katalysators auch zu einer Steigerung des Klason-Lignins durch vermehrt auftretende Kondensationsreaktionen. Zur Vermeidung der unerwünschten Reaktionen sollten in diesem Verfahren zukünftig nur geringe Konzentrationen des Katalysators verwendet werden.

Neben Ligninabbauprodukten sind in der Organosolv-Ablauge Zucker enthalten, die durch Verschiebung des Lösungsmittelgleichgewichts abgetrennt werden konnten. Die Zugabe von Wasser führte dabei zu einem feinverteilten Niederschlag der Ligninabbauprodukte, der von den wasserlöslichen Zuckern isoliert werden konnte. Die Kohlenhydratabbauprodukte können durch eine weitere Extraktion aufgereinigt werden. Mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse konnte gezeigt werden, dass die Ligninfraktion aus vielen verschiedenen Verbindungen unterschiedlicher Molekülgröße und Funktionalitäten besteht. Für eine stoffliche Nutzung der Ligninabbauprodukte sind jedoch wenige strukturähnliche Verbindungen mit hohen Konzentrationen notwendig.

Am Beispiel der Ligninabbauprodukte aus dem Organosolv-Verfahren konnte gezeigt werden, dass die thermische Behandlung zu weiteren Depolymerisationen und somit zur Reduzierung der Anzahl verschiedener Verbindungen führt. So konnten bei der Thermolyse bei max. 600°C mit Hilfe der Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GCxGC-MS) verschiedene meist monomere Verbindungen mit Guaiacol- oder Syringolgrundgerüst identifiziert werden. Der Vergleich der Thermolyse und der Pyrolyse zeigte, dass durch schnelles, plötzliches Aufheizen dieser Effekt verstärkt wird. Aufgrund der Versuche zur thermischen Behandlung unter oxidativen Bedingungen, ist es denkbar, dieses Verfahren zukünftig auch in das Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie zu implementieren. Die Pyrolyse könnte dabei in den bestehenden Prozess eingebaut werden, so dass nach der Abtrennung des Kondensats die zurückbleibende Kohle und die Anorganik wie bisher verbrannt und zur Energiegewinnung bzw. Wiederverwertung der Agenzien genutzt werden könnte.

Auf diesem Weg ist es möglich, die großen Mengen der weitestgehend monomeren Ligninabbauprodukte als Koppelprodukte aus den jeweiligen Prozessen zu isolieren und als wertvolle Rohstoffe einzusetzen. Aufgrund der Strukturähnlichkeiten zu den BTX-Aromaten aus der Petrochemie können bekannte, dauerhaft etablierte petrochemische Verfahren zur Erzeugung aromatischer Rohstoffe auch für die Weiterverarbeitung der aromatischen Rohstoffe aus den Ablaugen verwendet werden.

5. Ausblick

Im Hinblick auf die ganzheitliche Nutzung der Holzinhaltsstoffe in der Papier- und Zellstoffindustrie und in der Lignocellulose-Bioraffinerie ist eine Optimierung der Verfahren und z.T. eine Umstellung der aktuell verwendeten Prozesse notwendig. Dazu sollte insbesondere im Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie im weiteren Verlauf der Einfluss der Prozessbedingungen beim Holzaufschluss (z.B. Reaktionsdauer und Zusammensetzung der Agenzien) im Hinblick auf die Zusammensetzung der Ablaugen untersucht und diskutiert werden. Anschließend sollten verschiedene Möglichkeiten einer Prozessumstellung betrachtet werden. So ist beispielsweise ein 2-stufiger Aufschluss denkbar, bei dem die Aufschlusslösung nach einer definierten Zeit ausgetauscht wird. Auf diesem Weg könnten möglicherweise Kondensationsreaktionen der Ligninabbauprodukte vermieden werden, während die hohe Qualität des Zellstoffs nicht beeinträchtigt wird.

In der Lignocellulose-Bioraffinerie hingegen müsste die Aufschlussmethode in Bezug auf alle Bestandteile des Holzes optimiert und verifiziert werden. Neben den Prozessschritten zur Fraktionierung und Aufreinigung von den anorganischen Bestandteilen und den Ligninabbauprodukten sind langfristig für eine stoffliche Nutzung der Ligninabbauprodukte weitere Schritte zur Reduktion der Verbindungen durch Vereinheitlichung der Molekülgröße und der Funktionalitäten notwendig. So sind neben der thermischen Behandlung beispielsweise oxidative Reaktionen denkbar, um die funktionellen Gruppen sowie die Molekülgröße zu vereinheitlichen.

Die Thermolyse bzw. Pyrolyse müsste im Hinblick auf verschiedene Parameter wie z.B. Ausbeute, Substanzvielfalt etc. optimiert werden. Dazu könnten unter anderem die Temperatur, Heizrate und Eduktmenge variiert werden. Im Weiteren sollte dieses Verfahren auch auf die Ablauge des Kraft-Verfahrens angewendet werden. In diesem Fall könnten vorwiegend bestehende Prozessschritte beim Aufschluss erhalten bleiben. Die Pyrolyseeinheit könnte dabei zwischen dem Prozessschritt des Eindickens der Ablaugen und der Verbrennung

zwischengeschaltet werden, so dass zum einen die entstehenden Koppelprodukte der Pyrolyse isoliert und weiterverarbeitet werden könnten, zum anderen jedoch die bestehenden Verfahren zur Energieerzeugung und der Rückgewinnung der Agenzien durch Verbrennung des zurückbleibenden Kohlegemisches erhalten blieben. Letztlich ist nicht nur die qualitative sondern auch die quantitative Analyse der vorwiegend monomeren Verbindungen von Bedeutung.

Im letzten Schritt sollten Anwendungsmöglichkeiten für die vorwiegend monomeren Ligninabbauprodukte aus den flüssigen Kondensaten entwickelt werden. Aufgrund der aromatischen Grundstruktur und der Funktionalität in 4-Position könnten die Substanzen voraussichtlich in bestehende Produktionsprozessen chemischer Rohstoffe eingesetzt werden.

6. Material und Methoden

6.1. Die Ablaugen

6.1.1. Die Ablauge aus dem Kraft-Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie

Es wurden 14 Chargen der Ablauge aus der Papier- und Zellstofffabrik Rosenthal GmbH in Blankenstein, Germany untersucht. Die Chargen wurden über einen Zeitraum von 2 Wochen täglich aus dem Prozess entnommen, verschlossen und kühl gelagert. Bei allen Chargen handelt es sich um die Schwarzlauge, die vor dem Eindicken entnommen wird. Laut Herstellerangaben setzt der Betrieb in dem Verfahren 70 % Fichten- und 30 % Kiefernholz ein, das mit NaOH und Na₂S zur Isolierung der Cellulose umgesetzt wird [43].

6.1.2. Die Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie

Es wurden 2 Chargen der Ablauge aus der Pilotanlage vom Fraunhofer Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP in Leuna, Germany untersucht. Für den Aufschluss werden 100 % Buchenholz verwendet, die mit Gemischen aus Ethanol und Wasser aufgeschlossen werden. Dabei wurde in einer Charge 0,5 % und in der anderen 1 % Schwefelsäure bezogen auf die Menge des absolut trockenen Holzes hinzugesetzt.

6.2. Fraktionierung der Ablaugen

6.2.1. Untersuchungen zur Fraktionierung der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren der Papier- und Zellstoffindustrie

6.2.1.1. Fraktionierung durch Zugabe von Säure

Aufnahme der Titrationskurven

Ein definiertes Volumen der Ablauge wurde durch langsames Zutropfen mit 6M HCl unter Rühren titriert. Der pH-Wert, der mit einer pH-Elektrode (XXX) der Firma XXX bestimmt wurde, wurde jeweils nach der Zugabe von 0,5 mL HCl abgelesen, so dass durch Auftragung des HCl-Verbrauchs gegen den pH-Wert Titrationskurven aufgezeichnet werden konnten.

Sukzessive Fällungen

Ein definiertes Volumen der Ablauge wurde bis zu pH 11 mit 6M HCl versetzt. Diese Proben wurden zentrifugiert, um gegebenenfalls Niederschläge abzutrennen. Anschließend wurde das Zentrifugat erneut in pH 1-Schritten versetzt und zentrifugiert (vgl. Abbildung 41). Die Niederschläge wurden bei 105°C bis zur Massenkonstanz getrocknet und gewogen. Nach Erreichen von pH 2 wurde das Zentrifugat ebenfalls getrocknet und gewogen. Die Ausbeuten der Niederschläge sowie des Zentrifugats wurden wie folgt berechnet:

$$TM_{Probe}[\%] = \frac{100 [\%] * m_{Probe\ getrocknet} [g]}{TM_{Ablauge} [g]}$$

Für die vereinfachte sukzessive Fällung wurde die Ablauge direkt mit 6M HCl bis pH 9 versetzt, der Niederschlag durch Zentrifugieren entfernt. Anschließend wurde das Zentrifugat bis zum Erreichen von pH 2 erneut 6M HCl hinzugegeben. Die Niederschläge von pH 9 und pH 2 wurden ebenso wie das Zentrifugat bis zur Massenkonstanz bei 105°C getrocknet.

6.2.1.2. Aufreinigung der Fraktionen nach Fällung bis pH 2

Nachwaschen des Niederschlags bei pH 2

Dazu wurden zunächst 3 Aliquote der Ablauge (definiertes Volumen) mit HCl auf pH 2 eingestellt und zentrifugiert. Zwei der drei Niederschläge werden mit definierten Volumina (25 und 50 mL) einer wässrigen Lösung, dessen pH-Werte mit HCl auf pH 2 eingestellt wurde, nachgewaschen. Anschließend werden alle Niederschläge getrocknet und die Ausbeuten berechnet.

Extraktion zur Aufreinigung des Niederschlags

Für die Untersuchungen zur Aufreinigung des Niederschlags nach Fällung der Ligninabbauprodukte durch pH-Shift wurde ein definiertes Volumen der Ablauge mit 6M HCl bis pH 2 versetzt. Die Lösung wurde zentrifugiert und der Niederschlag in einem Lösungsmittelgemisch aus 50% Wasser und 50% Hexan aufgenommen. Nach der Extraktion wurde die organische Phase entfernt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die organische Phase am Rotationsverdampfer getrocknet und die Ausbeute bestimmt.

Für die gaschromatographische Untersuchung wurden 10-20 mg des getrockneten Extrakts in 1 mL Hexan p.a. gelöst.

Extraktion zur Aufreinigung des Filtrats

10 mL des Zentrifugats aus vorangegangenen Fällungen bis pH 2 wurde mit 2 mal 5 mL Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Im Anschluss wurde diese ebenso wie die wässrige Phase bei 105°C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet.

6.2.2. Untersuchungen zur Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren der Lignocellulose-Bioraffinerie

6.2.2.1. Fraktionierung durch Destillation

Ein definiertes Volumen wurde mit Hilfe einer Claisen-Destillationsapparatur bei 78°C Kopftemperatur destilliert. Auf diesem Weg konnte Ethanol aus der Lösung entfernt werden. Durch die Verschiebung des Löslichkeits-Gleichgewichts wurden verschiedene Verbindungen wasserunlöslich und bildeten einen Niederschlag am Rand des Kolbens. Die folgende Filtration führte zur Abtrennung der wässrigen Phase. Durch starke Verkrustungen des Niederschlags im Kolben wurde dieser mit wässriger Lösung nachgewaschen und im Kolben bei 105°C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet. Auch die wässrige Phase wurde auf diese Weise getrocknet. Dieser Versuch wurde drei Mal wiederholt und die Ausbeuten bestimmt.

6.2.2.2. Fraktionierung durch Zugabe von Wasser

Eine andere Möglichkeit zur Verschiebung des Löslichkeits-Gleichgewichts stellte die Zugabe von Wasser da. Dazu wurden 12 Aliquote eines definierten Volumens der Organosolv-Ablauge (50 mL) entnommen. Anschließend wurden unterschiedliche Wassermengen (3x 25 mL; 3x 50 mL; 3x 100 mL; 3x 150 mL) zu den Aliquoten unter Rühren hinzugegeben. Dabei bildete sich ein fein verteilter Niederschlag, der anschließend durch Filtration isoliert und mit Wasser nachgewaschen werden konnte. Sowohl der Niederschlag als auch das Filtrat wurden anschließend bei 105°C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet und die Ausbeuten bestimmt.

6.3. Charakterisierung der Ablaugen und Fraktionen

6.3.1. Bestimmung der Trockenmasse

Zur Bestimmung der Trockenmasse wurde eine definierte Menge der Ablauge (m_{Ablauge}) in einem Becherglas bei 105°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ($m_{\text{getrocknet}}$) getrocknet [127]. Die Trockenmasse (TM) in [%] wurde anschließend über folgende Formel ermittelt:

$$TM[\%] = \frac{100 [\%] * m_{\text{getrocknet}} [g]}{m_{\text{Ablauge}} [g]}$$

Dabei ist zu beachten, dass neben Wasser auch leichtflüchtige Verbindungen verdampfen und somit nicht erfasst werden.

6.3.2. Bestimmung der leichtflüchtigen Verbindungen mittels Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC-MS)

Die HS-GC-MS Messungen wurden von dem Analysenlabor Füllung durchgeführt. Dazu wurde pro Probe 1 mL in ein Headspace-Probengefäß gefüllt und umgehend verschlossen. Die verwendete Methode zur Bestimmung der flüchtigen Substanzen mittels HS-GC-MS ist in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20: Bedingungen für die Messungen am HS-GC-MS

Bedingungen	Headspace- Probenaufgabe	Gerät	QHSS-40 (Firma Quma)
		Temperierung	80°C
		Temperierzeit	60 min
	Gaschromatograph	Gerät	Agilent 6890
		Säule	Petrocol DH50.2 50 m x 0,2 mm x 0,5 µm Film
		Temperaturprogramm	40°C, 2 min 2°C/min auf 50°C 10°C/min auf 110°C 40°C/min auf 250°C 250°C, 6 min
		Trägergas	Helium, Druckprogramm
		Detektor	HP MSD 5973
		Injektion	Scan m/z = 29-300
			Probenschleife

6.3.3. Bestimmung des Lignin-Gehalts

6.3.3.1. Säureunlösliches Lignin (Klason-Lignin)

Die Bestimmung des säureunlöslichen Lignins basiert auf der TAPPI-Methode T 222-om-99 [127]. Zur Bestimmung des säureunlöslichen Lignins, das auch als Klason-Lignin bezeichnet wird, wurde etwa 1g der ligninhaltigen Probe unter Rühren und Kühlen mit 72%iger Schwefelsäure (H₂SO₄) versetzt und anschließend bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Nach Ablauf der Zeit wird die Probelösung auf eine Schwefelsäurekonzentration von etwa 3% verdünnt und 4 h bis zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird diese filtriert und der Feststoff, das sogenannte säureunlösliche Lignin wird bei 105°C getrocknet. Der Gehalt des Klason-Lignins bezogen auf die Trockenmasse der Probe wird anschließend wie folgt berechnet:

$$\text{Klason – Lignin [\%]} = \frac{100 [\%] * m_{\text{Klason-Lignin}} [g]}{m_{\text{Probe getrocknet}} [g]}$$

Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei dieser Methode um ein unspezifisches Verfahren, bei dem neben Ligninkomponenten möglicherweise auch andere in der Probe befindliche Substanzen erfasst werden können.

6.3.3.2. Säurelösliches Lignin [26]

Das Filtrat aus der Bestimmung des säureunlöslichen Lignins wird durch Zugabe von Wasser auf ein Gesamtvolumen von etwa 575 mL gebracht. Anschließend wurden diese Proben bei 205 und 280 nm mit einem UV/VIS-Spektrometer der Firma Thermo (Thermo Spectronic Helios γ) gegen 3%ige Schwefelsäure gemessen. Dabei wurden die Proben gegebenenfalls so verdünnt, dass dessen Absorption zwischen 0,1 und 1,5 liegt. Der Gehalt des säurelöslichen Lignins wurde wie folgt berechnet:

$$\text{säurelösliches Lignin [\%]} = \frac{\text{Verd.} * V_{\text{gesamt}} [L] * A}{E_{280\text{nm}} \left[\frac{L}{g * cm} \right] * m_{\text{Probe getrocknet}} * d [cm]} * 100$$

Verd.: Verdünnung; V_{gesamt} : Gesamtvolumen des Filtrats; A: Absorption; $E_{280\text{nm}}$: 23,6 L/(g*cm); d: Schichtdicke der Küvette (1 cm)

6.3.4. Bestimmung des Rückstands nach Erhitzen bis 600°C

Der Aschegehalt gibt ein Indiz für die Zusammensetzung der Proben an. Während organische Verbindungen größtenteils bei Temperaturen bis 600°C zersetzt werden, sind die meisten anorganischen Verbindungen bei diesen Temperaturen beständig und bleiben als Asche zurück. Daher wurde für die Bestimmung des Aschegehalts eine definierte Menge der getrockneten Probe in einen ausgeheizten Tiegel eingewogen. Dieser wurde anschließend für eine Stunde bei 150°C im Muffelofen Thermicon P von Heraeus erhitzt, abgekühlt und gewogen. In ersten Versuchen wurde dieser Schritt bis zum Erreichen der Massenkonstanz

wiederholt. Aufgrund nur geringer Schwankungen wurde in weiteren Versuchen auf das Erreichen der Massenkonzanz verzichtet. Dann wurde die Temperatur um 50°C erhöht und der Tiegel wieder für eine Stunde erhitzt, abgekühlt und gewogen. Diese Abfolge wurde in 50°C Schritten bis zum Erreichen von 600°C wiederholt, so dass eine Verlaufskurve der Veraschungen aufgetragen werden konnte. Der Aschegehalt bei der jeweiligen Temperatur T wurde wie folgt berechnet:

$$\text{Masseverlust}_T [\%] = 100 - \frac{100}{m_{\text{Einwaage}} [g]} * (m_{\text{Einwaage}} - m_T) [g]$$

m_{Einwaage} : Gewicht der Probe bei der Einwaage; m_T : Gewicht der Probe bei bestimmter Temperatur

Für die graphische Darstellung wurde die Temperatur gegen den Massenverlust aufgetragen.

6.3.5. Bestimmung der anorganischen Bestandteile

6.3.5.1. Bestimmung der Metallgehalte und des Schwefels mittels Induktiv gekoppeltem Plasma – Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Für die Bestimmung der Metall- und Schwefelgehalte wurden die Proben per Mikrowellenaufschluss in Lösung gebracht. Dabei wurden etwa 0,15 g einer Probe in das Mikrowellenaufschlussgefäß eingewogen und mit 4 mL konzentrierter Salpetersäure, 2 mL Wasserstoffperoxid und ca. 5 mL Wasser versetzt. Auf gleiche Weise wird mit einem Blindwert verfahren. Die Methode zum Mikrowellenaufschluss ist in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Bedingungen für den Mikrowellenaufschluss

Bedingungen	Mikrowellen- aufschluss	Gerät	MLS Ethos plus, MLS GmbH
		Software	Easywave 3
		Temperaturprogramm	18°C/min auf 200°C
		Temperierzeit	1°C/min auf 210°C 210°C, 1h abkühlen

Anschließend wurde das Probenmaterial mit Hilfe eines Spritzenfilters filtriert und in 100 mL- Kolben überführt. Für die Kalibrierreihe wurden 7 Standards wie folgt hergestellt:

Es wurde eine Kalibrierreihe mit einem Multielement-Standard (1 g/L) hergestellt. Aus einer Stammlösung mit 6 mg/L wurden Kalibrierlösungen im Bereich von 0-1500 µg/L verdünnt. Dabei wurden die Proben vor dem Auffüllen auf 100 mL mit 4 mL Salpetersäure versetzt. Die Messbedingungen am ICP-OES sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Messbedingungen ICP-OES

Bedingungen	ICP-OES	Gerät	Varian 720-ES Agilent Technologies		
		Software	ICP Expert II Version 1.1.2		
		Leistung	1,2 kW		
		Plasmagas	Argon; 16,5 L/min		
		Hilfsgas	Stickstoff; 1,5 L/min		
		Zerstäubedruck	200 kPa		
		Messzeit	30 s		
		Stabilisierungszeit	30 s		
		Probenansaugzeit	15 s		
		Pumpgeschwindigkeit	18 upm		
		Wellenlängen	Na	588,995 nm	
			K	766,491 nm	
			S	180,669 nm 181,972 nm 182,562 nm	

Die Messwerte wurden wie folgt umgerechnet:

$$\text{Gehalt [\%]} = \frac{c_{\text{Element}} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]}{c_{\text{Probe}} \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right] * \text{Verd.}} * 100$$

c_{Element} : berechneter Wert; c_{Probe} : Konzentration der Probe; Verd.: Verdünnungsfaktor

6.3.5.2. Berechnung der Massenbilanz der Elemente Natrium und Schwefel in den Fällungen

Berechnung des Elementgehalts in der Fraktion (bezogen auf Masse der Ablauge)

$$c_M \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}_{\text{Ablauge}}} \right] = \frac{c_M \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right] * c_{\text{Fällung}} \left[\frac{\text{g}_{\text{Fällung}}}{\text{g}_{\text{Ablauge}}} \right]}{c_{\text{Probe}} \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right] * 1000}$$

c_M : Konzentration des Elements in der Fraktion bezogen auf 1g Ablauge; c_M : Messdaten der Elementbestimmung; $c_{\text{Fällung}}$: gefällte Masse aus Ablauge; c_{Probe} : Konzentration der eingewogenen Probe; Verdünnungsfaktor berücksichtigen

Anschließend erfolgte die Berechnung des prozentualen Anteils:

$$\text{Gehalt[\%]} = \frac{100}{c_{M \text{ in Ablauge}} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right]} * 1000 * c_M \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}_{\text{Ablauge}}} \right]$$

c_M : Konzentration des Elements in der Fraktion bezogen auf 1g Ablauge; $c_{M \text{ in Ablauge}}$: Messdaten der Elementbestimmung in der Ablauge

6.4. Thermolyse

Die Thermolyse wurde in einem Röhrenofen der Firma Therm-Concept unter Sauerstoffausschluss durchgeführt, so dass die Verbrennung der Probe verhindert wurde. Wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 72 gezeigt, wurden die flüchtigen Bestandteile

sowie die Zerfallsprodukte durch eine mit Chloroform befüllte Kühlfalle geleitet und dort gesammelt.

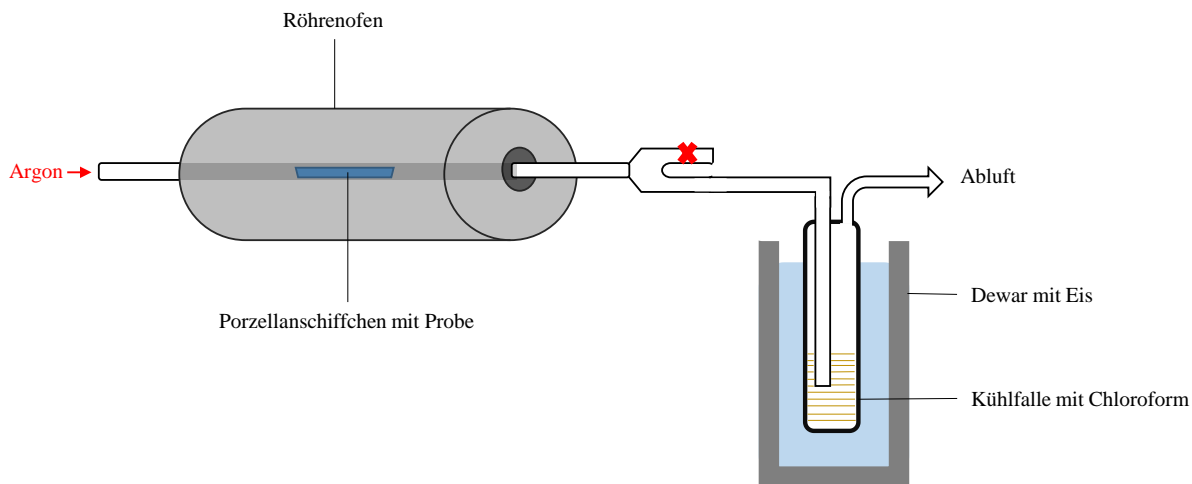


Abbildung 72: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Thermolyse

Zur Thermolyse wurde eine definierte Menge getrockneter Ablauge (OSA 2) mit einer Heizrate von $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis zu einer Temperatur von 600°C erhitzt, diese Temperatur wurde 2h gehalten. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet, während die Probe bis zum Erreichen der Raumtemperatur unter Schutzgas auskühlte. Das gesammelte Kondensat aus Quarzrohr und Kühlfalle wurde anschließend bei geringen Konzentrationen eingengt und mit GCxGC-(TOF)MS analysiert.

6.5. Vergleich Thermolyse und Pyrolyse

Für den Vergleich der Thermolyse und der pyrolytischen Behandlung der Organosolv-Ablauge wurde ein Aufbau verwendet, bei dem die Probe im Schiffchen sowohl vor (Thermolyse) als auch nach dem Aufheizen des Ofens (Pyrolyse) unter Sauerstoffausschluss in dem Heizbereich des Quarzrohr platziert werden kann, so dass die Unterschiede zwischen langsamem Aufheizen (Thermolyse) und schnellem, plötzlichen Erhitzen (Pyrolyse) untersucht werden können. Der Aufbau ist in Abbildung 73 dargestellt.

