

**Untersuchung von Lignin aus Papierabwässern  
mittels Py-GCxGC/TOF-MS und Ofenpyrolyse**



**DISSERTATION**

zur Erlangung der Doktorwürde

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Bergischen Universität Wuppertal

-Doktor der Naturwissenschaften-

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

**Katrin Netzel (M. Sc.)**

aus Karaganda

Wuppertal, Juni 2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20191104-152318-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20191104-152318-9>]

DOI: 10.25926/bqxj-fs86

[<https://doi.org/10.25926/bqxj-fs86>]

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit  
von Januar 2014 bis Juni 2019  
unter der Leitung von  
**Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling**  
im Arbeitskreis  
Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie  
und Analytische Chemie  
der Bergischen Universität Wuppertal

*„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.“*

Zitat Justus Freiherr von Liebig

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

Wuppertal, 21. Juni 2019

---

Katrin Netzel

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Hans-Willi Kling für die Betreuung der Arbeit und für die interessante Themenstellung. Insbesondere möchte ich mich für die vielen Diskussionen und Anregungen bedanken.

Herrn Professor Dr. Thorsten Benter und Herrn Prof. Dr. Fabian Mohr möchte ich für die freundliche Übernahme des Koreferats danken.

Ich bedanke mich bei der Firma Sappi Alfeld GmbH, der Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH sowie dem Fraunhofer Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP für die Bereitstellung der untersuchten Ablaugen.

Herrn Dr. Rainer Fülling danke ich für die Unterstützung und die zahlreichen Ratschläge zur Durchführung einiger Versuche.

Weiterhin danke ich Herrn Marvin Scolari, Frau M. Sc. Stephanie Seidel, Herrn Dr. Christian Lübke und Frau M. Sc. Svenja Ludwig für die zahlreichen fachlichen und persönlichen Gespräche und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich bedanke mich bei allen Studenten, die Beiträge zu dieser Arbeit in Form einer Bachelorarbeit, Masterarbeit und wissenschaftlichen Abschlussarbeit geleistet haben.

Danke an alle Mitarbeiter des Arbeitskreises „Management Chemischer Prozesse in der Industrie und Analytische Chemie“ sowie den Mitarbeitern des Zentralen Chemikalienlagers und der Werkstatt für die gute Zusammenarbeit und eine schöne Zeit in Wuppertal.

Vom ganzen Herzen bedanke ich mich bei meinem Ehemann Patrick Biernacki für die liebevolle Unterstützung und sein Verständnis, die mir das Studium sowie die Promotion ermöglicht hat. Auch bedanke ich mich herzlich bei meiner Familie für die stetige Motivation.

## **Abstract**

Crude oil is a fossil resource and is extracted by exploitation of underground sources. With an annual worldwide production volume of approx. 4.5 billion tonnes in 2016, crude oil represents one of the most important fossil resources, in addition to coal and natural gas. Today, the largest fraction of crude oil is used for energy production. Oil consumption has risen strongly in the last century and crude oil extraction is becoming more and more complex and expensive. Due to limited crude oil resources, the critical assessment of CO<sub>2</sub> emissions and the ever-increasing demand for energy, the need for clean energy sources and also alternative production-routes to platform chemicals are attracting growing attention.

In line with future sustainability demands the use of renewable biomass for materials and chemicals is becoming more and more relevant. Especially lignocellulosic biomass which does not compete with food or feed is a promising alternative, e.g. straw, grass and especially wood. Lignin, a raw material which naturally occurs as part of woody biomass is the second most abundant biopolymer in the world, accounting for approx. 30 % of wood. It is of particular interest to the chemical industry, as its structure is highly aromatic and it has a high carbon-to-hydrogen ratio. Methods to isolate cellulose from wood for papermaking are readily established in the paper and pulp industry. In this industry, modified lignin is obtained as a waste product in quantities of about 50 million tonnes per year worldwide. These technical lignins are primarily being burned to obtain additional process-energy and to recover the pulping chemicals.

To enable a material use of technical lignins in industry, the production of a uniform product is important. However, modified lignins usually have varied and high molecular weights and properties, depending on the pulping process and the type of lignocellulosic biomass. One possible approach to unify the different lignins is the pyrolytic decomposition process. As the functional aromatic structures are already present in lignin, the obtained pyrolysis oil could be used as a basis for platform chemicals and partially substitute crude oil.

The presented work shows the development and optimization of the analytical method Py-GCxGC/TOF-MS with the target to develop a powerful method for the analysis of lignin model compounds and technical lignins from paper production and to investigate the decomposition of higher molecular compounds. Organosolv lignin, kraft lignin and liginosulfonate waste liquors were chosen as representative samples for technical lignins. These selected technical lignins are analyzed using a flash pyrolysis technique (Py-GCxGC/TOF-MS), compared with each other and some parts of the pyrolysis products are qualified and quantified. Due to the exact qualification, the influences of the used process chemicals in paper production on the product spectrum can be identified. To allow a comparison with conventional pyrolysis techniques, all lignin substances are pyrolyzed by offline furnace pyrolysis. The comparing of the two techniques shows, insights for the technical implementation are gained. The target focus of this work is to understand the pyrolysis process under different conditions. Thereby enabling a better process-based control over the desired pyrolysis products in the future.

**Abkürzungsverzeichnis**

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
°C	Grad Celsius
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
ca.	circa
DL	Lignosulfonat
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
et al.	et alii
Fa.	Firma
g/mol	Gramm pro Mol
GCxGC	Zweidimensionale Gaschromatographie
Gew%	Gewichtsprozent
h	Stunde
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
ICP	Inductively-Coupled Plasma
kg	Kilogramm
kJ/mol	Kilo Joule pro Mol
MgSO <sub>4</sub>	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
min	Minute
Mio.	Millionen
Mrd.	Milliarden
MS	Massenspektrometer
ms	Millisekunde
MSTFA	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
n.b.	nicht bestimmt
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
NaOH	Natronlauge
NL	Niederlande
OS	Lignin aus Organosolv-Verfahren
PAN	Polyacrylnitril
PEG	Polyethylenglycol
PET	Polyethylenterephthalat
pH	potentia Hydrogenii
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
Py-GCxGC	Pyrolyse gekoppelt an GCxGC
RT	Raumtemperatur
SET	Single-Electron-Transfer Mechanismus
SL	Lignin aus Sulfatverfahren
t	Tonnen
TIC	Total Ion Current
TOF	Time of Flight
v. Chr.	vor Christus



## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b> .....	<b>3</b>
2.1. Nachwachsender Rohstoff - Lignin.....	3
2.1.1. natives Lignin - Vorkommen im Holz.....	3
2.2. Zellstoffindustrie - Gewinnung von Ligninablaugen.....	6
2.2.1. Sulfatverfahren.....	7
2.2.2. Sulfitverfahren.....	12
2.2.3. Organosolv-Verfahren .....	15
2.2.4. Verwendung von technischen Ligninen .....	19
2.3. Pyrolyse von Biomasse .....	22
2.3.1. Pyrolyse - Depolymerisation von Lignin .....	25
2.4. Verwendete analytische Verfahren.....	28
2.4.1. Komprehensive zweidimensionale Gaschromatographie (GCxGC/TOF-MS) .....	28
2.4.2. Pyrolyse-GC/MS (Py-GC/MS).....	31
2.4.3. Pyrolyse-GC/MS (Py-GC/MS) an Ligninen .....	35
<b>3. Zielsetzung</b> .....	<b>37</b>
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>38</b>
4.1. Entwicklung der Analytikmethode Py-GCxGC/TOF-MS.....	38
4.1.1. Anwendung der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik auf Lignin-Modellsubstanzen .....	40
4.1.2. Anwendung der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik auf hochmolekulare Verbindungen, wie Lignin.....	45
4.2. Py-GCxGC/TOF-MS von technischen Ligninen.....	48
4.2.1. Py-GCxGC/TOF-MS von Organosolv-Lignin (OS).....	49
4.2.2. Py-GCxGC/TOF-MS von Sulfatablauge (SL).....	56
4.2.3. Py-GCxGC/TOF-MS von Sulfitablauge (DL) .....	62
4.2.4. Vergleich der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik der verschiedenen Ablaugen .....	65
4.3. Offline Ofenpyrolyse von technischen Ligninen.....	67
4.3.1. Offline Ofenpyrolyse Organosolvablauge (OS).....	68
4.3.2. Offline Ofenpyrolyse Sulfatablauge (SL).....	76
4.3.3. Offline Ofenpyrolyse Sulfitablauge (DL) .....	85
4.3.4. Analytik der Kohlerückstände der Ofenpyrolyse.....	90
4.3.5. Vergleich der Offline Ofenpyrolyse von verschiedenen Ablaugen.....	94
4.4. Vergleich Py-GCxGC/TOF-MS mit der Offline Ofenpyrolyse .....	96
4.5. Möglichkeiten für eine Technische Umsetzung .....	98
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	<b>100</b>
<b>6. Ausblick</b> .....	<b>102</b>

<b>7. Experimentelles .....</b>	<b>103</b>
7.1. Eingesetzte Chemikalien.....	103
7.2. Synthese von Modellsubstanzen.....	105
7.2.1. $\beta$ -O-4'-Modellsubstanz.....	105
7.2.2. 5-5'-Modellsubstanz.....	107
7.3. Herstellung der Ligninproben aus den Ablaugen .....	109
7.3.1. Organosolv-Lignin (OS).....	109
7.3.2. Sulfatlignin (SL).....	109
7.3.3. Lignosulfonat (DL) .....	109
7.4. Entwicklung und Handhabung Py-GCxGC-TOF/MS .....	110
7.5. Durchführung der Ofenpyrolyse.....	114
7.6. Analytik-Geräte.....	115
7.6.1. GCxGC/TOF-MS-Messungen .....	115
7.6.2. Py-GCxGC/TOF-MS-Messungen .....	116
7.6.3. ICP-OES Messungen .....	116
7.6.4. MALDI-Messungen .....	118
7.6.5. IR-Messungen.....	118
7.6.6. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Messungen .....	118
7.6.7. Bestimmung des Aschegehalts.....	119
7.6.8. Karl-Fischer-Titration.....	119
7.6.9. pH-Wert Messungen .....	119
<b>8. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>120</b>
<b>9. Anhang.....</b>	<b>127</b>
9.1. Abbildungsverzeichnis .....	127
9.2. Tabellenverzeichnis .....	132
9.3. Qualifizierung der Py-GCxGC/TOF-MS Messungen (Py).....	134
9.3.1. Organosolv-Lignin (OS).....	135
9.3.2. Sulfatlignin (SL).....	139
9.3.3. Lignosulfonat (DL) .....	143
9.4. Qualifizierung der GCxGC/TOF-MS Messungen (Aq) .....	146
9.4.1. Organosolv-Lignin (OS).....	147
9.4.2. Sulfatlignin (SL).....	150
9.4.3. Lignosulfonat (DL) .....	154
9.5. Kalibriergeraden zur Quantifizierung der GCxGC-Messungen.....	155
9.5.1. Rohdaten Quantifizierung Py-GCxGC-TOF/MS.....	158
9.5.2. Rohdaten Quantifizierung GCxGC-TOF/MS.....	159
9.6. IR-Messungen .....	162

## 1. Einleitung

Die Anfänge der chemischen Industrie liegen um 1865 in der Chemie der Trockendestillate, wo durch Verkokung Rohstoffe, wie Teer, Schwefel und Koks gewonnen werden konnten. Der Treiber des Wandels war die Industrialisierung und die damit verbundene erhöhte Nachfrage nach chemischen Produkten. Durch den immer höherwerdenden Energiebedarf begannen die Menschen Kohle zu fördern bis schließlich das Erdöl sowie das Erdgas als günstigste Quellen für Energie und zur Herstellung chemischer Rohstoffe erschlossen wurden.

Das Erdöl ist ein fossiler Rohstoff und wird durch Ausbeutung unterirdischer Quellen gewonnen. Mit einer weltweiten Fördermenge von ca. 4,5 Mrd. Tonnen im Jahr 2016<sup>[1]</sup> stellt das Erdöl neben Kohle und Gas die bedeutendste Rohstoffquelle dar. Der Verbrauch ist in dem letzten Jahrhundert stark angestiegen. Derzeit werden ca. 580 Mio. t im Jahr des gefördert Rohöls für die Herstellung von Basischemikalien, wie Ethen, Propen, Buten und die sogenannten BTX-Aromaten, Benzol, Toluol und Xylol verarbeitet. Der größte Erdölanteil wird für die Energieerzeugung eingesetzt.<sup>[2]</sup> Die Förderung des Erdöls wird immer aufwändiger, da die Vorräte immer tiefer im Gestein vorhanden sind und wenig neue Ölfelder entdeckt werden. Durch den derzeit enormen Ölverbrauch und einem möglichen weiteren Anstieg, ist eine künftige Verknappung des Erdöls wahrscheinlich.

Aufgrund der endlichen Erdölressourcen, der kritischen Beurteilung der CO<sub>2</sub>-Emissionen und der weiter steigenden Nachfrage in der Energieversorgung, gewinnt die Notwendigkeit an sauberen Energiequellen sowie einer alternativen Basis für die Herstellung von Plattformchemikalien zunehmend an Aufmerksamkeit. Im Rahmen einer zukünftigen nachhaltigen Entwicklung werden nachwachsende Rohstoffe (Biomasse) immer häufiger als erneuerbare Quellen in Betracht gezogen. Deshalb ist die Oleochemie (Chemie der Fette und Öle) in den letzten Jahren immer gefragter geworden. Das Problem hierbei ist der Mangel an Fetten und Ölen und die Konkurrenz zur Lebensmittelindustrie. Auch die Produktvielfalt ist beschränkt da meist lineare Moleküle aus den Pflanzen gewonnen werden können, beispielsweise das Palmkernöl, welches bis zu 80 % aus dem Triglycerid der gesättigten Fettsäure Laurinsäure besteht.<sup>[3]</sup>

Um die Substitution des Erdöls teilweise oder komplett durch alternative biologische Rohstoffe zu ermöglichen, muss eine Sicherstellung der ausreichenden Mengen an nachwachsenden Rohstoffen erfolgen. Somit sind sogenannte „Non-Food“ Biomassen, wie Stroh, Gras und insbesondere Holz interessant.

Das Holz besteht aus Lignin, Hemicellulose und Cellulose. Das Lignin ist das zweithäufigste Biopolymer der Welt und macht einen Anteil von ca. 30 %<sup>[4]</sup> des Holzes aus. Die jährliche Biosyntheseleistung von Holz beträgt 20 Mrd. t pro Jahr<sup>[5]</sup> und liefert somit genügend Potential für die chemische Industrie als Erdölersatz. Auch der im Holz enthaltene Rohstoff Lignin ist von besonderem Interesse für die chemische Industrie, da die Struktur auf einem hohem Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis und einen hohen Anteil an Aromaten basiert.

Es sind bereits Verfahren vorhanden, welche die Cellulose aus dem Holz zur Papierherstellung isolieren. Nur allein durch die Zellstoffindustrie fällt das Lignin, zwar in veränderter Form, bedingt durch den Holzaufschluss, als Abfallprodukt in Mengen von ca. 50 Mio. t pro Jahr weltweit<sup>[6]</sup> an. Dieses wird bislang hauptsächlich verbrannt, um für den Prozess zusätzliche Energie zu erhalten und um die eingesetzten Aufschlusschemikalien zurückzugewinnen. Nur ein ganz geringer Teil des anfallenden Lignins wird stofflich genutzt, zum Beispiel zur Gewinnung von Vanillin.

Aber nicht nur die etablierten Papiergewinnungsverfahren produzieren Lignin. Auch die immer mehr an Bedeutung gewinnende Lignocellulose-Bioraffinerie beschäftigt sich mit der Zerlegung von Biomasse in deren Komponenten um die gewonnene Cellulose zu hydratisieren. Soll jedoch die Verarbeitung verschiedener Ligninquellen gewährleistet werden, müssen Untersuchungen zur Qualität und der Zusammensetzung der technischen Lignine in die Prozesskontrolle etabliert werden.

Da das Lignin ein natürlich erzeugtes Makromolekül ist und meist unterschiedliche Molekulargewichte je nach Gewinnungsverfahren aufweist, ist die Herstellung von einem einheitlichen Produktspektrum für die stoffliche Nutzung von großer Bedeutung. Hingegen sind alle Verfahren bislang auf die Herstellung der Cellulose optimiert.

Einen möglichen Ansatz, die unterschiedlichen Lignine und Rohstoffe zu vereinheitlichen, liefert der pyrolytische Zersetzungsprozess. So können monomere aromatische Verbindungen in Form des Pyrolyseöls gewonnen werden, welche dann zu verwertbaren Produkten analog der petrochemischen Industrie weiterverarbeitet werden können. Aber auch die entstehende Kohle kann zur Energiegewinnung verbrannt werden. Die Pyrolyse von Biomasse und besonders von Schnitten aus der Erdölrektifikation ist nicht unbekannt und ist in Form verschiedenster großtechnischer Anlagen bereits in die chemische Industrie integriert. Wobei die Pyrolyse von Biomasse komplexe Produktgemische mit deutlich anderen CHO-Verhältnissen, als bei Einsatz von Lignin, bedingt und diese eher als alternative Energiequellen genutzt werden. Die Pyrolyse von technischen Ligninen hingegen ist für die Herstellung von Basischemikalien, welche bedingt durch die Ligninstruktur bereits funktionelle Gruppen aufweisen, bedeutender. Diese sollte genauer untersucht werden, um gezielt Parameter zu definieren, die eine sinnvolle Prozesssteuerung zulassen, je nach gewünschter Produktzusammensetzung.

Unter den beschriebenen Aspekten hat der Rohstoff Lignin das größte Potential das Erdöl zunächst zum Teil zu substituieren und die Herstellung von Basischemikalien aus einer alternativen Quelle zu ermöglichen.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1. Nachwachsender Rohstoff - Lignin

Für die Bereitstellung alternativer Ressourcen gewinnt der Markt an nachwachsenden Rohstoffen immer mehr an Bedeutung. In Deutschland wurden bereits im Jahr 2005 insgesamt 2,7 Mio. t an nachwachsenden Rohstoffen verbraucht.<sup>[7]</sup> Zu den wichtigsten zählen Fette und Öle, Stärke, Zucker und Cellulose. Die Stärke und die Cellulose werden vor allem für die Nahrungsmittelindustrie und zur Papiergewinnung eingesetzt, wobei dem aus der Papierherstellung mit anfallendem Lignin bisher wenig Interesse gezeigt wird. Denn zur Zeit bestehen für Lignin nur wenige industrielle Verwendungsmöglichkeiten.<sup>[7][8]</sup>

Lignin beinhaltet als einziges Biopolymer aromatische Strukturen und befindet sich nicht in Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion, wodurch es als nachwachsender Rohstoff für die Gewinnung verschiedenster Plattformchemikalien, die bislang petrochemisch hergestellt werden, eine interessante Alternative darstellt.<sup>[8][9]</sup>

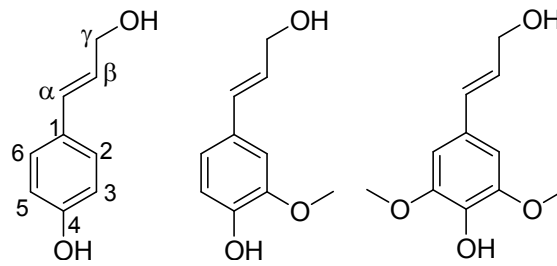
#### 2.1.1. natives Lignin - Vorkommen im Holz

Die Biosyntheseleistung zum Holz beträgt mehrere Milliarden Tonnen pro Jahr.<sup>[10][9]</sup> Dieses setzt sich hauptsächlich aus den drei Polymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin zusammen, wobei das Lignin für die Verholzung verantwortlich ist und dadurch dem Holz Stabilität und Robustheit verleiht.<sup>[11][12]</sup> Je nach Holzart variiert der Anteil des Lignins. In Nadelbäumen ist ca. 24 - 30 % Lignin enthalten und in Laubbäumen liegt der Anteil zwischen 18 % und 24 %, wodurch der Baum weicher wird.<sup>[4][13]</sup> Beispielhaft ist die Zusammensetzung einiger Hölzer in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1:** Zusammensetzung von Laub- und Nadelholz<sup>[14]</sup> in % bezogen auf Trockenmasse des Holzes

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

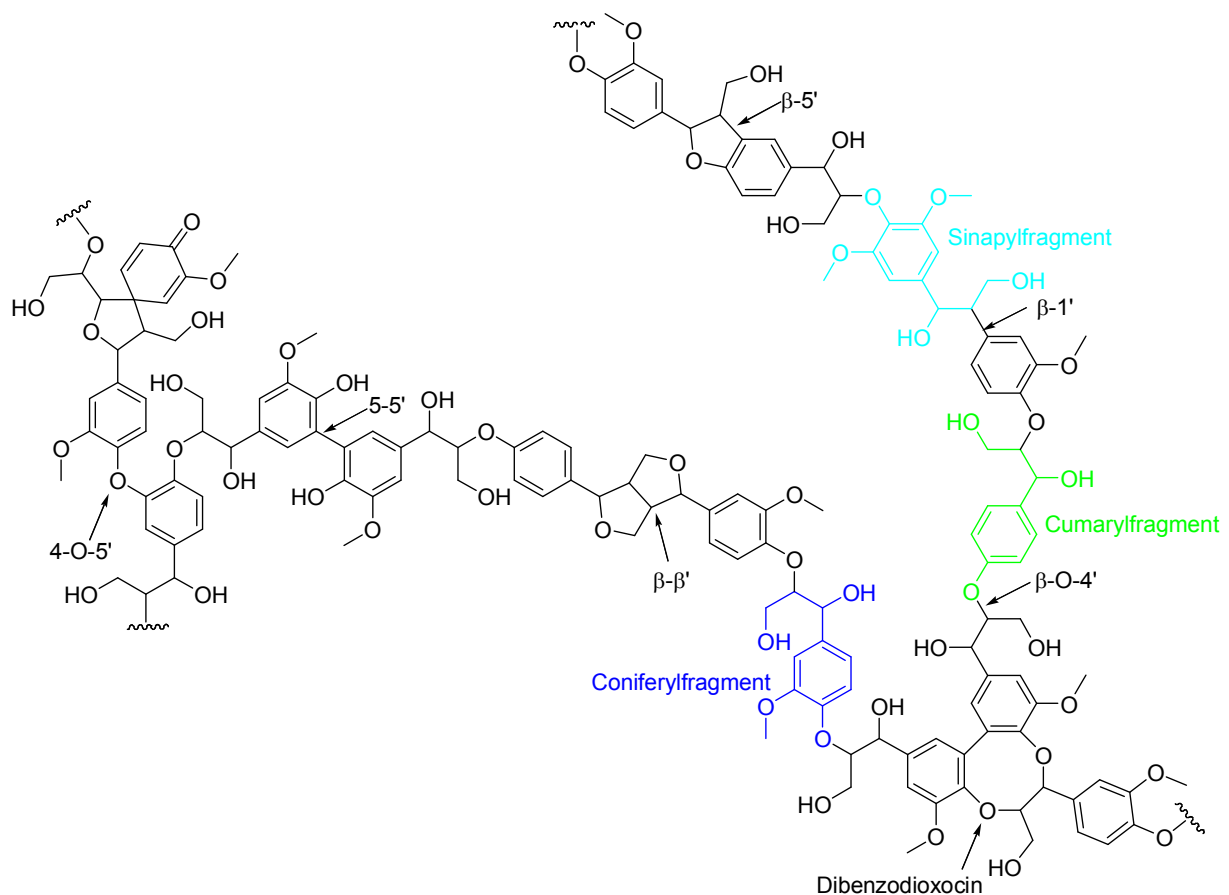
In Holz und anderen Pflanzenteilen steht genügend Lignin, mit einer jährlichen Biosynthese von etwa 20 Mrd. t weltweit, als potentieller nachwachsender Rohstoff zu Verfügung.<sup>[5]</sup> Holz enthält den höchsten Lignin-Anteil, somit sind ausreichend Ressourcen an Lignin vorhanden. Zusätzlich können bisher nicht genutzte Hölzer für die Forstwirtschaft lohnend sein. Lignin ist ein dreidimensionales, aromatisches Biopolymer, welches aus drei Monolignolen *p*-Cumarylalkohol, *p*-Coniferylalkohol und *p*-Sinapylalkohol aufgebaut ist (Abbildung 1).<sup>[14][15]</sup>



**Abbildung 1:** Strukturen der Monolignole *p*-Cumarylalcohol, *p*-Coniferylalcohol, *p*-Sinapylalcohol<sup>[15]</sup>

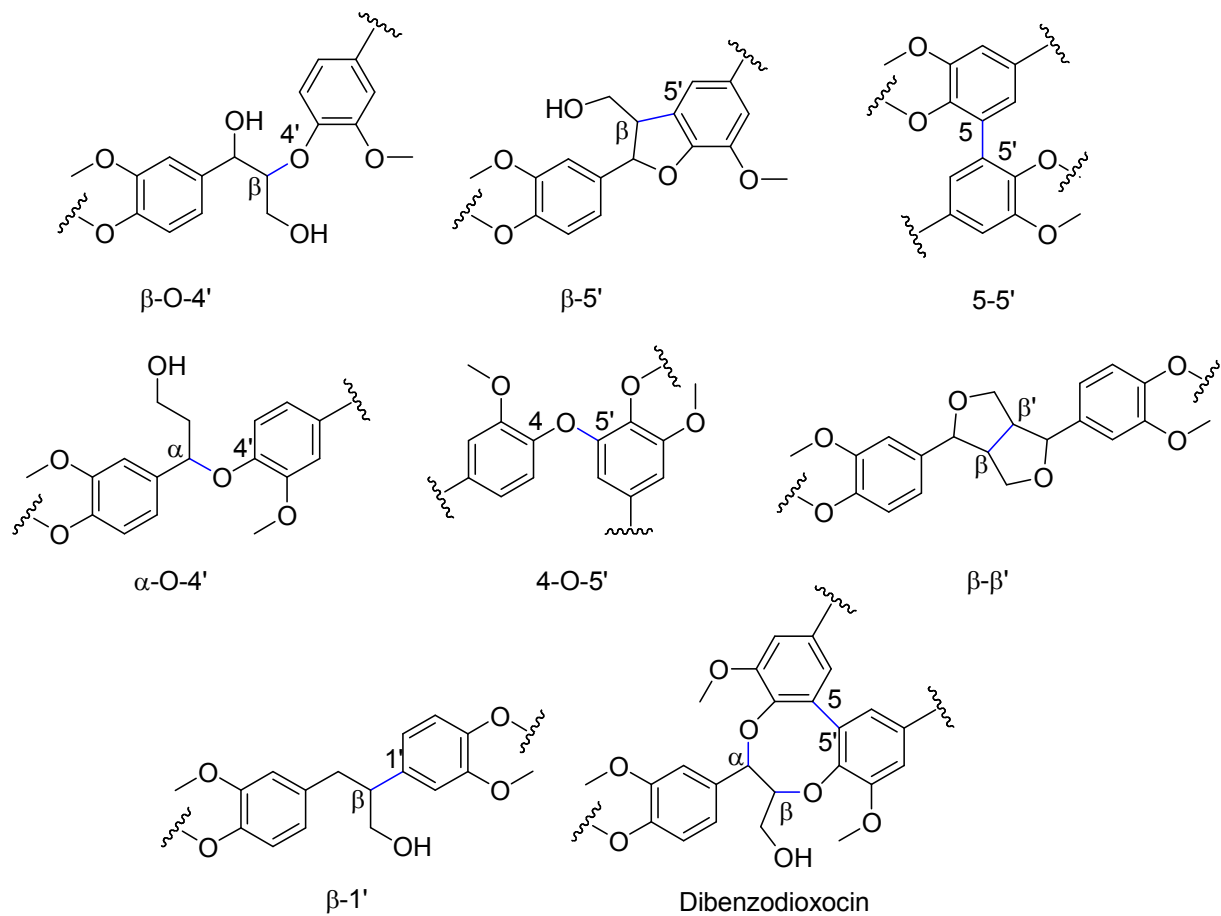
Die Monolignole bestehen aus einem aromatischen Ring und einer Propenoleinheit in Position 1, wobei die Kohlenstoffatome der Propenoleinheit mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bezeichnet werden. Diese Monomere unterscheiden sich im Grad der Methoxylierung voneinander.<sup>[16]</sup> Auch die Verteilung der Monolignole ist von der Holzart abhängig. So findet man im Nadelholz hauptsächlich *p*-Coniferyleinheiten, wobei die *p*-Sinapyleinheiten nur in Spuren vorhanden sind. Im Laubholz ist die prozentuale Verteilung der Monolignole von Art zu Art stark unterschiedlich.<sup>[17]</sup> Die Vernetzung der Monolignole zum Biopolymer laufen radikalisch ab, welche durch Enzyme katalysiert wird.<sup>[18]</sup>

Durch die feste Verbindung zu den Polysacchariden und der Vielzahl der möglichen Verknüpfungen der Monolignole untereinander ist es schwierig Lignin in nativer Form zu isolieren und die genaue Struktur darzustellen.<sup>[16]</sup> Deshalb wird die wahre Struktur des nativen Lignins in vielen Veröffentlichungen diskutiert. In Abbildung 2 ist die Struktur nach Zakzewski et al. dargestellt.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 2:** Ligninstruktur nach Zakzewski et al.<sup>[19]</sup>

Die Verknüpfung der Monolignole kann entweder am Aromaten oder an der Propenoleinheit erfolgen. Dabei zeigt die Abbildung 3 die häufigsten vorkommenden Bindungstypen im Ligninpolymer, beispielhaft mit Coniferyleinheiten.<sup>[12]</sup>



**Abbildung 3:** häufigsten Bindungstypen im nativen Lignin<sup>[20][21]</sup>

Hierbei tritt die Aryl-Ether-Bindung ( $\beta$ -O-4') sowohl beim Nadelholz als auch beim Laubholz am häufigsten auf, da die  $\pi$ -Elektronendichte am Sauerstoffatom am höchsten ist und somit das durch Enzyme gebildete Radikal bei der Polymerisation gut stabilisiert werden kann.<sup>[13][18][22]</sup> In der Tabelle 2 ist die Verteilung der verschiedenen Bindungstypen abhängig von der Holzgattung dargestellt.

**Tabelle 2:** Bindungstypenverteilung im Nadel- bzw. Laubholz<sup>[20][21][23]</sup> und deren Bindungsenergien<sup>[24]</sup>

Bindungstyp	Anteil im Nadelholz [%]	Anteil im Laubholz [%]	Bindungsenergie [kJ/mol]
$\beta$ -O-4'	40 - 51	50 - 60	209,4
$\beta$ -5'	9 - 12	3 - 6	-
5-5'	9 - 13	3 - 5	483,4
$\beta$ -1'	2 - 7	7	234,9
$\alpha$ -O-4'	6 - 8	6 - 8	182,7
4-O-5'	3 - 4	3 - 7	283,7
$\beta$ - $\beta$ '	2 - 3	3	-
DBDO	3 - 4	-	-

Anhand der berechneten durchschnittlichen Bindungsenergien<sup>[24]</sup> erkennt man, dass die Aryl-Ether-Bindungen  $\beta$ -O-4' und  $\alpha$ -O-4' die niedrigste Energie besitzen. Zusätzlich können diese Bindungen leicht mit Säuren hydrolytisch gespalten werden.<sup>[4]</sup> Als stabilster Bindungstyp zeigt sich die 5-5'-Bindung mit einer Bindungsenergie von 483,4 kJ/mol. Deshalb werden beim Isolieren von Lignin aus dem Holz unterschiedliche Strukturen und Molmassen, bedingt durch die eingesetzten Chemikalien und Verfahren, erhalten.

## 2.2. Zellstoffindustrie - Gewinnung von Ligninablaugen

Die Papier- und Zellstoffindustrie hat sich zu einem weltweit bedeutenden Industriezweig entwickelt, wodurch die jährliche weltweite Zellstoffproduktion bereits mehrere Millionen Tonnen beträgt.<sup>[25][26]</sup> Das Holz wird zur Gewinnung von Cellulose mit verschiedenen Verfahren aufgeschlossen.<sup>[14]</sup> Dabei werden Chemikalien zur Solubilisierung des Lignins eingesetzt um die Cellulose zu isolieren. Nach Abtrennung der Cellulose verbleibt eine Lösung, auch als Ablauge bezeichnet, welche Lignin, anorganische Bestandteile und Reste von abgebauten Kohlenhydraten enthält.<sup>[27]</sup> Somit fallen jährlich ca. 50 Mio. t (2010 weltweit) Lignin in modifizierter Form an.<sup>[6][28]</sup> Nach Einengen der Ablauge, wird eine zähe braune Flüssigkeit erhalten, von der zurzeit ca. 98 % für die Energiegewinnung und zur Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien verbrannt werden. Da teilweise erheblich mehr Energie, als für den Prozess benötigt, gewonnen wird, wird diese Energie nach dem erneuerbaren Energiegesetz subventioniert und ins öffentliche Netz eingespeist.<sup>[29]</sup> Jedoch ist bisher eine Intention zur alternativen Abtrennung des Lignins nicht gegeben.<sup>[30]</sup>

Die Isolierung der Cellulose beschreiben drei Verfahren, zum einen das Sulfat- und Sulfitverfahren, zum anderen das Organosolv-Verfahren, welches aktuell wirtschaftlich kaum von Bedeutung ist. Bei den Isolationsverfahren werden meist unterschiedliche Chemikalien eingesetzt, welche das Lignin auch strukturell beeinflussen, beispielsweise durch kovalente Schwefelanbindungen. Bislang wird das Organosolv-Verfahren als Teil der Bioraffinerie nur im Erprobungsmaßstab durchgeführt<sup>[31][32]</sup>, wobei bei diesem Verfahren ein schwefelfreies Lignin, welches besonders umweltfreundlich verarbeitet werden kann, erhalten wird.

Das größte Potential zur Gewinnung des Lignins liegt beim Sulfatverfahren, da dieses im basischen Milieu abläuft und somit ein geringer Angriff auf die Cellulose stattfindet. Bezogen auf alle chemischen und semichemischen Verfahren werden 89 % des Zellstoffs durch das Sulfatverfahren hergestellt.<sup>[14]</sup>



**Tabelle 3:** Weltweite Zellstoffproduktion durch verschiedene Holzaufschlussverfahren (Stand 2000)<sup>[14]</sup>

Holzaufschlussart	Anteil der Zellstoffproduktion [%]
Chemischer Aufschluss	
Sulfatverfahren	62
Sulfitverfahren	4
Semichemischer Aufschluss	4
Mechanischer Aufschluss	20
Aufschluss aus Non-Wood-Bestandteilen	10

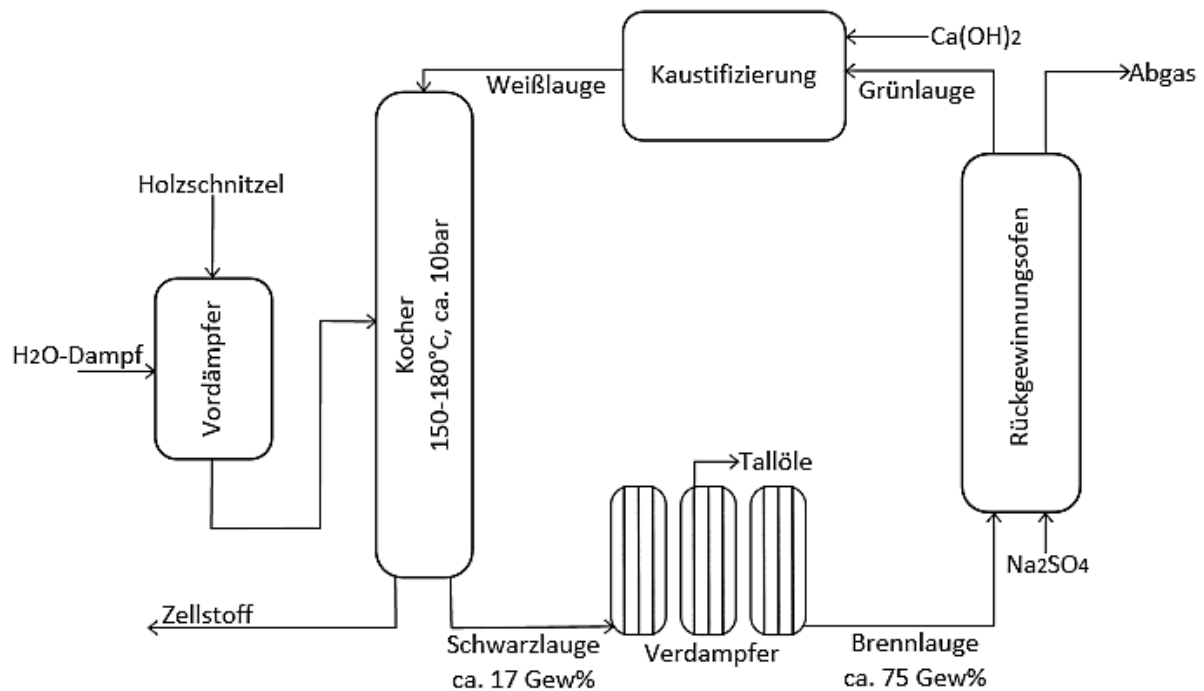
Aus dem Sulfitverfahren werden zur Zeit ca. 1 Mio. t<sup>[6]</sup> Lignin gewonnen und kommerziell vermarktet. Weiter werden aus dem Sulfatverfahren weniger als 0,1 Mio. t Lignin (Kraftlignin) verarbeitet.<sup>[29]</sup> Was bisher einen Ligninverbrauch von 1,1 Mio. t ergibt, wobei weiterhin ca. 49 Mio. t zur stofflichen Nutzung zur Verfügung stehen.

Aus historischen Gründen hatte das Sulfitverfahren einen hohen Nutzungsanteil in Deutschland, bis in dem zwanzigsten Jahrhundert weitere Anlagen für das Sulfatverfahren gebaut wurden. Die Produktionsmenge zur Gewinnung von Zellstoff liegt bei ca. 1,5 Mio. t pro Jahr (2008).<sup>[33]</sup> Das Sulfatverfahren wird in Blankenstein und Stendal durchgeführt und liefert ca. 0,9 Mio. t Zellstoff jährlich. Die restliche Menge von 0,6 Mio. t werden durch das Sulfitverfahren gewonnen.<sup>[30][34]</sup>

In dieser Arbeit werden die Prozesslaugen der drei Verfahren bezüglich des solubilisierten Lignins untersucht. Somit werden diese, Sulfat-, Sulfit- und Organosolv-Verfahren, im Folgenden näher erläutert.

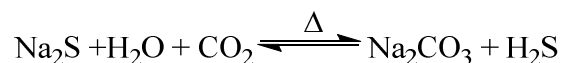
### 2.2.1. Sulfatverfahren

Das Sulfatverfahren oder auch Kraftverfahren genannt wurde schon im Jahr 1884 von Dahl et. al in die chemische Industrie integriert.<sup>[17][35]</sup> Durch die chemische Behandlung wird Lignin depolymerisiert, was in Konkurrenz zu Degradation der Cellulose stattfindet. Da der Sulfataufschluss im alkalischen Milieu erfolgt, ist kaum ein Abbau der Cellulose zu verzeichnen. Der Begriff „Kraft“ ist auf die Festigkeit der erhaltenen Cellulose zurück zu führen. Jedoch ist diese durch die Farbe des Lignins braun verfärbt und bedarf einer Bleichung um weißes Papier zu gewinnen.<sup>[14]</sup> Das Verfahren bietet weitere Vorzüge, insbesondere den Einsatz unterschiedlicher Holzarten und Gräser und die Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien.<sup>[26][36]</sup> Deshalb ist es das weltweit bedeutendste Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff. Die Abbildung 4 zeigt einen schematischen Aufbau des semi-kontinuierlichen Sulfatverfahrens.



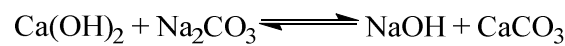
**Abbildung 4:** Schematischer Aufbau des semi-kontinuierlichen Sulfatverfahrens

Zunächst wird das Holz, meist Fichte und Kiefer<sup>[33]</sup>, in Hackschnitzel zerkleinert und in einen Reaktor gegeben. Durch Zugabe von Natriumhydroxid, Natriumsulfat und Natriumsulfid, der sogenannten Weißlauge, wird das Holz bei Temperaturen zwischen 150 °C und 180 °C und einem Druck von ca. 10 bar drei bis sechs Stunden aufgeschlossen.<sup>[21][33][34]</sup> Nach dem alkalischen Aufschluss bei einem pH-Wert von 10 - 14 wird durch Filtration der Zellstoff erhalten, welcher nach dem Bleichen, zum Beispiel weiter zu Papier verarbeitet wird. Zusätzlich verbleibt eine Lösung mit den Ligninabbauprodukten und den Aufschlusschemikalien. Diese wird als Schwarzlauge bezeichnet und enthält eine Trockenmasse von ca. 17 %. Im nächsten Prozessschritt wird die Schwarzlauge im Verdampfer auf eine Trockenmasse von ca. 75 % in mehreren Schritten eingengt (Brennlauge). Dabei werden Tallöle, ca. 40 kg pro Tonne Zellstoff und sogenanntes Kolophonium gewonnen.<sup>[8][37]</sup> Die Brennlauge wird zur Gewinnung von Energie und der Aufschlusschemikalien im Rückgewinnungssofen verbrannt. Hierbei wird zusätzlich Natriumsulfat zugegeben, welches zunächst zu Natriumsulfid reduziert wird und dann mit Wasser und Kohlenstoffdioxid weiter zu Natriumcarbonat reagiert (Abbildung 5).<sup>[14][34]</sup>



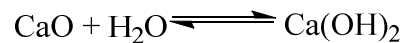
**Abbildung 5:** Reaktionen im Rückgewinnungssofen nach  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zugabe<sup>[14]</sup>

Die erhaltene Grünlauge, die hauptsächlich aus Natriumcarbonat besteht, wird durch Zugabe von Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat und Natriumhydroxid kaustifiziert. Das Natriumhydroxid kann wieder als Weißlauge für den nächsten Aufschluss in den Reaktor gegeben werden.



**Abbildung 6:** Reaktion bei der Kaustifizierung<sup>[14]</sup>

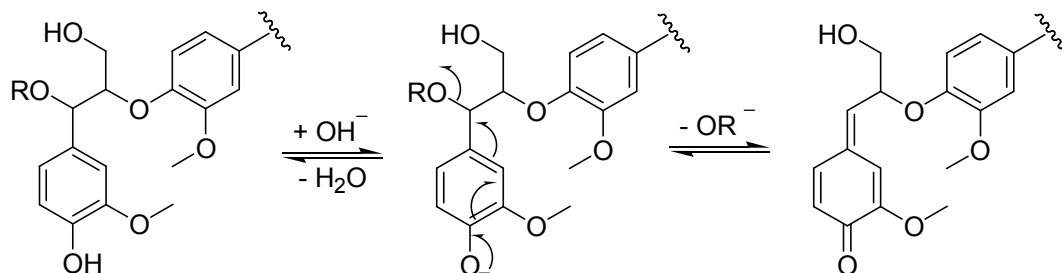
Das zurückbleibende Calciumcarbonat kann nach dem bekannten Prinzip des Kalkbrennens und Kalklösens wieder zu Calciumhydroxid überführt werden.



**Abbildung 7:** Rückgewinnung des Calciumhydroxids durch Kalk brennen/löschen

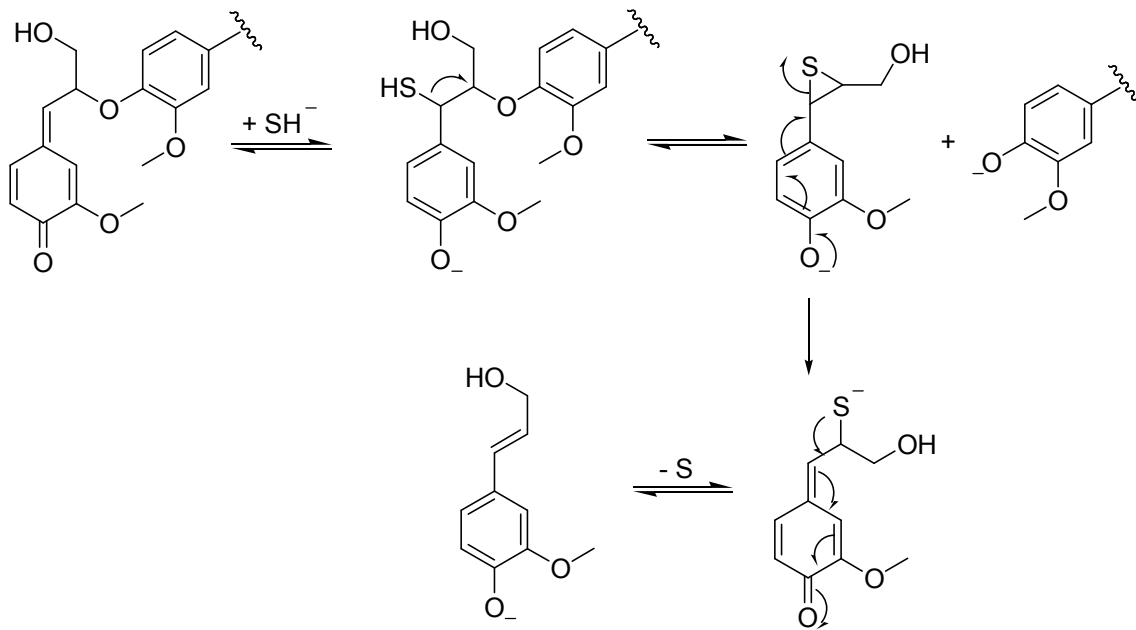
Somit kann das zurückgewonnene Calciumhydroxid wieder zur Kaustifizierung eingesetzt werden und der Prozesskreislauf ist geschlossen.

Im Kocher laufen folgende Reaktion ab. Unter den alkalischen Bedingungen ist die Cellulose und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des Lignins stabil. Wobei die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen ( $\beta$ -O-4' und  $\alpha$ -O-4') im Lignin und die Kohlenhydrat-Lignin Verknüpfungen weitgehend gespalten werden, wodurch das Lignin wasserlöslich wird. Der Mechanismus der Delignifizierung des Holzes läuft über die Bildung von Chinonmethid-Intermediaten ab (Abbildung 8).<sup>[38][39]</sup>



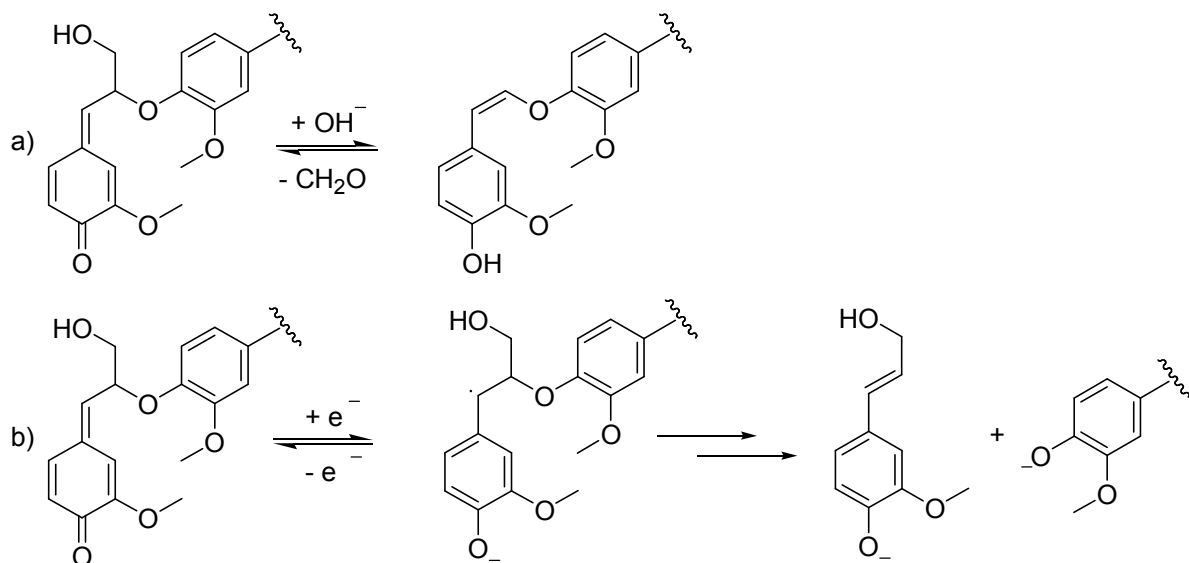
**Abbildung 8:** Bildung des Chinonmethid-Intermediats<sup>[38][39]</sup>

Unter stark alkalischen Bedingungen (pH-Wert 12 - 14) werden freie Hydroxidgruppen in Position 4 deprotoniert. Durch Tautomerie werden die  $\text{C}_\alpha\text{-O}$ -Bindungen gebrochen und es bilden sich Ligninfragmente und das Chinonmethid-Intermediat. Dieses wird durch weitere Additions-, Eliminierungs- und Elektronentransferreaktionen an der Rückreaktion gehindert. (Abbildung 9 + Abbildung 10).<sup>[14][38]</sup>



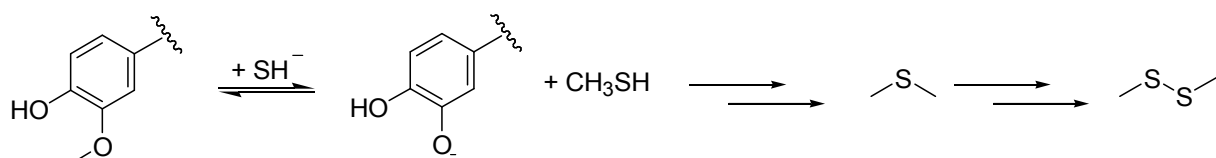
**Abbildung 9:** Additionsreaktion von Hydrogensulfidanion am Chinonmethid-Intermediat<sup>[14][39]</sup>

Die dargestellte Nucleophile Addition von Hydrogensulfidanionen in  $\alpha$ -Position stellt die wichtigste Abbaureaktion im Sulfatverfahren dar (Abbildung 9). Über die Bildung des Tiiran-Intermediats können  $\beta$ -O-4'-Bindungen gespalten werden.



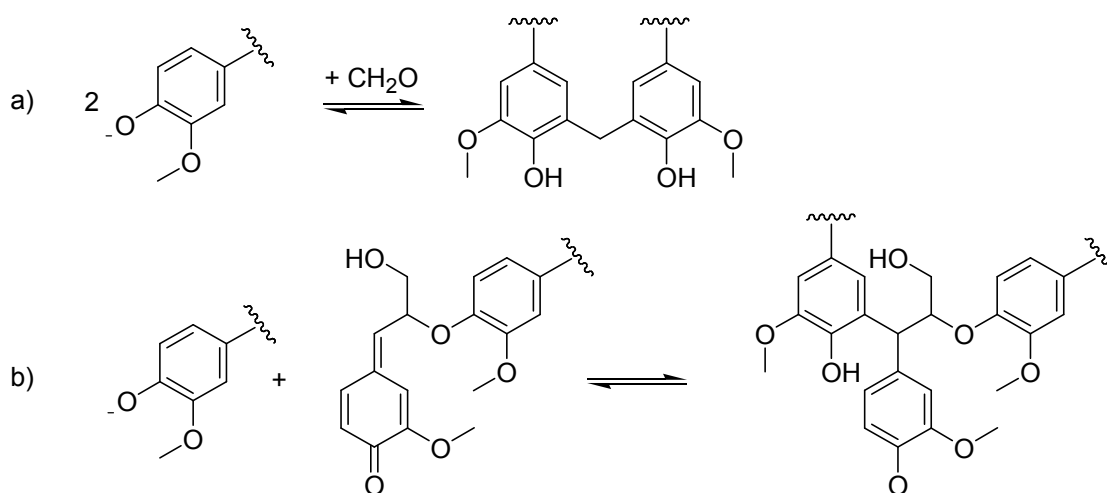
**Abbildung 10:** a) Eliminierungsreaktion von Formaldehyd, b) Elektronentransferreaktion am Chinonmethid-Intermediat<sup>[14][39]</sup>

Bei der Eliminierung von Formaldehyd wird die  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ -Bindung des Chinonmethid-Intermediats unter Ausbildung eines Enolethers gespalten (Abbildung 10). Die Elektronentransferreaktionen laufen über einen Single-Electron-Transfer Mechanismus (SET) ab und führen auch zu Spaltung von  $\beta$ -O-4'-Bindungen. Eine weitere Reaktion im Sulfatverfahren ist die Demethylierung der Methoxygruppen (Abbildung 11).<sup>[14]</sup>



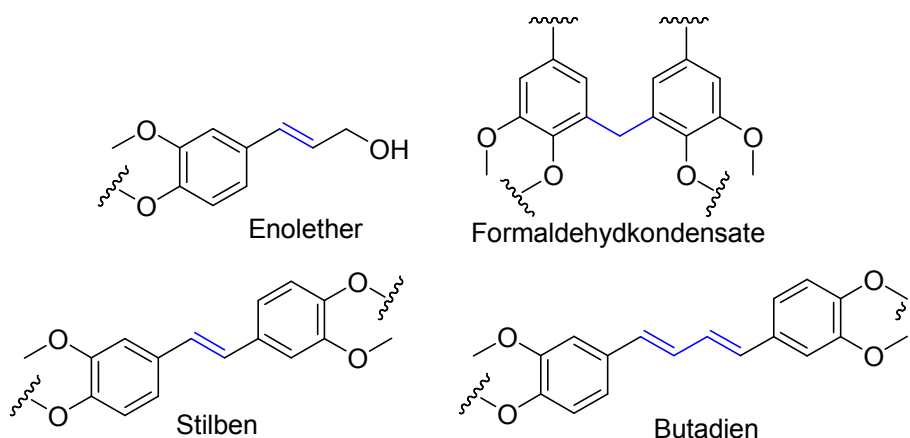
**Abbildung 11:** Demethylierung der Methoxygruppe durch Hydrogensulfid-Ion<sup>[14]</sup>

Dabei ist die Bildung von Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid und von elementarem Schwefel verantwortlich für den charakteristischen Geruch der Schwarzlauge.<sup>[14]</sup> Ein vollständiger Abbau des Lignins durch die beschriebenen Reaktionen wird nicht erreicht, da auch Kondensationsreaktionen in Konkurrenz zum Abbau stehen, wodurch neue C-C-Bindungen gebildet werden.<sup>[14]</sup> Dabei kann beispielsweise das zuvor abgespaltene Formaldehyd eine Methylenverknüpfung zweier Ligninfragmente ausbilden. Oder das Chinonmethid-Intermediat mit einem weiteren Ligninfragment eine Kondensationsreaktion eingehen (Abbildung 12).<sup>[18][38][40]</sup>



**Abbildung 12:** Kondensationsreaktionen von Ligninfragmenten a) mit Formaldehyd, b) mit Chinonmethid-Intermediat<sup>[39][40]</sup>

Auch laufen Kondensationsreaktionen zwischen Ligninfragmenten und Kohlenhydratketten ab. Welche die Verfärbung des Zellstoffes zufolge haben.<sup>[41]</sup> Durch die Anzahl möglicher Reaktionen beim Kraftaufschluss ist das Lignin in seiner Struktur stark verändert. Zum einen werden viele Aryl-Ether-Bindungen gespalten ( $\beta\text{-O-4}'$ ) zum anderen werden neue Bindungstypen erhalten, zum Beispiel Enolether, Formaldehydkondensate, Stilben- und Butadienderivate (Abbildung 13).<sup>[42]</sup>



**Abbildung 13:** neue Bindungstypen im Sulfatlignin<sup>[42]</sup>

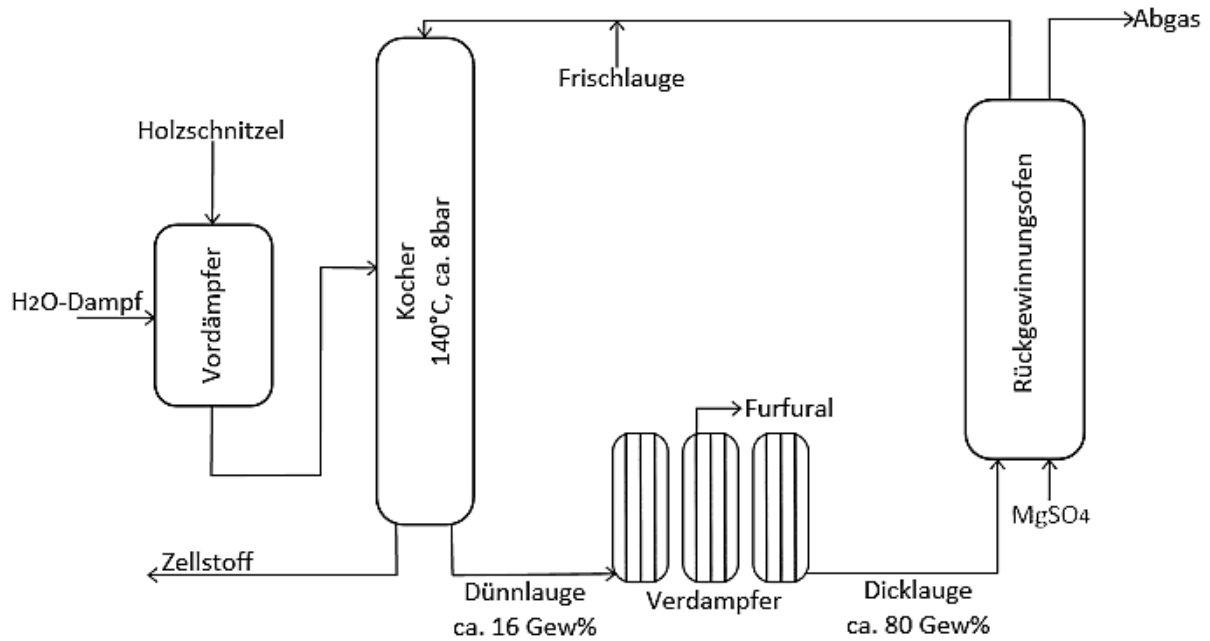
Generell steht immer ein Abbau in Konkurrenz zum Aufbau, welcher stark von Reaktionstemperatur und -zeit abhängig ist. Somit wird durch dieses Verfahren das durchschnittliche Molekulargewicht von Lignin auf ca. 2000 - 3000 g/mol reduziert.<sup>[30]</sup> Nach dem Kochen ist die Ligningröße oft unterschiedlich, da die Prozesssteuerung nur von der

Zellstoffqualität abhängt. In der ersten Prozessphase erfolgt ein Abbau des Lignins. Jedoch wird zur Steigerung der Cellulosequalität nachgekocht, was zu erneutem Aufbau des Lignins führt. Grundsätzlich ist jedoch auch die Prozesskontrolle bezüglich der Ligninqualität erforderlich um ein gleichbleibendes Produkt zu erzeugen.

Um das Lignin als nachwachsenden Rohstoff nutzen zu können, muss eine Isolierung des Lignins aus der Schwarzlauge beziehungsweise Brennlauge erfolgen. Das Kraftlignin (SL) kann durch Absenkung des pH-Wertes aus der Lösung gefällt werden, beispielsweise durch Einleiten von Kohlenstoffdioxid oder durch Zugabe von Säuren.<sup>[43]</sup> Die Reinheit des erhaltenen Lignins hängt stark von der Temperatur, dem Grad der pH-Absenkung und der Geschwindigkeit der Fällung ab. Durch den niedrigen pH-Wert (ca. pH 2) wird zwar Schwefelwasserstoff freigesetzt, jedoch enthält das Sulfatlignin weiterhin 1 - 2,5 % Schwefel.<sup>[30]</sup>

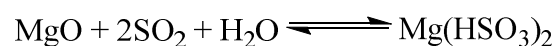
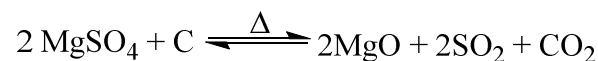
### **2.2.2. Sulfitverfahren**

Das Sulfitverfahren beschreibt das älteste Gewinnungsverfahren für Zellstoff. Im Jahr 1867 wurde es von Tilghman und Chew entwickelt<sup>[44][45]</sup> und 1874 von Mitscherlich modifiziert.<sup>[46]</sup> Neben dem Sulfatverfahren ist dieses das zweithäufigste eingesetzte Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff. Mit diesem Prozess werden in Deutschland ca. 0,62 Mio. t pro Jahr an Zellstoff produziert.<sup>[34]</sup> Es bietet einige Vorteile, zum einen die geringe Geruchsemission zum anderen einen reinen Zellstoff, der weniger Lignin enthält und somit nur geringe Verfärbung aufweist. Im Sulfitverfahren können sowohl weiche als auch harte Holzarten, wie Fichte oder Buche, aufgeschlossen werden. Jedoch ist ein Aufschluss von harzigen Hölzern, wie Kiefer nicht möglich. Beim Prozess wird das Holz mit Hydrogensulfiten und schwefliger Säure umgesetzt.<sup>[34]</sup> Je nach eingesetzten Hydrogensulfitsalz, zum Beispiel Magnesiumhydrogensulfit oder Calciumhydrogensulfit, kann das Verfahren im sauren, oder neutralen Milieu durchgeführt werden. Meist wird Magnesiumhydrogensulfit verwendet, da hierbei die eingesetzten Prozesschemikalien zurückgewonnen werden können.<sup>[14][47]</sup> Die Abbildung 14 zeigt einen schematischen Aufbau des kontinuierlichen Sulfitverfahrens.



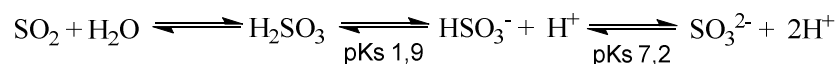
**Abbildung 14:** Schematischer Aufbau eines kontinuierlichen Sulfitverfahrens

Auch hier wird das Holz erst zerkleinert und vorgequollen und dann bei ca. 140 °C und einen Druck bis zu 8 bar mit den Aufschlusschemikalien gekocht. Dabei ist die Verweilzeit mit ca. 7 - 10 Stunden länger als beim Sulfatverfahren. Das Lignin wird in wasserlösliche Ligninsulfonsäuren überführt und der reine Zellstoff kann abfiltriert werden.<sup>[34]</sup> Die Ablauge (Dünnlauge) hat eine Trockenmasse von ca. 16 %<sup>[47]</sup> und kann zur Gewinnung von Vanillin und Furfural<sup>[48]</sup> genutzt werden. Der Großteil der Ablauge wird, wie auch im Sulfatverfahren zur Dicklauge eingedampft (Trockenmasse 70 - 80 %) und im Rückgewinnungssofen unter Zugabe von neuem Magnesiumsulfat verbrannt.<sup>[14]</sup>



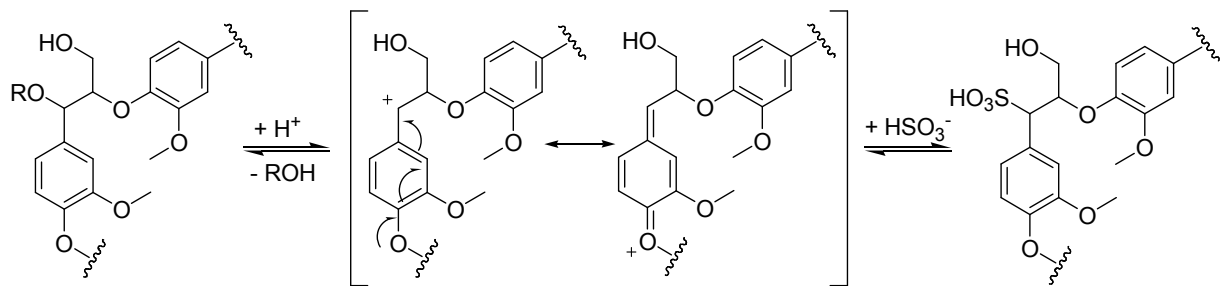
**Abbildung 15:** Reaktionen im Rückgewinnungssofen nach  $\text{MgSO}_4$ -Zugabe<sup>[14]</sup>

Im Kocher entsteht die reaktive Spezies für den Holzaufschluss durch Schwefeldioxid im Wasser und ist vom pH-Wert abhängig. Beim Einsatz von Magnesiumhydrogensulfit und einem leicht sauren pH-Wert erfolgt die Delignifizierung durch Hydrogensulfit- und Wasserstoffionen (Abbildung 16).<sup>[14]</sup>



**Abbildung 16:** Gleichgewichtsreaktion von Schwefeldioxid im Wasser<sup>[14][49][50]</sup>

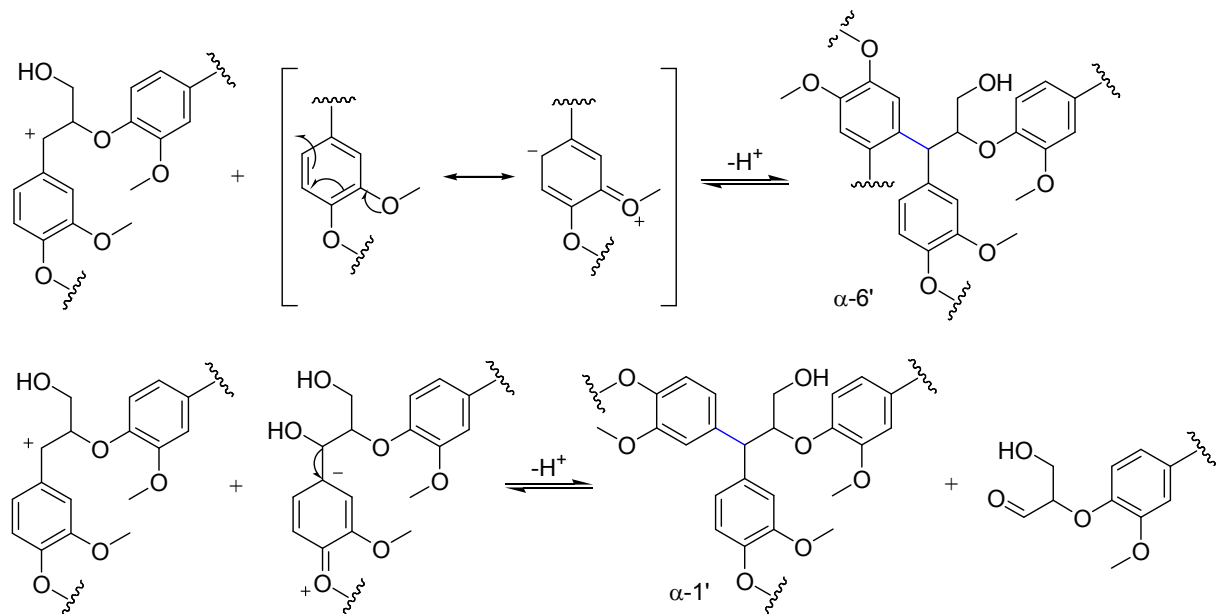
Der Abbau des Lignins erfolgt durch Sulfonierung und durch Hydrolyse. Unter sauren Bedingungen bildet die Sulfonierung die Hauptreaktion (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Bildung des Benzylium-Kations und anschließende Sulfonierung<sup>[14]</sup>

Dabei wird zunächst das Sauerstoffatom der C $\alpha$ -O-Bindung protoniert, wodurch phenolische Ligninfragmente abgespalten werden.<sup>[14]</sup> Das gebildete Benzylium-Kation wird durch mesomere Grenzstrukturen stabilisiert, wobei bei einer Protonierung des Sauerstoffatoms in  $\beta$ -Position diese nicht entstehen. Anschließend findet eine nucleophile Addition durch ein Hydrogensulfitanion nach einem S<sub>N</sub>1 Mechanismus in  $\alpha$ -Position statt. Dabei werden Sulfonsäuregruppen eingeführt, welche die Löslichkeit der Ligninbruchstücke verbessern. Die Sulfonierung findet ausschließlich in  $\alpha$ -Position statt. Die Spaltung der  $\beta$ -O-4'-Bindung erfolgt selten nach Sulfonierung in  $\alpha$ -Position, da hierzu ein stärkeres Nucleophil benötigt wird, zum Beispiel Sulfidionen aus dem Sulfatverfahren, welche erst bei höheren pH-Werten gebildet werden.

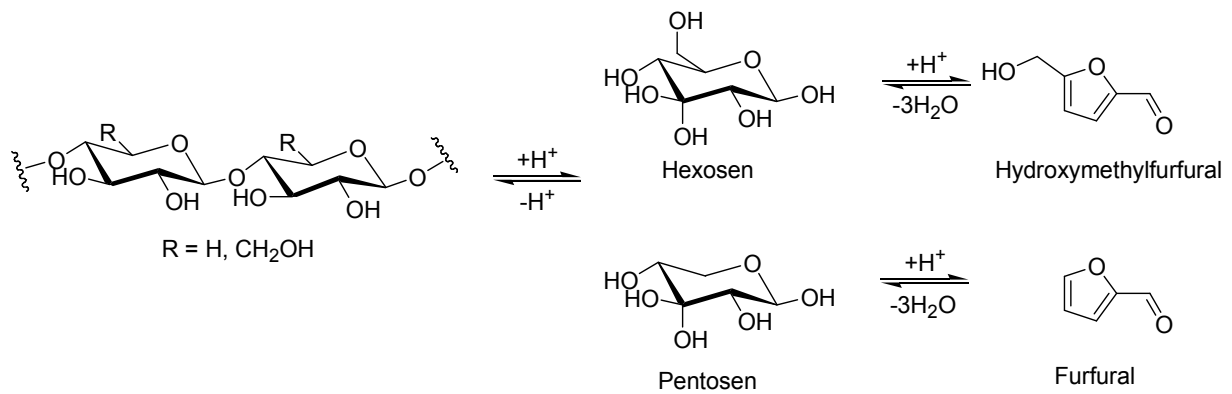
Weitere Nucleophile sind Ligninfragmente, Kohlenhydrate und Extraktstoffe. Solche Kondensationsreaktionen verändern die ursprüngliche Ligninstruktur und führen zu neuen Bindungsarten und erneuten Aufbau der Ligninstrukturen (Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Kondensationsreaktionen von Benzylium-Kationen<sup>[14]</sup>

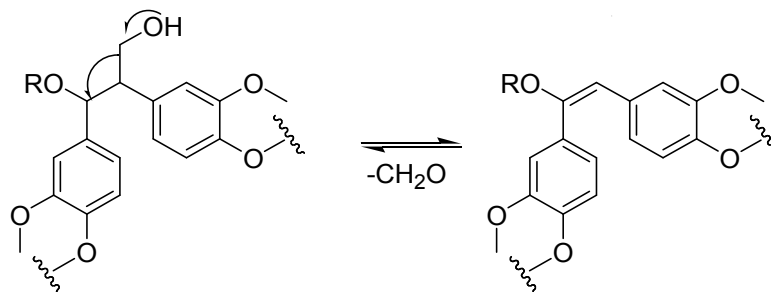
Die  $\beta$ -O-4'-Bindung kann durch saure Hydrolyse gespalten werden. Zusätzlich werden auch die Kohlenhydrate, insbesondere Hemicellulosen zu Monosacchariden hydrolysiert<sup>[51][52]</sup>, welche weiter zu aromatischen Strukturen, wie zum Beispiel Furfural und Hydroxymethylfurfural umgesetzt werden (Abbildung 19).<sup>[53]</sup> Diese aromatischen Verbindungen können wiederum als Nucleophile reagieren.