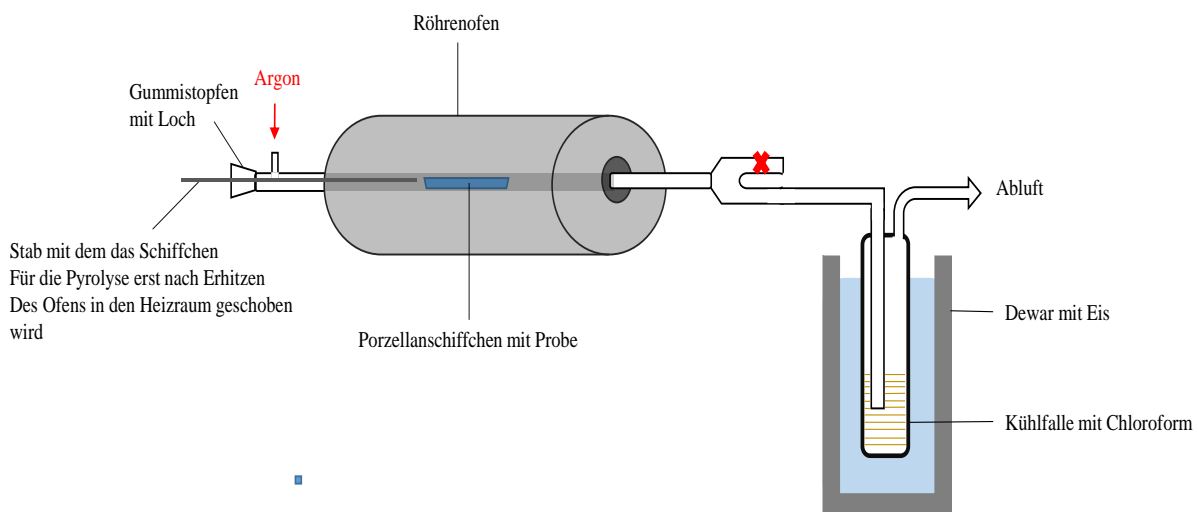


Abbildung 73: Aufbau des Röhrenofens zur Untersuchung von Pyrolyse und Thermolyse

In diesem Aufbau kann die Temperatur von 400°C nicht überschritten werden, so dass sowohl die Thermolyse als auch die Pyrolyse der Organosolv-Ablauge bei 400°C durchgeführt wurden. Während für die Thermolyse wie oben beschrieben vorgegangen wurde, wurde bei der Pyrolyse die Probe mithilfe des Stabs erst nach Erreichen der 400°C im Ofen in den Heizraum geschoben und für zwei Stunden gehalten. Das weitere Vorgehen ist identisch wie bei der Thermolyse bis 600°C.

6.6. Comprehensive zweidimensionale Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

Für die chromatographische Analyse mittels GCxGC-(TOF)MS wurden etwa 10 mg der getrockneten Kondensate in Probengläschen überführt und mit Aceton vollständig gelöst. Nach Filtration über einen Spritzenfilter wurden die Proben anschließend in die 1,5 mL-Kurzgewindeflaschen überführt.

Die Einstellungen am GC-MS sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: System und Bedingungen GCxGC-(TOF)MS

GCxGC-MS	System	Gaschromatograph	6890 N, Agilent Technologies Inc.
		Autosampler	7683 Series, Agilent Technologies Inc.
		Detektor	Flugzeitmassenspektrometer (TOF); LECO® Corporation
		Modulator	LECO® Thermal Modulation System
		Steuerungssoftware	LECO® ChromaTOF Version 3.32
		Auswertesoftware	LECO® ChromaTOF Version 3.34
		Säule 1. Dimension	Optima 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25µm); Macherey-Nagel GmbH & Co. KG
		Säule 2. Dimension	Optima 17 (1,25 m x 0,1 mm x 0,1 µm) Macherey-Nagel GmbH & Co. KG
	Bedingungen	Injektortemperatur	320°C
		Injektionsvolumen	1 µL
		Trägergas	Helium
		Trägergasfluss	1,6 mL/min
		Split/Splitless	Split 1:10
		Temperaturprogramm	75°C; 1min 3°C/min auf 320°C 320°C; 10 min
		Modulation	3,0 s Modulationszeit Hot Jet: 0,9 s Cold Jet: 0,6 s
		Transferlinetemperatur	300°C
		Scanmodus	EI, 70 eV
		Detektorspannung	1600 V
		Messbereich	45-500 Da
		Aufnahmerate	200 Spektren/s
		Solvent delay	0 s

Die Auswertung erfolgte über die Zuordnung von Molekül- und Fragment-Ionen, anschließend wurden die Strukturvorschläge mit Massenspektren der möglichen Verbindungen aus der Literatur verglichen.

6.7. Chemikalien

1-Propanol HPLC-grade	Merck, Darmstadt,
Aceton HPLC-grade	VWR international GmbH, Darmstadt
Argon	Messer Industriegase GmbH, Bad Soden
Chloroform Lichrosolv	VWR International GmbH, Darmstadt
Dichlormethan HPLC-grade	VWR international GmbH, Darmstadt
Diethylether	VWR international GmbH, Darmstadt
Ethylacetat $\geq 99,5$ %.	VWR international GmbH, Darmstadt
Helium 5.0	Messer Industriegase GmbH, Bad Soden
Hexan p.a.	VWR international GmbH, Darmstadt
ICP Mehrelement Standard IV (1g/L)	Merck KGaA, Darmstadt
Methanol HPLC-grade	VWR international GmbH, Darmstadt
Natriumhydroxid ≥ 98 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim
Natriumsulfat	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim
Salpetersäure	VWR international GmbH, Darmstadt
Salzsäure 37%	Carl Roth GmbH & Co. KG, Darmstadt
Schwefelsäure 96%	Carl Roth GmbH & Co. KG, Darmstadt
Single-Element Standard für ICP	Carl Roth GmbH & Co. KG, Darmstadt
Stickstoff	Messer Industriegase GmbH, Bad Soden
Stickstoff flüssig	PRAXAIR GmbH Co.KG, Düsseldorf
Wasserstoffperoxid	VWR international GmbH, Darmstadt

6.8. Kleingeräte und Verbrauchsmaterial

Trockenschrank T6	Heraeus Instruments; Osterode
pH-Elektrode 2GE-2-G-HT-T	M.K. Juchheim GmbH & Co; Fulda
Einmalspritzen	B.Braun Melsungen AG, Melsungen
Einmalinjektionskanülen	B.Braun Melsungen AG, Melsungen
Spritzenvorsatzfilter (Cellulose, 0,2 μ m)	A-Z Analytik Zubehör GmbH, Langen
Faltenfilter (Typ 615)	Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren
UV durchlässige Küvetten	Carl Roth GmbH & CO KG, Karlsruhe
Vials (1,5 mL)	A-Z Analytik Zubehör GmbH, Langen

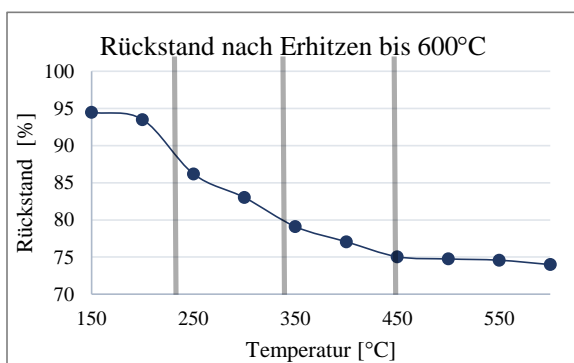
Material und Methoden

Deckel für Vials (PTFE)	A-Z Analytik Zubehör GmbH, Langen
Zentrifugentubes 50 mL	Sarstedt AG, Nümbrecht
Pipettenspitzen	Sarstedt AG, Nümbrecht
Pateurpipetten	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe
Transferpipetten	Sarstedt AG, Nümbrecht
Rundfilter 70 mm – Whatman 595	Schleicher & Schuell
Grobwaage	Sartorius, Göttingen
Rotationsverdampfer	Büchi Labortechnik GmbH, Essen
Rotavapor R-3	
Trockenschrank	Thermo Fisher Scientific, Waltham
Heraeus Multifuge 4 KR	Heraeus Holding GmbH, Hanau
Feinwaage	Sartorius, Göttingen

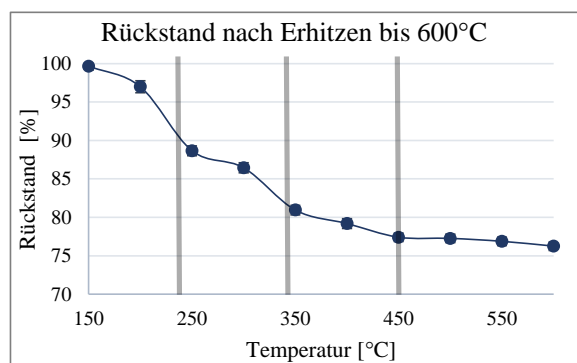
7. Anhang

7.1. Verlaufskurven zur Bestimmung des Rückstands nach Erhitzen bis 600°C

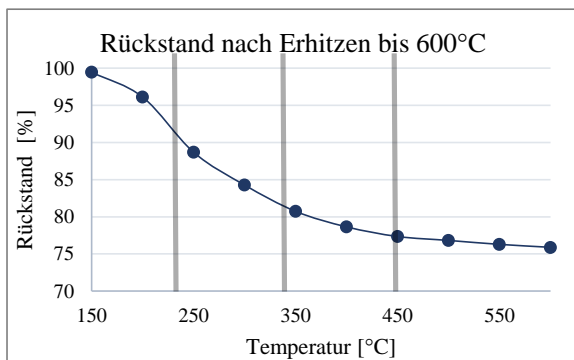
Kraft-Verfahren



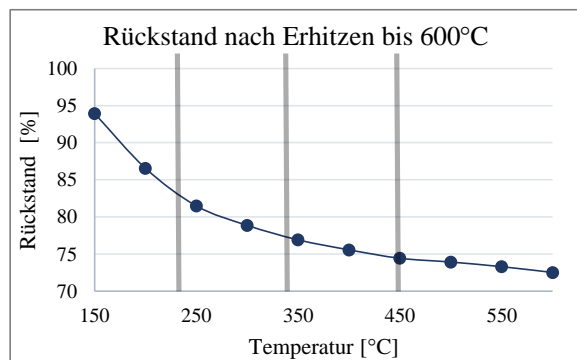
Charge 1



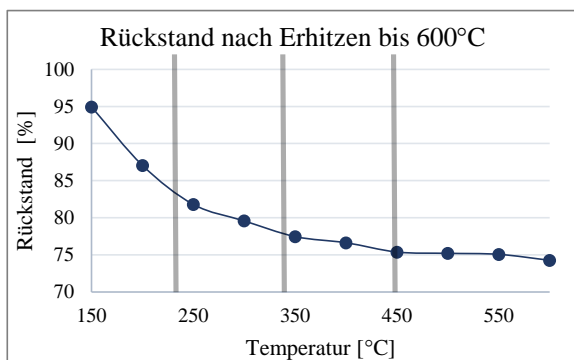
Charge 2



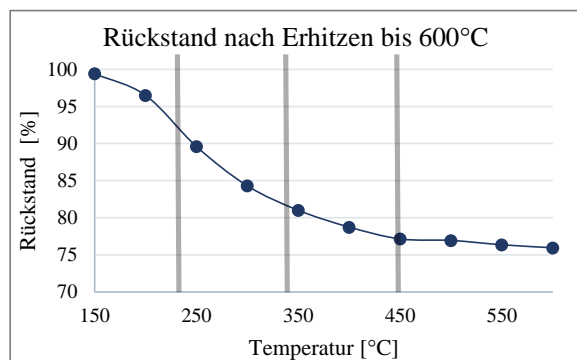
Charge 3



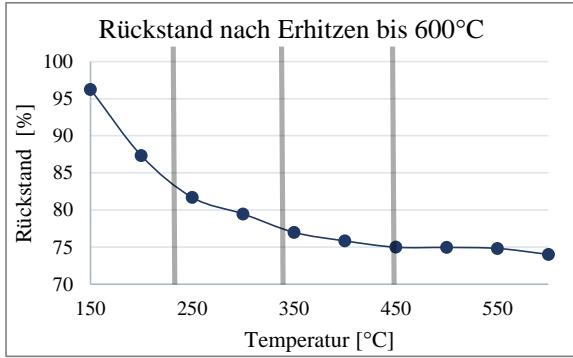
Charge 4



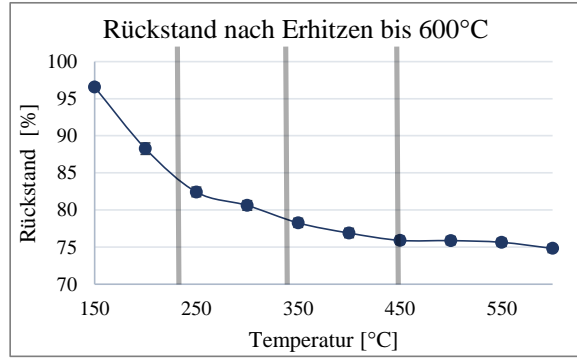
Charge 5



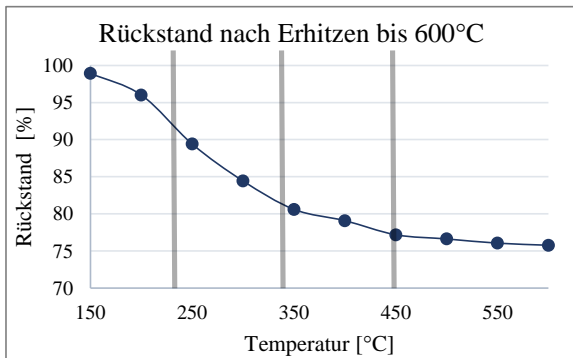
Charge 6



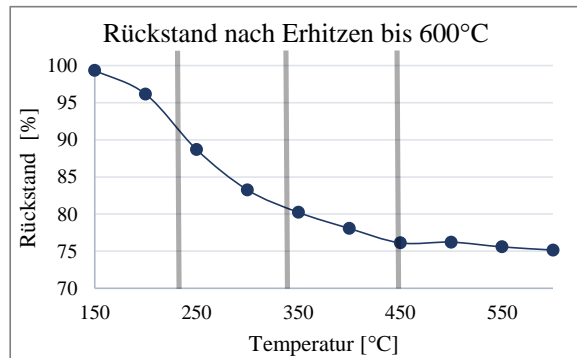
Charge 7



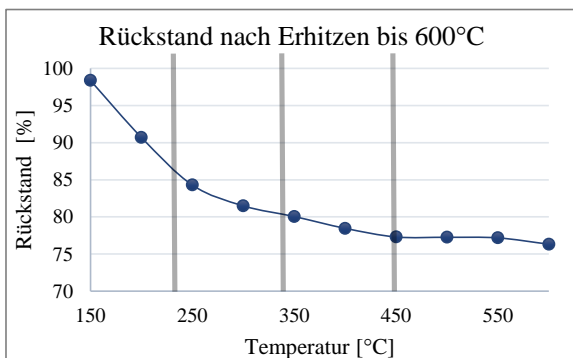
Charge 8



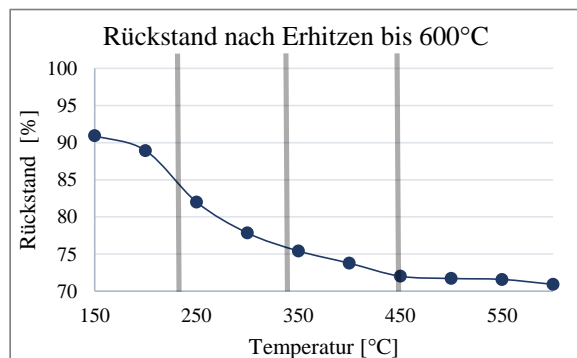
Charge 9



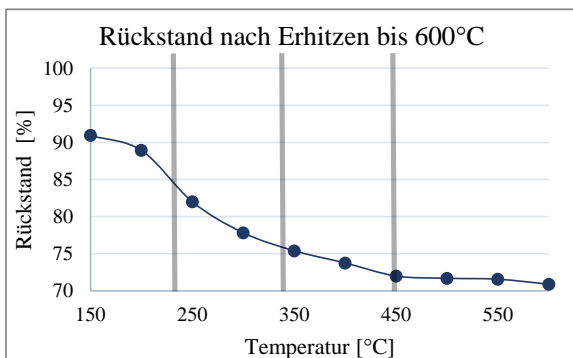
Charge 10



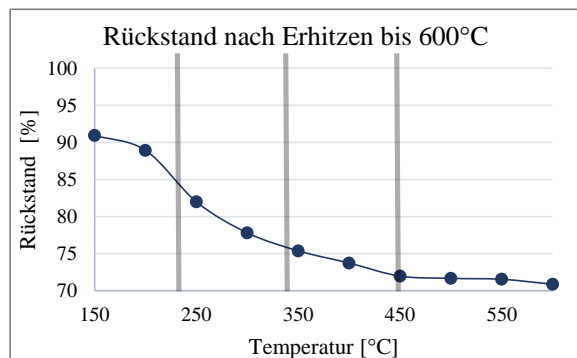
Charge 11



Charge 12



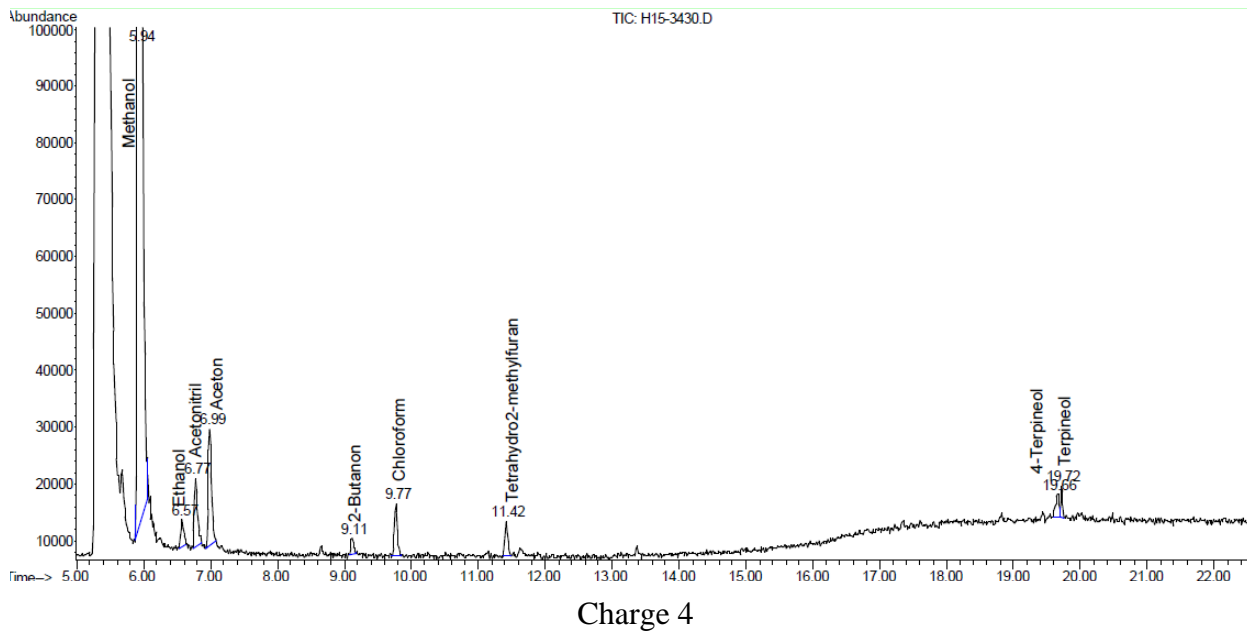
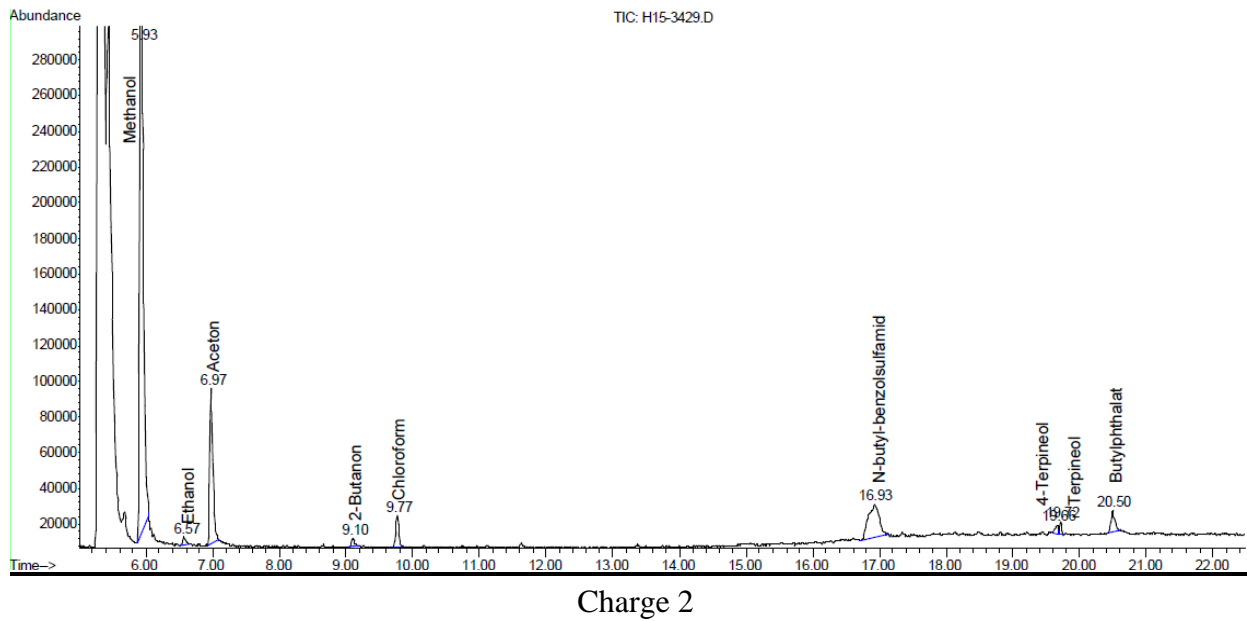
Charge 13

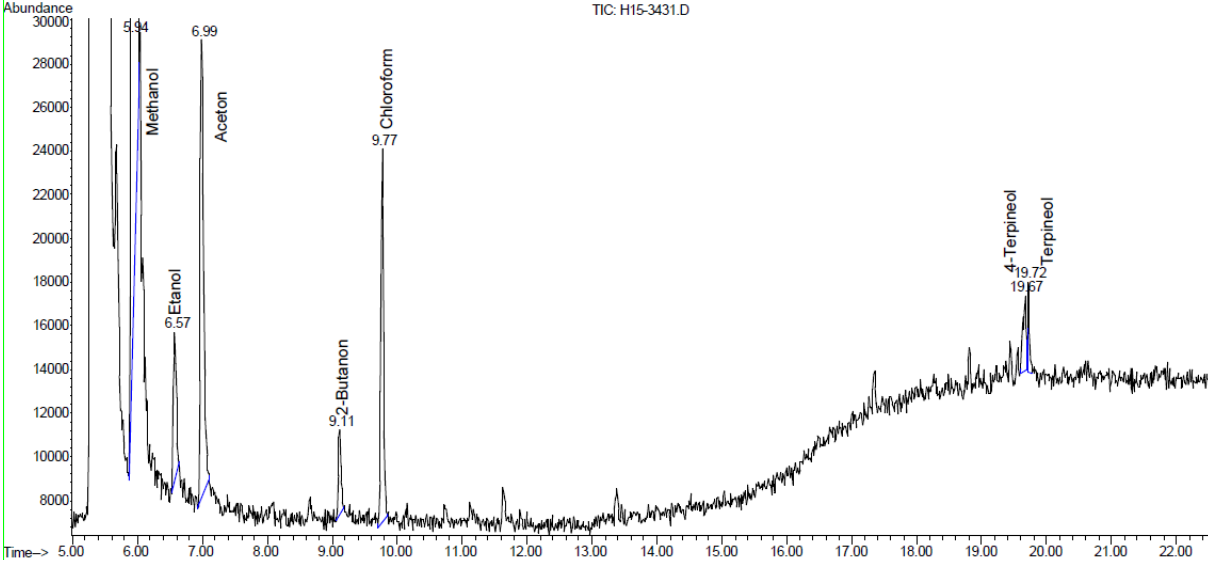


Charge 14

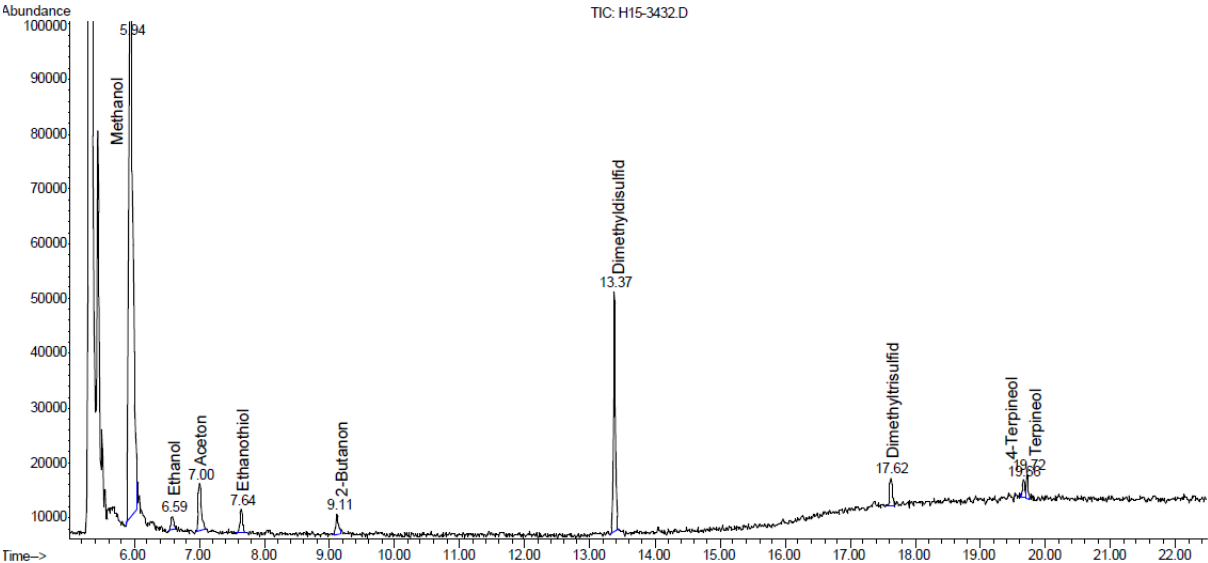
7.2. Chromatogramme HS-GC-MS – Bestimmung der leichtflüchtigen Verbindungen