**Abbildung 19:** Saure Hydrolyse von Kohlenhydraten und anschließender Bildung von Furfural und Hydroxymethylfurfural

Durch weitere Abbaureaktionen, wie Eliminierungsreaktionen können  $\beta$ -1'-Strukturen unter Abspaltung von Formaldehyd zu stabilen Stilbenverbindungen umgesetzt werden (Abbildung 20).<sup>[14]</sup>



**Abbildung 20:** Eliminierung von Formaldehyd und Bildung von Stilbenderivaten

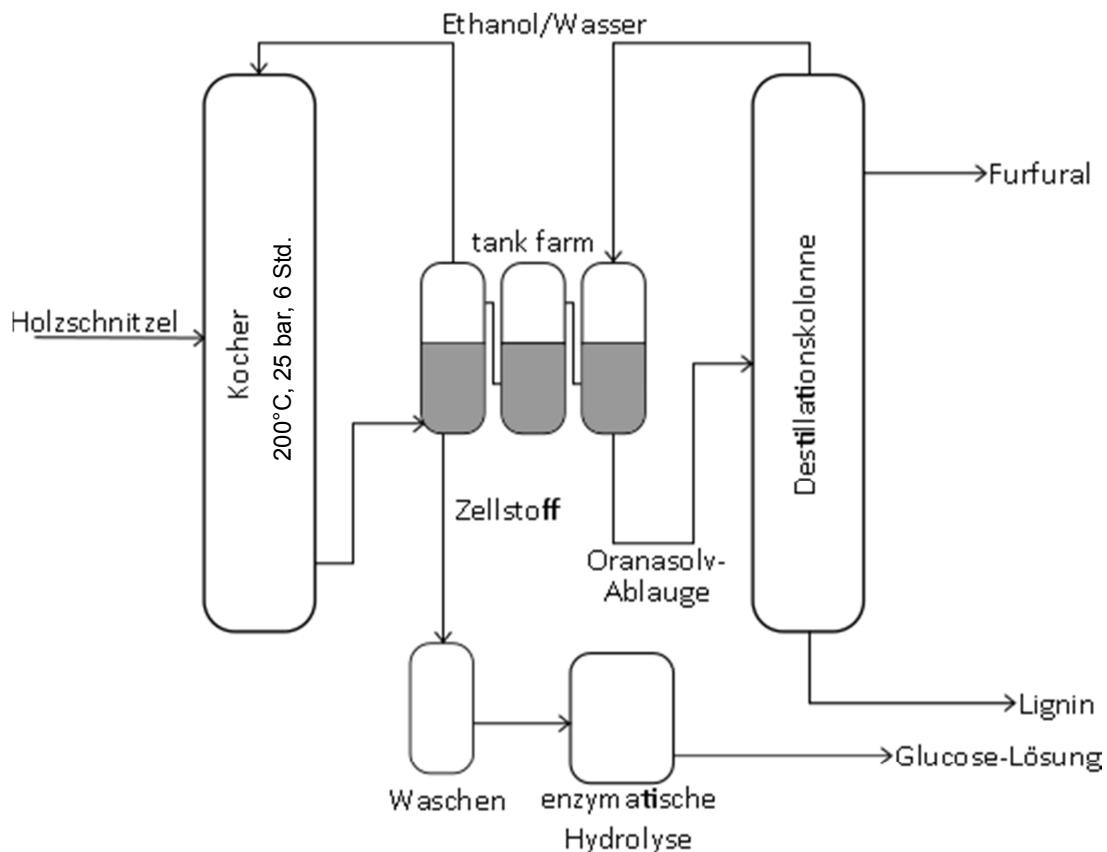
An der Doppelbindung der Stilbenderivate können weitere Additionsreaktionen stattfinden, wodurch neue Ligninfragmente entstehen, die wiederum zur Vergrößerung der Molekülmasse führen. Dieser Aufbauvorgang ist stark von der Reaktionszeit abhängig. Bei einer möglichen Nutzung ist es wichtig den Prozess bezüglich einer konstanten Ligninqualität zu steuern und diese zu kontrollieren um Lignin als weiteres Produkt vermarkten zu können. Bislang wurden jedoch keine Erfahrungen dazu gesammelt.

### 2.2.3. Organosolv-Verfahren

Die Bioraffinerie verfolgt das Ziel Biomasse vollständig stofflich und energetisch nutzbar zu machen. Das Organosolv-Verfahren ist Teil der „Lignocellulose-Bioraffinerie“, welche die Herstellung von Lignin und Mono- beziehungsweise Oligosacchariden als nachwachsende Plattform-Chemikalien beabsichtigt.<sup>[54]</sup> Beim Prozess werden meist organische Lösungsmittel oder organische Säuren zur Fraktionierung von lignocellulose Biomasse eingesetzt, wie Methanol<sup>[55][56]</sup>, Ethanol<sup>[31]</sup> oder Ameisensäure und Essigsäure<sup>[57]</sup>. Der Vorteil des Verfahrens ist die Gewinnung von reinem Lignin, ohne anorganische Bestandteile und das Recycling von dem eingesetzten Lösungsmittel, wodurch der Prozess kosteneffizient gestaltet werden kann. Insbesondere hat das schwefelfreie Lignin großes Potential zur Weiterverarbeitung, da hierbei keine umweltbelastenden Schwefelverbindungen entstehen. Jedoch befindet sich der Prozess bislang im Entwicklungsmaßstab, da der gewonnene Zellstoff keine ausreichende Festigkeit aufweist und somit das Verfahren nicht wirtschaftlich umzusetzen

ist. Im Jahr 1987 wurde von der Bayerische Zellstoff GmbH eine Anlage für den Organosolv-Prozess aufgebaut um umweltbewusst Zellstoff zu produzieren. Jedoch ging die Bayerische Zellstoff GmbH 1993 in Konkurs und die Anlage wurde nicht weiterbetrieben.<sup>[58][59]</sup> Somit würde bei heutigen Organosolv-Verfahren die gewonnene Cellulose nicht zu Zellstoff weiterverarbeitet, sondern in konzentrierte Glucoselösungen hydrolisiert werden.

Die Fraktionierung von Biomasse mit Ethanol ist erstmals 1931 von Tayenthal und Kleinert beschrieben worden.<sup>[60][61]</sup> Aus diesem Anreiz haben 2013 das Fraunhofer Institut in Leuna<sup>[31]</sup> und das Energy Research Centre of the Netherlands (ECN) in Petten (Niederlande)<sup>[32]</sup> den säurekatalytischen Ethanol-Wasser Aufschluss durch Pilotanlagen realisiert. Wobei das ECN hauptsächlich Weizenstroh im Batchreaktor aufschließt<sup>[32]</sup> und das Fraunhofer Institut einen kontinuierlichen Prozess zum Aufschluss von Laubholz entwickelt hat (Abbildung 21).<sup>[31]</sup> Das Laubholz wird beim Organosolv-Verfahren nahezu vollständig in die Holzbestandteile aufgetrennt. Wobei der Einsatz von Nadelholz aufgrund des höheren Anteils an Harzen zu einer ungenügenden Delignifizierung führt.<sup>[30][62]</sup>

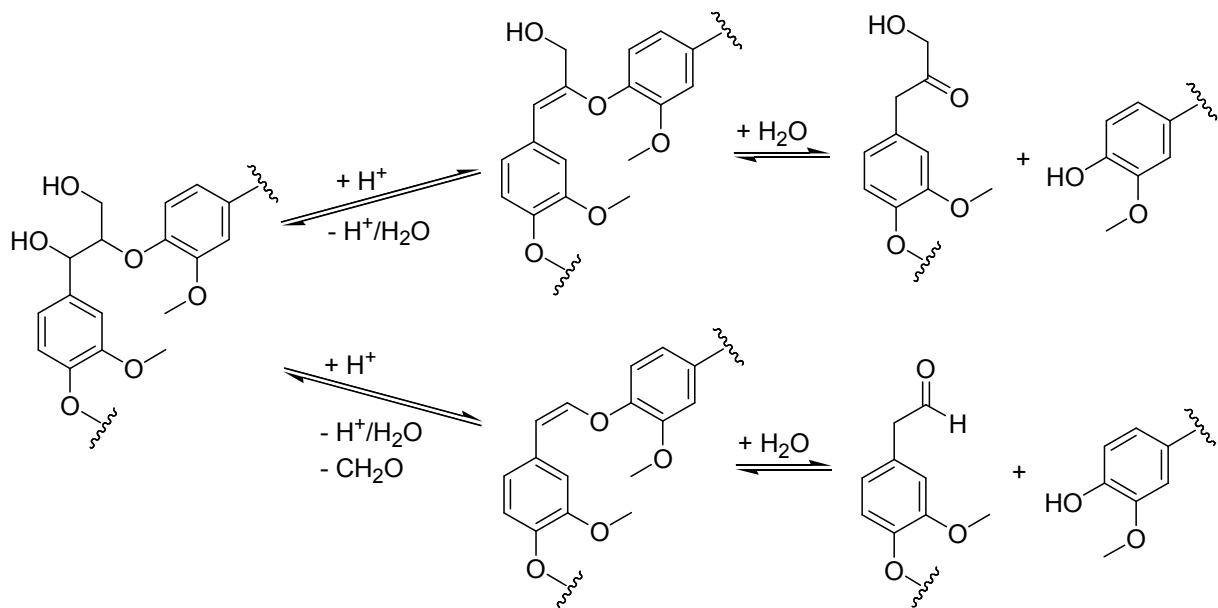


**Abbildung 21:** schematischer Aufbau des kontinuierlichen Organosolv-Verfahrens

Zunächst wird das Holz zerkleinert und bei 200 °C und 25 bar sechs Stunden in einer Lösung von Ethanol und Wasser im Verhältnis 1:1 mit katalytischen Mengen an Schwefelsäure aufgeschlossen.<sup>[31]</sup> Nach dem Aufschluss befindet sich das Lignin und Bruchstücke der Hemicellulose in Lösung und die Cellulose verbleibt als fester Bestandteil und kann abfiltriert werden. Die Cellulosefasern werden enzymatisch zu Glucose hydrolisiert. Die Ablauge wird zur Rückgewinnung des Lösungsmittels und der Schwefelsäure in einer Glockenbodenkolonne rektifiziert. Dabei werden Abbauprodukte der Hemicellulose, wie zum Beispiel Xylose, Furfural und Methylfurfural erhalten und aus dem Sumpf wird durch weitere

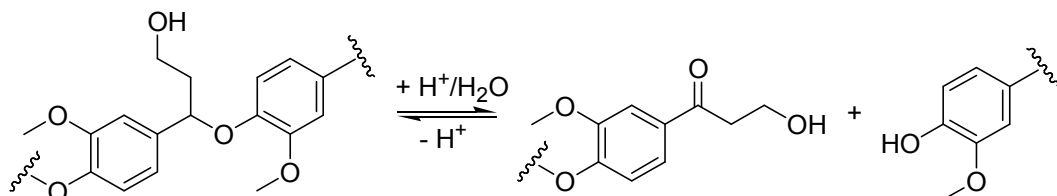
Aufbereitungsschritte das Organosolv-Lignin (OS) gewonnen.<sup>[31]</sup> Auch kann die Isolierung von Lignin direkt aus der Ablauge erfolgen. Zum einen durch Zugabe von Wasser oder durch Entfernung des Ethanol. Bei beiden Methoden fällt das technische Lignin als feiner Feststoff aus und kann abfiltriert werden.

Dabei ist die Delignifizierung von verschiedenen Prozessparametern abhängig, beispielsweise dem pH-Wert und dem Einsatz von verschiedenen Katalysatoren. Zusätzlich steigt das Delignifizierungsvermögen mit der Größe der Kettenlänge des eingesetzten Alkohols.<sup>[30][62]</sup> Durch die saure Hydrolyse werden bevorzugt Aryl-Ether-Bindungen insbesondere  $\beta$ -O-4'- und  $\alpha$ -O-4'-Bindungen gespalten, was zur Ausbildung neuer funktioneller Gruppen (Keto- oder Aldehydfunktionen) führt, welche die Löslichkeit der Ligninfragmente im Ethanol/Wasser-Gemisch steigern.



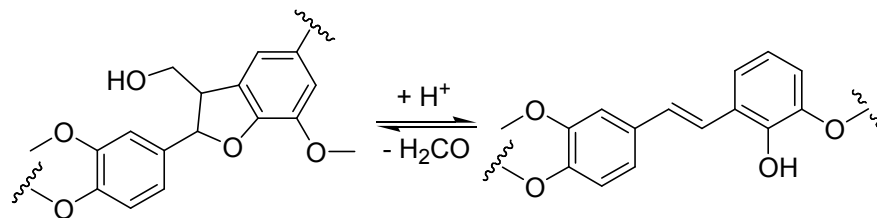
**Abbildung 22:** saure Hydrolyse von  $\beta$ -O-4'-Strukturen beim Organosolv-Verfahren<sup>[63]</sup>

Wie in Abbildung 22 dargestellt kann die saure Hydrolyse direkt unter Ausbildung eines Ketons, dem sogenannten Hibbert Ketons, und eines Alkohols erfolgen. Der zweite Reaktionsweg zeigt zunächst eine Eliminierung von Formaldehyd mit anschließender Hydrolyse unter Ausbildung von einem Aldehyd und einem Alkohol.<sup>[63]</sup> Analog zur sauren Hydrolyse der  $\beta$ -O-4'-Bindung erfolgt der Abbau der  $\alpha$ -O-4'-Bindung (Abbildung 23).<sup>[63]</sup>



**Abbildung 23:** saure Hydrolyse von  $\alpha$ -O-4'-Strukturen beim Organosolv-Verfahren<sup>[63]</sup>

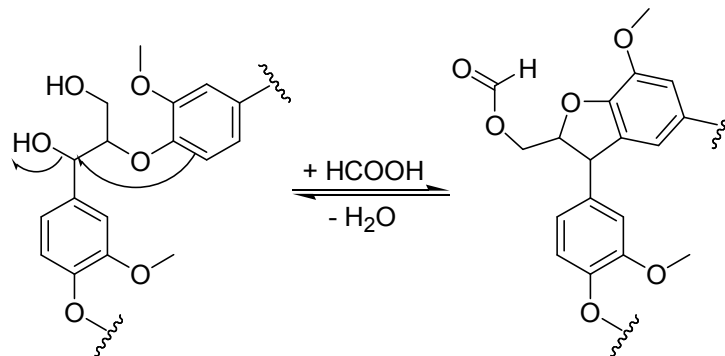
Die sauren Reaktionsbedingungen führen zur Abspaltung von Formaldehyd bei  $\beta$ -5'-Strukturen, woraus sich Stilbenverbindungen bilden (Abbildung 24).<sup>[64]</sup>



**Abbildung 24:** saure Hydrolyse von  $\beta$ -5'-Strukturen beim Organosolv-Verfahren<sup>[64]</sup>

Somit werden die C-O-Bindungen größtenteils in der Ligninstruktur gespalten, wobei die C-C-Bindungen (5-5',  $\beta$ -1') stabil sind und keine Reaktionen eingehen. Somit sind diese in der Ablauge weiterhin vorhanden.

Unter den sauren Bedingungen werden auch, wie im Sulfitverfahren Hemicellulosen zu Monosacchariden hydrolysiert, wodurch Furfural und Methylfurfural gebildet wird (Abbildung 19). Diese Verbindungen können weiter zu organischen Säuren umgesetzt werden, wie beispielsweise Ameisensäure, welche sich nachteilig auf die Ausbeute der Cellulosefasern auswirken.<sup>[65]</sup> Des Weiteren kann die Ameisensäure Kondensationsreaktionen mit Ligninfragmenten eingehen (Abbildung 25).



**Abbildung 25:** Kondensationsreaktion von  $\beta$ -O-4'-Strukturen mit Ameisensäure<sup>[63]</sup>

Die Kondensationsreaktionen behindern den weiteren Abbau der Ligninfragmente und werden durch kontrollierte Reaktionsführung verringert, indem weniger Säure zur Katalyse eingesetzt wird.

### 2.2.4. Verwendung von technischen Ligninen

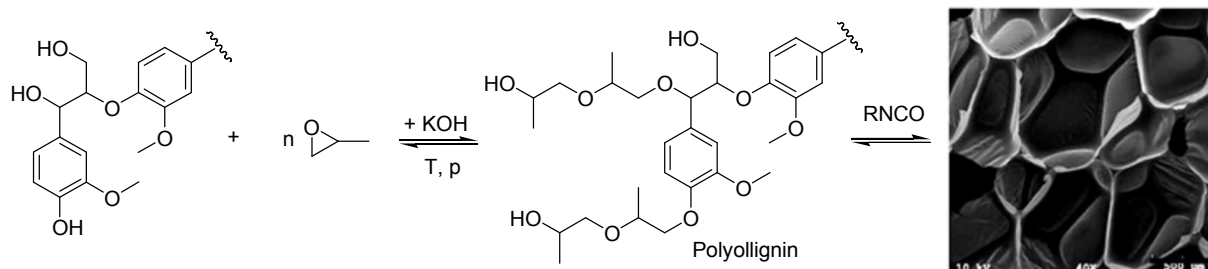
Die aus den Prozessen erhaltenen Lignine sind in ihren Eigenschaften stark unterschiedlich. Die Tabelle 4 zeigt einen Überblick der technischen Lignine aus den unterschiedlichen Verfahren. Je nach Verfahren und der damit verbundenen Strukturänderung oder Löslichkeit begrenzen sich die Möglichkeiten der Anwendung.

**Tabelle 4:** Eigenschaften von technischen Ligninen<sup>[30]</sup>

	Sulfatverfahren	Sulfitverfahren	Organosolv-Verfahren
Anteil Zellstoffproduktion [%]	85	6	0
Molekulargewicht [g/mol]	2000 - 3000	20000 - 50000	1000 - 2000
Org. Schwefelgehalt [%]	1 - 1,5	4 - 8	0
Löslichkeit	Alkali, org. LSM	H <sub>2</sub> O, unlöslich in org. LSM	Alkali, org. LSM
Funkt. Gruppen	phenol. -OH	aliph. -SO <sub>3</sub> H	phenol. -OH
Farbe	dunkelbraun	hellbraun	hellbraun

Bislang wird nur ein geringer Anteil von 1 - 2 % der technischen Lignine beispielsweise in der Bauchemie genutzt. Zwar sind in der Literatur viele verschiedene Möglichkeiten zur stofflichen Nutzung beschrieben, jedoch werden trotz intensiver Forschung bislang nur 1 % des Lignins genutzt. Die mögliche Produktpalette ist vielfältig und erstreckt sich von Copolymeren, Elastomeren, Füllstoffen, Klebstoffen und monomeren phenolischen Verbindungen bis hin zu organischen Säuren.<sup>[30]</sup>

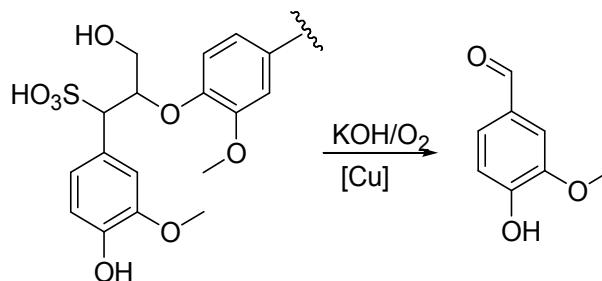
Das Kraftlignin (SL) wird zu 98 % energetisch genutzt.<sup>[6]</sup> Für die stoffliche Nutzung werden verschiedene Ansätze verfolgt. Das Kraftlignin wird meist in der Polymerchemie eingesetzt entweder zur Herstellung von Copolymeren oder als Additiv. Hierdurch können herkömmliche Polymere wie Polyethylenglycol (PEG), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polypropylen (PP) modifiziert werden.<sup>[66][67][68]</sup> Dennoch ist meistens eine Umwandlung des Lignins erforderlich, zum einen durch Depolymerisierung oder durch Einführung funktioneller Gruppen, zum Beispiel Sulfonsäuren, Aminen oder Hydroxylgruppen durch Demethylierung<sup>[69]</sup> um die Vernetzung im Polymer zu gewährleisten. Weiter wird das Sulfatlignin zur Herstellung von Polyurethanhartschäumen<sup>[70]</sup> (Abbildung 26) und Phenol-Formaldehyd-Harzen<sup>[71]</sup> verwendet.



**Abbildung 26:** Bildung von Polyurethanhartschäumen aus Urethan und Polyollignin<sup>[70]</sup>

Grobani nutze das Kraftlignin als Phenolersatz in Phenoplasten und konnte 40 % des Phenols substituieren.<sup>[72]</sup> Von Nägele et al. wurde 1998 der thermoplastische Werkstoff ARBOFORM aus dem Kraftlignin entwickelt und wird von der Tecnaro GmbH vertrieben.<sup>[73]</sup> Weitere Anwendungen sind die Herstellung von Aktivkohle, Synthesegas<sup>[74]</sup> und der Einsatz als Füllstoff für Reifen oder Gummi.<sup>[30]</sup>

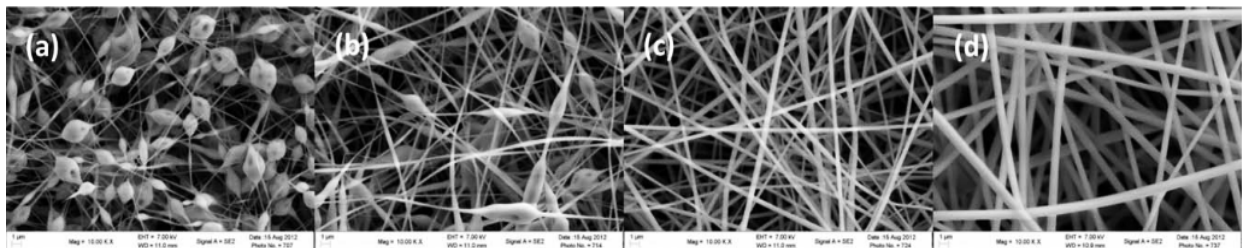
Für die stoffliche Nutzung des technischen Lignins aus dem Sulfiterverfahren, dem sogenannten Lignosulfonat (DL), werden ca. 1 Mio. t jährlich verarbeitet. Der Preis für das getrocknete Ligninpulver liegt bei 480 Euro pro Tonne.<sup>[30]</sup> Das Lignosulfonat findet Einsatz als Additiv in Beton, Bindemittel, Emulgator- beziehungsweise Dispergiermittel und Klebstoff.<sup>[30]</sup> Durch einen oxidativen, alkalischen Prozess wird ausgehend von Lignosulfonaten Vanillin hergestellt (Abbildung 27).<sup>[48][75]</sup> Die Produktion von Vanillin aus Lignin umfasst ca. 15 % der hergestellten Menge an Vanillin, wobei die Hauptmenge weiterhin über die petrochemische Route synthetisiert wird.<sup>[76]</sup>



**Abbildung 27:** Umsetzung von Lignosulfonat zu Vanillin<sup>[48]</sup>

Da die Gewinnung des Organosolv-Lignins (OS) bislang nicht als großtechnischer Prozess in der Industrie integriert ist, ist die Verwendung wenig erforscht. Grundlegend kann das Organosolv-Lignin zu ähnlichen Applikationen wie das Kraftlignin und das Lignosulfonat genutzt werden. Jedoch ist hierbei der Einsatz eines schwefelfreien Lignins von Vorteil, da Schwefel als starkes Katalysatortgift wirkt und die thermische Umsetzung das umweltbelastende H<sub>2</sub>S-Gas freisetzt. So werden in mehreren Arbeiten die Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harzen aus Organosolv-Lignin beschrieben.<sup>[70]</sup>

Großes Potential findet das Lignin aus dem Organosolv-Verfahren in der Herstellung von Kohlenstofffasern (Abbildung 28), die momentan durch Pyrolyse von Polyacrylnitril (PAN) gefertigt werden.<sup>[77]</sup> Da die Kosten des Verfahrens hoch sind, erhofft man sich durch den Einsatz von Lignin diese zu senken.<sup>[30]</sup>



**Abbildung 28:** Lignin Kohlenstofffaser mit Erhöhung der Ligninkonzentration a)-d)<sup>[77]</sup> (mit offizieller Genehmigung vom John Wiley and Sons Verlag/Lizenznummer: 4306970588531)

Weitere Arbeitsgruppen und Forscher befassen sich mit der Herstellung von Nanomaterialien aus Ligninkohlenstoff, beispielsweise Nanokohlenstofftubes durch verschiedene thermische Verfahren.<sup>[78][79]</sup>

Ebenfalls kann das Organosolv-Lignin als Klebstoff für Holzverbundwerkstoffe eingesetzt werden. Bislang werden zum Verkleben der Holzverbunde synthetische Bindemittelharze verwendet. Dieses ist nachteilig in Hinsicht auf ökologische und gesundheitliche Aspekte. Durch enzymatische Aktivierung der Rohmaterialien mit Zugabe von Lignin könnten synthetische Klebstoffe vollständig ersetzt werden. Jedoch ist bislang kein Verfahren wirtschaftlich durchführbar, trotz der intensiven und vielseitigen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.<sup>[80][81]</sup>

Da die technischen Lignine vielfältig und deutlich unterschiedlich sind, ist eine direkte stoffliche Nutzung problematisch. Somit muss eine Aufwertung der zu einem einheitlichen Stoffgemisch erfolgen um einen ligninbasierten Rohstoff als Plattformchemikalie nutzen zu können. Grundlegend ist eine Depolymerisierung der technisch modifizierten Ligninfragmente und damit eine Vereinheitlichung zu monomeren aromatischen Verbindungen erforderlich. Hierzu werden verschiedene Strategien verfolgt, wie zum Beispiel die Pyrolyse, Oxidation, Hydrolyse oder enzymkatalysierte Ansätze. Insbesondere für die Gewinnung von Feinchemikalien, ist die Depolymerisation und die Defunktionalisierung zu BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) notwendig. Der Benzolpreis lag im Februar 2017 bei 983 Euro pro Tonne<sup>[82]</sup> und wird stark durch die aktuellen Ölpreise beeinflusst. Die Wettbewerbsfähigkeit des aus Lignin hergestellten Benzols wird aufgrund der Kosten schwer zu realisieren sein. Denn eine nachträgliche, direkte Isolierung des Benzols aus beliebiger Depolymerisationstechnik würde sich nicht lohnen. Die Prozessanlagen müssen so gesteuert werden um ein uniformiertes Produkt zu erhalten und ein Grundkörper für die weitere Verarbeitung zu schaffen. Zusätzlich kann die Wettbewerbsfähigkeit verbessert werden, indem aus Lignin höherwertige Feinchemikalien gewonnen werden, wie Phenol oder Kresol, wodurch die Synthese aus BTX-Aromaten entfällt. Deshalb ist die Strategie zur Depolymerisation entscheidend.<sup>[83]</sup>

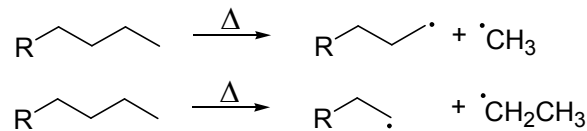
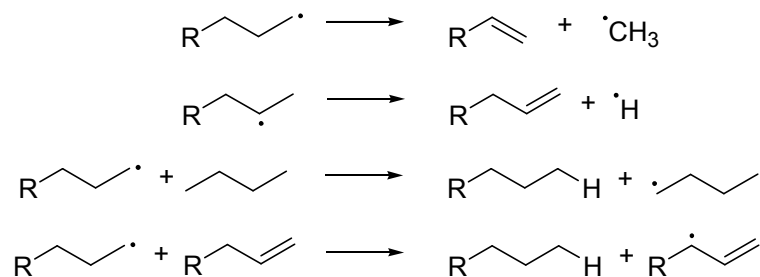
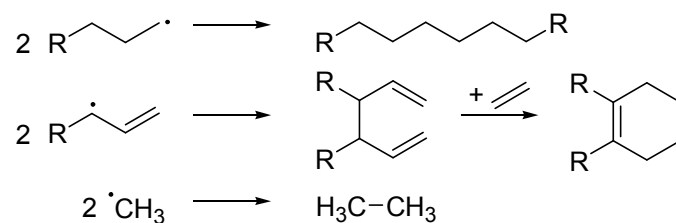
### 2.3. Pyrolyse von Biomasse

Der Begriff Pyrolyse stammt von dem altgriechischen Wort „Pyr“ (Feuer) und dem Wort „lysis“ (auflösen). Die Pyrolyse bezeichnet eine schnelle, thermische, endotherme Zersetzung von organischen Verbindungen unter Ausschluss von Sauerstoff, wodurch die Pyrolyse sich von der Verbrennung unterscheidet. Die Pyrolyse bietet die Möglichkeit Bindungen alleine durch thermischen Einfluss zu brechen. Die Geschichte der Pyrolyse beginnt vor ca. 4500 Jahren, wo bereits aus Birkenrinde durch Pyrolyse oder auch trockene Destillation genannt, Birkenpech gewonnen wurde, welches als Klebstoff für Holz und Stein diente. Auch in der Steinzeit ca. 4000 v. Chr. ist das Birkenpech als Kleber und Dichtmasse unersetzlich.<sup>[84]</sup>

In der heutigen Zeit sind verschiedene Pyrolysetechniken in der chemischen Industrie bedeutend, wie das thermische Cracken von Erdölfraktionen im Steamcracker<sup>[34]</sup> und das katalytische Cracken von hochsiedenden Verbindungen im Fluid-Catalytic-Cracker.<sup>[34]</sup>

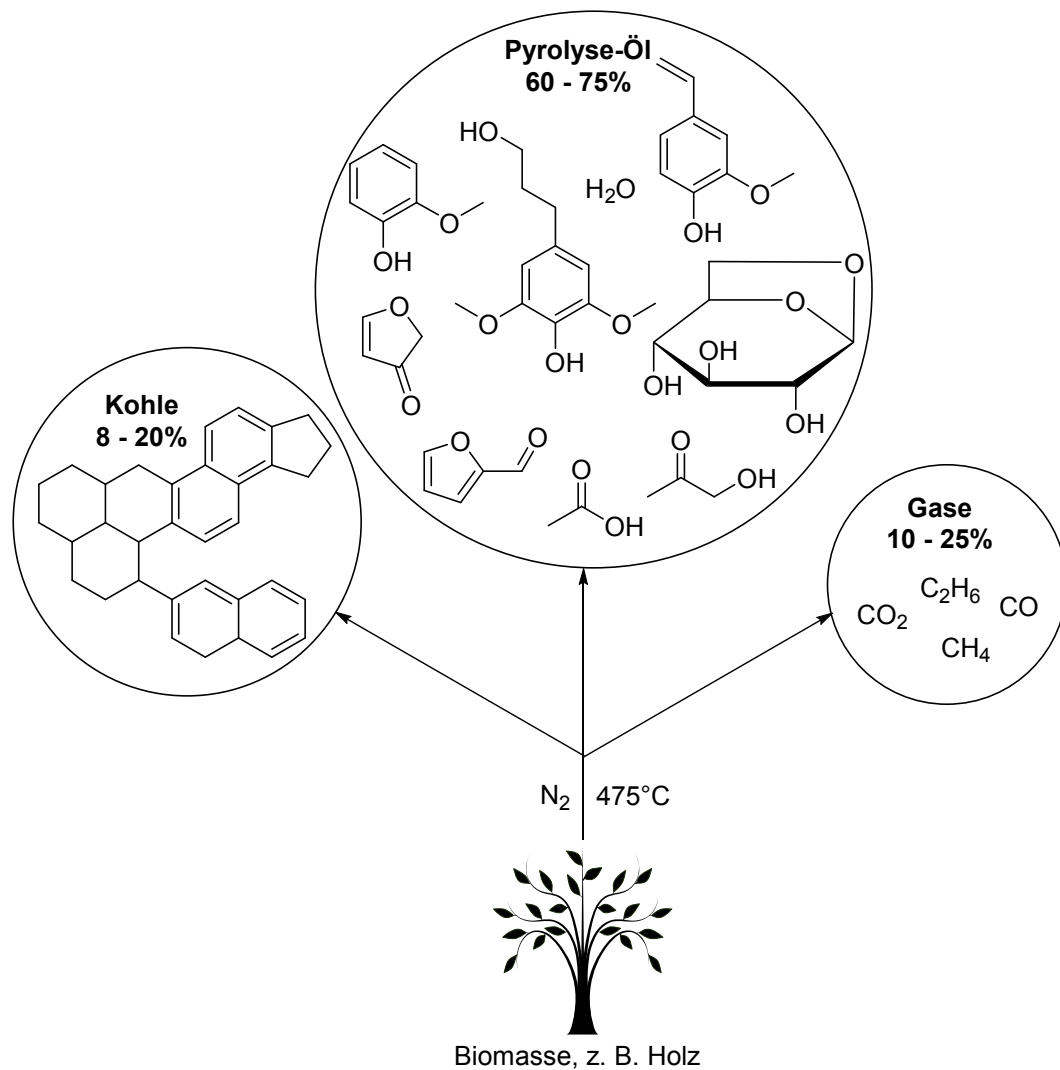
Mit der Pyrolyse werden große Moleküle, wie Polymere, in kleinere Verbindungen zersetzt. Die Produkte bei der Pyrolyse bestehen aus Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen. Wobei die Anteile und die Zusammensetzung der Produkte nicht nur von der zu pyrolysierenden Substanz, sondern von Temperatur, Dauer, Aufheizgeschwindigkeit und Zusätzen, wie Katalysatoren, abhängig ist. Die Pyrolysetemperaturen liegen im Bereich von 200 °C bis 1200 °C. Unter 200 °C erfolgt die sogenannte Trocknung, wobei Wasser und Kristallwasser entfernt werden.<sup>[84]</sup> Ab 200 °C beginnt der pyrolytische Zersetzungsprozess, der im Allgemeinen in zwei Stufen unterteilt wird. Zum einen in die Primärreaktionen, bei denen Bindungen homolytisch gespalten werden (gecrackt) und zum anderen in die Sekundärreaktionen, bei denen die gebildeten Bruchstücke weiterreagieren.<sup>[85]</sup> Diese Reaktionen laufen meist parallel ab. Bereits 1943 wurde ein Mechanismus der radikalischen Kettenreaktion für Alkane, wie Polyethylen, mit folgenden Schritten (Abbildung 29) beschrieben.<sup>[86][87][88]</sup> Bei der Startreaktion werden C-C-Bindungen homolytisch gespalten und es entstehen radikalische Bruchstücke, welche in der folgenden Fortpflanzungsreaktion Wasserstoff übertragen, weiter zerfallen, isomerisieren oder Additionsreaktionen eingehen können.



Startreaktion:Fortpflanzungsreaktion:Abbruchreaktion:**Abbildung 29:** Mechanismus der radikalischen Kettenreaktion von Alkanen bei der Pyrolyse<sup>[88]</sup>

Die Abbruchreaktionen, wie Rekombination und Disproportionierung, beenden die Reaktion und führen zu stabilen Produkten.<sup>[88]</sup>

Grundsätzlich wird die Pyrolyse in verschiedene Arten unterteilt, zum einen die Niedrig-, Mittel- und Hochtemperaturpyrolyse, wobei die Substanz bei verschiedenen Temperaturen zersetzt wird und zum anderen die langsame Pyrolyse mit Aufheizgeschwindigkeiten von 0,01 bis 2,0 °C pro Sekunde und die schnelle Pyrolyse, die sogenannte Flashpyrolyse, bei der sehr hohe Aufheizgeschwindigkeiten von über 1000 °C pro Sekunde erreicht werden.<sup>[89][90]</sup> Eine mögliche Anwendung der Flashpyrolyse ist die Verwertung von Biomasse. Bei der Pyrolyse von Biomasse werden als primäre Produkte Gase, wie CO und CO<sub>2</sub>, Pyrolyse-Öl und Kohle erhalten (Abbildung 30).<sup>[91]</sup>



**Abbildung 30:** mögliche Produkte bei der Pyrolyse von Biomasse<sup>[91]</sup>

Durch die schnellen Aufheizraten und Verweilzeiten von weniger als einer Sekunde können hohe Ausbeuten an Pyrolyse-Öl von bis zu 75 % der getrockneten Biomasse erzielt werden.<sup>[91][92]</sup> Dabei läuft die Zersetzung durch Pyrolyse von Polysacchariden meist zwischen 220 °C und 400 °C und die Zersetzung von Lignin bei deutlich höheren Temperaturen ab.<sup>[93]</sup> Generell ergibt sich eine höhere Ausbeute an Kohle bei der Pyrolyse von isolierten Lignin als bei Polysacchariden.<sup>[93]</sup> Das Pyrolyse-Öl besteht aus einer Vielzahl organischer und sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie Phenolen, Carbonsäuren, Furanen, Aldehyden und Ketonen. Zusätzlich sind oligomere Verbindungen enthalten, welche meist aus Ligninfragmenten bestehen.<sup>[91]</sup> Da Biomasse zu heterogen ist, entsteht eine große Anzahl an Substanzen im Pyrolyse-Öl. Deshalb lässt sich dieses bislang nur unwirtschaftlich zu Feinchemikalien aufarbeiten und wird meist als Kraftstoffersatz verwertet.

Die Pyrolyse ist in der Petrochemie bekannt und kann in verschiedenen großtechnischen Reaktortypen realisiert werden. Die konventionelle Pyrolyse, das sogenannte Steamcracking, wird in Rohrreaktoren bei Temperaturen bei ca. 800 °C und Verweilzeiten von ca. 1 Sekunde durchgeführt um Schnitte aus der Erdölrektifikation weiter zu verarbeiten.<sup>[34]</sup> Die Flashpyrolyse von Biomasse wird in zirkulierenden<sup>[90]</sup> und stationären<sup>[94]</sup> Wirbelschichtreaktoren (oder blasenbildende Wirbelschichtreaktoren) bei Temperaturen

zwischen 500 °C und 550 °C durchgeführt.<sup>[95]</sup> Zusätzlich wird Biomasse in ablativen Reaktoren, in Zyklonreaktoren<sup>[96]</sup> und in Vakuumreaktoren zersetzt.<sup>[91][95]</sup> So werden insbesondere für die Verwertung von Biomasse und zur Gewinnung von Kraftstoffen folgende Anlagen bislang betrieben (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** betriebene Pyrolyse-Anlagen für Biomasse

Projektname/Firma	Ort/Land	Biomasse	Durchsatz
Fortum - VALMET <sup>[97][98]</sup>	Joensuu, Finnland	Holz	240 t/Tag
BTG Biomass Technology Group <sup>[99]</sup>	Enschede, Niederlande	Bagasse, Holzschnitzel	120 t/Tag
Dynamotive Energy Systems <sup>[100]</sup>	Guelph, Kanada	Biomasse	200 t/Tag
Ensyn Technologies Inc. <sup>[101]</sup>	Renfrew, Kanada	Holzschnitzel	100 t/Tag
PYREG GmbH <sup>[102]</sup>	Dörth, Deutschland	Grünschnitt	4 t/Tag
bioliq-Verfahren <sup>[103][104]</sup>	Eggenstein, Deutschland	Holz, Stroh	12 t/Tag

Somit ist der Gedanke zur alternativen Energiegewinnung aus biologischen Produkten und Abfällen bereits fortgeschritten. Jedoch sind die ablaufenden Vorgänge bisher nicht untersucht worden und somit kann die Bildung der Produkte nicht genau erklärt werden.

### **2.3.1. Pyrolyse - Depolymerisation von Lignin**

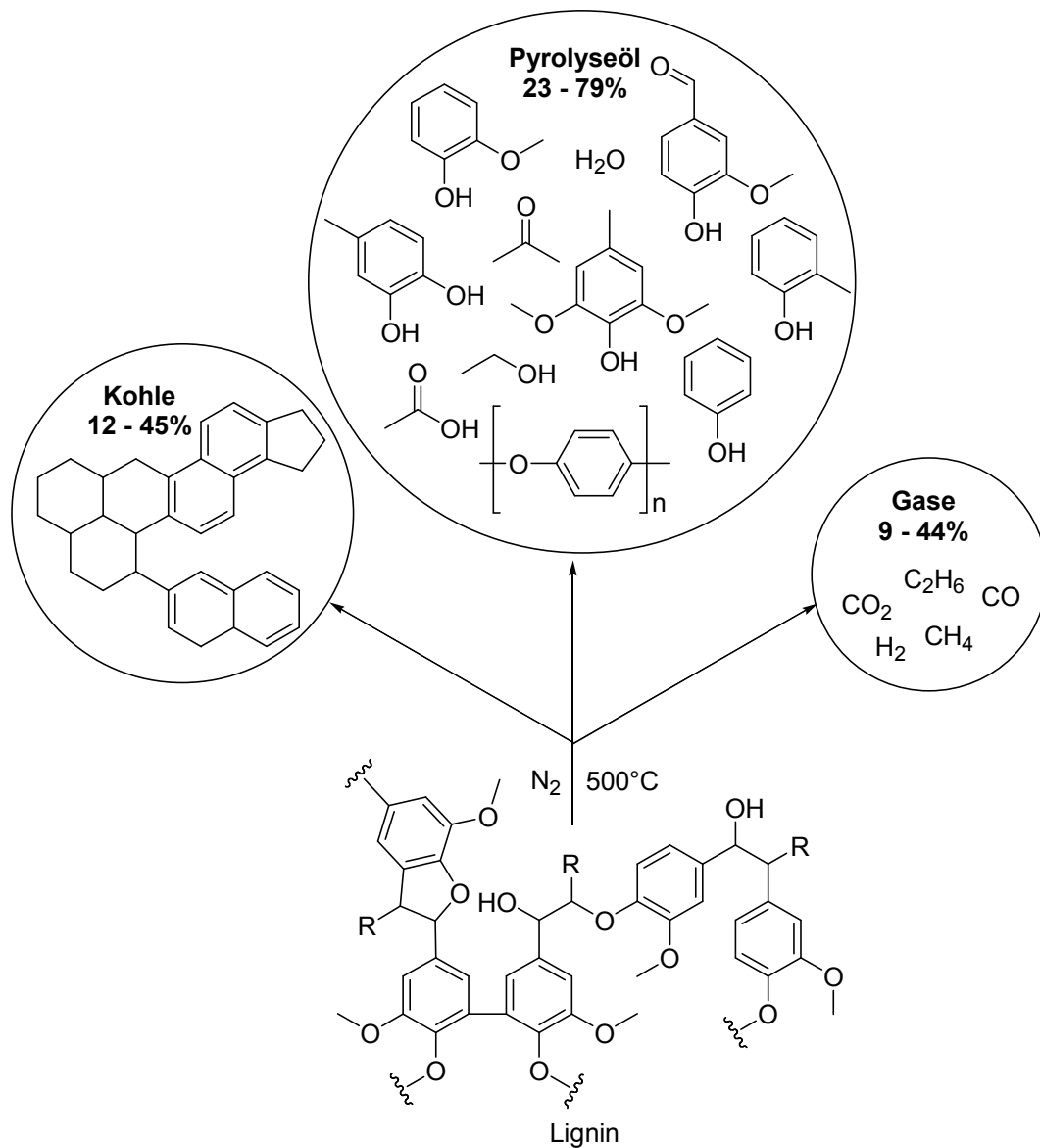
Die Pyrolyse von isolierten technischen Ligninen unterscheidet sich von der Pyrolyse von Biomasse in der Verteilung der Produkte Pyrolyseöl, Kohle und Gas, sowie in der Zusammensetzung des Öls. Das Pyrolyseöl des Lignins enthält weniger sauerstoffreiche Verbindungen im Vergleich zum Pyrolyse-Öl aus Biomasse, da die Polysaccharide bereits entfernt sind. Somit ist das Pyrolyseöl aus Lignin reich an aromatischen Verbindungen und kann als mögliche Plattformchemikalie für die Feinchemikalienherstellung interessant sein.

Der Abbau von technischem Lignin durch Pyrolyse wird in einem breiten Temperaturspektrum bis hin zu 900 °C untersucht. Auch hier ist die Verteilung der Produkte von vielen Faktoren abhängig, wie der Temperatur, den Aufheizgeschwindigkeiten<sup>[105]</sup> oder einem möglichen Katalysator, beispielsweise Zeolithe<sup>[106]</sup>, Kaliumphosphat<sup>[107]</sup>, Nickelchlorid<sup>[108]</sup> oder Palladium auf Kohlenstoff.<sup>[109]</sup> In der Literatur wird des Weiteren die Wirkung von Lösungsmitteln<sup>[110][111]</sup> und der Einsatz verschiedener Lignine auf die Produktverteilung untersucht. Eine Menge von Arbeitsgruppen und Forschern befassen sich mit dem Einsatz verschiedener Lignine, wie dem Kraftlignin (SL)<sup>[108][109][112][113][114]</sup>, Lignosulfonat (DL)<sup>[115][116][117]</sup>, Organosolv-Lignin (OS)<sup>[114][118][119][120]</sup>, durch saure Hydrolyse<sup>[118][121]</sup> und enzymatisch gewonnenes Lignin.<sup>[122][123]</sup> Die Tabelle 6 zeigt eine Übersicht der Pyrolysebedingungen und die Anteile der Produkte, die wissenschaftlich bereits beschrieben sind.

**Tabelle 6:** Pyrolyse verschiedener Lignintypen und deren Produktverteilung

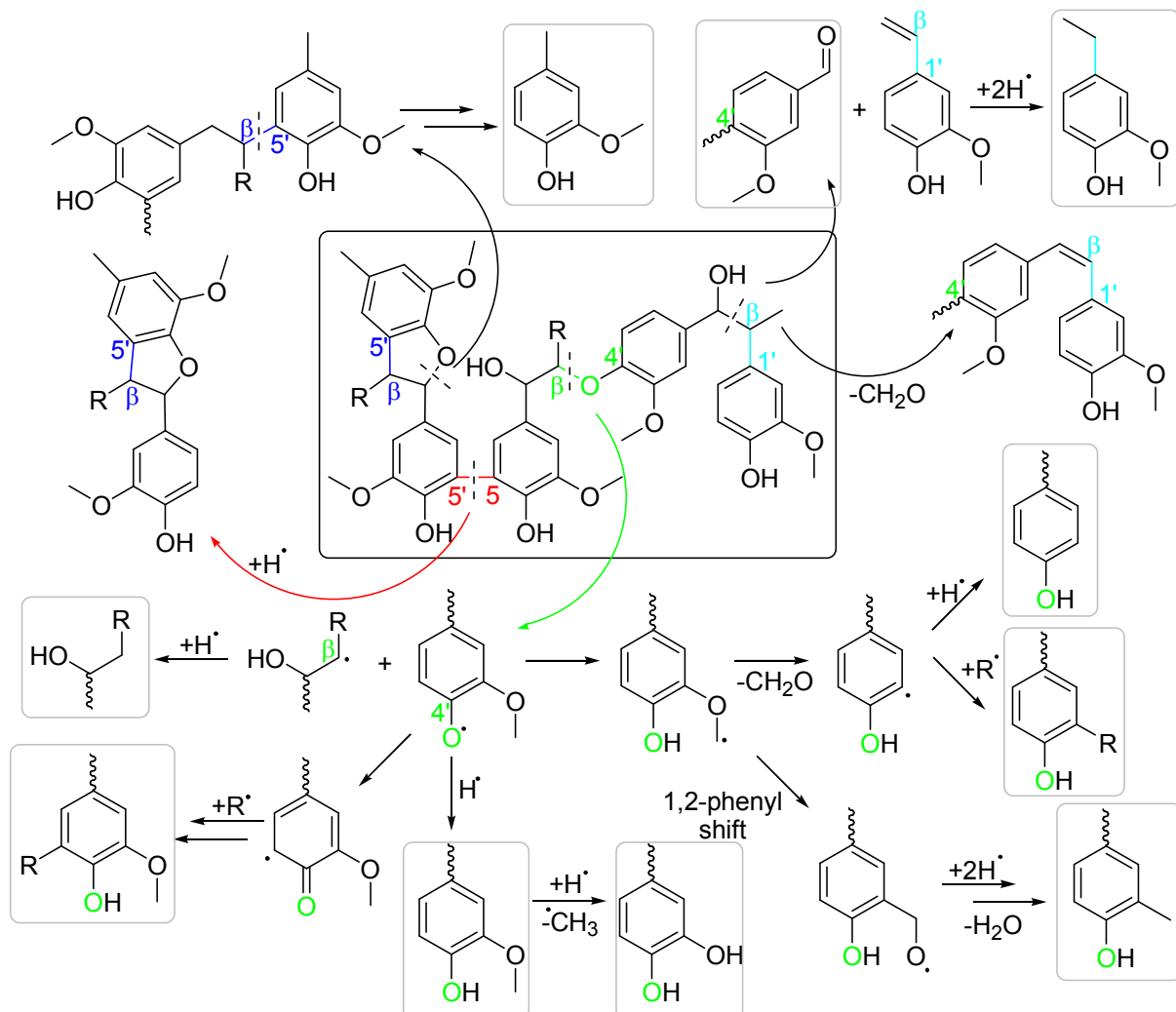
Lignintyp	Temperatur [°C]	Pyrolyseöl [%]	Kohle [%]	Gas [%]
Kraftlignin <sup>[113]</sup>	550	22	29	49
Kraftlignin <sup>[109]</sup>	700	44	38	18
Lignosulfonat <sup>[115]</sup>	550	38	48	14
Organosolv-Lignin <sup>[118]</sup>	374	79	12	9
Organosolv-Lignin <sup>[114]</sup>	800	21	35	44
Organosolv-Lignin <sup>[119]</sup>	500	52	31	17

Zusätzlich variiert die Öl Zusammensetzung durch die eingesetzten Chemikalien beim Aufschlussverfahren. Im Pyrolyseöl werden monomere phenolische Verbindungen durch Abbau der Ligninstruktur vorgefunden, wie Phenol, Guajacol, Syringol, Vanillin und Catechol (Abbildung 31).<sup>[124]</sup> Durch die Vielzahl der gebildeten Substanzen beträgt der Gehalt einzelner Verbindungen meist weniger als 1% bezogen auf das Pyrolyseöl.<sup>[124]</sup>

**Abbildung 31:** mögliche Produkte bei der Pyrolyse von Lignin<sup>[124]</sup>

Dennoch erstreckt sich der Molekülmassenbereich des Pyrolyseöls bis hin zu Oligomeren Strukturen.<sup>[124]</sup> Durch die komplexe Zusammensetzung des Öls ist eine sehr genaue Analytik mit hoher Trennleistung, wie beispielsweise eine zweidimensionale Gaschromatographie, erforderlich (s. Kapitel 2.3.2).

Der Mechanismus der Pyrolyse von Lignin ist im Vergleich zur mechanistischen Beschreibung der Pyrolyse von Kunststoffen kann nicht eins zu eins übertragen werden. Im Lignin sind weitere Bindungstypen vorhanden, beispielsweise C-O-, O-H-, C<sub>arom</sub>-O- und C<sub>arom</sub>-C<sub>arom</sub>-Bindungen. Durch die dreidimensionale Struktur und die Vielzahl unterschiedlicher Bindungen im Lignin ist der Abbaumechanismus komplexer und bislang nicht vollständig erforscht. Meist wird der Mechanismus anhand von Lignin Modellsubstanzen untersucht. Beispielsweise werden bei der Pyrolyse von einem Lignintrimer bis zu 42 Verbindungen erhalten.<sup>[125][126]</sup> In Abbildung 32 sind mögliche thermische Spaltprodukte des Trimers dargestellt.<sup>[127]</sup>



**Abbildung 32:** Möglicher Zefallsmechanismus von einem Lignintrimer<sup>[127]</sup>

Bei der thermischen Zersetzung des Lignins laufen Primärreaktionen ab, wie die homolytische radikalische Spaltung der Bindungen.<sup>[128][129]</sup> Auf Grundlage von Berechnungen werden die C-O-Bindungen (245,3 kJ/mol) und dann die C-C-Bindungen (259,2 kJ/mol) des Trimers gespalten.<sup>[130]</sup> Eine Spaltung von C<sub>arom</sub>-C<sub>arom</sub>-Bindungen wird auf Grund der hohen

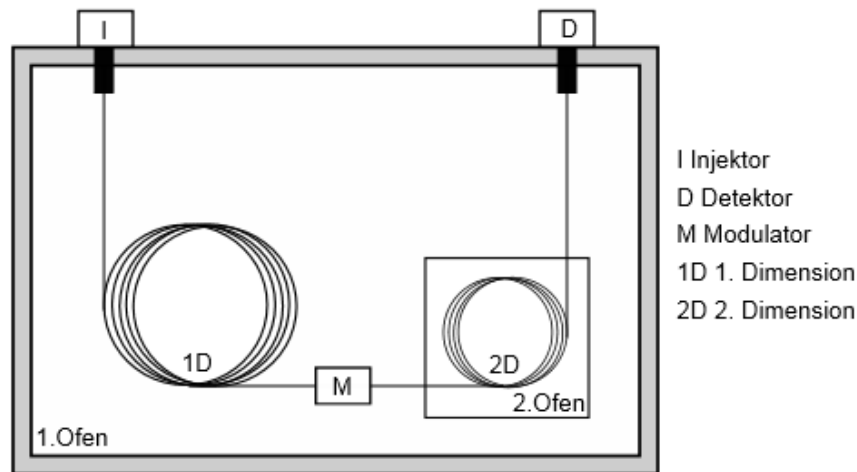
Bindungsenergie nicht erwartet. Durch Wasserstoff Transferreaktionen und intramolekularen Umlagerungen werden meist phenolische monomere Verbindungen mit unterschiedlichen Seitenketten erhalten. Weiterhin finden Sekundärreaktionen statt, wie Rekombinationen gebildeter Produkte zu dimeren Molekülen und die Abspaltung funktioneller Gruppen. Hierbei entstehen kleine molekulare Verbindungen, wie Methanol oder Formaldehyd, und gasförmige Produkte, wie Methan durch die Zersetzung der Methoxyfunktion. Somit kann auch das Pyrolysegas eine Quelle für energetische Rohstoffe, wie Brenngase darstellen.<sup>[131][132][133]</sup>

## 2.4. Verwendete analytische Verfahren

### 2.4.1. Komprehensive zweidimensionale Gaschromatographie (GCxGC/TOF-MS)

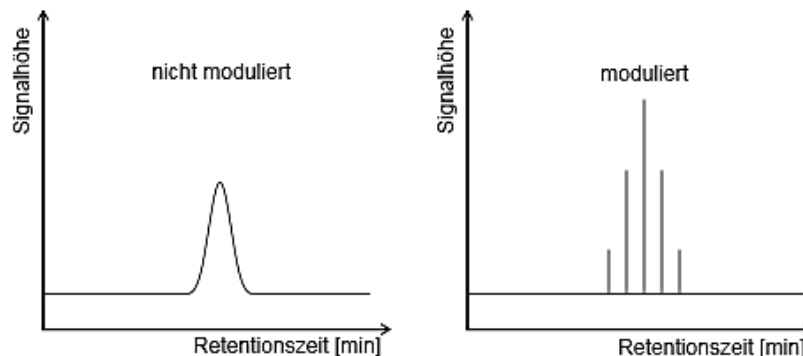
Um die Zusammensetzung von flüchtigen Verbindungen (bis ca. 350 °C) zu bestimmen, wird oft die Technik der Gaschromatographie eingesetzt. Dabei werden die Analyten zunächst in die Gasphase überführt und durch Ausbildung von Verteilungsgleichgewichten zwischen der stationären und mobilen Phase getrennt. Durch die stoffspezifischen Eigenschaften, wie Dampfdruck oder Polarität, verweilen die Analyten unterschiedlich lange auf der stationären Phase.<sup>[134]</sup> Jedoch stößt die konventionelle Gaschromatographie bei komplexen Stoffgemischen bezüglich ihrer Auflösung an ihre Grenzen. Durch ähnliche Stoffeigenschaften sind Coelutionen die Folge, weshalb eine Steigerung der Trennleistung notwendig ist.

Einen Lösungsansatz bietet die comprehensive zweidimensionale Gaschromatographie (GCxGC), wobei zwei unterschiedliche Trennsäulen hintereinander geschaltet werden. Bei der ersten Dimension wird meist ein unpolare Trennsäule (5 %-Phenyl/95 %-Dimethylpolysiloxanphase) mit einer Länge von 30 m für die klassische Trennung der Analyten eingesetzt. Für die zweite Dimension werden deutlich kürzere Trennsäulen (bis zu 2 m), welche sich in einem separaten zweiten Ofen befinden, mit anderen Trennselektivitäten verwendet, beispielsweise eine mittel polare stationäre Phase mit 50 % Phenyl-/50 %-Dimethylpolysiloxanphase. Vorzugsweise werden für die zweite Dimension stark polare Trennsäulen eingesetzt um eine bessere Trennung nach Polarität zu erzielen. Diese sind jedoch deutlich weniger temperaturbeständig und schränken die Trennleistung ab 250 °C stark ein. Die Abbildung 33 zeigt einen schematischen Aufbau eines GCxGC-Systems.<sup>[135]</sup>



**Abbildung 33:** Schematischer Aufbau der comprehensiven zweidimensionalen Gaschromatographie<sup>[136]</sup>

Die beiden Trennsäulen werden durch den Modulator verbunden, welcher den Analytentransfer auf die zweite Dimension unterstützt. Dabei wird das Eluat der ersten Säule in Pakete durch eine kurzzeitige Kryofokussierung portioniert. Darauf folgt eine schnelle Remobilisierung und Überführung der fokussierten Analytportionen als schmale Banden auf die zweite Dimension (Abbildung 34).<sup>[136]</sup>

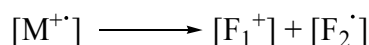
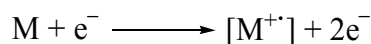


**Abbildung 34:** Analytsignal ohne und mit Modulation<sup>[136]</sup>

Durch den Modulationsprozess werden höhere Analytsignale erzielt, wodurch die Nachweisgrenze deutlich verbessert wird. Somit lassen sich auch Substanzen, welche in Spuren vorhanden sind, detektieren. Als Detektionssystem wird ein Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) eingesetzt, welcher die Vielzahl an Signalen mit einer hohen Genauigkeit durch eine Datenaufnahmerate von bis zu 200 Hz, entspricht 500 Spektren pro Sekunde, erfassen kann.<sup>[137][138]</sup> Die aufgetrennten portionierten Analytsignale werden durch eine Transferkapillare in die Ionenquelle überführt. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete GCxGC/TOF-MS System der Firma LECO verfügt über eine Elektronenstoßionisation, wodurch bei einer Ionisationsenergie von 70 eV mit Datenbanken abgleichbare Massenspektren generiert werden.

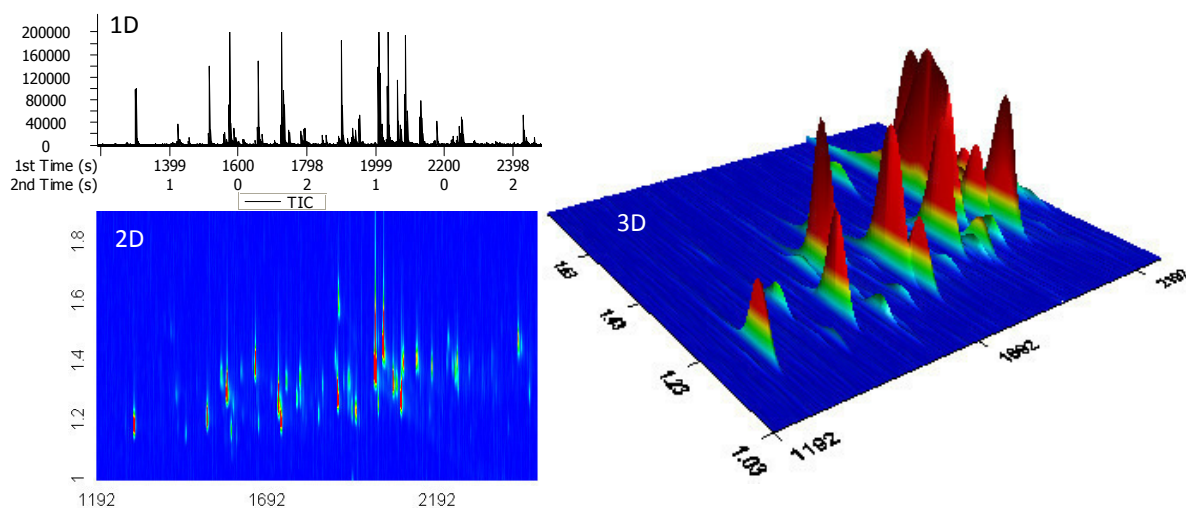
Die Ionisation erfolgt durch die Wechselwirkung der Moleküle mit Elektronen (Abbildung 35), wobei ein positives Molekülradikal gebildet wird, welches bei einer Ionisierungsenergie

von 70 eV in definierte Fragmente zerfällt und somit ein spezifisches Massenspektrum liefert.<sup>[138]</sup>



**Abbildung 35:** Elektronenstoßionisation mit Fragmentierung

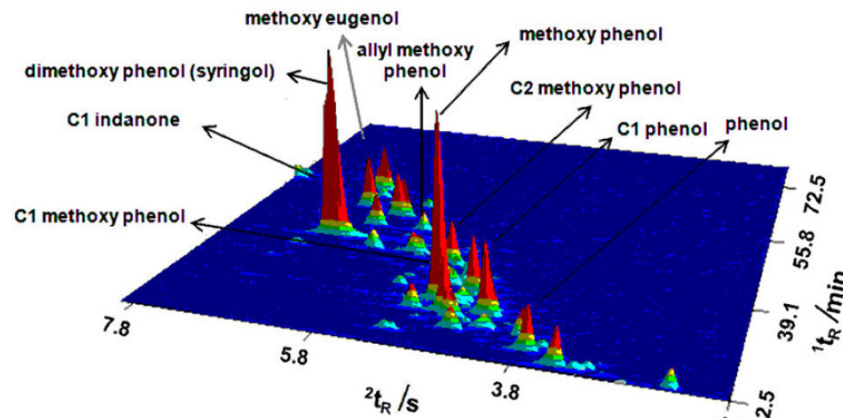
Nach der Datenanalyse erfolgt die softwaregesteuerte Visualisierung eines zweidimensionalen Chromatogramms. Wobei auf der x- beziehungsweise y-Achse die Retentionszeiten der ersten und zweiten Dimension aufgetragen werden. Die Intensität der Analytsignale wird durch farbliche Skala veranschaulicht. Alternativ können die Messsignale in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt werden, wobei die z-Achse die Intensität darstellt (Abbildung 36). Mittels der sogenannten Prozessierung der gemessenen Daten, werden die Flächen der aufgespaltenen Peaks zusammengerechnet und es erfolgt ein Abgleich mit der Datenbank für alle detektierten Analyten.<sup>[136]</sup>



**Abbildung 36:** Beispielhaftes zweidimensionales Chromatogramm in der 1D, 2D und 3D Ansicht

Demzufolge besitzt die zweidimensionale Gaschromatographie großes Potential sehr komplexe Gemische von mehreren hundert Analyten, wie in Pyrolyseölen der Fall ist, aufzutrennen. Dennoch wird die Analyse mittels GCxGC selten in der Literatur angewandt. Kalogiannisa et al. untersuchten Pyrolyseöle von Kraftligninen mittels GCxGC um die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Öls bei Einsatz eines ZSM-5 Katalysator aufzuzeigen. Hierbei konnten bis zu 700 Verbindungen detektiert und klassifiziert werden.<sup>[139]</sup> Windt et al. untersuchten die Zusammensetzung des Pyrolyseöls von Kraftlignin und Organosolv-Lignin und konnten 25 % mehr Substanzen qualifizieren als mit einer konventionellen GC-MS Technik. Durch eine zusätzliche Kopplung an einen Flammenionisationsdetektor (GCxGC-FID) konnten gleiche Substanzgruppen sicher quantifiziert werden.<sup>[140]</sup> Die Arbeitsgruppe von Faccini et al. führten Optimierungen der Pyrolysebedingungen in Bezug auf die Ölzusammensetzung unter zur Hilfenahme der zweidimensionalen Gaschromatographie durch. Dabei wurde Eukalyptus-Sägemehl mit dem Sulfatverfahren aufgeschlossen und die Ligninablage pyrolysiert, wobei Syringol als Hauptprodukt identifiziert werden konnte (Abbildung 37).<sup>[141]</sup>





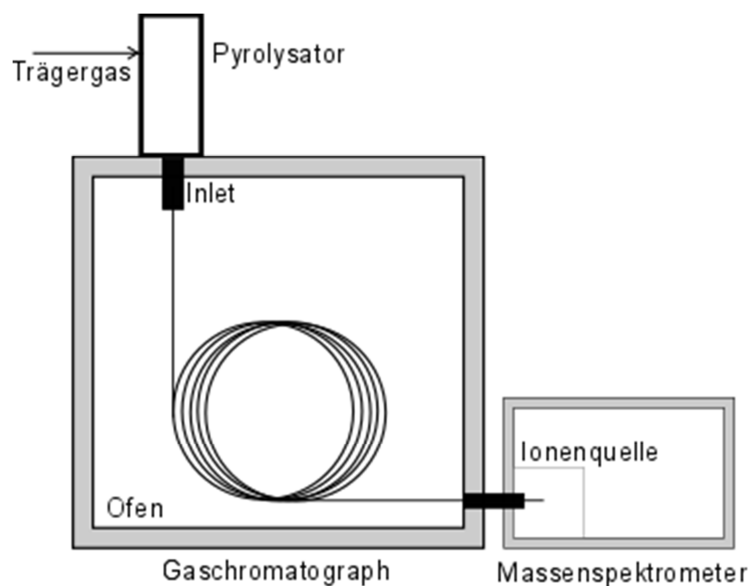
**Abbildung 37:** GCxGC Chromatogramm des Pyrolyseöls vom Sägemehl-Sulfatlignin<sup>[141]</sup> (mit offizieller Genehmigung vom Journal of the Brazilian Chemical Society)

Allerdings wird bei dieser Analyse nur der leichtflüchtige Teil des Pyrolyseöls erfasst. Zur weiteren Qualifizierung der nicht flüchtigen Bestandteile können Techniken, wie die Matrix Assisted Laser Ionization (MALDI) angewandt werden.<sup>[142]</sup>

Auch in dieser Arbeit werden die gewonnenen Pyrolyseöle mittels comprehensiver zweidimensionaler Gaschromatographie und MALDI-TOF/MS analysiert.

#### 2.4.2. Pyrolyse-GC/MS (Py-GC/MS)

Die Py-GC/MS Methode hat sich zur Charakterisierung und Analyse von strukturellen Eigenschaften von Polymeren bewährt. Bereits 1953 wurde die erste online Py-MS Kopplung entwickelt<sup>[143]</sup>, welche dann 1959 durch die Kopplung eines Gaschromatographen ergänzt wurde.<sup>[144][145]</sup> Die Abbildung 38 zeigt einen schematischen Aufbau einer Py-GC/MS Kopplung.

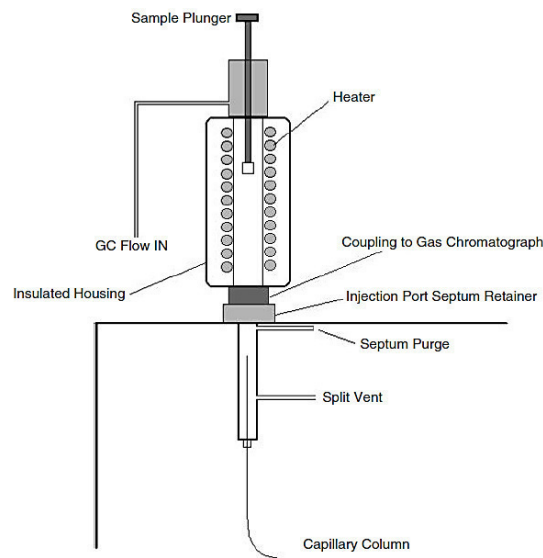


**Abbildung 38:** Schematischer Aufbau einer Pyrolyse-GC/MS Analytik

Hierbei werden die gebildeten flüchtigen Pyrolyseprodukte mit dem Trärgas, meist Helium, welches zusätzlich als Inertgas bei der Pyrolyse dient, direkt auf die Trennsäule des

Gaschromatographen geleitet. Nach Trennung der einzelnen Substanzen werden diese ionisiert und von einem Massenspektrometer detektiert. Die entstehenden Chromatogramme werden bei dieser Analytikmethode Pyrogramme genannt. Die Pyrolyse kann mit verschiedenen gaschromatographischen Kopplungen, zum Beispiel einem Curie-Punkt-, Mikro-Ofen - oder Platinfilament-Pyrolysator, durchgeführt werden.

Bei der Mikro-Ofen-Pyrolyse-Kopplung wird der Mikro-Ofen auf die gewünschte Pyrolysetemperatur erhitzt und die Probe möglichst schnell in die heiße Zone eingeführt. Dabei wird der Mikro-Ofen kontinuierlich mit dem Trägergas gespült um die entstehenden Produkte direkt abzuführen und die Bildung von Rekombinationsprodukten zu vermeiden.

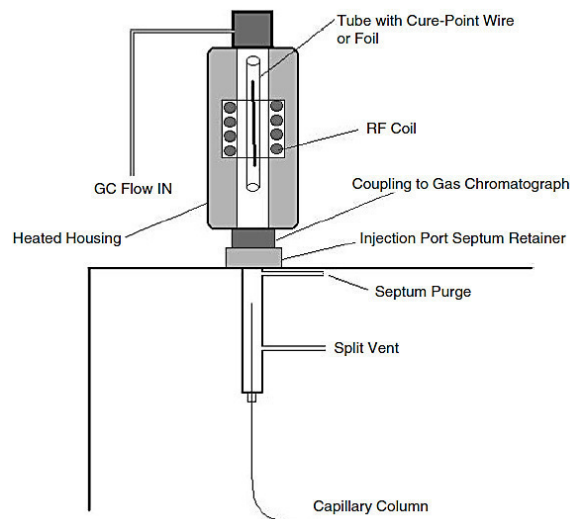


**Abbildung 39:** Mikro-Ofenpyrolyse-Kopplung<sup>[146]</sup>

Die Mikro-Ofenpyrolysatoren bestehen aus einem Metall- oder Quarzglasrohr, welches mit einem Heizdraht umwickelt ist. Die Temperatur wird meist durch einen Sensor zwischen dem Draht und dem Rohr erfasst, wobei diese nicht die eigentliche Pyrolysetemperatur ist, sondern lediglich die Wandtemperatur. Somit ist für eine genaue Erfassung eine Kalibrierung notwendig. Die Aufheizrate der Probe ist abhängig vom Probenmaterial selbst und dem Probenträger, welche auch zur Ausbildung eines Temperaturgradienten führen, wodurch die Bestimmung der exakten Pyrolysetemperatur sehr schwierig ist. Auch die Steuerung der Aufheizraten und Pyrolysedauer ist bei dieser Kopplung nicht möglich.<sup>[146]</sup> Um eine Reaktion der Pyrolyseprodukte mit der Metalloberfläche des Rohrs zu verhindern, muss die Pyrolyse mit einer hohen Trägergas Flussrate (100 mL/min) und einem hohen Splitverhältnis betrieben werden, wodurch Proben mit geringen organischen Gehalt nicht analysiert werden können, da die Intensitäten der Produktsignale im Pyrogramm nicht ausreichen.<sup>[146]</sup> Wegen dem einfachen Aufbau sind die Mikro-Ofenpyrolysatoren meist kostengünstig zu erwerben, zum Beispiel der „Pyrolyzer EGA/PY-3030D“ (Fa. Frontier Laboratories, Kōriyama, Japan) mit einer Maximal-Pyrolysetemperatur von 1050 °C.<sup>[147]</sup> Eine modifizierte Form des Mikro-Ofenpyrolysators bietet die Fa. Gerstel (Mühlheim a. d. R., Deutschland) mit dem „Gerstel PYRO“. Dabei wird ein Platin-Filament anstelle des Heizdrahtes eingesetzt, welches sehr schnelle Aufheizraten bis zu 100 °C/s bei einer maximal Temperatur von 1000 °C ermöglicht. Die Probe wird in einem Quarzröhrchen gefüllt und in den noch kalten Pyrolyse-

Mikro-Ofen gegeben. Somit lassen sich Heizdauer und Pyrolysezeit reproduzierbar einstellen und verfolgen.<sup>[148]</sup>

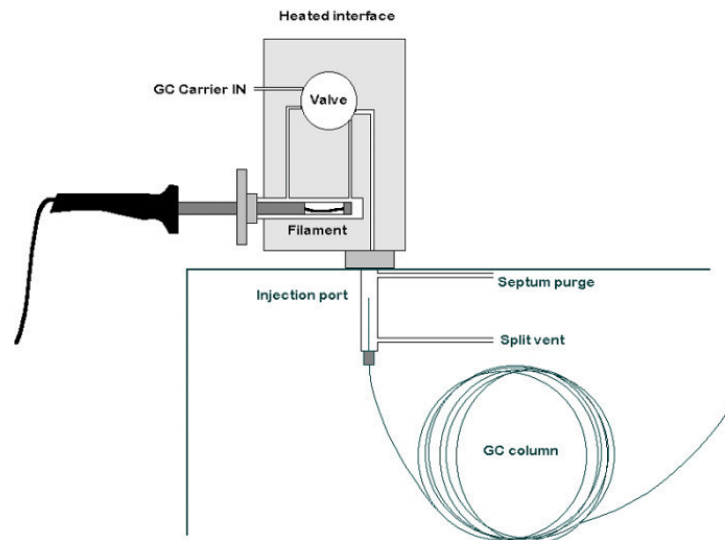
Bei der Curie-Punkt-Pyrolyse wird ein starkes magnetisches Wechselfeld erzeugt, wodurch in einem ferromagnetischen Probenträger ein Stromfluss induziert wird und dieser erhitzt wird. Der Probenträger heizt sich solange auf bis eine spezifische Temperatur erreicht ist, bei der das ferromagnetische Material seine Eigenschaften verändert und paramagnetisch wird. Diese Temperatur wird als Curie-Punkt-Temperatur (CPT) bezeichnet und ist für jedes ferromagnetische Element und für verschiedene Legierungen unterschiedlich. Für einen Probenträger aus reinem Eisen liegt die CPT bei 700 °C und für eine Legierung aus 40 % Nickel und 60 % Kobalt bei 900 °C. Die Temperatur kann in wenigen Millisekunden (ca. 20 - 40 ms) erreicht werden und ist reproduzierbar. Der „PYROMAT“ der Fa. GSG-Mess- und Analysegeräte (Bruchsal, Deutschland) kann bei Temperaturen von 160 °C bis 1040 °C (in 15 °C Schritten) betrieben werden.



**Abbildung 40:** Curie-Punkt-Pyrolyse-Kopplung<sup>[146]</sup>

Das Curie-Punkt-Pyrolysesystem muss so ausgelegt sein, dass sie ein einfaches Einführen des Probenträgers, zum Beispiel ein Draht, ein Tiegel oder ein Röhrchen, möglich ist. Das wird meistens durch das Hineinfallen in die Induktionskammer realisiert, welche zusätzlich beheizt wird um ein Auskondensieren der Pyrolyseprodukte zu verhindern. Dabei werden sehr kleine Probenmengen benötigt, welche sich direkt auf dem ferromagnetischen Material befinden und somit schnell und gleichmäßig auf Pyrolysetemperatur erwärmt werden. Die genaue Pyrolysetemperatur wird anhand der verwendeten Legierung ermittelt, wobei sichergestellt werden muss, dass das Instrument genug Leistung erbringt um ausreichend Strom zu induzieren. Es ist keine Temperaturkalibrierung erforderlich und durch den direkten Kontakt der Probe mit dem heißen Probenträger entsteht kein Temperaturgradient durch die Probe, wodurch die gewählte Temperatur der eigentlichen Pyrolysetemperatur entspricht. Jedoch ist hier eine katalytische Wirkung der Metalle auf die Probe nicht auszuschließen. Nach der Pyrolyse muss der Probenträger gründlich gereinigt werden um die Verschleppung der Probenbestandteile in die nächste Messung zu verhindern.<sup>[146]</sup>

Die Platin-Filament-Pyrolyse-Kopplung bietet ähnliche Vorteile wie die Curie-Punkt-Pyrolyse, jedoch wird das Platin-Filament nicht durch Induktion sondern durch die direkte Stromzufuhr beheizt. Die Filamente müssen einen hohen spezifischen Widerstand haben, wodurch sich nur wenige Metalle als Filament eignen, wie Platin oder Eisen. Das Filament befindet sich meist in einer beheizten Quarzglaskammer (Abbildung 41).<sup>[146]</sup>



**Abbildung 41:** Platin-Filament-Pyrolyse-Kopplung<sup>[146]</sup>

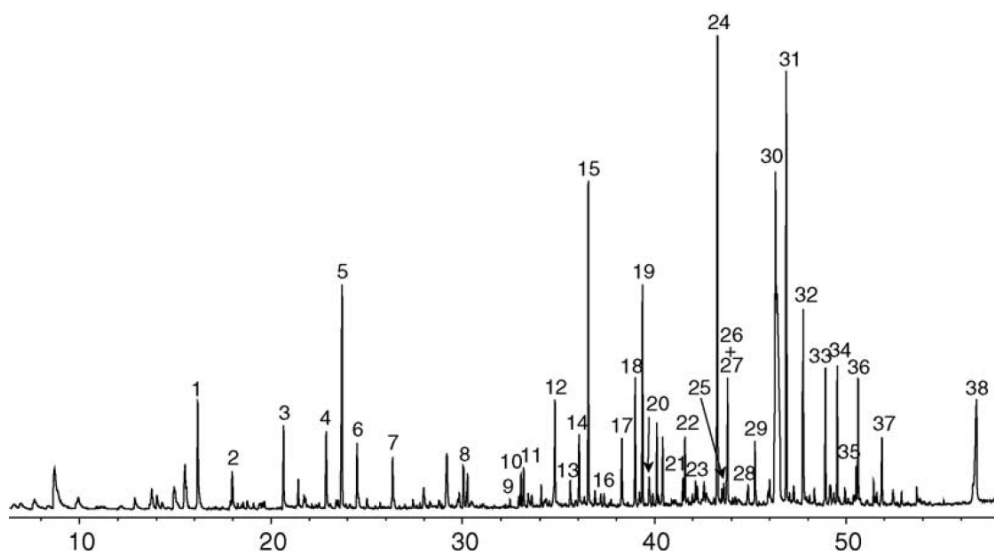
Das Trägergas durchströmt die Kammer und leitet die entstandenen Pyrolyseprodukte in das Inlet des Gaschromatographen. Die genaue Pyrolysetemperatur wird hierbei anhand der Widerstandsmessung ermittelt. Eine weitere Möglichkeit zur Erfassung der Temperatur bietet der Pyrola2000 der Fa. Axel Semrau (Sprockhövel, Deutschland) mit einer Photodiode, welche anhand des Glühens des Filaments die Temperatur ermittelt. Die Probe wird direkt auf das Filament aufgebracht, entweder als Lösung oder als Feststoff. Durch die beheizte Kammer kann das Lösungsmittel vor der Pyrolyse entfernt werden. Bei dieser Kopplung werden 1400 °C in 8 ms erreicht, wobei auch langsame Heizraten möglich sind (0,01 °C/min). Zusätzlich ist die Pyrolysedauer variabel.<sup>[149]</sup> Auch hier entsteht durch den direkten Kontakt der Probe, meist als dünner Film, mit dem heißen Filament kein Temperaturgradient. Ein Nachteil dieser Kopplung ist, dass leichtflüchtige flüssige Proben oder Gase nicht analysiert werden können, da diese meist in der Kammer verdampfen und über den Splitausgang das Gerät verlassen. Bei der Mikro-Ofenpyrolyse kann auch eine gasförmige Probe durch die Injektion in der heißen Zone pyrolysiert und analysiert werden. Die Wahl einer geeigneten Kopplung sollte eine exakte Temperaturerfassung und die Reproduzierbarkeit der Pyrolyse gewährleisten. Nicht reproduzierbar sind Analysen mit langsamen Heizraten, wie bei der thermogravimetrischen Analyse und großen Probenmengen wodurch ein Temperaturgradient entstehen kann.

Bei der Anwendung der Py-GC/MS Analytik werden jedoch meist unterschiedliche Ergebnisse durch die Variation der Kopplungen erhalten. Denn jede Kopplung pyrolysiert unter ungleichen Bedingungen, so haben Temperatur, Zeit, Aufheizgeschwindigkeit verschiedene Einflüsse auf das resultierende Produktspektrum. Bei der Pyrolyse im analytischen Maßstab entstehen monomere Produkte, welche direkt gaschromatographisch aufgetrennt werden.

Die Bildung der oligomeren Spezies erfolgt bei der konventionellen Pyrolyse durch erneute Oligomerisierung der monomeren Produkte während der Kondensation. Diese wird bei der analytischen Pyrolyse durch die sofortige Verdünnung des Trägergases und die anschließende Auftrennung verhindert.

### 2.4.3. Pyrolyse-GC/MS (Py-GC/MS) an Ligninen

Die Pyrolyse von Lignin wurde mit Hilfe einer Pyrolyse-GC/MS Kopplung (Py-GC/MS) in der Literatur bereits durchgeführt. Viele Arbeitsgruppen haben verschiedene Ligninarten pyrolysiert, beispielsweise Organosolv-Lignin<sup>[150][151]</sup>, Lignin aus dem Sodaaufschluss<sup>[151][152]</sup>, Kraftlignin<sup>[153][154]</sup>, Lignosulfonat<sup>[155]</sup> und enzymatisch gewonnenes Lignin.<sup>[152][155]</sup> Zwar wurden bei vielen die Literaturergebnisse bei einer Temperatur von ca. 500 °C generiert, dennoch zeigen sich Unterschiede in den Pyrogrammen. Somit ist kein direkter Vergleich möglich, da verschiedene Kopplungen eingesetzt wurden und weitere Parameter variiert wurden. Die Py-GC/MS Methode wird zur Qualifizierung und Quantifizierung der Pyrolyseprodukte verschiedener Lignine eingesetzt. Die Abbildung 42 zeigt ein beispielhaftes Pyrogramm des Kraftlignins bei 550 °C.<sup>[153]</sup>



**Abbildung 42:** Py-GC/MS von Kraftlignin aus Eukalyptus Holz (*Eucalyptus globulus*) bei 550 °C<sup>[153]</sup> (mit offizieller Genehmigung vom Elsevier Verlag/Lizenznummer: 4316901011956)

Dabei wurden insgesamt 38 Analyten charakterisiert.<sup>[153]</sup> Auch werden die Einflüsse von Temperatur<sup>[151][152][156]</sup>, Zeit<sup>[155]</sup>, Heizraten<sup>[155]</sup> und Katalysatoren<sup>[150][152][157]</sup> untersucht. Die maximale Ausbeute der phenolischen Produkte liegt je nach Lignin Herkunft zwischen 500 °C und 600 °C, zum Beispiel beim Organosolv-lignin mit 17,2 % (51 Analyten) bei 600 °C.<sup>[151]</sup> Desweiteren wird in der Dissertation von Schiegl durch Kalibrierung von reinem Fichtenlignin und der Bestimmung von Guajacol- und Methylguajacolumengen, der Ligningehalt in Abwässern ermittelt, indem das Pyrolyseproduktverhältnis mit der Ligninmenge korreliert wird.<sup>[158]</sup>

Zwar sind einige Ansätze von der Pyrolyse von Lignin mittels Py-GC/MS in der Literatur bekannt, jedoch führen die bisherigen Untersuchungen von Ligninen zu unübersichtlichen Pyrogrammen mit zum Teil coeluiierenden Produkten. Zusätzlich lassen sich die Ergebnisse

schwer vergleichen, da die Pyrolyse unter ungleichen Bedingungen durchgeführt wird. Wie in der oberen Abbildung 42 gezeigt wird, werden bei der analytischen Pyrolyse sehr viele Verbindungen gebildet, wobei die chromatographische Trennleistung meist nicht ausreichend ist um alle Verbindungen zu qualifizieren und zu quantifizieren. Somit ist es vorteilhaft die Pyrolyse Kopplung mit einem zweidimensionalen Gaschromatographen (Py-GCxGC) zu kombinieren, um die Trennleistung aufgrund der zweiten Dimension deutlich zu verbessern. Hierbei können Substanzen mit unterschiedlichen Polaritäten, die zum selben Zeitpunkt, bedingt durch ihren Dampfdruck, eluieren, getrennt werden. Bisher sind nur wenige Erfahrungen mit einer Py-GCxGC Kopplung gesammelt worden. Im Folgenden werden einige Kopplungen vorgestellt, welche sich bislang nicht mit der Ligninpyrolyse befasst haben.

Eine Kopplung von einem Mikro-Ofenpyrolysator an ein GCxGC-FID wird von Wang und Walters zur Untersuchung von Erdöl genutzt (Py-2020iD, Fa. Frontier Laboratories, Kōriyama, Japan)<sup>[159]</sup> Auch Eckerle et al. nutzte die empfindliche und relativ schnelle Methode Py-GCxGC-FID um den niedrigen Gehalt an kurzkettigen Verzweigungen (SCB-Gehalt) von Polyolefinen zu bestimmen.<sup>[160]</sup> Amy L. Payer et al. setzen die Technik Py-GCxGC/TOF-MS ein um Sediment Proben zu untersuchen. Hierbei wird ein Mikro-Ofenpyrolysator von der Firma CDS Analytical verwendet (Pyroprobe 2000, Fa. CDS Analytical, Oxford, USA).<sup>[161]</sup> Auch die Arbeitsgruppe von Groenewold hat die Vorteile genutzt um die Pyrolyseprodukte von Miscanthus Biomasse zu qualifizieren und zu quantifizieren.<sup>[162]</sup>

Bislang ist keine Kopplung mit einer Platin-Filamentpyrolyse und einem GCxGC/TOF-MS in der Literatur bekannt. Somit werden die Vorteile der Flash-Pyrolyse, wie der schnellen Platin-Filamentpyrolyse, nicht genutzt. Insbesondere können durch den Einsatz geringer Probenmengen und durch das schnelle Aufheizen und Abkühlen, Rekombinationen verhindert werden, was zu reproduzierbaren und aufgeräumten Pyrogrammen führt. Weitere Vorteile, wie die exakte Temperaturerfassung und ein geringer Temperatur-Gradient in der Probe (Kap. 2.4.2), ermöglichen konstante Bedingungen für jede Messung. Auf Grundlage der bisherigen Literaturergebnissen, wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Analysetechnik Py-GCxGC/TOF-MS auf technische Lignine angewandt.

### 3. Zielsetzung

Im Rahmen der Arbeit soll die Pyrolyse von Lignin näher untersucht werden. Aufgrund der Vielzahl der zu erwartenden Pyrolyseprodukten soll hier die Kopplung einer Flash-Pyrolyse, in Form einer Platin-Filament-Pyrolyse-Kopplung, mit einer zweidimensionalen gaschromatographischen Analytik (Py-GCxGC/TOF-MS), mit hoher Trennleistung erprobt werden. Bislang ist diese Kopplung nicht beschrieben und somit auch nicht auf Matrices, wie Lignine, angewendet worden.

Die Entwicklung der analytischen Technik und Methode soll im ersten Schritt mittels selbst hergestellten Modellsubstanzen erarbeitet werden und im zweiten Schritt auf die Lignine aus den technischen Prozessen übertragen werden.

Stellvertretend für die technischen Lignine aus der Zellstoffindustrie und -forschung sollen die Organosolv- (OS), Sulfat- (SL) und Sulfit-Ligninablaugen (DL) mit dem genannten Verfahren untersucht werden.

Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sollen entsprechend der Herkunft der Lignine sowohl qualitativ als auch quantitativ untersucht und diskutiert werden. Auch sollen hier mögliche Abläufe bei der Pyrolyse mittels der Ergebnisse erarbeitet werden.

Um einen Vergleich zur gängigen Pyrolyse-Techniken zu machen, sollen alle Lignin-Substanzen mit der Offline Ofenpyrolyse pyrolysiert werden. Durch Gegenüberstellung der beiden Techniken sollen Erkenntnisse über die prinzipiellen Vorgänge bei der Flashpyrolyse und der konventionellen Pyrolyse gewonnen werden. Ebenso sollen hier die Unterschiede in den Pyrolyseprodukten der Ligninfraktionen qualitativ als auch quantitativ betrachtet und diskutiert werden.

Aus den Untersuchungen der Pyrolysetechniken sollen Erkenntnisse für eine Umsetzung der analytischen Methode auf einen technischen Maßstab gesammelt und diskutiert werden.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Entwicklung der Analytikmethode Py-GCxGC/TOF-MS

Bislang gibt es wenige analytische Techniken in denen Analyten mit großer Molekülgrößenverteilung bis hin zu Polymeren gleichzeitig analysiert werden können. Bei einzelnen Analysetechniken, wie zum Beispiel der Gaschromatographie (GC) oder Flüssigchromatographie müssen die Ergebnisse für einen Gesamtüberblick zusammengeführt werden, da die einzelnen Verfahren an ihre Grenzen stoßen. Die Gaschromatographie bietet eine Analyse von Substanzen, welche bis ca. 350 °C gasförmig sind, und ist somit durch das Molekulargewicht beschränkt. Zur Analyse von höher molekularen Verbindungen, wie Ligninen, wird die Flüssigchromatographie (HPLC) bevorzugt verwendet. Bei hoher Anzahl von Substanzen ist meistens die Trennstufenzahl der HPLC nicht ausreichend um eine gute Trennleistung zu erzielen.<sup>[163]</sup>

Grundsätzlich ist eine zweidimensionale Gaschromatographie, welche eine hohe Trennleistung aufweist, gekoppelt an eine Pyrolyse (Py-GCxGC) zur Analyse von komplexen Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichten vielversprechend. Durch die zweite dimensionale Aufspaltung können auch Analyten, welche in sehr geringen Konzentrationen oder zur selben Retentionszeit eluieren, qualifiziert und quantifiziert werden. Da die Analytikmethode der gekoppelten Pyrolyse an einer zweidimensionalen Gaschromatographie (Py-GCxGC/TOF-MS) sehr aufschlussreich ist, kann die Messtechnik auch auf viele Biopolymere übertragen werden um gezielt Gräser<sup>[162]</sup>, Papier<sup>[164]</sup>, Lignin oder Huminsäuren charakterisieren zu können. Durch einen geringen Aufwand können bestmögliche Information über Polymere gewonnen werden.

Für den Aufbau der Messtechnik wird ein zweidimensionaler Gaschromatograph (GCxGC/TOF-MS, Pegasus® III) der Firma LECO Corporation (St. Joseph, USA) und eine Pt-Filament Pyrolyse von Axel Semrau (Pyrolya2000) verwendet. Hierbei wird bewusst eine Flash-Pyrolyse (Platinfilament-Kopplung) gewählt, da eine kontrollierte Temperaturerfassung und ein extrem schnelles Hochheizen der Probe gegeben sind.

Zur Entwicklung und Optimierung der gaschromatographischen Trennung wird ein Gemisch aus monomeren aromatischen Verbindungen verschiedener Polaritäten, beispielsweise Benzol, Styrol, Phenol, Catechol, Vanillin und Syringol, welche mögliche Monomer-Einheiten des Lignin darstellen, eingesetzt. Die Trennung wird bei verschiedenen Säulenkombinationen beurteilt. Hierzu wird die erste unpolare Trennsäule mit den Parametern 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm und einer 95%-Methyl-5%-Phenyl-Polysiloxanphase (ZB-5) festgelegt und die zweite Säule variiert. Zur maximalen Auftrennung nach Polarität, das heißt mit der längsten Retentionszeit in der zweiten Dimension, wird ein Polyethylenglycol-Beschichtung (ZB-WAX) verwendet. Ist die Polarität in der zweiten Dimension hoch, wird die thermische Stabilität dieser Säule eingeschränkt, wodurch die Maximalsäulenofentemperatur reduziert und schwerflüchtige Analyten nicht mehr erfasst werden können. Somit ist das Temperaturprogramm des GC-Ofens durch die Herstellerangaben auf 250 °C begrenzt. Dies führt zu hohen Retentionszeiten



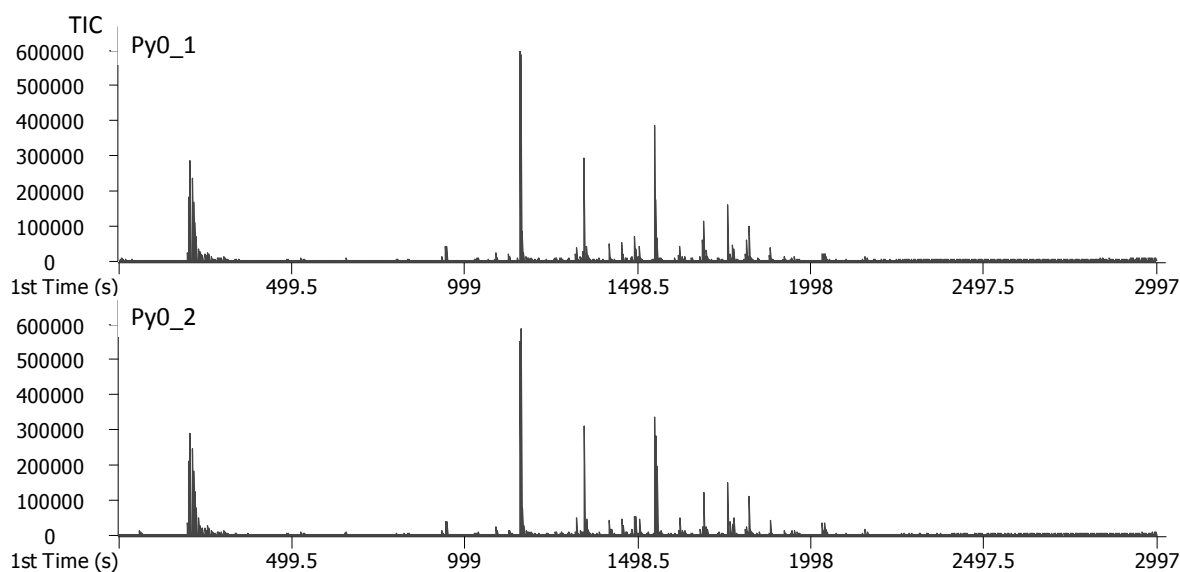
höhermolekularer Verbindungen, langen Analysezeiten und zur nicht vollständiger Elution aller Analyten, insbesondere möglicher dimerer Ligninfragmente. Hingegen ist die Trennung von polaren Analyten in der zweiten Dimension erstklassig. Um die Analyse von möglichen dimeren Pyrolyseprodukten zu gewährleisten, wird unter Verringerung der Trennleistung<sup>[165]</sup> in der zweiten Dimension aber mit höherer Temperaturbelastung eine 50%-Methyl-50%-Phenyl-Polysiloxanphase (ZB-50) als Trennsäule gewählt. Diese Phase bietet weiterhin genügend Trennleistung um aromatische Verbindungen mit unterschiedlichen polaren Substituenten aufzutrennen und erlaubt eine maximale Ofentemperatur von 340 °C. Unter den genannten Aspekten wird diese Säulenkombination für die anschließende, weitere Methodenentwicklung gewählt. Weitere detaillierte Schritte der Entwicklung und die Handhabung werden im Experimentellen Teil (Kap. 7.4) dieser Arbeit näher erläutert.

Nach der Installation der Pyrolysekopplung und Definition der Parameter für die Pyrolyse (Kapitel 7.4) wird die Methode mit einer Testprobe auf die Robustheit überprüft. Für die weitergehende Optimierung der Analytikmethode Py-GCxGC/TOF-MS und die Untersuchung der pyrolytischen Vorgänge werden ligninähnliche Substanzen eingesetzt, um die Wirkungsweise zu interpretieren und diese auf die Analyse der technischen Lignine zu übertragen. Zum einem Standardsubstanzen, welche Lignin typische Verbindungen sind und käuflich erworben werden können. Zum anderen Modellschubstanzen mit spezifischen Ligninbindungstypen ( $\beta$ -O-4' und 5-5'), die nicht erworben werden können und im Rahmen der Arbeit synthetisiert wurden.

#### 4.1.1. Anwendung der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik auf Lignin-Modelsubstanzen

Zunächst muss sichergestellt werden, dass mögliche Unterschiede in den Chromatogrammen nicht auf das analytische Verfahren zurück zu führen sind. Zusätzlich wird untersucht, ob alle Pyrolyseprozesse gleichbleibend ablaufen. Hierzu wird die Präzision beziehungsweise die Reproduzierbarkeit der Py-GCxGC/TOF-MS Methode durch 5-fache Wiederholung der Pyrolyse einer Testprobe kontrolliert.

Beispielhaft sind zwei dieser Messungen in Abbildung 43 dargestellt. Aus den Messungen ergibt sich eine mittlere Abweichung von 0,04 % für die Retentionszeiten und 4,95 % für die Intensitäten einzelner Massen.



**Abbildung 43: Py0:** Reproduzierbarkeit durch Messung der gleichen Probe, Bedingung:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$

Es zeigt sich, dass die Messungen bei gleicher Probenmenge identisch sowohl in der Zeit als auch in der Peakhöhe sind. Zugleich wird deutlich, dass die Pyrolyse bei gleichbleibenden Bedingungen immer zu einem reproduzierbaren Produktspektrum führt, obwohl der Zerfall nach einem radikalischen Mechanismus erfolgt. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Wahrscheinlichkeit für Sekundärreaktionen sehr gering ist. Des Weiteren sind die Chromatogramme mit der Vielfalt von entstehenden Verbindungen in der Literatur nicht zu vergleichen. Zur Überprüfung wird folgender Ansatz zur Kalkulation gewählt. Dabei wird von einer vollständigen Zersetzung der Probe in zunächst gasförmige Produkte ausgegangen. Nach der kurzen Erhitzung entweichen die Substanzen in den Gasraum beziehungsweise in die Pyrolysekammer, welche eine konstante Temperatur von  $175^\circ\text{C}$  hat.

$$\text{Konzentration der Probe: } c_P = 17 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$$

$$\text{Injektionsvolumen: } V_I = 2 \mu\text{L}$$

$$\text{durschnittliche Molmasse: } M_D = 200 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{Volumen Pyrolysekammer: } V_{Py} = 2 \text{ mL}$$

$$\text{angenommene Anzahl der Produkte: } N = 10$$

$$\text{molares Normvolumen bei } 175^\circ\text{C: } V_m = 36,77 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

### Berechnung:

$$m_P = \frac{c_P \cdot V_I}{1000000} \Rightarrow \frac{17 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \cdot 2 \mu\text{L}}{1000000} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ g} \quad (1)$$

$$n_P = \frac{m_P}{M_D} \Rightarrow \frac{3,4 \cdot 10^{-5} \text{ g}}{200 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad (2)$$

$$V_P = n_P \cdot V_m \Rightarrow 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot 36,77 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ L} \quad (3)$$

$$V_{P10} = V_P \cdot N \cdot 1000 \Rightarrow 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot 10 \cdot 1000 = \underline{\underline{0,063 \text{ mL}}} \quad (4)$$

$$\text{Masse der Probe [g]} = m_P$$

$$\text{Stoffmenge der Probe [mol]} = n_P$$

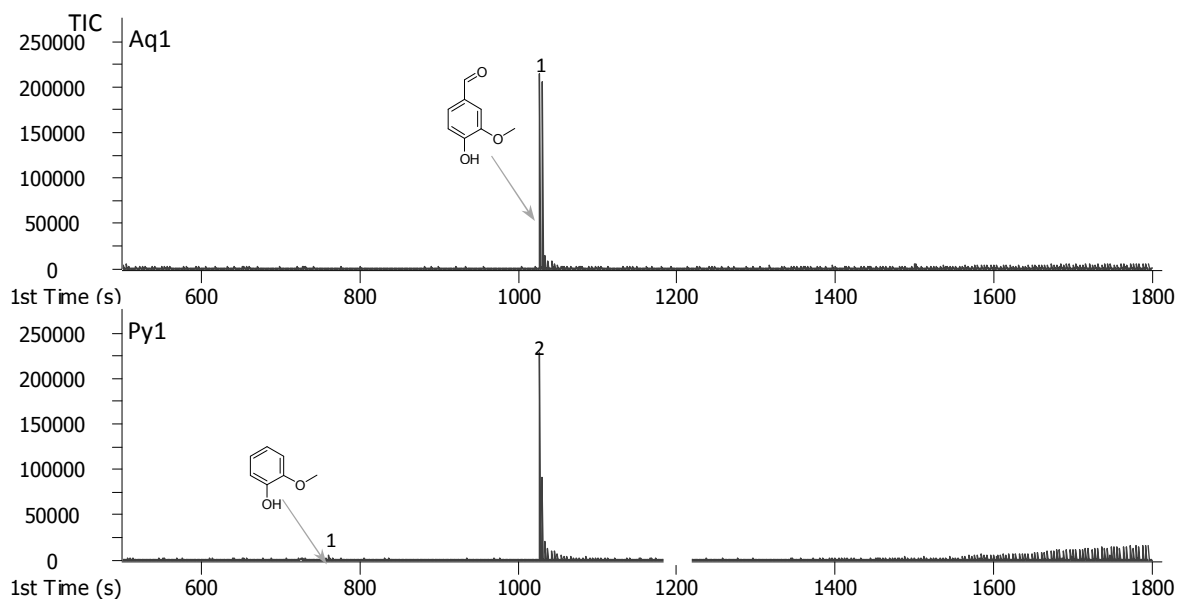
$$\text{Volumen des Pyrolyseproduktes [L]} = V_P$$

$$\text{Volumen von 10 Pyrolyseprodukten [L]} = V_{P10}$$

Bei einem Pyrolysekammer Volumen von 2 mL ergibt sich eine theoretische Verdünnung von 1:30 der gebildeten gasförmigen Analyten. Dabei wird die zusätzliche Verdünnung durch den konstanten Trägergasfluss von 1,6 mL pro Minute nicht berücksichtigt. Durch die abrupte Abkühlung des Trägergases und durch die Verdünnung der Moleküle im Gasvolumen, was eine geringere Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße der Radikale (Rekombinationen) bedingt, läuft der pyrolytische Zersetzungsprozess mit Unterdrückung der Rekombinationen reproduzierbar ab und liefert ein gleichbleibenden Produktspektrum.

Nach der Entwicklung der Analytikmethode werden als nächstes die Zerfallsprozesse, welche durch die Pyrolyse bedingt sind, untersucht. Um die Ligninablaugen mit der Py-GCxGC/TOF-MS Methode zu analysieren, werden zuerst ligninähnliche, niedermolekulare Standardsubstanzen eingesetzt. Erst werden monomere Verbindungen, wie Vanillin, Phenol und Guajacol, welche häufig in der Ligninstruktur vorhanden sind, pyrolysiert. Die Modellsubstanzen helfen zu verstehen, wo Bindungen gebrochen werden und ob diese Bindungsbrüche reproduzierbar sind, da die später eingesetzten Proben unbekannt und komplex sind.

Hierzu werden einzelne Lösungen der monomeren Substanzen mit einer gewöhnlichen Flüssiginjektion am GCxGC/TOF-MS und der Pyrolysekopplung Py-GCxGC/TOF-MS gaschromatographisch untersucht und mit einander verglichen.

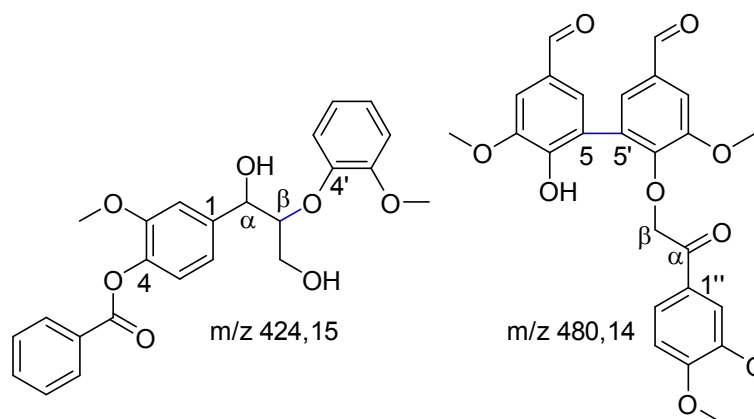


**Abbildung 44:** **Aq1:** 1D Flüssiginjektion Vanillin, Bedingungen: Injekt. V. = 1 $\mu$ L, c = 0,5 mg/mL; **Py1:** 1D Vanillin, Bedingungen:  $T_p$  = 400 $^{\circ}$ C,  $t_p$  = 2s, Injekt. V. = 2 $\mu$ L, c = 0,5 mg/mL

Bei der konventionellen GC-Analyse von Vanillin wird keine Zersetzung beobachtet. Bei der Pyrolyse von Vanillin hingegen werden bei 400  $^{\circ}$ C geringe Mengen an Guajacol gebildet (Abbildung 44), indem Kohlenmonoxid abgespalten wird. Ansonsten bleibt die Substanz bei den gewählten Bedingungen stabil.

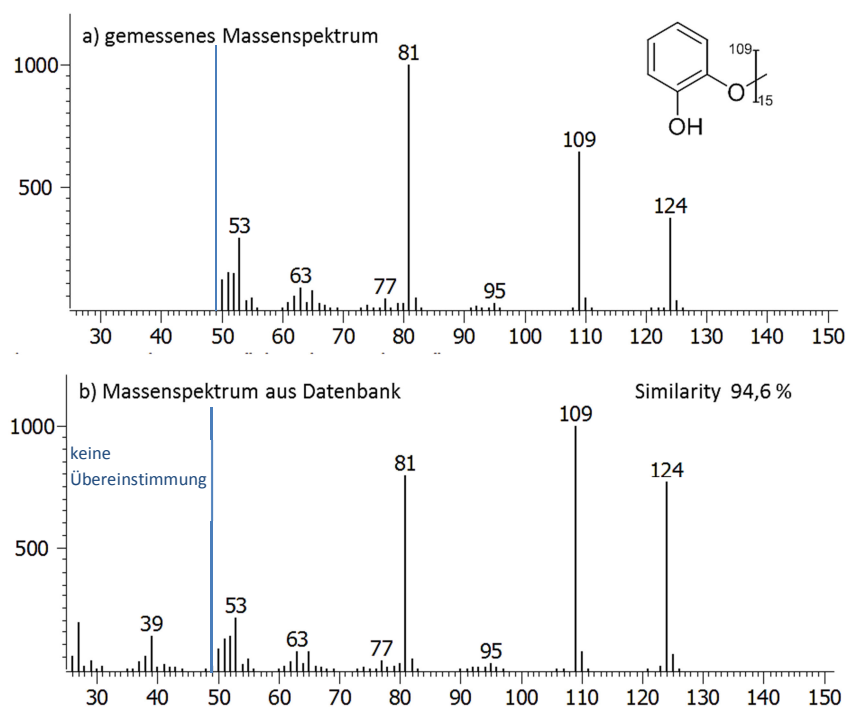
Die Untersuchungen von Guajacol und Phenol mittels Py-GCxGC zeigen im Gegensatz zur Flüssiginjektion keine Signale. Dabei werden die Analyten nicht etwa vollständig zersetzt, sondern sind durch das Abdampfen des Lösungsmittels in der Pyrolysekammer mit einer Temperatur von 175  $^{\circ}$ C verschleppt worden. Somit sind die Analyten vor dem Start der Pyrolyse verdampft. Um den Effekt zu bestätigen, werden die Lösungen im weiteren Versuchen (10 mL) im Trockenschrank bei 80  $^{\circ}$ C 24 Stunden lang bis zur Trockne eingeeengt. Danach konnte kein Phenol oder Guajacol nachgewiesen werden. Die Menge an Vanillin wird nur teilweise reduziert. Folglich geht man von einer Verschleppung von kleinen, monomeren, phenolischen Analyten durch das gemeinsame Verdampfen mit dem Lösungsmittel aus. Für weitere Betrachtungen ist entscheidend, dass alle leichtflüchtigen Verbindungen durch die Pyrolyse entstehen. Wird beispielsweise Guajacol detektiert, war es zuvor Baustein des Polymers und war nicht als freie Substanz bereits in der Probe enthalten.

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit werden höhermolekulare komplexere Ligninmodellschubstanzen, die charakteristische Bindungsarten des Lignins beinhalten und zuvor in einer mehrstufigen Synthese hergestellt wurden (s. Kapitel 7.2), untersucht. Zum einen eine  $\beta$ -O-4'-Modellschubstanz, welches die häufigste Bindungsart in dem nativen Lignin darstellt und zum anderen eine 5-5'-Modellschubstanz (Abbildung 45).



**Abbildung 45:**  $\beta$ -O-4'-Modellsubstanz und 5-5'-Modellsubstanz als Ligninmodellsubstanzen (Synthesevorschrift Kapitel 7.2)

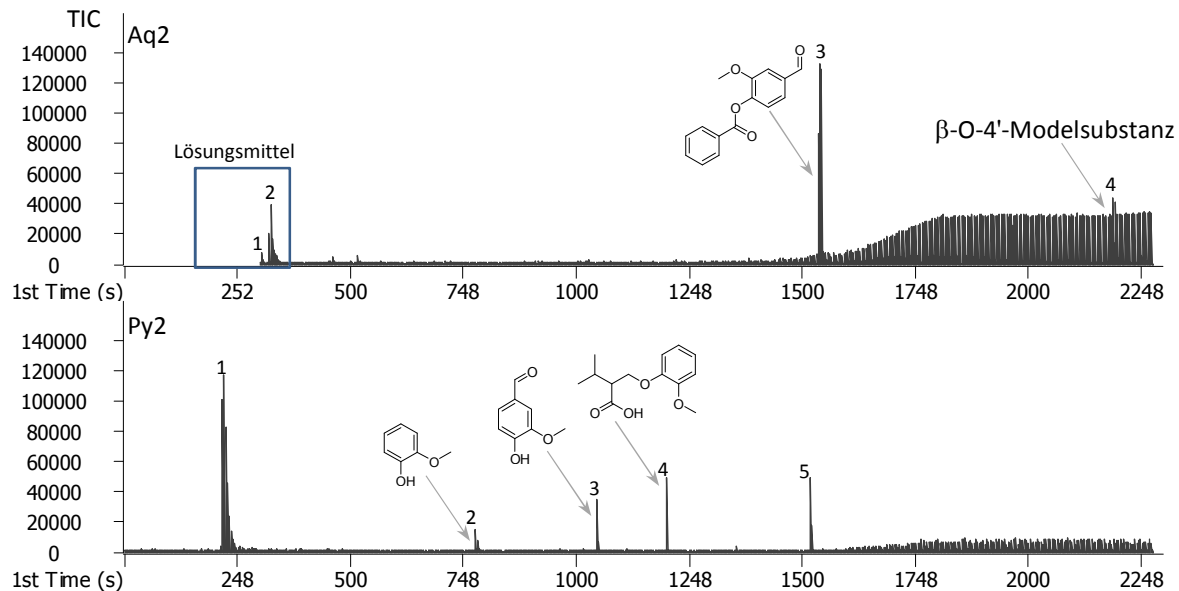
Dabei soll der Einfluss auf die klassischen Bindungseinheiten in Ligninen und die Bindungsstabilität bei den oben genannten Pyrolysebedingungen überprüft werden. Die Qualifizierung der gebildeten Analyten wird durch den Abgleich mit den in der Literatur oder in Datenbanken hinterlegten Massenspektren durchgeführt. In der Abbildung 46 ist der Abgleich am Beispiel von Guajacol dargestellt.



**Abbildung 46:** Massenspektrum Guajacol, a) gemessen und b) aus der Literaturdatenbank

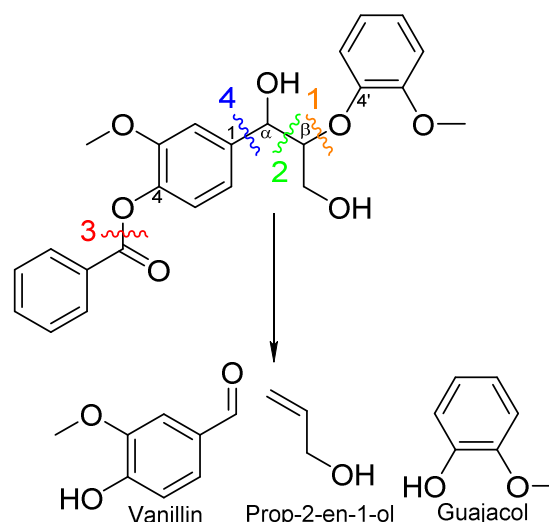
Die Übereinstimmung wird durch die Similarity dargestellt. Es kann keine 100 %-tige Übereinstimmung geben, da die Massenspektren in der Datenbank bereits ab einer Masse-zu-Ladungszahl von 25 aufgenommen wurden und somit keine Übereinstimmung in dem Massenbereich von  $m/z$  25 - 49 besteht. Ergänzend können Analyten mit Reinsubstanzen oder durch spezifische Fragmentierungsmuster identifiziert werden. Nummerierte Analyten (wie in Abbildung 47), welche nicht in den Chromatogrammen dargestellt sind, werden in den zugehörigen Tabellen im Anhang aufgeführt.

Wie zuvor wird eine Flüssiginjektionsmessung mit einer Pyrolysemessung der  $\beta$ -O-4'-Modelsubstanz am GCxGC/TOF-MS verglichen. In dem Chromatogramm der Flüssiginjektion kann man das Signal der  $\beta$ -O-4'-Modelsubstanz (Messung **Aq2**: Analyt-Nr. **4**) und das Signal des benzoyl-geschützten Vanillins (Messung **Aq2**: Analyt-Nr. **3**), welches zur Herstellung der Modelverbindung eingesetzt wurde, erkennen (Abbildung 47).



**Abbildung 47:** **Aq2:** 1D Flüssiginjektion  $\beta$ -O-4'-Modelsubstanz, Bedingungen: Injekt. V. = 1  $\mu$ L, c = 0,5 mg/mL; **Py2:** 1D  $\beta$ -O-4'-Modelsubstanz, Bedingungen:  $T_p$  = 400°C,  $t_p$  = 2s, Injekt. V. = 2  $\mu$ L, c = 0,5 mg/mL

Das Signal der  $\beta$ -O-4'-Modelsubstanz ist in der Pyrolysemessung nicht enthalten. Dafür werden Bruchstücke, wie Guajakol und Vanillin detektiert (**Py2: 2, 3**). Das Guajakol wird durch Spaltung der  $\beta$ -O-4'-Bindungen (Abbildung 48, **Bruch 1**) erhalten. Somit sind diese Bindungen bei einer Pyrolysetemperatur von 400 °C nicht stabil und werden gespalten.

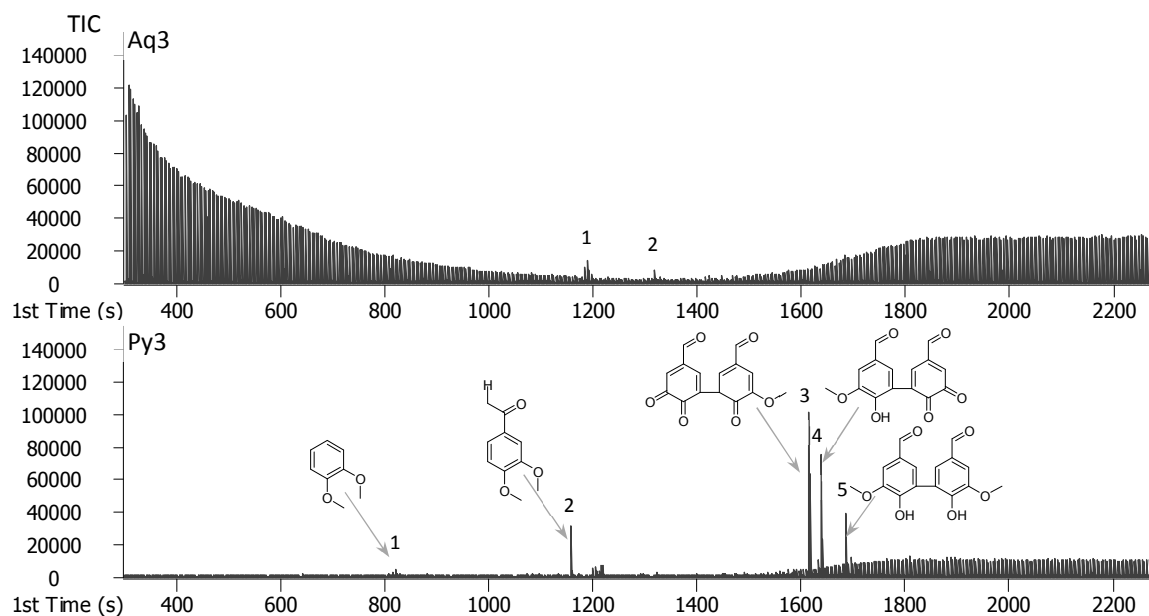


**Abbildung 48:** Zerfall der  $\beta$ -O-4'-Modelsubstanz während der Pyrolyse mit möglichen Bruchstellen

Das Vanillin wird durch Spaltung der  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Bindung (Abbildung 48, **Bruch 2**) und der benzoyl-O-4-Bindung (Abbildung 48, **Bruch 3**) gebildet. Durch die Hydroxylgruppe in  $C_\alpha$ -Position wird die Spaltung der  $C_\alpha$ -1-Bindung (Abbildung 48, **Bruch 4**) begünstigt, wodurch wiederum Guajakol und Prop-2-en-1-ol (**Py2: 1**) entstehen. Dadurch wird die Propenoleinheit zwischen

den aromatischen Einheiten freigesetzt. Folglich sind  $C_{\text{aliph-O-}}$ ,  $C_{\text{arom-Caliph-}}$ ,  $C_{\text{aliph-Caliph-}}$  und Ester-Bindungen bei den gezeigten Pyrolysebedingungen nicht stabil.

Die 5-5'-Modellschubstanz wird in der Flüssiginjektionsmessung nicht detektiert (Abbildung 49). In der Pyrolysemessung lassen sich monomere und dimere Bruchstücke der Modellschubstanz wiederfinden. Somit wird auch hier die  $\beta$ -O-4'-Bindung durch die zugeführte Energie bei einer Pyrolysetemperatur von 400 °C gespalten.

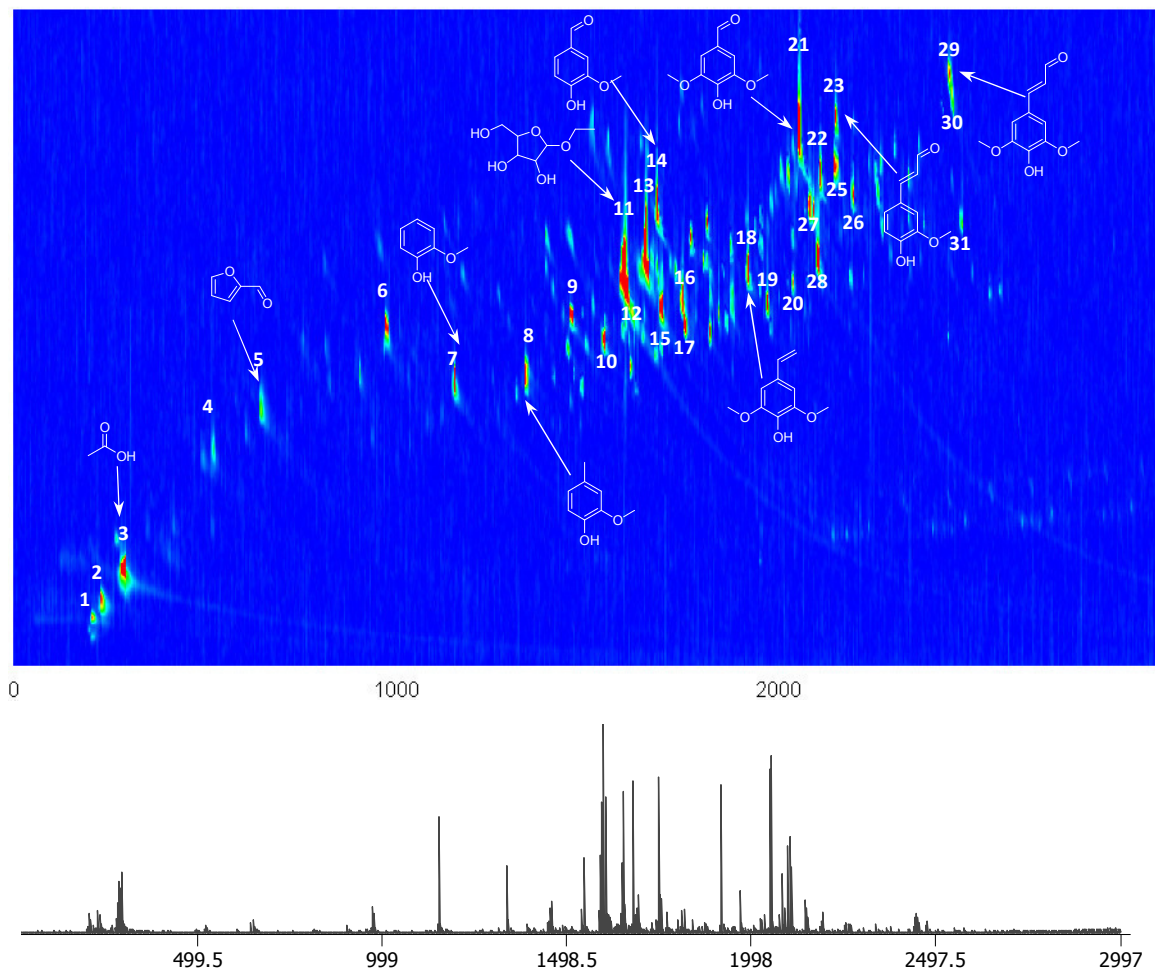


**Abbildung 49:** Aq3: 1D Flüssiginjektion 5-5'-Modellschubstanz; Bedingungen: Injekt. V. = 1  $\mu$ L, c = 0,5 mg/mL, Py3: 1D 5-5'-Modellschubstanz; Bedingungen:  $T_p$  = 400°C,  $t_p$  = 2s, Injekt. V. = 2  $\mu$ L, c = 0,5 mg/mL

Die Bildung der Substanzen lässt sich durch die homolytische Bindungsspaltung erklären, was auf einen radikalischen Mechanismus während der Pyrolyse hin deuten kann. Es sind keine neuartigen Verbindungen durch Rekombinationen erkennbar, lediglich finden intramolekulare Umlagerungen statt.<sup>[128][129]</sup>

#### **4.1.2. Anwendung der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik auf hochmolekulare Verbindungen, wie Lignin**

Die Methode wird nun auf die technischen Lignine und somit deutlich komplexere, höher molekulare Analyten angewandt um die Leistungsfähigkeit der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik zu untersuchen. Hierzu wird beispielhaft das Organosolv-Lignin bei einer Temperatur von 500 °C, welche aufgrund von Erfahrungswerten aus der Literatur und den Vorversuchen bei 400 °C zu einem Ligninabbau führt, pyrolysiert (Abbildung 50).

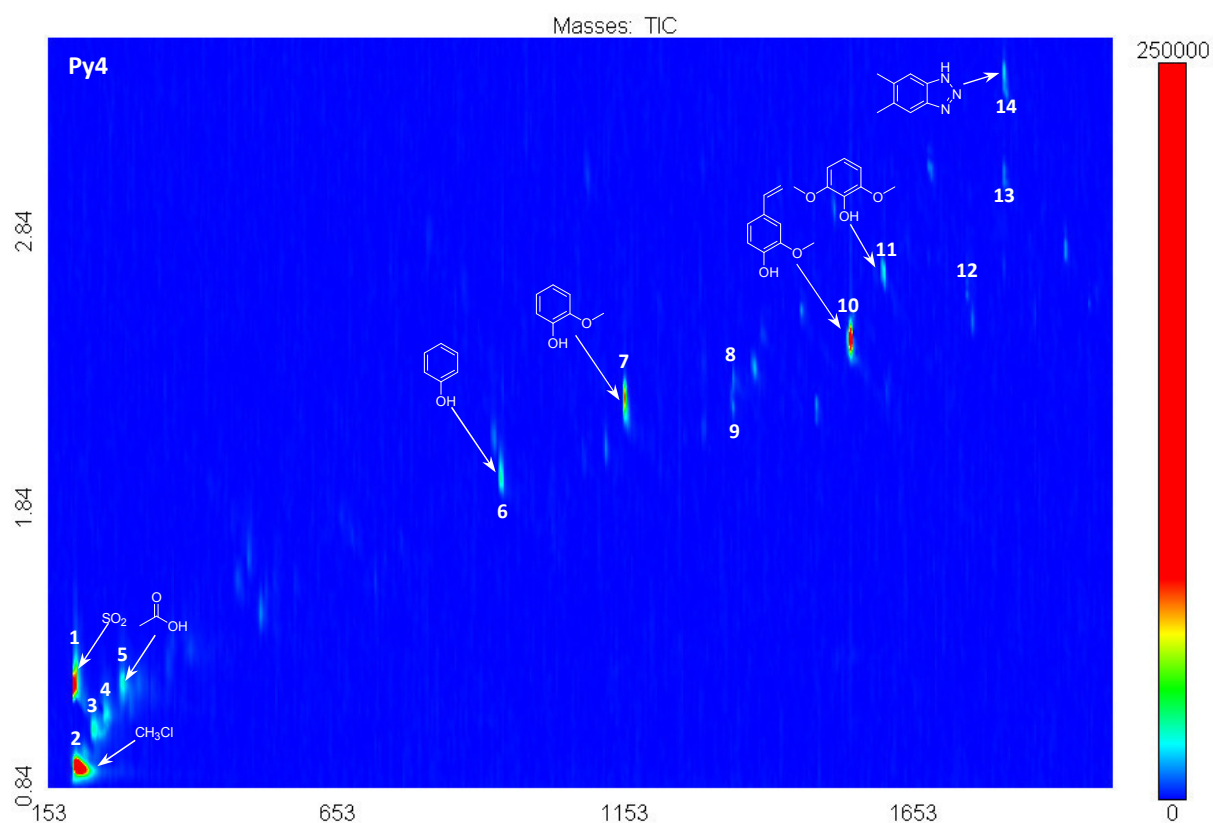


**Abbildung 50: Py6:** 1D und 2D Vergleich Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ , Bereich  $t_1 = 0 - 3000\text{s}$ ,  $t_2 = 0,75 - 4,15\text{s}$ ,  $m/z\ 50 - 500$

Die Messung zeigt, dass die Methode für die Analytik von komplexen höhermolekularen Analyten geeignet ist und die gestellten Anforderungen zur Analyse von technischen Ligninen erfüllt. Die Signale sind getrennt und es finden kaum Coelutionen in der ersten Dimension statt. Die Retentionszeiten liegen kleiner 38 Minuten, somit sind keine höhermolekularen Verbindungen detektiert worden.

Als nächstes erfolgt die Erprobung der Methode mit höhermolekularen Substanzen, wie Huminsäure, welche nicht gaschromatographisch oder durch deutlich höheren Aufwand zu analysieren sind. Die Huminsäure enthält ähnliche Struktureinheiten, wie das Lignin, besitzt jedoch eine größere Molekülmasse. Die im Handel erhältliche Huminsäure wird unter gleichen Bedingungen pyrolysiert und zweidimensional analysiert (Abbildung 51).





**Abbildung 51: Py4: 2D Huminsäure; Bedingungen:**  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , *Injekt. V.* =  $2\ \mu\text{L}$ , *c* =  $17\ \text{mg/mL}$ , *Bereich*  $t_1$  153 - 1989s,  $t_2$  0,84 - 3,54s, *m/z* 50 - 500

Die identifizierten Analyten geben Hinweise auf die vorherige Struktur. Zum einen phenolische Verbindungen wie Phenol, Guajacol oder Vinylguajacol (**Py4: 6, 7, 10**) zeigen den aromatischen Teil des Lignins in der Struktur. Zum anderen Essigsäure oder 5,6-Dimethyl-1H-benzotriazol (**Py4: 5, 14**) auf andere Bestandteile der Huminsäure, wie Kohlenhydratreste oder aromatische Stickstoffverbindungen. Somit lässt sich mit dieser Methode eine aussagekräftige Analyse der Huminsäure durchführen (Abbildung 51 und Tabelle 24). Die Pyrolysekopplung erweitert die analytischen Möglichkeiten für höhermolekulare Verbindungen.

Zur weiteren Eruierung der Leistungsfähigkeit der Methode kann beispielsweise getrocknetes Holzmehl eingesetzt werden, um gezielt natives Lignin in seiner Ursprungsform zu untersuchen. Vorteile ergeben sich auch hier in der Probenvorbereitung, da das Holz üblicherweise aufwendig durch nasschemische Methoden für eine Analyse fraktioniert werden muss. Diese Erkenntnisse werden in weiteren Forschungsarbeiten der Arbeitskreises genauer betrachtet und sind deshalb nicht im Detail dargestellt.

Somit ist die Grundlage für die Analyse von biologisch komplexen Substanzen gelegt. Höhermolekulare Naturprodukte, wie Huminsäuren, können ohne eine vorherige aufwendige Probenvorbereitung direkt analysiert werden. Die Methode kann hinreichende Informationen über den pyrolytischen Abbau für die weiterführenden Prozesse liefern. Zugleich beschreibt sie eine schnelle, genaue und reproduzierbare analytische Pyrolyse-Technik um im Folgenden die verschiedenen Ligninablaugen zu qualifizieren und quantifizieren.

## 4.2. Py-GCxGC/TOF-MS von technischen Ligninen

Im vorherigen Kapitel wurde eine aussagekräftige Analyseverfahren (Py-GCxGC/TOF-MS) entwickelt und mit verschiedenen Modellschubstanzen die Leistungsfähigkeit erprobt. Im Folgenden werden drei verschiedene technische Lignine (OS, SL, DL), welche durch unterschiedliche Verfahren der Papiergewinnung erhalten werden, mittels der gekoppelten Pyrolyse an einer zweidimensionalen Gaschromatographie (Py-GCxGC/TOF-MS) analysiert. Bislang ist die Methode an technischen Ligninen nicht angewendet worden. Desweiteren ist ein Vergleich der Prozessabwässer durch die unterschiedlichen Analysen in der Literatur nicht möglich. Die Isolierung der technischen Lignine aus den Papierprozessabwässer, welche aus den im Kapitel 2.2 beschriebenen Verfahren erhalten wurden, ist im experimentellen Teil (Kapitel 7.3) näher erläutert. Alle technischen Lignine liegen für die Experimente in trockener, feinpulvriger Form vor und werden zur Analyse mittels Py-GCxGC/TOF-MS in leichtflüchtigen Lösungsmitteln gelöst, wobei die Konzentration 17 mg/mL beträgt. Somit stehen Organosolv-Lignin (OS), Sulfatlignin (SL) und Lignosulfonat (DL) für den pyrolytischen Abbau zur Verfügung.

Die Pyrolyse der technischen Lignine im analytischen Maßstab wird zuerst bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und qualitativ und quantitativ ausgewertet, um die Produktbildung genauer zu untersuchen. Hierbei soll gezielt geprüft werden, ob bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur bis hin zu 1000 °C eine Veränderung der Produktzusammensetzung erfolgt. Ebenfalls werden die Pyrolyseprodukte der Ligninablaugen bei gleichen Pyrolysetemperaturen gezielt untereinander verglichen. Die Charakterisierung der Analyten erfolgt durch den Abgleich der gemessenen Massenspektren mit der Datenbank, der Literatur oder durch eigene Zuordnung anhand der spezifischen Fragmentierungsmuster.

#### 4.2.1. Py-GCxGC/TOF-MS von Organosolv-Lignin (OS)

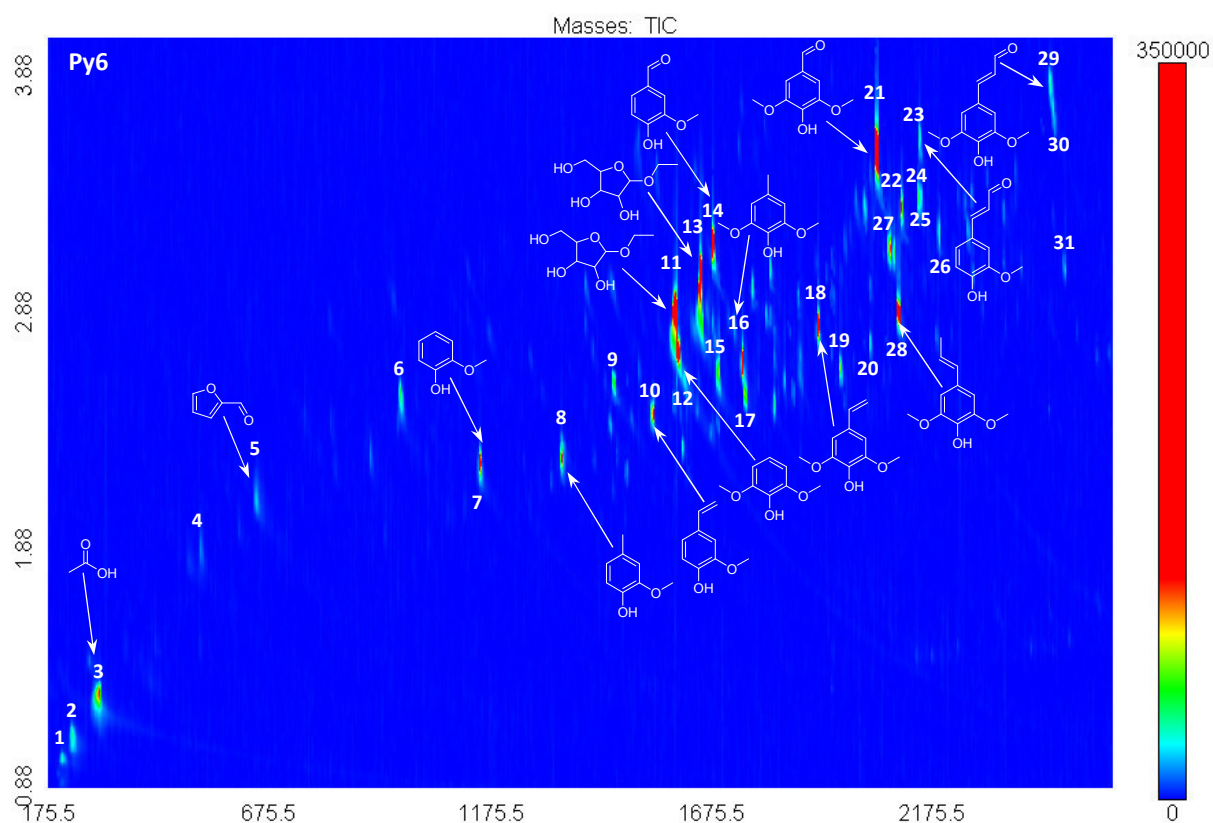
##### 4.2.1.1. Qualifizierung der Pyrolyseprodukte des Organosolv-Lignins

Anfangs werden die Pyrolysebedingungen für alle Messungen festgelegt (Tabelle 7). Die Durchführung der Messungen ist im Kapitel 7.6.2 beschrieben.

**Tabelle 7:** Bedingungen für Py-GCxGC/TOF-MS Messungen

Py-GCxGC/TOF-MS	
Kammer Temperatur	175 °C
Transferheizung	200 °C
Injektionsmenge	2 µL
Pyrolysezeit, Temperatur	2 s
Aquisition Delay MS	0 s
Inlet-Temperatur	320 °C
Split	1:10
Trägergas; Säulenfluss	Helium; 1,4 mL/min
Temperaturprogramm 1. Ofen	40 °C (3 min)→5 °C/min→300 °C (5 min)
Temperaturprogramm 2. Ofen	60 °C (3 min)→5 °C/min→320 °C (5 min)
Modulator Temperatur	Offset 30 °C zum 1. Ofen
Modulationszeit	5 s (Hot Jet: 1,3 s/Cold Jet:1,2 s)
Transferline Temperatur	300 °C
Ionenquellen-Temperatur	200 °C
Ionisierungsenergie	70 eV
Massenbereich (m/z)	50 - 500

Für die qualitative Analyse wird Organosolv-Lignin bei 500 °C mittels Py-GCxGC/TOF-MS analysiert. Diese Pyrolysetemperatur wird oft als optimale Temperatur in der Literatur benannt, entsprechend sind hierzu viele Vergleichsdaten bekannt. In der Abbildung 52 ist das dazugehörige Pyrogramm dargestellt. Die nummerierten Verbindungen werden ebenfalls charakterisiert und in Tabellen im Anhang (Kapitel 9.3.1) zusammengefasst.



**Abbildung 52: Py6:** 2D Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ , Bereich  $t_1 = 175,5 - 2540\text{s}$ ,  $t_2 = 0,88 - 3,95\text{s}$ ,  $m/z\ 50 - 500$

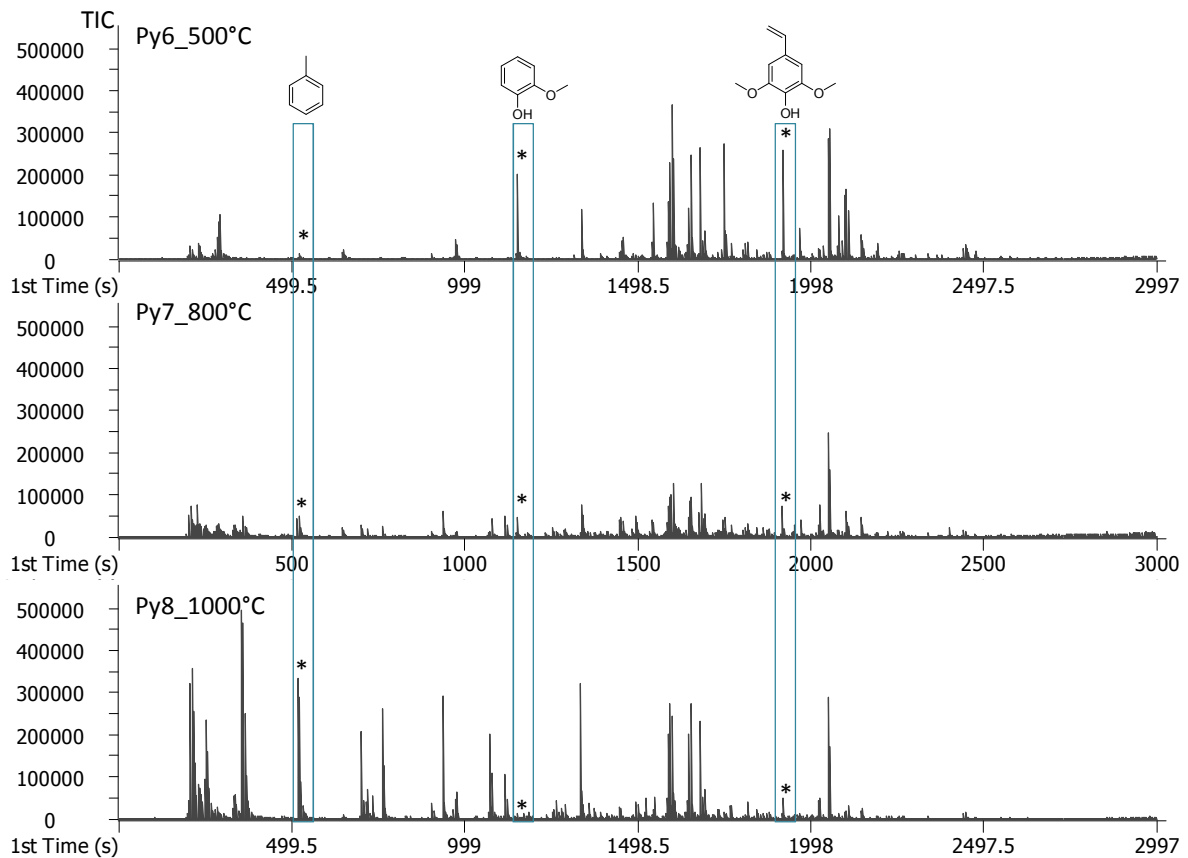
Durch die Pyrolyse werden hydroxyl- und methoxylsubstituierte, aromatische, monomere Verbindungen gebildet, wie Guajacol (**Py6: 7**), Syringol (**Py6: 12**) und deren Derivate. Die Substituenten, wie Methyl-, Vinyl-, Allyl- oder Aldehydfunktionen befinden sich meist in der vierten Position des aromatischen C6-Rings. Diese Analyten sind Abbauprodukte des in der Organosolv-Ablauge vorhandenen Lignins. Bei einer maximalen Ofentemperatur von  $320^\circ\text{C}$  und einer Dauer von 10 Minuten werden keine Dimere detektiert, was auf einen vollständigen Zerfall der Ligninoligomere hindeutet. Die Guajacol- und Syringolderivate bestätigen den Einsatz von Laub- und Nadelholz in dem Organosolv-Verfahren. Desweiteren sind auch Monolignole, wie *p*-Coniferylaldehyd, *p*-Coniferylalkohol und *p*-Sinapylaldehyd (**Py6: 23, 25, 29**) durch die Pyrolyse entstanden.

Da Abbauprodukte von Kohlenhydraten detektiert werden, wird die Ablauge zusätzlich fraktioniert um Lignin von möglichen Hemicellulosen zu trennen. Hierbei wird zunächst das Ethanol aus der Ablauge entwert, wobei der größte Ligninanteil ausfällt. Nach abfiltrieren, wird der Feststoff getrocknet und das wässrige Filtrat bis zur Trockne weiter eingengt (Kapitel 7.3.1). Dabei wird ein zweiter Feststoff mit einem Anteil in Höhe von 48,9 % (bezogen auf Gesamttrockenmasse) erhalten, welcher aus wasserlöslichen Ligninfragmenten und vor allem aus Hemicellulosen beziehungsweise Abbauprodukten der Kohlenhydrate besteht. Diese Verbindungen werden bei der Pyrolyse weiter abgebaut und es bilden sich Essigsäure, Furfural und Furanosidderivate (**Py6: 3, 5, 11, 13**), welche aus der Literatur bekannte Produkte der Pyrolyse von Hemicellulosen sind.<sup>[93][166]</sup>

Nach der Messung verbleibt lediglich ein feiner Kohlefilm auf dem Pt-Filament, dessen prozentualer Anteil jedoch aufgrund der geringen Menge nicht bestimmt werden kann. Die

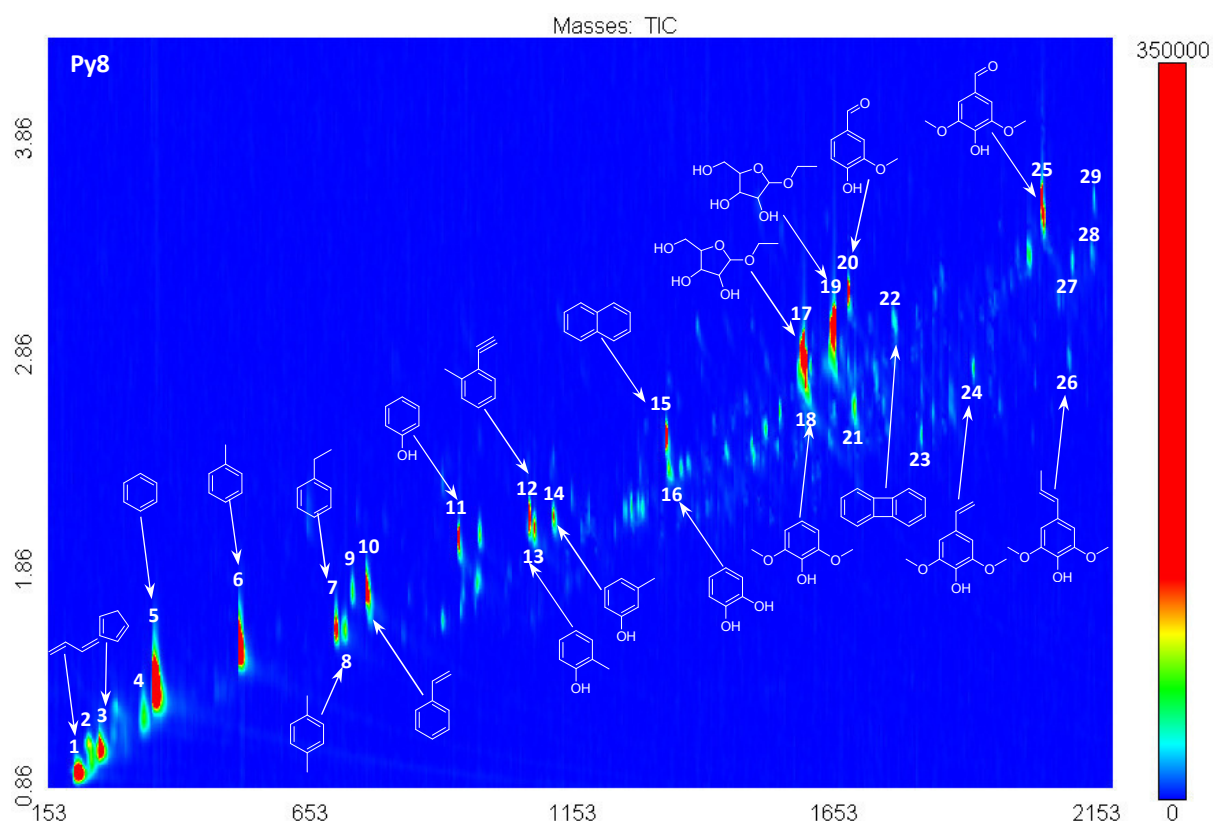
gasförmigen Produkte, beispielsweise das CO<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub> werden durch das Begrenzen des Massenbereichs auf m/z 50 - 500 nicht erfasst.

Folglich wird die Py-GCxGC/TOF-MS Messung bei anderen Pyrolysetemperaturen durchgeführt, um gezielt nach Veränderungen der Zusammensetzung der detektierten Pyrolyseprodukte zu schauen und somit eine Temperaturabhängigkeit zu untersuchen (Abbildung 53).