Kraft-Verfahren

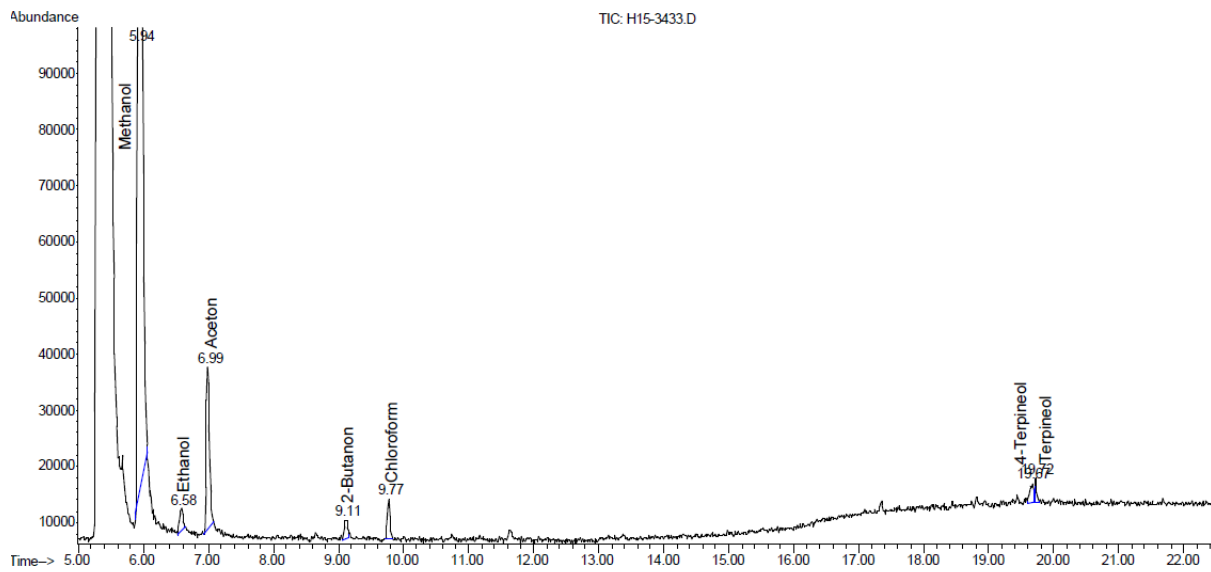




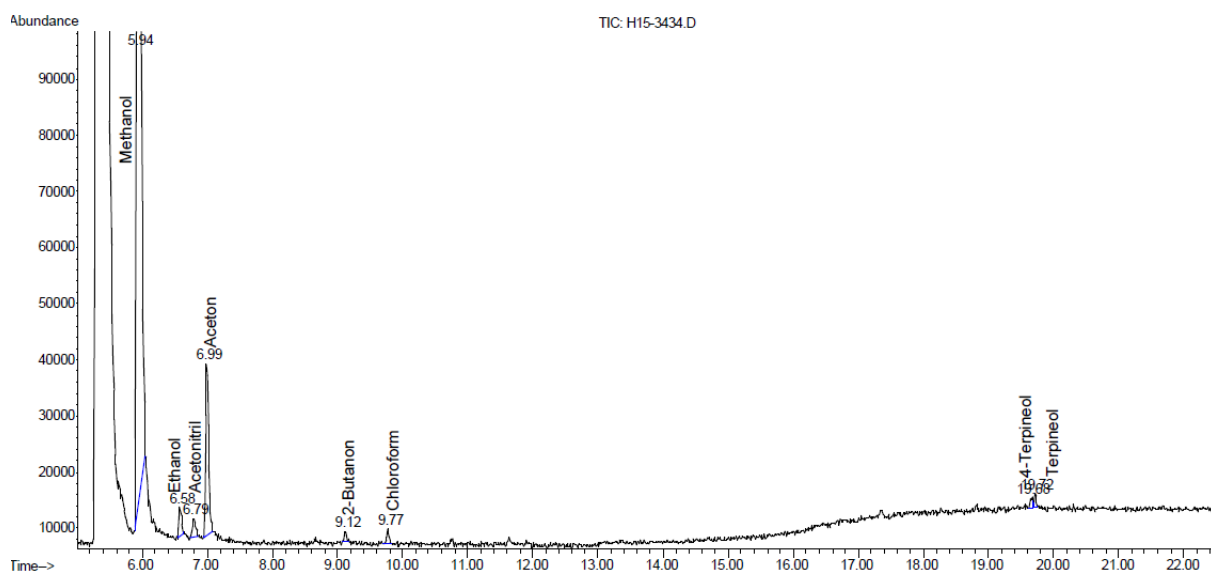
Charge 6



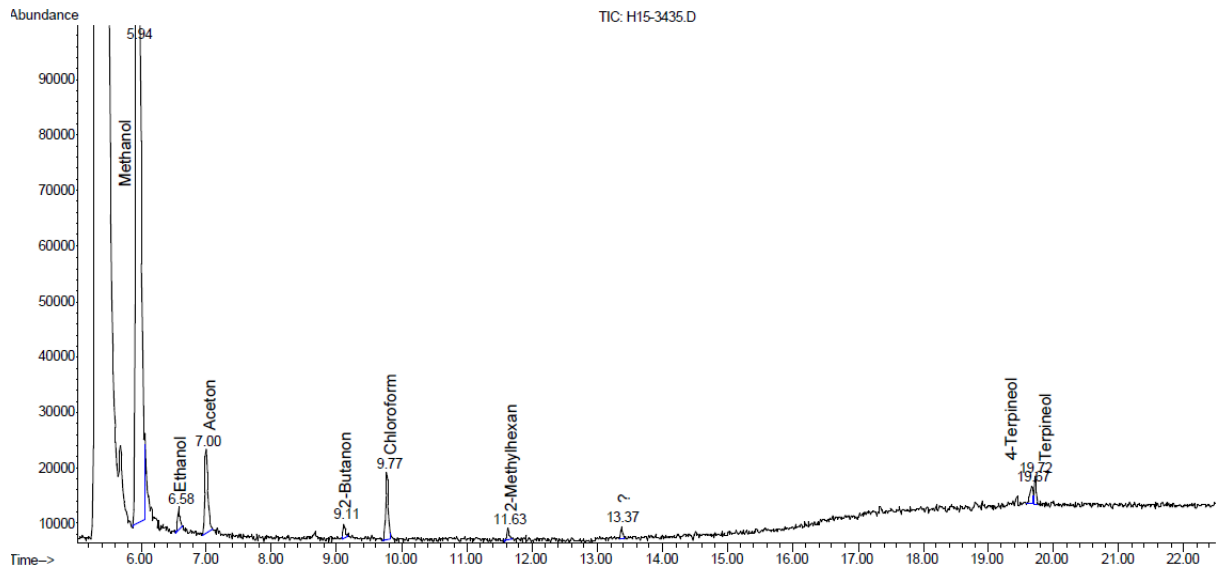
Charge 8



Charge 10

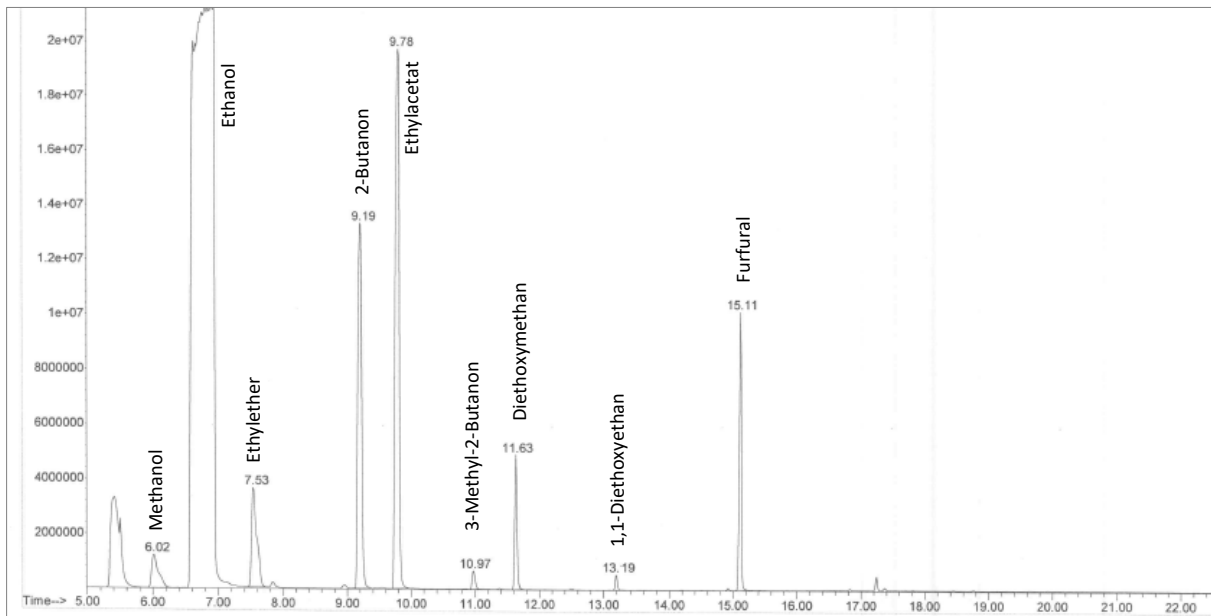


Charge 12

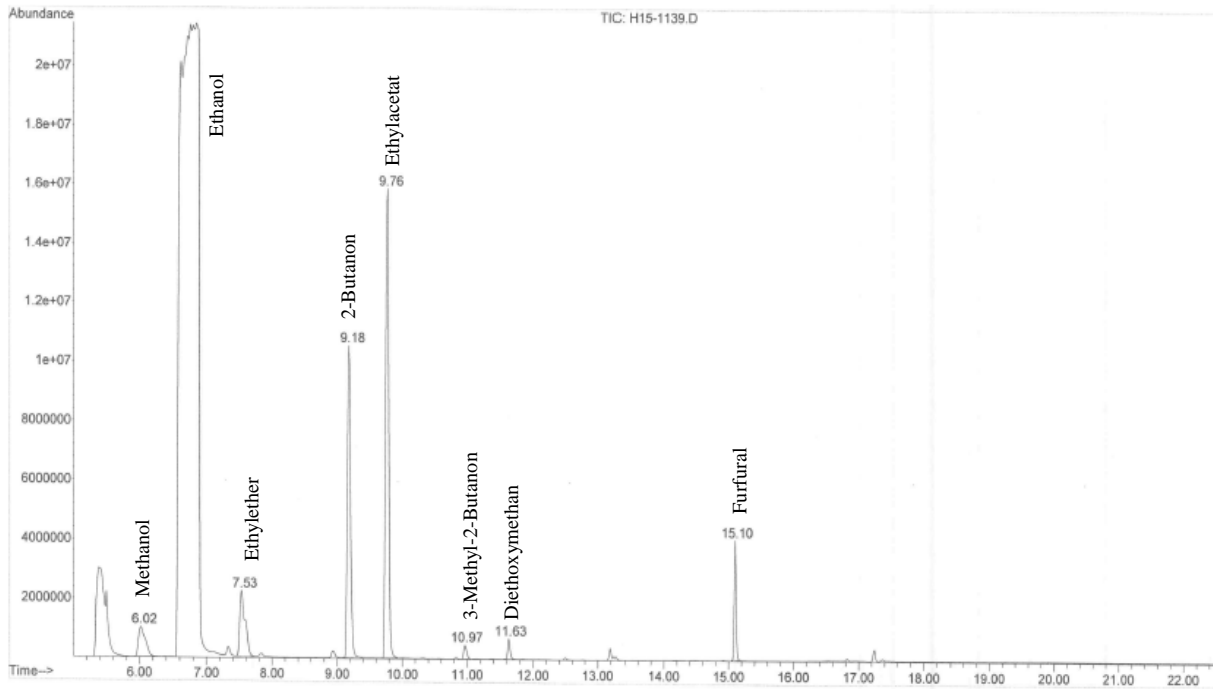


Charge 14

Organosolv-Verfahren

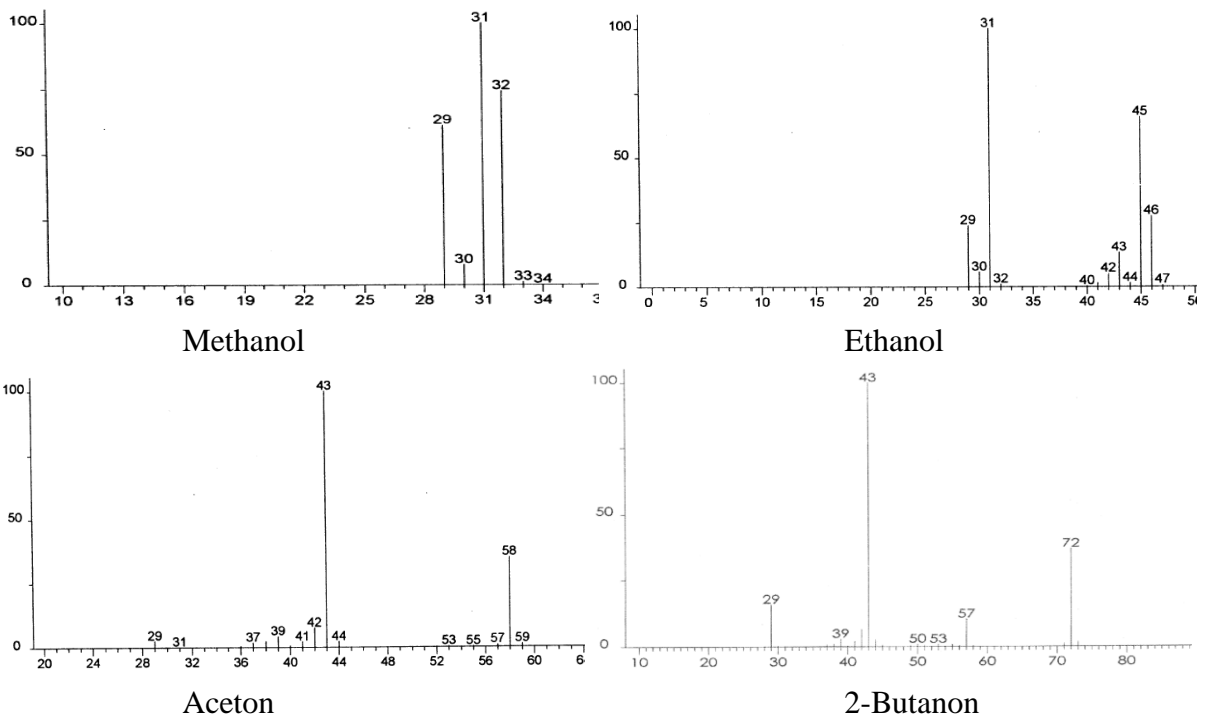


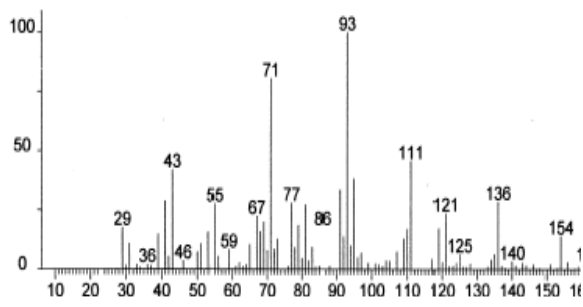
OSA 1



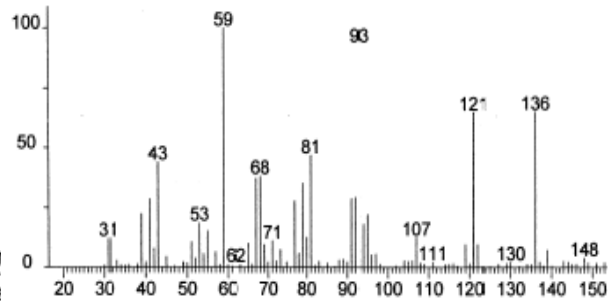
OSA 2

7.3. Massenspektren HS-GC-MS

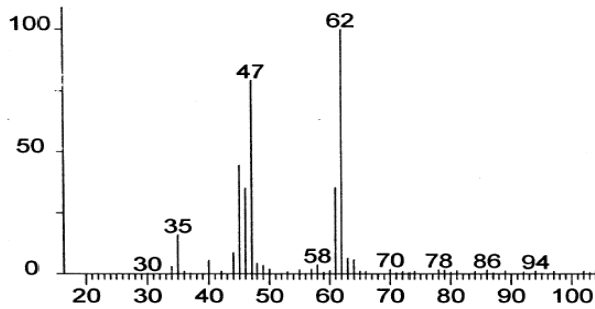




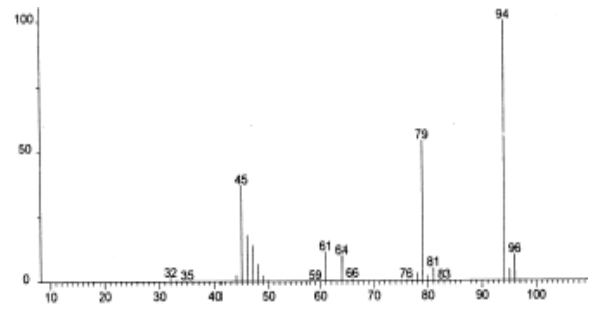
4-Terpineol



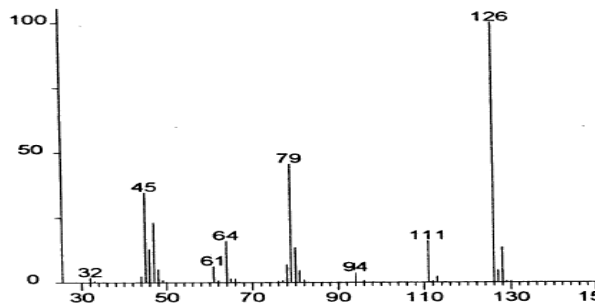
α -Terpineol



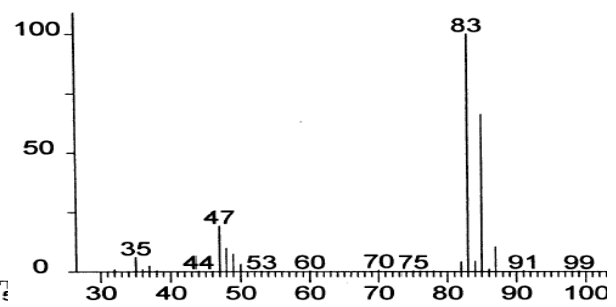
Ethanthiol



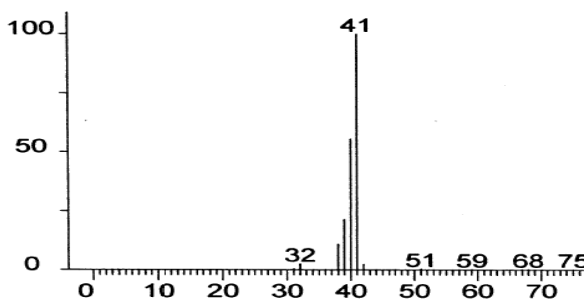
Dimethyldisulfid



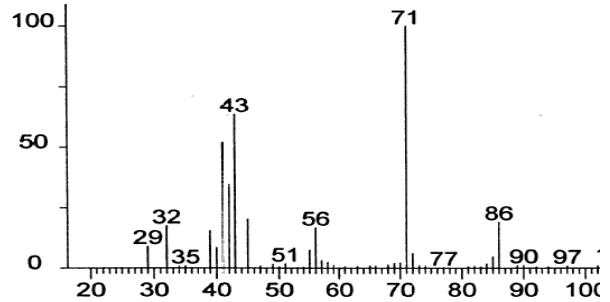
Dimethyltrisulfid



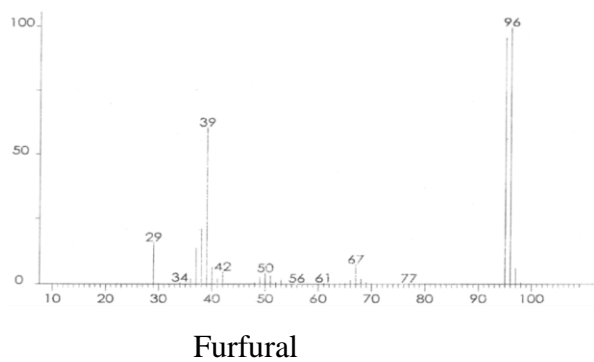
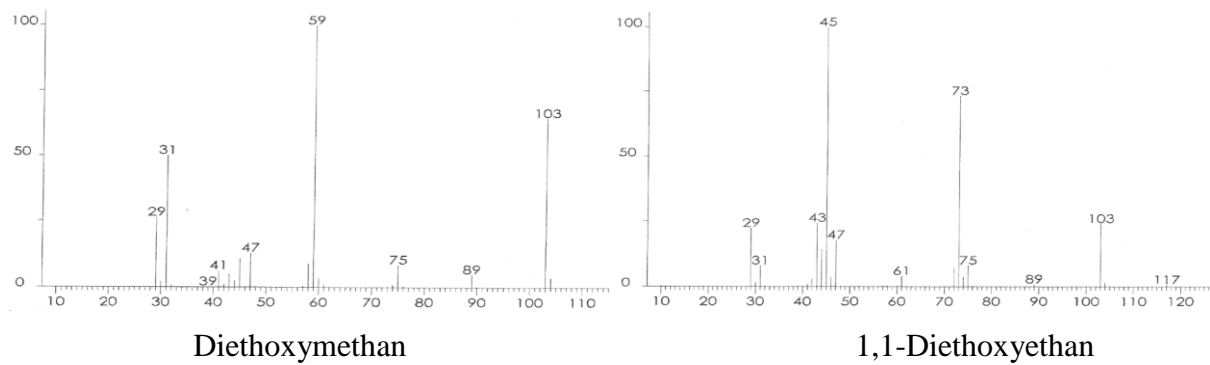
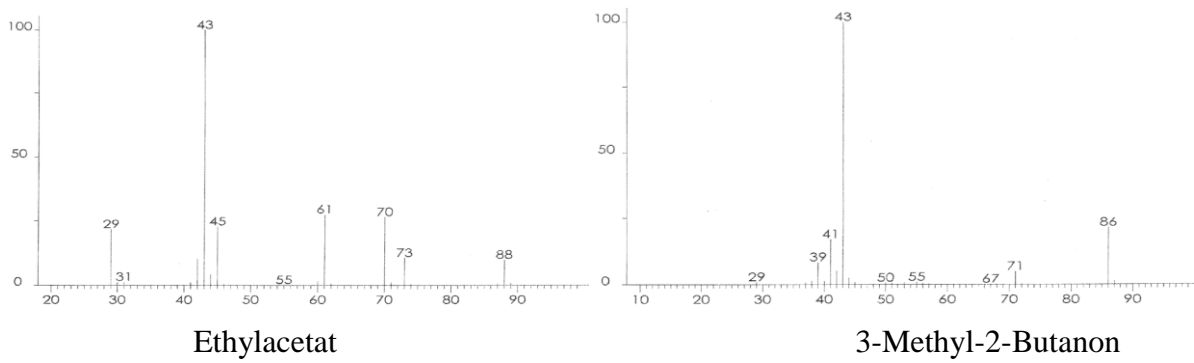
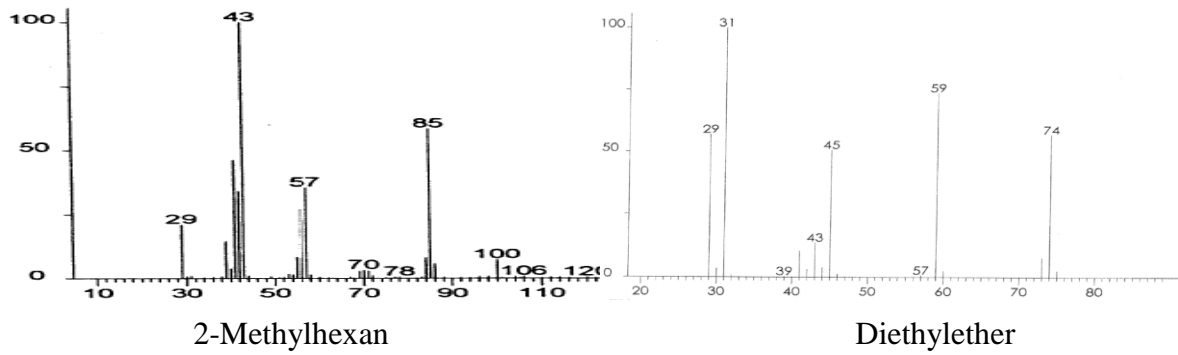
Chloroform



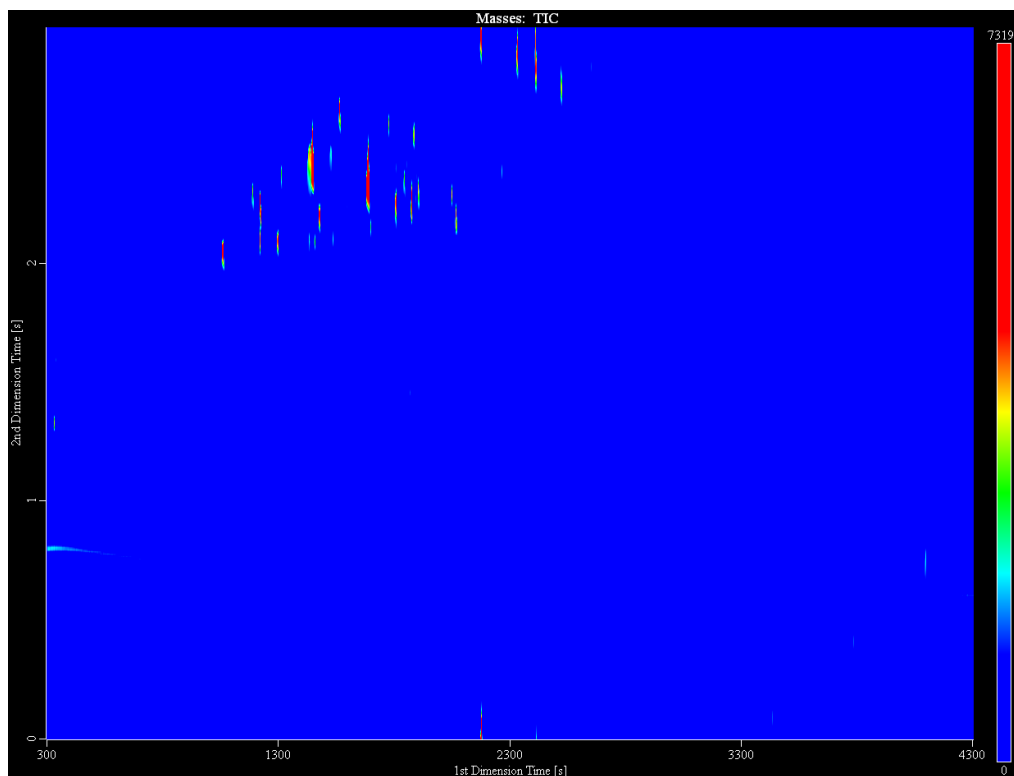
Acetonitril



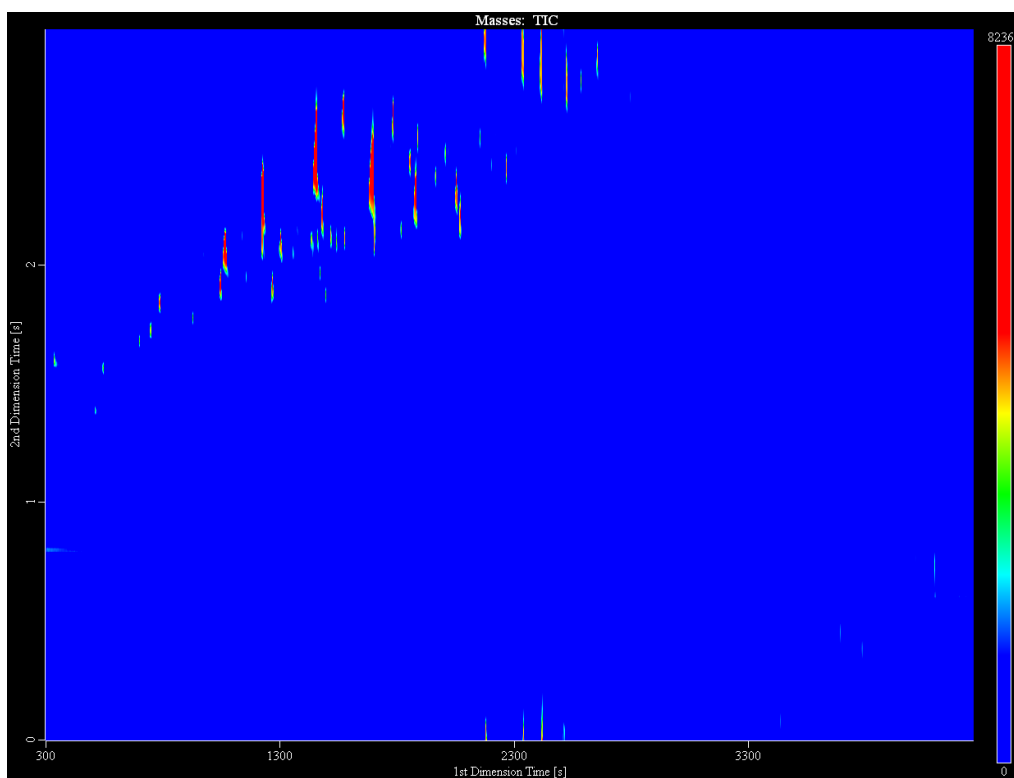
Tetrahydro-2-methylfuran



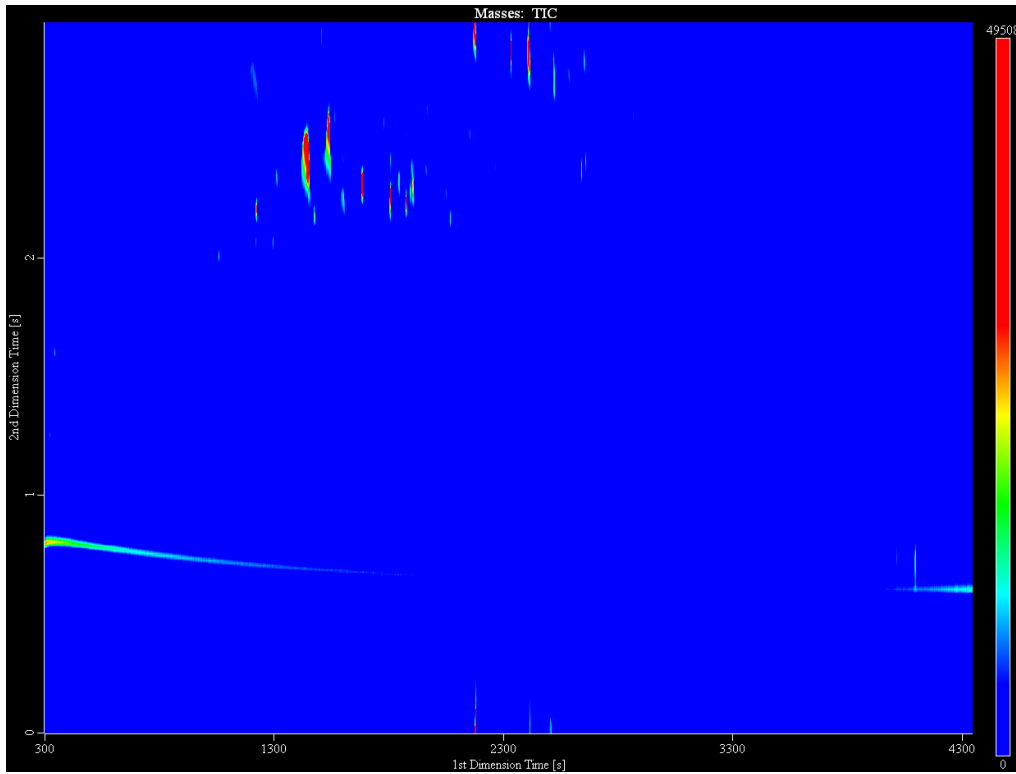
7.4. Weitere Chromatogramme GCxGC-MS



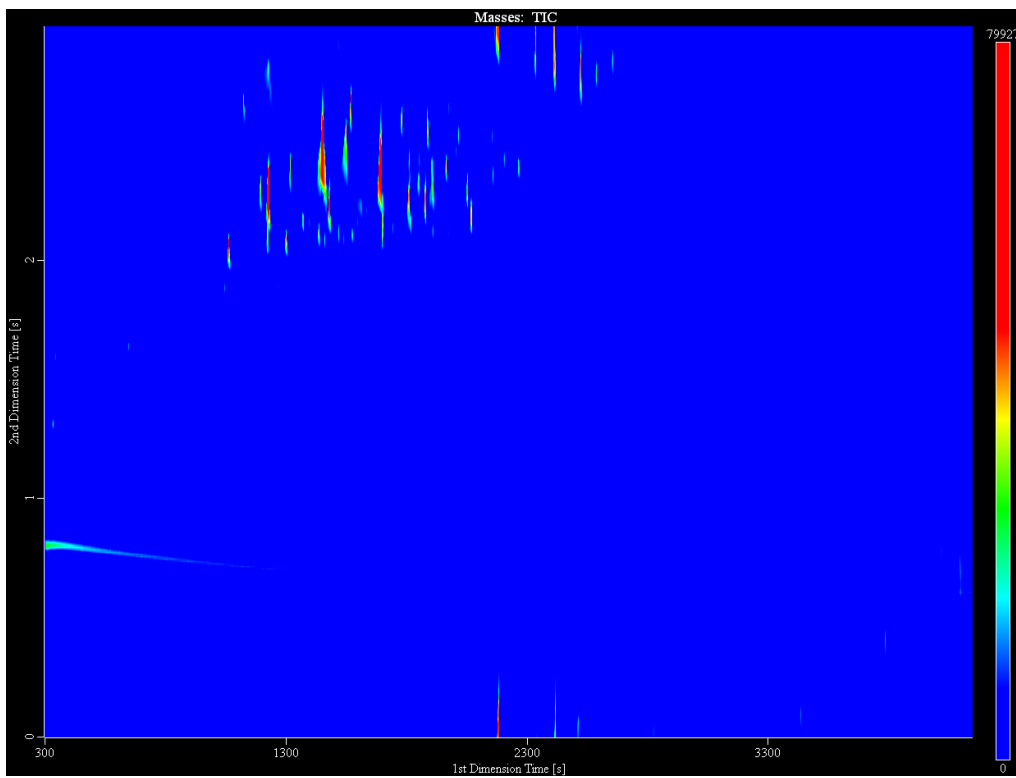
Kondensat Kühlfalle OSA Thermolyse 600°C



Kondensat OSL Thermolyse 600°C



Kondensat OSA Thermolyse 400°C



Kondensat OSA Pyrolyse 400°C

7.5. Übersicht der Produkte nach thermischer Behandlung

Name	Zeit [s] 1.Dim.	Zeit [s] 2.Dim.	Literatur	Fraktion W ₁ OSL	Thermolyse 600°C OSA Kühlfalle	Thermolyse 600°C OSA Quarzrohr	Thermolyse 600°C OSL	Thermolyse 400°C OSA	Pyrolyse 400°C OSA
Hydroxyessigsäureethylester	312	1,24	[194,195]						
Furfural	333	1,32	[194,195] [195]						
Dimethylsulfoxid	336	1,6	[194,195]						
2-Hydroxypropansäureethylester	339	1,24	[194,195]						
Unbekannt 100	450	1,6							
Hydroxybutansäureethylester	456	1,38	[194,195]						
Unbekannt 119	513	1,39							
5-Methylfurfural	516	1,68	[195,196]						
Phenol	546	1,57	[195–197]						
Unbekannt 102	570	1,88							
3-Hydroxy-2-Penten-1,5-Lacton	582	1,94	[196–199]						
Unbekannt 142	645	1,65							
Unbekannt 118	648	1,8							
2-Methylphenol	702	1,68	[196,197,200]						
4-Oxopentansäureethylester	732	2,03	[194,195]						
3-Methylphenol	750	1,73	[195,196]						
Guaiacol	789	1,86	[195–197,200]						
Unbekannt 142-1	801	2,2							
Unbekannt 160	888	1,9							
2,3-Dimethylphenol	930	1,79	[195,196]						
Unbekannt 130	966	1,97							
2,3-Dihydroxybenzaldehyd	978	2,05	[195]						
6-Methylguaiacol	1011	1,87	[195]						
5-Methylguaiacol	1047	1,93	[195]						
1,2-Dihydroxybenzol	1068	2,14	[195,196,200]						
2-Isopropoxyphenol	1140	2,13	[194,195]						
5-Hydroxymethylfurfural	1155	0,35	[194,196,197]						
3,4-Dimethoxytoluol	1155	1,95	[194,195]						
Unbekannt 143	1200	2,08							
Unbekannt 131	1200	2,36							

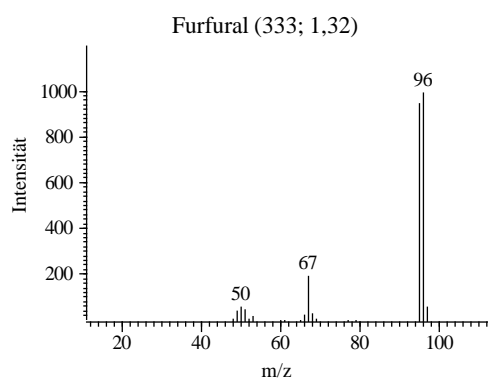
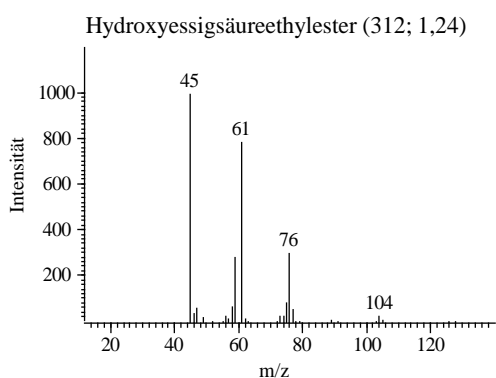
3-Hydroxyguaiacol	1227	2,38	[195]						
1,6-Anhydro- β -D-glucofuranose	1227	2,81	[194]						
3,5-Dimethoxytoluol	1233	1,95	[194]						
Hydroxybutandisäurediethylester	1242	2,26	[194,195]						
4-Ethylguaiacol	1269	1,92	[195-197,200]						
Unbekannt 159	1281	2,16							
Unbekannt 124	1299	2,08							
1,2-Dihydroxy-4-Methylbenzol	1308	2,18	[195,196]						
Unbekannt 129	1326	2,43							
Unbekannt 138	1353	2,1							
4-Vinylguaiacol	1359	2,05	[195]						
3-Methoxy-5-Methylphenol	1374	2,17	[194]						
Unbekannt 114	1422	2,47							
Unbekannt 154	1437	2,12							
Syringol	1461	2,38	[195-198,200] [194]						
Unbekannt 138-1	1464	2,13							
3-(Propen-2-yl)guaiacol	1473	1,96	[196]						
Unbekannt 154-1	1479	2,19							
4-Propylguaiacol	1497	1,88	[195-197, 200,201]						
Unbekannt 168	1521	2,12							
1,2-Dihydroxy-4-Ethylbenzol	1545	2,12	[195]						
Unbekannt 126	1563	2,37							
Vanillin	1575	2,68	[195-197,200]						
Unbekannt 182	1578	2,11							
Unbekannt 152	1605	2,18							
Unbekannt 130-2	1605	2,25							
Unbekannt 171	1638	2,22							
Unbekannt 152-1	1662	2,06							
Unbekannt 168-1	1692	2,42							
4-(Propen-1-yl)guaiacol	1701	2,1	[195-197, 200,201]						
Unbekannt 168-2	1707	2,21							
4-Methylsyringol	1746	2,14	[194,197]						
Unbekannt 182-1	1776	2,51							
4-Acetylguaiacol	1785	2,66	[195-197,200]						

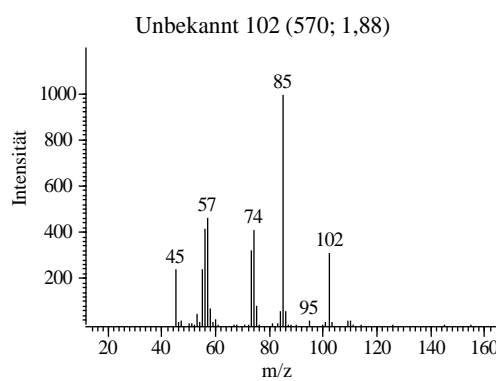
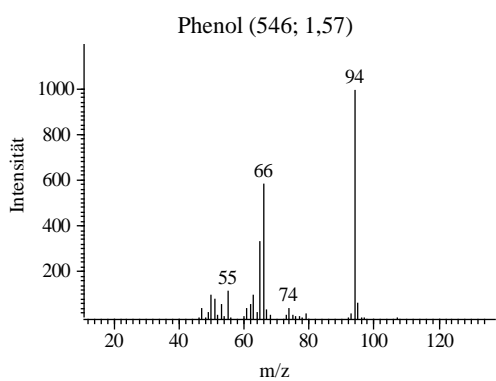
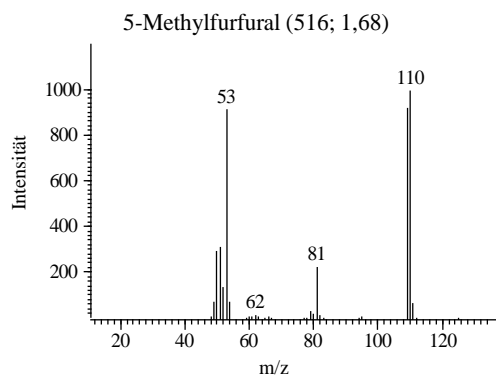
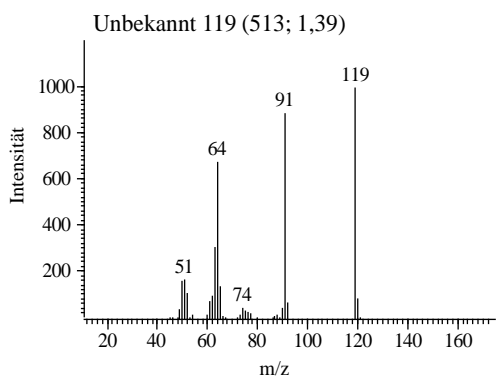
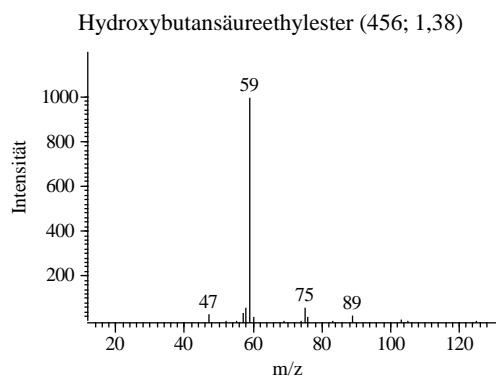
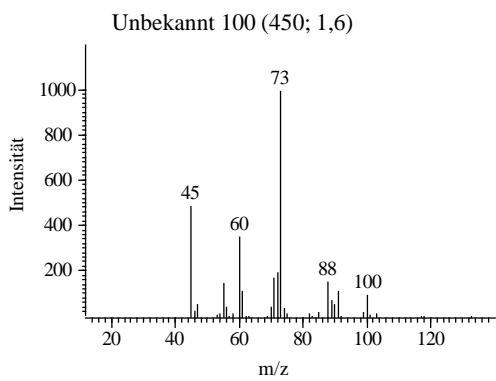
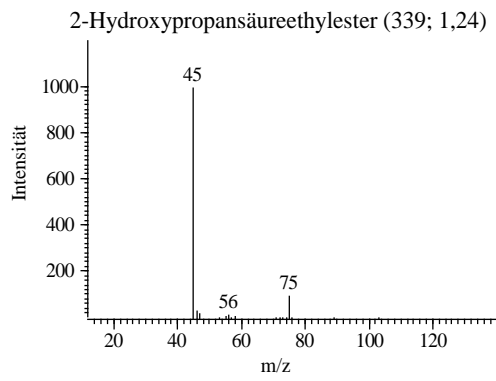
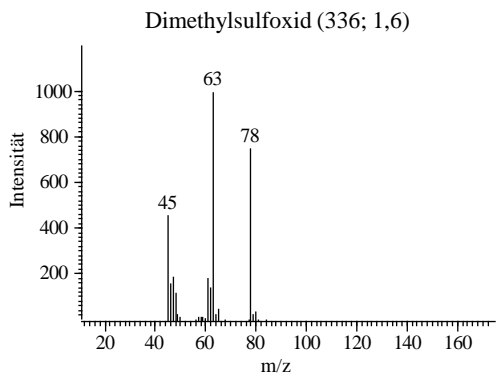
Anhang

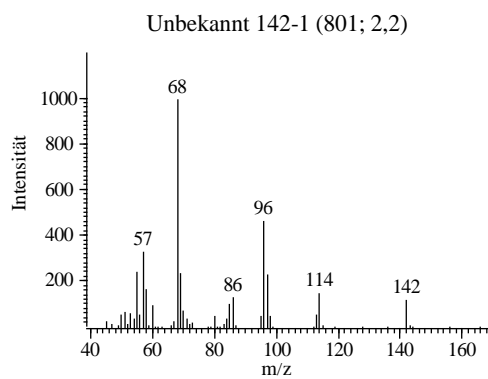
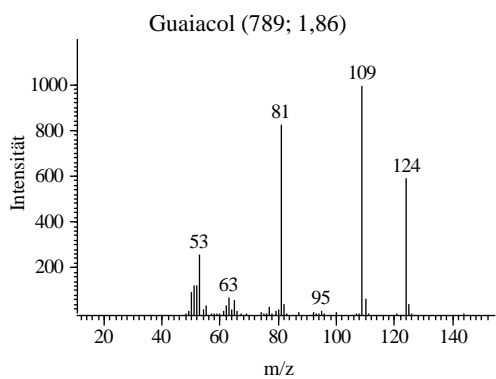
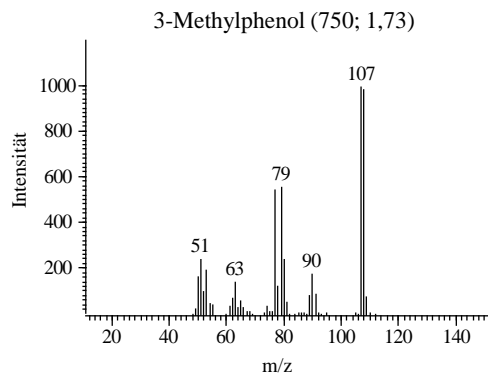
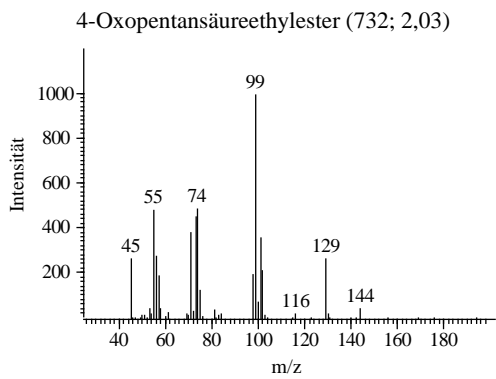
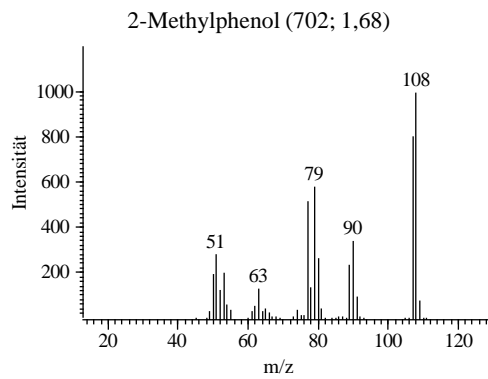
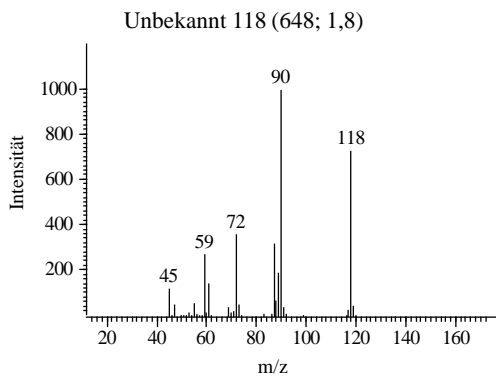
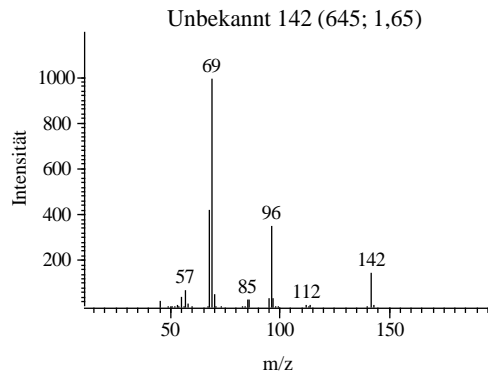
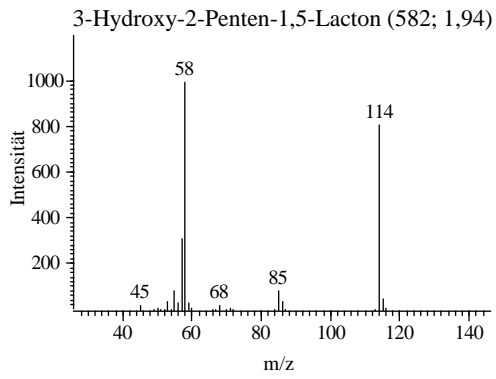
Unbekannt 182-4	1818	2,15							
Unbekannt 130-1	1818	2,32							
Unbekannt 157	1821	2,44							
4-Hydroxyacetylguaiacol	1857	2,45	[195,196]						
4-Ethylsyringol	1881	2,35	[197,200]						
Guaiacylacetone	1893	2,65	[195-197,200]						
Unbekannt 128	1905	2,28							
Unbekannt 182-3	1914	2,13							
Unbekannt 175	1920	2,33							
4-Vinylsyringol	1965	2,39	[196]						
Dodecansäure	1983	1,67	[195]						
Guaiacylsäure	1995	2,71	[196]						
Guaiacylelessigsäuremethylester	1998	2,48	[195]						
Propioguaiacol	2010	2,48	[196,200]						
Guaiacylsäureethylester	2016	2,34	[195]						
Guaiacylpropan-1,2-dion	2019	2,56							
Unbekannt 170	2028	2,15							
Diethylphthalat	2031	2,32	[195]						
Unbekannt 157-1	2055	2,15							
4-(Propen-2-yl)syringol	2055	2,35	[195,196,200,202]						
4-Propylsyringol	2070	2,15	[196,197,200,201]						
Dihydroconiferylalkohol	2160	2,54	[194,196,200]						
Unbekannt 162	2163	0,33							
Syringaldehyd	2181	2,91	[195,196]						
[E]-4-(Propen-1-yl)syringol	2205	2,44	[196,197,200]						
[Z]-4-(Propen-1-yl)syringol	2271	2,41							
Unbekannt 186	2286	0,02							
Unbekannt 196	2343	0,46							
Acetosyringon	2343	2,97	[196,197,200]						
Syringylacetone	2418	0,41	[196-198,200]						
Syringylsäuremethylester	2418	2,79	[196]						
Syringylsäure	2514	0,04	[196]						
Syringylelessigsäuremethylester	2514	2,77							
Unbekannt 228	2523	1,45							
Unbekannt 224-1	2523	2,81							