**Abbildung 53:** **Py6:** 1D Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2  $\mu\text{L}$ ,  $c = 17\text{ mg/mL}$ ; **Py7:** 1D Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2  $\mu\text{L}$ ,  $c = 17\text{ mg/mL}$ ; **Py8:** 1D Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2  $\mu\text{L}$ ,  $c = 17\text{ mg/mL}$ ;

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensitäten einiger Analyten geringer, anderer höher (Toluol, Guajacol, 4-Vinylsyringol) werden. Zusätzlich werden neue Signale detektiert. Bei steigender Temperatur werden mehr Analyten gebildet mit kleineren Retentionszeiten in der 1. Dimension. Demzufolge verändert sich das Produktspektrum in Abhängigkeit der Temperatur. Die genaue Qualifizierung der Analyten bei einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C ist in Abbildung 54 dargestellt.



**Abbildung 54: Py8:** 2D Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ , Bereich  $t_1\ 153 - 2170\text{s}$ ,  $t_2\ 0,86 - 4,32\text{s}$ ,  $m/z\ 50-500$

Bei einer  $1000^\circ\text{C}$  Pyrolyse entstehen insbesondere BTX Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol und Styrol (**Py8: 5, 6, 7, 8, 10**). Es werden mehr Phenol und Phenolderivate gebildet. Die Intensitäten der einfach und mehrfach methoxylierten Aromaten verringert sich. Jedoch sind Vanillin und Syringaldehyd weiterhin als intensive Signale erkennbar (**Py8: 20, 25**) und es werden auch Furanosidderivate (**Py8: 17, 19**) gebildet, welche temperaturunabhängige Pyrolyseprodukte der Hemicellulosen sind. Der Nachweis erfolgt durch die Pyrolyse der separierten Hemicellulosen-Fraktion aus der Organosolvablauge, wobei die genannten Produkte mit deutlich höheren Intensitäten erhalten werden. Die Bildung der Analyten bei der Pyrolyse ist stark temperaturabhängig. Deshalb lässt sich das gewünschte Produktspektrum, entweder sauerstoffreiche ( $500^\circ\text{C}$ ) oder sauerstoffarme ( $1000^\circ\text{C}$ ) aromatische Verbindungen, durch die Temperatur steuern. Hierbei kann je nach Nachfrage flexibel die Produktpalette angepasst werden. Ein quantitativer Verlauf von einzelnen Analyten und die vollständige Quantifizierung wird im Folgenden vorgestellt.

#### 4.2.1.2. Quantifizierung der Pyrolyseprodukte des Organosolv-Lignins

Um die gebildete Menge der Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Temperaturen genauer zu bestimmen, werden insgesamt 24 Analyten durch Kalibrierung mit Reinsubstanzen quantifiziert. Die Quantifizierung aller Verbindungen ist schwierig, da kein Flammenionisationsdetektor vorhanden ist. Somit wurden zunächst 24 Referenzsubstanzen ausgewählt, da diese entweder vorhanden oder im Handel verfügbar waren. Auf die Quantifizierung der restlichen Verbindung wurde zunächst verzichtet. Die einzelnen Kalibriergeraden und die absoluten Flächenwerte sind im Anhang (Kapitel 9.5) dargestellt.

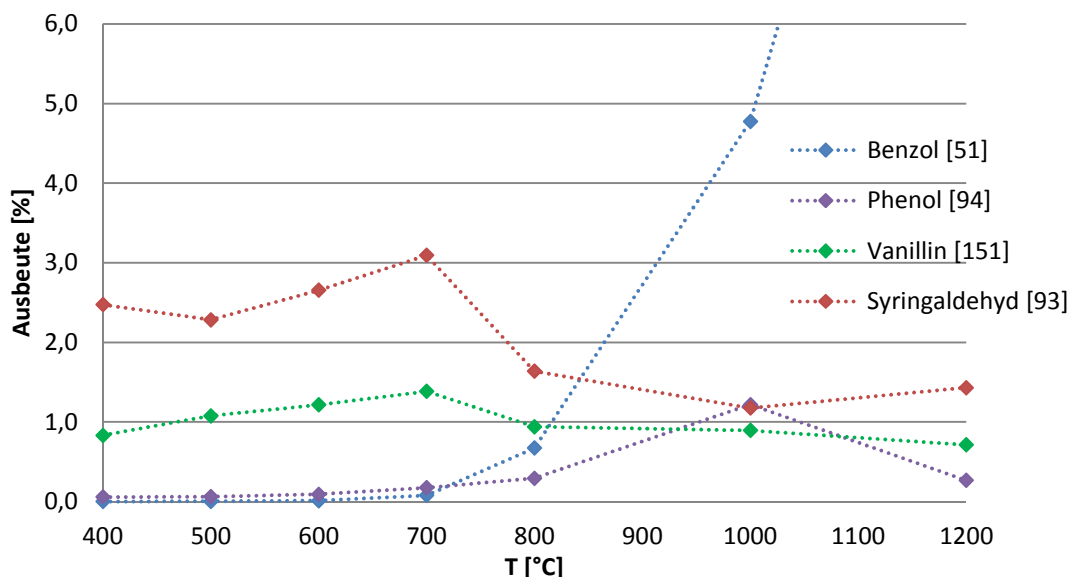
Die Quantifizierung erfolgt durch eine externe Kalibrierung, indem die Signalintensität einer definierten Fragmentmasse, dem sogenannten Quantifiers, meist Fragmentmasse mit der höchsten Intensität, gegen die Konzentration der Reinsubstanz aufgetragen wird. Von jedem zu quantifizierendem Analyt werden Kalibrierlösungen im Bereich von 0,01 - 1 mg/g angesetzt und mittels GCxGC-TOF/MS analysiert. Es wird kein interner Standard zugegeben, da hierbei möglichst ähnliche Verbindungen sinnvoll sind, welche jedoch auch durch die Pyrolyse gebildet werden und sich somit in der zu quantifizierenden Probe befinden. Dennoch kann mit der externen Kalibrierung ein linearer dynamischer Bereich ermittelt und somit Quantifizierungsfehler minimiert werden. Die zugehörigen Kalibriergeraden für die einzelnen Analyten befinden sich im Anhang (Kapitel 9.5). Nach der Pyrolyse von Organosolv-Lignin bei verschiedenen Temperaturen werden die genannten Analyten quantifiziert. Da die Depolymerisation von technischem Lignin in einem breiten Temperaturspektrum (bis ca. 900 °C)<sup>[105]</sup> stattfindet, wird die Pyrolyse zwischen 400 °C und 1200 °C für die Quantifizierung betrachtet. Die Ergebnisse sind auf die eingesetzte Lignin Trockenmasse bezogen und in Gewichtsprozent angegeben (Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Quantifizierung bei der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik von Organosolv-Lignin

Analyt [Quantifier]	Gehalt [%] bei definierter Temperatur						
	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	1000°C	1200°C
Benzol [51]	-	-	0,01	0,08	0,67	4,77	14,06
Toluol [91]	0,02	0,02	0,03	0,05	0,16	0,52	1,12
Furfural [95]	0,26	0,29	0,31	0,29	0,24	0,15	0,09
Ethylbenzol [91]	-	0,03	0,03	0,03	0,06	0,19	0,15
<i>p</i> -Xylol [91]	-	0,01	0,01	0,02	0,05	0,19	0,12
<i>o</i> -Xylol [91]	-	-	0,01	0,01	0,02	0,08	0,05
Styrol [104]	-	-	-	0,01	0,08	0,71	0,90
Phenol [94]	0,06	0,06	0,09	0,17	0,29	1,22	0,27
Guajacol [81]	0,16	0,37	0,49	0,37	0,18	0,12	0,11
4-Methylguajacol [123]	0,17	0,33	0,36	0,28	-	0,14	0,13
Catechol [64]	0,50	0,56	0,73	0,88	0,92	0,83	0,61
4-Vinylguajacol [77]	0,67	0,93	1,22	1,16	0,75	0,49	0,43
Syringol [96]	0,74	1,19	1,61	1,35	0,61	0,50	0,43
Eugenol [164]	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	0,15	0,18	0,20	0,20	0,18	0,16	0,15
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	0,24	0,35	0,40	0,39	0,26	0,19	0,16
Vanillin [151]	0,83	1,08	1,22	1,38	0,94	0,89	0,71
4-Methylsyringol [53]	0,37	0,75	0,77	0,60	0,38	0,29	0,27
Syringaldehyd [93]	2,47	2,28	2,66	3,09	1,64	1,18	1,43
6-Methoxyeugenol [91]	0,68	0,86	0,99	0,96	0,74	0,62	0,59
6-Methoxy- <i>cis</i> -isoeugenol [91]	0,59	0,67	0,73	-	0,65	0,58	0,56
6-Methoxy- <i>trans</i> -isoeugenol [91]	1,17	1,82	1,94	1,62	0,91	0,70	0,72
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	0,59	0,65	0,67	0,72	0,56	0,56	0,57
<i>p</i> -Sinapylaldehyd [208]	1,13	1,18	1,19	1,21	1,02	1,03	1,11
<b>Summe [%Gew]</b>	<b>10,81</b>	<b>13,62</b>	<b>15,68</b>	<b>14,91</b>	<b>11,33</b>	<b>16,13</b>	<b>24,74</b>

Nach den ermittelten Werten werden viele Verbindungen in einen Bereich von 0 - 1 % gebildet. Für einige Substanzen werden höhere Ausbeuten erzielt, beispielsweise Benzol bis zu 14,1 %, Vanillin bis zu 1,4 %, Syringaldehyd bis zu 3,1 % und 6-Methoxy-*trans*-isoeugenol bis zu 1,9 %. Die Ausbeuten der Syringolderivate sind deutlich höher als die Ausbeuten der Guajacolderivate. Die Summen der 24 quantifizierten Analyten haben keine Aussage bezüglich der Gesamtausbeute des Pyrolyseöls, da nicht alle gebildeten Produkte quantifiziert wurden. Nach den ermittelten Werten, würde die optimale Pyrolysetemperatur für sauerstoffreiche, aromatische Verbindungen bei 600 °C liegen mit einer Gesamtausbeute von 15,7 % bezogen auf das eingesetzte, getrocknete Organosolv-Lignin. Für die Gewinnung von BTX-Aromaten (24,7 %), wie Benzol und Toluol werden höhere Temperaturen bis zu 1200 °C benötigt.

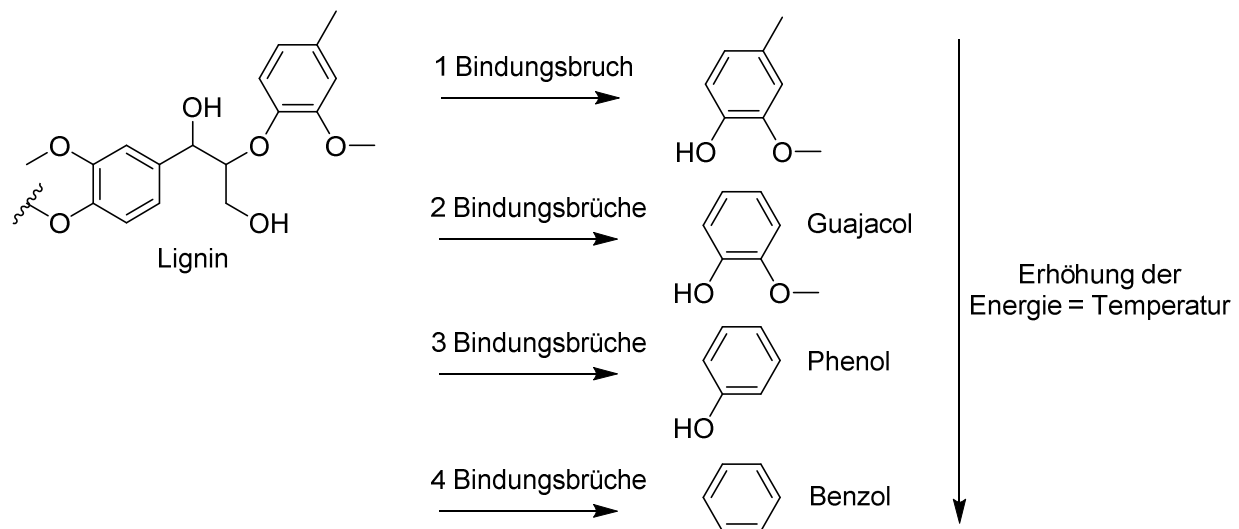
Da die Ausbeuten stark temperaturabhängig sind, zeigt die Abbildung 55 einige ausgewählte Analyten mit signifikanten Mengenänderungen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen. Hierdurch soll ein möglicher Zusammenhang der Entstehung der einzelnen Verbindungen verdeutlicht werden.



**Abbildung 55:** Ausbeute einzelner Analyten bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen (OS)

Die Abbildung zeigt, dass mit steigender Pyrolysetemperatur mehr Benzol gebildet wird und weniger an methoxylierten, aromatischen Verbindungen erhalten wird. Meist wird ein leichter Anstieg der Ausbeuten von Guajacol- und Syringolderivaten bis Temperaturen von 700°C beobachtet. Bei höheren Temperaturen werden die Mengen kontinuierlich geringer. Die Ausbeute von Phenol wird mit steigender Temperatur, bis zu 1,2 % bei 1000 °C, erhöht. Durch die erhöhte Energiezuführung werden mehr methoxyl- oder hydroxyl-Substituenten abgespalten und dadurch aromatische Einheiten der Ligninoligomere nicht zu Guajacol sondern bevorzugt zu Phenol beziehungsweise Benzol abgebaut. Der oligomeren Verbindungen wird so viel Energie zugeführt, dass mehrere Bindungen gleichzeitig gespalten werden (Abbildung 56).





**Abbildung 56:** Schema zur Bildung der Analyten bei Erhöhung der Temperatur

Ein sekundärer radikalischer Zerfall, also die Abspaltung von Methoxygruppen des zuvor gebildeten Guajacols ist unwahrscheinlich, da eine sofortige Abkühlung durch das Helium-Trägergas erfolgt und somit die Energie im Molekül wieder reduziert wird. Für eine Abspaltung von Wasser durch die Übertragung von Protonen eines anderen Analyten ist die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationen in der Gasphase aufgrund der enormen Verdünnung nicht ausreichend.

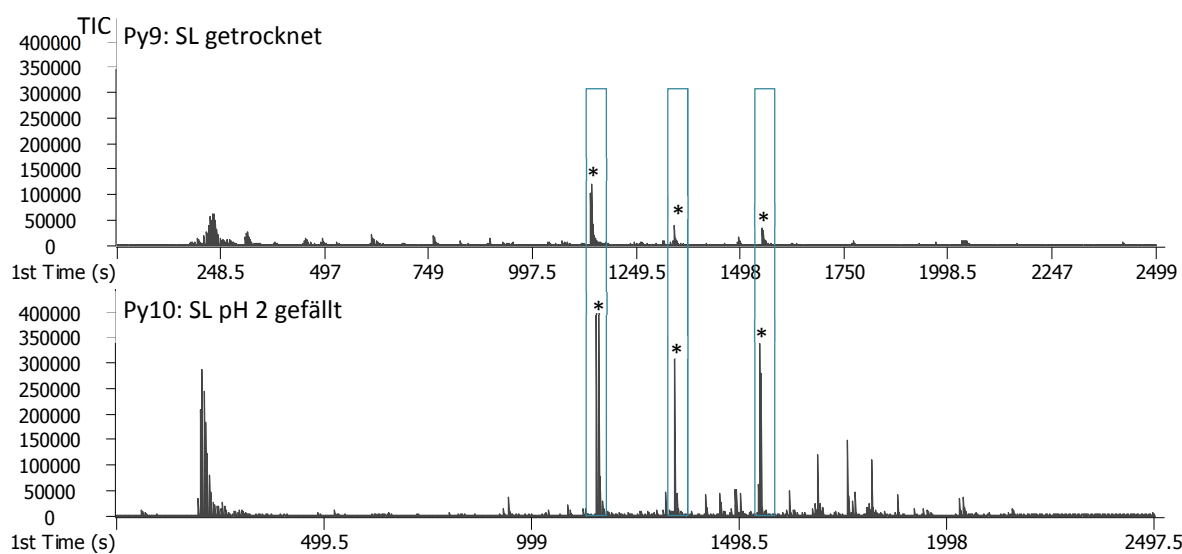
Um die Öle als Rohstoff in der chemischen Industrie zu verwenden müssen die Produktgemische einheitlich sein. Betrachtet man die entstanden Verbindungen, werden bei 500 °C auch Essigsäure und Furfural gebildet, diese sind beispielsweise bei direktem Einsatz als aromatische Plattformchemikalie nachteilig. Daher muss der Anteil an Kohlenhydraten in der Ablauge durch eine vorherige Fraktionierung entfernt werden. Die aromatischen Substanzen aus dem Lignin unterscheiden sich im Grad der Methoxylierung und in der Variation des Substituenten in der vierten Position, zum Beispiel Methyl oder Vinyl. Diese eignen sich auch als Ausgangsstoffe für weitere Verarbeitung in der chemischen Industrie. Wird die Pyrolyse bei 1000 °C durchgeführt werden BTX Aromaten und Naphthene gebildet. Diese eignen sich als Rohstoff für die Substitution von erdölbasierenden Verfahren.

#### 4.2.2. Py-GCxGC/TOF-MS von Sulfatablauge (SL)

##### 4.2.2.1. Qualifizierung der Pyrolyseprodukte des Sulfatlignins

Das Sulfatverfahren ist das wirtschaftlich bedeutendste Verfahren, da hierbei die größte Menge an Ligninablauge anfällt. Für diese Untersuchungen wird die Abflauge (Schwarzlauge) zum einen getrocknet, wobei auch die Reste mit anorganischen Charakter in dem Feststoff enthalten ist. Zum anderen wird das Lignin durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure bei pH 2 gefällt.

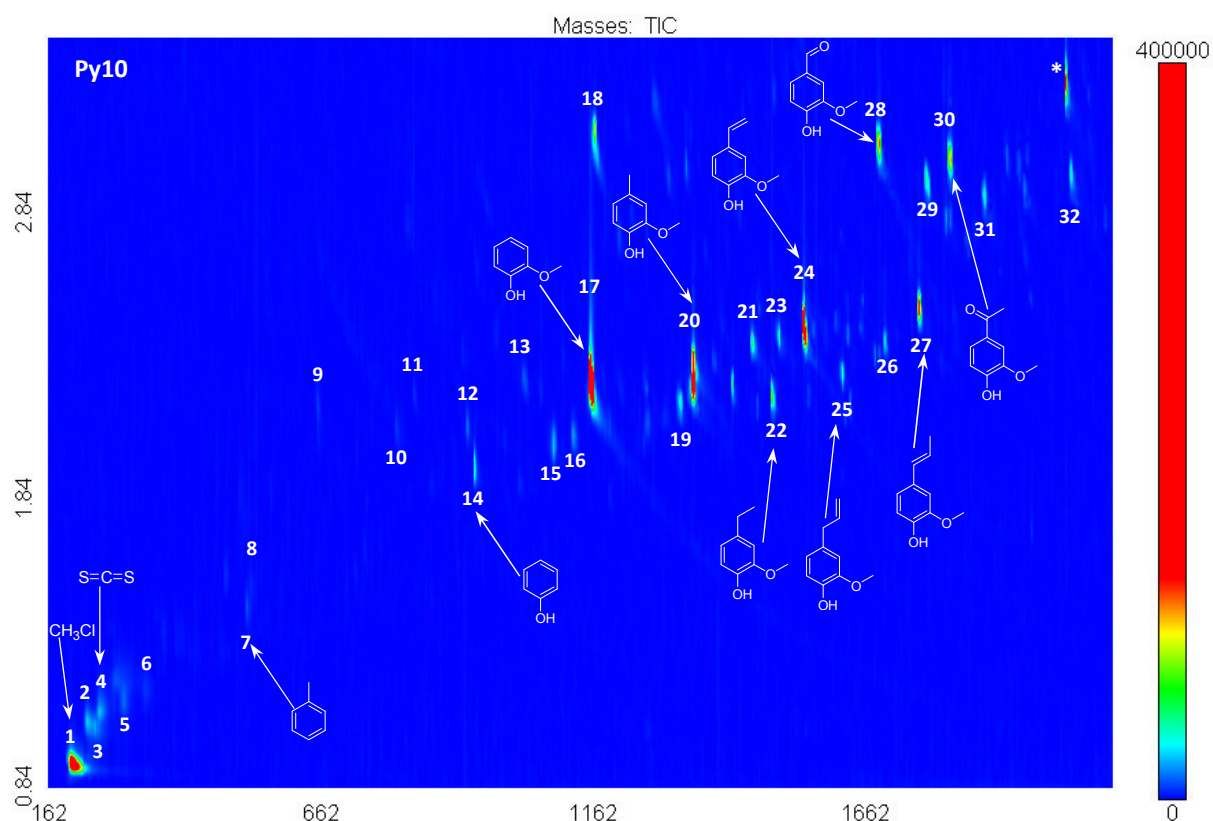
Das getrocknete und das gefällte Sulfatlignin wird zunächst bei 500 °C pyrolysiert und mittels Py-GCxGC/TOF-MS analysiert und verglichen um eine katalytische Wirkung der im getrockneten Sulfatlignin noch vorhandenen Anorganik auszuschließen (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** **Py9:** 1D Sulfatlignin getrocknet; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ ; **Py10:** 1D Sulfatlignin (SL) pH 2 gefällt; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$

Man erkennt keinen eindeutigen Unterschied in dem Produktspektrum, außer dass die Intensitäten der Signale bei getrockneten Sulfatlignin (**Py9**) geringer sind, da in dem getrockneten Pulver ca. 33 % Lignin enthalten ist. Der Rest sind anorganische Verbindungen, welche als Prozesschemikalien eingesetzt wurden. Da keine neue Verbindung beziehungsweise vermehrt ein Analyt gebildet wurde, hat die Anorganik keine eindeutige katalytische Wirkung auf die Pyrolyse, was auch durch andere Arbeiten bestätigt wird.<sup>[150]</sup>

Zur besseren Anschaulichkeit erfolgt die Qualifizierung der Pyrolyseprodukte anhand der Pyrogramme des pH 2 gefällten Lignins zunächst bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C (Abbildung 58). Durch die höhere Ligninkonzentration in der Probe werden deutlich höhere Signalintensitäten erhalten.

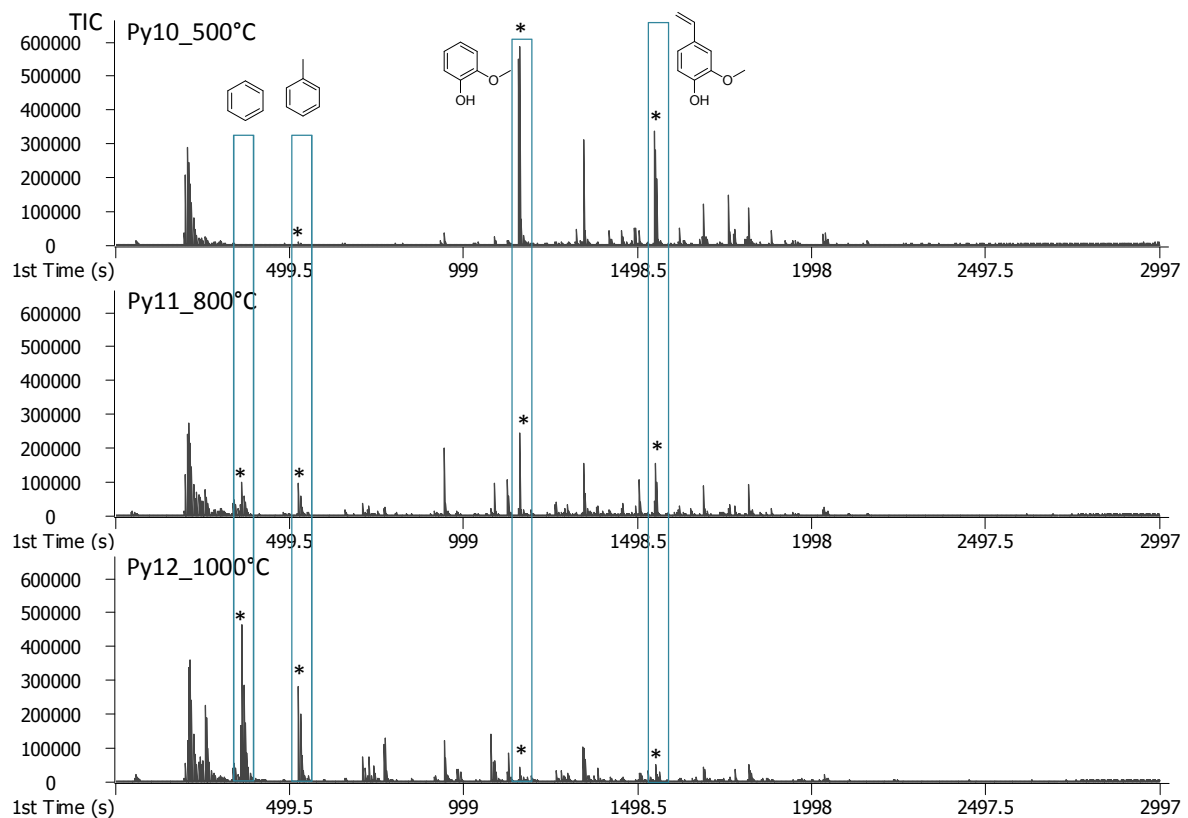


**Abbildung 58: Py10:** 2D Sulfatlignin pH 2 gefällt; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ , Bereich  $t_1$  162 - 2106 s,  $t_2$  0,84 - 3,44 s,  $m/z$  50-500

Das Produktspektrum ist im Vergleich zum Organosolv-Lignin deutlich reduziert. Es werden Guajacol und Guajacolderivate, wie 4-Methyl- und 4-Vinylguajacol (**Py10: 17, 20, 24**) gebildet. Es werden keine Syringoleinheiten detektiert, was durch die eingesetzte Holzart zu begründen ist. Im Sulfatverfahren werden Nadelhölzer verwendet, wobei die Anteile der Syringolbausteine sehr gering sind. Es wird keine Essigsäure oder Furanosidderivate detektiert, was für einen geringen Anteil an Kohlenhydraten in der Ablauge spricht.

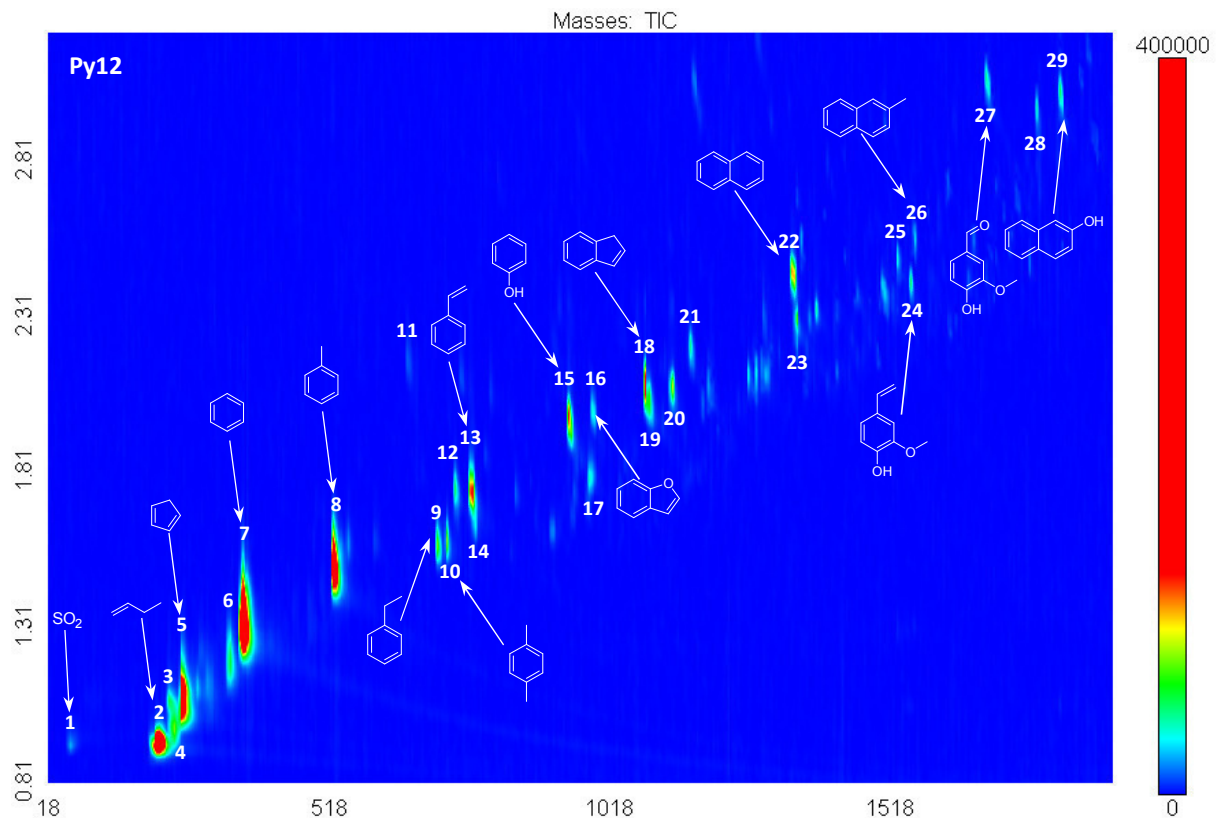
Das Chlormethan (**Py10: 1**) wird nur nach Pyrolyse des pH 2 gefällten Sulfatlignins beobachtet, was durch die eingesetzte Salzsäure bedingt ist. Es werden keine möglichen schwefelsubstituierten Aromaten, wie in den beschriebenen Reaktionen des Aufschlussprozesses (Abbildung 9) beobachtet. Zwar wird durch die vorherige Fällung (pH 2)  $\text{H}_2\text{S}$  Gas gebildet, welches jedoch aus den Prozesschemikalien für den Holzaufschluss stammt. Verbleibende, hydrogensulfidische Substituenten am Aromaten können nicht durch den Einsatz von Wasserstoffprotonen abgespalten werden. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass durch das Ansäuern eine selektive Fällung von schwefelfreiem Lignin stattfindet, wodurch weiterhin wasserlösliches, sulfid-derivatisiertes Lignin in der Ablauge verbleibt. Die schwefelfreien Ligninfragmente fallen aus und führen bei der Pyrolyse auch zu schwefelfreien aromatischen Verbindungen. Andererseits wird bei dem getrockneten Sulfatlignin ein intensives Signal für Dimethylsulfid detektiert, was die Annahme bestätigt, dass hierbei auch Aromaten mit schwefelhaltigen Substituenten vorhanden sind, welche durch die Pyrolyse in Form von Dimethylsulfid abgespalten werden. Das mit einem Stern gekennzeichnete Signal ist eine Systemverunreinigung (Abbildung 58).

Weiter wird wie zuvor die Änderung des Produktspektrums bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen mit der Py-GCxGC/TOF-MS Methode untersucht (Abbildung 59).



**Abbildung 59:** **Py10:** 1D Sulfatignin; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ ; **Py11:** 1D Sulfatignin; Bedingungen:  $T_p = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ ; **Py12:** 1D Sulfatignin; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$

Diese Abbildung verdeutlicht, dass mit höherer Temperatur sich die Zusammensetzung der Produkte verändert. Guajacol und 4-Vinylguajacol zeigen bei  $1000^\circ\text{C}$  geringe Signalintensitäten, wobei das Signal von Toluol intensiver wird. Die Retentionszeiten im Pyrogramm verschieben sich bei  $1000^\circ\text{C}$  zu kleineren Werten ( $t_1$ : 0 - 600 s) und demnach zu leichtflüchtigeren Produkten. Zuvor sind die intensivsten Signale im Bereich von 1200 - 1600 s ( $t_1$ ) zu finden. Demzufolge ist auch hier das Produktspektrum stark abhängig von der Temperatur. Die genaue Qualifizierung der Analyten bei einer Pyrolysetemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  ist in Abbildung 60 dargestellt.



**Abbildung 60: Py12:** 2D Sulfatlignin pH 2 gefällt; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{ s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ , Bereich  $t_1\ 18 - 1905\ \text{s}$ ,  $t_2\ 0,81 - 3,24\ \text{s}$ ,  $m/z\ 50-500$

Bei einer Pyrolysetemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  werden vor allem Cyclopentadien, Benzol und Toluol detektiert (**Py12: 5, 7, 8**). Weiter werden Phenol und Phenolderivate gebildet, jedoch sind nur noch geringe Mengen an Guajacol und Guajacolderivaten zu erkennen.

Bei Temperaturen bis  $500^\circ\text{C}$  werden Ligninabbauprodukte in Form von hydroxyl- und methoxylsubstituierten, aromatischen Verbindungen erhalten. Bei hohen Temperaturen über  $800^\circ\text{C}$  werden sauerstoffarme aromatische Verbindungen gebildet, vor allem BTX Aromaten. Diese Erkenntnis wird auch bei den folgenden Untersuchungen unabhängig von dem eingesetzten technischen Lignin beobachtet.

#### 4.2.2.2. Quantifizierung der Pyrolyseprodukte des Sulfatlignins

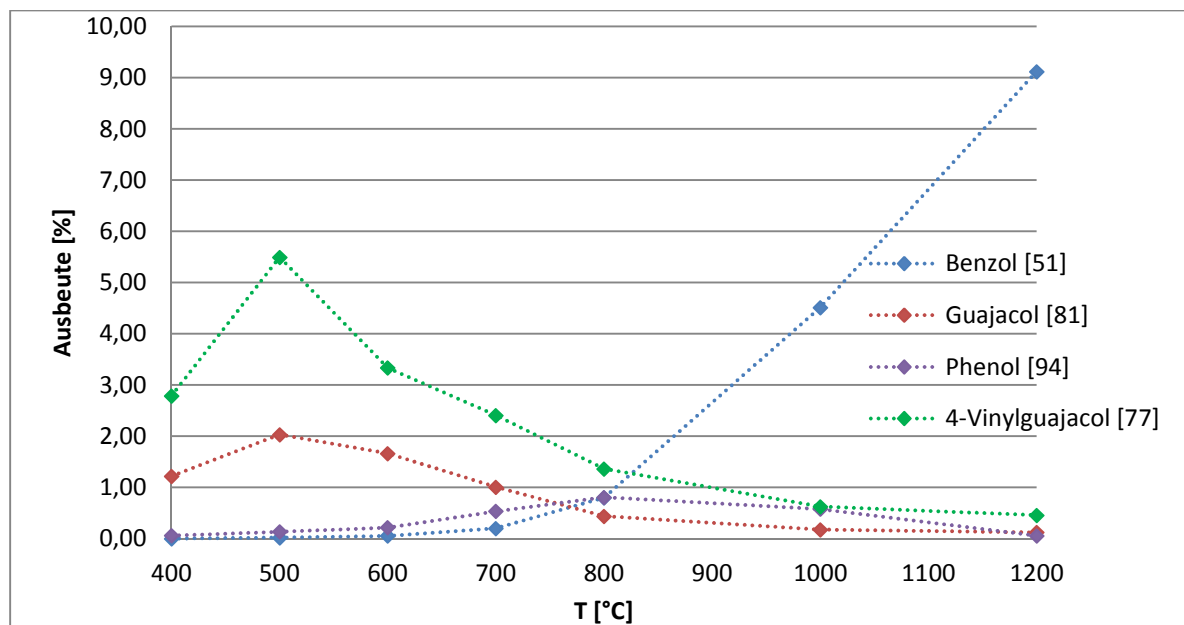
Die Quantifizierung erfolgt bei verschiedenen Temperaturen des pH 2 gefällten Sulfatlignins. Dabei werden die Mengen von insgesamt 17 Analyten ermittelt und auf die eingesetzte Lignin Trockenmasse (pH2 gefällt) in Prozent bezogen (Tabelle 9). Die Anzahl der quantifizierten Verbindungen fällt geringer aus, da keine Syringoleinheiten vorhanden sind.

**Tabelle 9:** Quantifizierung Py-GCxGC/TOF-MS Analytik vom pH 2 gefällten Sulfatlignin

Analyt [Quantifier]	Gehalt [%] bei definierter Temperatur						
	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	1000°C	1200°C
Benzol [51]	-	0,02	0,05	0,20	0,80	4,51	9,12
Toluol [91]	-	0,03	0,05	0,08	0,31	0,68	0,66
Furfural [95]	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05
Ethylbenzol [91]	-	0,03	0,03	0,03	0,05	0,08	0,06
<i>p</i> -Xylol [ 91]	-	0,01	0,02	0,03	0,04	0,08	0,07
<i>o</i> -Xylol [91]	-	0,01	0,01	0,01	0,02	0,06	0,03
Styrol [104]	-	-	0,01	0,01	0,06	0,37	0,35
Phenol [94]	0,06	0,14	0,21	0,54	0,81	0,58	0,06
Guajacol [81]	1,22	2,03	1,66	1,01	0,44	0,18	0,12
4-Methylguajacol [123]	0,35	0,61	1,09	0,43	0,23	0,15	0,14
Catechol [64]	0,69	1,01	0,54	1,21	1,08	0,73	0,62
4-Vinylguajacol [77]	2,79	5,49	3,33	2,41	1,36	0,63	0,46
Eugenol [164]	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	0,20	0,21	0,22	0,14	0,17	0,15	0,14
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	0,41	0,45	0,47	0,35	0,20	0,17	0,15
Vanillin [151]	0,53	0,60	0,52	0,52	0,44	0,37	0,40
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	0,47	0,42	0,43	0,42	0,40	0,39	-
<b>Summe [%Gew]</b>	<b>6,79</b>	<b>11,14</b>	<b>8,76</b>	<b>7,47</b>	<b>6,50</b>	<b>9,18</b>	<b>12,42</b>

Die Ausbeuten der gewählten Analyten sind deutlich geringer als bei der Pyrolyse von Organosolv-Lignin. Auch hier liegen die meisten Ausbeuten der Substanzen unter 1 %. Einige Analyten werden in höheren Mengen erhalten, beispielsweise Benzol bis zu 9,1 %, Guajacol bis zu 2,0 %, 4-Methylguajacol bis zu 1,1 % und 4-Vinylgualacol bis zu 5,5 %. Die optimale Pyrolysetemperatur für sauerstoffreiche aromatische Verbindungen liegt bei 500 °C mit einer Gesamtausbeute von 11,1 % und für BTX-Aromaten, vor allem für Benzol, bei 1200 °C mit 12,4 %.

Wird der Gehalt einzelner Analyten in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 61) betrachtet, erkennt man, dass die Anteile der methoxylierten Verbindungen mit Erhöhung der Temperatur stetig geringer werden und der Benzol Anteil kontinuierlich ansteigt.



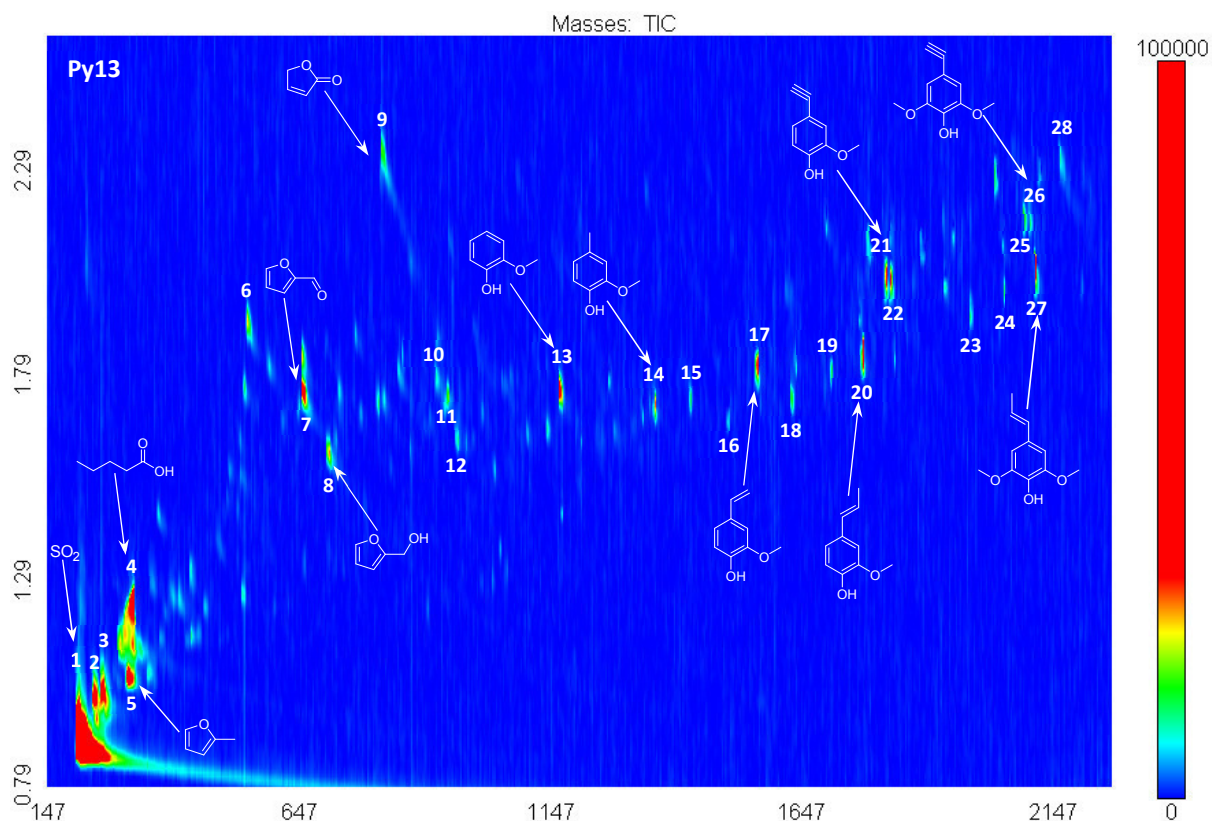
**Abbildung 61:** Ausbeute einzelner Analyten bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen (SL)

Im Gegensatz zum Organosolv-Lignin ist nur ein geringer Anstieg der Phenol­ausbeute bei 800 °C zu beobachten, was durch den Einsatz anderer Hölzer für die Papierherstellung bedingt ist. Aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit für Rekombinationen, geschieht die Abspaltung der methoxyl- beziehungsweise hydroxyl- Substituenten nicht in einer Sekundärreaktion. Somit werden die Analyten durch die hohe Energiezufuhr direkt aus dem Polymer- oder Oligomergerüst unter Abspaltung der funktionellen Gruppen herausgebrochen. Die hier beschriebene Flashpyrolyse zeigt bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen vorwiegend primäre Reaktionen. Sekundärreaktionen treten nur in Form von intramolekularen Umlagerungen auf. Intermolekulare Sekundärreaktionen, wie Kondensations- oder Rekombinationsreaktionen, welche bei den gewählten hohen Temperaturen thermodynamisch stabile Produkte ergeben, werden nicht beobachtet. Die Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass bei einer Flashpyrolyse aufgrund der kurzen Reaktionszeit, der schnellen Aufheizgeschwindigkeit und der sofortigen Abkühlung und Verdünnung vorwiegend kinetisch bevorzugte Produkte entstehen.

### 4.2.3. Py-GCxGC/TOF-MS von Sulfitablauge (DL)

#### 4.2.3.1. Qualifizierung der Pyrolyseprodukte des Lignosulfonats

Das Sulfitverfahren ist das zweite bedeutende Verfahren zu Produktion von Zellstoff weltweit. Die Sulfitablauge (Dünnlauge) wird bei 60 °C im Vakuum getrocknet, um alles restliche Wasser zu entfernen, und zunächst bei 500 °C pyrolysiert (Abbildung 62).



**Abbildung 62: Py13:** 2D Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2  $\mu\text{L}$ ,  $c = 17\text{ mg/mL}$ , Bereich  $t_1$  147 - 2254 s,  $t_2$  0,79 – 2,62 s,  $m/z$  50-500

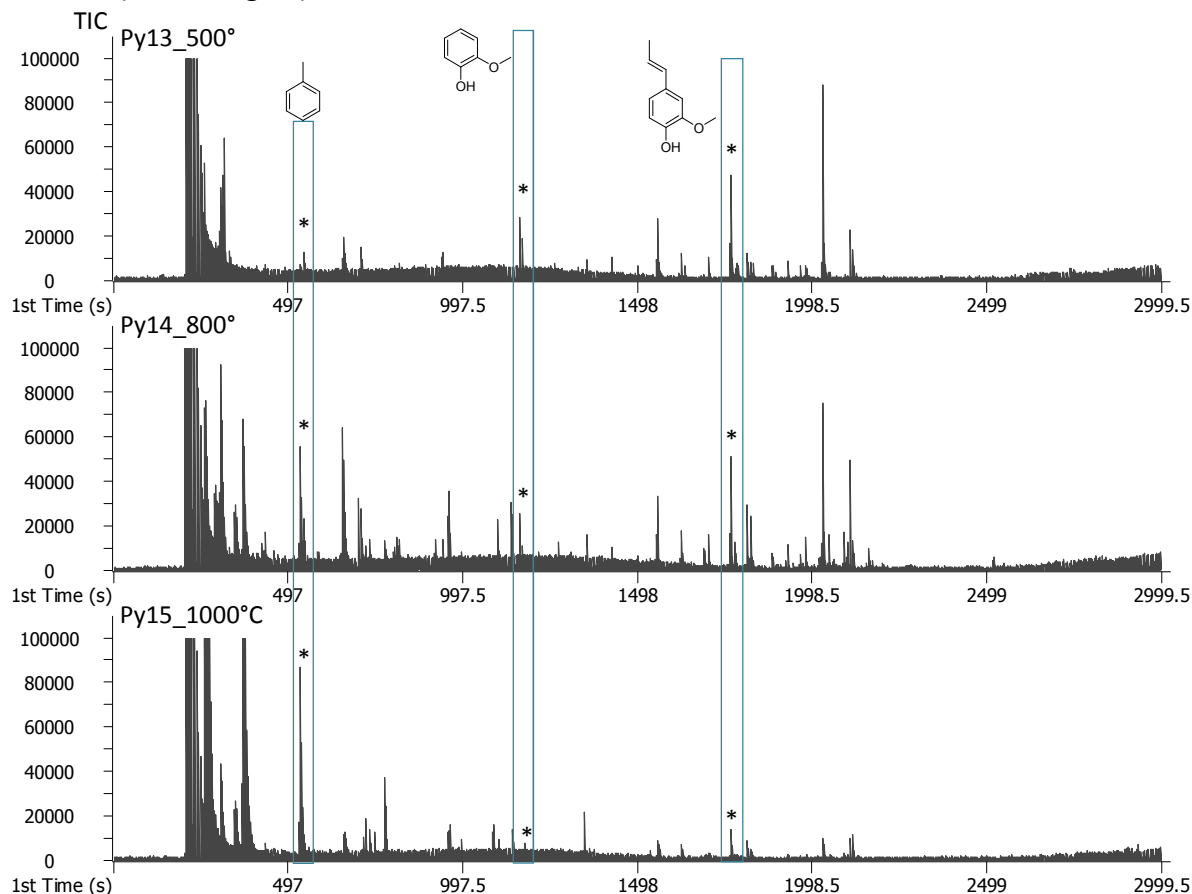
Bei der Pyrolyse des Lignosulfonats wird Schwefeldioxid (**Py13: 1**) freigesetzt, welches aus den Sulfonsäuregruppen, die durch die eingesetzten Chemikalien beim Verfahren in das Lignin eingeführt wurden, entsteht. Des Weiteren werden Verbindungen aus Abbauprodukten der Hemicellulosen und den Hemicellulosen selbst gebildet, zum Beispiel Furfural und Furanderivate (**Py13: 7, 8, 9, 10, 11**).<sup>[166]</sup> Deshalb werden unter den Prozessbedingungen die Hemicellulosen nicht vollständig abgebaut und liegen in der Abflauge gelöst vor. Beim Sulfitverfahren werden Nadelhölzer und Laubhölzer für den Holzausschluss verwendet, wodurch auch Syringoleinheiten detektiert werden (**Py13: 23, 24, 27**). Hauptprodukte des Ligninabbaus sind Guajacol, 4-Methylguajacol, 4-Vinylguajacol und Eugenol (**Py13: 13, 14, 17, 20**).

Es werden Propenylguajacol und -syringol (**Py13: 21, 22, 25, 26**) gebildet, welche in Spuren auch bei der Pyrolyse von Organosolv- und Sulfatlignin entstehen. Durch die Py-GCxGC/TOF-MS Technik erfolgt primär die Spaltung von C-H-Bindungen. Durch intramolekulare Umlagerung kann die Abspaltung von Wasserstoff erfolgen, wodurch reaktive Dreifachbindungen entstehen können. Da die einzelnen, gebildeten Substanzen sofort durch



das Trägergas abgekühlt und verdünnt werden, ist die Wahrscheinlichkeit für Additionsreaktionen gering. Es treten keine Sekundärreaktionen auf und die Dreifachbindung bleibt erhalten.

Wie bei den beiden vorherigen Abläufen ist auch hier eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen (Abbildung 63).



**Abbildung 63:** **Py13:** 1D Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ ; **Py14:** 1D Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$ ; **Py15:** 1D Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. =  $2\ \mu\text{L}$ ,  $c = 17\ \text{mg/mL}$

Das Produktspektrum verändert sich mit höherer Temperatur zu leichtflüchtigen sauerstoffarmen Verbindungen ( $t_1$ : 0 - 600 s). Die Intensitäten der methoxylierten Analyten werden dabei geringer. Die Qualifizierung der Analyten bei einer Pyrolysetemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  liefert ein ähnliches Produktspektrum, wie beim Sulfatlignin (SL). Abgesehen von Schwefeldioxid und Kohlendisulfid, welche die ersten beiden großen Signale darstellen, werden wiederum Benzol, Toluol, Xylol und Styrol gebildet. Eine genaue Qualifizierung ist im Anhang (Kapitel 9.3.3) aufgeführt.

#### 4.2.3.2. Quantifizierung der Pyrolyseprodukte des Lignosulfonats

Zum Vergleich werden auch bei der Pyrolyse des Lignosulfonats 24 Analyten quantifiziert, wobei drei der gewählten Substanzen unter der Nachweisgrenze liegen. Die Ergebnisse werden auf die Trockenmasse des eingesetzten Lignosulfonats bezogen.

**Tabelle 10:** Quantifizierung Py-GCxGC/TOF-MS Analytik von Lignosulfonat

Analyt [Quantifier]	Gehalt [%] bei definierter Temperatur						
	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	1000°C	1200°C
Benzol [51]	-	0,01	0,02	0,05	0,16	0,68	0,98
Toluol [91]	0,02	0,02	0,04	0,04	0,07	0,12	0,14
Furfural [95]	0,21	0,21	0,28	0,25	0,26	0,13	0,06
Ethylbenzol [91]	-	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
<i>p</i> -Xylol [91]	-	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
<i>o</i> -Xylol [91]	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Styrol [104]	-	-	-	0,01	0,02	0,06	0,05
Phenol [94]	0,05	0,07	0,09	0,09	0,10	0,09	0,06
Guajacol [81]	0,10	0,13	0,14	0,12	0,10	0,09	0,08
4-Methylguajacol [123]	0,13	0,16	0,16	0,15	0,14	0,12	0,12
Catechol [64]	-	-	-	0,44	0,44	-	-
4-Vinylguajacol [77]	0,40	0,52	0,58	0,51	0,49	0,36	0,33
Syringol [96]	0,29	0,30	0,31	0,30	0,30	-	-
Eugenol [164]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,13	0,13
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	0,19	0,24	0,25	0,22	0,21	0,15	0,14
Vanillin [151]	0,20	0,21	0,22	0,21	0,21	0,19	-
4-Methylsyringol [53]	0,23	0,23	0,24	0,23	0,23	-	-
Syringaldehyd [93]	0,32	0,33	0,33	0,33	0,33	-	-
6-Methoxy- <i>trans</i> -isoeugenol [91]	0,66	0,67	0,74	0,66	0,67	0,54	0,51
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	0,36	0,42	0,42	0,41	0,40	-	-
<b>Summe [%Gew]</b>	<b>3,30</b>	<b>3,72</b>	<b>4,03</b>	<b>4,21</b>	<b>4,37</b>	<b>2,74</b>	<b>2,67</b>

Die Ausbeuten einzelner Pyrolyseprodukte liegen alle unter 1 % bezogen auf das eingesetzte Lignosulfonat. Auch die Gesamtausbeuten bei verschiedenen Temperaturen fallen gering aus. Anders als bei den beiden vorherigen Prozessabläufen liegt das Maximum der Gesamtausbeute bei 4,4 % bei 800 °C und die höchste Benzolausbeute liegt mit 1 % bei 1200 °C. Somit eignet sich diese Ablauge zunächst am wenigsten zur Gewinnung von BTX Aromaten oder methoxylierten, hydroxylierten, aromatischen Verbindungen.

#### **4.2.4. Vergleich der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik der verschiedenen Ablaugen**

Die Py-GCxGC-TOF/MS Analytik bietet eine reproduzierbare Methode zur Charakterisierung von verschiedenen Ligninen, um die Zusammensetzung, die Herkunft und den Gehalt zu ermitteln. In der Flashpyrolyse werden die technischen Lignine, welche auf dem Pt-Filament aufgebracht sind, schlagartig innerhalb von Millisekunden auf die gewählte Temperatur erhitzt. Diese wird für weitere 2 Sekunden gehalten bevor der Pyrolysevorgang beendet ist.

Durch die Qualifizierung der gebildeten Pyrolyse-Produkte kann bei allen Ablaugen auf das eingesetzte Holz zurück geschlossen werden. Durch die Anwesenheit von Syringol-Einheiten kann der Einsatz von Laubholz nachgewiesen werden, in dem Fall beim Organosolv- und den Sulfatverfahren (OS, DL). Die schnelle Pyrolyse liefert ein übersichtliches Produktspektrum. Es werden bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C vor allem phenolische, einfach oder zweifach methoxylierte Verbindungen, welche aus den Ligninpolymeren oder Oligomeren entstehen, erhalten. Die Bildung von Furfural, Furan und Derivaten deuten auf das Vorhandensein von Polysacchariden in den Ablaugen.<sup>[93][166]</sup> Beim Einsatz von schwefelhaltigen Chemikalien (Natriumhydroxid, Natriumsulfat und Natriumsulfid beim Sulfatverfahren und Magnesiumhydrogensulfid beim Sulfatverfahren) für den Holzausschluss werden Sulfonsäure- oder Hydrogensulfid-Gruppen in das Lignin eingeführt<sup>[14]</sup>, welche bei der Pyrolyse nachweislich in Form von Schwefeldioxid oder Dimethylsulfid abgebaut werden (SL, DL).

Das Produktspektrum bei der Pyrolyse aller technischen Lignine ist temperaturabhängig. Bei einer Temperatur von 1000 °C werden für alle eingesetzten Lignine ähnliche Produkte, vor allem Benzol und Toluol, erhalten. Somit führen auf verschiedene Weise gewonnene Lignine, mit unterschiedlichen Substituenten am Lignin selbst, zu einheitlichen Produktgemischen (BTX-Aromaten). In der Flashpyrolyse laufen vorwiegend primäre Spaltungsreaktionen ab, wodurch hauptsächlich Produkte mit geringer Molekulargröße entstehen. Die Abspaltung der methoxyl- und hydroxyl-Substituenten erfolgt durch intramolekulare Umlagerungen, da die Kontaktwahrscheinlichkeit gering ist und die Energie durch das sofortige Abkühlen durch das Trägergas im Molekül reduziert wird. Es werden keine weiteren Kondensations- und Rekombinationsprodukte gebildet, was durch die sofortige Verdünnung durch das Trägergas zu begründen ist. Eine mögliche Modellvorstellung ist, dass bei der Flashpyrolyse aufgrund der kurzen Reaktionszeit, der schnellen Aufheizgeschwindigkeit und der sofortigen Abkühlung und Verdünnung vorwiegend kinetisch bevorzugte Produkte entstehen.

In den Arbeiten von Patwardhan et al. und Staf et al. werden die gasförmigen Produkte analysiert und diskutiert.<sup>[150][167]</sup> Während der Pyrolyse werden vor allem Kohlendioxid und Kohlenmonoxid freigesetzt, wobei bei der Bildung von CO<sub>2</sub> zwei Maxima zu beobachten sind. Zum einen bei 350 °C, wobei das CO<sub>2</sub> meist aus den Propenolketten und den restlichen Kohlenhydraten freigesetzt wird. Zum anderen bei 710 °C, wo CO<sub>2</sub> durch Abbau der Methoxylgruppen gebildet wird.<sup>[150][167]</sup> Diese Ergebnisse bestätigen, den pyrolytischen Abbau durch primäre Reaktionen in der Flashpyrolyse, wie in dieser Arbeit beschrieben. Auch entstehen kurzkettige Kohlenwasserstoffe, wie Methan und Ethan, über einen breiten Temperaturebereich von 220 °C bis 825 °C.<sup>[150][167]</sup> Diese Beobachtungen erklären die

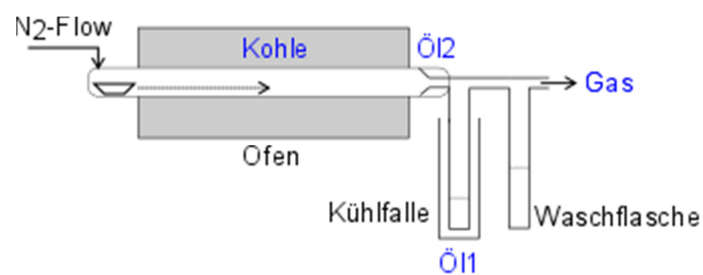
mögliche Ausbildung von BTX Aromaten ab einer Pyrolysetemperatur von ca. 700 °C. Des Weiteren werden Substanzen mit Kohlenwasserstoffresten, welche eine Doppelbindung oder eine Dreifachbindung beinhalten, beobachtet. Dieses weist auf die Spaltung von C-H-Bindungen und Bildung von Wasserstoff hin, wodurch Produkte entstehen, die eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten. Die Ergebnisse werden in weiteren Forschungsarbeiten bestätigt, welche die Detektion von Wasserstoff, insbesondere ab einer Temperatur von 800 °C aufzeigen.<sup>[150][167]</sup>

Bei der Quantifizierung werden die gebildeten Mengen von bis zu 24 Analyten erfasst und mengenmäßig aufsummiert. Die höchsten Ausbeuten der quantifizierten Analyten ergeben sich für Organosolv-Lignin mit 24,7 % bei 1200 °C, für Sulfatlignin mit 12,4 % bei 1200 °C und für das Lignosulfonat mit 4,4 % bei 800 °C. Die Ausbeuten der entstehenden Gase, wie CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub> werden hier nicht erfasst.

Zusammenfassend liefert das Organosolv-Lignin hohe Ausbeuten an substituierten aromatischen Verbindungen, ist aber für die industrielle Nutzung bislang eher ein unbedeutendes Verfahren. Vor allem das Sulfat- und das Sulfitverfahren verursachen die größten Mengen an nutzbarer Ligninablage. Die Flashpyrolyse erfolgt in diesem Kapitel in einem analytischen Maßstab, um eine extrem schnelle Zersetzung zu beobachten und Parameter zu definieren, wie Aufheizgeschwindigkeit, Pyrolysetemperatur und Zeit, welche für die technische Umsetzung relevant sein können. Da die Ligninablagen in Millionen Tonnen verfügbar sind, bietet sich eine großtechnische Zersetzung durch die Pyrolyse an, um an nutzbare Wertstoffe zu gelangen. Es ist bekannt, dass bereits im Steamcracker bei Abkühlung Rekombinationen auftreten, welche bei der Py-GCxGC-TOF/MS Technik nicht beobachtet werden können. Somit wird im nächsten Kapitel ein Vergleich zur gängigen Pyrolyse-Techniken durchgeführt, indem alle Lignin-Substanzen mittels der Offline Ofenpyrolyse pyrolysiert werden. Zum besseren Verständnis und um Aussagen über die Einflüsse der Parameter zu machen, wird die Ofenpyrolyse unter geringen Aufheizraten, hohen Probenmengen und langen Verweilzeiten untersucht.

### 4.3. Offline Ofenpyrolyse von technischen Ligninen

Nachdem die technischen Lignine im analytischen Maßstab mit der Py-GCxGC-TOF/MS Methode pyrolysiert und untersucht wurden, werden nun die beschriebenen Ligninablaugen zum Vergleich mit Einwaagen von 2 - 6 g im Rohrofen pyrolysiert. Dabei wird zunächst der Ofen auf die erforderliche Pyrolysetemperatur aufgeheizt und dann das Ligninpulver im Schiffchen schnell in die heiße Zone gegeben. Die Pyrolyse erfolgt unter dauerhaften Stickstoffstrom, um die gebildeten Produkte in die Kühlfalle weiter zu tragen und zu kondensieren. Nach der Kühlfalle wird eine mit Isopropanol gefüllte Waschflasche geschaltet um Aerosole aufzufangen. Die Ausbeuten für Kohle und Pyrolyseöl werden gravimetrisch durch Bestimmung der Masse ermittelt. In der Abbildung 64 ist der Aufbau der Ofenpyrolyse schematisch dargestellt.



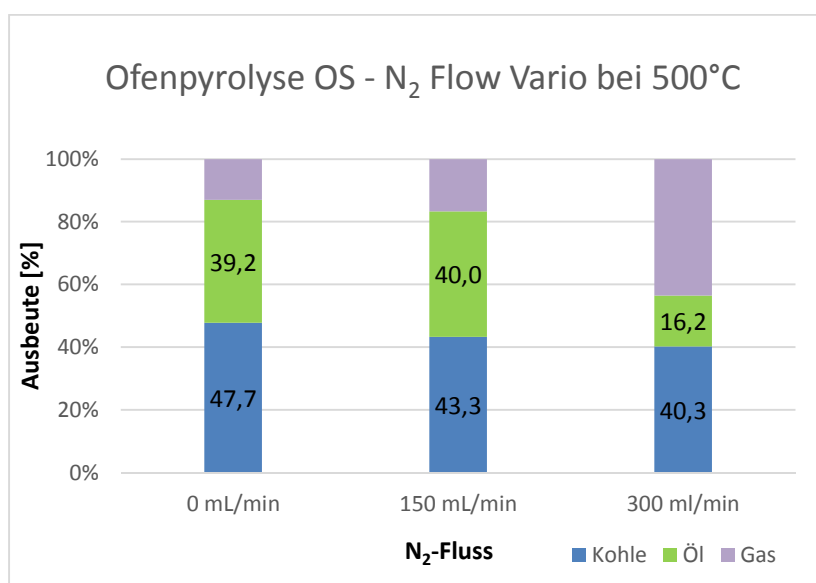
**Abbildung 64:** schematischer Aufbau der Ofenpyrolyse

Bei den Versuchen konnte am Ende des Quarzrohrs nach der heißen Zone eine Kondensatbildung beobachtet werden. Das Kondensat wird im Weiteren als Pyrolyse-ÖI<sub>2</sub>, welches eher schwerflüchtige Verbindungen, die bereits bei geringer Kühlung auskondensieren, enthält, bezeichnet. Die Ölausbeute wird als Summe von Pyrolyse-ÖI<sub>1</sub> und Pyrolyse-ÖI<sub>2</sub> dargestellt. Die Ausbeute für das entstandene Gas wird aus der Differenz der Summe aus Kohle- und Ölausbeute zu 100 % ermittelt.

### 4.3.1. Offline Ofenpyrolyse Organosolvablaue (OS)

#### 4.3.1.1. Ergebnisse der Ofenpyrolyse von Organosolv-Lignin (200 - 1000 °C)

In der Ofenpyrolyse wurde in Vorversuchen eine starke Abhängigkeit zwischen Ölausbeute und Stickstofffluss festgestellt. Demzufolge wird zunächst der Stickstofffluss bezüglich der Ölausbeute unter Verwendung von Organosolv-Lignin optimiert (Abbildung 65). Die Flussgeschwindigkeiten für die Versuche wurden bei Raumtemperatur ermittelt.



**Abbildung 65:** Ofenpyrolyse von OS bei verschiedenen N<sub>2</sub>-Flows, Bedingungen: T<sub>p</sub> = 500 °C, t<sub>p</sub> = 15 min, m = 3 g

Dabei wird beobachtet, dass bei starkem N<sub>2</sub>-Fluss die Ölausbeute geringer ausfällt als bei einem mittleren Fluss von 150 ml/min. Bei 300 ml/min werden die Bestandteile des Öls weiter getragen und kondensieren nicht in der Kühlfalle aus. Hierzu wurde das *iso*-Propanol aus der Waschflasche gaschromatographisch untersucht, wodurch die Verschleppung nachgewiesen werden konnte. Bei keinem Fluss bildet sich viel Kondensat kurz nach der heißen Zone (Pyrolyse-Öl<sub>2</sub>) und die Produkte gelangen nicht in die Kühlfalle. Wobei hier von höhermolekularen Produkten ausgegangen wird, da eine Kondensation im warmen Teil kurz nach dem Ofenausgang stattfindet. Um eine maximale Ölausbeute zu erhalten, werden die folgenden Versuche mit einem N<sub>2</sub>-Fluss von 150 ml/min durchgeführt.

Aufgrund der Kondensatbildung liegt die Vermutung nahe, dass die Kontaktwahrscheinlichkeit bei der Ofenpyrolyse höher ist als bei der analytischen Pyrolyse. Zur Überprüfung und zum Vergleich wird derselbe theoretische Ansatz zur Kalkulation gewählt. In der Berechnung wird davon ausgegangen, dass das gesamte Lignin sich zunächst in verdampfbare Produkte zersetzt. Nach dem schnellen Einführen der Probe in die heiße Zone, entweichen die Substanzen in den Gasraum, welcher anders als bei der Pyrolyse-Kopplung eine konstante Temperatur von 500 °C hat und mit einem kontinuierlichen Stickstofffluss von 150 ml/min verdünnt wird.

$$\text{Masse der Probe: } m_p = 2\text{g}$$

$$\text{durschnittliche Molmasse: } M_D = 200 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{molares Normvolumen bei } 500^\circ\text{C: } V_m = 63,44 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

$$\text{Anzahl der Produkte: } N = 10$$

### Berechnung:

$$n_p = \frac{m_p}{M_D} \Rightarrow \frac{2\text{g}}{200 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,01\text{mol} \quad (5)$$

$$V_p = n_p \cdot V_m \Rightarrow 0,01\text{mol} \cdot 63,44 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 0,634\text{L} \quad (6)$$

$$V_{P10} = V_p \cdot N \cdot 1000 \Rightarrow 0,634\text{L} \cdot 10 \cdot 1000 = \underline{6344\text{mL}} \quad (7)$$

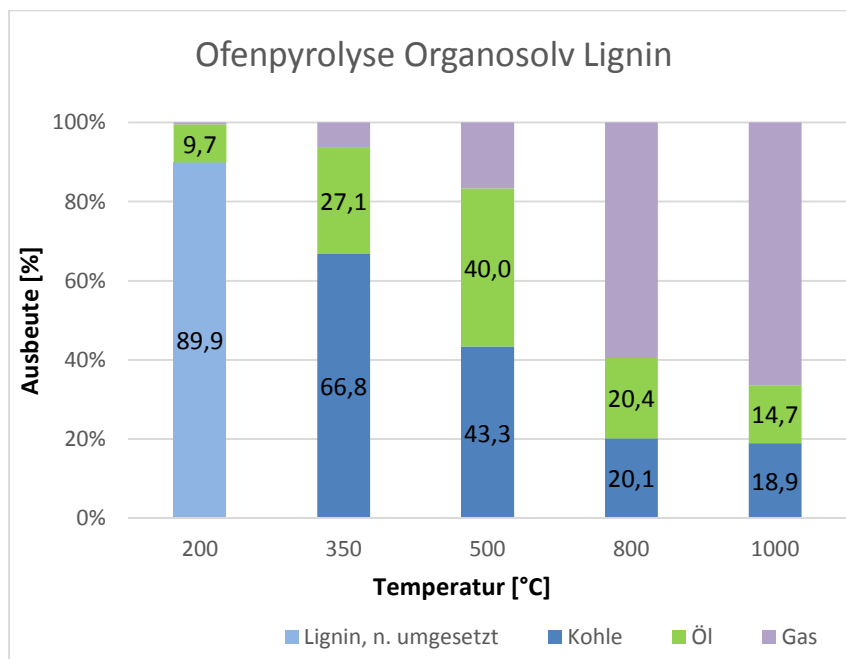
$$\text{Stoffmenge der Probe [mol]} = n_p$$

$$\text{Volumen des Pyrolyseproduktes [L]} = V_p$$

$$\text{Volumen von 10 Pyrolyseprodukten [L]} = V_{P10}$$

Die Entstehung des Pyrolysegases ist nach ca. 2 Minuten abgeschlossen. In dieser Zeit wird das theoretische Volumen der entstandenen Produkte von 6344 mL mit 300 mL N<sub>2</sub>-Gas verdünnt. Daraus ergibt sich ein Verdünnungsfaktor von 1:1,05. Demzufolge ist das Pyrolyserohr fast vollständig mit den Produktgasen gefüllt. Das führt zu einer hohen Wahrscheinlichkeit der Zusammenstöße der Radikale und es können Rekombinations- und Kondensationsreaktionen häufiger auftreten. Werden die Produkte nicht sofort aus der heißen Zone entfernt, können diese intermolekulare sekundäre Reaktionen eingehen und es bilden sich höhermolekulare Produkte.

Als nächstes wird der Einfluss der Pyrolysetemperatur auf die Bildung von Kohle und Öl untersucht, um die Ergebnisse mit der analytischen Flashpyrolyse zu vergleichen. Die Ofenpyrolyse vom Organosolv-Lignin wird bei Temperaturen zwischen 200 °C und 1000 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 66 dargestellt.



**Abbildung 66:** Ofenpyrolyse von OS bei verschiedenen Temperaturen, Bedingungen:  $t_p = 15$  min,  $m = 3$  g,  $N_2$ -Flow = 150 ml/min

Die optimale Pyrolysetemperatur bezüglich der Ölausbeute liegt bei 500 °C mit 40 % Pyrolyseöl. Die Ausbeute wird aus der Summe des Öls (Pyrolyse-Öl1) in der Kühlfalle und des im Rohr auskondensierten Öl (Pyrolyse-Öl2) vor der Kühlfalle bestimmt. Bei 200 °C erfolgt kein pyrolytischer Abbau, da das eingesetzte Lignin keine Veränderung in Farbe und Form aufweist. Ab 350 °C folgt die Zersetzung des Lignins, wodurch die Ölausbeute bis zu 40 % deutlich erhöht wird. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur (ab 500 °C) wird die Ölausbeute von 40 % auf 14 % verringert, wobei die Menge der gebildeten Pyrolysegase, welche indirekt ermittelt wurden, ansteigt (Abbildung 66). Zielt dabei eine technische Umsetzung auf eine möglichst hohe Pyrolyseölanteil, wäre nach den gravimetrischen Ergebnissen eine Temperatur um 500 °C sinnvoll. Für eine Bewertung der Zusammensetzung des entstandenen Pyrolyseöls werden die Bestandteile im Folgenden untersucht (Kapitel 4.3.1.2). Die Kohleausbeute bildet den größten Anteil und liegt zwischen 19 - 90 %. Mit steigender Temperatur werden mehr Gasprodukte gebildet, wohingegen der Kohleanteil geringer wird. Dabei wird eine höhere Energie in das System gegeben und es können auch energetisch stabilere Bindungen gespalten werden. So wird bei steigender Temperatur der Sauerstoffanteil in der Pyrolysekohle reduziert, was zur Bildung von weiteren Pyrolysegasen führt.<sup>[150]</sup> Mögliche Produkte sind Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Wasserstoff und leichtflüchtige organische Verbindungen.<sup>[167][168][169]</sup> Wobei die oxidative Bildung von Kohlenstoffmonoxid als Decarboxylierungsprozess über die Bildung von Kohlenstoffdioxid dominiert. Somit werden funktionelle Gruppen, wie Hydroxyl, Carboxyl-, Carbonyl- und Methoxylgruppen, eliminiert.<sup>[169]</sup> Die entstehende Kohle gewinnt durch die starke Gasbildung an Volumen und hat eine stark poröse Struktur. Die Abbildung 67 zeigt die bei 500 °C erhaltene Kohle und das Pyrolyseöl des Organosolv-Lignins. Die Analytik der Kohle erfolgt im Kapitel 4.3.4.