Propiosyringon	2526	2,73	[196]					
Syringylpropan-1,2-dion	2529	0,36	[200]					
Unbekannt 226	2544	2,65						
Unbekannt 204	2589	2,78						
Dihydrosinapylalkohol	2658	2,86	[196,200]					
Dibutylphthalat	2787	2,22	[194]					
Unbekannt 276	2799	2,73						
Sinapinaldehyd	2826	0,11	[196]					
Unbekannt 254	2871	2,63						
Unbekannt 207	3066	0,38						
1,2-Diguaiacylethan	3438	0,16						
Unbekannt 290	3690	0,46						
Unbekannt 277	3744	1,04						
1-Guaiacyl-2-Syringylethan	3789	0,45	[185]					
1,2-Disyringylethan	4098	0,84	[185]					
Unbekannt 423	5088	2,75						

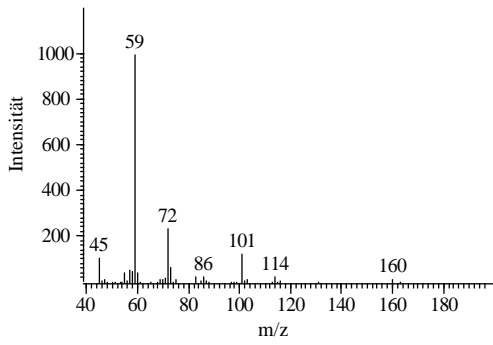
7.6. Massenspektren aller Verbindungen aus der thermischen Behandlung



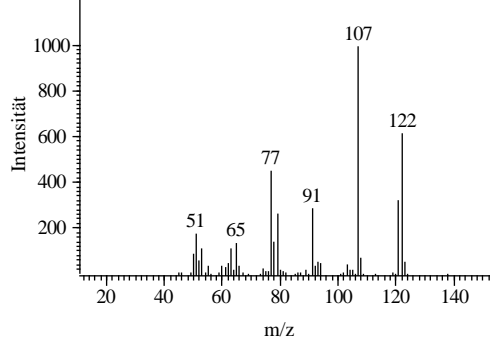




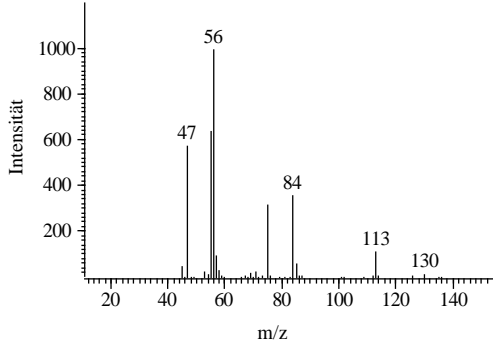
Unbekannt 160 (888; 1,9)



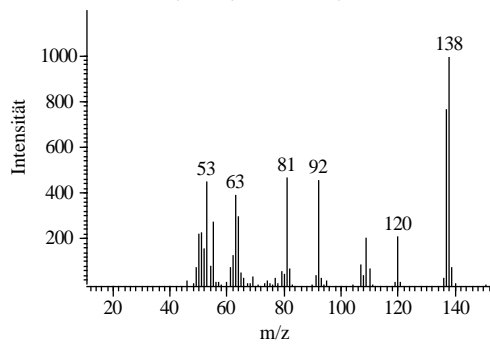
2,3-Dimethylphenol (930; 1,79)



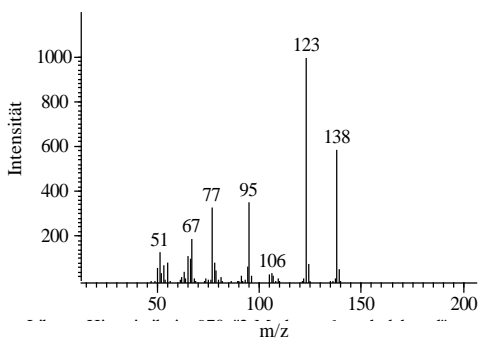
Unbekannt 130 (966; 1,97)



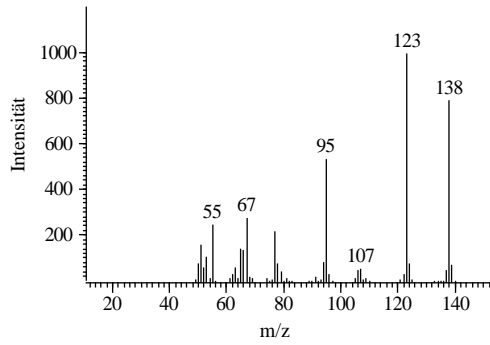
2,3-Dihydroxybenzaldehyd (978; 2,05)



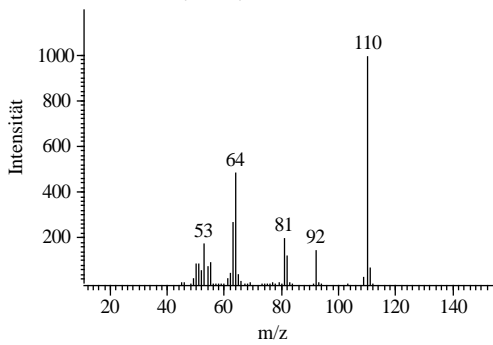
6-Methylguaiacol (1011; 1,87)



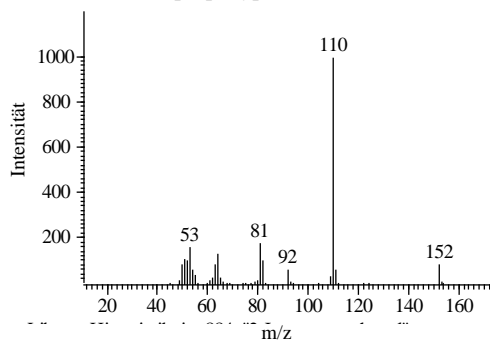
5-Methylguaiacol (1047; 1,93)



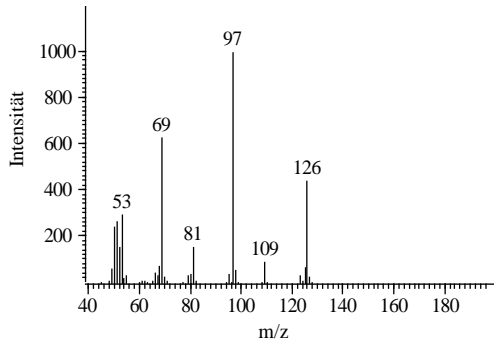
1,2-Dihydroxybenzol (1068; 2,14)



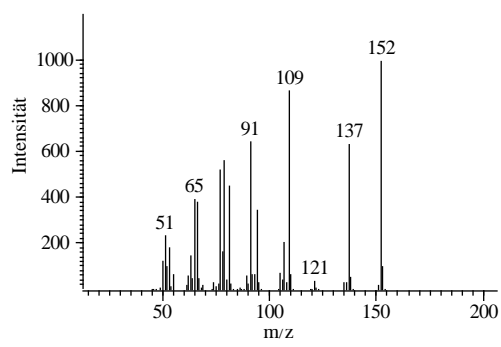
2-Isopropoxyphenol (1140; 2,13)



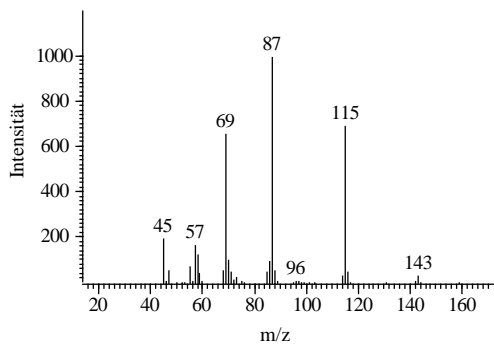
5-Hydroxymethylfurfural (1155; 0,35)



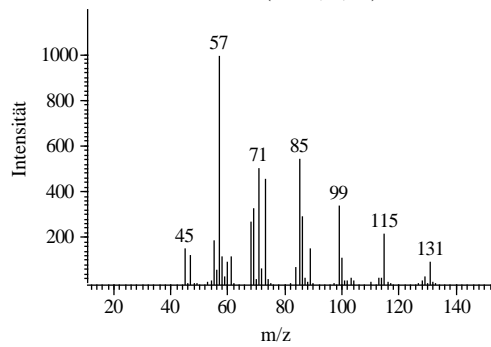
3,4-Dimethoxytoluol (1155; 1,95)



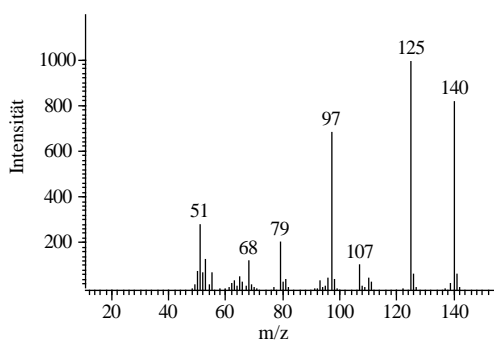
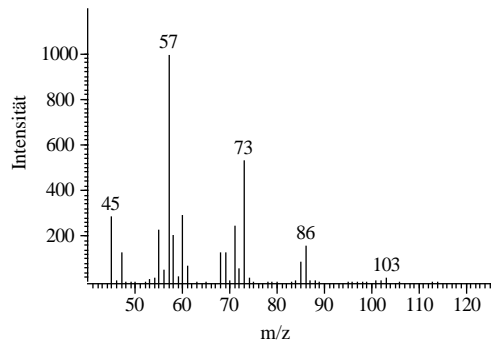
Unbekannt 143 (1200; 2,08)



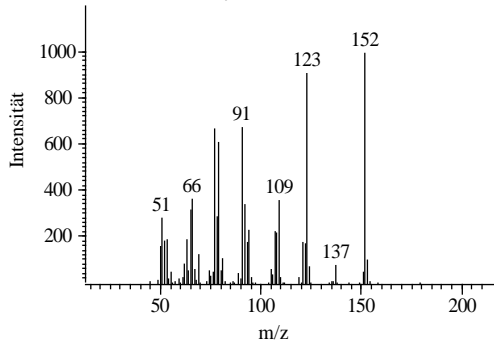
Unbekannt 131 (1200; 2,36)



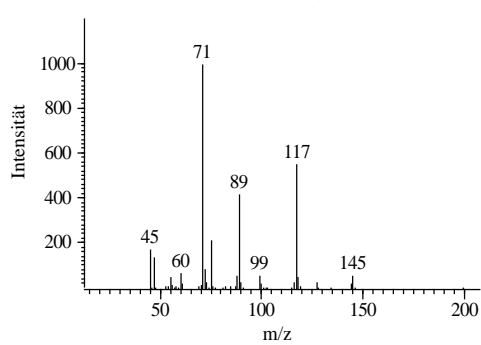
3-Hydroxyguaiacol (1227; 2,38)

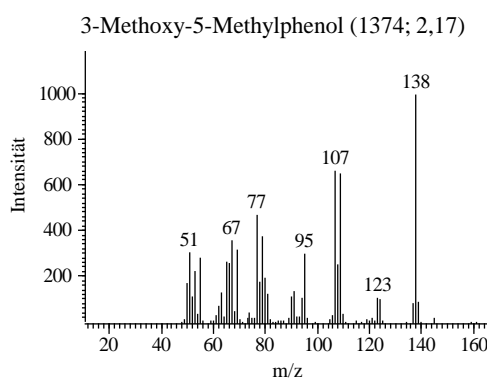
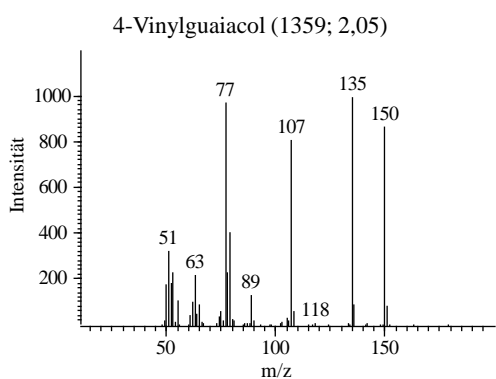
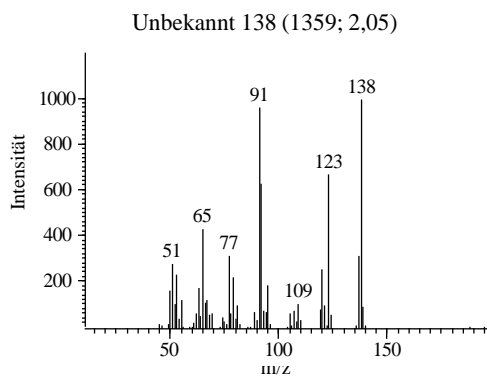
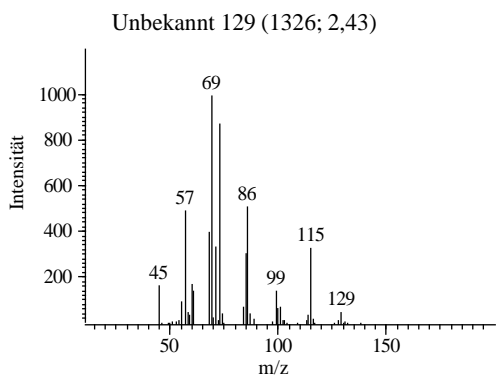
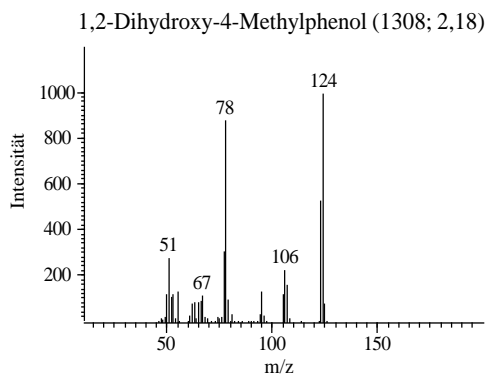
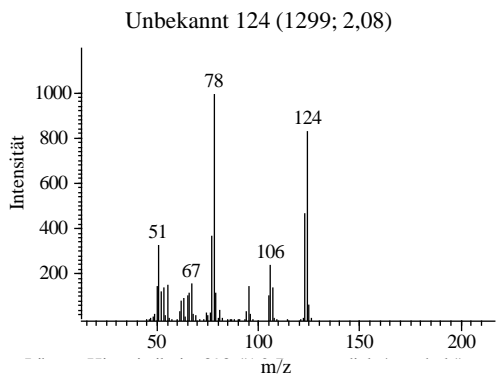
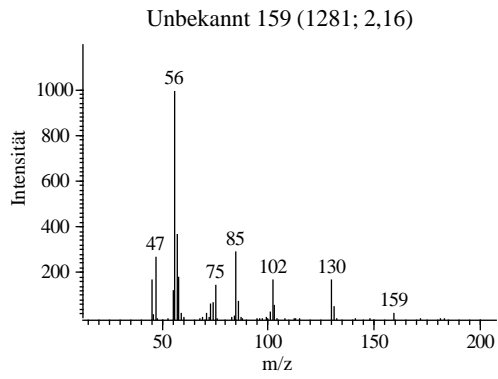
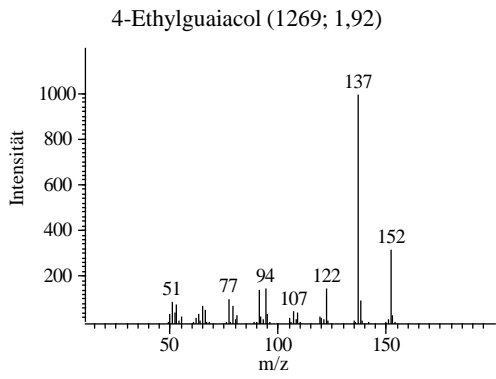
1,6-Anhydro- β -D-Glucufuranose (1227; 2,81)

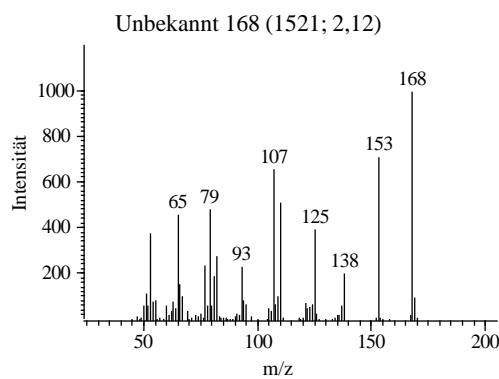
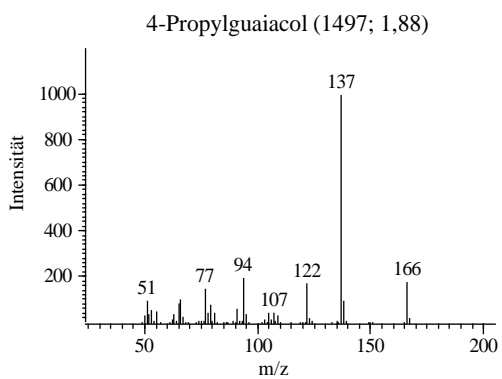
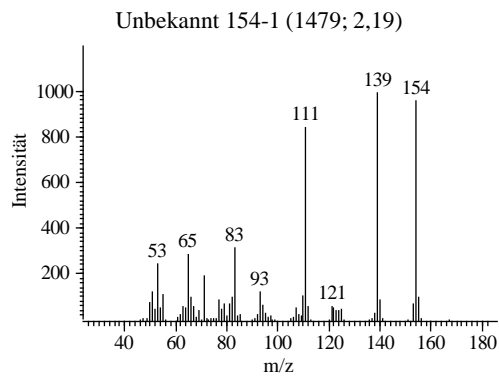
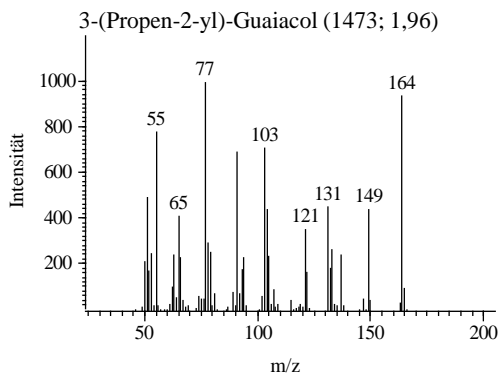
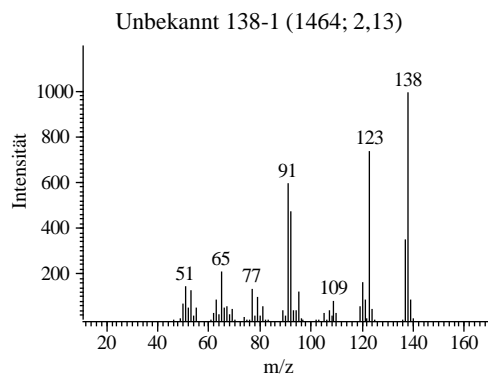
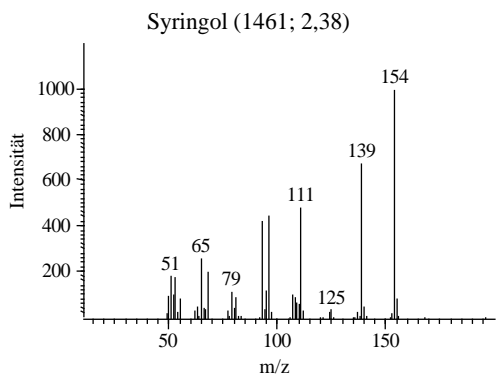
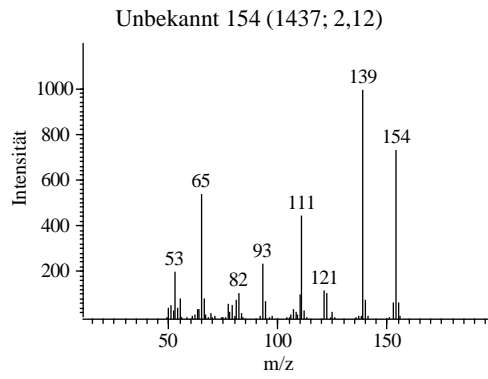
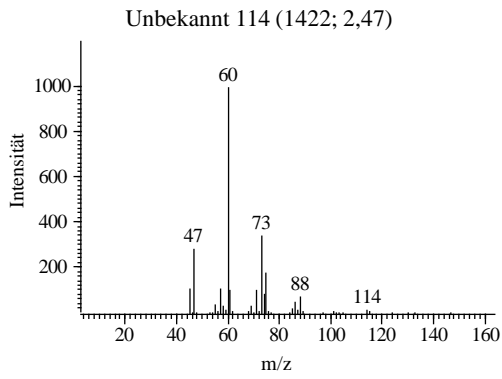
3,5-Dimethoxytoluol (1233; 1,95)

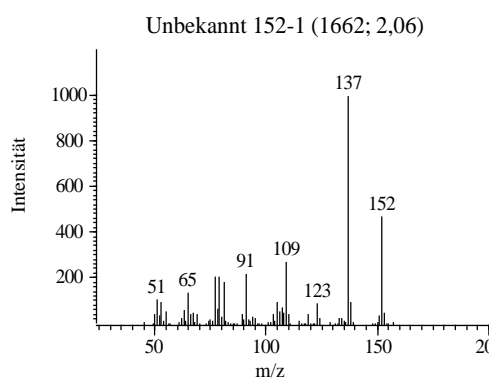
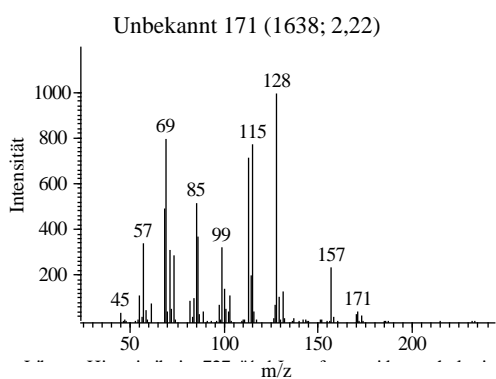
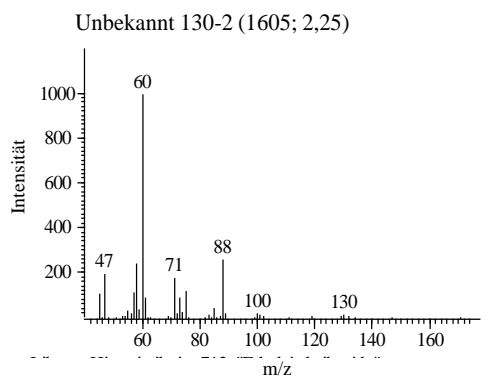
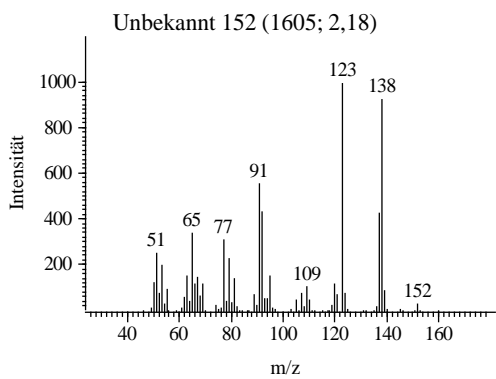
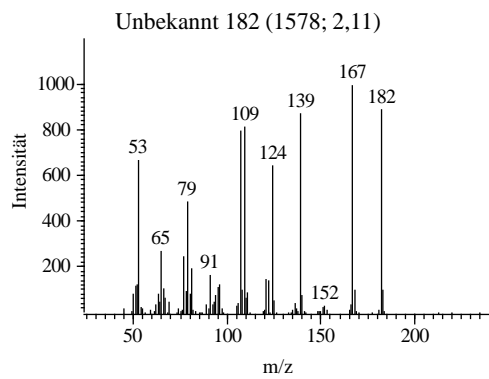
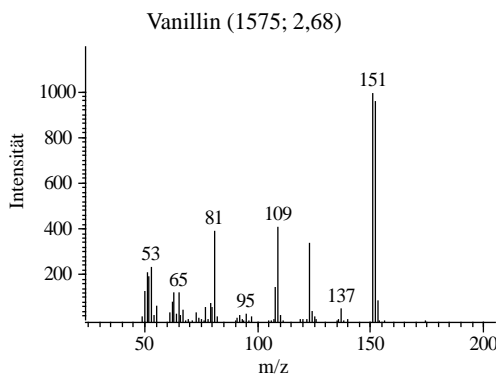
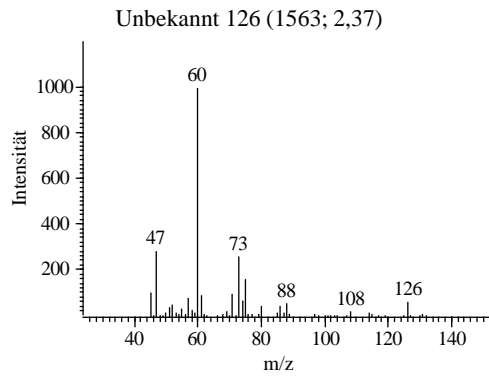
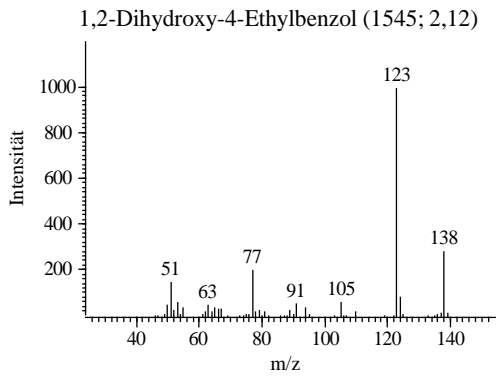