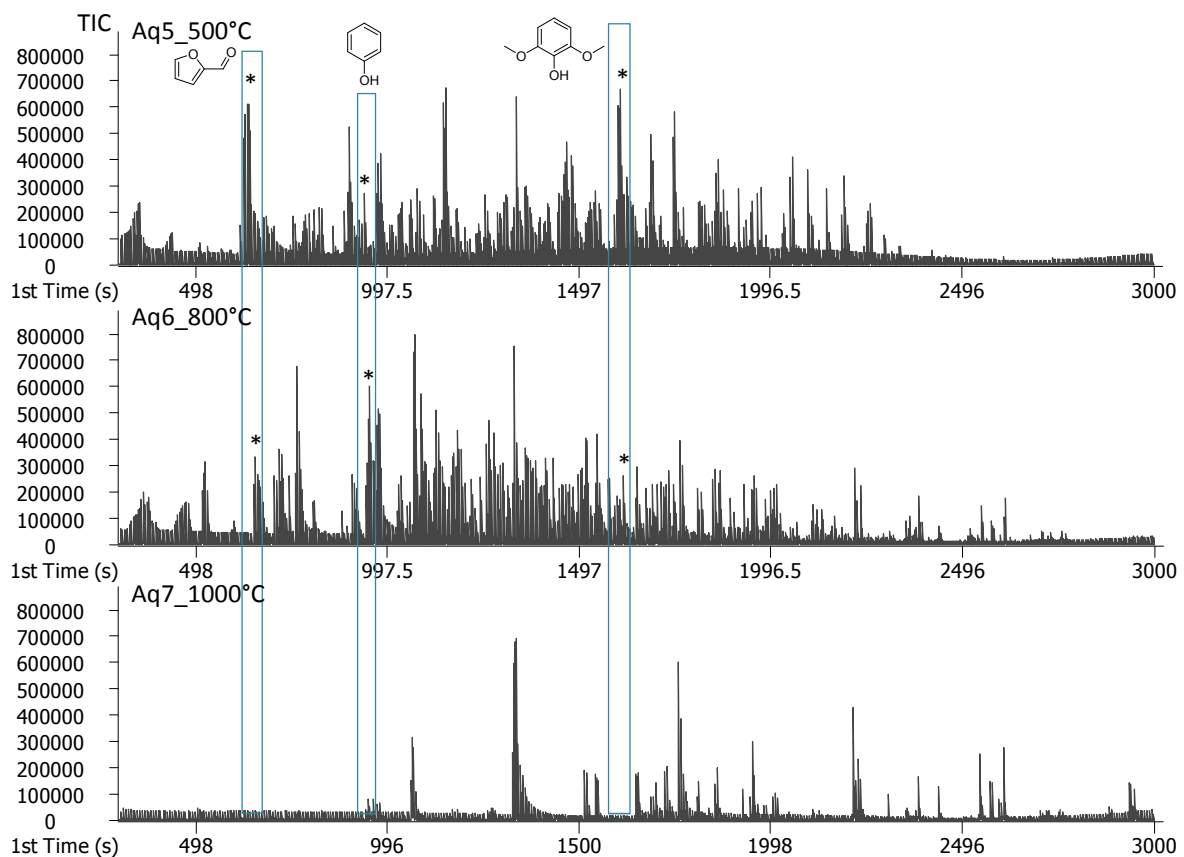


**Abbildung 67:** Organosolv-Lignin, Organosolv-Kohle und Pyrolyseöl nach Pyrolyse bei 500 °C

Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus der Py-GCxGC-TOF/MS Pyrolyse ist nicht direkt möglich, da bei der Messtechnik nicht die Gesamtausbeute an Pyrolyseöl und Kohle erfasst wird. Der Vergleich kann bezüglich der Zusammensetzung des Pyrolyseöls und der Mengen einzelner quantifizierter Substanzen durchgeführt werden. Dabei erfolgt die Auswertung der Analysen parallel zur Py-GCxGC-TOF/MS Technik.

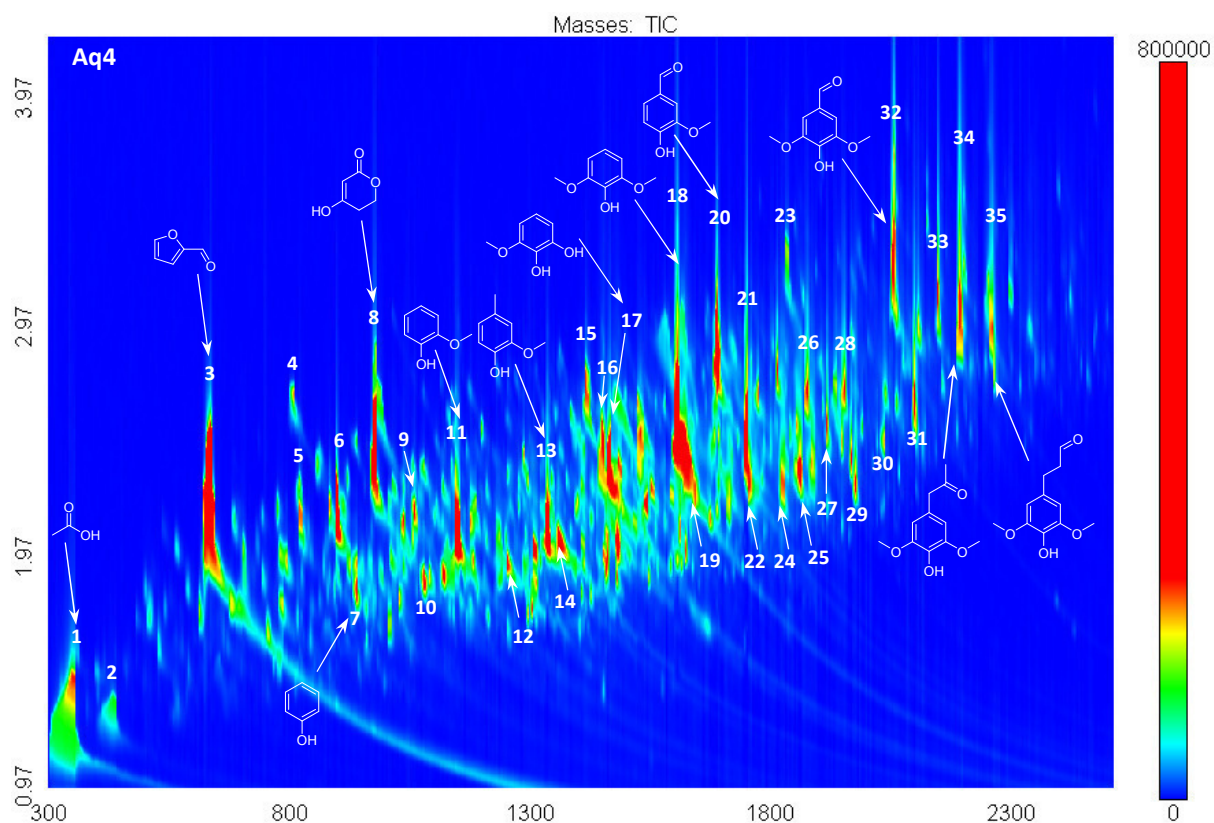
#### 4.3.1.2. Qualitative und Quantitative Analytik des Pyrolyseöls (OS)

Die Zusammensetzung der gebildeten Öle wird mit Hilfe von der komprehensiven zweidimensionalen Gaschromatographie analysiert (GCxGC-TOF/MS). Die Abbildung 68 zeigt die eindimensionalen Chromatogramme der Pyrolyseöle bei verschiedenen Temperaturen, entsprechend der Darstellung der analytischen Pyrolyse.



**Abbildung 68:** Aq4: 1D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. = 1  $\mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g/mg}$ ; Aq5: 1D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. = 1  $\mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g/mg}$ ; Aq6: 1D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. = 1  $\mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g/mg}$

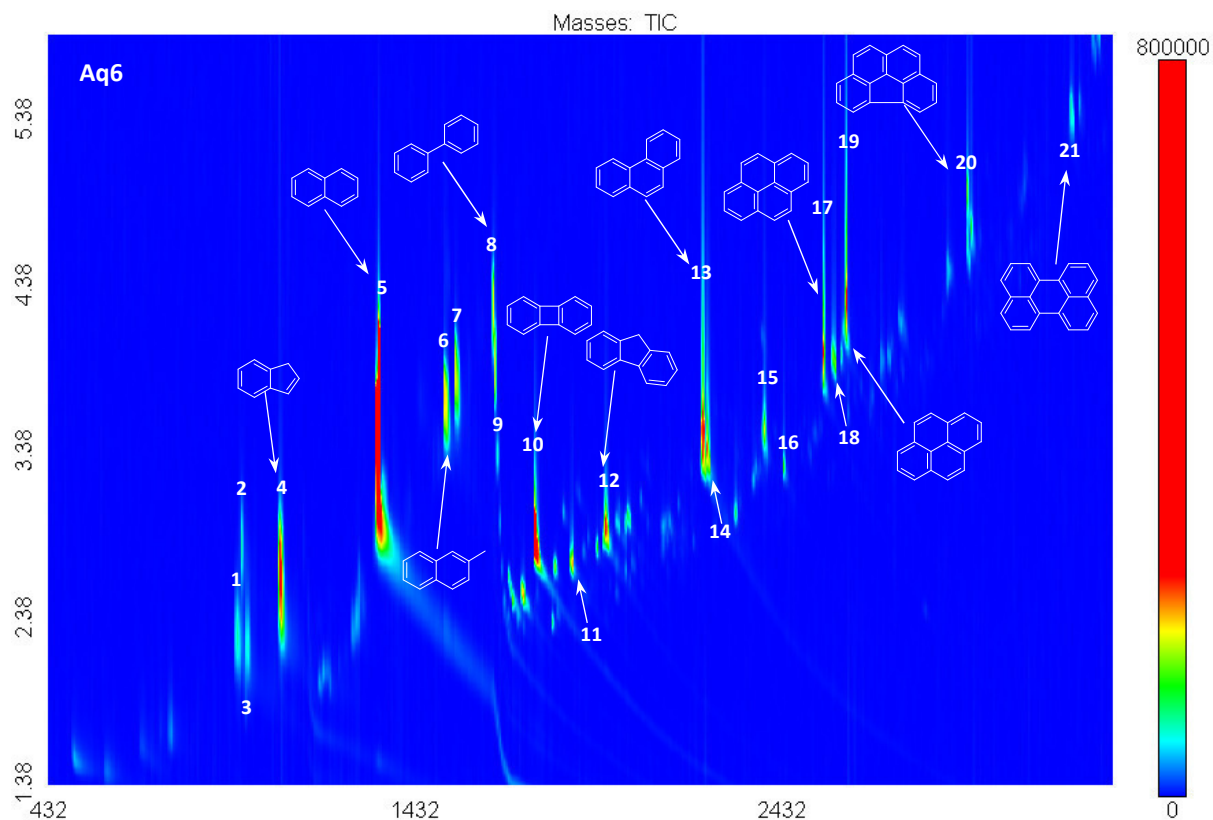
Auch bei der Ofenpyrolyse sind deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Öle vorhanden. Bei 500 °C sind im Vergleich zur Py-GCxGC/TOF-MS Methode sehr viele Signale zu erkennen, welche sich bei hohen Pyrolysetemperaturen verringern. Analyten wie Furfural, Phenol, und Syringol werden bei einer Ofenpyrolyse von 1000 °C nicht mehr detektiert. Dabei werden die Signale nicht zu kleineren Retentionszeiten, wie bei der Pyrolyse-Kopplung, verschoben. Eine genaue Qualifizierung der Analyten bei 500 °C zeigt die Abbildung 69.



**Abbildung 69: Aq4:** 2D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$ , Bereich  $t_1$  300 - 2500 s,  $t_2$  0,97 – 4,23 s,  $m/z$  50-500

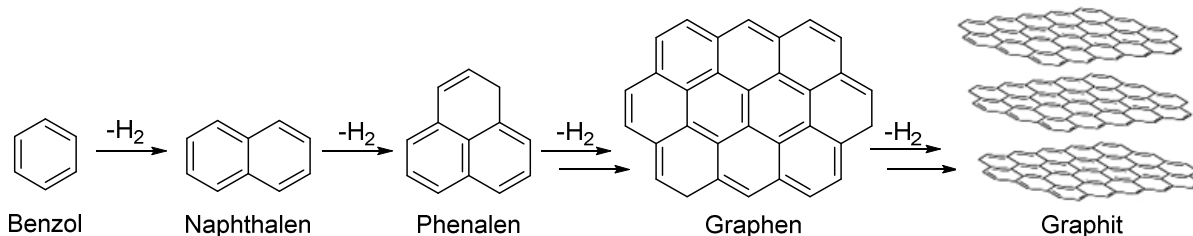
Bei der 500 °C Ofenpyrolyse werden Hauptprodukte wie Essigsäure, Furfural (**Aq4: 1, 3**), Guajacol, 4-Methylguajacol, Vanillin (**Aq4: 11, 13, 20**) und Syringol, 4-Methylsyringol, Syringaldehyd, 1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-on (**Aq4: 18, 21, 32, 34**) gebildet. Essigsäure und Furfural entstehen durch den pyrolytischen Abbau von Hemicellulosen. Die aromatischen Substanzen stammen aus der Ligninstruktur. Durch das Vorhandensein von Guajacol- und Syringolderivaten kann wiederum auf die eingesetzte Holzart zurück geschlossen werden.

Das Pyrolyseöl bei 1000 °C wird ebenfalls mit Hilfe der zweidimensionalen komprehensiven Gaschromatographie analysiert.



**Abbildung 70: Aq6:** 2D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g/mg}$ , Bereich  $t_1 432 - 3324 \text{ s}$ ,  $t_2 1,38 - 5,89 \text{ s}$ ,  $m/z 50-500$

Das Chromatogramm in der Abbildung 70 zeigt vermehrt polyaromatische Verbindungen, wie Inden, Naphthalin, Biphenylen, Phenanthren (**Aq6: 4, 5, 10, 13**) und Pyren (**Aq6: 17, 19**) detektiert. Es werden im Vergleich zu der Pyrolysekopplung nur wenig monomere Verbindungen gebildet, wie Phenol (**Aq6: 1**). Jedoch sind in dem Pyrolyseöl kaum Benzol, Toluol oder Xylol enthalten. Die Produktzusammensetzung kann durch Ablauf von sekundären Reaktionen erklärt werden. Es werden mehrkernige Aromaten in der heißen Zone gebildet, welche thermodynamisch stabilere Produkte als beispielsweise Benzol darstellen. Diese können durch Rekombinationsreaktionen oder durch die nicht vollständige Zersetzung der Ligninoligomere entstanden sein. Die Energie der aromatischen Substanzen nimmt mit jedem weiteren aromatischen Kern ab.<sup>[170]</sup> Die thermodynamisch stabilste Form bei einer Temperatur von  $400 - 500^\circ\text{C}$  wäre Graphit unter Abspaltung von Wasserstoff und Ausbildung von mehr mesomeren Grenzstrukturen (Abbildung 71).

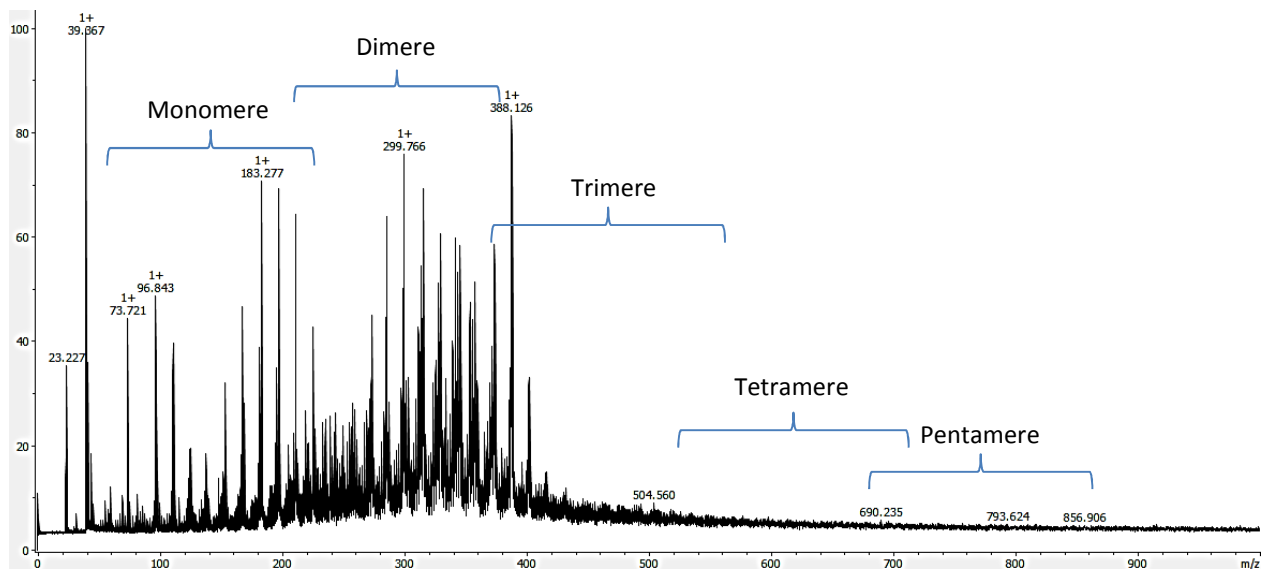


**Abbildung 71:** Von Benzol zu Graphit<sup>[171][172]</sup>

Die im Organosolv-Lignin vorhandenen Kohlenhydrate werden vollständig abgebaut, da keine Pyrolyseprodukte mehr detektiert werden können. Die vollständige Zersetzung von

Kohlenhydraten führt zur Bildung von Kohlenstoff und Wasser, welche nicht in der GCxGC-TOF/MS Analyse erfasst werden.

Da mögliche Kondensationsreaktionen auch zur Bildung von größeren Analyten führen, welche nicht durch die Gaschromatographie erfasst werden, wird zusätzlich das Pyrolyseöl mittels MALDI-TOF/MS analysiert.



**Abbildung 72:** MALDI/TOF-MS Massenspektrum von OS Pyrolyseöl bei 500°C, Laserstärke: 60 %, ohne Matrix, positiv Modus

Dabei werden im Pyrolyseöl Verbindungen mit einer maximalen Masse-zu-Ladungszahl von 856 detektiert. Da diese Verbindung nicht genau identifiziert werden können, erfolgt hier eine Klassierung der Ligninbausteine in Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentamere (Abbildung 72). Dabei wird als durchschnittliche Monomermasse 160 g/mol eingesetzt, da sowohl Guajacol- als Syringolverbindungen vorhanden sind. Es werden viele charakteristische Massen für dimere Verbindungen beobachtet und Massenpeaks größerer Verbindungen in Spuren detektiert. Demzufolge liefert diese Analyse den Nachweis für höher molekulare Substanzen, welche durch mögliche ablaufende Kondensationsreaktion, beziehungsweise Rekombinationsreaktionen von reaktiven Ligninbruchstücken in der Gasphase entstehen können. Deshalb ist für die Isolierung von monomeren Verbindungen eine destillative Aufarbeitung erforderlich.

Um einen Richtwert für die Menge der höhermolekularen Verbindungen zu erhalten, wird nach einer destillativen Aufarbeitung der verbleibende Sumpfgehalt ermittelt. Hierzu wird das Pyrolyseöl, welches bei 500 °C gebildet wurde, in der Kugelrohrapparatur destilliert und ein Gehalt von 27,1 % (Vakuum, 250 °C) ermittelt. Bei der Destillation kann insbesondere das gebildete Furfural durch wiederholte Zugabe von Aceton als erste Fraktion isoliert werden. Der verbleibende Sumpf wird mit der Analytiktechnik Py-GCxGC/TOF-MS ebenfalls untersucht. Dieser besteht hauptsächlich aus Oligomeren des Lignins. In der Literatur wird beschrieben, dass bestimmte Analyten, wie die hier detektierte Essigsäure, die Kondensationsreaktionen im Pyrolyseöl fördern können.<sup>[150]</sup> Demzufolge wird der oligomere Bestandteil im Pyrolyseöl durch Kondensationen von Essigsäure mit niedermolekularen Pyrolyseprodukten über die Zeit erhöht.

Es werden identisch der Flashpyrolyse ausgewählte Analyten im Pyrolyseöl quantifiziert und in Prozent bezogen auf die Ölausbeute angegeben, um die Zusammensetzung des Pyrolyseöls zu veranschaulichen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 dargestellt. Die Rohdaten und die entsprechenden Kalibriergeraden sind im Anhang (Kapitel 9.5.2) aufgeführt.

**Tabelle 11:** Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Organosolv-Lignins, in Prozent bezogen auf die Ölausbeute

Analyt [Quantifier]	Gehalt [%] bei definierter Temperatur				
	200°C	350°C	500°C	800°C	1000°C
Benzol [51]	-	-	-	0,05	Spuren
Toluol [91]	-	Spuren	Spuren	0,24	Spuren
Furfural [95]	7,86	8,48	7,36	0,77	-
Ethylbenzol [91]	-	Spuren	Spuren	0,08	-
<i>p</i> -Xylol [91]	-	Spuren	-	0,21	Spuren
<i>o</i> -Xylol [91]	-	-	-	0,09	-
Styrol [104]	-	Spuren	Spuren	0,87	0,04
Phenol [94]	0,02	0,06	0,17	1,27	0,28
Guajacol [81]	0,11	0,61	0,63	0,04	-
4-Methylguajacol [123]	0,02	0,41	0,99	0,03	-
Catechol [64]	0,06	0,30	1,02	1,83	-
4-Vinylguajacol [77]	0,17	0,36	0,44	-	-
Syringol [96]	0,29	1,63	1,61	0,11	-
Eugenol [164]	0,01	0,01	0,03	-	-
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	0,02	0,06	0,07	-	-
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	0,10	0,17	0,30	0,02	-
Vanillin [151]	0,95	1,17	0,85	-	-
4-Methylsyringol [53]	0,05	1,31	1,34	0,07	-
Syringaldehyd [93]	0,35	0,61	0,51	0,05	-
6-Methoxyeugenol [91]	0,25	1,21	1,06	-	-
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	0,06	0,05	0,06	-	-
<i>p</i> -Sinapylaldehyd [208]	0,10	0,13	0,15	-	-
<b>Summe [%Gew]</b>	10,40	16,57	16,59	5,74	0,33

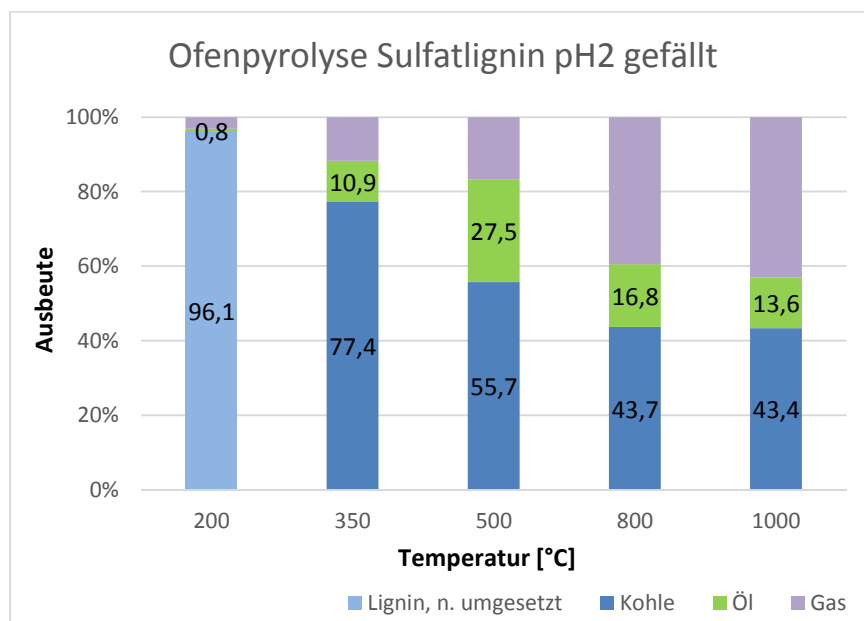
Die ermittelten Mengen einzelner Substanzen beschreiben einen Gesamtanteil von 16,6 % des Pyrolyseöls bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C. Das Furfural bildet zwischen 200 °C und 500 °C den größten Anteil mit ca. 8 %, da die Trockenmasse der eingesetzten Ablauge circa zu 50 % aus Oligo- und Polysacchariden besteht und das Furfural hieraus bevorzugt gebildet wird. Die Mengen der Ligninabbauprodukte, wie Guajacol, Catechol, Syringol, Vanillin und 4-Methylsyringol liegen um die 1 % bei Temperaturen bis 500 °C. Bei höheren Temperaturen, ab 800°C reduzieren sich die Anteile. BTX-Aromaten sind nur in geringen Mengen in den Ölen vorhanden. Da es nach der Pyrolyse keine schlagartige Verdünnung, wie bei der Pyrolyse-Kopplung gibt, ist die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationsreaktionen höher. Daher entstehen in der Ofenpyrolyse polycyclische aromatische Verbindungen,

welche jedoch in dieser Arbeit nicht quantifiziert werden. Die summierten Ausbeuten fallen bei höheren Pyrolysetemperaturen deutlich geringer aus, da auch die hydroxylierten und methoxylierten Verbindungen abgebaut werden und nur in Spuren in den Ölen vorliegen.

#### 4.3.2. Offline Ofenpyrolyse Sulfatablauge (SL)

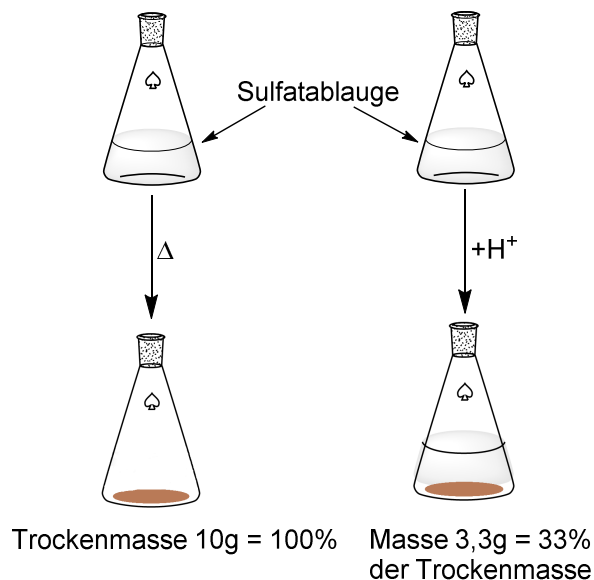
##### 4.3.2.1. Ergebnisse der Ofenpyrolyse von Sulfatlignin (pH 2 gefällt, 200 - 1000°C)

Zunächst wird das pH 2 gefällte Sulfatlignin im Rohrofen unter denselben Bedingungen, wie zuvor beschrieben, pyrolysiert. Die primäre Produktzusammensetzung ist in Abbildung 73 dargestellt. Des Weiteren werden auch Ergebnisse der Pyrolyse der getrockneten Sulfatablauge im Kapitel 4.3.2.3 vorgestellt und diskutiert.



**Abbildung 73:** Ofenpyrolyse von SL pH 2 gefällt bei verschiedenen Temperaturen, Bedingungen:  $t_p = 15 \text{ min}$ ,  $m = 3 \text{ g}$ ,  $N_2\text{-Flow} = 150 \text{ ml/min}$

Im Vergleich zur Ofenpyrolyse des Organosolv-Lignins ist die Ausbeute der Kohle mit 43 - 96 % deutlich höher und die Ölausbeuten geringer. Bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C liegt die maximale Ölausbeute bei 28 %. Jedoch ist das Pyrolysat zweiphasig, wobei die Phasenverhältnis meist bei 1:1 (v/v, organisch/wässrig) liegt. In dem pH 2 gefällten Lignin ist die Anorganik entfernt worden, wodurch der Feststoff 33 % der eigentlichen Trockenmasse der Sulfatablauge ausmacht (Abbildung 74).



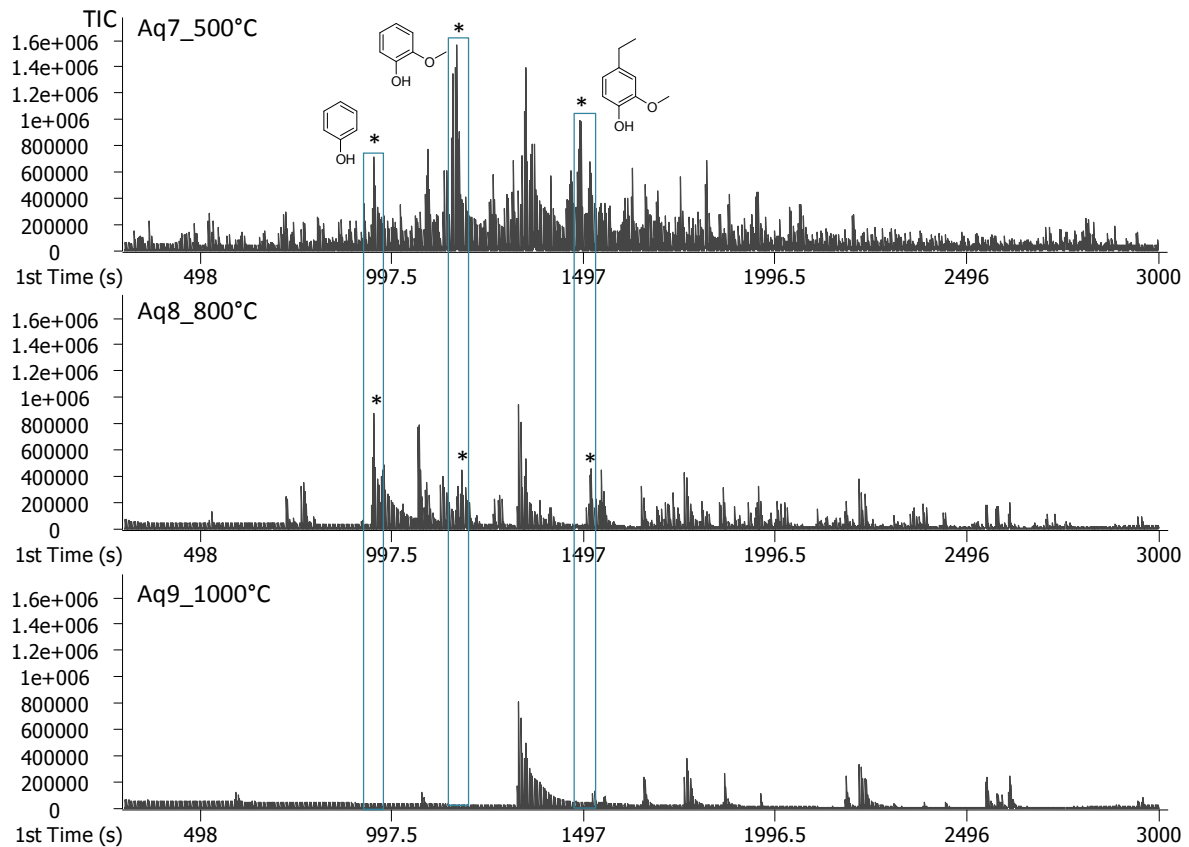
**Abbildung 74:** Vergleich der Fällung und Trocknung des Sulfatlignins

Trocknet man eine definierte Menge der Ablauge bekommt man beispielsweise 10 g getrocknetes Sulfatlignin. Wird das Lignin aus derselben Ablaugemenge gefällt, werden 3,3 g Lignin erhalten.

Vergleichend mit dem Organosolv-Lignin fällt die Kohleausbeute des Sulfatlignins mit 43 % (1000 °C) höher aus. Das Organosolv-Lignin enthält durch den schonenden Lösungsmittelaufschluss native 5-5'- und  $\beta$ -1'-Bindungen<sup>[63]</sup> im Lignin und einen höheren Anteil an Hemicellulosen, welche durch Pyrolyse abgebaut werden, wodurch die Kohleausbeute verringert und die Ölausbeute erhöht wird. Das Sulfatlignin besitzt bedingt durch die eingesetzte Holzart ein anderes CHO-Verhältnis in seiner Struktur und hat nach der Literatur ein höheres Molekulargewicht<sup>[30]</sup> als das Organosolv-Lignin, womit die höhere Kohleausbeute zu begründen wäre. Ist der Sauerstoffgehalt in der Ligninstruktur höher, wie beim Organosolv-Lignin, kann mehr Kohlendioxid und Kohlenmonoxid abgespalten werden, wodurch die Menge an Pyrolysekohle reduziert wird. Zusätzlich sind im Sulfatlignin mehr C-C Bindungen und neue stabile Bindungen, wie Stilben- oder Butadienbindungen, die durch den Sulfataufschluss entstanden sind, vorhanden. Demzufolge ermöglichen die Doppelbindungen eine intramolekulare Cyclisierung, wodurch der Abbau möglicherweise weiter erschwert wird.

#### 4.3.2.2. Qualitative und Quantitative Analytik des Pyrolyseöls (SL pH 2 gefällt)

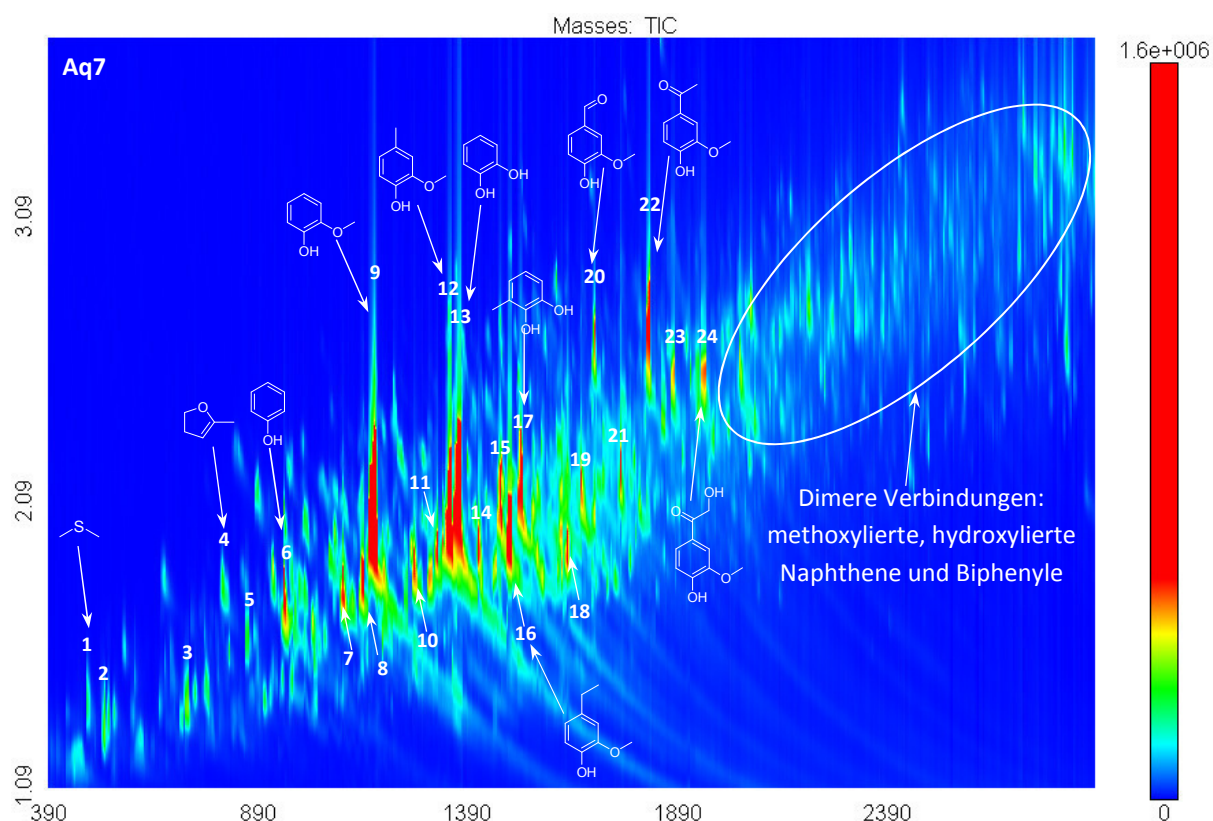
In der wässrigen Phase des gebildeten zweiphasigen Pyrolysats wird zunächst der Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Hierzu wird die wässrige Phase abgetrennt und nach der im Kapitel 7.6.8 beschriebenen Vorschrift titriert. Das Ergebnis liefert einen Wassergehalt von 79 %. Um das gesamte Pyrolysat zu analysieren, wird für die GCxGC/TOF-MS Messung dem Pyrolyseöl eine definierte Menge an Aceton zugegeben, wodurch das Pyrolyseöl einphasig wird und alle verdampfbaren Komponenten mittels GCxGC/TOF-MS analysiert werden können. Die Abbildung 75 zeigt die Chromatogramme bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen.



**Abbildung 75:** **Aq7:** 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g/mg}$ ; **Aq8:** 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen:  $T_p = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g/mg}$ ; **Aq9:** 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g/mg}$

Die Abbildung 75 verdeutlicht, dass die Art der Zusammensetzung des Pyrolyseöls stark temperaturabhängig ist. Bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  werden sehr viele Verbindungen gebildet, wobei sich die Anzahl der Verbindungen bei höheren Temperaturen verringert. Eine Verschiebung zu kleineren Retentionszeiten, wie bei der Flashpyrolyse ist nicht zu beobachten. In der folgenden Abbildung 76 werden die Substanzen genauer qualifiziert.

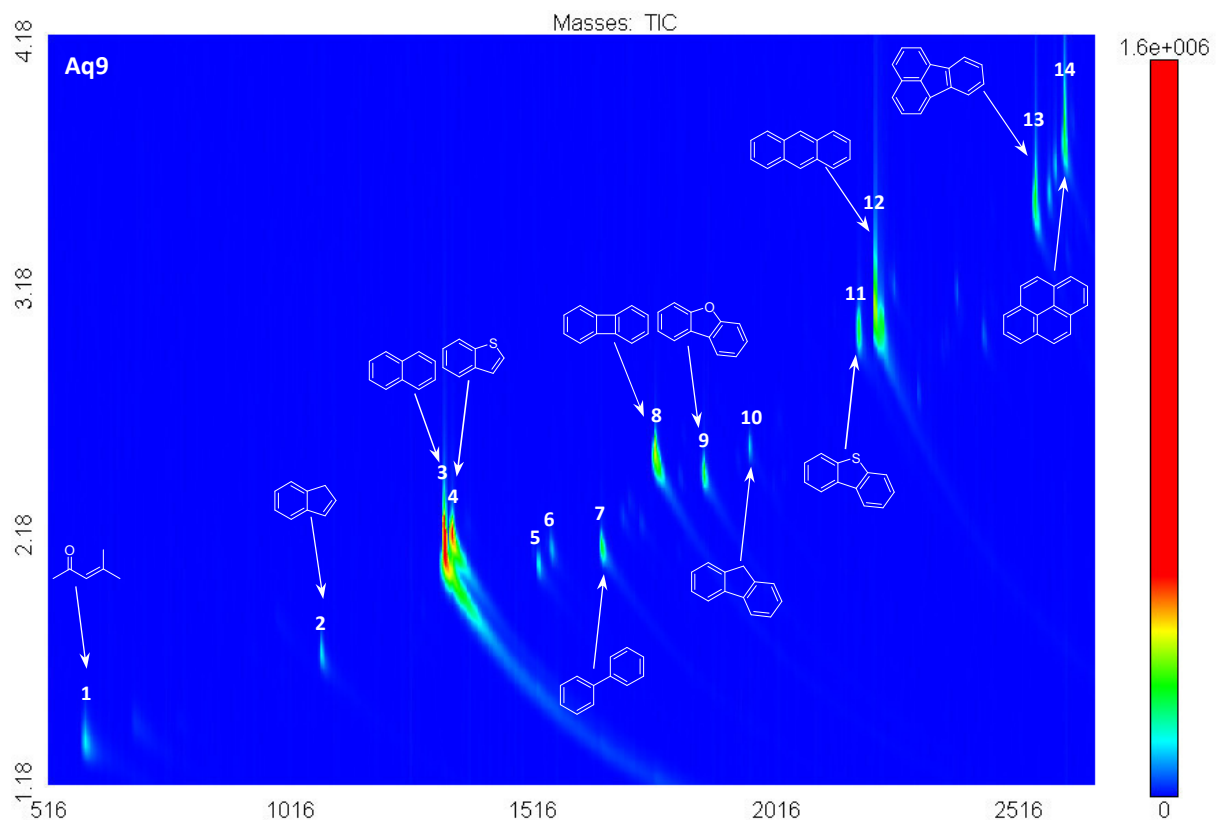




**Abbildung 76: Aq7:** 2D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$ , Bereich  $t_1$  390 - 2874 s,  $t_2$  1,09 - 3,66 s,  $m/z$  50-500

Obwohl sehr viele Substanzen entstehen, werden einige bevorzugt gebildet. So beschreiben Guajacol (**Aq7: 9**), 4-Methylguajacol (**Aq7: 12**), Catechol (**Aq7: 13**), 4-Ethylguajacol (**Aq7: 16**), 4-Methylcatechol (**Aq7: 17**) und 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon (**Aq7: 22**) die Hauptprodukte im Pyrolysat ( $500^\circ\text{C}$ ) des Sulfatlignins (pH 2 gefällt). Es werden auch hier keine Syringoleinheiten und nur Spuren von Abbauprodukten der Kohlenhydrate detektiert. Obwohl der meiste Schwefel durch die saure Fällung entfernt wurde, werden dennoch wenige Organoschwefelverbindungen gebildet, welche bei der schnellen Pyrolyse (Py-GCxGC/TOF-MS) nicht entstehen. Eine mögliche Erklärung wäre eine höhere Kontaktwahrscheinlichkeit oder vorhandene Schwefelsubstituenten, welche eine intramolekulare Cyclisierungen fördern. Auch werden dimere Verbindungen gebildet, wie methoxylierte und hydroxylierte Naphthaline und Biphenyle.

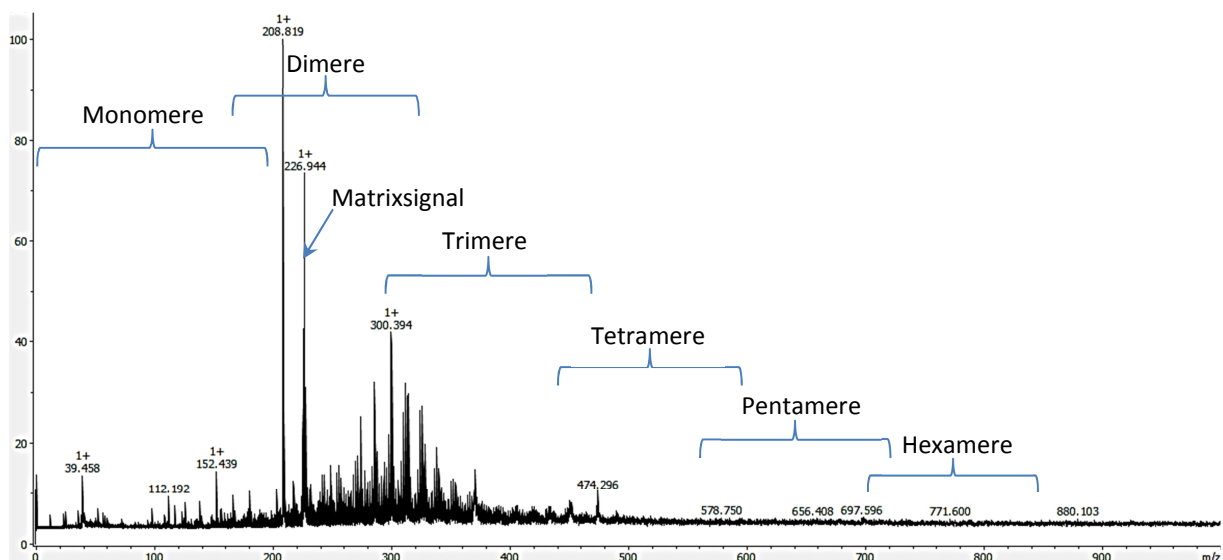
Die Ölzusammensetzung des Pyrolyseöls ( $1000^\circ\text{C}$ ) zeigt deutliche Unterschiede zur analytischen Flashpyrolyse (Abbildung 77).



**Abbildung 77: Aq9: 2D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$ , Bereich  $t_1 516 - 2672 \text{ s}$ ,  $t_2 1,18 - 4,18 \text{ s}$ ,  $m/z 50-500$**

Wie auch bei der Ofenpyrolyse von Organosolv-Lignin werden vor allem polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs), wie Naphthalin, Biphenylen, Anthracen, Fluoranthen und Pyren (**Aq9: 3, 8, 12, 13, 14**) im Pyrolyseöl detektiert. Das Analytspektrum ist insbesondere durch Kondensations- und Rekombinationsreaktionen bedingt, wobei auch intramolekulare Cyclisierungen zu Schwefel und Sauerstoffeinlagerung führen. So entstehen auch cyclische Analyten, wie Dibenzofuran und Dibenzothiophen (**Aq9: 9, 11**). Bei der Ofenpyrolyse werden einige monomere, sauerstoffarme, aromatische Verbindungen, wie Benzol, Toluol und Phenol bei einer Pyrolysetemperatur von  $800^\circ\text{C}$  beobachtet, wo auch bereits die Entstehung von Naphthenen und Biphenylen beginnt.

Auch hier wird das bei  $500^\circ\text{C}$  gebildete Öl auf höher molekulare Substanzen mittels MALDI-TOF/MS überprüft. Die Abbildung 78 zeigt das erhaltene Massenspektrum bei einer Laserenergie von 48 %.



**Abbildung 78:** MALDI/TOF-MS Massenspektrum von Sulfatolignin pH2 gefälltem Pyrolyseöl bei 500°C, Laserstärke: 48 %, Matrix Sinapinsäure in Methanol ( $c=10 \text{ mg/mL}$ ), positiv Modus

Das MALDI-TOF/MS Spektrum zeigt eine maximale Masse-zu-Ladungszahl von 880. Da in dem Öl keine Syringoleinheiten vorhanden sind, ist die durchschnittliche Monomermasse kleiner als beim Organosolv-Lignin und wird auf 130 g/mol festgelegt um auch hier eine Klassifizierung in Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentamere durchzuführen. Die Massen sind im Vergleich zum Organosolv-Lignin zu dimeren und trimeren Verbindungen verschoben. Die Bildung der höhermolekularen Verbindungen kann entweder durch Rekombinationen in der Gasphase, durch die Kondensationsreaktionen beim Abkühlen oder durch die Zersetzung des Ligningerüsts zu höhermolekularen Produkten, welche in Form von Aerosolen in die Kühlfalle getragen werden. Die destillative Aufarbeitung des Pyrolyseöls mit einer Kugelrohrapparatur führte zu einem Sumpfgehalt von 28,3 % (Vakuum, 250 °C), welcher etwas höher ausfällt als beim Organosolv-Lignin.

Zur Gewinnung monomerer Aromaten aus dem Pyrolyseöl ist der Anteil dieser Verbindungen entscheidend. Somit werden bestimmte Analyten quantifiziert um deren Gehalt im Pyrolyseöl genau zu ermitteln.

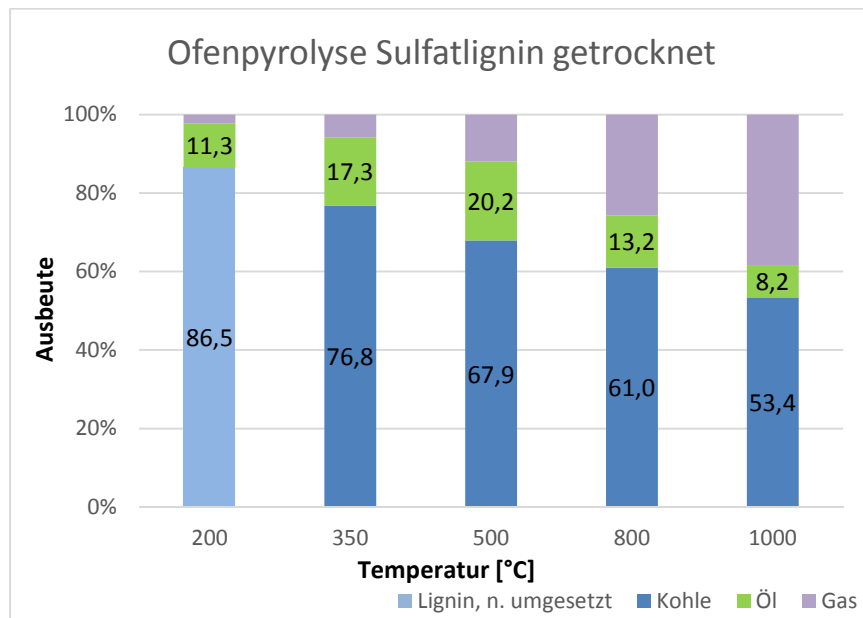
**Tabelle 12:** Quantifizierung der Ölbestandteile nach Offenpyrolyse des Sulfatlignins (pH2 gefällt), in Prozent bezogen auf die Ölausbeute

Analyt [Quantifier]	Gehalt [%] bei definierter Temperatur				
	200°C	350°C	500°C	800°C	1000°C
Benzol [51]	0,02	Spuren	0,05	0,03	0,03
Toluol [91]	-	Spuren	0,08	0,05	0,01
Furfural [95]	0,07	0,03	0,02	-	-
Ethylbenzol [91]	-	Spuren	0,02	-	-
<i>p</i> -Xylol [91]	-	0,01	0,08	0,10	-
<i>o</i> -Xylol [91]	-	Spuren	0,02	0,04	-
Styrol [104]	-	0,01	0,03	0,62	0,02
Phenol [94]	0,06	1,47	0,74	1,80	-
Guajacol [81]	0,58	7,17	3,17	0,01	-
4-Methylguajacol [123]	0,22	2,50	0,85	0,02	-
Catechol [64]	-	9,08	7,61	-	-
4-Vinylguajacol [77]	0,40	0,78	0,64	-	-
Syringol [96]	0,33	0,08	0,06	-	-
Eugenol [164]	0,01	0,02	0,04	-	-
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	0,15	0,03	0,11	-	-
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	0,18	0,40	0,40	-	-
Vanillin [151]	0,33	0,66	0,31	-	-
4-Methylsyringol [53]	-	0,07	0,10	-	-
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	-	0,05	0,12	-	-
<b>Summe [%Gew]</b>	<b>2,34</b>	<b>22,38</b>	<b>14,43</b>	<b>2,66</b>	<b>0,06</b>

Im Unterschied zur Organosolv-Pyrolyse sind die erhaltenen Mengen an Furfural sehr gering, da der Anteil der verbleibenden Hemicellulosen und deren Abbauprodukten nach dem Holzaufschluss bei der sauren Fällung in dem wässrigen Filtrat verbleiben und nicht pyrolysiert werden. Nach Quantifizierung werden die größten Mengen an Catechol und Guajacol mit 9,1 % und 7,2 % bezogen auf die Ölausbeute bei 350 °C vorgefunden. Bei dieser Temperatur beschreiben die quantifizierten Analyten einen Gesamtanteil von 22,4 % des Pyrolyseöls. Bei 500 °C verringert sich der Gehalt von Catechol und Guajacol auf 7,6 % und 3,2 %. Die restlichen quantifizierten Ligninabbauprodukte liegen je unter 1 %, wobei die Analyten in Summe einen Gesamtanteil von 14,4 % bilden. Bei höheren Temperaturen nehmen die Anteile der monomeren phenolischen Analyten ab, da vor allem dimere aromatische Verbindungen, wie Naphthene gebildet werden. Somit ist für die Gewinnung monomerer, phenolischer Substanzen mit methoxylierten und hydroxylierten Substituenten bei geringere Temperaturen (<500 °C) vorteilhaft. Im Vergleich zur Py-GCxGC/TOF-MS Methode können keine BTX-Aromaten bei hohen Temperaturen detektiert werden. Vergleichbar mit der Pyrolyse der Organosolv-Ablauge werden ab 800 °C vorwiegend polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) erhalten, welche nicht in der Quantifizierung erfasst werden.

#### 4.3.2.3. Ergebnisse der Ofenpyrolyse von Sulfatlignin (getrocknet, 200 - 1000°C)

Da sich die Ausbeuten der primären Produkte bei der Ofenpyrolyse vom getrockneten Sulfatlignin von den Ausbeuten des pH2 gefällten Sulfatlignins unterscheiden, werden im Folgenden die Ergebnisse des direkt getrockneten Sulfatlignins aufgeführt und verglichen (Abbildung 79).



**Abbildung 79:** Ofenpyrolyse von SL getrocknet bei verschiedenen Temperaturen, Bedingungen:  $t_p = 15 \text{ min}$ ,  $m = 6 \text{ g}$ ,  $N_2\text{-Flow} = 150 \text{ ml/min}$

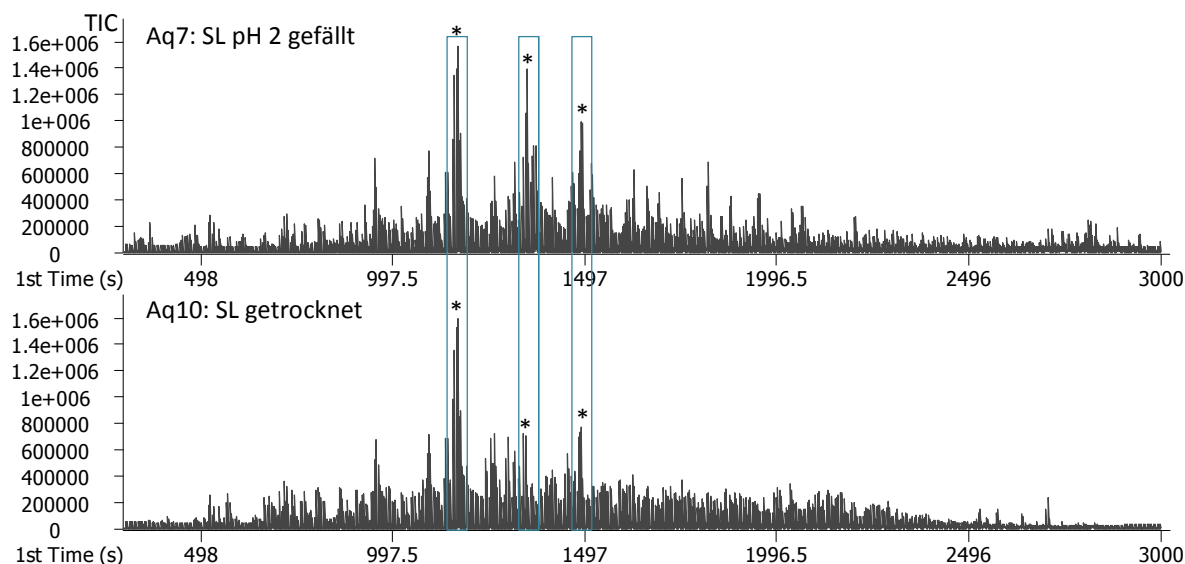
Die vorherigen Ergebnisse zeigen die Produktzusammensetzung vom reinen Sulfatlignin, welches durch Ansäuern aus der Ablauge isoliert wurde. Hierbei werden die Ausbeuten von der direkt getrockneten Ablauge diskutiert, welche einen hohen Anteil an Anorganik und somit auch an Schwefelverbindungen enthält. Wird die Trockenmasse des getrockneten Sulfatlignins als 100 % angesehen (wie in Abbildung 74 beschrieben), können die Ausbeuten des pH2 gefällten Lignins, welches einen Anteil von 33 % ausmacht, umgerechnet und verglichen werden.

**Tabelle 13:** Vergleich der primären Produktausbeuten von Sulfatlignin (SL) pH 2 gefällt und getrocknet, Ausbeuten bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge/\*nicht umgesetztes Lignin

		Ausbeute [%] bei verschiedenen Temperaturen				
		200°C	350°C	500°C	800°C	1000°C
SL pH 2 gefällt	Pyrolysekohle	31,9*	25,7	18,5	14,5	14,4
	Pyrolyseöl	0,3	3,6	9,1	5,6	4,5
SL getrocknet	Pyrolysekohle	86,5*	76,8	67,9	61,0	53,4
	Pyrolyseöl	11,3	17,3	20,2	13,2	8,2

Die höheren Kohleausbeuten beim getrockneten Sulfatlignin sind auf den Anteil der noch vorhandenen Anorganik zurück zu führen, wobei die Kohleausbeute des gefällten Sulfatlignins sich nur aus den organischen Verbindungen ergibt. Der Unterschied in den Ausbeuten des flüssigen Pyrolysat entsteht zum einem durch einen höheren Wasseranteil beim getrockneten Lignin, der durch das Trocknen nicht vollständig entfernt wurde. Zum

anderen können durch die Isolierungsmöglichkeiten (Fällung, Trocknung) der technischen Lignine aus der Ablauge verschiedene Ligninoligomere erhalten werden, welche sich in ihrem CHO-Verhältnis unterscheiden. Durch einen höheren Sauerstoffanteil kann mehr Wasser gebildet werden. Vergleicht man die Chromatogramme des bei 500 °C gewonnenen Pyrolyseöls, werden Ähnlichkeiten der Produktzusammensetzung erkannt (Abbildung 80).



**Abbildung 80:** **Aq7:** 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{Öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$ ; **Aq10:** 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (getrocknet); Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{Öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$

Es werden Unterschiede in den Intensitäten der drei gekennzeichneten Produkte Guajacol, 4-Methylguajacol und 4-Ethylguajacol beobachtet. Eine mögliche Erklärung könnte auch hier in der unterschiedlichen Struktur der isolierten Sulfatlignine zu finden sein. Durch die saure Fällung wird vor allem schwefelfreies Lignin erhalten und das wasserlösliche Lignin mit sulfidischen Substituenten verbleibt in der Lösung. Beim Trocknen liegen beide Ligninfragmente nebeneinander vor, wodurch sich Unterschiede in der Menge an schwefelderivatisierten Substanzen, wie beispielsweise Thiophen oder Methylthiophen, welche auf einen deutlich höheren Schwefelanteil im getrockneten Sulfatlignin zurück zu führen sind, zeigen. Eine mögliche katalytische Wirkung durch das Vorhandensein der Anorganik, welche sich zum Beispiel in einer selektiven Produktbildung oder höherer Intensitäten bestimmter Analyten zeigen würde, ist zunächst nicht zu erkennen. Qualitative Übereinstimmungen bezüglich der Ligninabbauprodukte werden bei allen Pyrolysetemperaturen in der Ölzusammensetzung beobachtet. Die Tabellen zu den Qualifizierungen der Öle des getrockneten Sulfatlignins (**Aq10:** 500 °C, **Aq11:** 1000 °C) befinden sich im Anhang (Kapitel 9.4.2).

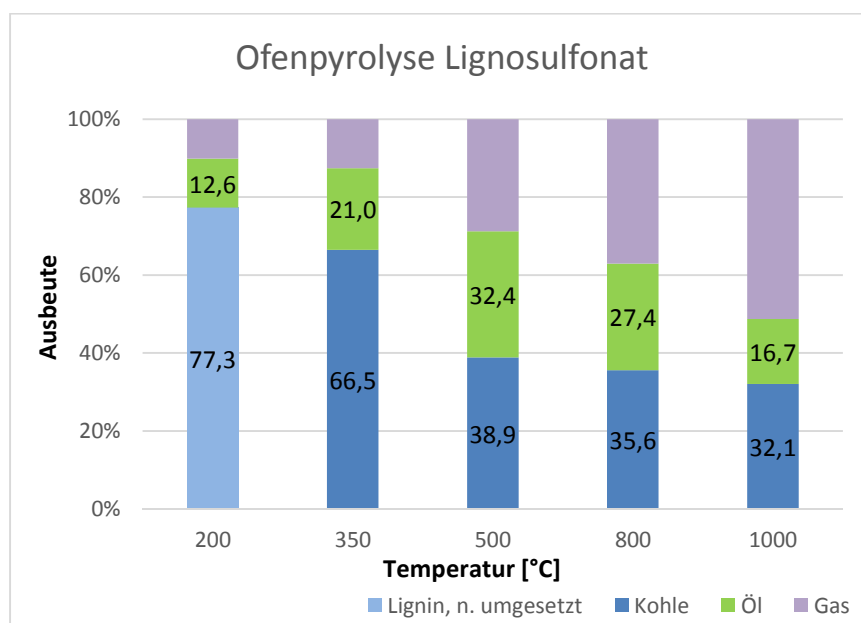
Die Quantifizierung der Analyten bei verschiedenen Temperaturen wird auf die Trockenmasse des Sulfatlignins bezogen um die Ausbeuten zu vergleichen. So werden bei einer Temperatur von 350 °C aus dem Sulfatlignin nach Fällung 2,4 % Guajacol erhalten und nach direkter Trocknung 2,8 %. Somit wird eine ähnliche Menge an Guajacol bezogen auf die eingesetzte Ligninablaue gebildet. Bei 500 °C wird durch Pyrolyse des getrockneten Sulfatlignins deutlich mehr Guajacol erhalten (getrocknet: 3,2 %, gefällt: 1,1 %).

Dieses lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Isolierung des Lignins bei der sauren Fällung nicht vollständig abläuft, und somit Ligninfragmente, welche bei der Pyrolyse zu weiterem Guajacol umgesetzt werden würden, in der Lösung verbleiben. Die Quantifizierung der einzelnen Analyten des getrockneten Sulfatlignins bezogen auf die Ölausbeute mit den dazugehörigen Rohdaten findet sich im Anhang.

### 4.3.3. Offline Ofenpyrolyse Sulfitablauge (DL)

#### 4.3.3.1. Ergebnisse der Ofenpyrolyse von Lignosulfonat (200 - 1000°C)

Die folgende Abbildung 81 zeigt die primäre Produktzusammensetzung nach Ofenpyrolyse des Lignosulfonats.



**Abbildung 81:** Ofenpyrolyse von Lignosulfonat bei verschiedenen Temperaturen, Bedingungen:  $t_p = 15 \text{ min}$ ,  $m = 3 \text{ g}$ ,  $N_2\text{-Flow} = 150 \text{ ml/min}$

Bis 350 °C liegt die Kohleausbeute zwischen 67 % und 77 %. Bei Temperaturen höher 500 °C zeigt sich eine Reduzierung der Kohleausbeuten, welche 32 % - 36 % beträgt. Nach Literaturangaben werden in diesem Holzaufschlussverfahren Ligninbruchstücke mit einem Molekulargewicht von ca. 20000 bis 50000 g/mol, welches das höchste im Vergleich zu Organosolv- und Sulfatlignin ist, erhalten.<sup>[30]</sup> Hierbei werden die Ligninfragmente durch Sulfonierung in  $\alpha$ -Position abgespalten. Dabei wirkt nicht nur das Hydrogensulfitanion als Nucleophil, sondern auch andere Ligninbruchstücke. Somit wird das Ligninpolymer bei diesem Holzaufschluss eher mäßig abgebaut. Die dabei neu gebildeten C-C-Bindungen ( $\alpha$ -1')<sup>[14]</sup> haben eine höhere Bindungsenergie als  $\beta$ -O-4-Bindungen<sup>[173]</sup> und erschweren den pyrolytischen Abbau. Eine mögliche hohe thermische Stabilität des Ligninpolymers und eine geringer Anteil an Hemicellulosen, könnten zu höheren Kohleausbeuten bei Temperaturen ab 500 °C führen. Die maximale Ölausbeute wird bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C erreicht und liegt bei 32 %. Dieses Pyrolyseöl (Abbildung 82) unterscheidet sich stark

bezüglich der Farbe von den gewonnenen Pyrolyseölen aus der Sulfat- und Organosolv-Pyrolyse, welche eine dunkelbraune Färbung aufzeigen.

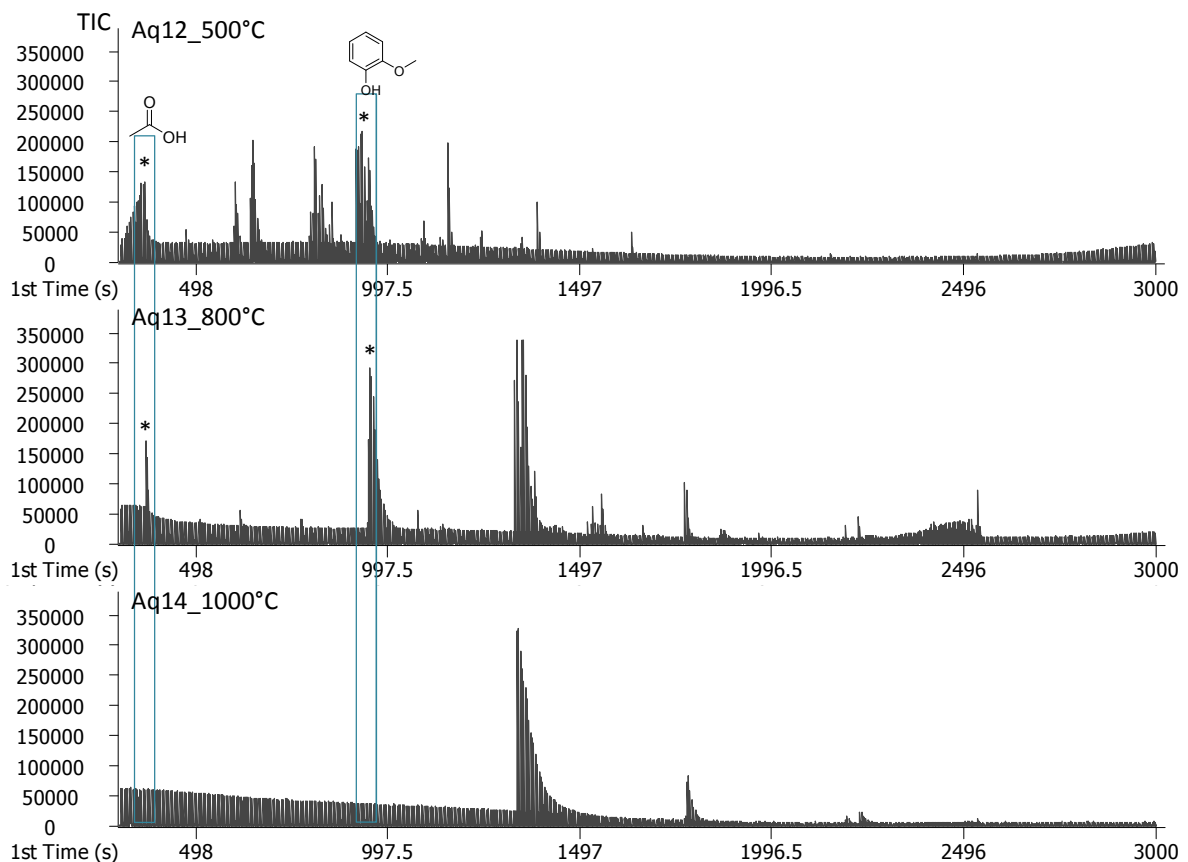


**Abbildung 82:** Lignosulfonat, Lignosulfonat-Kohle und Pyrolyseöl nach Pyrolyse bei 500 °C

Das Pyrolyseöl des Lignosulfonats hingegen ist hell braun und ist weniger viskos. Die Zusammensetzung des Pyrolyseöls bezüglich der aromatischen Bestandteile wird in der Qualifizierung der Pyrolyseöle genauer untersucht.

#### 4.3.3.2. Qualitative und Quantitative Analytik des Pyrolyseöls (DL)

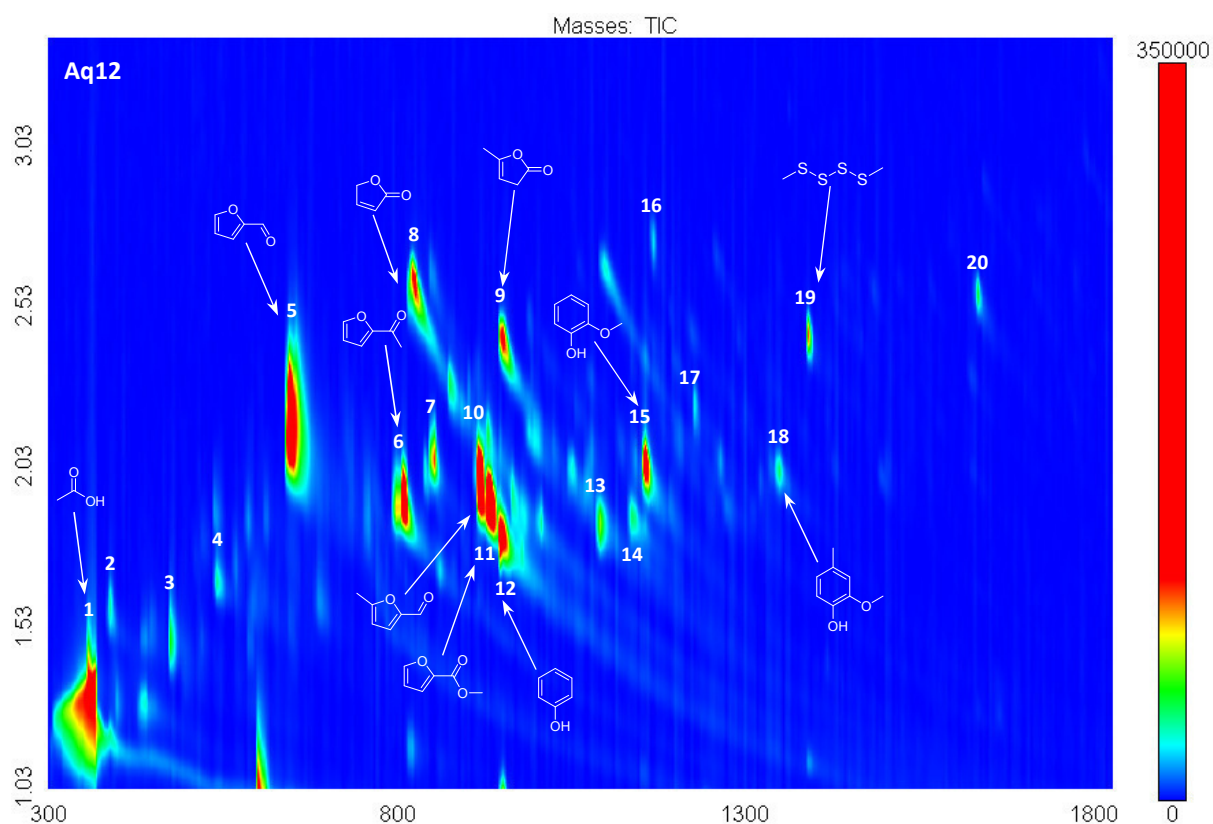
Die Zusammensetzung der gebildeten Öle wird mit Hilfe von der comprehensiven zweidimensionalen Gaschromatographie analysiert (GCxGC-TOF/MS). Hierfür wird die gleiche Methode, welche bereits bei der Py-GCxGC-TOF/MS Analytik verwendet wurde, gewählt, um die Chromatogramme vergleichen zu können. Die Abbildung 83 zeigt die eindimensionale Darstellung der Chromatogramme der Pyrolyseöle bei verschiedenen Temperaturen zwischen 500 °C und 1000 °C.