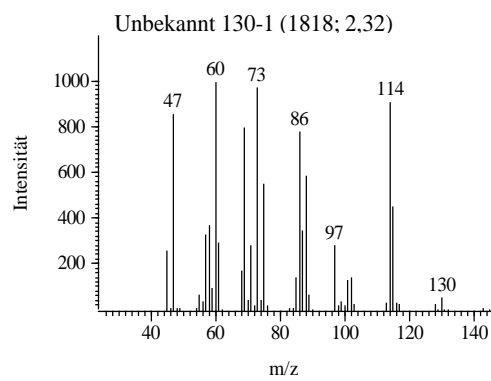
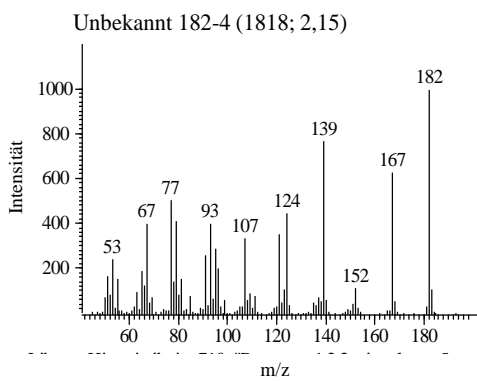
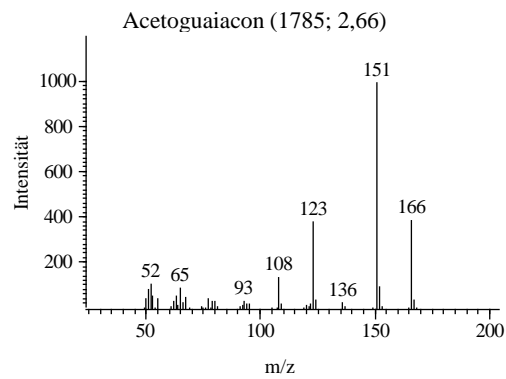
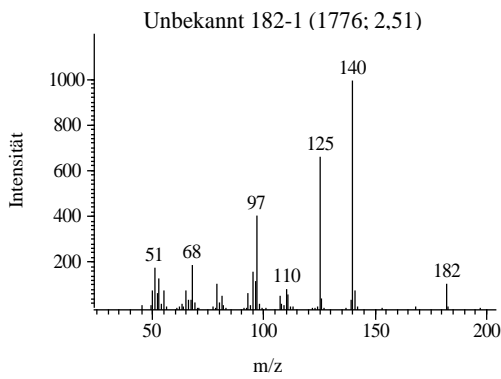
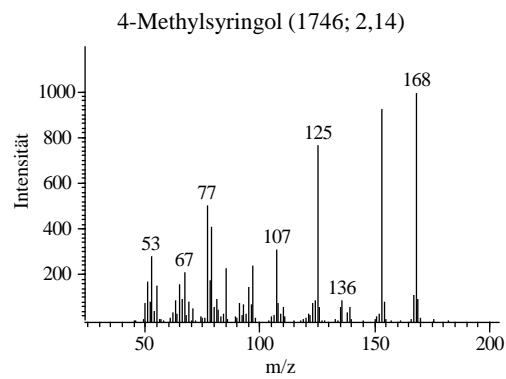
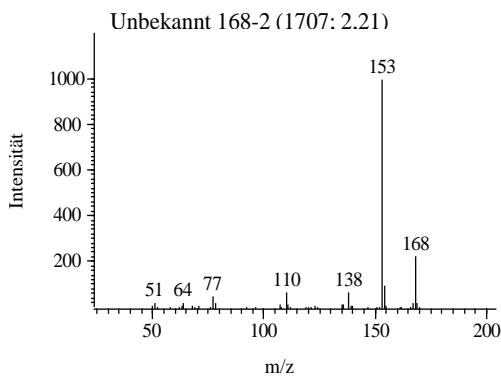
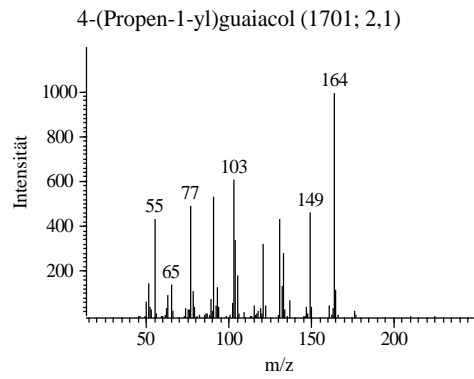
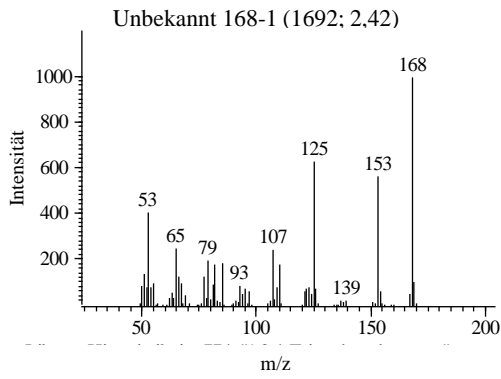
Hydroxybutandisäurediethylester (1242; 2,26)

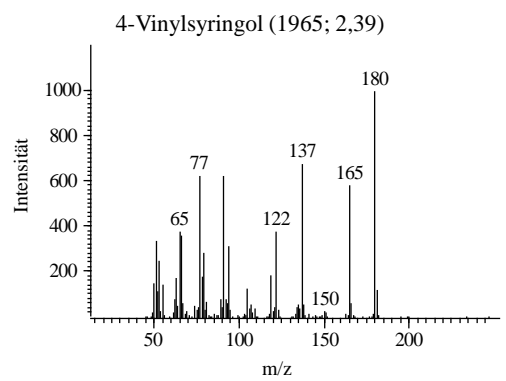
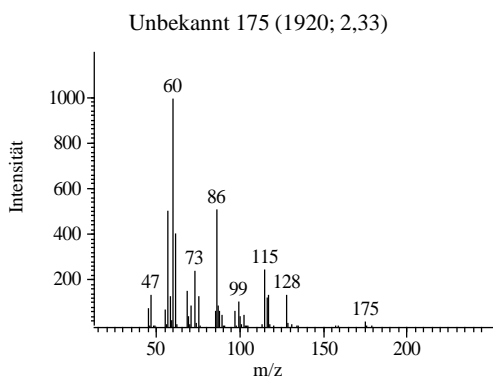
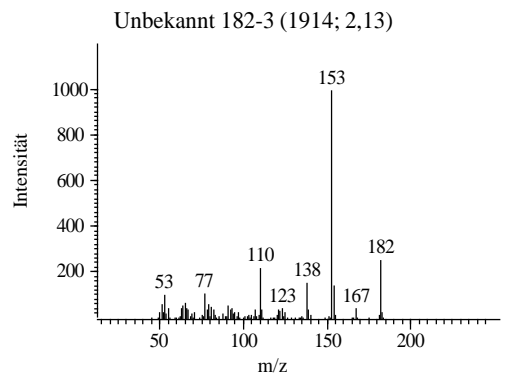
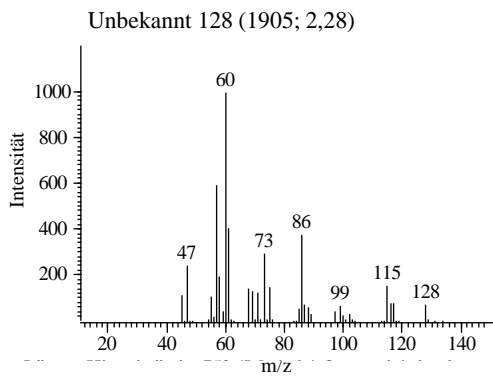
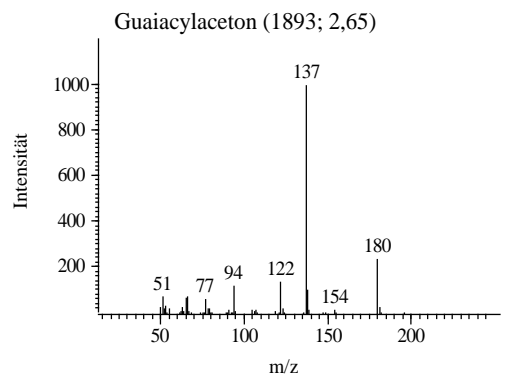
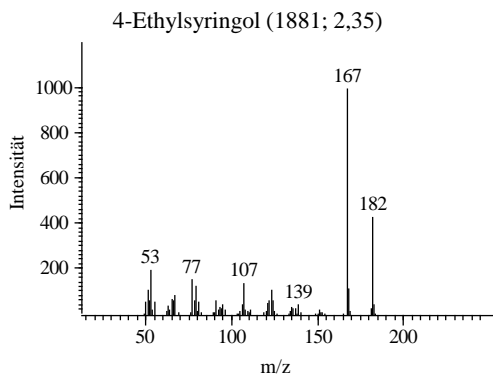
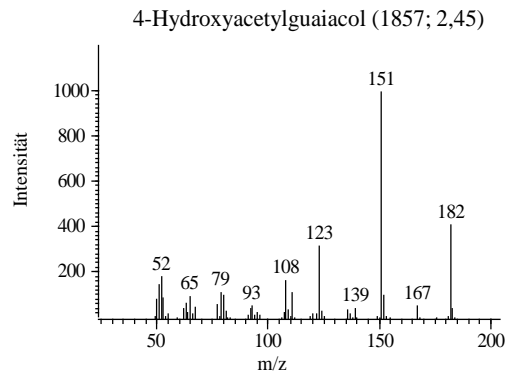
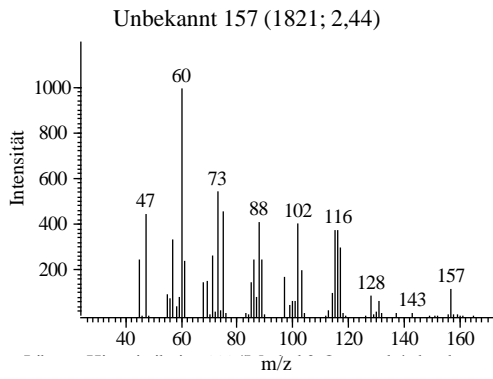


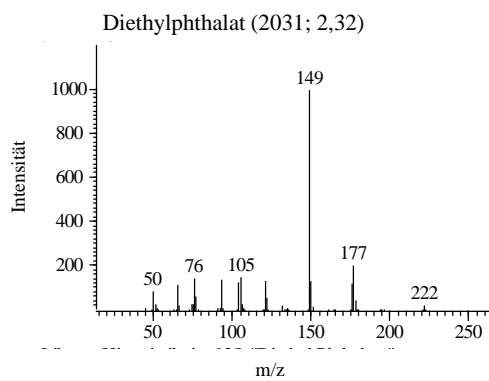
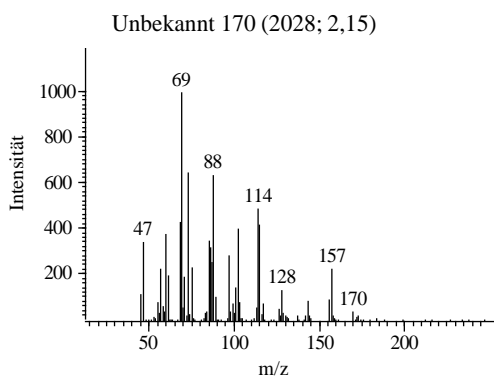
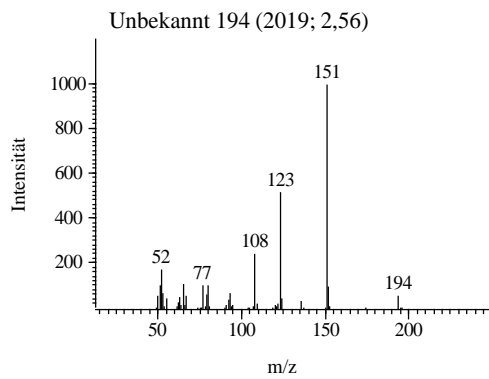
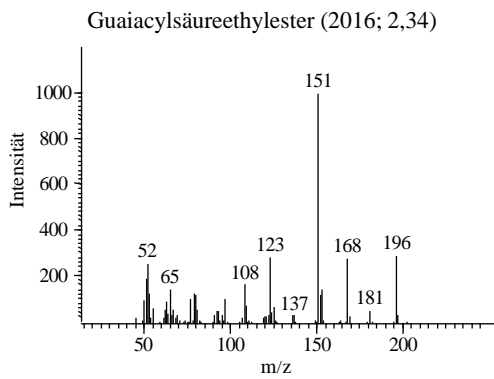
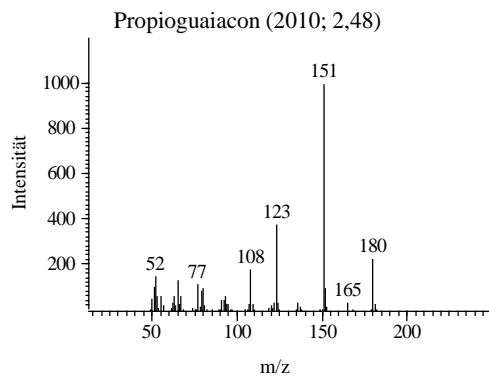
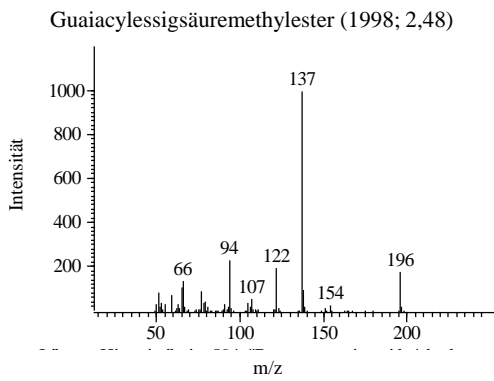
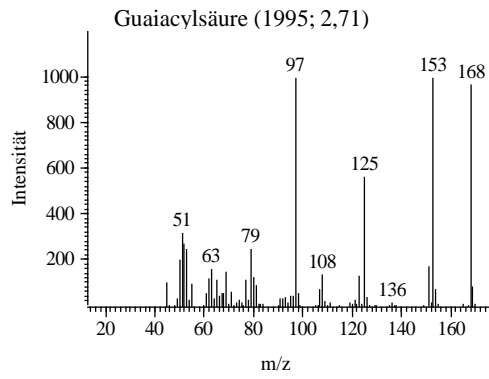
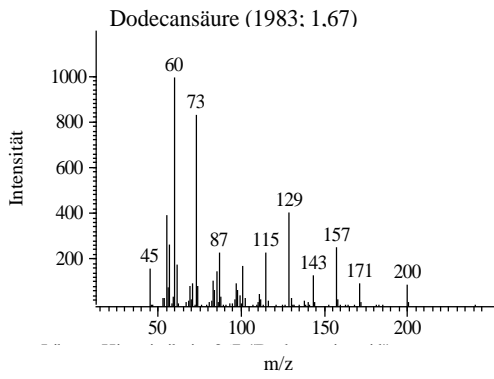


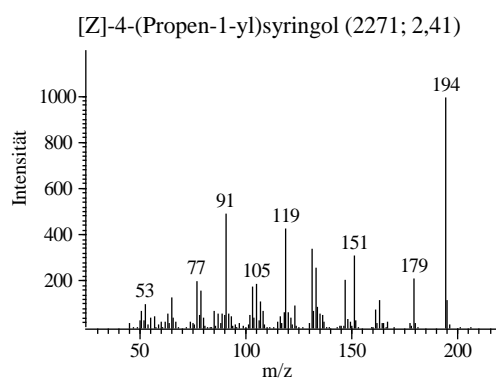
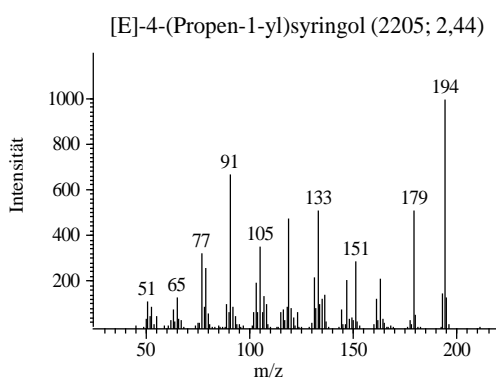
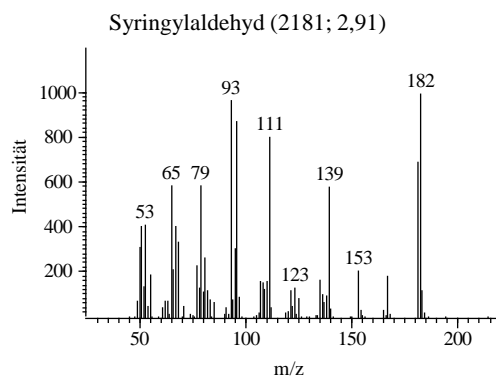
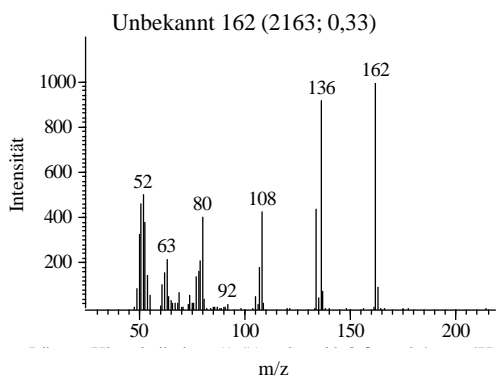
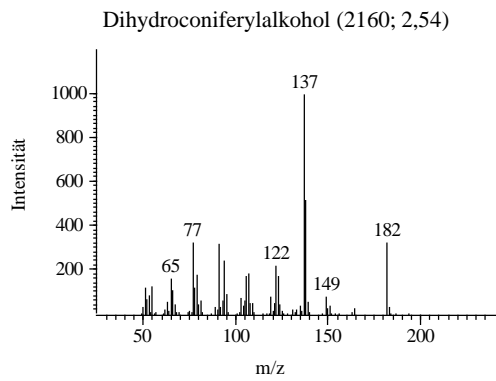
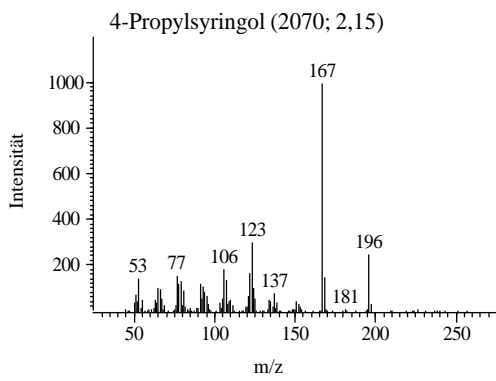
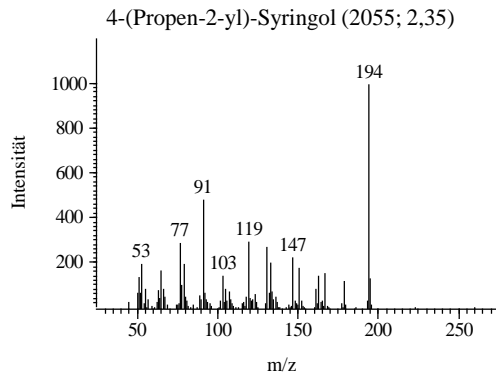
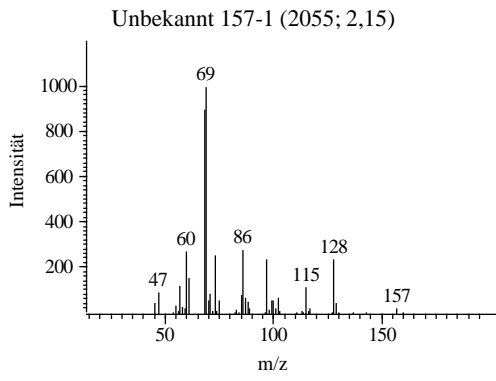


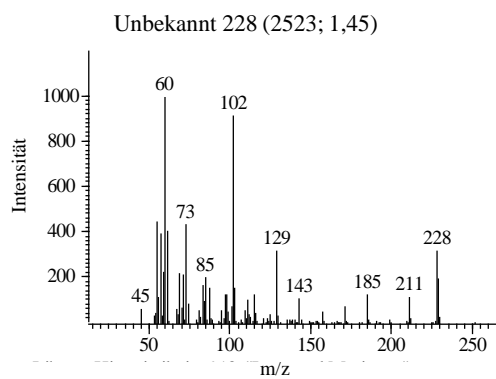
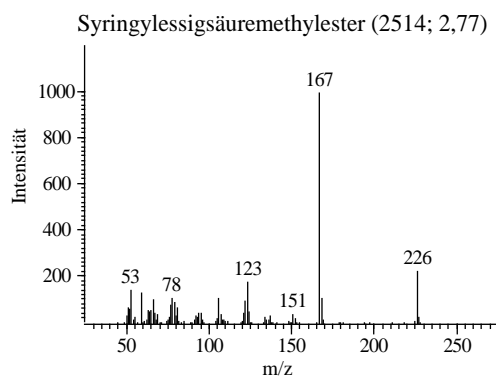
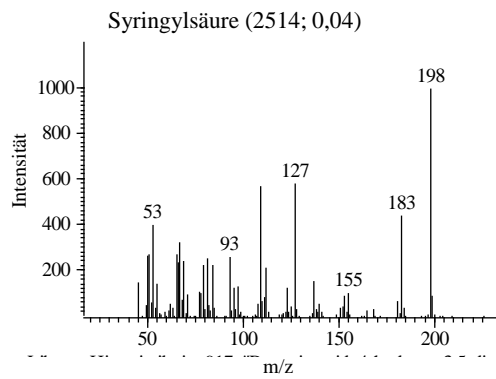
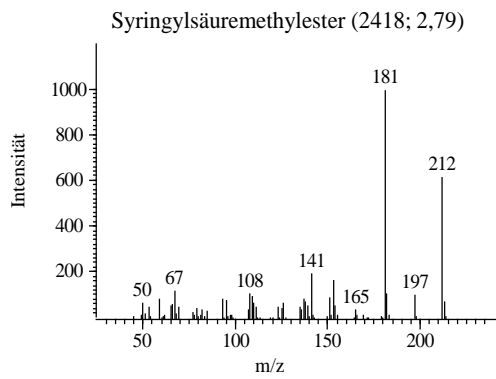
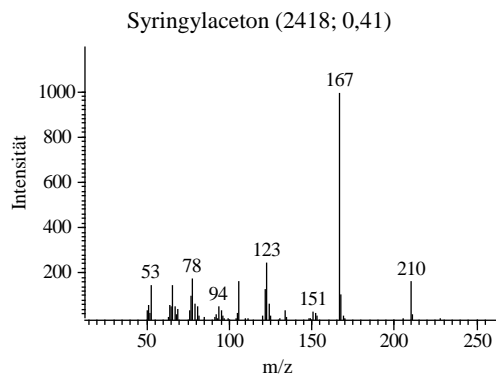
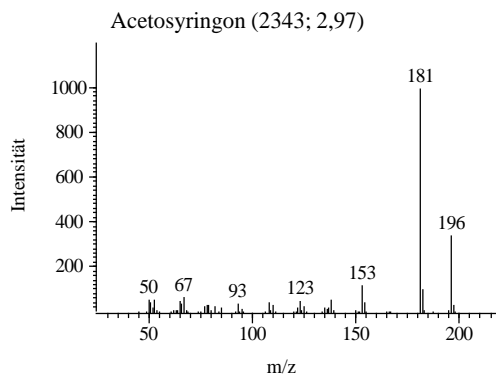
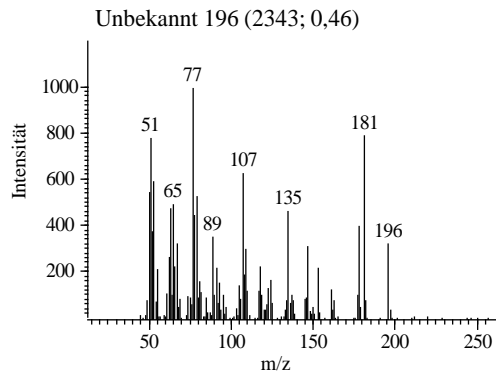
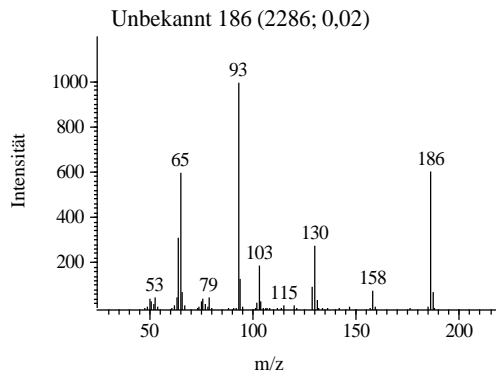