**Abbildung 83:** Aq12: 1D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. = 1  $\mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$ ; Aq13: 1D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 800^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. = 1  $\mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$ ; Aq14: 1D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. = 1  $\mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$



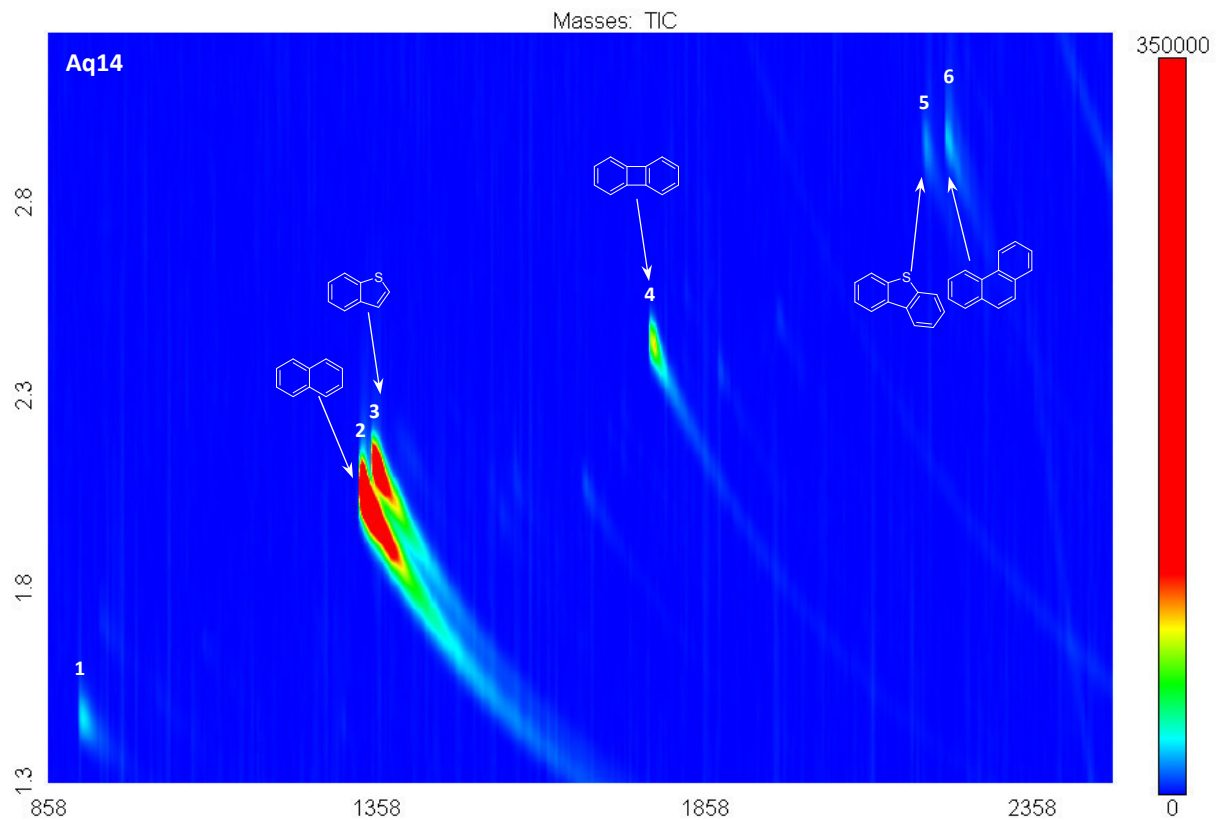
Die Chromatogramme zeigen nur wenige Substanzen auf. Im Vergleich zu den zuvor untersuchten Ablaugen sind bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C ein geringer Anteil an Verbindungen gebildet worden. Die Analyten beschreiben hierbei eher leichtflüchtige Produkte mit geringen Retentionszeiten bis 1600 Sekunden (Abbildung 84).



**Abbildung 84: Aq12:** 2D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 500^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{inj}} = 200 \mu\text{g/mg}$ , Bereich  $t_1 300 - 1821 \text{ s}$ ,  $t_2 1,03 - 3,34 \text{ s}$ ,  $m/z 50-500$

Es werden vor allem Furanderivate (**Aq12: 5 - 12**) detektiert, welche Abbauprodukte von Hemicellulosen oder Oligosacchariden darstellen. Es werden wenige Ligninabbauprodukte beobachtet, wie Phenol, Guajacol und 4-Methylguajacol (**Aq12: 12, 15, 18**). Mit der Py-GCxGC/TOF-MS Methode werden auch Syringoleinheiten detektiert, welche bei der Ofenpyrolyse nicht im Pyrolyseöl vorgefunden werden können. Zusätzlich werden durch die eingeführten Sulfonsäuregruppen einige sulfidische Verbindungen gebildet (**Aq12: 3, 16, 17, 19, 20**). Da keine charakteristischen Guajacol- und Syringoleinheiten in Pyrolyseöl enthalten sind, ist kein Rückschluss auf die eingesetzten Holzarten möglich. Im Vergleich zur Zusammensetzung der Pyrolyseöle aus dem Organosolv- und Sulfatlignin, sind nur wenige Analyten gebildet worden, welche durch die Gaschromatographie erfasst werden. Die Ursache könnte die im Pyrolyseöl des Lignosulfonats enthaltene Essigsäure (**Aq12: 1**) sein. In der Literatur ist bereits bekannt, dass diese die Kondensationsreaktionen fördert<sup>[150]</sup> und somit den oligomeren Anteil im Pyrolyseöl erhöht.

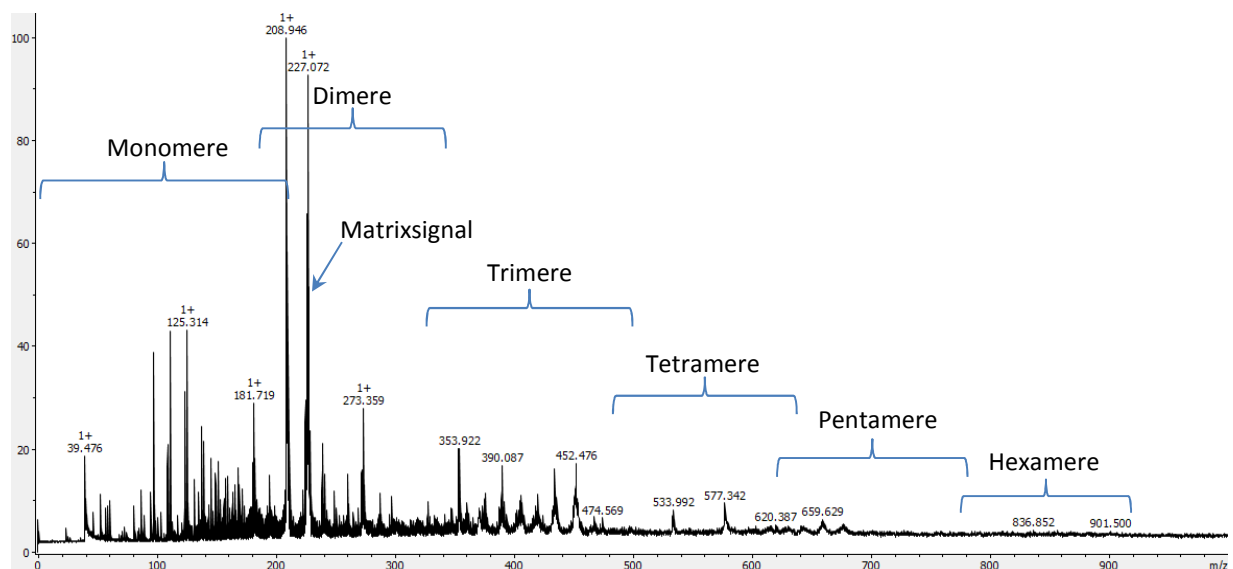
Auch bei 1000 °C werden andere Verbindungen detektiert als bei Flashpyrolyse (Abbildung 85). Denn die technischen Lignine unterliegen bei den beiden Techniken der Pyrolyse unterschiedlichen Bedingungen. Das Chromatogramm zeigt nur wenige Komponenten, die im Pyrolyseöl enthalten sind.



**Abbildung 85: Aq14:** 2D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen:  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 15 \text{ min}$ , Injekt. V. =  $1 \mu\text{L}$ ,  $c_{\text{öl}} = 200 \mu\text{g}/\text{mg}$ , Bereich  $t_1 858 - 2478 \text{ s}$ ,  $t_2 1,30 - 3,24 \text{ s}$ ,  $m/z 50-500$

Die wenigen Analyten, die detektiert werden, sind polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin, Biphenylen und Phenanthren (**Aq14: 2, 4, 6**). Auch hier wird der durch den Holzaufschluss eingeführte Schwefel in die aromatische Struktur als Heteroatom eingebaut und es werden Substanzen wie, Benzothiophen und Dibenzothiophen (**Aq14: 3, 5**) gebildet. Allerdings beträgt die Ölausbeute 23 %, so dass mögliche oligomere Verbindungen vorhanden sind, welche nicht mit der gaschromatographischen Analytik erfasst werden. Weiterhin finden sich keine Produkte aus Oligosacchariden, da diese vermutlich vollständig zu Kohlenstoff und Wasser abgebaut wurden.

Um mögliche oligomere Bestandteile in Pyrolyseöl ( $500^\circ\text{C}$ ) zu beobachten, werden MALDI-TOF/MS Messungen durchgeführt. Die Abbildung 86 zeigt das erhaltene Massenspektrum bei einer Laserenergie von 48 %.



**Abbildung 86:** MALDI/TOF-MS Massenspektrum von Lignosulfonat Pyrolyseöl bei 500°C, Laserstärke: 48 %, Matrix Sinapinsäure in Methanol ( $c=10$  mg/mL), positiv Modus

Die maximale Masse liegt bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 902. Da in der Sulfitablage weniger Syringoleinheiten als bei der Organosolvablage vorhanden sind, wird die durchschnittliche Monomermasse auf 145 g/mol festgelegt. Hieraus ergibt sich die oben dargestellte Klassifizierung. Im Massenbereich von 300 - 700 m/z werden im Vergleich zu den anderen Ölen mehr Signale erfasst. Diese Substanzen sind schwerflüchtig und können in der gaschromatographischen Analyse nicht detektiert werden. Somit liefert diese Analyse den Nachweis für das Vorhandensein von höher molekularen Verbindungen und demzufolge ablaufenden Kondensationsreaktion, welche in dem Fall durch die Essigsäure begünstigt werden.

Die Quantifizierung der einzelnen aromatischen Analyten liefert in Summe nur einen geringen Anteil bis maximal 1 %. Die restlichen, ausgewählten Verbindungen werden nicht in den Pyrolyseölen vorgefunden (Tabelle 14).

**Tabelle 14:** Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Lignosulfonats (DL) in Prozent bezogen auf die Ölausbeute

Analyt [Quantifier]	Gehalt [%] bei definierter Temperatur				
	200°C	350°C	500°C	800°C	1000°C
Benzol [51]	-	Spuren	Spuren	-	Spuren
Toluol [91]	-	-	-	Spuren	-
Furfural [95]	0,92	0,73	0,57	-	-
Ethylbenzol [91]	-	-	-	Spuren	-
Styrol [104]	-	-	-	0,01	Spuren
Phenol [94]	-	0,06	0,11	0,23	-
Guajacol [81]	-	0,11	0,11	-	-
4-Methylguajacol [123]	-	0,04	0,04	-	-
Syringol [96]	-	-	0,04	-	-
Eugenol [164]	-	Spuren	Spuren	-	-
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	-	0,02	0,02	-	-
Vanillin [151]	-	0,03	0,03	-	-
4-Methylsyringol [53]	-	0,03	0,03	-	-
<b>Summe [%Gew]</b>	0,92	1,02	0,96	0,24	0,01

Im Vergleich zum Organosolv- und Sulfatlignin enthält das Pyrolyseöl des Lignosulfonats nach der Ofenpyrolyse wenige, freie, aromatischen, monomeren Verbindungen. Der Anteil der aromatischen Monomere wird durch den Einfluss von Essigsäure und durch Kondensationsreaktionen zu höhermolekularen Substanzen reduziert.<sup>[150]</sup>

#### 4.3.4. Analytik der Kohlerückstände der Ofenpyrolyse

In diesem Abschnitt wird die durch die Ofenpyrolyse gebildete Kohle genauer analysiert. Die Pyrolysekohle ist ein zusätzlich nutzbares Produkt und kann zur Energiegewinnung verwendet werden. Die Analyse erfolgt durch Infrarot-Spektroskopie (IR) und optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES). Dabei wird auch das eingesetzte Lignin zum Vergleich hinzugezogen.

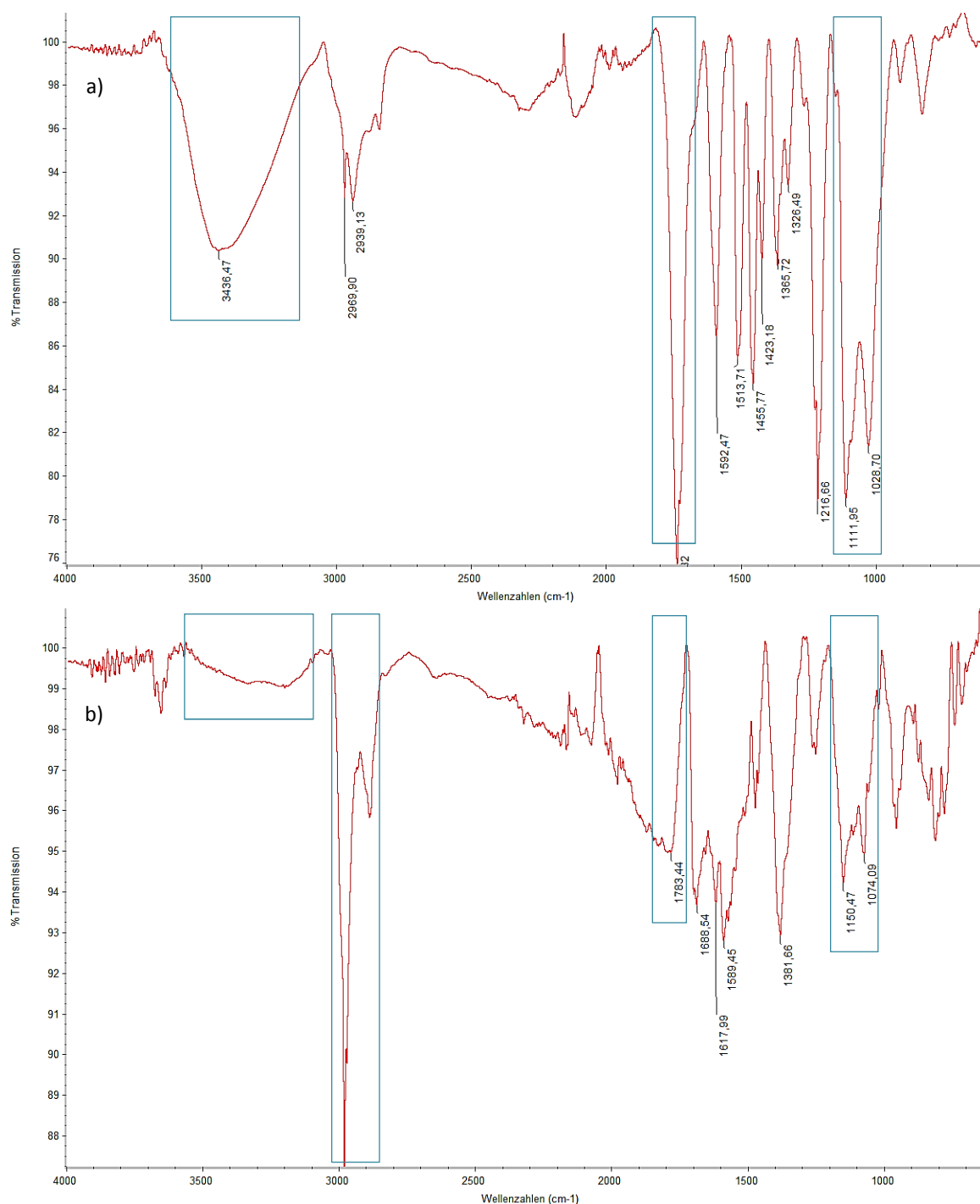
Zuerst wird zur Charakterisierung der gebildeten Kohle der Aschegehalt bestimmt und mittels optischer Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) weitere anorganische Bestandteile und der Schwefelgehalt analysiert. Die Ergebnisse für die bei 500 °C gebildeten Kohlen sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Zum Vergleich werden die unpyrolysierten technischen Lignine mit den beschriebenen Methoden untersucht. Die Ergebnisse werden relativ auf die eingesetzte Masse bezogen.

**Tabelle 15:** Aschegehalt und ICP-OES Ergebnisse von technischen Ligninen und der Pyrolysekohle bei 500 °C

	S-Gehalt [%]	Mg-Gehalt [%]	Ca-Gehalt [%]	Na-Gehalt [%]	Aschgehalt [%]
OS Lignin	0,216	0,043	0,002	0,013	1,9
OS Kohle 500°C	0,388	0,129	0,006	0,035	2,3
SL (pH2) Lignin	3,552	0,003	0,005	0,920	11,1
SL (pH2) Kohle 500°C	1,187	0,042	0,142	0,247	9,8
SL (getr.) Lignin	4,618	0,024	0,019	3,776	54,1
SL (getr.) Kohle 500°C	2,600	0,076	0,226	10,970	n.b.
Lignosulfonat	7,006	4,573	0,185	0,042	11,8
Lignosulfonat Kohle 500°C	3,800	9,962	0,417	0,088	n.b.

Der Aschegehalt des Organosolv Lignins fällt gering aus, da im Prozess keine anorganischen Verbindungen zum Einsatz kommen, sondern der Holzausschluss mit organischen Lösungsmitteln und katalytischen Mengen an Schwefelsäure durchgeführt wird. Die Gehalte für Natrium, Magnesium und Calcium beschreiben natürliche Vorkommen und bleiben konstant, da die Pyrolyse auf die Anorganik keinen Einfluss hat. Durch die eingesetzte Schwefelsäure liegt der Schwefelgehalt vom Organosolv-Lignin bei ca. 0,2 % und hat somit den kleinsten Anteil an Schwefel von den untersuchten Ablaugen. Bei der Pyrolyse werden Schwefeldioxid, Dimethylsulfid oder Organoschwefelverbindungen gebildet, welche den Schwefelgehalt in der verbleibenden Kohle reduzieren. Durch die eingesetzten Chemikalien beim Holzaufschluss ist der Schwefelanteil beim Sulfat- und Sulfitverfahren deutlich höher (4,6 %; 7,0 %) als beim Organosolv-Verfahren. Nach der pH2 Fällung, für die Isolierung des Lignins aus dem Sulfatverfahren, ist der Schwefelgehalt durch das freigesetzte H<sub>2</sub>S Gas auf 3,5 % verringert. Durch das Trocknen der Ablaugen verbleibt die Anorganik im Feststoff. Beim Sulfatverfahren werden Natriumhydroxid, Natriumsulfat und Natriumsulfid eingesetzt, somit beträgt der Natriumanteil 3,8 % und der Schwefelanteil 4,6 % wodurch auch ein hoher Aschegehalt zustande kommt. Auch das beim Sulfitverfahren eingesetzte Magnesiumhydrogensulfit findet sich in der getrockneten Sulfitablauge (Lignosulfonat) wieder, welches 7 % Schwefel und 4,6 % Magnesium enthält. Hieraus ergibt sich ein Stoffmengen-Verhältnis von 1 zu 1,2 (Mg : S). Bei allen untersuchten Pyrolysekohlen bleiben Calcium und Magnesium erhalten. Die prozentualen Anteile werden erhöht, da die organischen Komponenten durch die Pyrolyse entfernt worden sind.

Weiter wird die Pyrolysekohle mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die Abbildung 87 zeigt den Vergleich von Organosolv-Lignin und der bei 500 °C gebildeter Kohle.

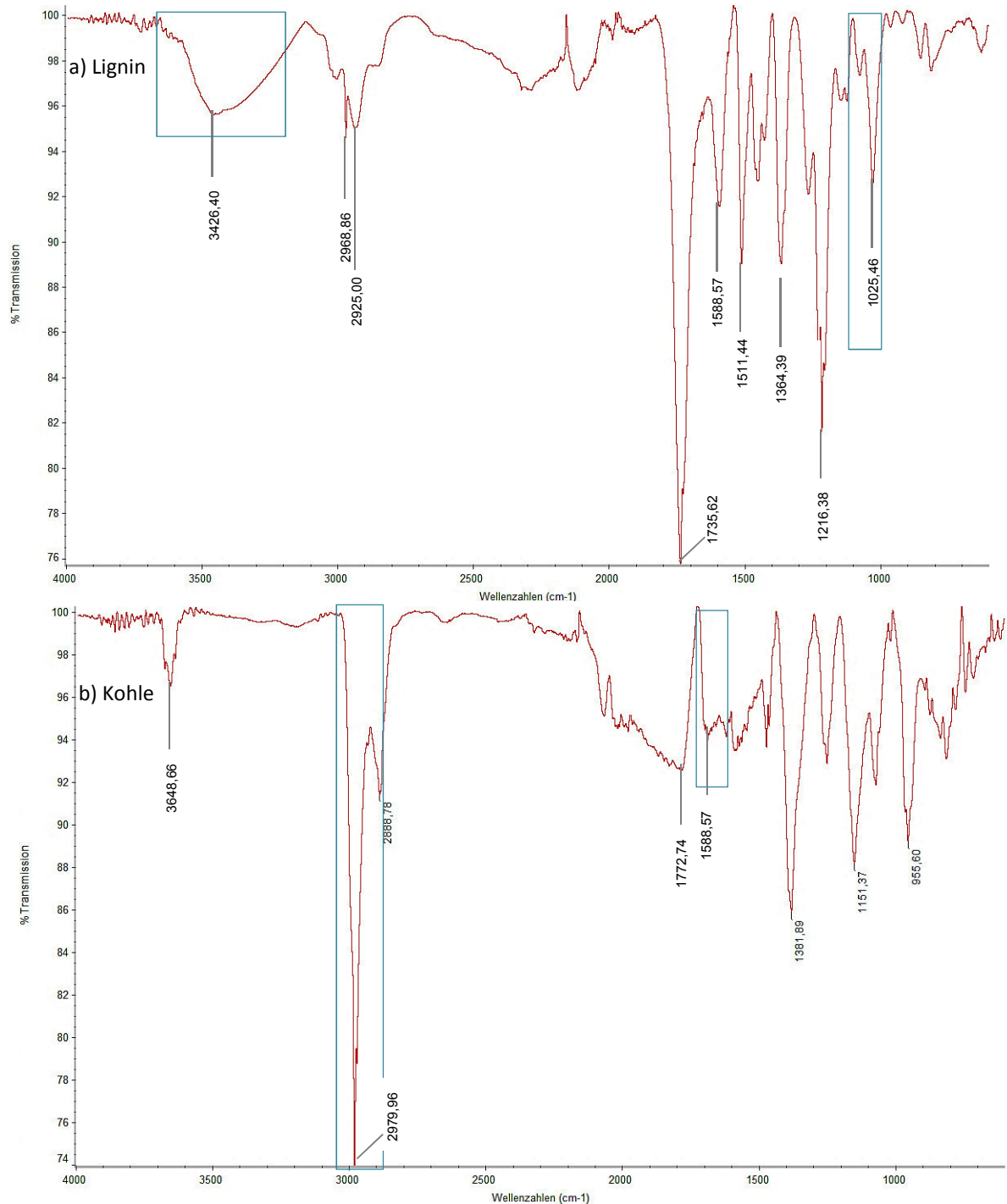


**Abbildung 87:** Infrarot-Messung von a) Organosolv-Lignin und b) Organosolv Kohle bei 500°C

Bei der Infrarot-Messung des Organosolv-Lignins sind die phenolische und alkoholische Valenzschwingungen ( $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie C-O Valenzschwingungen der Etherfunktionen ( $1220 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Des Weiteren ist die charakteristische Carbonylschwingungsbande bei ca.  $1730 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Nach der Pyrolyse werden die Intensitäten für die OH-Valenzschwingungsbande, die Carbonylschwingungsbande und die Etherfunktionen verringert. Folglich werden die Anteile an CH-Valenzschwingungen bei  $2985 \text{ cm}^{-1}$  und  $2889 \text{ cm}^{-1}$  erhöht. Die IR-Messungen geben hierbei den Nachweis für die Abspaltung von Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonyl- und Methoxylgruppen durch die Pyrolyse. Dabei können Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan mögliche Produkte im Pyrolysegas darstellen.<sup>[150][167][169]</sup> Das gebildete  $\text{CO}_2$  konnte versuchsweise mit Natronkalk,

welches bei Kontakt an Masse gewinnt, nachgewiesen werden. Eine genaue Zuordnung der Banden befindet sich im Anhang.

Die IR-Messung von dem pH 2 gefällten Sulfatlignin (Abbildung 88a) unterscheidet sich nur in wenigen Punkten von dem Organosolv-Lignin.



**Abbildung 88:** Infrarot-Messung von a) Sulfat-Lignin (pH 2 gefällt) und b) Sulfat-Lignin (pH 2 gefällt) Kohle bei 500°C

Zum einen ist die OH-Valenzschwingung ( $3426\text{ cm}^{-1}$ ) weniger ausgeprägt und es sind kaum CO-Valenzschwingungen der Etherfunktion ( $1200 - 1100\text{ cm}^{-1}$ ) zu sehen. Da im Sulfatverfahren für den Holzausschluss alkalische Aufschlusschemikalien eingesetzt werden,

sind nur wenige Aryl-Ether-Bindung ( $\beta$ -O-4' und  $\alpha$ -O-4') vorhanden. Das IR Spektrum der bei 500 °C erhaltenen Kohle vom pH 2 gefälltem Sulfatlignin (Abbildung 88b) zeigt ähnliche Ergebnisse wie das Spektrum der Kohle des Organosolv-Lignins. Nur die Bande der aromatischen Ringschwingungen bei ca. 1590  $\text{cm}^{-1}$  ist bei der Organosolv-Kohle deutlicher zu erkennen, was Hinweise auf noch vorhandene aromatische Grundstrukturen in der Pyrolysekohle liefert.

#### **4.3.5. Vergleich der Offline Ofenpyrolyse von verschiedenen Ablaugen**

Zielt das pyrolytischen Verfahren auf eine hohe Pyrolyseölausbeute als zielführendes Produkt, ist die Durchführung der Ofenpyrolyse eher bei geringer Temperatur (< 500 °C) zu empfehlen. Die maximalen Ölausbeuten liegen bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C und betragen bei Einsatz von Organosolv-Lignin etwa 40 %, beim Sulfatlignin etwa 28 % und beim Lignosulfonat etwa 32 % bezogen auf die eingesetzte Menge. Wird die Temperatur erhöht, wird weniger Pyrolyseöl und Kohle gebildet, da sich das Produktspektrum durch die zugeführte thermische Energie in Richtung der gasförmigen Produkte verändert. Die Reduktion der Kohleausbeute könnte durch Sekundärreaktionen von Kohlendioxid mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid, der sogenannten Boudouard Reaktion, erklärt werden. Diese Reaktion läuft ab einer Temperatur von 800 °C bevorzugt ab und ist in der Literatur bereits untersucht worden.<sup>[167]</sup> Wobei nach Pyrolyse des Lignosulfonats bei höheren Temperaturen weiterhin größere Kohleausbeuten bis 32 % beobachtet werden können. Die Unterschiede beim pyrolytischen Abbau des Lignosulfonats können durch den Holzaufschluss bedingt sein, wobei in der Ablauge noch große Ligninpolymere vorhanden sind. Die geringere Reduzierung der Molmasse erschwert die Löslichkeit des Lignins, wobei es durch die Einführung der Sulfonsäuregruppen in die höhermolekularen Ligninfragmente wieder gut wasserlöslich wird. Neben dem Pyrolyseöl ist auch die Pyrolysekohle ein weiter verwertbares Produkt und kann zur Energiegewinnung oder beim Sulfatverfahren zur Chemikalienrückgewinnung genutzt werden. Die Verarbeitung des Pyrolyseöls hingegen ist stark von der Zusammensetzung abhängig, welche bei der Ofenpyrolyse reichhaltig an verschiedenen Verbindungen ist.

Entsprechend enthält das Pyrolyseöl des Organosolv-Lignins nach Pyrolyse bei 500 °C Abbauprodukte der Kohlenhydrate, wie das thermodynamisch stabile Produkt Furfural (7,4 %). Da bei der Ofenpyrolyse die Kohlenhydrate und die Abbauprodukte länger in der heißen Zone verbleiben, können diese auch zu Kohlenstoff und Wasser abgebaut werden. Das Furfural kann durch Destillation bei geringen Temperaturen (ca. 60 °C) mit Aceton vollständig aus dem Öl isoliert werden, was einen Hinweis auf ein azeotropisches Gemisch liefert. Das Furfural wird durch katalytische Decarboxylierung zum Furan umgesetzt, welches zur Herstellung (Hydrierung) des Lösemittels Tetrahydrofuran dient.<sup>[174]</sup> Durch den pyrolytischen Abbau des Lignins werden aromatische Verbindungen gebildet, vor allem Guajacol und Syringol und deren Derivate sind Hauptprodukte im Pyrolyseöl.

Das Pyrolyseöl des pH2 gefällten Sulfatlignins enthält im Vergleich zum Organosolv-Lignin keine Syringolverbindungen, sondern hauptsächlich Guajacol und dessen Derivate, was



durch die eingesetzte Holzart bedingt ist. Wird das getrocknete Sulfatlignin verwendet, entstehen sulfidische Substanzen, welche jedoch nach Entfernung der Anorganik durch saure Fällung reduziert (pH2) werden können, indem insbesondere schwefelfreie Ligninfragmente isoliert werden. Jedoch bleiben weitere nutzbare Ligninfragmente weiterhin in Lösung. Das Pyrolyseöl des Lignosulfonats enthält in Bezug auf die monomeren aromatischen Substanzen die geringsten Anteile. Es weist einen größeren Anteil an oligomeren Verbindungen auf, welche durch die entstehende Essigsäure bevorzugt gebildet werden und oder nicht vollständig pyrolytisch abgebaut wurden.<sup>[150][175]</sup>

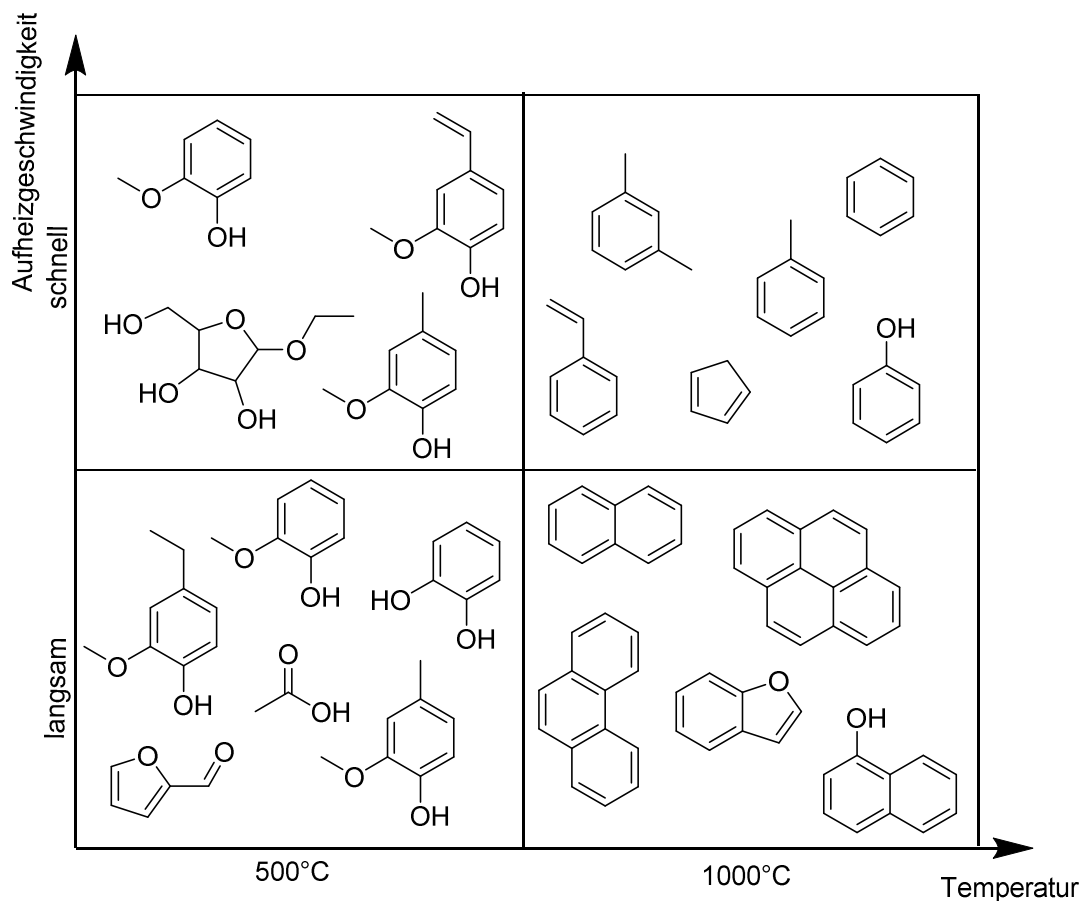
Anhand der Vielzahl der Analyten im Pyrolyseöl ist zu erkennen, dass viele Sekundärreaktionen auftreten. Insbesondere die Bildung von Ethyl- oder Propylresten, also eher gesättigten Kohlenwasserstoffresten, deutet auf ablaufende radikalische Wasserstoffabstraktionen hin. Bei der Ofenpyrolyse sind die Kontaktzeit und die Kontaktwahrscheinlichkeit deutlich höher, wodurch intermolekulare Aufbaureaktionen stattfinden können. Die oligomeren Verbindungen werden in der heißen Zone durch die Pyrolyse gebildet und werden in Form von kleinen Tröpfchen, sogenannte Aerosole, durch den N<sub>2</sub>-Strom bis hin zu der Kühlfalle weitergetragen.<sup>[150]</sup> Zudem erhöhen die Kondensations- und Rekombinationsreaktionen beim langsamen Abkühlen den oligomeren Anteil in den Pyrolyseölen.<sup>[150][175]</sup> Durch radikalische Folgereaktionen können Substanzen entstehen, welche zuvor nicht in der Ligninstruktur vorhanden waren.

Somit entstehen auch bei hohen Temperaturen (1000 °C) im Vergleich zu Py-GCxGC-Methode bei allen untersuchten technischen Ligninen mittels Ofenpyrolyse kein Benzol oder Toluol (BTX-Aromaten), sondern polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs). Die Bildung von PAKs wird bei einem definierten Temperaturfenster und längerer Reaktionszeit beziehungsweise langsamer Abkühlung der Produkte bevorzugt.<sup>[175][176]</sup> Durch die höhere Kontaktwahrscheinlichkeit der Pyrolysegase können Wasserstoffabstraktionen zur Bildung von Phenylradikalen führen, welche sich dann beispielsweise zu Naphthalin, Biphenylen oder Pyren zusammenlagern. Führt man die Reaktion weiter bildet sich Graphit, wodurch sich wiederum die Ölausbeute verringert.<sup>[176]</sup>

Durch Steuerung der Pyrolysetemperatur ist das Produktspektrum variabel. Demzufolge können gezielt bestimmte Verbindungen erhalten werden.

#### 4.4. Vergleich Py-GCxGC/TOF-MS mit der Offline Ofenpyrolyse

Die vorherigen Ergebnisse zeigen zwei mögliche Verfahren der Pyrolyse, die schnelle Flashpyrolyse und die Ofenpyrolyse, auf. Anhand der deutlich unterschiedlichen Pyrolyseprodukten und der Pyrolyseölzusammensetzungen werden mit den beiden Verfahren zwei verschiedene Pyrolysetypen beschrieben. Zum einen die schnelle Pyrolyse mit der Py-GCxGC/TOF-MS Methode und zum anderen die langsame Ofenpyrolyse. Dabei ist die schnelle analytische Pyrolyse von der primären Produktbildung geprägt. Hierbei werden die entstehenden Analyten schlagartig abgekühlt, da diese sofort aus der heißen Zone durch das Trägergas entfernt werden. Die Ofenpyrolyse führt hingegen zu mehr thermodynamisch stabilen und sekundären Produkten. Es werden relevante Steuerungsparameter, die Aufheizgeschwindigkeit, die Temperatur und die Abkühlungsgeschwindigkeit, definiert, mit denen sich die Produktzusammensetzung im Pyrolyseöl variieren lässt. Die Abbildung 89 zeigt einen Zusammenhang zwischen der Aufheizgeschwindigkeit und der Temperatur.



**Abbildung 89:** Produktzusammensetzung des Pyrolyseöls in Abhängigkeit von Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit

Durch die schnelle Aufheizgeschwindigkeit (63 °C/ms) bei der analytischen Pyrolyse lassen sich technische Lignine in Millisekunden zersetzen und schlagartig durch das Trägergas abkühlen und verdünnen, was zu geringer Anzahl von Pyrolyseprodukten führt. Bei Temperaturen um 500 °C werden sauerstoffreiche, monomere, aromatische Verbindungen gebildet. Bei hohen Temperaturen entstehen bevorzugt sauerstoffarme, monomere, aromatische Substanzen, wie BTX-Aromaten. Im Vergleich hierzu laufen die Aufheizung des

Lignins und die Abkühlung der Pyrolyseprodukte bei der Ofenpyrolyse langsamer ab. Zusätzlich bildet sich ein Temperaturgradient in der Probe aus, wodurch sich langsamere Aufheizgeschwindigkeit der Probe ergibt. In den Versuchen erfolgte keine kontinuierliche Zugabe einer geringen Menge des zu pyrolysierenden Lignins, sondern es wurde direkt eine definierte Menge (2 - 6g) im Batch Versuch pyrolysiert. Durch das langsame Aufheizen und das langsame Abkühlen können intramolekulare Umlagerungen und radikalische sekundäre Aufbaureaktionen stattfinden, wie Abstraktions- und Rekombinationsreaktionen. Zudem wird die Anzahl der Analyten und der oligomere Anteil durch Kondensationsreaktionen in den Pyrolyseölen erhöht.

Bei beiden pyrolytischen Verfahren ist die Verdünnung der gebildeten Pyrolyseprodukte durch ein hinzugeführtes Gas, Helium oder Stickstoff, entscheidend um die Oligomerisierung zu inhibieren und die radikalische Folgereaktionen zu verhindern. Durch die Berechnung des gebildeten Produktvolumens konnte gezeigt werden, dass bei der analytischen Pyrolyse eine Verdünnung der Produkte von 1:30 vorliegt. Bei der Ofenpyrolyse hingegen liegt der Verdünnungsfaktor bei 1:1,05, was die Kontaktwahrscheinlichkeit bei der Ofenpyrolyse erhöht und die Bildung von höhermolekularen Produkten begünstigt. Folglich ist das Produktspektrum bei 500 °C vielfältiger, sowohl in der Anzahl als auch in der Molgrößenverteilung der Analyten. Bei 1000 °C werden mehrkernige, sauerstoffarme Verbindungen erhalten, sogenannte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs).

#### 4.5. Möglichkeiten für eine Technische Umsetzung

Die gesammelten Erkenntnisse helfen bei der Übertragung der Pyrolyseverfahren in den technischen Maßstab. Es konnten Überschneidung bezüglich der Produktbildung und Zusammensetzung mit aktuell technischen Cracking-Verfahren, wo aus Erdöl gewonnene Rohstoffen verarbeitet werden, beobachtet werden.

Zum einem beschreibt das Steamcracking Verfahren einen schnellen Cracking-Prozess des aus der Erdölrektifikation erhaltenen Naphthas. Ab einer Temperatur von 800 °C und Verweilzeiten von 0,2 - 0,8 s entstehen sehr kleine Moleküle, wie Ethen oder Propen und wenige Aromaten. Da der Rohstoff sehr schnell aufgeheizt wird und schnell wieder abgekühlt wird, ist hierbei ein schlagartiger Zerfall zu beobachten. Dabei ist die Rekombination durch Verdünnung des Produktgemisches mit Wasserdampf verzögert.

Auch bei der Pyrolyse-Kopplung wird das technische Lignin schnell aufgeheizt und zugleich wirkt das Trägergas Helium wie eine stark verdünnend und abkühlend auf die entstehenden Radikale. In der Petrochemie werden viele ungesättigte Substanzen erhalten, da durch den eingesetzten Wasserdampf die Sekundärreaktionen, wie zum Beispiel die Wasserstoff-Abstraktion, inhibiert werden. Des Weiteren verbleibt nach dem Cracking ein geringer Kohleanteil.<sup>[177]</sup>

Das Visbreaking hingegen beschreibt einen langsamen, thermischen Cracking-Prozess. Hierbei werden bei Temperaturen zwischen 480 - 490 °C und innerhalb von 1 - 8 Minuten langkettige Verbindungen aus dem Erdöl zu leichten Benzenen und Mitteldestillaten gecrackt. Die entstehenden Produkte haben mehr Zeit für Rekombinationsreaktionen und sind nicht so stark verdünnt. Die gebildeten Fraktionen beinhalten vor allem größere Moleküle, welche linear und verzweigt aufgebaut sind. Des Weiteren wird bei diesem Prozess ein höherer Anteil an Kohle erhalten, welche ein Konkurrenzprodukt zu Elektrodenkoks darstellen könnte.<sup>[177]</sup>

Die Pyrolyse ist in der Technik ein bekanntes Verfahren. Jedoch werden beim Einsatz von Erdöl Produkte mit einem hohen Kohlenstoffanteil erhalten und beim Einsatz von Biomasse als landwirtschaftliches Beiprodukt haben die Pyrolyseprodukte einen hohen Sauerstoffanteil, welche vorrangig zur Herstellung von Kraftstoffen (BtL: Biomass to Liquid) verwendet werden. Die Pyrolyseprodukte aus technischen Ligninen haben ein ausgewogenes Verhältnis von Kohlenstoff und Sauerstoff und können eine alternative Lösung für die Substitution von Basischemikalien auf biologischer Grundlage sein, insbesondere da das Pyrolyseöl reich an monomeren aromatischen Verbindungen ist. Prinzipiell beschreiben die vorhandenen technischen Anlagen ähnliche pyrolytische Techniken, welche in der Arbeit vorgestellt wurden. Folglich könnte der Feed auf Rohölbasis mit technischen Ligninen dotiert werden. Dadurch wäre die Möglichkeit einer partiellen Substitution mit Biokomponenten mit hohem aromatischem Anteil gegeben.

Aus den Untersuchungen ist ersichtlich, dass die Pyrolyseöle oligomere Bestandteile enthalten können, welche wiederum aus Ligninfragmenten bestehen. Demzufolge können

die Destillationssümpfe der Pyrolyseöle nach einer destillativen Aufreinigung wieder in die Pyrolyseanlage zurückgeführt, wie es beim Visbreakingverfahren üblich ist, und nochmal pyrolysiert werden.

Insbesondere ist für ein technisches, pyrolytisches Verfahren mit dem Sulfatlignin als Rohstoff zu überlegen, welche Strategie energetisch sinnvoller ist. Zum einen wird die Ablauge schon im Papiergewinnungsprozess bis auf 75 % eingedickt und kann durch geringe Energiemengen zur Trockne überführt oder als zähe Lösung direkt pyrolysiert werden. Die Anorganik verbleibt in der Kohle und kann durch Verbrennen wieder gewonnen werden. Es wird zwar zusätzlich Energie erzeugt, jedoch sind Verluste an Schwefel nicht auszuschließen. Diese müssen für das Holzaufschlussverfahren wieder ausgeglichen werden. Zusätzlich beinhaltet das Pyrolyseöl einen größeren Wasseranteil und Organoschwefel-Verbindungen. Deshalb wäre zur Isolierung der Monomere eine destillative Aufarbeitung des Pyrolyseöls sinnvoll.

Die Fällung bei einem pH-Wert von 2 kann im Prozessmaßstab nicht mit Salzsäure realisiert werden. Das Ausfällen des Lignins kann mit anderen sauren Methoden, wie dem Einleiten von günstig verfügbarem Kohlendioxid oder Zugabe von Schwefelsäure erfolgen.<sup>[178]</sup> Wobei jedoch die Schwefelverluste, welche durch Entstehung von schwefelhaltigen Gasen herbeigeführt werden, durch Zugabe von Natriumsulfat wieder ausgeglichen werden müssen, was wiederum Kosten verursacht. Die restliche Anorganik verbleibt in der Lösung und müsste für den weiteren Prozessschritt wohlmöglich wieder eingeengt werden. Zusätzlich bleiben wasserlösliche Ligninfragmente in Lösung zurück, welche nach Pyrolyse auch zu aromatischen monomeren Substanzen umgesetzt werden können. Allerdings ist der Schwefelanteil des Pyrolyseöls deutlich reduziert und bedarf keiner intensiven Fraktionierung oder Abtrennung der schwefelhaltigen Substanzen. Auch die erhaltene Pyrolysekohle ist in dem Fall frei von Anorganik und kann als aschefreie Kohle spezielle Anwendungen finden. Die Pyrolysekohle des pH 2 gefällten Sulfatlignins eignet sich somit nicht zur Chemikalienrückgewinnung im Holzaufschlussprozess, da die Anteile von Schwefel, Natrium, Magnesium und Calcium zu gering sind. Grundsätzlich werden bei dieser Prozessführung zwei schwefelarme Produkte erhalten, zum einen das Pyrolyseöl und die Pyrolysekohle.

In weiteren Arbeiten muss die technische Umsetzung geprüft werden, um eine effiziente Prozessführung zu gestalten.

## 5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung der Kopplung einer Platin-Filamentpyrolyse (Flashpyrolyse) an die zweidimensionale Gaschromatographie mit einem massenspektrometrischen Detektor (Py-GCxGC/TOF-MS, Kapitel 4.1). Aufbauend auf einer zweidimensionalen, gaschromatographischen Methode (GCxGC-TOF/MS) mit hoher Trennleistung für komplexe Proben, wurde die Flashpyrolyse-Kopplung zunächst mit Ligninmodelsubstanzen optimiert. Hierdurch lassen sich schnell und reproduzierbar nicht GC-gängige und komplexe Verbindungen, wie Oligomere oder Polymere, qualitativ und quantitativ analysieren.

Die Arbeit zeigt, wie technische Lignine aus dem Organosolv-, Sulfat- und Sulfidverfahren mit zwei unterschiedlichen Methoden pyrolysiert und somit in kleinere nutzbare Verbindungen abgebaut werden können. Im analytischen Maßstab erfolgt die Pyrolyse mit Hilfe der Py-GCxGC-TOF/MS Methode (Kapitel 4.2), der sogenannten Flashpyrolyse und im Gramm-Maßstab mittels Ofenpyrolyse (Kapitel 4.3).

Bei der Flashpyrolyse (Py-GCxGC/TOF-MS) von technischen Ligninen werden durch die schnellen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten hinsichtlich der komplexen Ligninstruktur nur wenige Substanzen gebildet. Auch die Pyrolysetemperatur hat starken Einfluss auf die Anzahl und Menge der entstehenden, aromatischen Produkte. Je höher diese gewählt wird, desto weniger Verbindungen werden erhalten. Bei Erhöhung der Temperatur werden weniger Methoxy- und Hydroxy-Substituenten am aromatischen Kern beobachtet, was zur Bildung von Benzol oder Toluol führt. Insbesondere wurden mit der Py-GCxGC-TOF/MS Analytik die durch den Holzaufschluss bedingten strukturellen Veränderungen in den verschiedenen Ablaugen, beispielsweise eingeführte Sulfonsäuregruppen, sichtbar, indem Abbauprodukte, wie Schwefeldioxid beobachtet werden können. Durch Bildung monomerer Substanzen auf Basis von Guajacol- und Syringoleinheiten ist ein Rückschluss auf die eingesetzte Holzart bei der Papierherstellung möglich. Folglich wurden die bei dem Pyrolyseverfahren gebildeten Pyrolyseprodukte zuverlässig qualifiziert und quantifiziert.

Bei der Ofenpyrolyse liegen andere Bedingungen als bei der Flashpyrolyse vor, zum einen eine langsamere Aufheizgeschwindigkeit zum anderen eine größere zu pyrolysierende Menge. Dabei wurden die oben genannten technischen Lignine bei derselben Temperatur pyrolysiert. Bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C enthalten die Pyrolyseöle von Organosolv- und Sulfatlignin viele Verbindungen mit Guajacol- oder Syringolgerüsten. Im Gegensatz zur schnellen Pyrolyse werden viel mehr Substanzen gebildet, jedoch mit geringeren Konzentrationen. Die Vielfalt der Substanzen ist durch die Substituenten am Aromaten bedingt, auch identische Verbindungen aus der Flashpyrolyse detektiert werden konnten. Dabei sind die meisten monomeren Substanzen auf die Ligninstruktur zurückzuführen. Die Pyrolyse von den in technischen Ligninen verbliebenen Kohlenhydratanteilen führt zur Bildung von Furfural. Bei dem Sulfatlignin kann die Anorganik entfernt werden, um schwefelfreies Lignin zu erhalten und somit Schwefel-Verbindungen in dem Pyrolyseöl zu reduzieren. Das Pyrolyseöl des Lignosulfonats besitzt einen höheren

oligomeren Anteil, was durch die gebildete Essigsäure, welche Rekombinationen stark begünstigt, erklärt werden könnte. Bei Erhöhung der Temperatur wird weniger Pyrolyseöl und mehr Pyrolysegas erhalten. Im Gegensatz zur Flashpyrolyse konnten im Pyrolyseöl aller technischen Lignine kondensierte aromatische Systeme (PAK`s) vorgefunden werden.

Zusätzlich konnte durch den Vergleich der schnellen Flashpyrolyse (Py-GCxGC/TOF-MS) und der langsamen Ofenpyrolyse der Einfluss durch Pyrolysetemperatur, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung des Pyrolyseöls untersucht werden. Bei der Flashpyrolyse wird durch die schnelle Aufheizrate, die starke Verdünnung und die schnelle Abkühlung der entstehenden Substanzen ein primärer, pyrolytischer Zerfall mit intramolekularen Reaktionen beobachtet. Bei der Ofenpyrolyse führt die geringe Verdünnung und langsame Abkühlung vor allem zu intermolekularen Reaktionen und somit zu sekundären Produkten. Zu intermolekularen Reaktionen zählen Rekombinationen und Kondensationen, Decarboxylierungsreaktionen und Wasserstoffabstraktionen, welche die Anteile an Aldehyd- und Vinyl-Funktionalitäten der entstehenden Substanzen verringern. Die Vorgänge können durch theoretische Modellvorstellungen erklärt werden. Demzufolge kann durch die beschriebenen Pyrolysebedingungen die Vielzahl der Produkte im Pyrolyseöl variiert werden.

Durch Erhöhung der Pyrolysetemperatur werden mehr funktionelle Gruppen am Aromaten abgespalten. So lassen sich je nach gewählten Bedingungen entweder hydroxylierte, methoxylierte, aromatische Verbindung (500 °C), BTX-Aromaten oder polycyclische aromatische Kohlenstoffe (1000 °C) aus technischen Ligninen gewinnen. Sind Pyrolysegase (1000 °C) und Pyrolysekohle (500 °C) zielführende Produkte, wird eine langsame Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit bevorzugt.

Zusammenfassend beschreibt die Pyrolyse ein bedeutendes Verfahren Ligninablaugen aus der Zellstoffherstellung zu verwerten. Durch den Vergleich zweier verschiedener Pyrolysetechniken werden erste Schritte aufgezeigt, um gezielt die potentielle Nutzstoffgewinnung aus technischen Ligninen durch die Prozessführung zu steuern und hieraus die gewünschten Basischemikalien herzustellen. Durch die Vielfalt der bestehenden, unterschiedlichen, pyrolytischen Anlagen können Untersuchungen zur Pyrolyse von Lignin schnell im großen Maßstab realisiert werden.

## 6. Ausblick

Allgemein kann die entwickelte Py-GCxGC-TOF/MS Methode für weitere Arbeiten bezüglich der Analyse von komplexen hochmolekularen Naturprodukten ohne viel Probenvorbereitung genutzt werden.

Zur weiteren Analyse von technischen Ligninen wäre eine Untersuchung der reaktiven Pyrolyse unter Zusatz von oxidierenden oder reduzierenden Gasen, wie Sauerstoff oder Wasserstoff interessant. Je nach Veränderung des Produktspektrums könnte eine weitere Dimension in die Analytik integriert werden.

Um die gebildeten Analyten genauer und automatisierter quantifizieren zu können, ist eine Kopplung mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) erforderlich. Dieser Detektor zeichnet sich durch einen nahezu gleichen Response für alle Kohlenwasserstoffe aus. Somit können die verschiedenen Substanzgruppen im Produktspektrum mit Hilfe eines internen Standards quantifiziert werden und müssen nicht einzeln kalibriert werden.

Für die Übertragung der gewonnenen Ergebnisse aus der analytischen, schnellen Pyrolyse in einen größeren Maßstab, müssen weitere Versuche zum Upscaling durchgeführt werden. Es wären Ergebnisse einer schnellen Pyrolyse im größeren Maßstab wünschenswert, um diese besser mit der Ofenpyrolyse vergleichen zu können. Dabei ist die apparative, verfahrenstechnische Herausforderung im Vordergrund, um das Potential für eine technische Anwendung zu erreichen. Zusätzlich ist die Feedzugabe, entweder kontinuierlich oder als batch, beim Upscaling zu betrachten.

Hieraus könnten kleine Pyrolyseanlagen direkt in den Prozess der Zellstoffgewinnung integriert werden, die die Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien und zusätzlich eine Generierung von Plattformchemikalien ermöglichen. Zusätzlich können Steamcracker-Anlagen auf Beimengen der technischen Lignine zum erdölbasierten Feed modifiziert werden, um so alternative Rohstoffe anbieten zu können. Da ca. 50 Mio. Tonnen pro Jahr an technischen Ligninen aus der Papierindustrie anfallen, ist eine ausreichende Menge bereits verfügbar.

Theoretische Studien und Berechnungen sind dabei sinnvoll, um die Wirkung von Temperatur, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit oder Pyrolysedauer in einem Zusammenhang dazustellen.

Zur weiteren Verwendung der Pyrolysekohlen müssen zusätzliche Analysen im Hinblick auf den Brennwert oder die Leitfähigkeit durchgeführt werden, damit die Produkteigenschaften besser charakterisiert werden können. Zudem ist eine qualitative und quantitative Analytik des Pyrolysegases notwendig, um zu prüfen ob dieses auch ein nutzbares Produkt darstellt. Bei der Ofenpyrolyse könnte das entstehende Gas mit einer Gasmaus aufgefangen und dann analysiert werden. Besteht das entstehende Gasgemisch aus nutzbaren brennbaren Gasen, sind alle Pyrolyseprodukte Kohle, Pyrolyseöl und Gas verwertbar.



## 7. Experimentelles

### 7.1. Eingesetzte Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien sind alle käuflich zu erwerben. Die Herkunft und Reinheit der Reagenzien sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

**Tabelle 16:** Herkunft und Reinheit der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Herkunft	Reinheit
3,4-Dimethoxyacetophenon	Sigma-Aldrich	>98 %
4-Methylguajacol	Sigma-Aldrich	>98 %
4-Methylsyringol	Sigma-Aldrich	>95 %
4-Vinylguajacol	Sigma-Aldrich	>98 %
Aceton	VWR International	HPLC-grade
Acetonitril	VWR International	HPLC-grade
4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol	Sigma-Aldrich	>95 %
Ammoniumchlorid	Sigma-Aldrich	>99,5 %
Benzol	Sigma-Aldrich	99,8 %
Benzoylchlorid	Riedel de Haen	99 %
Brom	Sigma-Aldrich	reagent grade
Catechol	Alfa Aesar	99 %
Chloroform	VWR International	HPLC-grade
<i>p</i> -Coniferylaldehyd	Merck	98 %
deuteriertes Chloroform	Deutero	99,9 %
deuteriertes Wasser	Deutero	99,8 %
Diethylether	VWR International	HPLC-grade
Eisen(II)sulfatheptahydrat	Sigma-Aldrich	>99 %
Essigsäure	VWR International	96 %
Essigsäureanhydrid	Merck	>99 %
Ethanol	Carl Roth	>99,8 %
Ethylacetat	VWR International	>99,5 %
Ethylbenzol	Sigma-Aldrich	>99,5 %
Eugenol	Sigma-Aldrich	>98 %
Guajacol	Alfa Aesar	>99 %
Helium	Messer Industriegase	5.0
Huminsäure	Sigma-Aldrich	technical
ICP-Multielementstandard	Merck	1g/L
ICP-Schwefel Standard	Merck	1g/L
Isopropanol	VWR Chemicals	>98 %
Kaliumcarbonat	Carl Roth	>99 %
Kaliumhydroxid	Sigma-Aldrich	>85 %
Kaliumperoxodisulfat	Sigma-Aldrich	>99 %
Lithiumaluminiumhydrid	Sigma-Aldrich	1 M in THF
Lithiumdiisopropylamid	Sigma-Aldrich	2 M in THF

---

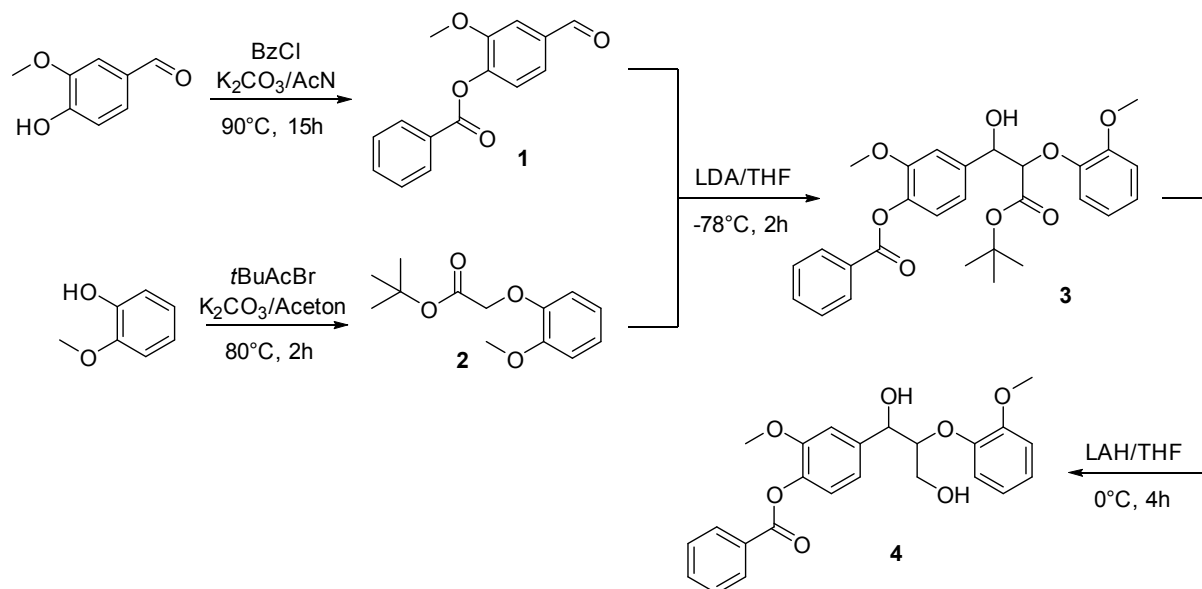
Methanol	VWR Chemicals	HPLC-grade
Natriumchlorid	Merck	>99 %
Natriumhydrogencarbonat	VWR Chemicals	99,5 %
Natriumhydroxid	Sigma-Aldrich	>98 %
Natriumsulfat	Sigma-Aldrich	p.a
<i>n</i> -Hexan	VWR Chemicals	HPLC-grade
<i>o</i> -Xylol	Alfa Aesar	99 %
Phenol	Sigma-Aldrich	99 %
Piperidin	Sigma-Aldrich	>99 %
<i>p</i> -Xylol	Alfa Aesar	99 %
Pyridin	Sigma-Aldrich	>99 %
Salpetersäure	Merck	65 %
Salzsäure	VWR Chemicals	37 %
<i>p</i> -Sinapylaldehyd	Merck	98 %
Stickstoff	Messer Industriegase	5.0
Styrol	Alfa Aesar	>99 %
Syngaldehyd	Acros Organics	>98 %
Syngol	Sigma-Aldrich	99 %
tert-Butylbromoacetat	Sigma-Aldrich	99 %
Tetrahydrofuran	VWR Chemicals	HPLC-grade
Toluol	VWR Chemicals	HPLC-grade
Vanillin	Carl Roth	>99 %

---

## 7.2. Synthese von Modelsubstanzen

Die Synthesen der Modelsubstanzen erfolgten nach den in der Literatur beschriebenen Vorschriften. Dabei werden Verbindungen mit definierten Bindungsarten des Lignins hergestellt um den Zerfall in der Pyrolyse zu analysieren.

### 7.2.1. $\beta$ -O-4'-Modelsubstanz



**Abbildung 90:** Syntheseroute  $\beta$ -O-4'-Modelsubstanz 4

Synthese von 4-Benzoyloxy-3-methoxy-benzaldehyd **1**: Zunächst wird die Hydroxylgruppe in Position 1 des Vanillins durch eine Benzoylschutzgruppe geschützt.<sup>[179]</sup> Hierzu werden 10 g (60 mmol) Vanillin unter Zugabe von Kaliumcarbonat (10 g, 75 mmol) in 150 mL Acetonitril gelöst. Dann werden 11 g (78,3 mmol) Benzoylchlorid hinzugegeben und die Lösung wird unter Rückfluss bei 90 °C 15 Stunden gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wird bis zu einem Volumen von ca. 50 mL eingengt und unter Zugabe von Natriumhydrogencarbonat mit Ethylacetat extrahiert. Durch das Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man das Produkt, 4-Benzoyloxy-3-methoxy-benzaldehyd **1**, mit einer Ausbeute von 73 % (11,2 g, 43,8 mmol), farbloser Feststoff.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  <sup>1</sup>H [ppm]: 3,88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7,35 (d, 1H, H-Ar, *J* = 7,8 Hz), 7,50 - 7,65 (m, 5H, H-Ar), 8,25 (d, 2H, H-Ar, *J* = 8,4 Hz), 9,96 (s, 1H, CHO).

Synthese von 2-(2-Methoxyphenoxy)-essigsäure-*tert*-butylester **2**: Zuerst wird eine Schutzgruppe in Position 1 des Guajacols eingeführt.<sup>[180]</sup> Es wird eine Lösung von Kaliumcarbonat (9 g, 65 mmol) in 100 mL Aceton vorgelegt. Es werden 12,7 g *tert*-Butylbromoacetat (65 mmol) und 7,4 g Guajacol (60 mmol) hinzugegeben und unter Rückfluss 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat wird bis zu Trockne am Rotationsverdampfer eingedampft und mit ca. 5 mL Hexan zur Kristallisation versetzt. Nach 24 Stunden bei -15 °C werden die Kristalle filtriert und mit

Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 2-(2-Methoxyphenoxy)-essigsäure-*tert*-butylester **2** beträgt 88 % (12,6 g, 52,8 mmol), farbloser Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ <sup>1</sup>H [ppm]: 1,49 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,84 - 6,98 (m, 4H, H-Ar).

Additionsreaktion zur *erythro*-4-(3-(*tert*-butoxy)-1-hydroxy-2-(2-methoxyphenoxy)-3-oxopropyl)-2-methoxyphenylbenzoat **3**: Zur Herstellung der nächsten Synthesestufe **3**<sup>[181]</sup> wird die Verbindung **2** (2,38 g, 10 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in 15 mL trockenes Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und es werden langsam unter Schutzgas 5,75 mL Lithiumdiisopropylamid-Lösung (2,0 M in THF/Heptan/Ethylbenzol) hinzuge tropft und weitere 30 Minuten gerührt. Dann wird die Verbindung **1** (2,56 g, 10 mmol) im 5 mL trockenen Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise zur Reaktionslösung hinzugegeben. Das Gemisch wird weitere 2 Stunden bei -78 °C gerührt. Danach werden 40 mL kalte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung hinzugegeben und bei Raumtemperatur solange weiter gerührt (ca. 1 Stunde) bis der Niederschlag vollständig gelöst ist. Die Phasen werden anschließend getrennt und die wässrige Phase wird 3-mal mit 25 mL Ethylacetat extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Silicagel, da hierbei die *erythro*- und *threo*-Diastereomere gebildet werden. Ausbeute von *erythro*-4-(3-(*tert*-butoxy)-1-hydroxy-2-(2-methoxyphenoxy)-3-oxopropyl)-2-methoxyphenylbenzoat **3** beträgt 41 % (2,03 g, 4,1 mmol), weißer Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ <sup>1</sup>H [ppm]: 1,32 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3,71 (d, 1H, CH, *J* = 6,0 Hz), 3,87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,68 (d, 1H, CH, *J* = 4,7 Hz), 5,12 (s, 1H, OH), 6,82 - 6,88 (m, 2H, H-Ar), 6,91 - 6,95 (m, 2H, H-Ar), 6,98 - 7,04 (m, 2H, H-Ar), 7,12 (d, 1H, H-Ar, *J* = 8,0 Hz), 7,51 - 7,68 (m, 5H, H-Ar).

Reduktion von **3** zu 4-(1,3-dihydroxy-2-(2-methoxyphenoxy)propyl)-2-methoxyphenylbenzoat **4**: Zuletzt führt die Abspaltung der *tert*-Butylschutzgruppe zur β-O-4'-Modellsubstanz **4**.<sup>[182]</sup> Hierzu werden 5 mL einer Lithiumaluminumhydrid-Lösung (1 M in Tetrahydrofuran) auf 0 °C gekühlt und langsam eine Lösung aus Produkt **3** (0,95 g, 2 mmol, in 25 mL Tetrahydrofuran) hinzuge tropft. Dann wird die Reaktionslösung weitere 4 Stunden bei 0 °C gerührt. Danach wird vorsichtig mit Ethylacetat gesättigtes Reinstwasser hinzugegeben und mit 2 molarer Salzsäure angesäuert bis die Lösung klar ist und kein Niederschlag mehr zu sehen ist. Zum Schluss wird das Produkt 3-mal mit 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Umkristallisation in Toluol wird eine Ausbeute von 57 % 4-(1,3-dihydroxy-2-(2-methoxyphenoxy)propyl)-2-methoxyphenylbenzoat **4** (0,48 g, 1,14 mmol) erhalten. weißer Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ <sup>1</sup>H [ppm]: 2,79 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3,55 (m, 1H, CH<sub>2</sub>), 3,66 (d, 1H, CH, *J* = 6,0 Hz), 3,87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,89 - 3,95 (m, 1H, CH), 4,16 (s, 1H, OH), 4,98 (s, 1H, OH), 6,83 (d, 1H, H-Ar, *J* = 8,0 Hz), 6,88 - 6,99 (m, 5H, H-Ar), 7,06 (d, 1H, H-Ar, *J* = 8,0 Hz), 7,51 - 7,68 (m, 5H, H-Ar).

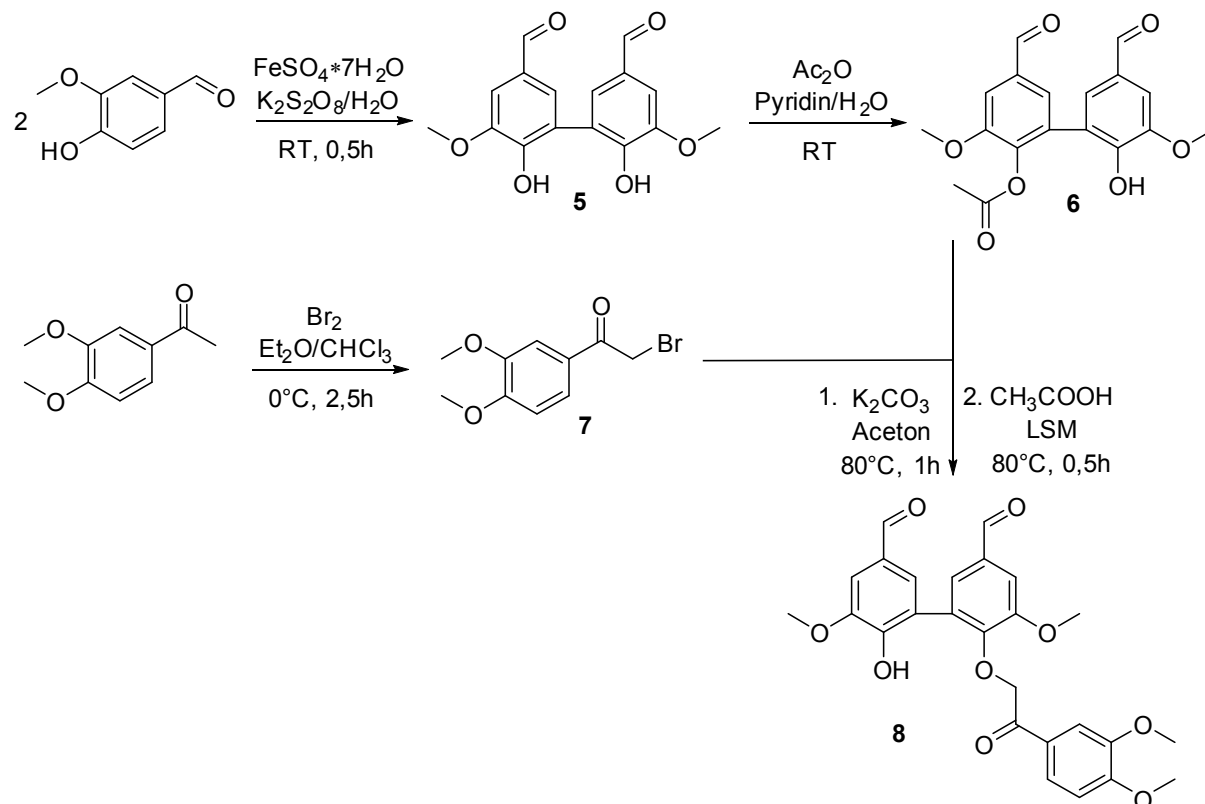
7.2.2. 5-5'-Modellschubstanz

Abbildung 91: Syntheseroute 5-5'-Modellschubstanz 8

Synthese von Dehydrodivanillin **5**<sup>[183]</sup>: Dazu werden 15 g Vanillin (100 mmol) in 500 mL destilliertem Wasser gelöst und unter Rühren werden 0,5 g Eisen(II)-sulfat-heptahydrat (2 mmol) und 13,5 g Kaliumperoxodisulfat (50 mmol) hinzugegeben. Nach 30 Minuten wird der gebildete Feststoff filtriert und wieder in 1 molarer Kaliumhydroxidlösung gelöst. Durch langsame Zugabe von 1 molarer Salzsäure wird das Produkt ausgefällt, filtriert und unter Hochvakuum getrocknet. Ausbeute von **5** beträgt 38 % (11,5 g, 38 mmol), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ : (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$   $^1\text{H}$  [ppm]: 3,66 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 7,07 (m, 4H, H-Ar), 9,02 (s, 2H, CHO).

Synthese von 4-O-Acetyldehydrodivanillin **6**: Hierzu wird eine Hydroxylgruppe des Dehydrodivanillins **5** mit einer Acetylgruppe geschützt.<sup>[184]</sup> Das zuvor gewonnene Produkt **5** (9,1 g, 30 mmol) wird in einem Gemisch aus 3 g Essigsäureanhydrid (30 mmol) und 45 mL Pyridin gelöst. Die Lösung wird langsam in destilliertes Wasser getropft, wobei ein Feststoff ausfällt, der abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen wird. Um die zweifach acetylierte Verbindung abzutrennen, wird eine säulenchromatographische Auftrennung über Silicagel durchgeführt. Ausbeute des 4-O-Acetyldehydrodivanillins **6** beträgt 27 % (2,8 g, 8,1 mmol), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ : (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $^1\text{H}$  [ppm]: 2,14 (s, 3H,  $\text{OCOCH}_3$ ), 3,96 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,05 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7,37 - 7,56 (m, 4H, H-Ar), 9,97 (s, 2H, CHO).

Synthese von 2-Bromo-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanon **7**<sup>[185]</sup>: Das 3,4-Dimethoxyacetophenon (9 g, 50 mmol) wird in 250 mL Diethylether und 100 mL Chloroform

gelöst. Dann wird innerhalb von 1,5 Stunden eine Bromlösung (8 g, 50 mmol, in 50 mL Chloroform) unter ständigem Rühren und unter Eiswasser Kühlung hinzuge tropft und weitere 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionslösung mit kaltem destilliertem Wasser, 5 %ger Natronlauge und wiederum mit kaltem destilliertem Wasser im Schütteltrichter gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Umkristallisation erfolgt in Ethylacetat/Hexan (v/v 3 : 5). Ausbeute des 2-Bromo-1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanons **7** beträgt 56 % (7,3 g, 28,2 mmol), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ : (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $^1\text{H}$  [ppm]: 3,95 (m, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,40 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,89 (d, 1H, H-Ar,  $J = 6,0$  Hz), 7,51 (d, 1H, H-Ar,  $J = 6,1$  Hz), 7,60 (d, 1H, H-Ar,  $J = 6,1$  Hz).

Synthese der 5-5'-Modells substanz **8**<sup>[186]</sup>: Dabei wird die Verbindung **6** (0,34 g, 1 mmol) und die Verbindung **7** (0,26 g, 1 mmol) in 20 mL Aceton gelöst und es werden 0,28 g Kaliumcarbonat (2 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt und danach filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand wird in Chloroform wieder gelöst, mit 0,5 molarer Natronlauge gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und wiederum einrotiert. Man erhält einen gelben Feststoff mit einer Ausbeute von 78 % (0,40 g, 0,76 mmol). Im Letzen Schritt wird die Acetylenschutzgruppe entfernt. Hierzu werden 170  $\mu\text{L}$  Toluol, 85  $\mu\text{L}$  Piperidin und 850  $\mu\text{L}$  Ethanol zum zuvor gebildeten Produkt hinzugegeben und 30 Minuten lang unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird durch Zugabe von Essigsäure neutralisiert und mit 5 mL destilliertem Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wird 3-mal mit Chloroform extrahiert. Die Organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Durch Zugabe von Hexan fällt das Produkt aus und wird abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute von 6-(2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-oxoethoxy)-6'-hydroxy-5,5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarbaldehyd **8** beträgt ausgehend von der vorherigen Stufe 88 % (0,32 g, 0,67 mmol), beiger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ : (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$   $^1\text{H}$  [ppm]: 3,65 - 3,95 (m, 12H,  $\text{OCH}_3$ ), 5,47 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,85 (d, 1H, H-Ar,  $J = 6,0$  Hz), 7,45 - 7,50 (m, 6H, H-Ar), 9,85 (s, 1H, CHO), 9,94 (s, 1H, CHO).

### **7.3. Herstellung der Ligninproben aus den Ablaugen**

#### **7.3.1. Organosolv-Lignin (OS)**

Die Organosolv-Ablauge wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfer bei 60 °C Wasserbadtemperatur und 0 mbar bis zur Trockne eingeeengt und im Vakuumofen bei 60 °C über Nacht getrocknet. Danach wird der erhaltene Feststoff zum feinen Pulver gemörsert. Ausbeute: 7,18 %.

Die Fraktionierung des Organosolv-Lignins erfolgt zur Abtrennung des Lignins von den Hemicellulosen am Rotationsverdampfer. Zunächst wird über 12 h bei 40 °C Wasserbadtemperatur und 100 mbar das Ethanol entfernt, dabei wird ein Niederschlag gebildet, welcher das Lignin beinhaltet. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat weiter am Rotationsverdampfer bei 60 °C und 0 mbar eingeeengt. Im Rückstand sind in dem Fall die Hemicellulosen. Beide Fraktionen werden in Vakuumofen bei 60 °C über Nacht getrocknet und gemörsert. Ausbeute Lignin Fraktion: 3,49 %, Ausbeute Hemicellulose Fraktion: 3,49 %.

#### **7.3.2. Sulfatlignin (SL)**

Die Sulfatablauge wird mit einem Rotationsverdampfer bei 60 °C und 0 mbar eingeeengt und im Vakuumofen bei 60 °C 48 h lang getrocknet. Anschließend wird der Feststoff zu feinem Pulver gemörsert. Ausbeute: 18,7 %.

Die Isolierung von Lignin wird mit Hilfe von 6 molarer Salzsäure durchgeführt. Zunächst wird die Salzsäure bis zum pH-Wert von 2 langsam zur Ablage gegeben, da hierbei eine starke Gasentwicklung stattfindet. Das ausgefallene Lignin wird filtriert und 3 mal mit 0,1 molarer Salzsäure gewaschen. Anschließend wird der Feststoff getrocknet (60 °C, 48 h, Vakuumofen) und pulverisiert. Ausbeute: 6,2 %.

#### **7.3.3. Lignosulfonat (DL)**

An einem Rotationsverdampfer wird das Wasser der Sulfitablauge bei 60 °C und 0 mbar abdestilliert. Danach wird der Feststoff über Nacht (60 °C, Vakuumofen) getrocknet und pulverisiert. Ausbeute: 16,4 %.

## 7.4. Entwicklung und Handhabung Py-GCxGC-TOF/MS

Für den Aufbau der Messtechnik wird ein zweidimensionaler Gaschromatograph (GCxGC/TOF-MS, Pegasus® III) der Firma LECO Corporation (St. Joseph, USA) verwendet. Die patentierte Modulation erfolgt durch den Wechsel von Cold und Hot Jets, welche mit flüssigem Stickstoff die Analyten fokussiert und in kleinen Portionen auf die zweite polare Trennsäule überführt. Durch den dynamisch programmierbaren Modulator sind auch unterschiedliche Modulationszeiten möglich. Weitere vorteilhafte Spezifikationen sind zum einen die hohe Datenaufnahmerate bis zu 500 Hz, welche 5.000 Vollspektren pro Sekunde entspricht. Hierdurch wird eine genaue Peak Identifizierung gewährleistet. Zum anderen werden durch das spezielle, offene Ionenquellen Design Kontamination der Ionenquelle vermieden. Die Firma LECO hat ein patentiertes Dynamic Signal Tracking (DST) System, welches die spektrale Qualität und optimale Massenauflösung gewährleistet. Dies geschieht durch eine Korrektur von geringfügigen Abweichungen in der Ionenflugzeit. Durch eine automatisierte Anpassung des Massendefektes liefert das System akkurate isotopische Spektrenmuster. Hierdurch erhöht sich der dynamische Bereich und es kommt zu einer vergrößerten Systemrobustheit. Die Hochleistungs-Turbomolekularpumpen ermöglichen ein Standard Vakuum von  $10^{-7}$  Torr. Die Nachweisgrenze für Hexachlorbenzol liegt bei 2 Pikogramm bei einem Signal-zu-Rausch Verhältnis von 10:1. Mit der LECO Software (ChromaTOF) ist eine präzise Datenauswertung und Quantifizierung in der 2. Dimension möglich. Somit ist das GCxGC/TOF-MS von LECO für die Kopplung mit einer online Pt-Filamentpyrolyse gut geeignet.

Meistens werden online Pyrolysatoren eingesetzt, welche eher langsame Heizraten von maximal  $100\text{ °C/s}$  (Gerstel PYRO, Fa. Gerstel, Mülheim a. d. R., Deutschland) oder  $1050\text{ °C}$  in  $20\text{ ms}$  (EGA/Py-3030D, Fa. Frontier Laboratories, Kōriyama, Japan) erreichen, wodurch mögliche Sekundärreaktionen stattfinden können. Weiter ist die Temperatur der Probe nicht genau bestimmbar, da die Probe sich im Quarzglas oder Edelstahl Cup befindet. Eine Pt-Filamentpyrolyse (Pyrola 2000, Fa. Pyrolab, Lund, Schweden)<sup>[149]</sup> gekoppelt an einen zweidimensionalen Gaschromatograph ist bislang nicht beschrieben. Bei der Pt-Filamentpyrolyse kann eine Temperatur von  $1400\text{ °C}$  in  $8\text{ ms}$  erreicht werden. Dabei wird die Temperatur direkt auf die Probe übertragen, welche sich auf dem Filament befindet, wodurch eine verbesserte Reproduzierbarkeit der Pyrolyse gewährleistet wird.<sup>[149]</sup> Die genaue Temperatur wird durch den Widerstand und durch eine Lichtdiode ermittelt. Zur Kalibrierung der Temperatur-Widerstandsmessung wird ein Bereich von  $600\text{ - }1000\text{ °C}$  gewählt und der Anfangswiderstand ( $R_0$ ) erfasst. Für jede Temperatur wird die genaue Stromstärke aufgezeichnet und mit der gemessenen Dioden-Temperatur abgeglichen.



Calibration Data							
Gas-type: He	TTP:	1	2	3	4	5	6
Gas-flow: 15.4 ml/min	TP:	623	700	801	899	999	°C
t1: 8.0 ms	I1:	28.7	30.6	32.8	34.7	36.4	A
t2: 2.0 ms	I2:	7.23	7.74	8.40	9.02	9.66	A
Tc: 175 °C	RTp:	144.4	154.4	167.5	180.2	193.1	mOhm
R0: 86.3 mOhm							
Date: 9/16/2015							

**Abbildung 92:** Kalibrierung der T-Widerstandsmessung ( $T_R$ )

Hierbei ist sicherzustellen, dass der Helium-Säulendurchfluss und der Split der späteren Messmethode entspricht. Vor der Kalibrierung muss der Total Flow eingetragen werden. Dieser ergibt sich aus dem Splitfluss und Säulenfluss und beträgt bei einem Split von 1:10 und einen Säulenfluss von 1,4 ml/min insgesamt 34,6 ml/min. Dabei wird der Setumpurgefluss in Höhe von ca. 3,2 ml/min nicht mit berücksichtigt. Auch muss vorher die gewünschte Quarzglaskammer-Temperatur, in der sich das Filament befindet, eingestellt werden. Die Kammer wird dauerhaft mit Helium durchströmt und die Temperatur liegt bei 80 °C.

Die Probenaufgabe von Flüssigkeiten erfolgt mit Hilfe einer 10 µL Spritze. Feststoffe müssen mit einem speziellen Tool aufgegeben werden, welches mitgeliefert wird (Abbildung 93). Für die Aufgabe von festen Proben muss im Filament eine Kerbe oder Delle eingedrückt werden. Somit wird das Herunterfallen des Feststoffes durch den konstanten Helium-Fluss verhindert. Zusätzlich kann man den Feststoff auch mit einem Lösungsmittel fixieren.



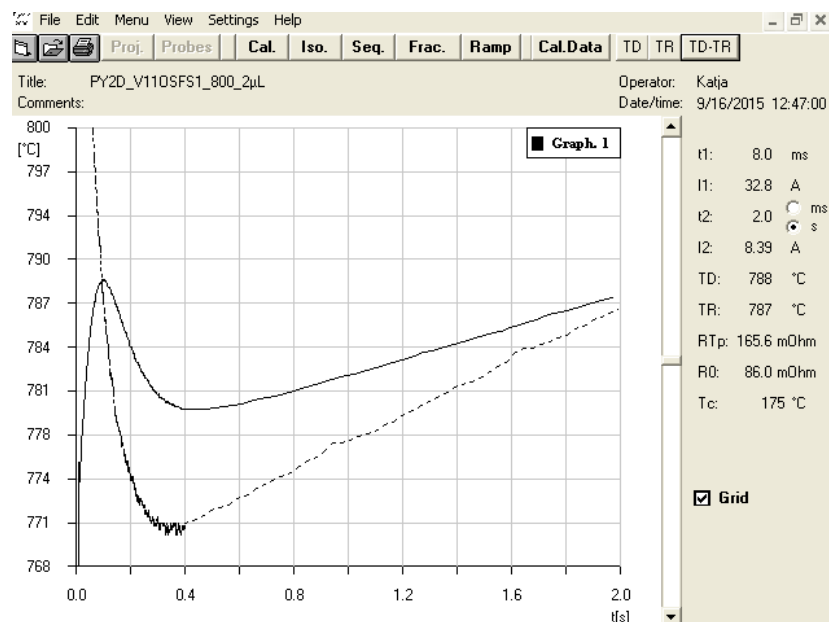
**Abbildung 93:** Probenaufgabe-Tools für flüssige und feste Proben

Wird der Pyrolysekopf eingesetzt, wird das Lösungsmittel durch die vorher eingestellte Vorkammertemperatur verdampft und entweicht durch den Splitausgang. Grundsätzlich kann Wasser als Lösungsmittel eingesetzt werden, da bei der Analytik die GC-Säule nicht mit dem Lösungsmittel in Kontakt kommt und somit nicht beschädigt wird. Desweiteren wird in den Chromatogrammen kein störendes Lösungsmittelsignal erfasst. Bei flüssigen Proben bildet sich ein feiner Analytfilm auf dem Filament aus. Wodurch der Temperaturgradient in der Probe sehr gering ist und man davon ausgehen kann, dass die Probe die gemessene Pyrolysetemperatur erfährt.



**Abbildung 94:** Pt-Filament mit Probe vor und nach der Messung

Nach dem Einsetzen des Pyrolysekopfes kann der eingelassene Sauerstoff das System verlassen und der Helium Säulenvordruck wieder konstant aufgebaut werden. Daraufhin wird die Pyrolysemessung gestartet. Das Startsignal erfolgt normalerweise von dem Autosampler durch Injektion der Probe und gibt sowohl dem GC als auch dem MS ein Startsignal, wodurch zeitgleich die GC-Methode startet und das MS mit der Aufnahme der Spektren beginnt. Wird der Autosampler durch die Pyrolyse ersetzt, muss das Startsignal mit dem Start der Pyrolyse erfolgen (Py controls GC). Je nach gewähltem Massenbereich können auch gasförmige Pyrolyseprodukte detektiert werden, wie zum Beispiel  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CH}_4$ . Nach der Messung verbleibt eine Kohleschicht auf dem Filament (Abbildung 94). Für die Bestimmung der Kohlemenge kann eine oxidative Pyrolyse im Anschluss durchgeführt werden. Dabei wird kurzzeitig Sauerstoff eingeleitet, um durch die Erfassung der  $\text{CO}_2$  Menge den exakten Kohle Anteil der Probe zu ermitteln. Der Temperaturverlauf der Pyrolyse wird exakt für jede Messung aufgezeichnet (Abbildung 95).



**Abbildung 95:** Temperatur-Messung mit Lichtdiode  $T_D$  und Widerstandsmessung  $T_R$

Somit kann die Pyrolysetemperatur und Dauer genau bestimmt werden und für die spätere Einsicht abgespeichert werden.

Zur Validierung der Py-GCxGC/TOF-MS Analyse wird zunächst eine GC-Methodenoptimierung durchgeführt. Hierzu wird für komplexe Ligninproben (80 - 200 Analyten) eine konstante Säulenofenheizrate von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  festgelegt. Bei höheren Heizraten

wird eine schlechte Trennleistung erzielt und niedrigere Raten führen zu sehr langen Analysenzeiten. Für mittelpolare Analyten wird für die erste Dimension eine 5 %-Phenyl/95 %-Dimethylpolysiloxanphase und für die zweite Dimension eine 50 %-Phenyl/50 %-Dimethylpolysiloxanphase Trennsäule gewählt. Die Konzentrationen der Analyselösungen für Reinsubstanzen liegen bei 0,5 - 2 mg/mL und für komplexe Proben (80 - 200) Analyten bei 25 mg/mL bei einem Injektionsvolumen von 2  $\mu$ L und einem Split von 1:10 oder 1:20.

Die Richtigkeit und Selektivität der Methode werden mit Hilfe einer Referenzlösung, welche 22 Lignin ähnliche monomere Verbindungen enthält, nachgewiesen. Somit werden alle Analyten in der Probe ohne gegenseitige Störung erfasst.

## 7.5. Durchführung der Ofenpyrolyse



**Abbildung 96:** Aufbau der Ofenpyrolyse

Die in Abbildung 96 dargestellte Pyrolyseapparatur besteht aus einem Rohrofen der Firma Thermoconcept (Typ: ROS38/250/12, Innendurchmesser Rohr 38 mm, beheizte Länge 250 mm, max. Temperatur 1200 °C), einem Quarzrohr, einer Kühlfalle und einer Waschflasche, welche mit 30 mL Isopropanol gefüllt ist. Die Kühlfalle wird mit einem Aceton/Trockeneis-Gemisch gekühlt um das entstehende Öl aus zu kondensieren. Das technische Lignin wird in einem Porzellanschiffchen eingewogen (OS: 2g und SL: 6g) und vorne in das Quarzrohr gestellt. Das Quarzrohr ist am Ende mit Glaswolle gefüllt, damit keine Kohlebestandteile in die Kühlfalle gelangen. Die Apparatur wird luftdicht verschlossen und 10 Minuten lang mit Stickstoff gespült. Dann wird der Ofen auf die gewünschte Pyrolysetemperatur vorgeheizt und ein Stickstoffstrom von 150 mL pro Minute eingestellt. Darauf wird das Schiffchen mit Hilfe eines Metallstabs schnell in die heiße Zone geschoben und 15 Minuten lang dort belassen. Nach der Pyrolysezeit wird der Ofen ausgeschaltet und bis 300 °C abgekühlt, worauf das Quarzrohr aus dem Ofen entfernt wird und bis auf Raumtemperatur unter Schutzgas erkalten kann. Das schwerflüchtige Öl (Pyrolyse-Öl<sub>2</sub>), welches vor der Kühlfalle im Rohr auskondensiert, wird mit einer definierten Menge Aceton ausgespült. Die Ausbeuten für Kohle, Pyrolyse-Öl<sub>1</sub> und Pyrolyse-Öl<sub>2</sub> werden gravimetrisch bestimmt.

## 7.6. Analytik-Geräte

### 7.6.1. GCxGC/TOF-MS-Messungen

Zur Qualifizierung und Quantifizierung der Pyrolyseöle werden jeweils 200 µg des Öls mit 800 µg Aceton verdünnt und mit der in Tabelle 17 dargestellten Methoden analysiert. Die Auswertung der Messung erfolgt mit der Software Leco ChromaTOF Version 3.32.

Für die Kalibrierung einzelner Substanzen wird zunächst eine Stammlösung mit einer Konzentration von 2,5 mg/mg Aceton angesetzt. Dann wird die Stammlösung 1:2, 1:4, 1:8, 1:20, 1:30, 1:40, 1:80 und 1:350 verdünnt und mit der beschriebenen Methode gemessen. Die erhaltenen Kalibriergeraden sind im Anhang dargestellt.

**Tabelle 17:** Geräte- und Methodenparameter für GCxGC/TOF-MS Messungen

GCxGC/TOF-MS	Leco Pegasus III
Injektor	Agilent 7683 Series
Gaschromatograph	Agilent 7890N
Inlet-Temperatur	320 °C
Injektionsmenge	1 µL
Split	1:10
Trärgas; Säulenfluss	Helium; 1,4 mL/min
Trennsäule 1. Dimension	Phenomenex: ZB-5MSi 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Trennsäule 2. Dimension	Macharey Nagel: Optima17MS 1,23 m x 0,1 mm x 0,1 µm
Transferline; Temperatur	Macharey Nagel: Optima17MS 0,21 m x 0,1 mm x 0,1 µm; 300 °C
Temperaturprogramm 1. Ofen	40 °C (3 min) → 5 °C/min → 300 °C (5 min)
Temperaturprogramm 2. Ofen	60 °C (3 min) → 5 °C/min → 320 °C (5 min)
Modulator Temperatur	Offset 30 °C zum 1. Ofen
Modulationszeit	5 s (Hot Jet: 1,3 s/Cold Jet: 1,2 s)
Ionenquellen-Temperatur	200 °C
Ionisierungsenergie	-70 eV
Aquisition Delay	300 s
Massenbereich (m/z)	50 - 500
Aufnahmerate	100 Spektren/s
Software	Leco ChromaTOF_Version 3.32

### 7.6.2. Py-GCxGC/TOF-MS-Messungen

Die Pyrolyse-Kopplung wird auf das zuvor beschriebene GCxGC/TOF-MS installiert. Die Tabelle 18 zeigt weitere Parameter, welche insbesondere für die Py-GCxGC/TOF-MS Messungen gewählt wurden.

**Tabelle 18:** Geräte- und Methodenparameter für Py-GCxGC/TOF-MS Messungen

<b>Py-GCxGC/TOF-MS</b>	
Pyrolyse Kopplung	Pyrolab Pyrola2000
Kammer Temperatur	175 °C
Transferheizung	200 °C
Injektionsmenge	2 µL
Pyrolysezeit, Temperatur	2 s, variabel
Aquisition Delay MS	0 s
Software	Pyrola 2000 Software Version 2.0.0

Die nicht aufgeführten Parameter stimmen mit der GCxGC/TOF-MS Messung überein. Für die Probenvorbereitung werden ca. 25 mg technisches Lignin in 1,5 mL Lösungsmittel gelöst, meist Wasser, Ethanol und Aceton oder eine Mischung davon. Die Konzentration für Ligninproben beträgt ca. 17 mg/ml und für Reinsubstanzen ca. 0,5 mg/ml.

### 7.6.3. ICP-OES Messungen

Für die ICP-OES-Messungen (Inductively-Coupled Plasma Optical-Emission) werden die Proben zunächst aufgeschlossen. Dabei werden ca. 0,15 g Probe mit 4 mL konzentrierter Salpetersäure und 2 mL 30% Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt und mit ca. 15 mL Wasser verdünnt. Der Aufschluss erfolgt mit Hilfe einer Mikrowelle, MLS Ethos plus der Firma MLS GmbH. Das Temperaturprogramm ist in Tabelle 19 zusammengefasst.

**Tabelle 19:** Bedingungen für den Mircowellenaufschluss

<b>Mirkowelle</b>	<b>MLS Ethos plus</b>
Firma	MLS GmbH
Software	Easywave 3
Temperaturprogramm	10°C/min auf 200°C
	2°C/min auf 220°C
	1 h abkühlen

Anschließend wird die Probe filtriert und in einem Messkolben auf 100 ml verdünnt. Für die Kalibrierreihe wird eine Stammlösung eines Multielementstandards und Schwefelstandards mit einer Konzentration von 6 mg/L angesetzt. Daraus werden Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich von 0 - 1500 µg unter Zugabe von 4 mL konzentrierte Salpetersäure hergestellt. Die Kalibriergerade ist in Abbildung 97 dargestellt.

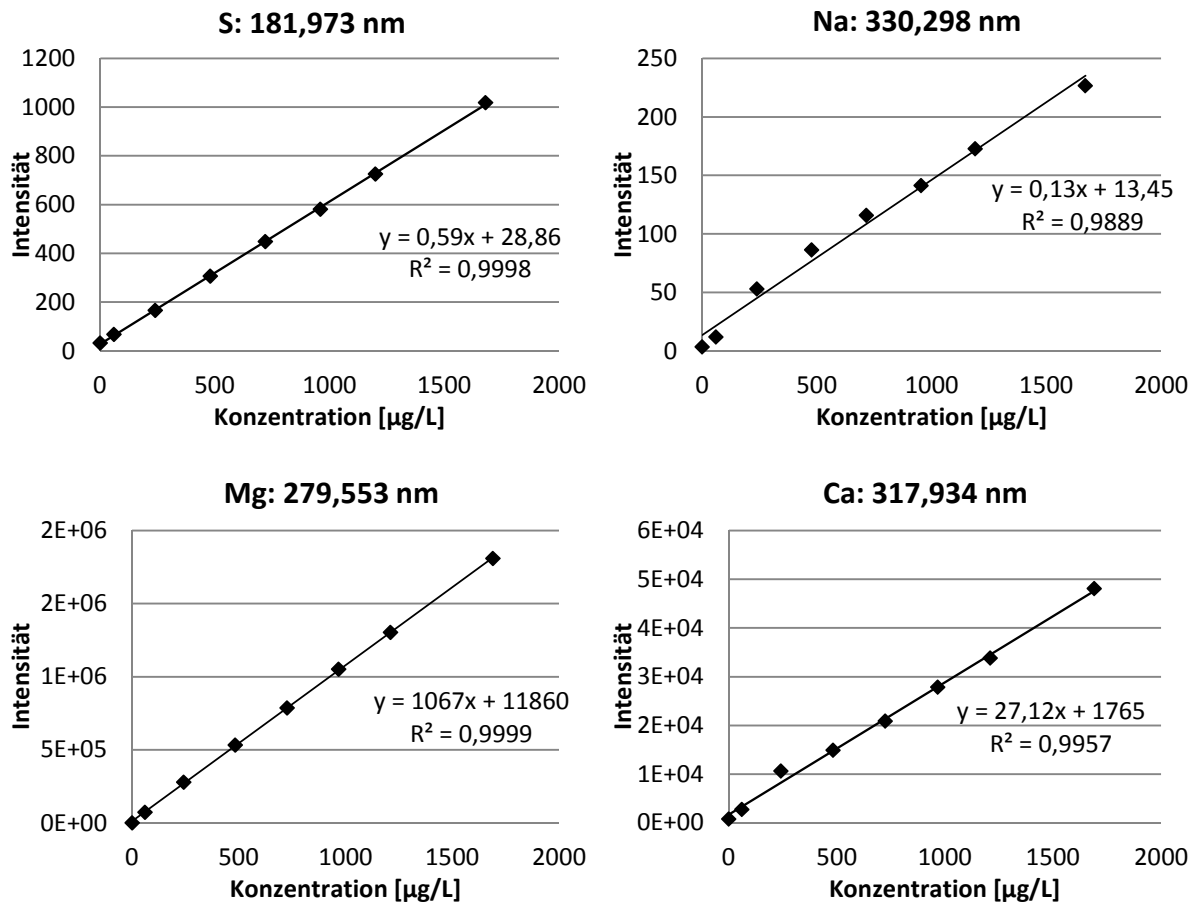


Abbildung 97: Kalibriergeraden für Schwefel, Magnesium, Calcium und Natrium

Die ICP-OES Messungen werden mit dem Varian 720-ES von der Firma Agilent Technologies mit den Messbedingungen in Tabelle 20 durchgeführt.

Tabelle 20: Messbedingungen ICP-OES

ICP-OES	Varian 720-ES
Firma	Agilent Technologies
Software	ICP Expert II, Vers. 1.1.2
Leistung	1,2 kW
Plasmagas	Argon: 16,5 mL/min
Hilfsgas	Stickstoff: 1,5 mL/min
Zerstäuberdruck	200 kPa
Messzeit	30 s
Stabilisierungszeit	30 s
Probenansaugzeit	15 s
Pumpgeschwindigkeit	18 upm
Wellenlängen	S: 181,973 nm Mg: 279,553 nm Ca: 317,934 nm Na: 330,298 nm

Das Ergebnis der Doppelbestimmung wird als Mittelwert in mg bzw. in % bezogen auf das getrocknete technische Lignin angegeben.

#### 7.6.4. MALDI-Messungen

Die MALDI-TOF/MS Messungen werden am Reflex III der Firma Bruker mit der Software FLEXControl Version 1.1.46 durchgeführt. Die Probelösungen werden auf das Target getüpfelt (1  $\mu$ L) und getrocknet. Dann wird 1  $\mu$ L der Matrixlösung, Sinapinsäure in Methanol (Konzentration 10 mg/mL), aufgegeben und wiederum getrocknet. Die Messungen werden bei einer Laserstärke von 60 - 70 % mit 500 Shots durchgeführt. Die Laserenergien sind in Abbildung 98 der prozentualen Laserstärke zugeordnet.

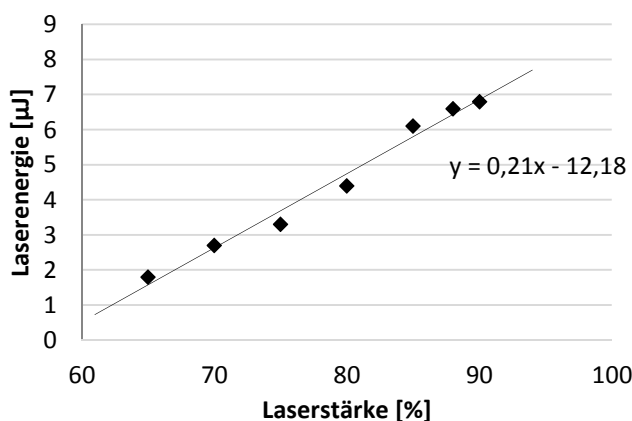


Abbildung 98: Laserenergie MALDI-TOF/MS

Die gemessenen Proben, wie das Rohlignin (Konzentration 17 mg/ml) und das Pyrolyseöl (Konzentration 200 mg/g) werden mit der Software Bruker DataAnalysis ausgewertet.

#### 7.6.5. IR-Messungen

Die IR-Messungen werden an einem FTIR-Spektrometer iS5 der Firma Nicolet durchgeführt. Es werden das Rohlignin, sowie die Kohle, welche bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C gebildet wurde, analysiert.

#### 7.6.6. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopische Messungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden mit den Spektrometern Bruker Advance 400 MHz und Bruker Advance III 600 MHz der Firma Bruker aufgenommen. Die Messungen werden bei RT und in deuterierten Chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) oder deuterierten Wasser ( $\text{D}_2\text{O}$ ) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  beziehen sich auf das interne Lösungsmittel Signal und werden in ppm angegeben. Zur Auswertung wird die MestReC Application Software 4.8.6.0 verwendet.



**7.6.7. Bestimmung des Aschegehalts**

Vor der Veraschung der Proben werden diese im Trockenschrank 24 Stunden bei 105°C vorgetrocknet. In einem programmierbaren Muffelofen (Fa. Heraeus/Typ: K 114) werden die Proben von 30 °C innerhalb von 3 Stunden auf 600 °C aufgeheizt und 6 Stunden bei 600 °C belassen. Die Ergebnisse werden in % bezogen auf das getrocknete technische Lignin angegeben.

**7.6.8. Karl-Fischer-Titration**

Der Wassergehalt wird mit Hilfe des Karl-Fischer-Titrator Toledo DL50 Graphix der Firma Mettler ermittelt. Hierzu wird das Titriermittel Hydranal Composite 5 und ein Pyridin, Imidazol Puffer (Hydranal Buffer Acid) verwendet. Die Konzentration des Titriermittels wird mit Hilfe von Hydranal Natriumtartat Dihydrat überprüft.

**7.6.9. pH-Wert Messungen**

Die pH-Wert Messungen werden mit dem Messgerät FiveEasy der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Die Messung und die Kalibrierung erfolgt bei Raumtemperatur.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, "Erdölförderung weltweit", <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Infografiken/Energie/Energiedaten/Internationaler-Energiemarkt/energiedaten-int-energiemarkt-50.html>, Stand 04.01.2019.
- [2] S. Bukold, *EnergyComment Paris* **2015**.
- [3] A. Pastowski et al., *Sozial-ökologische Bewertung der stationären energetischen Nutzung von importierten Biokraftstoffen am Beispiel von Palmöl*, Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, Wuppertal, **2007**.
- [4] R. Mombächer, *Holz-Lexikon; Nachschlagewerk für die Holz- und Forstwirtschaft*, 3. Aufl., DRW-Verlag Weinbrenner-KG, Leinfelden-Echterdingen, **1988**.
- [5] H. Jr. Sandermann et. al., *J. Poly. Sc.* **1983**, *37*, 407-420.
- [6] Z. Strassberger, S. Tanase, G. Rothenberg, *The Royal Society of Chemistry* **2014**, *4*, 25310-25318.
- [7] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe* **2006**.
- [8] H. Zoebelein, *Dictionary of renewable resources*, 2. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2001**.
- [9] B. Kamm, M. Kamm, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1983-1997.
- [10] B. Kamm et al., *Biorefineries - Industrial processes and products*, 1. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2010**.
- [11] W. Franke, *Nutzpflanzenkunde*, 6. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [12] W.J. Schubert, *Lignin biochemistry*, Academic Press Inc, New York, London, **1965**.
- [13] G. W. D. Fengel, *Wood - chemistry, ultrastructure, reactions*, Kessel Verlag, Remagen, **2003**.
- [14] H. Sixta, *Handbook of pulp: Volume 1*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [15] K. Freudenberg, *Science* **1965**, *148*, 595-600.
- [16] R. A. E. Sjöström, *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, Springer Verlag, Berlin, **1999**.
- [17] M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson, *Pulp and paper chemistry and technology: Wood chemistry and wood biotechnology*, Walter de Gruyter, Berlin, **2009**.
- [18] K. V. Sarkanen, C. H. Ludwig, *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*, Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [19] J. Zakzeski et al., *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552-3599.
- [20] P. Azadi et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *21*, 506-523.
- [21] D. S. Argyropoulos, L. Jurasek, L. Křištofová, Z. Xia, Y. Sun, E. Paluš, *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 658-666.
- [22] J. P. Casey, *Pulp and paper. Chemistry and chem. technology*, 3. Aufl., Wiley, New York u.a., **1980**.
- [23] M. Erickson, S. Larsson, G. E. Miksche, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 903-914.
- [24] J. Huang, S. Wu, H. Cheng, M. Lei, J. Liang, H. Tong, *J. Fuel Chem. Techn.* **2005**, *43*, 429-436.
- [25] M. Lammi, *Metso Index Magazine* **2006**, *1*, 18.

- [26] J. Blechschmidt, *Taschenbuch der Papiertechnik*, 2. Aufl., Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, München, **2013**.
- [27] E. Adler, *Wood Sci. Technol.* **1977**, *11*, 169-218.
- [28] S. Laurichesse, L. Avérous, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *37*, 1266-1290.
- [29] V. G. Gupta, M. Tuohy, C. P. Kubicek, J. Saddler, F. Xu, *Bioenergy Research. Advances and applications*, Elsevier Science, Burlington, **2014**.
- [30] Stoffliche Nutzung von Lignin, *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzower Fachgespräche* **2009**, Band 31.
- [31] P. Schulze, A. Seidel-Morgenstern, H. Lorenz, M. Leschinsky, G. Unkelbach, *Bioresource Technol.* **2016**, *199*, 128-134.
- [32] J. Wildschut, A. T. Smit, J. H. Reith, W. J. J. Huijgen, *Bioresource Technol.* **2013**, *135*, 58-66.
- [33] "Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH", <http://www.zpr.de>, Stand 04.01.2019.
- [34] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, A. J. Vorholt, *Einführung in die Technische Chemie*, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **2016**.
- [35] C. F. Dahl, US296935 A, **1884**.
- [36] C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*, 2. Aufl., Academic Press Inc, San Diego, **1996**.
- [37] W. Sandermann, *Naturharze Terpentinöl, Tallöl: Chemie und Technologie*, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **2014**.
- [38] J. Gierer, *Sven. Papperstidn.* **1970**, *73*, 571-596.
- [39] A. Berlin, M. Balakshin in *Bioenergy Research. Advances and applications* (Hrsg.: V. G. Gupta, M. Tuohy, C. P. Kubicek, J. Saddler, F. Xu), Elsevier Science, Burlington, **2014**.
- [40] F. S. Chakar, A. J. Ragauskas, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2004**, *20*, 131-141.
- [41] J. Gierer, S. Wännström, *Holzforschung* **1986**, *40*, 347-352.
- [42] J. Gierer, *Wood Sci. Technol.* **1980**, *14*, 241-266.
- [43] T. Wittmann, I. Richter, WO2015018944 A1, **2015**.
- [44] M. Phillips, *J. Chem. Educ.* **1943**, *20*, 444.
- [45] B C. Tilghman, US 70485A, **1967**.
- [46] F. Schmidt, *Alexander Mitscherlich. Neue Deutsche Biographie*, 17. Aufl., Duncker & Humblot, Berlin, **1994**.
- [47] "Sappi Alfeld GmbH", <https://www.sappi.com/de>, Stand 04.01.2019.
- [48] A. W. Pacek., P. Ding, M. Garrett, G. Sheldrake, A. W. Nienow, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 8361-8372.
- [49] E. Sjöström, *Sven. Papperstidn.* **1962**, *65*, 855-869.
- [50] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [51] K. Pfister, E. Sjostrom, *Pap. Puu-Pap. Tim.* **1977**, *59*, 711-720.
- [52] H. Pereira, R. Patt, *Holzforschung* **1976**, *30*, 191-196.
- [53] T. Popoff, O. Theander, *Carbohydr. Res.* **1972**, *22*, 135-149.
- [54] "Bioraffinerie", <https://www.cbp.fraunhofer.de/de/forschung/referenzprojekte/Lignocellulose-Bioraffinerie.html>, Stand 04.01.2019.
- [55] M. A. Gilarranz, F. Rodríguez, M. Oliet, *Holzforschung* **2000**, *54*.
- [56] M. Oliet, J. García, F. Rodríguez, M. Gilarranz, *Chem. Eng. J.* **2002**, *87*, 157-162.

- [57] F. Xu, J.-X. Sun, R. Sun, P. Fowler, M. S. Baird, *Ind. Crop. Prod.* **2006**, *23*, 180-193.
- [58] Prof. W. A. Herrmann, *Die Industriegeschichte Kelheims*, Kelheim, **2013**.
- [59] J. Young, *Pulp Pap.* **1992**, *66*, 99-102.
- [60] K. Tayenthal, T. Kleinert, US 1856567, **1932**.
- [61] K. Tayenthal, T. Kleinert, *Angew. Chem.* **1931**, *44*, 788-791.
- [62] E. Muurinen, *Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulpin*, Dissertation, Universität Oulu, Oulu (Finnland), **2000**.
- [63] T. J. McDonough, *Tappi J.* **1993**, *76*, 186-193.
- [64] C. W. Lahive, P. J. Deuss, C. S. Lancefield, Z. Sun, D. B. Cordes, C. M. Young, F. Tran, A. M. Z. Slawin, J. G. de Vries, P. C. J. Kamer et al., *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 8900-8911.
- [65] H. Xie, N. Gathergood, *The role of green chemistry in biomass processing and conversion*, Wiley, Hoboken, N.J, **2013**.
- [66] Y. Li, J. Mlynr, S. Sarkanen, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 1899-1910.
- [67] S. Kubo, J. F. Kadla, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6904-6911.
- [68] S. Kubo, J. F. Kadla, *J. Polym. Environ.* **2005**, *13*, 97-105.
- [69] S. Jolly, S. P. Singh, S. V. Singh, R. C. Gupta, *Cell. Chem. Technol.* **1982**, *16*.
- [70] Y. Li, A. J. Ragauskas, *J. Wood Chem. Technol.* **2012**, *32*, 210-224.
- [71] M.H. Hussin et al., *J. Basic Appl. Sci.* **2017**, article in press.
- [72] M. Ghorbani, F. Liebner, H. W. G. van Herwijnen, L. Pfungen, M. Krahofer, E. Budjav, J. Konnerth **2016**, *11*, 6727-6741.
- [73] T. Q. Hu, *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*, Springer US, Boston, **2002**.
- [74] M. Naqvi, J. Yan, E. Dahlquist, *Appl. Energy* **2012**, *90*, 24-31.
- [75] M. B. Hocking, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1055.
- [76] M. Fache, B. Boutevin, S. Caillol, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 35-46.
- [77] D. A. Baker, T. G. Rials, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 713-728.
- [78] P. Gonugunta, *Synthesis and Characterization of Biobased Carbon Nanoparticles from Lignin*, Master Thesis, University of Guelph, Guelph (Canada), **2012**.
- [79] C. Wang, D. Ma, X. Bao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17596-17602.
- [80] P. Widsten, A. Kandelbauer, *Enzyme Microb. Technol.* **2008**, *42*, 293-307.
- [81] P. Widsten, A. Kandelbauer, *Biotechnol. Adv.* **2008**, *26*, 379-386.
- [82] H.-J. Büchner, R. Heidrich, *Rohstoffpreis-Information März 2017, IKB - Deutsche Industriebank*, **2017**.
- [83] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8296-8354.
- [84] H. Watter, *Regenerative Energiesysteme. Grundlagen, Systemtechnik und Anwendungsbeispiele aus der Praxis ; mit 48 Tabellen*, 2. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [85] A. N. Garcia, R. Font, A. Marcilla, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**, *31*, 101-121.
- [86] A. Kossiakoff, F. O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 590-595.
- [87] M. Murata, S. Saito, A. Amano, S. Maeda, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1973**, *6*, 252-258.
- [88] I. Safarik, O. P. Strausz, *Res. Chem. Intermed.* **1996**, *22*, 275-314.

- [89] D. S. Scott, J. Piskorz, *Can. J. Chem. Eng.* **1982**, *60*, 666-674.
- [90] A. V. Bridgwater, J. L. Kuester, *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science, London, **1988**.
- [91] D. Meier, O. Faix, *Bioresource Technol.* **1999**, *68*, 71-77.
- [92] D. Meier, F. Faix, *Forschungsreport Ernährung, Landwirtschaft, Forsten.* **1993**, *1*, 38-41.
- [93] H. Yang, R. Yan, H. Chen H, D. Lee, C. Zheng, *Fuel* **2007**, *86*, 1781-1788.
- [94] D. S. Scott, J. Piskorz, D. Radlein, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1985**, *24*, 581-588.
- [95] A. V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein, *Organic Geochemistry* **1999**, *30*, 1479-1493.
- [96] S. Czernik, J. Scahill, J. Diebold, *J. Sol. Energy. Eng.* **1995**, *117*, 2-6.
- [97] "Fortum Corporation", <https://www.fortum.com/en/mediaroom/pages/fortums-bio-oil-plant-commissioned-in-joensuu-first-of-its-kind-in-the-world.aspx>, Stand 04.01.2019.
- [98] "Valmet", <http://www.valmet.com/>, Stand 04.01.2019.
- [99] "BTG Biomass Technology Group", <https://www.btg-btl.com/en>, Stand 04.01.2019.
- [100] "Dynamotive Energy Systems", <http://www.biochar-international.org/dynamotive>, Stand 04.01.2019.
- [101] "Ensyn Technologies Inc.", <http://www.ensyn.com>, Stand 04.01.2019.
- [102] "PYREG GmbH", <https://www.pyreg.de>, Stand 04.01.2019.
- [103] "bioliq-Verfahren", <https://www.bioliq.de/index.php>, Stand 04.01.2019.
- [104] A. Funke, M. Tomasi Morgano, N. Dahmen, H. Leibold, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, *124*, 504-514.
- [105] H. Ben, A. J. Ragauska, *Bioresource Technol.* **2013**, *147*, 577-584.
- [106] Z. Ma, E. Troussard, J.A. van Bokhoven, *Appl. Catal. A: Gen.* **2012**, *424*, 130-136.
- [107] Q. Lu, Z.-B. Zhang, X.C. Yang, C.Q. Dong, X.-F. Zhu, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2013**, *104*, 139-145.
- [108] H. Ben, A. J. Ragauskas, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4662-4668.
- [109] D. Meier, R. Ante, O. Faix, *Bioresource Technol.* **1992**, *40*, 171-177.
- [110] W. J. Connors, L. N. Johanson, K. V. Sarkanen, P. Winslow, *Holzforschung* **1980**, *34*, 29-37.
- [111] M. Kleinert, T. Barth, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 736-745.
- [112] M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2011**, *92*, 417-425.
- [113] S. Beis, S. Mukkamala, N. Hill, J. Joseph, C. Baker, B. Jensen, et al., *BioRes* **2010**, *5*, 1408-1424.
- [114] D. Ferdous, A. K. Dalai, S. K. Bej, R. W. Thring, *Energy Fuels* **2002**, *16*, 1405-1412.
- [115] M. Brebu, G. Cazacu, O. Chirila, *Cellulose Chem. Technol.* **2011**, *45*, 43-50.
- [116] J. Zhang, J. Liu, R. Liu, *Bioresource technology* **2015**, *176*, 288-291.
- [117] M. A. Palazzolo, M.-A. Dourges, A. Magueresse, P. Glouannec, L. Maheo, H. Deleuze, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *6*, 2453-2461.
- [118] B. Zhang, H.-J. Huang, S. Ramaswamy, *Appl. Biochem. Biotech.* **2008**, *147*, 119-131.
- [119] P. J. de Wild, W. Huijgen, H. J. Heeres, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, *93*, 95-103.
- [120] D. J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, D. Meier, P. de Wild, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2010**, *88*, 53-72.
- [121] S. Karagoz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, *Fuel* **2005**, *84*, 875-884.

- [122] T. N. Trinh, P. A. Jensen, Z. Sárossy, K. Dam-Johansen, N. O. Knudsen, H. R. Sørensen, H. Egsgaard, *Energy Fuels* **2013**, *27*, 3802-3810.
- [123] J. Cho, S. Chu, P. J. Dauenhauer, G. W. Huber, *Green Chem* **2012**, *14*, 428-439.
- [124] B. Joffres, D. Laurenti, N. Charon, A. Daudin, A. Quignard, C. Geantet, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* **2013**, *68*, 753-763.
- [125] O. Faix, D. Meier, I. Fortmann, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1988**, *14*, 134-148.
- [126] W. Vorher, *Entwicklung eines kontinuierlichen Pyrolyseverfahrens zum Abbau von Phenollignin mit dem Ziel der Ligninverwertung unter besonderer Berücksichtigung der Rückgewinnung von Phenol aus Ablaugen eines Phenolzellstoffprozesses*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, **1976**.
- [127] M. Kosa, H. Ben, H. Theliander, A. J. Ragauskas, *Green Chem.* **2011**, *13*, 3196.
- [128] P. F. Britt, A. C. Buchanan, K. B. Thomas, S. K. Lee, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**, *33*, 1-19.
- [129] M. T. Klein, P. S. Virk, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1983**, *22*, 35-45.
- [130] A. Beste, A. C. Buchanan, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2837-2841.
- [131] D. O. Hummel, H.-J. Düssel, G. Czybulka, N. Wenzel, G. Holl, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1985**, *41*, 279-290.
- [132] P. F. Britt, A. C. Buchanan, M. J. Cooney, D. R. Martineau, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1376-1389.
- [133] M. J. Cooney, P. F. Britt, A. C. Buchanan, *Chemical and Analytical Sciences Division* **1997**, 89-95.
- [134] G. Schwedt, *Chromatographische Trennmethode. Theoretische Grundlagen, Techniken und analytische Anwendungen ; 35 Tabellen*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart u.a., **1994**.
- [135] J. Dallüge, J. Beens, U. A. Brinkman, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1000*, 69-108.
- [136] L. Ramos, D. Barceló *Comprehensive analytical chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [137] C. Meinert, U. J. Meierhenrich, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10610-10621.
- [138] O. D. Sparkman, Z. E. Penton, F. G. Kitson, *Gas chromatography and mass spectrometry. A practical guide*, Elsevier, Amsterdam, Boston, Paris, **2011**.
- [139] K. G. Kalogiannisa, S. D. Stefanidisa, C. M. Michailofa, A. A. Lappasa, E. Sjöholm, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2015**, *115*, 410-418.
- [140] M. Windt, D. Meier, J. H. Marsman, H. J. Heeres, S. de Koning, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, *85*, 38-46.
- [141] C. S. Faccini, I. D. Vecchia, D. Ribeiro, C. A. Zini, E. B. Caramão, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**.
- [142] F. Hillenkamp, J. Peter-Katalinic, *MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.
- [143] P. Bradt, V. H. Dibeler, F. L. Mohler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1953**, *50*, 201-202.
- [144] E. A. Radell, H. C. Strutz, *Anal. Chem.* **1959**, *31*, 1890-1891.
- [145] R. S. Lehrle, J. C. Robb, *Nature* **1959**, *183*, 1671.
- [146] T. P. Wampler, *Applied Pyrolysis Handbook, Second Edition*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2007**.

- [147] "Pyrolyzer EGA/PY-3030D", [www.frontier-lab.com/catalog/en/PY-3030D\\_E.pdf](http://www.frontier-lab.com/catalog/en/PY-3030D_E.pdf), Stand 04.01.2019.
- [148] "Gerstel PYRO", [www.gerstel.de/pdf/s00135-035-02-Pyrolyzer\\_en.pdf](http://www.gerstel.de/pdf/s00135-035-02-Pyrolyzer_en.pdf), Stand 04.01.2019.
- [149] "Pyrola 2000", <http://www.axel-semrau.de/Automatisierung+Probenvorbereitung/Probenvorbereitung+GC/Pyrolyse/Pyrola2000.html>, Stand 04.01.2019.
- [150] P. R. Patwardhan, R. C. Brown, B. H. Shanks, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1629-1636.
- [151] G. Jiang, D. J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4470-4475.
- [152] S. Wu, G. Lv, R. Lou, *Applications of gas chromatography. Applications of Chromatography Hyphenated Techniques in the Field of Lignin Pyrolysis*, InTech China, Shanghai, **2012**.
- [153] J. C. del Río, A. Gutiérrez, M. Hernando, P. Landín, J. Romero, Á. T. Martínez, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2005**, *74*, 110-115.
- [154] J. C. del Río, A. Gutiérrez, J. Romero, M. J. Martínez, A. T. Martínez, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**, *58-59*, 425-439.
- [155] X. Lin, S. Sui, S. Tan, C. Pittman, J. Sun, Z. Zhang, *Energies* **2015**, *8*, 5107-5121.
- [156] D. K. Shen, S. Gu, K. H. Luo, S. R. Wang, M. X. Fang, *Bioresource technology* **2010**, *101*, 6136-6146.
- [157] T. Ohra-aho, J. Linnekoski, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2015**, *113*, 186-192.
- [158] C. Schiegl, *Quantifizierung von Lignin aus Papierfabriksabwässern mittels Py-GC/MS und UV/VIS*, Dissertation, Technische Universität München, München, **2004**.
- [159] F. C.-Y. Wang, C. C. Walters, *Analytical chemistry* **2007**, *79*, 5642-5650.
- [160] P. Eckerle, M. Pursch, H. J. Cortes, K. Sun, B. Winniford, J. Luong, *Journal of separation science* **2008**, *31*, 3416-3422.
- [161] A. L. Payeur, P. A. Meyers, R. D. Sacks, *Organic Geochemistry* **2011**, *42*, 1263-1270.
- [162] G. S. Groenewold, K. M. Johnson, S. C. Fox, C. Rae, C. A. Zarzana, B. R. Kersten, S. M. Rowe, T. L. Westover, G. L. Gresham, R. M. Emerson et al., *Energy Fuels* **2017**.
- [163] I. König, *Qualifizierung von Abbauprodukten in den Ablaugen der Zellstoffindustrie*, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2016**.
- [164] B. Han, G. Daheur, M. Sablier, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2016**, *122*, 458-467.
- [165] A. Thom, *Untersuchungen zur Optimierung von Hydrierprozessen zur Herstellung von Fettalkoholen*, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2015**.
- [166] J. Zhang, Y. S. Choi, C. G. Yoo, T. H. Kim, R. C. Brown, B. H. Shanks, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 293-301.
- [167] M. Staf, P. Buryan, *Chemical Papers* **2016**, *70*, 778.
- [168] M. B. Pecha, E. Terrell, J. I. Montoya, F. Stankovikj, L. J. Broadbelt, F. Chejne, M. Garcia-Perez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 9079-9089.
- [169] H. Ben, A. J. Ragauskas, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 2322-2332.
- [170] Y. Y. Pan, J. Huang, Z. M. Wang, D. W. Yu, B. Yang, Y. G. Ma, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 26697-26703.
- [171] M. Chen, D. Stekovic, W. Li, B. Arkook, R. C. Haddon, E. Bekyarova, *Nanotechnology* **2017**, *28*, 255701.

- [172] B. Trauzettel, *Physik Journal* **2007**, *7*, 39-45.
- [173] J. Schuler, U. Hornung, A. Kruse, N. Dahmen, J. Sauer, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* **2017**, *08*, 96-108.
- [174] B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, *Biorefineries - industrial processes and products. Status quo and future directions*, 1. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2010**.
- [175] X. Bai, K. H. Kim, R. C. Brown, E. Dalluge, C. Hutchinson, Y. J. Lee, D. Dalluge, *Fuel* **2014**, *128*, 170-179.
- [176] R. Goertz, R. Gregel, *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **1997**, *9*, 361-368.
- [177] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken, *Technische Chemie*, 2. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2013**.
- [178] F. Öhman, H. Theliander, P. Tomani, P. Axegard, WO 2009/104995, **2009**.
- [179] D. W. Cho, R. Parthasarathi, A. S. Pimentel, G. D. Maestas, H. J. Park, U. C. Yoon, D. Dunaway-Mariano, S. Gnanakaran, P. Langan, P. S. Mariano, *The Journal of organic chemistry* **2010**, *75*, 6549-6562.
- [180] S. K. Hanson, R. Wu, L. A. P. Silks, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, *51*, 3410-3413.
- [181] J. Buendia, J. Mottweiler, C. Bolm, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2011**, *17*, 13877-13882.
- [182] J. Gierer, J. Lenic, I. Noren, I. Szabo-Lin, *Acta Chem. Scand. B* **1974**, *28*, 717-729.
- [183] K. Elbs, H. Lerch, *J. Prakt. Chem.* **1916**, *93*, 1-9.
- [184] M. G. Drumond, D. P. Veloso, S. D. Santos Cota, S. A. Lemos de Moraes, E. A. do Nascimento, C.-L. Chen, *Holzforschung* **1992**, *46*, 127-148.
- [185] S. Y. T. Fujii, M. Ohba, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 3218-3222.
- [186] V. L. Alves, M. G. Drumond, G. M. Stefani, C.-L. Chen, D. Piló-Veloso, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 467-473.
- [187] J. C. del Río, J. Rencoret, G. Marques, J. Li, G. Gellerstedt, J. Jiménez-Barbero, A. T. Martínez, A. Gutiérrez, *Journal of agricultural and food chemistry* **2009**, *57*, 10271-10281.



## 9. Anhang

### 9.1. Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Strukturen der Monolignole p-Cumarylalkohol, p-Coniferylalkohol, p-Sinapylalkohol <sup>[15]</sup> .....	4
<b>Abbildung 2:</b> Ligninstruktur nach Zakzewski et al. <sup>[19]</sup> .....	4
<b>Abbildung 3:</b> häufigsten Bindungstypen im nativen Lignin <sup>[20][21]</sup> .....	5
<b>Abbildung 4:</b> Schematischer Aufbau des semi-kontinuierlichen Sulfatverfahrens .....	8
<b>Abbildung 5:</b> Reaktionen im Rückgewinnungssofen nach Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zugabe <sup>[14]</sup> .....	8
<b>Abbildung 6:</b> Reaktion bei der Kaustifizierung <sup>[14]</sup> .....	9
<b>Abbildung 7:</b> Rückgewinnung des Calciumhydroxids durch Kalk brennen/löschen .....	9
<b>Abbildung 8:</b> Bildung des Chinonmethid-Intermediats <sup>[38][39]</sup> .....	9
<b>Abbildung 9:</b> Additionsreaktion von Hydrogensulfidanion am Chinonmethid-Intermediat <sup>[14][39]</sup> .....	10
<b>Abbildung 10:</b> a) Eliminierungsreaktion von Formaldehyd, b) Elektronentransferreaktion am Chinonmethid-Intermediat <sup>[14][39]</sup> .....	10
<b>Abbildung 11:</b> Demethylierung der Methoxylgruppe durch Hydrogensulfid-Ion <sup>[14]</sup> .....	10
<b>Abbildung 12:</b> Kondensationsreaktionen von Ligninfragmenten a) mit Formaldehyd, b) mit Chinonmethid-Intermediat <sup>[39][40]</sup> .....	11
<b>Abbildung 13:</b> neue Bindungstypen im Sulfatlignin <sup>[42]</sup> .....	11
<b>Abbildung 14:</b> Schematischer Aufbau eines kontinuierlichen Sulfatverfahrens .....	13
<b>Abbildung 15:</b> Reaktionen im Rückgewinnungssofen nach MgSO <sub>4</sub> -Zugabe <sup>[14]</sup> .....	13
<b>Abbildung 16:</b> Gleichgewichtsreaktion von Schwefeldioxid im Wasser <sup>[14][49][50]</sup> .....	13
<b>Abbildung 17:</b> Bildung des Benzylum-Kations und anschließende Sulfonierung <sup>[14]</sup> .....	14
<b>Abbildung 18:</b> Kondensationsreaktionen von Benzylum-Kationen <sup>[14]</sup> .....	14
<b>Abbildung 19:</b> Saure Hydrolyse von Kohlenhydraten und anschließender Bildung von Furfural und Hydroxymethylfurfural .....	15
<b>Abbildung 20:</b> Eliminierung von Formaldehyd und Bildung von Stilbenderivaten .....	15
<b>Abbildung 21:</b> schematischer Aufbau des kontinuierlichen Organosolv-Verfahrens .....	16
<b>Abbildung 22:</b> saure Hydrolyse von β-O-4'-Strukturen beim Organosolv-Verfahren <sup>[63]</sup> .....	17
<b>Abbildung 23:</b> saure Hydrolyse von α-O-4'-Strukturen beim Organosolv-Verfahren <sup>[63]</sup> .....	17
<b>Abbildung 24:</b> saure Hydrolyse von β-5'-Strukturen beim Organosolv-Verfahren <sup>[64]</sup> .....	18
<b>Abbildung 25:</b> Kondensationsreaktion von β-O-4'-Strukturen mit Ameisensäure <sup>[63]</sup> .....	18
<b>Abbildung 26:</b> Bildung von Polyurethanhartschäumen aus Urethan und Polyollignin <sup>[70]</sup> (mit offizieller Genehmigung vom Taylor & Francis Verlag) .....	19
<b>Abbildung 27:</b> Umsetzung von Lignosulfonat zu Vanillin <sup>[48]</sup> .....	20
<b>Abbildung 28:</b> Lignin Kohlenstofffaser mit Erhöhung der Ligninkonzentration a)-d) <sup>[77]</sup> (mit offizieller Genehmigung vom John Wiley and Sons Verlag/Lizenznummer: 4306970588531) .....	20
<b>Abbildung 29:</b> Mechanismus der radikalischen Kettenreaktion von Alkanen bei der Pyrolyse <sup>[88]</sup> .....	23
<b>Abbildung 30:</b> primäre Produkte bei der Pyrolyse von Biomasse <sup>[91]</sup> .....	24

<b>Abbildung 31:</b> primäre Produkte bei der Pyrolyse von Lignin <sup>[124]</sup> .....	26
<b>Abbildung 32:</b> Möglicher Zefallsmechanismus von einem Lignintrimer <sup>[127]</sup> .....	27
<b>Abbildung 33:</b> Schematischer Aufbau der comprehensiven zweidimensionalen Gaschromatographie <sup>[136]</sup> .....	29
<b>Abbildung 34:</b> Analytsignal ohne und mit Modulation <sup>[136]</sup> .....	29
<b>Abbildung 35:</b> Elektronenstoßionisation mit Fragmentierung.....	30
<b>Abbildung 36:</b> Beispielhaftes zweidimensionales Chromatogramm in der 1D, 2D und 3D Ansicht.....	30
<b>Abbildung 37:</b> GCxGC Chromatogramm des Pyrolyseöls vom Sägemehl-Sulfatlignin <sup>[141]</sup> (mit offizieller Genehmigung vom Journal of the Brazilian Chemical Society) .....	31
<b>Abbildung 38:</b> Schematischer Aufbau einer Pyrolyse-GC/MS Analytik.....	31
<b>Abbildung 39:</b> Mikro-Ofenpyrolyse-Kopplung <sup>[146]</sup> .....	32
<b>Abbildung 40:</b> Curie-Punkt-Pyrolyse-Kopplung <sup>[146]</sup> .....	33
<b>Abbildung 41:</b> Platin-Filament-Pyrolyse-Kopplung <sup>[146]</sup> .....	34
<b>Abbildung 42:</b> Py-GC/MS von Kraftlignin aus Eukalyptus Holz ( <i>Eucalyptus globulus</i> ) bei 550 °C <sup>[153]</sup> (mit offizieller Genehmigung vom Elsevier Verlag/Lizenznummer: 4316901011956) .....	35
<b>Abbildung 43: Py0:</b> Reproduzierbarkeit durch Messung der gleichen Probe, Bedingung: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ .....	40
<b>Abbildung 44: Aq1:</b> 1D Flüssiginjektion Vanillin, Bedingungen: Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , c = 0,5 mg/mL; <b>Py1:</b> 1D Vanillin, Bedingungen: $T_p = 400^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 0,5 mg/mL..	42
<b>Abbildung 45:</b> $\beta$ -O-4'-Modellschubstanz und 5-5'-Modellschubstanz als Ligninmodellschubstanzen (Synthsevorschritt Kapitel 7.2) .....	43
<b>Abbildung 46:</b> Massenspektrum Guajacol, a) gemessen und b) aus der Literaturdatenbank	43
<b>Abbildung 47: Aq2:</b> 1D Flüssiginjektion $\beta$ -O-4'-Modellschubstanz, Bedingungen: Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , c = 0,5 mg/mL; <b>Py2:</b> 1D $\beta$ -O-4'-Modellschubstanz, Bedingungen: $T_p = 400^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 0,5 mg/mL .....	44
<b>Abbildung 48:</b> Zerfall der $\beta$ -O-4'-Modellschubstanz während der Pyrolyse mit möglichen Bruchstellen.....	44
<b>Abbildung 49: Aq3:</b> 1D Flüssiginjektion 5-5'-Modellschubstanz; Bedingungen: Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , c = 0,5 mg/mL, <b>Py3:</b> 1D 5-5'-Modellschubstanz; Bedingungen: $T_p = 400^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 0,5 mg/mL.....	45
<b>Abbildung 50: Py6:</b> 1D und 2D Vergleich Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 17 mg/mL, Bereich $t_1 = 0 - 3000\text{s}$ , $t_2 = 0,75 - 4,15\text{s}$ , m/z 50 – 500 .....	46
<b>Abbildung 51: Py4:</b> 2D Huminsäure; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 17 mg/mL, Bereich $t_1 = 153 - 1989\text{s}$ , $t_2 = 0,84 - 3,54\text{s}$ , m/z 50 - 500 .....	47
<b>Abbildung 52: Py6:</b> 2D Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 17 mg/mL, Bereich $t_1 = 175,5 - 2540\text{s}$ , $t_2 = 0,88 - 3,95\text{s}$ , m/z 50 - 500 .....	50
<b>Abbildung 53: Py6:</b> 1D Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 17 mg/mL; <b>Py7:</b> 1D Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 800^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 17 mg/mL; <b>Py8:</b> 1D Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , c = 17 mg/mL;.....	51

<b>Abbildung 54: Py8:</b> 2D Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ , Bereich $t_1$ 153 - 2170s, $t_2$ 0,86 - 4,32s, $m/z$ 50-500.....	52
<b>Abbildung 55:</b> Ausbeute einzelner Analyten bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen (OS)	54
<b>Abbildung 56:</b> Schema zur Bildung der Analyten bei Erhöhung der Temperatur .....	55
<b>Abbildung 57: Py9:</b> 1D Sulfatlignin getrocknet; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ ; <b>Py10:</b> 1D Sulfatlignin (SL) pH 2 gefällt; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ .....	56
<b>Abbildung 58: Py10:</b> 2D Sulfatlignin pH 2 gefällt; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ , Bereich $t_1$ 162 - 2106 s, $t_2$ 0,84 - 3,44 s, $m/z$ 50-500 .....	57
<b>Abbildung 59: Py10:</b> 1D Sulfatlignin; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ ; <b>Py11:</b> 1D Sulfatlignin; Bedingungen: $T_p = 800^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ ; <b>Py12:</b> 1D Sulfatlignin; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ .....	58
<b>Abbildung 60: Py12:</b> 2D Sulfatlignin pH 2 gefällt; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ , Bereich $t_1$ 18 - 1905 s, $t_2$ 0,81 - 3,24 s, $m/z$ 50-500 .....	59
<b>Abbildung 61:</b> Ausbeute einzelner Analyten bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen (SL)	61
<b>Abbildung 62: Py13:</b> 2D Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ , Bereich $t_1$ 147 - 2254 s, $t_2$ 0,79 - 2,62 s, $m/z$ 50-500.....	62
<b>Abbildung 63: Py13:</b> 1D Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ ; <b>Py14:</b> 1D Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 800^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ ; <b>Py15:</b> 1D Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 2\text{s}$ , Injekt. V. = 2 $\mu\text{L}$ , $c = 17\text{ mg/mL}$ .....	63
<b>Abbildung 64:</b> schematischer Aufbau der Ofenpyrolyse.....	67
<b>Abbildung 65:</b> Ofenpyrolyse von OS bei verschiedenen $\text{N}_2$ -Flows, Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15\text{ min}$ , $m = 3\text{ g}$ .....	68
<b>Abbildung 66:</b> Ofenpyrolyse von OS bei verschiedenen Temperaturen, Bedingungen: $t_p = 15\text{ min}$ , $m = 3\text{ g}$ , $\text{N}_2$ -Flow = 150 ml/min .....	70
<b>Abbildung 67:</b> Organosolv-Lignin, Organosolv-Kohle und Pyrolyseöl nach Pyrolyse bei $500^\circ\text{C}$ .....	71
<b>Abbildung 68: Aq4:</b> 1D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15\text{ min}$ , Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200\text{ }\mu\text{g/mg}$ ; <b>Aq5:</b> 1D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 800^\circ\text{C}$ , $t_p = 15\text{ min}$ , Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200\text{ }\mu\text{g/mg}$ ; <b>Aq6:</b> 1D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 15\text{ min}$ , Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200\text{ }\mu\text{g/mg}$ .....	71
<b>Abbildung 69: Aq4:</b> 2D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15\text{ min}$ , Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200\text{ }\mu\text{g/mg}$ , Bereich $t_1$ 300 - 2500 s, $t_2$ 0,97 - 4,23 s, $m/z$ 50-500.....	72
<b>Abbildung 70: Aq6:</b> 2D Pyrolyseöl Organosolv-Lignin; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 15\text{ min}$ , Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200\text{ }\mu\text{g/mg}$ , Bereich $t_1$ 432 - 3324 s, $t_2$ 1,38 - 5,89 s, $m/z$ 50-500.....	73
<b>Abbildung 71:</b> Von Benzol zu Graphit <sup>[169][170]</sup> .....	73
<b>Abbildung 72:</b> MALDI/TOF-MS Massenspektrum von OS Pyrolyseöl bei $500^\circ\text{C}$ , Laserstärke: 60 %, ohne Matrix, positiv Modus .....	74
<b>Abbildung 73:</b> Ofenpyrolyse von SL pH 2 gefällt bei verschiedenen Temperaturen, Bedingungen: $t_p = 15\text{ min}$ , $m = 3\text{ g}$ , $\text{N}_2$ -Flow = 150 ml/min.....	76
<b>Abbildung 74:</b> Vergleich der Fällung und Trocknung des Sulfatlignins .....	77

<b>Abbildung 75: Aq7:</b> 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ ; <b>Aq8:</b> 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen: $T_p = 800^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ , <b>Aq9:</b> 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ .....	78
<b>Abbildung 76: Aq7:</b> 2D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ , Bereich $t_1$ 390 - 2874 s, $t_2$ 1,09 - 3,66 s, m/z 50-500 .....	79
<b>Abbildung 77: Aq9:</b> 2D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ , Bereich $t_1$ 516 - 2672 s, $t_2$ 1,18 - 4,18 s, m/z 50-500 .....	80
<b>Abbildung 78:</b> MALDI/TOF-MS Massenspektrum von Sulfatlignin pH2 gefälltem Pyrolyseöl bei $500^\circ\text{C}$ , Laserstärke: 48 %, Matrix Sinapinsäure in Methanol ( $c=10$ $\text{mg}/\text{mL}$ ), positiv Modus .....	81
<b>Abbildung 79:</b> Ofenpyrolyse von SL getrocknet bei verschiedenen Temperaturen, Bedingungen: $t_p = 15$ min, $m = 6$ g, $\text{N}_2$ -Flow = 150 $\text{ml}/\text{min}$ .....	83
<b>Abbildung 80: Aq7:</b> 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (pH2 gefällt); Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ ; <b>Aq10:</b> 1D Pyrolyseöl Sulfatlignin (getrocknet); Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ .....	84
<b>Abbildung 81:</b> Ofenpyrolyse von Lignosulfonat bei verschiedenen Temperaturen, Bedingungen: $t_p = 15$ min, $m = 3$ g, $\text{N}_2$ -Flow = 150 $\text{ml}/\text{min}$ .....	85
<b>Abbildung 82:</b> Lignosulfonat, Lignosulfonat-Kohle und Pyrolyseöl nach Pyrolyse bei $500^\circ\text{C}$	86
<b>Abbildung 83: Aq12:</b> 1D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ ; <b>Aq13:</b> 1D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 800^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ , <b>Aq14:</b> 1D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ .....	86
<b>Abbildung 84: Aq12:</b> 2D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 500^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ , Bereich $t_1$ 300 - 1821 s, $t_2$ 1,03 - 3,34 s, m/z 50-500 .....	87
<b>Abbildung 85: Aq14:</b> 2D Pyrolyseöl Lignosulfonat; Bedingungen: $T_p = 1000^\circ\text{C}$ , $t_p = 15$ min, Injekt. V. = 1 $\mu\text{L}$ , $c_{\text{Öl}} = 200$ $\mu\text{g}/\text{mg}$ , Bereich $t_1$ 858 - 2478 s, $t_2$ 1,30 - 3,24 s, m/z 50-500 .....	88
<b>Abbildung 86:</b> MALDI/TOF-MS Massenspektrum von Lignosulfonat Pyrolyseöl bei $500^\circ\text{C}$ , Laserstärke: 48 %, Matrix Sinapinsäure in Methanol ( $c=10$ $\text{mg}/\text{mL}$ ), positiv Modus .....	89
<b>Abbildung 87:</b> Infrarot-Messung von a) Organosolv-Lignin und b) Organosolv Kohle bei $500^\circ\text{C}$ .....	92
<b>Abbildung 88:</b> Infrarot-Messung von a) Sulfat-Lignin (pH 2 gefällt) und b) Sulfat-Lignin (pH 2 gefällt) Kohle bei $500^\circ\text{C}$ .....	93
<b>Abbildung 89:</b> Produktzusammensetzung des Pyrolyseöls in Abhängigkeit von Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit .....	96
<b>Abbildung 90:</b> Syntheseroute $\beta$ -O-4'-Modellschubstanz 4 .....	105
<b>Abbildung 91:</b> Syntheseroute 5-5'-Modellschubstanz 8 .....	107
<b>Abbildung 92:</b> Kalibrierung der T-Widerstandsmessung ( $T_R$ ) .....	111
<b>Abbildung 93:</b> Probenaufgabe-Tools für flüssige und feste Proben.....	111
<b>Abbildung 94:</b> Pt-Filament mit Probe vor und nach der Messung .....	112

<b>Abbildung 95:</b> Temperatur-Messung mit Lichtdiode $T_D$ und Widerstandsmessung $T_R$ .....	112
<b>Abbildung 96:</b> Aufbau der Ofenpyrolyse .....	114
<b>Abbildung 97:</b> Kalibriergeraden für Schwefel, Magnesium, Calcium und Natrium .....	117
<b>Abbildung 98:</b> Laserenergie MALDI-TOF/MS.....	118
<b>Abbildung 99:</b> Kalibriergerade Benzol [51] .....	155
<b>Abbildung 100:</b> Kalibriergerade p-/o-Xylol [91].....	155
<b>Abbildung 101:</b> Kalibriergerade Styrol [104] .....	156
<b>Abbildung 102:</b> Kalibriergerade Toluol [91] .....	156
<b>Abbildung 103:</b> Kalibriergerade Furfural [95] .....	156
<b>Abbildung 104:</b> Kalibriergerade Eugenol [164] .....	156
<b>Abbildung 105:</b> Kalibriergerade Guajacol [81] .....	156
<b>Abbildung 106:</b> Kalibriergerade Vanillin [151] .....	156
<b>Abbildung 107:</b> Kalibriergerade 4-Methylguajacol [123] .....	156
<b>Abbildung 108:</b> Kalibriergerade 4-Vinylguajacol [77].....	156
<b>Abbildung 109:</b> Kalibriergerade Iso-Eugenol [77] .....	157
<b>Abbildung 110:</b> Kalibriergerade Syringol [96] .....	157
<b>Abbildung 111:</b> Kalibriergerade Catechol [64] .....	157
<b>Abbildung 112:</b> Kalibriergerade 4-Methylsyringol [53] .....	157
<b>Abbildung 113:</b> Kalibriergerade 6-Methoxyeugenol [91] .....	157
<b>Abbildung 114:</b> Kalibriergerade Syringaldehyd [93] .....	157
<b>Abbildung 115:</b> Kalibriergerade p-Coniferylaldehyd[178] .....	157
<b>Abbildung 116:</b> Kalibriergerade p-Sinapylaldehyd[208].....	157