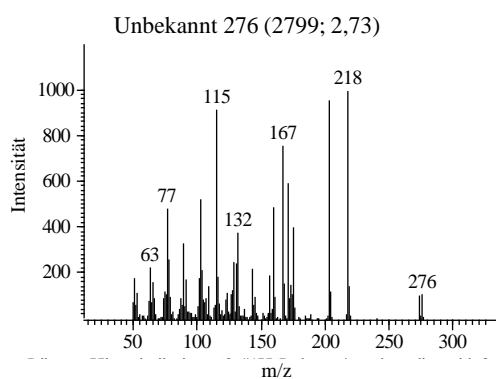
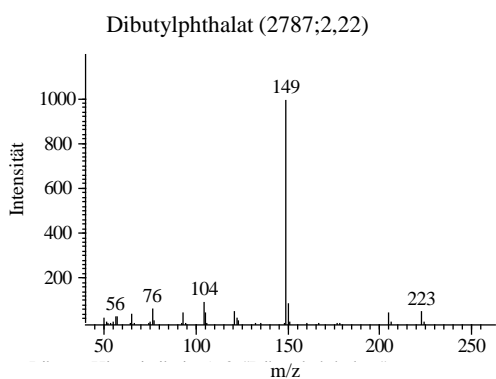
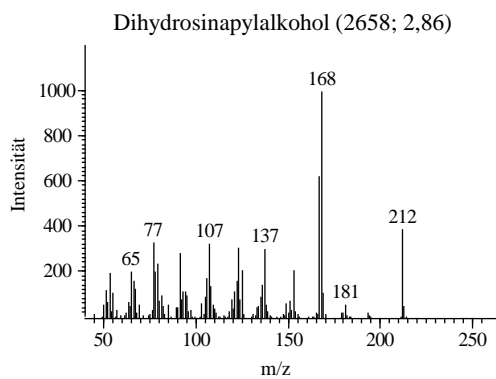
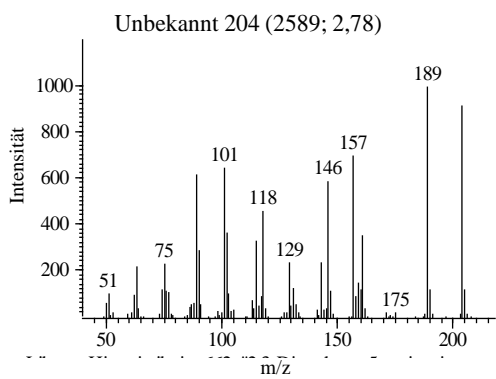
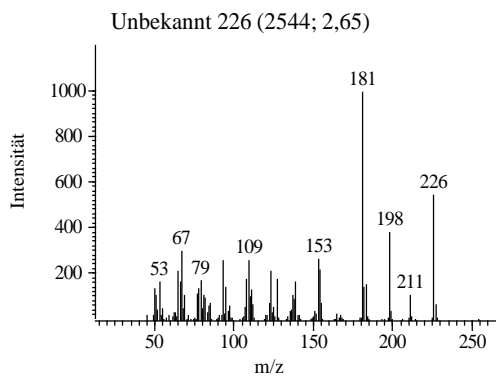
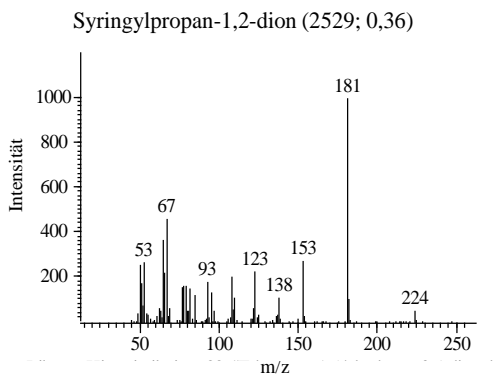
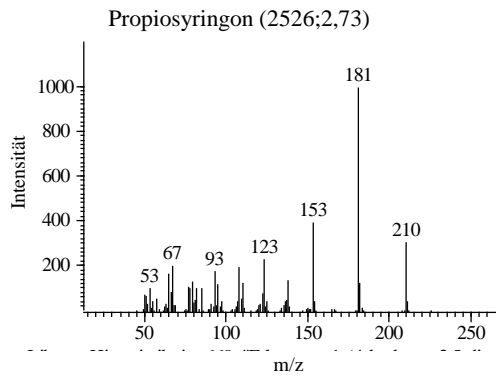
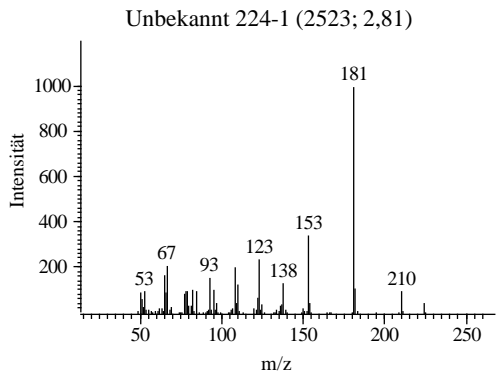


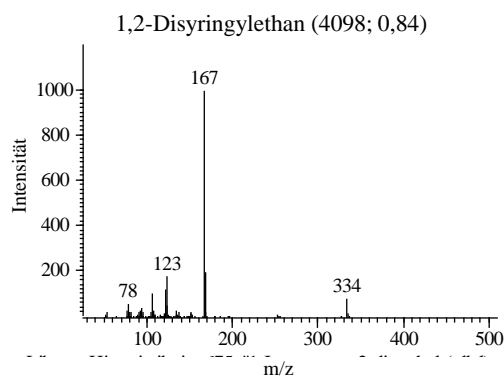
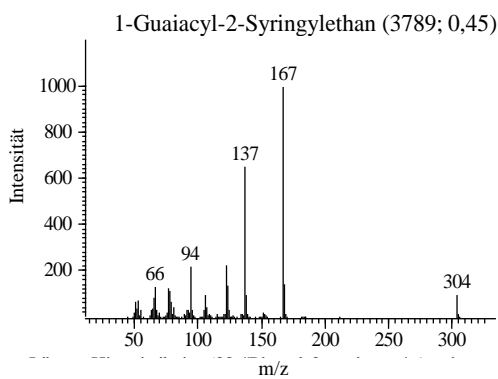
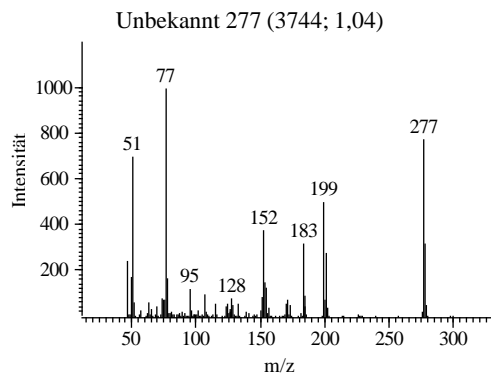
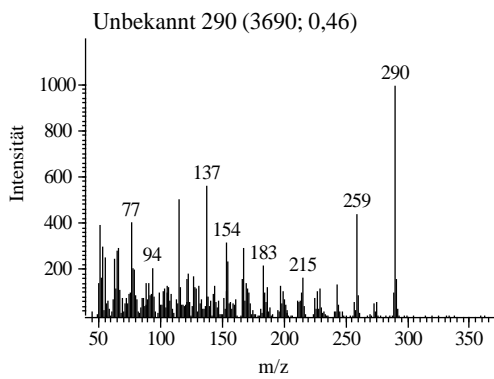
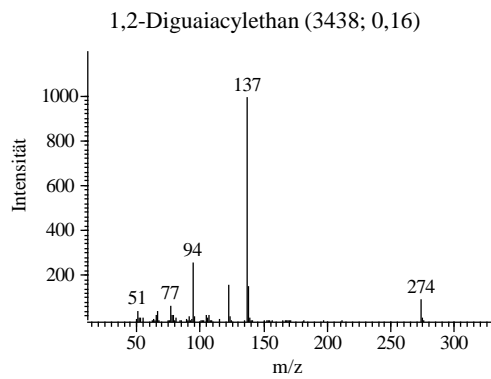
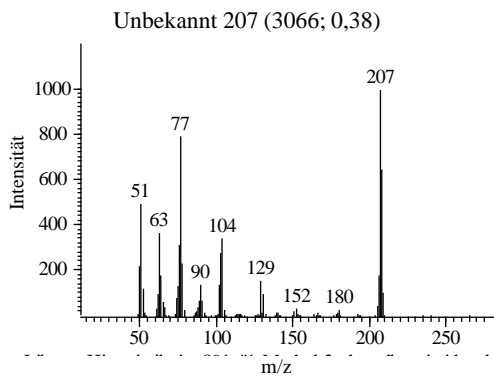
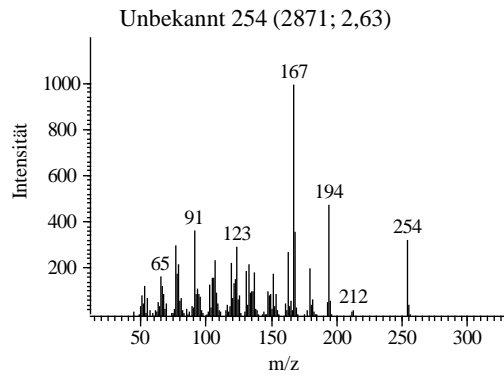
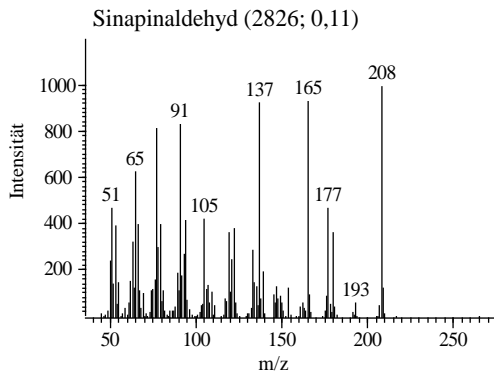


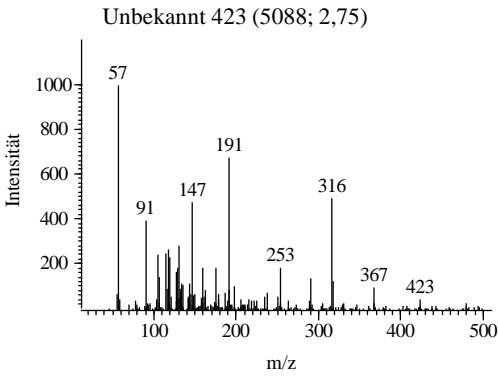












8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Struktur der Cellulose	6
Abbildung 2: Modellvorstellung einer Ligninstruktur von Buchenholz nach Nimz	8
Abbildung 3: Struktur der Monolignole	9
Abbildung 4: Nomenklatur monomerer und dimerer Ligninbruchstücke	10
Abbildung 5: Lignin-Kohlenhydrat-Komplex (LCC)	12
Abbildung 6: Vereinfachtes Fließdiagramm des Sulfatverfahrens	15
Abbildung 7: Reaktionen im Rückgewinnungskessel nach Na ₂ SO ₄ -Zugabe	16
Abbildung 8: Reaktion während der Kaustifizierung	16
Abbildung 9: Rückgewinnung des Calciumhydroxids	17
Abbildung 10: Intermediat-Bildung des Chinonmethids aus phenolischen Strukturen	17
Abbildung 11: Reaktionen des Chinonmethid-Intermediats	18
Abbildung 12: Nucleophile Addition von HS ⁻ an dem Chinonmethid-Intermediat	19
Abbildung 13: Eliminierung an dem Chinonmethid-Intermediat	19
Abbildung 14: β-O-4'-Spaltung nicht-phenolischer Strukturen	20
Abbildung 15: Demethylierung an den Methoxygruppen der Aromaten	20
Abbildung 16: Kondensationsreaktion zur Diarylmethanstruktur	21
Abbildung 17: Kondensation von externen und internen Nucleophilen an das Chinonmethid-Intermediat	22
Abbildung 18: Mögliche Kondensationsprodukte aus dem Kraft-Verfahren	22
Abbildung 19: Vereinfachtes Fließdiagramm des Organosolv-Verfahrens	27
Abbildung 20: Spaltung der phenolischen α-Arylether-Bindung während des Organosolv-Verfahrens	29
Abbildung 21: Spaltung der phenolischen β-Arylether-Bindung während des Organosolv-Verfahrens	30
Abbildung 22: Darstellung eines Hibbert-Ketons	30
Abbildung 23: Reaktionen der Cellulose und Hemicellulosen während des Organosolv-Verfahrens	31

Abbildung 24: Intermolekulare Kondensationsreaktionen durch direkte Spaltung der α -Aryletherbindung und Bildung eines Benzylcarbokations	32
Abbildung 25: Intramolekulare Kondensationsreaktionen während des Organosolv-Verfahrens	32
Abbildung 26: Bestimmung des pH-Wertes in den unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens	45
Abbildung 27: Bestimmung der Trockenmasse in den unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens	47
Abbildung 28: Überprüfung der Abhängigkeit von Trockenmasse und pH-Wert.....	48
Abbildung 29: HS-GC-MS; Chromatogramme der Ablaugen der 4. und der 8.Charge aus dem Kraft-Verfahren.....	49
Abbildung 30: Strukturen des 4-Terpineols und des α -Terpineols	50
Abbildung 31: Disproportionierung des Dimethyldisulfids.....	51
Abbildung 32: Peakflächen verschiedener flüchtiger Inhaltsstoffe in unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens mittels HS-GC-MS	52
Abbildung 33: Bestimmung des Ligningehaltes in den unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens	54
Abbildung 34: Sukzessive Veraschung mit Bestimmung des Aschegehalts bis 600°C	57
Abbildung 35: Bestimmung der Anorganik; Gehalt von Natrium und Kalium.....	60
Abbildung 36: Bestimmung des Schwefelgehalts mittels ICP-OES.....	61
Abbildung 37: Untersuchung zur Abhängigkeit vom Klason-Lignin und Schwefel.....	62
Abbildung 38: Titrationskurven der Ablauge aus dem Kraft-Verfahren	65
Abbildung 39: Saure Hydrolyse der Polysulfide.....	66
Abbildung 40: Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure	67
Abbildung 41: Schema zur Veranschaulichung der sukzessiven Fällung.....	68
Abbildung 42: Niederschlagsmenge der sukzessiven Fällung.....	69
Abbildung 43: Schema zur vereinfachten sukzessiven Fällung.....	71
Abbildung 44: Massenbilanz von Natrium und Schwefe.....	72
Abbildung 45: Sukzessives Erhitzen unterschiedlicher pH-Stufen mit Bestimmung des Rückstands bei 600°C	73
Abbildung 46: Einfluss des Nachwaschens des Niederschlags nach der Fällung bis pH 2; ...	76

Abbildung 47: GC-Chromatogramm der Hexan-Extraktion nach pH 2 – Fällung	78
Abbildung 48: Massenspektrum des Signals der Hexan-Extraktion nach pH 2 - Fällung.....	79
Abbildung 49: Extraktion des Filtrats aus der Fällung bis pH 2	80
Abbildung 50: Bestimmung leichtflüchtiger Verbindungen mit HS-GC-MS; Chromatogramm der Ablauge OSA 1 aus dem Organosolv-Verfahren	88
Abbildung 51: Vergleich der Peakflächen verschiedener Inhaltsstoffe unterschiedlicher Chargen des Organosolv-Verfahrens mittels HS-GC-MS	89
Abbildung 52: Bestimmung des Ligningehalts in den zwei Chargen des Organosolv-Verfahrens	91
Abbildung 53: Schematische Darstellung der Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren durch Destillation.....	94
Abbildung 54: Schematische Darstellung der Fraktionierung der Ablauge aus dem Organosolv-Verfahren durch Zugabe von Wasser.....	95
Abbildung 55: Ausbeute wasserunlöslicher Verbindungen nach Fraktionierung der Organosolv-Ablauge	96
Abbildung 56: Vergleich des Schwefelgehalts in der Fraktion Organosolv-Lignin (OSL) und in der Ablauge OSA 2	97
Abbildung 57: Darstellung der Zusammensetzung der Fraktion OSL in Bezug auf den Ligningehalt in der Probe	98
Abbildung 58: Ausschnitt aus dem 2D-GC-Chromatogramm der Fraktion OSL.....	100
Abbildung 59: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Thermolyse.....	104
Abbildung 60: Ausbeute der Fraktionen nach Thermolyse (bis 600°C) der Organosolv-Ablauge	105
Abbildung 61: Vergleich der Chromatogramme der Kondensate aus Kühlfalle und Rohr nach Thermolyse der Organosolv-Ablauge bei 600°C	106
Abbildung 62: Ausschnitt aus dem 2D-Chromatogramm des Kondensats aus dem Quarzrohr nach Thermolyse der Organosolv-Ablauge	107
Abbildung 63: Massenspektrum einer Substanz aus der thermolysierten Ablauge OSA	112
Abbildung 64: Struktur und Hauptfragmente des Dimers 1-Guaiacyl-2-Syringylethan.....	113
Abbildung 65: Massenspektren des cis- und trans-Isomers eines 4-(Propen-1-yl)syringol.....	114
Abbildung 66: Fragmentierung des 4-(Propen-1-yl)syringol.....	115

Abbildung 67: Massenspektren, die sich nicht in Fragmenten, sondern nur in den Intensitäten unterscheiden	116
Abbildung 68: Vergleich der Chromatogramme von der Thermolyse der Organosolv-Ablauge sowie des isolierten Organosolv-Lignins	118
Abbildung 69: Vergleich der Chromatogramme der und des Organosolv-Lignins vor und nach der Thermolyse	123
Abbildung 70: Aufbau des Röhrenofens zum Vergleich von Pyrolyse und Thermolyse	125
Abbildung 71: Vergleich der Chromatogramme von Thermolyse und Pyrolyse der Organosolv-Ablauge bei 400°C	127
Abbildung 72: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Thermolyse	148
Abbildung 73: Aufbau des Röhrenofens zum Vergleich von Pyrolyse und Thermolyse	149

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung verschiedener Hölzer	5
Tabelle 2: Nicht-glucosidische Einheiten der Hemicellulosen in verschiedenen Hölzern	6
Tabelle 3: Anteile der Monolignole in verschiedenen Pflanzenarten	9
Tabelle 4: Bindungsarten im Nadel- und Laubholz	10
Tabelle 5: Funktionelle Gruppen im Nadelholz	12
Tabelle 6: Organosolv-Aufschlüsse aus der Literatur	28
Tabelle 7: Vergleich leichtflüchtiger Verbindungen in den Chargen des Kraft-Verfahrens ...	50
Tabelle 8: Bestimmung des Rückstands der unterschiedlichen Chargen des Kraft-Verfahrens nach Erhitzen auf 600°C;.....	59
Tabelle 9: Dissoziationskonstanten von Verbindungen, die in Ablaugen enthalten sind	65
Tabelle 10: Bestimmung des Rückstands nach Erhitzen der Fraktionen nach pH-Fällung bis 600°C.....	74
Tabelle 11: Katalysatormengen in den verwendeten Chargen der Ablauge des Organosolv-Verfahrens	86
Tabelle 12: Bestimmung der Trockenmasse und des pH-Werts in den Ablaugen aus dem Organosolv-Verfahren	87
Tabelle 13: Destillation der Ablaugen aus dem Organosolv-Verfahren	87
Tabelle 14: Übersicht der Verbindungen, die in der Fraktion des Organosolv-Lignins (OSL) identifiziert werden konnten	101
Tabelle 15: Übersicht der Substanzen in der Organosolv-Ablauge nach Thermolyse bei 600°C	108
Tabelle 16: Massenbilanz der Thermolysen von der Organosolv-Ablauge sowie des isolierten Organosolv-Lignins.....	117
Tabelle 17: Thermolyseprodukte des isolierten Organosolv-Lignins (600°C)	119
Tabelle 18: Massenbilanz der Proben nach Thermolyse und Pyrolyse.....	126
Tabelle 19: Übersicht der enthaltenen Verbindungen in der Pyrolyse- und Thermolyseprobe der Organosolv-Ablauge	128
Tabelle 20: Bedingungen für die Messungen am HS-GC-MS.....	143
Tabelle 21: Bedingungen für den Mikrowellenaufschluss.....	145

Tabellenverzeichnis

Tabelle 22: Messbedingungen ICP-OES.....	146
Tabelle 23: System und Bedingungen GCxGC-(TOF)MS	150

10. Literatur

- [1] Verband der chemischen Industrie e.V.; Factbook 05 - Die Formel Ressourceneffizienz, Berlin, **2012**.
- [2] BP p.l.c.; BP Statistical Review of World Energy 2015, London, **2015**.
- [3] Verband der chemischen Industrie e.V.; Rohstoffbasis der chemischen Industrie:Daten und Fakten, Berlin, **2016**.
- [4] RISI, "World pulp annual historical data - Excerpt 2013", zu finden unter http://www.risiinfo.com/Marketing/ahd/Excerpts/world_pulp.pdf, **2013**.
- [5] Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH; Rosenthal Brennlauge Laugenanalytik_Auszug, **2012**.
- [6] S. Narra, F. Logsch, C. Glaser, P. Ay in *Effizient, umweltverträglich, dezentral - neue Konzepte für die Nutzung von biogenen Festbrennstoffen, Bd. 2* (Hrsg.: Daniela Thrän, Diana Pfeiffer), **2015**.
- [7] *Gülzower Fachgespräche, Bd. 31*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR); Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek, Gülzow, Hannover, **2009**.
- [8] R. J. Gosselink, E. de Jong, B. Guran, A. Abächerli; Co-ordination network for lignin—standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN), *Industrial Crops and Products* **2004**, *20*, 121–129.
- [9] H. Sixta; Handbook of pulp:Volume 2, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Chichester, **2006**.
- [10] Food and Agriculture Organization; Global forest resources assessment 2010:Main report, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, **2010**.
- [11] H. Sixta; Handbook of pulp:Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Chichester, **2006**.
- [12] E. Sjöström; Wood chemistry:Fundamentals and applications, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, **1993**.
- [13] G. Krüger; Lignin – seine Bedeutung und Biogenese, *Chemie in unserer Zeit* **1976**, *10*, 21–29.

- [14] G. Brunow, A. Steinbüchel, M. Hofrichter in *Biopolymers Online* (Hrsg.: A. Steinbüchel), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2005**.
- [15] D. Fengel, G. Wegener; *Wood:Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Kessel, Norbert, Dr., Remagen, **2003**.
- [16] R. Shmulsky, P. D. Jones; *Forest products and wood science:An introduction*, 6. Aufl., Wiley-Blackwell, Chichester, West Sussex, U.K., Ames, Iowa, **2011**.
- [17] S. A. Rydholm; *Pulping processes*, R.E. Krieger, Malabar, Fla., **1985**, ©**1965**.
- [18] K. Saitoh, K. Sera, K. Matsui; The changes of the composition of elements in beech leaves during its growth at Shirakami-Sanchi world heritage area, *Int. J. PIXE* **2009**, *19*, 55–60.
- [19] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson (Hrsg.) *Pulp and paper chemistry and technology:Wood chemistry and wood biotechnology*, Walter de Gruyter, Berlin, **2009**.
- [20] I. A. Pearl; *The Chemistry of Lignin*, Dekker, **1967**.
- [21] H. Nimz; Beech lignin. Draft of a constitution scheme, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 336–344.
- [22] K. Freudenberg; Lignin: Its constitution and formation from p-hydroxycinnamyl alcohols, *Science* **1965**, *148*, 595–600.
- [23] E. Sjöstrom, R. Alen (Hrsg.) *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, Springer Verlag, Berlin, **1999**.
- [24] Sarkanen, K. V., C. H. Ludwig; *Lignins:Occurrence, formation, structure and reactions*, Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [25] N. Terashima, K. Fukushima in *Forage cell wall structure and digestibility*.
- [26] S. Y. Lin, C. W. Dence (Hrsg.) *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1992**.
- [27] M. Erickson, S. Larsson, G. E. Miksche; Analysis using gas-chromatography of lignin oxidation-products .8. Structure of spruce lignin, *Acta Chemica Scandinavica* **1973**, *27*, 903–914.
- [28] D. S. Argyropoulos, L. Jurasek, L. Křištofová, Z. Xia, Y. Sun, E. Paluš; Abundance and Reactivity of Dibenzodioxocins in Softwood Lignin, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 658–666.

-
- [29] P. Azadi, O. R. Inderwildi, R. Farnood, D. A. King; Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 506–523.
- [30] M. Crocker; Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals, RSC Publishing, Cambridge, **2010**.
- [31] P. Karhunen, P. Rummakko, J. Sipilä, G. Brunow, I. Kilpeläinen; Dibenzodioxocins; a novel type of linkage in softwood lignins, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 169–170.
- [32] P. Karhunen, P. Rummakko, J. Sipilä, G. Brunow, I. Kilpeläinen; The formation of dibenzodioxocin structures by oxidative coupling. A model reaction for lignin biosynthesis, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 4501–4504.
- [33] A. Bjorkman; Finely divided wood. III. Extraction of lignin-carbohydrate complexes with neutral solvents, *Sven. Papperstidn.* **1957**, *60*, 243–251.
- [34] O. Eriksson, B. O. Lindgren; About the linkage between lignin and hemicelluloses in wood, *Sven. Papperstidn.* **1977**, *80*, 59–63.
- [35] B. Kosikova, D. Joniak, L. Kosakova; The properties of benzyl ether bonds in the lignin-saccharidic complex isolated from spruce, *Holzforschung* **1979**, *33*, 11–14.
- [36] N. Takahashi, T. Koshijima; Molecular properties of lignin-carbohydrate complexes from beech (*Fagus crenata*) and pine (*Pinus densiflora*) woods, *Wood Sci. Technol.* **1988**, *22*, 177–189.
- [37] G. F. Zakis; Functional analysis of lignins and their derivatives, TAPPI Press, Riga, **1994**.
- [38] C. Crestini, F. Melone, M. Sette, R. Saladino; Milled Wood Lignin: A Linear Oligomer, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 3928–3935.
- [39] J. Banoub, Delmas, Guo-Hua, Jr., N. Joly, G. MacKenzie, N. Cachet, B. Benjelloun-Mlayah, M. Delmas; A critique on the structural analysis of lignins and application of novel tandem mass spectrometric strategies to determine lignin sequencing, *J. Mass Spectrom.* **2015**, *50*, 5–48.
- [40] W. Fuchs; Die Chemie des Lignins, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1926**.
- [41] K. Freudenberg; Research on lignin, *Fortschr Chem Org Naturst* **1962**, *20*, 41–72.
- [42] D. Fengel, G. Wegener; Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions, **1984**.

- [43] Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH, "Produktionsprozesse", zu finden unter <http://www.zpr.de/ProductionProcesses.aspx>.
- [44] E. Adler; Lignin chemistry—past, present and future, *Wood Sci. Technol.* **1977**, *11*, 169–218.
- [45] J. L. McCarthy, A. Islam in *ACS Symposium Series* (Hrsg.: W. G. Glasser, R. A. Northey, T. P. Schultz), American Chemical Society, Washington, DC, **1999**.
- [46] C. J. Biermann; Handbook of pulping and papermaking, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, **1996**.
- [47] Dahl, C. F., US296935.
- [48] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson (Hrsg.) *Pulp and paper chemistry and technology: Pulping chemistry and technology*, Walter de Gruyter, Berlin, **2009**.
- [49] J. Blechschmidt; Taschenbuch der Papiertechnik, 2. Aufl., Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., München, **2013**.
- [50] A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen; Organosolv pulping — methods and pulp properties, *Biomass* **1987**, *13*, 45–65.
- [51] H. Faustino, N. Gil, C. Baptista, A. P. Duarte; Antioxidant Activity of Lignin Phenolic Compounds Extracted from Kraft and Sulphite Black Liquors 3, *Molecules* **2010**, *15*, 9308–9322.
- [52] W. Sandermann; Naturharze Terpentinöl · Tallöl: Chemie und Technologie, 1. Aufl., Springer Berlin, Berlin, **2014**.
- [53] J. Gierer; Reactions of lignin during pulping. Description and comparison of conventional pulping processes, *Sv. Papperstidn.* **1970**, *73*, 571–596.
- [54] M. N. Belgacem, A. Gandini; Monomers, polymers and composites from renewable resources, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, Boston, **2008**.
- [55] J. Gierer; Chemistry of Delignification .1. General Concept and Reactions During Pulping, *Wood Science and Technology* **1985**, *19*, 289–312.
- [56] J. Gierer, S. Ljunggren; The reactions of lignin during sulfate pulping. Part 17. Kinetic treatment of the formation and competing reactions of quinone methide intermediates, *Sven. Papperstidn.* **1979**, *82*, 503–512.

-
- [57] T. J. Fullerton; The condensation reactions of lignin model compounds in alkaline pulping liquors, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1987**, 7, 441–462.
- [58] J. Gierer; The chemistry of delignification. A general concept. Part I, *Holzforschung* **1982**, 36, 43–51.
- [59] J. Marton; The structure of kraft lignin, *Tappi* **1964**, 47, 713–719.
- [60] J. Gierer, I. Noren; Course of delignification during kraft pulping, *Holzforschung* **1980**, 34, 197–200.
- [61] J. Gierer; Chemical aspects of kraft pulping, *Wood Sci. Technol.* **1980**, 14, 241–266.
- [62] J. Gierer, S. Ljunggren; The reactions of lignins during sulfate pulping. Part 16. The kinetics of the cleavage of β -aryl ether linkages in structures containing carbonyl groups, *Sven. Papperstidn.* **1979**, 82, 71–81.
- [63] P. Axegaard, J. E. Wiken; Delignification studies - factors affecting the amount of "residual lignin", *Sven. Papperstidn.* **1983**, 86, R178-R184.
- [64] G. Gellerstedt, J. Pranda, E.-L. Lindfors; Structural and molecular properties of residual birch kraft lignins, *J. Wood Chem. Technol.* **1994**, 14, 467–482.
- [65] A. J. Ragauskas, "Lignin", zu finden unter http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/lignin%20overview.pdf.
- [66] J. Gierer; Aryl migrations during pulping, *J. Wood Chem. Technol.* **1992**, 12, 367–386.
- [67] J. Gierer, S. Waennstroem; Formation of ether bonds between lignins and carbohydrates during alkaline pulping processes, *Holzforschung* **1986**, 40, 347–352.
- [68] M. Helander, H. Theliander, M. Lawoko, G. Henriksson, L. Zhang, M. E. Lindström; Fractionation of technical lignin: Molecular mass and pH effects, *Bioresources* **2013**, 8, 2270–2282.
- [69] R. Pastusiak, Technische Universität München, **2003**.
- [70] B. L. Browning; The chemistry of wood, R.E. Krieger Pub. Co., Huntington, N.Y., **1963**.
- [71] V. C. Uloth, J. T. Wearing; Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration. I: Laboratory test results, *Pulp & Paper Canada* **1989**, 90, 67–71.

- [72] J. C. Villar, A. Caperos, F. García-Ochoa; Precipitation of Kraft Black Liquors by Alcohol-Calcium Solutions, *Separation Science and Technology* **1996**, *31*, 1721–1739.
- [73] H. R. Ghatak, P. P. Kundu, S. Kumar; Thermochemical comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation from soda black liquor of agricultural residues, *Thermochimica Acta* **2010**, *502*, 85–89.
- [74] Santos, Patrícia S.B. dos, X. Erdocia, D. A. Gatto, J. Labidi; Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation, *Industrial Crops and Products* **2014**, *55*, 149–154.
- [75] G. Gellerstedt, E. L. Lindfors; Structural-Changes in Lignin During Kraft Pulping, *Holzforschung* **1984**, *38*, 151–158.
- [76] M. M. Ibrahim, S. B. Chuah, W. W. Rosli; Characterization of lignin precipitated from the soda black liquor of oil palm empty fruit bunch fibers by various mineral acids, *ASEAN JOURNAL ON SCIENCE AND TECHNOLOGY FOR DEVELOPMENT* **2004**, *21*, 57–68.
- [77] A. Garcia, A. Toledano, L. Serrano, I. Egues, M. Gonzalez, F. Marin, J. Labidi; Characterization of lignins obtained by selective precipitation, *Separation and Purification Technology* **2009**, *68*, 193–198.
- [78] A. Toledano, X. Erdocia, L. Serrano, J. Labidi; Influence of extraction treatment on olive tree (*Olea europaea*) pruning lignin structure, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2013**, *32*, 1187–1194.
- [79] Alriols, M. Gonzalez, A. Tejado, M. Blanco, I. Mondragon, J. Labidi; Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process, *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2009**, *148*, 106–114.
- [80] H. Wallmo, T. Richards, H. Theliander; An investigation of process parameters during lignin precipitation from kraft black liquors: A step towards an optimised precipitation operation 3, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2009**, *24*, 158–164.
- [81] D. K. Sharma, I. S. Goldstein; Reactivity Toward Phenol of Lignin from the Hydrolysis of Sweetgum Wood with Concentrated Sulfuric Acid, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1990**, *10*, 379–386.

-
- [82] A. Tejado, C. Peña, J. Labidi, J. M. Echeverria, I. Mondragon; Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis, *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1655–1663.
- [83] C. G. Boeriu, F. I. Fițigău, R. J. Gosselink, A. E. Frissen, J. Stoutjesdijk, F. Peter; Fractionation of five technical lignins by selective extraction in green solvents and characterisation of isolated fractions, *Industrial Crops and Products* **2014**, *62*, 481–490.
- [84] R. Morck, A. Reimann, K. P. Kringstad; Fractionation of Kraft Lignin by Successive Extraction with Organic-Solvents .3. Fractionation of Kraft Lignin from Birch, *Holzforschung* **1988**, *42*, 111–116.
- [85] K. Wang, F. Xu, R. C. Sun; Molecular Characteristics of Kraft-AQ Pulping Lignin Fractionated by Sequential Organic Solvent Extraction, *International Journal of Molecular Sciences* **2010**, *11*, 2988–3001.
- [86] R. Morck, H. Yoshida, K. P. Kringstad, H. Hatakeyama; Fractionation of Kraft Lignin by Successive Extraction with Organic-Solvents .1. Functional-Groups, C-13-Nmr-Spectra and Molecular-Weight Distributions, *Holzforschung* **1986**, *40*, 51–60.
- [87] H. Hofmann, G. Jander; Qualitative Analyse, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin [usw.], **1972**.
- [88] T. Kleinert, Tayenthal, K. V.; Über neuere Versuche zur Trennung von Cellulose und Inkrusten verschiedener Hölzer, *Z. Angew. Chem.* **1931**, *44*, 788–791.
- [89] J. H. Lora, S. Aziz; Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining, *Tappi J.* **1985**, *68*, 94–97.
- [90] T. N. Kleinert; Thermal delignification in ethanol-water mixtures, *Holzforsch. Holzverwert.* **1967**, *19*, 60–65.
- [91] Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP, "Lignocellulose-Bioraffinerie - Pilotanlage für Aufschluss von Lignocellulose und stoffliche Nutzung der Komponenten", zu finden unter <http://www.cbp.fraunhofer.de/de/ausstattung/modul-lignocellulose.html>.
- [92] T. N. Kleinert; Organosolv pulping with aqueous alcohol, *Tappi* **1974**, *57*, 99–102.
- [93] E. Muurinen; Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping, Oulun Yliopisto, Oulu, **2000**.

- [94] Die Bundesregierung; Roadmap Bioraffinerien: Roadmap Bioraffinerien Im Rahmen der Aktionspläne der Bundesregierung zur stofflichen und energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Rostock, **2014**.
- [95] Aronovsky, S. I., R. A. Gortner; The cooking process. IX. Pulping wood with alcohols and other organic reagents, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 1270–1276.
- [96] M. A. Gilarranz, F. Rodríguez, M. Oliet; Lignin Behavior During the Autocatalyzed Methanol Pulping of *Eucalyptus globulus* Changes in Molecular Weight and Functionality, *Holzforschung* **2000**, *54*.
- [97] M. Oliet, J. García, F. Rodríguez, M. Gilarranz; Solvent effects in autocatalyzed alcohol–water pulping, *Chemical Engineering Journal* **2002**, *87*, 157–162.
- [98] A. A. Pereira, G. F. Martins, P. A. Antunes, R. Conrado, D. Pasquini, A. E. Job, Curvelo, A. A. S., M. Ferreira, A. Riul, Constantino, C. J. L.; Lignin from sugar cane bagasse: extraction, fabrication of nanostructured films, and application, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 6652–6659.
- [99] J. I. Botello, M. A. Gilarranz, F. Rodriguez, M. Oliet; Wood fractionation by cooking in alcohol-water media, *Fifth european workshop on lignocellulosic and pulp*, **1998**, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- [100] L. Paszner, Behera, N. C.; Beating behavior and sheet strength development of coniferous organosolv fibers, *Holzforschung* **1985**, *39*, 51–61.
- [101] G. M. Elmas, S. Sonmez; Printability properties of some alkaline sulfite-anthraquinone-methanol handsheets, *Asian Journal of Chemistry* **2011**, *23*, 2515–2519.
- [102] M. A. Gilarranz, F. Rodríguez, M. Oliet, A. Santos, J. Tijero; Methanol-water pulping. influence of temperature on wood delignification rate, *Fifth european workshop on lignocellulosic and pulp*, **1998**, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- [103] O. Faix, W. Lange, O. Beinhoff; Orientierende Untersuchungen zum Organosolv-Aufschluß von Buchenholz mit einem Propandiol/Wasser-Gemisch, *Holz als Roh-und Werkstoff* **1984**, *42*, 245–252.
- [104] J. McGee; Chemicals from renewable resources: hemicellulose behavior during organosolv delignification of southern yellow pine, *Chemical Engineering Communications* **1982**, *19*, 49.

-
- [105] April, G. C., Kamal, M. M., Reddy, J. A., Bowers, G. H., Hansen, S. M.; Delignification with aqueous-organic solvents. Southern yellow pine, *Tappi* **1979**, *62*, 83–85.
- [106] R. Katzen, Fredrickson, R. E., Brush, B. F.; Alcohol pulping appears feasible for small increment capacity, *Pulp Pap.* **1980**, *54*, 144–149.
- [107] M. T. Holtzapple, A. E. Humphrey; The effect of organosolv pretreatment on the enzymic hydrolysis of poplar, *Biotechnol. Bioeng.* **1984**, *26*, 670–676.
- [108] A. L. Geng, F. X. Xin, J. Y. Ip; Ethanol production from horticultural waste treated by a modified organosolv method, *Bioresource Technology* **2012**, *104*, 715–721.
- [109] J. M. Lawther, R. C. Sun, W. B. Banks; Isolation and characterization of organosolv lignin under alkaline condition from wheat straw, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **1997**, *3*, 159–175.
- [110] A. Lindner, G. Wegener; Characterization of Lignins from Organosolv Pulping According to the Organocell Process Part 1. Elemental Analysis, Nonlignin Portions and Functional Groups, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1988**, *8*, 323–340.
- [111] G. H. Bowers, G. C. April; Aqueous 1-butanol delignification of southern yellow pine, *Tappi* **1977**, *60*, 102–104.
- [112] Schweers, Werner H. M.; Phenol pulping, *Chem. Technol.* **1974**, *4*, 490–493.
- [113] F. Xu, J.-X. Sun, R. Sun, P. Fowler, M. S. Baird; Comparative study of organosolv lignins from wheat straw, *Industrial Crops and Products* **2006**, *23*, 180–193.
- [114] T. J. McDonough; The chemistry of organosolv delignification, *TAPPI Solvent Pulping Seminar* **1992**, 1–17.
- [115] X. Pan (Hrsg.) *Organosolv biorefining platform for producing chemicals, fuels, and materials from lignocellulose: Role Green Chem. Biomass Process. Convers.*, John Wiley & Sons, Inc, **2013**.
- [116] M. C. Schroeter; Possible lignin reactions in the Organocell pulping process, *Tappi J.* **1991**, *74*, 197–200.
- [117] E. Sjöström, T. Janson, P. Haglund, B. Enström; The acidic groups in wood and pulp as measured by ion exchange, *J. polym. sci., C Polym. symp.* **1965**, *11*, 221–241.

- [118] T. J. McDonough; The chemistry of organosolv delignification, *Tappi J.* **1993**, 76, 186–193.
- [119] R. M. Ede, G. Brunow; Formic Acid/Peroxyformic Acid Pulping. III. Condensation Reactions of β -Aryl Ether Model Compounds in Formic Acid, *Holzforschung* **1989**, 43, 317–322.
- [120] A. Demirbas; Recovery of oily products from organic fraction of black liquor via pyrolysis, *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects* **2008**, 30, 1849–1855.
- [121] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang; Hydrothermal conversion of lignin: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 27, 546–558.
- [122] I. Brodzinski; Methodenentwicklung zur Charakterisierung von Pyrolyseölen aus Biomasse **2007**.
- [123] S. F. Elkalyoubi, N. A. Elshinnawy; Thermal-Behavior of Lignins Extracted from Different Raw-Materials, *Thermochimica Acta* **1985**, 94, 231–238.
- [124] F. L. Browne; Theories of the combustion of wood and its control **1958**.
- [125] L. Li, X. Luo; Pyrolysis of solid waste by thermogravimetric analysis, *Material Science Forum* **2010**, 658, 121–124.
- [126] TAPPI test methods, 1996-1997, TAPPI Press, Atlanta, Ga., **1996**.
- [127] TAPPI test methods; T 222 om-99 Determination of lignin in wood and pulp, TAPPI Press, Atlanta, Ga., **1998**.
- [128] E. Maekawa, T. Ichizawa, T. Koshijima; An Evaluation of the Acid-Soluble Lignin Determination in Analyses of Lignin by the Sulfuric Acid Method, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **1989**, 9, 549–567.
- [129] G. T. Saha, *Dissertation*, Universität Hamburg, Hamburg, **2010**.
- [130] A. G. Schoning; Absorptiometric determination of acid-soluble lignin in semichemical bisulfite pulp and in some woods and plants, *Svensk Papperstidn* **1965**, 68, 607–613.
- [131] L. Fuchs; Determination of furfural in the distillation of pentoses and uronic acids with hydrochloric and hydrobromic acids, *Monatsh. Chem.* **1950**, 81, 70–76.

-
- [132] D. C. Olk, M. C. Dancel, E. Moscoso, R. R. Jimenez, F. M. Dayrit; Accumulation of lignin residues in organic matter fractions of lowland rice soils: A pyrolysis-GC-MS study, *Soil science* **2002**, *167*, 590–606.
- [133] G. Jiang, D. J. Nowakowski, A. V. Bridgwater; Effect of the Temperature on the Composition of Lignin Pyrolysis Products, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4470–4475.
- [134] D. J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, D. Meier, P. de Wild; Lignin fast pyrolysis: results from an international collaboration, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *88*, 53–72.
- [135] J. C. del Río, A. Gutiérrez, J. Romero, M. J. Martínez, A. T. Martínez; Identification of residual lignin markers in eucalypt kraft pulps by Py-GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**, *58*, 425–439.
- [136] del Río, José C., A. Gutiérrez, M. Hernando, P. Landín, J. Romero, Á. T. Martínez; Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2005**, *74*, 110–115.
- [137] D. Oertel; Industrielle stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe:Sachstandsbericht zum Monitoring "Nachwachsende Rohstoffe TAB-Arbeitsbericht, *114*, **1997**.
- [138] Ökopool - Institut für Ökologie und Politik GmbH; Kritischer Papierbericht 2013 - Expertisen zur Entwicklung neuer und Weiterentwicklung bestehenden Umweltzeichen in Innovationsorientierten Produktgruppen:Teilleistung 17, Hamburg, **2013**.
- [139] Gesetz für den Ausbau Erneuerbarer Energien:EEG 2014, **2014**.
- [140] G. E. Annergren, A. Haglund, S. A. Rydholm; Composition and fuel value of black liquor, *Svensk Papperstidn.* **1968**, *71*, 497–504.
- [141] H. Sixta; Cellulose preparation and recycling of raw materials and auxiliaries by the Lenzinger magnesium bisulfite process, *Lenzinger Berichte*, *61*; Jg. 1986, 5.
- [142] B. Diekmann, E. Rosenthal; Energie:Physikalische Grundlagen ihrer Erzeugung, Umwandlung und Nutzung, 3. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2014**.
- [143] M. Kaltschmitt (Hrsg.) *Energie aus Biomasse:Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, NY, **2009**.
- [144] O. Wallberg, M. Linde, A.-S. Jönsson; Extraction of lignin and hemicelluloses from kraft black liquor, *Desalination* **2006**, *199*, 413–414.

- [145] T. Hirth, G. Unkelbach, M. Leschinsky; Stoffliche Nutzung von Lignin: Ein Beitrag zur ganzheitlichen stofflichen Nutzung von Biomasse: Teil 1: Hintergrund, Rohstoffe, Gewinnung und Nutzung unter Erhalt der polymeren Struktur, *Holztechnologie*, 53, **2012**.
- [146] S. Horner; Informationen zum Prozess der Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal: persönliches Gespräch, **2015**, Blankenstein.
- [147] H.-G. Franck, J. W. Stadelhofer; Industrielle Aromatenchemie: Rohstoffe · Verfahren · Produkte, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **1987**.
- [148] T. Hirth; Lignin als Aromatenquelle, Stuttgart, **2009**.
- [149] J. Lora, W. Glasser; Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials, *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, 10, 39–48.
- [150] B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm (Hrsg.) *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2005**.
- [151] Lingren, C. T., M. E. Lindstroem; The kinetics of residual delignification and factors affecting the amount of residual lignin during kraft pulping, *J. Pulp Pap. Sci.* **1996**, 22, J290-J295.
- [152] H.-D. Belitz, W. Grosch; Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1982**.
- [153] G. Eisenbrand, P. Schreier, A. H. Meyer; RÖMPP Lexikon Lebensmittelchemie, 2. Auflage, 2006, Thieme, **2014**.
- [154] A. H. Conner, J. W. Rowe; Neutrals in southern pine tall oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1975**, 52, 334–338.
- [155] M. J. Antal, T. Leesomboon, W. S. Mok, G. N. Richards; Kinetic-Studies of the Reactions of Ketoses and Aldoses in Water at High-Temperature .3. Mechanism of Formation of 2-Furaldehyde from D-Xylose, *Carbohydrate Research* **1991**, 217, 71–85.
- [156] P. Tikka; Chemical Pulping Part 2, Recovery of chemicals and energy, **2008**.
- [157] E. W. Rutkowska, P. Wollboldt, G. Zuckerstatter, H. K. Weber, H. Sixta; Characterization of Structural Changes in Lignin During Continuous Batch Kraft Cooking of Eucalyptus Globulus, *Bioresources* **2009**, 4, 172–193.

-
- [158] L. Soderhjelm, T. Hausalo; Extensive analysis of strong black liquor, *Appita J.* **1996**, 49, 263–268.
- [159] M. M. Nassar; Thermal behavior of bagasse kraft black liquor, *Energy Sources* **2003**, 25, 837–844.
- [160] Sigma Aldrich; Guaiacol:Produktdatenblatt, **2015**.
- [161] P. H. Pfromm; Chloride and potassium in the kraft recovery cycle: a practical guide. Project F01706, subtask: Closed mill salt recovery-electro membrane processing, report 4 **1999**.
- [162] A. M. Minday, D. W. Reid, C. J. Brown (Hrsg.) *An overview of various strategies for balancing salt cake, chloride and potassium levels in an ECF kraft mill*, **1997**.
- [163] Z. Rappoport; CRC handbook of tables for organic compound identification, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Fla., **1967**.
- [164] E. Riedel, C. Janiak; Anorganische Chemie, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **2011** +.
- [165] U.S. National Library of Medicine, "TOXNET - Toxicology Data Network", zu finden unter <https://toxnet.nlm.nih.gov/>, **2016**.
- [166] S. Kromidas; HPLC richtig optimiert: Ein Handbuch für Praktiker, Wiley, **2012**.
- [167] A. Holleman, E. Wiberg; Lehrbuch der anorganischen Chemie, 6. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin [etc.], **1995**.
- [168] Carl Roth GmbH + Co KG; Sicherheitsdatenblatt: Ameisensäure 98 %.
- [169] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen; Einführung in die Technische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, **2009**.
- [170] E. de Hoffmann, V. Stroobant; Mass Spectrometry: Principles and Applications, Wiley, **2007**.
- [171] M. Binnewies, M. Jäckel; Allgemeine und anorganische Chemie, 1. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Heidelberg, **2004**.
- [172] B. Riediger; Die Verarbeitung des Erdöles, Springer, Berlin, Heidelberg, **1971**.
- [173] R. Sieber; Die Chemisch-Technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier-Industrie, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1943**.

- [174] T. H. M. Vu, R. Alen, H. Pakkanen; Delignification of bamboo (*Bambusa procera* acher) - Part 2. Characterisation of kraft black liquors from different cooking conditions, *Holzforschung* **2003**, 57, 619–626.
- [175] J. Gierer, O. LINDEBERG; Reactions of Lignin during Sulfate Pulping. Part XIX. Isolation and Identification of New Dimers from a Spent Sulfate Liquor, *Acta Chem. Scand. B* **1980**, 34.
- [176] E. Breitmaier, G. Jung, Breitmaier-Jung; Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur ; zahlreiche Formeln, Tabellen, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [177] J. Ganster; Von Duomeren bis Carbonfasern - Hochleistungsmaterialien aus Lignin?, Frankfurt am Main, **2013**.
- [178] M. Schweizer; Lignin in thermoplastischen Verbundwerkstoffen, Frankfurt am Main, **2013**.
- [179] M. Akgul, H. Kirci; An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar wood, *J. Environ. Biol.* **2009**, 30, 735–740.
- [180] K. V. Sarkanen; Chemistry of solvent pulping, *Tappi J.* **1990**, 73, 215–219.
- [181] I. König, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2016 (im Druck)**.
- [182] Sigma Aldrich; Triphenylmethanol: Produktdatenblatt, **2015**.
- [183] B. +Akash; Thermochemical Depolymerization of Biomass, *Procedia Computer Science* **2015**, 52, 827–834.
- [184] M. K. Bahng, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos; Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review, *Analytica Chimica Acta* **2009**, 651, 117–138.
- [185] K. Niemelä; Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor, Suomalainen Tiedekatemia, Helsinki, **1990**.
- [186] P. R. Patwardhan, R. C. Brown, B. H. Shanks; Understanding the Fast Pyrolysis of Lignin, *Chemsuschem* **2011**, 4, 1629–1636.
- [187] J. Cho, S. Chu, P. J. Dauenhauer, G. W. Huber; Kinetics and reaction chemistry for slow pyrolysis of enzymatic hydrolysis lignin and organosolv extracted lignin derived from maplewood, *Green Chem* **2012**, 14, 428–439.

-
- [188] S. Wu, G. Lv, R. Lou in *Applications of Gas Chromatography* (Hrsg.: R. Davarnejad), InTech, **2012**.
- [189] R. Lou, S.-B. Wu, G.-J. Lv; Fast pyrolysis of enzymatic/mild acidolysis lignin from moso bamboo, *BioResources* **2010**, *5*, 827–837.
- [190] M. Brebu, C. Vasile; Thermal degradation of lignin—a review, *Cellulose Chemistry & Technology* **2010**, *44*, 353.
- [191] A. V. Bridgwater; Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and bioenergy* **2012**, *38*, 68–94.
- [192] R. J. Evans, T. A. Milne, M. N. Soltys; Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels: III. Primary pyrolysis of lignin, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1986**, *9*, 207–236.
- [193] A. L. Waddams; *Chemische Produkte aus Erdöl: Zur Einführung und Übersicht*, Birkhäuser Basel, Basel, s.l., **1970**.
- [194] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST); Spectral Database of Organic Compounds (SDBS), **2016**, zu finden unter http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi.
- [195] U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America; NIST Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number 69, **2016**, zu finden unter <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [196] J. Ralph, R. D. Hatfield; Pyrolysis-GC-MS characterization of forage materials, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1991**, *39*, 1426–1437.
- [197] G. C. Galletti, P. Bocchini; Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of lignocellulose, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1995**, *9*, 815–826.
- [198] A. D. Pouwels, A. Tom, G. B. Eijkel, J. J. Boon; Characterisation of beech wood and its holocellulose and xylan fractions by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1987**, *11*, 417–436.
- [199] O. Faix, I. Fortmann, J. Bremer, D. Meier; Thermal degradation products of wood, *Holz als Roh-und Werkstoff* **1991**, *49*, 213–219.
- [200] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann; Thermal degradation products of wood, *Holz als Roh-und Werkstoff* **1990**, *48*, 281–285.

- [201] Q. Song, F. Wang, J. Cai, Y. Wang, J. Zhang, W. Yu, J. Xu; Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nickel-based catalysts via a fragmentation–hydrogenolysis process, *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 994–1007.
- [202] J.-i. Shimizu, M. Watanabe; Volatile components identified in the phenolic fractions of wines from Koshu and Zenkoji grapes, *Agricultural and Biological Chemistry* **1982**, *46*, 1447–1452.