## 9.2. Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Zusammensetzung von Laub- und Nadelholz <sup>[13]</sup> in % bezogen auf Trockenmasse des Holzes.....	3
<b>Tabelle 2:</b> Bindungstypenverteilung im Nadel- bzw. Laubholz <sup>[19][20][22]</sup> und deren Bindungsenergien <sup>[23]</sup> .....	5
<b>Tabelle 3:</b> Weltweite Zellstoffproduktion durch verschiedene Holzaufschlussverfahren (Stand 2000) <sup>[13]</sup> .....	7
<b>Tabelle 4:</b> Eigenschaften von technischen Ligninen <sup>[29]</sup> .....	19
<b>Tabelle 5:</b> betriebene Pyrolyse-Anlagen für Biomasse .....	25
<b>Tabelle 6:</b> Pyrolyse verschiedener Lignintypen und deren primäre Produktverteilung.....	26
<b>Tabelle 7:</b> Bedingungen für Py-GCxGC/TOF-MS Messungen.....	49
<b>Tabelle 8:</b> Quantifizierung bei der Py-GCxGC/TOF-MS Analytik von Organosolv-Lignin.....	53
<b>Tabelle 9:</b> Quantifizierung Py-GCxGC/TOF-MS Analytik vom pH 2 gefällten Sulfatlignin .....	60
<b>Tabelle 10:</b> Quantifizierung Py-GCxGC/TOF-MS Analytik von Lignosulfonat .....	64
<b>Tabelle 11:</b> Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Organosolv-Lignins, in Prozent bezogen auf die Ölausbeute .....	75
<b>Tabelle 12:</b> Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Sulfatlignins (pH2 gefällt), in Prozent bezogen auf die Ölausbeute.....	82
<b>Tabelle 13:</b> Vergleich der primären Produktausbeuten von Sulfatlignin (SL) pH 2 gefällt und getrocknet, Ausbeuten bezogen auf die Trockenmasse der Ablauge .....	83
<b>Tabelle 14:</b> Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Lignosulfonats (DL) in Prozent bezogen auf die Ölausbeute .....	90
<b>Tabelle 15:</b> Aschegehalt und ICP-OES Ergebnisse von technischen Ligninen und der Pyrolysekohle bei 500 °C .....	91
<b>Tabelle 16:</b> Herkunft und Reinheit der verwendeten Chemikalien.....	103
<b>Tabelle 17:</b> Geräte- und Methodenparameter für GCxGC/TOF-MS Messungen .....	115
<b>Tabelle 18:</b> Geräte- und Methodenparameter für Py-GCxGC/TOF-MS Messungen .....	116
<b>Tabelle 19:</b> Bedingungen für den Mircowellenaufschluss.....	116
<b>Tabelle 20:</b> Messbedingungen ICP-OES .....	117
<b>Tabelle 21:</b> Qualifizierung Py1: Vanillin $T_p = 400\text{ °C}$ .....	134
<b>Tabelle 22:</b> Qualifizierung Py2: $\beta$ -O-4'-Modellschubstanz $T_p = 400\text{ °C}$ .....	134
<b>Tabelle 23:</b> Qualifizierung Py3: 5-5'-Modellschubstanz $T_p = 400\text{ °C}$ .....	134
<b>Tabelle 24:</b> Qualifizierung Py4, Huminsäure $T_p = 500\text{ °C}$ .....	134
<b>Tabelle 25:</b> Qualifizierung Py6, Organosolv-Lignin (OS) $T_p = 500\text{ °C}$ .....	135
<b>Tabelle 26:</b> Qualifizierung Py7, Organosolv-Lignin (OS) $T_p = 800\text{ °C}$ .....	136
<b>Tabelle 27:</b> Qualifizierung Py8, Organosolv-Lignin (OS) $T_p = 1000\text{ °C}$ .....	138
<b>Tabelle 28:</b> Qualifizierung Py9, Sulfatlignin (SL getrocknet) $T_p = 500\text{ °C}$ .....	139
<b>Tabelle 29:</b> Qualifizierung Py10, Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) $T_p = 500\text{ °C}$ .....	139
<b>Tabelle 30:</b> Qualifizierung Py11, Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) $T_p = 800\text{ °C}$ .....	141
<b>Tabelle 31:</b> Qualifizierung Py12, Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) $T_p = 1000\text{ °C}$ .....	142
<b>Tabelle 32:</b> Qualifizierung Py13, Lignosulfonat (DL) $T_p = 500\text{ °C}$ .....	143
<b>Tabelle 33:</b> Qualifizierung Py14, Lignosulfonat (DL) $T_p = 800\text{ °C}$ .....	144

<b>Tabelle 34:</b> Qualifizierung Py15, Lignosulfonat (DL) $T_p = 1000\text{ °C}$ .....	145
<b>Tabelle 35:</b> Qualifizierung Aq1, Vanillin.....	146
<b>Tabelle 36:</b> Qualifizierung Aq2, $\beta$ -O-4'-Modellschubstanz.....	146
<b>Tabelle 37:</b> Qualifizierung Aq3, 5-5'-Modellschubstanz.....	146
<b>Tabelle 38:</b> Qualifizierung Aq4, Pyrolyseöl von Organosolv-Lignin (OS) bei $T_p = 500\text{ °C}$ .....	147
<b>Tabelle 39:</b> Qualifizierung Aq5, Pyrolyseöl von Organosolv-Lignin (OS) bei $T_p = 800\text{ °C}$ .....	148
<b>Tabelle 40:</b> Qualifizierung Aq6, Pyrolyseöl von Organosolv-Lignin (OS) bei $T_p = 1000\text{ °C}$ .....	149
<b>Tabelle 41:</b> Qualifizierung Aq7, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) bei $T_p = 500\text{ °C}$ .	150
<b>Tabelle 42:</b> Qualifizierung Aq8, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) bei $T_p = 800\text{ °C}$ .	151
<b>Tabelle 43:</b> Qualifizierung Aq9, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) bei $T_p = 1000\text{ °C}$ .....	152
<b>Tabelle 44:</b> Qualifizierung Aq10, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (getrocknet) bei $T_p = 500\text{ °C}$ ...	152
<b>Tabelle 45:</b> Qualifizierung Aq11, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (getrocknet) bei $T_p = 1000\text{ °C}$ .	153
<b>Tabelle 46:</b> Qualifizierung Aq12, Pyrolyseöl von Lignosulfonat (DL) bei $T_p = 500\text{ °C}$ .....	154
<b>Tabelle 47:</b> Qualifizierung Aq13, Pyrolyseöl von Lignosulfonat (DL) bei $T_p = 800\text{ °C}$ .....	154
<b>Tabelle 48:</b> Qualifizierung Aq14, Pyrolyseöl von Lignosulfonat (DL) bei $T_p = 1000\text{ °C}$ .....	155
<b>Tabelle 49:</b> Rohdaten für Quantifizierung der Py-GCxGC-TOF/MS Analytik des Organosolv-Lignins (OS).....	158
<b>Tabelle 50:</b> Rohdaten für Quantifizierung der Py-GCxGC-TOF/MS Analytik des Sulfatlignins (SL pH 2 gefällt) .....	158
<b>Tabelle 51:</b> Rohdaten für Quantifizierung der Py-GCxGC-TOF/MS Analytik des Lignosulfonats (DL) .....	159
<b>Tabelle 52:</b> Rohdaten für Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Organosolv-Lignins (OS) .....	159
<b>Tabelle 53:</b> Rohdaten für Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Sulfatlignins (SL pH 2 gefällt).....	160
<b>Tabelle 54:</b> Rohdaten für Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Sulfatlignins (SL getrocknet).....	161
<b>Tabelle 55:</b> Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Sulfatlignins (SL getrocknet) in Prozent bezogen auf die Ölausbeute .....	161
<b>Tabelle 56:</b> Rohdaten für Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Lignosulfonats (DL).....	162
<b>Tabelle 57:</b> Infrarot-Messung von Organosolv-Lignin .....	162
<b>Tabelle 58:</b> Infrarot-Messung von der Kohle des Organosolv-Lignins nach $500\text{ °C}$ Pyrolyse.	162
<b>Tabelle 59:</b> Infrarot-Messung von Sulfat-Lignin (pH 2 gefällt).....	163
<b>Tabelle 60:</b> Infrarot-Messung von der Kohle des Sulfat-Lignins (pH 2 gefällt) nach $500\text{ °C}$ Pyrolyse .....	163

### 9.3. Qualifizierung der Py-GCxGC/TOF-MS Messungen (Py)

**Tabelle 21:** Qualifizierung Py1: Vanillin  $T_p = 400\text{ °C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Guajacol	760	1,47	124	933	53/ <b>81</b> /109/124
2	Vanillin	1024	1,96	152	939	53/81/109/ <b>151</b>

**Tabelle 22:** Qualifizierung Py2:  $\beta$ -O-4'-Modellsubstanz  $T_p = 400\text{ °C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	2-Methyl-1-propen	220	0,91	56	953	50/ <b>56</b>
2	Guajacol	776	1,48	124	952	53/ <b>81</b> /109/124
3	Vanillin	1044	1,84	152	955	53/81/109/ <b>151</b>
4	2-((2-methoxyphenoxy)methyl)-3-methylbutansäure	1200	1,53	238	-	<b>57</b> /77/95/109/123/137/181/238
5	4-Formyl-2-methoxyphenyl-benzoat	1516	2,23	256	-	51/77/ <b>105</b> /256

**Tabelle 23:** Qualifizierung Py3: 5-5'-Modellsubstanz  $T_p = 400\text{ °C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	1,2-Dimethoxybenzol	820	1,52	138	577	77/95/123/ <b>138</b>
2	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethanon	1156	1,79	180	931	79/137/ <b>165</b> /180
3	5-methoxy-5',6,6'-trioxo-[1,1'-bi(cyclohexane)]-1,1',3,3'-tetraene-3,3'-dicarbaldehyde	1612	2,18	286	-	51/ <b>77</b> /92/151/226/257/286
4	6'-hydroxy-5'-methoxy-5,6-dioxo-5,6-dihydro-[1,1'-biphenyl]-3,3'-dicarbaldehyde	1636	2,18	286	-	51/ <b>77</b> /92/151/226/257/286
5	5,5'-Bivanillin	1684	2,46	302	-	51/77/137/ <b>165</b> /302

**Tabelle 24:** Qualifizierung Py4, Huminsäure  $T_p = 500\text{ °C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Schwefeldioxid	198	1,21	64	951	50/ <b>64</b>
2	Chlormethan	203	0,92	50	987	<b>50</b> /52
3	3-Buten-1-ol	234	1,06	72	-	56/ <b>58</b> /72
4	Kohlendisulfid	257	1,11	76	999	<b>76</b> /78
5	Essigsäure	284	1,23	60	907	<b>60</b>



6	Phenol	936	1,96	94	945	55/66/ <b>94</b>
7	Guajacol	1152	2,25	124	941	53/ <b>81</b> /109/124
8	2-Methoxy-4-methylphenol	1341	2,23	138	936	67/95/ <b>123</b> /138
9	1,2-Benzoldiol	1341	2,32	110	923	64/81/92/ <b>110</b>
10	2-Methoxy-4-vinylphenol	1544	2,46	150	943	77/107/ <b>135</b> /150
11	Syringol	1602	2,70	154	966	65/96/111/139/ <b>154</b>
12	2,6-Dimethoxy-4-methylphenol	1746	2,64	168	-	53/107/125/153/ <b>168</b>
13	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon	1809	3,06	166	917	52/123/ <b>151</b> /166
14	5,6-Dimethyl-1H-benzotriazol	1809	3,42	147	824	91/104/ <b>118</b> /132/147

### 9.3.1. Organosolv-Lignin (OS)

**Tabelle 25:** Qualifizierung Py6, Organosolv-Lignin (OS)  $T_p = 500\text{ °C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Oxalaldehyd	207	1,01	58	974	56/ <b>58</b>
2	3-Buten-1-ol	230	1,12	72	-	56/ <b>58</b> /72
3	Essigsäure	293	1,29	60	999	<b>60</b>
4	Acetoxyessigsäure	522	1,89	118	781	60/ <b>73</b> /74/86
5	Furfural	648	2,09	96	960	67/ <b>95</b> /96
6	4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-on <sup>[187]</sup>	972	2,55	114	-	<b>58</b> /85/114
7	Guajacol	1152	2,26	124	946	53/ <b>81</b> /109/124
8	2-Methoxy-4-methylphenol	1337	2,27	138	962	67/95/ <b>123</b> /138
9	3-Methoxy-1,2-benzoldiol	1458	2,58	140	964	51/97/ <b>125</b> /140
10	2-Methoxy-4-vinylphenol	1544	2,46	150	964	77/107/ <b>135</b> /150
11	Ethylpentofuranosid	1593	2,94	178	880	<b>60</b> /73/88/114/147
12	Syringol	1598	2,77	154	975	65/96/111/139/ <b>154</b>
13	Ethylpentofuranosid	1652	3,09	178	857	<b>60</b> /73/88/114/147
14	Vanillin	1679	3,19	152	933	53/81/109/ <b>151</b>
15	Ethylglucopyranosid	1692	2,64	208	-	<b>60</b> /73/88/144
16	2,6-Dimethoxy-4-methylphenol	1746	2,68	168	-	53/107/125/153/ <b>168</b>
17	<i>trans</i> -Isoeugenol	1751	2,55	164	956	55/77/103/149/ <b>164</b>
18	2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol	1917	2,84	180	-	77/91/137/165/ <b>180</b>

19	6-Methoxyeugenol	1967	2,66	194	927	91/119/179/ <b>194</b>
20	2,6-Dimethoxy-4-( <i>cis</i> -1-propenyl)phenol	2034	2,76	194	881	91/119/179/ <b>194</b>
21	Syringaldehyd	2052	3,58	182	871	65/93/111/139/ <b>182</b>
22	2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)acetaldehyd	2106	3,33	196	-	53/106/123/ <b>167</b> /196
23	<i>p</i> -Coniferylaldehyd	2147	3,63	178	970	<b>77</b> /107/135/147/178
24	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanon	2142	3,38	196	950	67/153/ <b>181</b> /196
25	<i>p</i> -Coniferylalkohol	2151	3,38	180	898	91/124/ <b>137</b> /180
26	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-on	2192	3,22	210	-	106/123/ <b>167</b> /210
27	4-(Propin-1-yl)syringol <sup>[187]</sup>	2079	3,16	192	-	89/117/131/149/177/ <b>192</b>
28	2,6-Dimethoxy-4-( <i>trans</i> -1-propenyl)phenol	2102	2,88	194	866	91/119/179/ <b>194</b>
29	<i>p</i> -Sinapylaldehyd	2444	3,85	208	894	91/137/165/180/ <b>208</b>
30	3-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propanal	2448	3,74	210	-	77/149/ <b>167</b> /181/210
31	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)pentan-2-on <sup>[187]</sup>	2475	3,07	238	-	<b>77</b> /91/149/177/209/238

Tabelle 26: Qualifizierung Py7, Organosolv-Lignin (OS)  $T_p = 800\text{ }^\circ\text{C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	1,3-Butadien	212	0,93	54	919	50/53/ <b>54</b>
2	3-Buten-1-ol	228	1,08	72	-	56/ <b>58</b> /72
3	1,3-Cyclopentadien	252	1,04	66	837	51/65/ <b>66</b>
4	2-Penten	236	0,98	70	-	55/ <b>67</b> /70
5	Essigsäure	288	1,30	60	999	<b>60</b>
6	5-Methyl-1,3-cyclopentadien	336	1,19	80	903	51/65/ <b>79</b> /80
7	Benzol	356	1,31	78	971	51/63/ <b>78</b>
8	Toluol	520	1,49	92	970	51/65/ <b>91</b> /92
9	Furfural	644	2,11	96	954	67/ <b>95</b> /96
10	Ethylbenzol	700	1,59	106	962	51/65/ <b>91</b> /106
11	<i>p</i> -Xylol	716	1,60	106	969	65/77/ <b>91</b> /106
12	Styrol	760	1,76	104	957	51/63/78/ <b>104</b>
13	Phenol	936	2,01	94	958	55/66/ <b>94</b>

14	2-Methylphenol	1080	2,06	108	959	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
15	3-Methylphenol	1116	2,12	108	946	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
16	Guajacol	1152	2,25	124	963	53/ <b>81</b> /109/124
17	2,4-Dimethylphenol	1252	2,16	122	952	77/91/ <b>107</b> /122
18	1,2-Benzoldiol	1336	2,37	110	945	64/81/92/ <b>110</b>
19	3-Methyl-1,2-benzoldiol	1448	2,43	124	965	51/ <b>78</b> /95/106/124
20	4-Methyl-1,2-benzoldiol	1492	2,47	124	954	51/78/95/106/ <b>124</b>
21	2-Methoxy-4-vinylphenol	1540	2,47	150	957	77/107/ <b>135</b> /150
22	Ethylpentofuranosid	1596	2,90	178	875	<b>60</b> /73/88/114/147
23	Syringol	1600	2,75	154	847	65/96/111/139/ <b>154</b>
24	Ethylpentofuranosid	1652	3,01	178	879	<b>60</b> /73/88/114/147
25	Vanillin	1680	3,18	152	970	53/81/109/ <b>151</b>
26	Ethylglucopyranosid	1692	2,64	208	-	<b>60</b> /73/88/144
27	<i>trans</i> -Isoeugenol	1752	2,56	164	946	55/77/103/149/ <b>164</b>
28	2,6-Dimethoxy-4-methylphenol	1744	2,68	168	-	53/107/125/153/ <b>168</b>
29	2-Methoxy-4-propylphenol	1768	3,01	166	910	77/94/122/ <b>137</b> /166
30	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon	1808	3,09	166	944	52/123/ <b>151</b> /166
31	2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol	1916	2,84	180	-	77/91/137/165/ <b>180</b>
32	Syringaldehyd	2048	3,63	182	902	65/93/111/139/ <b>182</b>
33	2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)acetaldehyd	2104	3,33	196	-	53/106/123/ <b>167</b> /196
34	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanon	2144	3,39	196	951	67/153/ <b>181</b> /196
35	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-on	2188	3,24	210	-	106/123/ <b>167</b> /210
36	2,6-Dimethoxy-4-( <i>trans</i> -1-propenyl)phenol	2100	2,89	194	890	91/119/179/ <b>194</b>
37	<i>p</i> -Sinapylaldehyd	2440	3,86	208	878	91/137/165/180/ <b>208</b>
38	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)pentan-2-on <sup>[187]</sup>	2472	3,10	238	-	<b>77</b> /91/149/177/209/2 38

**Tabelle 27:** Qualifizierung Py8, Organosolv-Lignin (OS)  $T_p = 1000\text{ °C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	1,3-Butadien	212	0,93	54	936	50/53/ <b>54</b>
2	3-Buten-1-ol	230	1,07	72	-	56/ <b>58</b> /72
3	1,3-Cyclopentadien	252	1,05	66	831	51/65/ <b>66</b>
4	5-Methyl-1,3-cyclopentadien	338	1,20	80	916	51/65/ <b>79</b> /80
5	Benzol	356	1,34	78	880	51/63/ <b>78</b>
6	Toluol	522	1,50	92	915	51/65/ <b>91</b> /92
7	Ethylbenzol	702	1,60	106	955	51/65/ <b>91</b> /106
8	p-Xylol	720	1,60	106	971	65/77/ <b>91</b> /106
9	Ethylbenzol	734	1,78	102	968	50/76/ <b>102</b>
10	Styrol	761	1,78	104	918	51/63/78/ <b>104</b>
11	Phenol	936	2,03	94	922	55/66/ <b>94</b>
12	1-Ethynyl-2-methylbenzol	1071	2,12	116	904	50/63/89/ <b>115</b> /116
13	2-Methylphenol	1080	2,08	108	953	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
14	3-Methylphenol	1116	2,12	108	947	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
15	Naphthalin	1332	2,50	128	911	51/63/74/102/ <b>128</b>
16	1,2-Benzoldiol	1337	2,35	110	946	64/81/92/ <b>110</b>
17	Ethylpentofuranosid	1593	2,94	178	883	<b>60</b> /73/88/114/147
18	Syringol	1598	2,73	154	984	65/96/111/139/ <b>154</b>
19	Ethylpentofuranosid	1652	3,06	178	857	<b>60</b> /73/88/114/147
20	Vanillin	1679	3,17	152	921	53/81/109/ <b>151</b>
21	Ethylglucopyranosid	1692	2,63	208	-	<b>60</b> /73/88/144
22	Biphenylen	1764	3,04	152	937	63/76/98/126/ <b>152</b>
23	4-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-2-on	1818	2,50	130	-	<b>69</b> /73/86/97/114/130
24	2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol	1917	2,81	180	-	77/91/137/165/ <b>180</b>
25	Syringaldehyd	2048	3,60	182	873	65/93/111/139/ <b>182</b>
26	2,6-Dimethoxy-4-(trans-1-propenyl)phenol	2102	2,85	194	874	91/119/179/ <b>194</b>
27	2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)acetaldehyd	2106	3,30	196	-	53/106/123/ <b>167</b> /196
28	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanon	2142	3,35	196	957	67/153/ <b>181</b> /196
29	p-Coniferylaldehyd	2147	3,60	178	969	<b>77</b> /107/135/147/178

9.3.2. Sulfatlignin (SL)Tabelle 28: Qualifizierung Py9, Sulfatlignin (SL getrocknet)  $T_p = 500\text{ °C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	3-Buten-1-ol	214	1,05	72	-	56/58/72
2	Dimethylsulfid	221	1,03	62	876	58/62
3	1-Penten-3-ol	270	1,18	86	-	57/72/86
4	5-Methyl-1,3-cyclopentadien	315	1,14	80	934	51/65/79/80
5	Dimethyldisulfid	452	1,50	94	982	61/64/79/94
6	Toluol	494	1,38	92	958	51/65/91/92
7	Cyclopentanon	532	1,77	84	974	55/56/84
8	2-Methylcyclopentanon	627	1,71	98	918	55/69/83/98
9	2-Cyclopenten-1-on	613	2,04	82	949	53/54/81/82
10	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	760	1,93	96	955	53/67/96
11	Dimethyltrisulfan	896	1,89	126	939	64/79/11/126
12	Phenol	928	1,77	94	955	55/66/94
13	2-Methylphenol	1071	1,77	108	949	51/77/79/90/107/108
14	Guajacol	1141	1,87	124	957	53/81/109/124
15	2-Methoxy-4-methylphenol	1341	1,80	138	964	67/95/123/138
16	2-Methoxy-4-ethylphenol	1495	1,76	152	967	77/91/122/137/152
17	2-Methoxy-4-vinylphenol	1551	1,88	150	965	77/107/135/150
18	Eugenol	1628	1,78	164	890	55/77/103/149/164
19	<i>trans</i> -Isoeugenol	1771	1,86	164	926	55/77/103/149/164

Tabelle 29: Qualifizierung Py10, Sulfatlignin (SL pH2 gefällt)  $T_p = 500\text{ °C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Chlormethan	207	0,93	50	994	50/52
2	3-Buten-1-ol	234	1,07	72	-	56/58/72
3	Dimethylsulfid	248	1,06	62	794	58/62
4	Kohlendisulfid	257	1,11	76	994	76/78
5	5-Methyl-1,3-cyclopentadien	342	1,18	80	857	51/65/79/80
6	2-Methylfuran	302	1,15	82	960	53/81/82
7	Toluol	527	1,47	92	946	51/65/91/92
8	3-Methylthiophen	536	1,55	98	920	69/97/98
9	2-Cyclopenten-1-on	657	2,18	82	925	53/54/81/82

10	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	801	2,09	96	834	53/ <b>67</b> /96
11	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on	833	2,22	98	862	<b>55</b> /69/98
12	Dimethyltrisulfan	932	2,10	126	922	64/79/11/ <b>126</b>
13	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on	1035	2,27	112	902	<b>55</b> /69/83/84/97/112
14	Phenol	945	1,96	94	937	55/66/ <b>94</b>
15	2-Methylphenol	1089	2,02	108	939	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
16	3-Methylphenol	1125	2,07	108	920	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
17	Guajacol	1157	2,29	124	945	53/ <b>81</b> /109/124
18	Hexan-3-ol	1166	3,13	116	-	<b>57</b> /71/87/116
19	2-Methoxy-5-methylphenol	1323	2,18	138	873	67/95/ <b>123</b> /138
20	2-Methoxy-4-methylphenol	1346	2,25	138	953	67/95/ <b>123</b> /138
21	3-Methyl-1,2-benzoldiol	1454	2,39	124	951	51/ <b>78</b> /95/106/124
22	2-Methoxy-4-ethylphenol	1490	2,21	152	923	77/91/122/ <b>137</b> /152
23	4-Methyl-1,2-benzoldiol	1503	2,41	124	943	51/78/95/106/ <b>124</b>
24	2-Methoxy-4-vinylphenol	1548	2,47	150	959	77/107/ <b>135</b> /150
25	Eugenol	1620	2,29	164	918	55/77/103/149/ <b>164</b>
26	<i>cis</i> -Isoeugenol	1697	2,40	164	932	55/77/103/149/ <b>164</b>
27	<i>trans</i> -Isoeugenol	1760	2,52	164	938	55/77/103/149/ <b>164</b>
28	Vanillin	1688	3,09	152	935	53/81/109/ <b>151</b>
29	2-Methoxy-4-propylphenol	1773	2,97	166	893	77/94/122/ <b>137</b> /166
30	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon	1818	3,03	166	921	52/123/ <b>151</b> /166
31	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-2-on	1881	2,90	180	846	77/122/ <b>137</b> /165/180
32	Homovanillinsäure	2039	2,98	182	764	65/94/122/ <b>137</b> /182

**Tabelle 30:** Qualifizierung Py11, Sulfatlignin (SL pH2 gefällt)  $T_p = 800\text{ °C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Schwefeldioxid	50	0,93	64	963	50/64
2	Chlormethan	207	0,93	50	976	50/52
3	3-Buten-1-ol	234	1,08	72	-	56/58/72
4	2-Penten	243	0,98	70	-	55/67/70
5	Kohlendisulfid	257	1,11	76	995	76/78
6	1,3-Cyclopentadien	275	1,04	66	781	51/65/66
7	4-Penten-1-ol	288	1,24	86	-	55/70/86
8	2-Methylfuran	302	1,14	82	962	53/81/82
9	5-Methyl-1,3-cyclopentadien	342	1,19	80	920	51/65/79/80
10	Benzol	365	1,30	78	958	51/63/78
11	Toluol	527	1,55	92	915	51/65/91/92
12	2-Cyclopenten-1-on	657	2,18	82	937	53/54/81/82
13	Ethylbenzol	711	1,57	106	951	51/65/91/106
14	<i>p</i> -Xylol	729	1,58	106	952	65/77/91/106
15	Styrol	774	1,73	104	930	51/63/78/104
16	<i>o</i> -Xylol	774	1,65	106	910	51/65/77/91/106
17	1-Formyl-1,3-cyclopentadien	752	2,12	94	-	65/66/94
18	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	806	2,07	96	927	53/67/96
19	Phenol	945	2,00	94	951	55/66/94
20	2-Methylphenol	1089	2,05	108	946	51/77/79/90/107/108
21	3-Methylphenol	1125	2,10	108	927	51/77/79/90/107/108
22	Guajacol	1161	2,24	124	913	53/81/109/124
23	2,3-Dimethylphenol	1265	2,13	122	929	51/77/91/107/122
24	3-Ethylphenol	1296	2,13	122	917	51/77/91/107/122
25	Hexan-3-ol	1166	3,09	116	-	57/71/87/116
26	1,2-Benzoldiol	1346	2,34	110	926	64/81/92/110
27	2-Methoxy-4-methylphenol	1346	2,25	138	929	67/95/123/138
28	2,3-Dihydro-1-benzofuran	1386	2,33	120	819	65/91/120
29	3-Methyl-1,2-benzoldiol	1458	2,38	124	950	51/78/95/106/124
30	2-Ethyl-6-methylphenol	1418	2,16	136	930	77/91/121/136
31	2-Methoxy-4-ethylphenol	1499	2,18	152	790	77/91/122/137/152
32	4-Methyl-1,2-benzoldiol	1503	2,43	124	948	51/78/95/106/124
33	2-Methoxy-4-vinylphenol	1553	2,43	150	943	77/107/135/150

34	4-Ethylcatechol	1652	2,46	138	947	51/77/ <b>123</b> /138
35	Eugenol	1620	2,29	164	924	55/77/103/149/ <b>164</b>
36	<i>cis</i> -Isoeugenol	1701	2,39	164	925	55/77/103/149/ <b>164</b>
37	<i>trans</i> -Isoeugenol	1764	2,49	164	930	55/77/103/149/ <b>164</b>
38	Vanillin	1688	3,10	152	939	53/81/109/ <b>151</b>
39	2-Methoxy-4-propylphenol	1778	2,94	166	895	77/94/122/ <b>137</b> /166
40	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon	1818	3,05	166	922	52/123/ <b>151</b> /166
41	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-2-on	1881	2,90	180	844	77/122/ <b>137</b> /165/180
42	Homovanillinsäure	2043	2,95	182	764	65/94/122/ <b>137</b> /182

**Tabelle 31:** Qualifizierung Py12, Sulfatlignin (SL pH2 gefällt)  $T_p = 1000$  °C

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Schwefeldioxid	59	0,94	64	969	50/ <b>64</b>
2	1,3-Butadien	212	0,94	54	809	50/53/ <b>54</b>
3	Butan	234	1,08	58	-	56/ <b>58</b>
4	2-Penten	243	1,00	70	-	55/ <b>67</b> /70
5	1,3-Cyclopentadien	257	1,07	66	848	51/65/ <b>66</b>
6	5-Methyl-1,3-cyclopentadien	342	1,19	80	921	51/65/ <b>79</b> /80
7	Benzol	374	1,37	78	666	51/63/ <b>78</b>
8	Toluol	527	1,51	92	933	51/65/ <b>91</b> /92
9	Ethylbenzol	711	1,58	106	954	51/65/ <b>91</b> /106
10	<i>p</i> -Xylol	729	1,59	106	951	65/77/ <b>91</b> /106
11	2-Cyclopenten-1-on	657	2,17	82	934	53/54/81/ <b>82</b>
12	Ethynylbenzol	743	1,76	102	943	50/76/ <b>102</b>
13	Styrol	774	1,75	104	934	51/63/78/ <b>104</b>
14	<i>o</i> -Xylol	779	1,64	106	930	51/65/77/ <b>91</b> /106
15	Phenol	945	1,99	94	937	55/66/ <b>94</b>
16	1-Benzofuran	986	2,01	118	859	63/89/90/ <b>118</b>
17	1-Methyl-3-vinylbenzol	981	1,79	118	930	63/91/115/ <b>117</b> /118
18	1 <i>H</i> -Inden	1080	2,09	116	889	63/74/89/ <b>115</b> /116
19	2-Methylphenol	1089	2,05	108	942	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
20	3-Methylphenol	1130	2,09	108	929	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
21	Guajacol	1161	2,22	124	928	53/ <b>81</b> /109/124
22	Naphthalin	1341	2,46	128	923	51/63/74/102/ <b>128</b>



23	1,2-Benzoldiol	1350	2,30	110	918	64/81/92/ <b>110</b>
24	2-Methoxy-4-vinylphenol	1553	2,42	150	938	77/107/ <b>135</b> /150
25	1-Methylnaphthalin	1530	2,50	142	907	63/89/115/141/ <b>142</b>
26	2-Methylnaphthalin	1562	2,56	142	902	63/89/115/141/ <b>142</b>
27	Vanillin	1688	3,08	152	937	53/81/109/ <b>151</b>
28	Biphenylen	1778	2,98	152	938	63/76/98/126/ <b>152</b>
29	2-Naphthol	1814	3,02	144	702	63/89/ <b>115</b> /144
30	Hexan-3-ol	1170	3,05	116	-	<b>57</b> /71/87/116

### 9.3.3. Lignosulfonat (DL)

**Tabelle 32:** Qualifizierung Py13, Lignosulfonat (DL)  $T_p = 500$  °C

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Schwefeldioxid	210	0,92	64	999	50/ <b>64</b>
2	3-Buten-1-ol	242	1,01	72	-	56/ <b>58</b> /72
3	Essigsäuremethylester	259	1,03	74	950	59/ <b>74</b>
4	Essigsäure	319	1,25	60	999	<b>60</b>
5	2-Methylfuran	308	1,06	82	971	<b>53</b> /81/82
6	Pentanal	546	1,93	86	953	57/ <b>58</b> /71/86
7	Furfural	658	1,75	96	951	67/ <b>95</b> /96
8	2-Furylmethanol	707	1,61	98	939	53/70/81/ <b>98</b>
9	2-Furanon	812	2,35	84	918	<b>55</b> /84
10	5-Methyl-2-furaldehyd	921	1,79	110	962	53/81/109/ <b>110</b>
11	Methyl 2-furoat	945	1,74	126	946	67/ <b>95</b> /126
12	Phenol	963	1,64	94	927	55/66/ <b>94</b>
13	Guajacol	1166	1,76	124	960	53/ <b>81</b> /109/124
14	2-Methoxy-4-methylphenol	1355	1,73	138	959	67/95/ <b>123</b> /138
15	3,4-Dimethoxytoluol	1425	1,75	152	942	77/91/109/137/ <b>152</b>
16	2-Methoxy-4-ethylphenol	1502	1,7	152	960	77/91/122/ <b>137</b> /152
17	2-Methoxy-4-vinylphenol	1558	1,82	150	964	77/107/ <b>135</b> /150
18	Eugenol	1628	1,74	164	933	55/77/103/149/ <b>164</b>
19	<i>cis</i> -Isoeugenol	1705	1,81	164	947	55/77/103/149/ <b>164</b>
20	<i>trans</i> -Isoeugenol	1768	1,85	164	950	55/77/103/149/ <b>164</b>
21	2-Methoxy-4-(propin-1-yl)phenol	1813	2,04	162	-	77/91/119/130/ <b>147</b> /1 62
22	2-Methoxy-3-(propin-1-	1824	2,03	162	-	77/91/119/130/ <b>147</b> /1

	yl)phenol					62
23	6-Methoxyeugenol	1981	1,95	194	924	91/119/179/ <b>194</b>
24	2,6-Dimethoxy-4-( <i>cis</i> -1-propenyl)phenol	2048	2,01	194	876	91/119/179/ <b>194</b>
25	4-Propin-1-ylsyringol <sup>[187]</sup>	2090	2,19	192	-	89/117/131/149/177/ <b>192</b>
26	3-Propin-1-ylsyringol <sup>[187]</sup>	2100	2,18	192	-	89/117/131/149/177/ <b>192</b>
27	2,6-Dimethoxy-4-( <i>trans</i> -1-propenyl)phenol	2111	2,06	194	875	91/119/179/ <b>194</b>
28	<i>p</i> -Coniferylaldehyd	2160	2,32	178	902	<b>77</b> /107/135/147/178

Tabelle 33: Qualifizierung Py14, Lignosulfonat (DL)  $T_p = 800$  °C

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Schwefeldioxid	210	0,92	64	951	50/ <b>64</b>
2	3-Buten-1-ol	242	1,02	72	-	56/ <b>58</b> /72
3	Kohlendisulfid	266	1,01	76	904	<b>76</b> /78
4	Essigsäure	312	1,25	60	999	<b>60</b>
5	2-Methylfuran	308	1,07	82	960	<b>53</b> /81/82
6	Benzol	371	1,17	78	965	51/63/ <b>78</b>
7	Toluol	536	1,29	92	961	51/65/ <b>91</b> /92
8	Furfural	655	1,77	96	942	67/ <b>95</b> /96
9	2-Furylmethanol	704	1,61	98	933	53/70/81/ <b>98</b>
10	Ethylbenzol	721	1,36	106	963	51/65/ <b>91</b> /106
11	<i>p</i> -Xylol	735	1,36	106	962	65/77/ <b>91</b> /106
12	Styrol	777	1,48	104	937	51/63/78/ <b>104</b>
13	2-Furanon	812	2,35	84	921	<b>55</b> /84
14	Methyl 2-furoat	942	1,75	126	924	67/ <b>95</b> /126
15	Phenol	959	1,65	94	948	55/66/ <b>94</b>
16	2-Methylphenol	1099	1,66	108	957	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
17	4-Methylphenol	1138	1,67	108	943	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
18	Guajacol	1166	1,76	124	954	53/ <b>81</b> /109/124
19	2-Methoxy-4-methylphenol	1355	1,72	138	911	67/95/ <b>123</b> /138
20	2-Methoxy-4-vinylphenol	1558	1,82	150	948	77/107/ <b>135</b> /150
21	Eugenol	1624	1,76	164	927	55/77/103/149/ <b>164</b>
22	<i>cis</i> -Isoeugenol	1705	1,81	164	943	55/77/103/149/ <b>164</b>
23	<i>trans</i> -Isoeugenol	1768	1,84	164	943	55/77/103/149/ <b>164</b>
24	2-Methoxy-4-(propin-1-	1813	2,03	162	-	77/91/119/130/ <b>147</b> /1

	yl)phenol					62
25	2-Methoxy-3-(propin-1-yl)phenol	1824	2,03	162	-	77/91/119/130/ <b>147</b> /1
26	6-Methoxyeugenol	1981	1,95	194	905	62 91/119/179/ <b>194</b>
27	2,6-Dimethoxy-4-( <i>cis</i> -1-propenyl)phenol	2048	2,01	194	874	91/119/179/ <b>194</b>
28	2,6-Dimethoxy-4-( <i>trans</i> -1-propenyl)phenol	2111	2,05	194	874	91/119/179/ <b>194</b>
29	4-Propin-1-ylsyringol <sup>[187]</sup>	2090	2,18	192	-	89/117/131/149/177/ <b>192</b>
30	3-Propin-1-ylsyringol <sup>[187]</sup>	2100	2,18	192	-	89/117/131/149/177/ <b>192</b>

Tabelle 34: Qualifizierung Py15, Lignosulfonat (DL) T<sub>p</sub> = 1000 °C

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Schwefeldioxid	210	0,91	64	951	50/ <b>64</b>
2	3-Buten-1-ol	242	1,01	72	-	56/ <b>58</b> /72
3	Furan	245	0,96	68	967	50/ <b>68</b>
4	Kohlendisulfid	266	1,03	76	964	<b>76</b> /78
5	2-Methylfuran	308	1,06	82	966	<b>53</b> /81/82
6	5-Methyl-1,3-cyclopentadien	350	1,08	80	910	51/65/ <b>79</b> /80
7	Benzol	371	1,18	78	941	51/63/ <b>78</b>
8	Thiophen	382	1,24	84	977	58/69/ <b>84</b>
9	Toluol	536	1,30	92	963	51/65/ <b>91</b> /92
10	Furfural	662	1,73	96	947	67/ <b>95</b> /96
11	Ethylbenzol	721	1,36	106	970	51/65/ <b>91</b> /106
12	<i>p</i> -Xylol	735	1,35	106	973	65/77/ <b>91</b> /106
13	Styrol	777	1,47	104	958	51/63/78/ <b>104</b>
14	<i>o</i> -Xylol	784	1,41	106	963	51/65/77/ <b>91</b> /106
15	Phenol	963	1,63	94	951	55/66/ <b>94</b>
16	1-Benzofuran	994	1,64	118	912	63/89/90/ <b>118</b>
17	1,2,4-Trithiolan	1176	2,18	124	890	60/76/ <b>78</b> /124
18	1-Propin-1-ylbenzol	1089	1,64	116	937	63/74/89/ <b>115</b> /116
19	2-Methylphenol	1103	1,65	108	956	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
20	4-Methylphenol	1141	1,66	108	944	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
21	Naphthalin	1348	1,80	128	951	51/63/74/102/ <b>128</b>
22	2-Methoxy-4-vinylphenol	1558	1,81	150	958	77/107/ <b>135</b> /150
23	<i>trans</i> -Isoeugenol	1768	1,83	164	945	55/77/103/149/ <b>164</b>

24	2-Methoxy-4-(propin-1-yl)phenol	1813	2,02	162	-	77/91/119/130/147/162
25	2-Methoxy-3-(propin-1-yl)phenol	1824	2,02	162	-	77/91/119/130/147/162
26	<i>trans</i> -Isoeugenol	2114	2,03	194	878	55/77/103/149/164

#### 9.4. Qualifizierung der GCxGC/TOF-MS Messungen (Aq)

**Tabelle 35:** Qualifizierung Aq1, Vanillin

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Vanillin	1024	1,97	152	960	53/81/109/151

**Tabelle 36:** Qualifizierung Aq2,  $\beta$ -O-4'-Modellsubstanz

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	2-Methyl-2-propanol	304	1,09	74	981	59
2	Ethylacetat	324	1,08	88	957	61/70/88
3	4-Formyl-2-methoxyphenyl-benzoat	1536	2,17	164	940	51/77/105/256
4	4-(1,3-dihydroxy-2-(2-methoxyphenoxy)propyl)-2-methoxyphenyl benzoat	2188	4,06	148	976	51/77/105/271/376

**Tabelle 37:** Qualifizierung Aq3, 5-5'-Modellsubstanz

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-ethanon	1188	1,74	180	913	79/137/165/180
2	1,2-Bis(3,4-dimethoxyphenyl)-1,2-ethandion	1316	1,92	330	863	51/79/137/165/196

**9.4.1. Organosolv-Lignin (OS)****Tabelle 38:** Qualifizierung Aq4, Pyrolyseöl von Organosolv-Lignin (OS) bei  $T_p = 500^\circ\text{C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Essigsäure	350	1,46	91	980	<b>60</b>
2	Propionsäure	435	1,36	74	784	55/57/73/ <b>74</b>
3	Furfural	633	2,29	96	964	67/ <b>95</b> /96
4	2-Furanon	809	2,69	84	935	<b>55</b> /84
5	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on	822	2,13	98	921	<b>55</b> /69/98
6	4-(hydroxymethyl)furan-2(5H)-on	899	2,31	114	-	<b>55</b> /71/86/114
7	Phenol	939	1,83	94	955	55/66/ <b>94</b>
8	4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-on	971	2,42	114	-	<b>58</b> /85/114
9	Salicylaldehyd	1065	2,15	122	790	65/76/93/104/ <b>122</b>
10	2-Methylphenol	1079	1,88	108	955	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
11	Guajacol	1151	2,15	124	945	53/ <b>81</b> /109/124
12	2,4-Dimethylphenol	1254	1,96	122	961	77/91/ <b>107</b> /122
13	2-Methoxy-4-methylphenol	1335	2,17	138	899	67/95/ <b>123</b> /138
14	1,2-Benzoldiol	1362	2,06	110	950	64/81/92/ <b>110</b>
15	5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd	1416	2,72	126	886	69/ <b>97</b> /109/126
16	4-Methoxy-1,2-benzoldiol	1448	2,49	140	-	51/97/ <b>125</b> /140
17	3-Methoxy-1,2-benzoldiol	1461	2,47	140	734	51/97/ <b>125</b> /140
18	Syringol	1601	2,71	154	904	65/96/111/139/ <b>154</b>
19	Ethylpentofuranosid	1628	2,44	178	862	<b>60</b> /73/88/114/147
20	Vanillin	1686	2,89	152	724	53/81/109/ <b>151</b>
21	2,6-Dimethoxy-4-methylphenol	1749	2,58	168	-	53/107/125/153/ <b>168</b>
22	<i>trans</i> -Isoeugenol	1754	2,29	164	960	55/77/103/149/ <b>164</b>
23	Levoglucosan	1835	3,30	162	925	<b>60</b> /73/85/93
24	4-Ethylsyringol	1826	2,28	182	761	67/93/124/139/167/ <b>182</b>
25	3,4-Dimethylsyringol	1862	2,37	182	-	53/77/107/139/ <b>167</b> /182
26	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-2-on	1871	2,68	180	849	77/122/ <b>137</b> /165/180
27	2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol	1916	2,56	180	-	77/91/137/165/ <b>180</b>

28	3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propanal	1947	2,68	180	-	52/108/123/ <b>151</b> /180
29	6-Methoxyeugenol	1965	2,41	194	936	91/119/179/ <b>194</b>
30	2,6-Dimethoxy-4-( <i>cis</i> -1-propenyl)phenol	2033	2,48	194	878	91/119/179/ <b>194</b>
31	2,6-Dimethoxy-4-( <i>trans</i> -1-propenyl)phenol	2096	2,69	194	891	91/119/179/ <b>194</b>
32	Syringaldehyd	2051	3,31	182	931	65/93/111/139/ <b>182</b>
33	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)ethanon	2145	3,15	196	926	67/153/ <b>181</b> /196
34	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propan-2-on	2190	3,09	210	-	106/123/ <b>167</b> /210
35	3-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propanal	2258	2,98	210	-	77/149/167/ <b>181</b> /210

**Tabelle 39:** Qualifizierung Aq5, Pyrolyseöl von Organosolv-Lignin (OS) bei  $T_p = 800^\circ\text{C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Essigsäure	363	1,22	59	966	<b>60</b>
2	Propionsäure	476	1,27	74	832	55/57/73/ <b>74</b>
3	Pyridin	516	1,40	79	983	52/ <b>79</b>
4	Toluol	525	1,30	92	955	51/65/ <b>91</b> /92
5	Furfural	656	1,85	96	964	67/ <b>95</b> /96
6	p-Xylol	728	1,35	106	964	65/77/ <b>91</b> /106
7	Styrol	764	1,59	104	939	51/63/78/ <b>104</b>
8	Phenol	953	1,81	94	956	55/66/ <b>94</b>
9	1-Methyl-3-vinylbenzol	971	1,61	118	940	63/91/115/ <b>117</b> /118
10	1 <i>H</i> -Inden	1070	1,88	116	886	63/74/89/ <b>115</b> /116
11	2-Methylphenol	1088	1,82	108	952	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
12	3-Methylphenol	1128	1,84	108	933	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
13	2,3-Dimethylphenol	1187	1,85	122	946	77/91/ <b>107</b> /122
14	1-Methyl-1 <i>H</i> -inden	1263	1,88	130	947	51/63/115/129/ <b>130</b>
15	2-Methyl-1 <i>H</i> -inden	1277	1,88	130	927	51/63/115/129/ <b>130</b>
16	3-Ethylphenol	1299	1,80	122	954	51/77/ <b>107</b> /122
17	Naphthalin	1331	2,18	128	889	51/63/74/102/ <b>128</b>
18	1,2-Benzoldiol	1358	1,95	110	952	64/81/92/ <b>110</b>
19	2-Naphthol	1412	1,98	144	849	63/89/ <b>115</b> /144
20	2,2'-Bifuran	1434	2,10	134	873	51/78/105/ <b>134</b>
21	5-Indanol	1506	1,98	134	818	77/91/105/133/ <b>134</b>

22	1-Methylnaphthalin	1515	2,15	142	894	63/89/115/141/ <b>142</b>
23	2-Methylnaphthalin	1542	2,18	142	906	63/89/115/141/ <b>142</b>
24	Biphenyl	1650	2,17	154	969	76/115/ <b>154</b>
25	Biphenylen	1763	2,55	152	926	63/76/98/126/ <b>152</b>
26	Dibenzofuran	1862	2,46	168	875	63/84/113/139/ <b>168</b>
27	Fluoren	1956	2,59	166	944	63/83/139/165/ <b>166</b>
28	Phenanthren	2217	3,09	178	971	76/89/152/ <b>178</b>
29	Anthracen	2231	3,07	178	962	76/89/152/ <b>178</b>
30	4H-Cyclopenta[def]phenanthren	2384	3,23	190	942	95/111/163/ <b>190</b>
31	Pyren	2555	3,44	202	880	74/88/101/150/174/2 <b>02</b>
32	Pyren	2573	3,61	202	916	74/88/101/150/174/2 <b>02</b>
33	Pyren	2609	3,77	202	923	74/88/101/150/174/2 <b>02</b>

**Tabelle 40:** Qualifizierung Aq6, Pyrolyseöl von Organosolv-Lignin (OS) bei  $T_p = 1000^\circ\text{C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Phenol	948	2,28	94	941	55/66/ <b>94</b>
2	Benzonitril	960	2,83	103	972	50/76/ <b>103</b>
3	1-Benzofuran	978	2,23	118	867	63/89/90/ <b>118</b>
4	1-Propin-1-ylbenzol	1062	2,75	116	914	63/74/89/ <b>115</b> /116
5	Naphthalin	1332	3,66	128	920	51/63/74/102/ <b>128</b>
6	1-Methylnaphthalin	1512	3,74	142	889	63/89/115/141/ <b>142</b>
7	2-Methylnaphthalin	1542	3,89	142	925	63/89/115/141/ <b>142</b>
8	Biphenyl	1644	4,42	154	885	76/115/ <b>154</b>
9	2-Vinylnaphthalin	1650	3,92	154	932	77/128/ <b>154</b>
10	Biphenylen	1758	2,97	152	924	63/76/98/126/ <b>152</b>
11	Dibenzofuran	1860	2,72	168	913	63/84/113/139/ <b>168</b>
12	Fluoren	1950	2,95	166	934	63/83/139/165/ <b>166</b>
13	Phenanthren	2214	3,50	178	881	76/89/152/ <b>178</b>
14	Anthracen	2226	3,41	178	954	76/89/152/ <b>178</b>
15	4H-Cyclopenta[def]phenanthren	2382	3,53	190	905	95/111/163/ <b>190</b>
16	2-Phenylnaphthalin	2436	3,30	204	949	89/101/150/176/ <b>204</b>
17	Pyren	2544	4,00	202	927	74/88/101/150/174/2

						<b>02</b>
18	Fluoranthen	2568	3,97	202	931	88/101/150/174/ <b>202</b>
19	Pyren	2604	4,32	202	923	74/88/101/150/174/ <b>2</b>
						<b>02</b>
20	Benzo[ghi]fluoranthen	2934	4,98	226	928	100/113/224/ <b>226</b>
21	Perylen	3216	5,46	252	923	113/125/224/ <b>252</b>

### 9.4.2. Sulfatlignin (SL)

**Tabelle 41:** Qualifizierung Aq7, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) bei  $T_p = 500^\circ\text{C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Dimethyldisulfid	485	1,38	94	981	61/64/79/ <b>94</b>
2	Toluol	525	1,29	92	958	51/65/ <b>91</b> /92
3	p-Xylol	723	1,36	106	964	65/77/ <b>91</b> /106
4	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	804	1,80	96	946	53/ <b>67</b> /96
5	1,1-Bis(methylsulfanyl)ethan	863	1,59	122	927	59/ <b>75</b> /122
6	Phenol	953	1,82	94	959	55/66/ <b>94</b>
7	2-Methylphenol	1092	1,86	108	732	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
8	3-Methylphenol	1142	1,84	108	923	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
9	Guajacol	1169	2,30	124	896	53/ <b>81</b> /109/124
10	2,3-Dimethylphenol	1263	1,89	122	947	77/91/ <b>107</b> /122
11	2-Methoxy-6-methylphenol	1313	1,92	138	970	67/95/ <b>123</b> /138
12	2-Methoxy-4-methylphenol	1344	2,15	138	944	67/95/ <b>123</b> /138
13	1,2-Benzoldiol	1371	2,31	110	958	64/81/92/ <b>110</b>
14	3,4-Dimethoxytoluol	1416	1,98	152	929	77/91/109/137/ <b>152</b>
15	3-Methoxy-1,2-benzoldiol	1470	2,23	140	960	51/97/ <b>125</b> /140
16	2-Methoxy-4-ethylphenol	1484	1,95	152	760	77/91/122/ <b>137</b> /152
17	4-Methyl-1,2-benzoldiol	1515	2,30	124	942	51/78/95/106/ <b>124</b>
18	2-Methoxy-4-propylphenol	1628	1,95	166	867	77/94/122/ <b>137</b> /166
19	1-Methyl-2-(methylsulfanyl)benzol	1659	2,21	138	731	91/105/123/ <b>138</b>
20	Vanillin	1691	2,80	152	981	53/81/109/ <b>151</b>
21	<i>trans</i> -Isoeugenol	1754	2,24	164	913	55/77/103/149/ <b>164</b>
22	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanon	1821	2,82	166	913	52/123/ <b>151</b> /166



23	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-2-on	1880	2,56	180	853	77/122/ <b>137</b> /165/180
24	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)butan-2-on	1956	2,56	194	-	108/123/ <b>151</b> /194

**Tabelle 42:** Qualifizierung Aq8, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) bei  $T_p = 800^\circ\text{C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Toluol	530	1,28	92	948	51/65/ <b>91</b> /92
2	<i>p</i> -Xylol	723	1,37	106	966	65/77/ <b>91</b> /106
3	Styrol	768	1,52	104	950	51/63/78/ <b>104</b>
4	Phenol	953	1,94	94	950	55/66/ <b>94</b>
5	1-Benzofuran	980	1,78	118	905	63/89/90/ <b>118</b>
6	1 <i>H</i> -Inden	1065	1,73	116	916	63/74/89/ <b>115</b> /116
7	2-Methylphenol	1092	1,74	108	960	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
8	3-Methylphenol	1133	1,78	108	947	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
9	2-Methyl-1-benzofuran	1191	1,81	132	903	51/77/103/ <b>131</b>
10	Azulen	1281	1,99	128	939	51/63/102/ <b>128</b>
11	Naphthalin	1331	2,23	128	904	51/63/74/102/ <b>128</b>
12	1-Benzothiophen	1344	2,20	134	926	89/108/ <b>134</b>
13	1-Methylnaphthalin	1520	2,15	142	912	63/89/115/141/ <b>142</b>
14	2-Methylnaphthalin	1547	2,22	142	909	63/89/115/141/ <b>142</b>
15	Biphenyl	1650	2,19	154	968	76/115/ <b>154</b>
16	Biphenylen	1763	2,57	152	921	63/76/98/126/ <b>152</b>
17	Fluoren	1956	2,62	166	940	63/83/139/165/ <b>166</b>
18	Phenanthren	2217	3,15	178	919	76/89/152/ <b>178</b>
19	Anthracen	2231	3,09	178	969	76/89/152/ <b>178</b>
20	4H-Cyclopenta[def]phenanthren	2384	3,24	190	933	95/111/163/ <b>190</b>
21	Fluoranthen	2550	3,51	202	944	88/101/150/174/ <b>202</b>
22	Pyren	2577	3,60	202	925	74/88/101/150/174/ <b>202</b>
23	Pyren	2609	3,79	202	930	74/88/101/150/174/ <b>202</b>

**Tabelle 43:** Qualifizierung Aq9, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (SL pH2 gefällt) bei  $T_p = 1000^\circ\text{C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	4-Methyl-3-penten-2-on	593	1,36	98	-	55/ <b>83</b> /98
2	1H-Inden	1079	1,72	116	916	63/74/89/ <b>115</b> /116
3	Naphthalin	1331	2,21	128	884	51/63/74/102/ <b>128</b>
4	1-Benzothiophen	1349	2,21	134	929	89/108/ <b>134</b>
5	1-Methylnaphthalin	1529	2,07	142	905	63/89/115/141/ <b>142</b>
6	2-Methylnaphthalin	1551	2,15	142	902	63/89/115/141/ <b>142</b>
7	Biphenyl	1655	2,15	154	960	76/115/ <b>154</b>
8	Biphenylen	1767	2,54	152	928	63/76/98/126/ <b>152</b>
9	Dibenzofuran	1866	2,45	168	913	63/84/113/139/ <b>168</b>
10	Fluoren	1961	2,55	166	919	63/83/139/165/ <b>166</b>
11	Dibenzothiophen	2186	3,03	184	955	92/139/152/ <b>184</b>
12	Anthracen	2217	3,14	178	877	76/89/152/ <b>178</b>
13	Fluoranthen	2550	3,57	202	930	88/101/150/174/ <b>202</b>
14	Pyren	2609	3,85	202	925	74/88/101/150/174/ <b>202</b>

**Tabelle 44:** Qualifizierung Aq10, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (getrocknet) bei  $T_p = 500^\circ\text{C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Toluol	525	1,28	92	960	51/65/ <b>91</b> /92
2	Cyclopentanon	570	1,64	84	965	<b>55</b> /56/84
3	3-Methylcyclopentanon	678	1,63	98	940	<b>55</b> /69/83/98
4	p-Xylol	719	1,39	106	952	65/77/ <b>91</b> /106
5	2-Methyl-2-cyclopenten-1-on	804	1,81	96	953	53/ <b>67</b> /96
6	3,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-on	863	1,71	110	885	67/82/ <b>95</b> /110
7	2-Isopropylthiophen	926	1,48	126	879	77/85/ <b>111</b> /126
8	Phenol	953	1,66	94	937	55/66/ <b>94</b>
9	2-Methylphenol	1097	1,79	108	946	51/77/79/90/107/ <b>108</b>
10	4-Methylphenol	1142	1,86	108	875	51/77/79/90/ <b>107</b> /108
11	Guajacol	1164	2,26	124	914	53/ <b>81</b> /109/124
12	2,6-Dimethylphenol	1191	1,87	122	913	51/77/91/ <b>107</b> /122
13	2,3-Dimethylphenol	1245	1,79	122	898	51/77/91/ <b>107</b> /122
14	1,2-Dimethoxybenzol	1254	2,00	138	936	77/95/123/ <b>138</b>
15	1,3-Dimethoxybenzol	1263	1,92	122	942	77/95/123/ <b>138</b>
16	3-Ethylphenol	1299	1,86	122	790	51/77/91/ <b>107</b> /122

17	2-Methoxy-5-methylphenol	1317	1,92	138	970	67/95/ <b>123</b> /138
18	2-Methoxy-4-methylphenol	1340	2,00	138	943	67/95/ <b>123</b> /138
19	4-Ethyl-3-methylphenol	1416	1,86	136	955	77/91/ <b>121</b> /136
20	2-Methoxy-5-ethylphenol	1452	1,90	152	735	77/91/122/ <b>137</b> /152
21	2-Methoxy-4-ethylphenol	1488	1,99	152	921	77/91/122/ <b>137</b> /152
22	3,5-Diethylphenol	1587	1,91	150	813	91/121/ <b>135</b> /150
23	2-Methoxy-4-propylphenol	1623	1,90	166	833	77/94/122/ <b>137</b> /166
24	2-Naphthol	1866	2,67	144	958	63/89/ <b>115</b> /144
25	1-Naphthylmethanol	2001	2,78	158	864	51/ <b>129</b> /141/158
26	2-Methyl-1-naphthol	2028	2,83	158	896	51/115/129/ <b>158</b>
27	6,7-Dimethyl-1-naphthol	2163	2,90	172	892	86/115/129/157/ <b>172</b>
28	2,5,8-Trimethyl-1-naphthol	2285	2,82	186	904	115/128/143/171/ <b>186</b>

**Tabelle 45:** Qualifizierung Aq11, Pyrolyseöl von Sulfatlignin (getrocknet) bei  $T_p = 1000^\circ\text{C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone	687	1,47	116	906	<b>59</b> /83/101
2	1H-Inden	1074	1,79	116	909	63/74/89/ <b>115</b> /116
3	Naphthalin	1335	2,35	128	892	51/63/74/102/ <b>128</b>
4	1-Benzothiophen	1349	2,23	134	929	89/108/ <b>134</b>
5	1-Methylnaphthalin	1524	2,09	142	922	63/89/115/141/ <b>142</b>
6	2-Methylnaphthalin	1551	2,15	142	910	63/89/115/141/ <b>142</b>
7	2-Vinylnaphthalin	1655	2,16	154	876	77/128/ <b>154</b>
8	Biphenylen	1767	2,61	152	893	63/76/98/126/ <b>152</b>
9	Dibenzofuran	1866	2,44	168	901	63/84/113/139/ <b>168</b>
10	Fluoren	1956	2,61	166	939	63/83/139/165/ <b>166</b>
11	Dibenzothiophen	2181	3,05	184	917	92/139/152/ <b>184</b>
12	Phenanthren	2217	3,25	178	912	76/89/152/ <b>178</b>
13	Biphenylen	2231	3,02	152	686	63/76/98/126/ <b>152</b>
14	4H-Cyclopenta[def]phenanthren	2384	3,23	190	918	95/111/163/ <b>190</b>
15	Pyren	2546	3,64	202	919	74/88/101/150/174/ <b>202</b>
16	Pyren	2573	3,63	202	913	74/88/101/150/174/ <b>202</b>
17	Fluoranthren	2604	3,88	202	924	88/101/150/174/ <b>202</b>

**9.4.3. Lignosulfonat (DL)****Tabelle 46:** Qualifizierung Aq12, Pyrolyseöl von Lignosulfonat (DL) bei  $T_p = 500^\circ\text{C}$ 

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Essigsäure	368	1,36	59	969	<b>60</b>
2	1-Hydroxyaceton	390	1,61	74	913	<b>53/74</b>
3	Dimethyldisulfid	476	1,50	94	978	<b>61/64/79/94</b>
4	1-Hydroxy-2-butanon	543	1,68	88	951	<b>57/88</b>
5	Furfural	647	2,20	96	986	<b>67/95/96</b>
6	1-(2-Furyl)ethanon	809	1,94	110	904	<b>53/67/95/110</b>
7	2-Cyclohexen-1-on	854	2,06	96	966	<b>55/68/96</b>
8	2-Furanon	827	2,61	84	923	<b>55/84</b>
9	5-Methyl-2-furanon	948	2,45	98	876	<b>50/53/69/98</b>
10	5-Methyl-2-furaldehyd	917	2,06	110	916	<b>53/81/109/110</b>
11	Methyl 2-furoat	930	1,95	126	973	<b>67/95/126</b>
12	Phenol	948	1,82	94	910	<b>55/66/94</b>
13	2-Methylphenol	1092	1,86	108	939	<b>51/77/79/90/107/108</b>
14	4-Methylphenol	1137	1,88	108	912	<b>51/77/79/90/107/108</b>
15	Guajacol	1155	2,05	124	945	<b>53/81/109/124</b>
16	1,2,4-Trithiolan	1169	2,74	124	913	<b>60/76/78/124</b>
17	2,3,5-Trithiahexan	1227	2,23	140	861	<b>61/79/93/104</b>
18	2-Methoxy-4-methylphenol	1349	2,02	138	911	<b>67/95/123/138</b>
19	Dimethyltetrasulfan	1389	2,45	158	895	<b>64/79/94/158</b>
20	1,3,4,6-Tertrathiaheptan	1632	2,58	172	-	<b>61/79/93/172</b>

**Tabelle 47:** Qualifizierung Aq13, Pyrolyseöl von Lignosulfonat (DL) bei  $T_p = 800^\circ\text{C}$ 

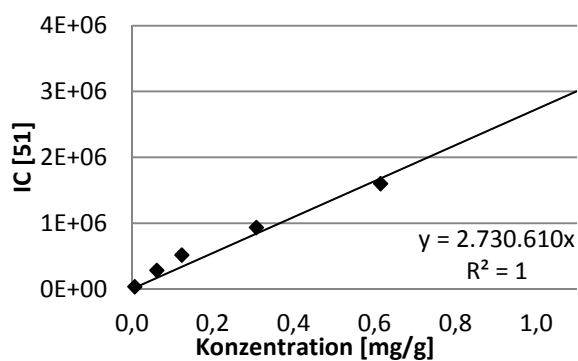
Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	Schwefeldioxid	377	1,32	64	989	<b>50/64</b>
2	Pyridin	512	1,42	79	969	<b>52/79</b>
3	Styrol	777	1,45	104	931	<b>51/63/78/104</b>
4	2-Vinylthiophen	800	1,56	110	893	<b>66/84/110</b>
5	Phenol	953	1,68	94	950	<b>55/66/94</b>
6	1H-Inden	1079	1,71	116	919	<b>63/74/89/115/116</b>
7	2-Methylphenol	1142	1,70	108	923	<b>51/77/79/90/107/108</b>
8	4-Methylphenol	1160	1,65	108	925	<b>51/77/79/90/107/108</b>
9	Naphthalin	1335	2,07	128	946	<b>51/63/74/102/128</b>
10	1-Benzothiophen	1349	2,17	134	902	<b>89/108/134</b>

11	Thieno[3,2-b]thiophen	1380	2,25	140	844	69/96/ <b>140</b>
12	1-Methylnaphthalin	1533	2,06	142	907	63/89/115/141/ <b>142</b>
13	2-Methylnaphthalin	1556	2,14	142	895	63/89/115/141/ <b>142</b>
14	Biphenyl	1664	2,12	154	939	76/115/ <b>154</b>
15	Biphenylen	1772	2,48	152	934	63/76/98/126/ <b>152</b>
16	Dibenzofuran	1871	2,42	168	906	63/84/113/139/ <b>168</b>
17	Fluoren	1965	2,53	166	919	63/83/139/165/ <b>166</b>
18	Dibenzothiophen	2190	2,99	184	919	92/139/152/ <b>184</b>
19	Phenanthren	2222	3,02	178	946	76/89/152/ <b>178</b>
20	Hexaschwefel	1866	3,60	192	802	<b>64</b> /96/128/160/192
21	Heptaschwefel	2420	1,66	224	-	<b>64</b> /96/128/160/192/2 24
22	Octaschwefel	2532	2,68	256	-	<b>64</b> /96/128/160/192/2 56

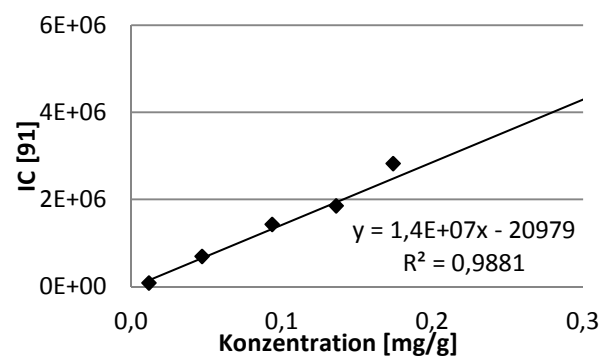
**Tabelle 48:** Qualifizierung Aq14, Pyrolyseöl von Lignosulfonat (DL) bei  $T_p = 1000^\circ\text{C}$

Nr.	Name	1.Dim [s]	2.Dim [s]	M[g/mol]	Similarity	M-Frag
1	1H-Inden-1-on	912	1,47	130	-	73/82/88/96/114/ <b>130</b>
2	Naphthalin	1340	2,06	128	947	51/63/74/102/ <b>128</b>
3	1-Benzothiophen	1358	2,13	134	905	89/108/ <b>134</b>
4	Biphenylen	1781	2,43	152	935	63/76/98/126/ <b>152</b>
5	Dibenzothiophen	2195	2,95	184	921	92/139/152/ <b>184</b>
6	Phenanthren	2226	2,98	178	949	76/89/152/ <b>178</b>

## 9.5. Kalibriergeraden zur Quantifizierung der GCxGC-Messungen



**Abbildung 99:** Kalibriergerade Benzol [51]



**Abbildung 100:** Kalibriergerade p-/o-Xylol [91]

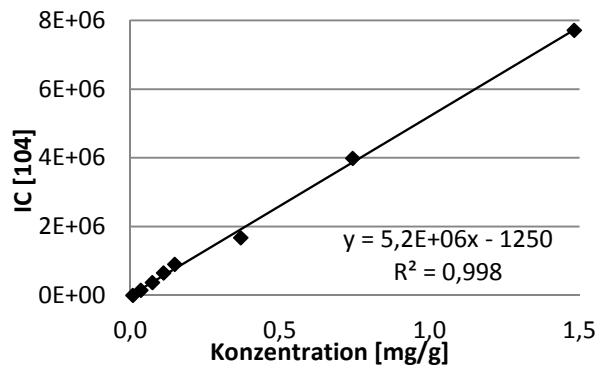


Abbildung 101: Kalibriergerade Styrol [104]

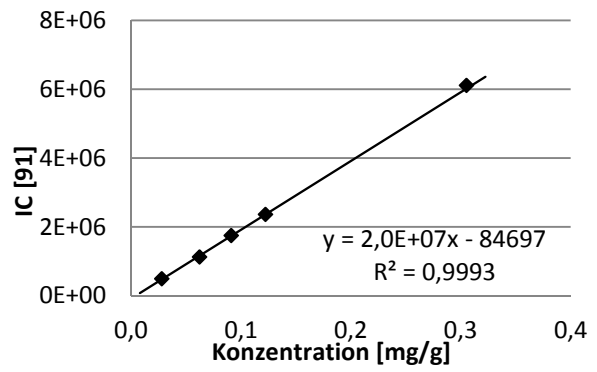


Abbildung 102: Kalibriergerade Toluol [91]

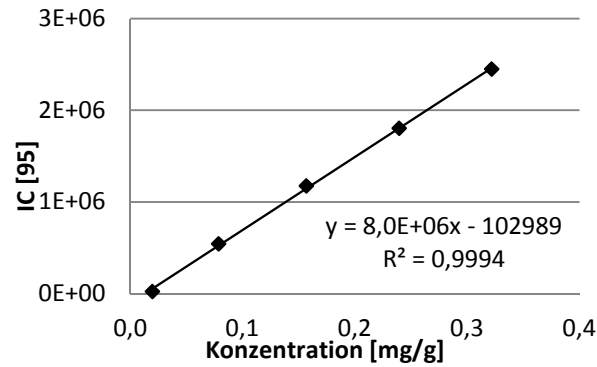


Abbildung 103: Kalibriergerade Furfural [95]

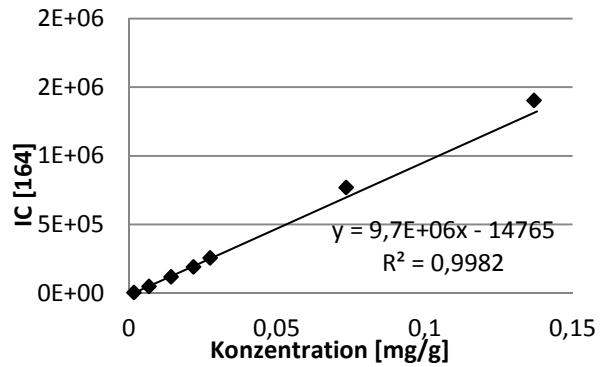


Abbildung 104: Kalibriergerade Eugenol [164]

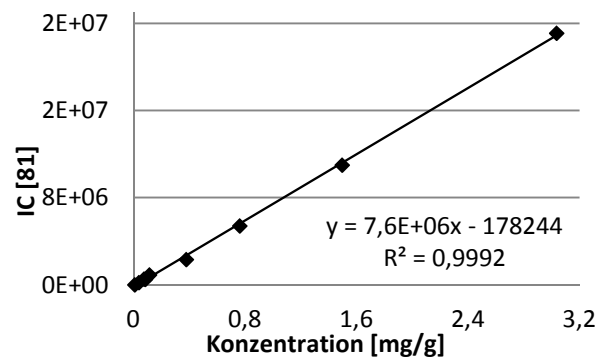


Abbildung 105: Kalibriergerade Guajacol [81]

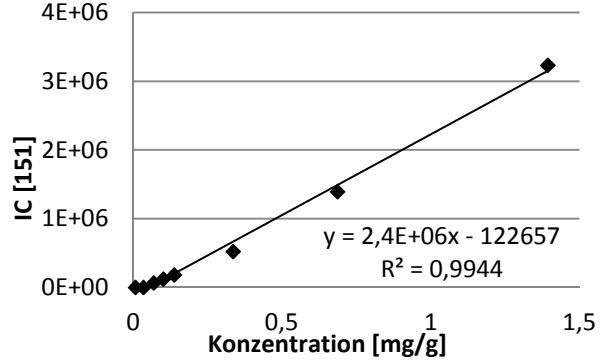


Abbildung 106: Kalibriergerade Vanillin [151]

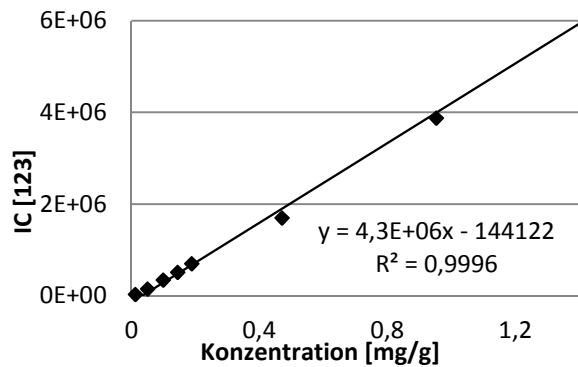


Abbildung 107: Kalibriergerade 4-Methylguajacol [123]

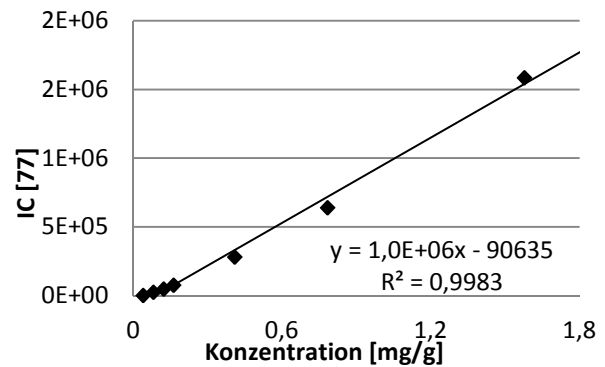


Abbildung 108: Kalibriergerade 4-Vinylguajacol [77]

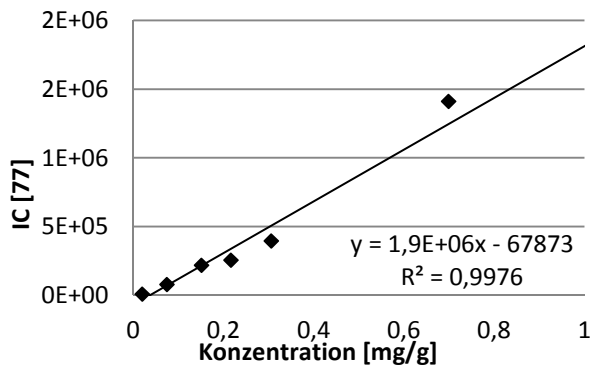


Abbildung 109: Kalibriergerade Iso-Eugenol [77]

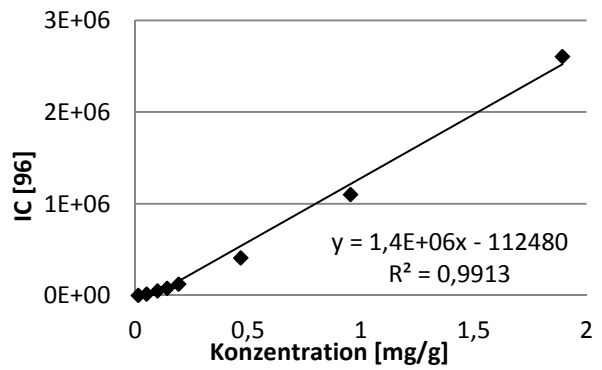


Abbildung 110: Kalibriergerade Syringol [96]

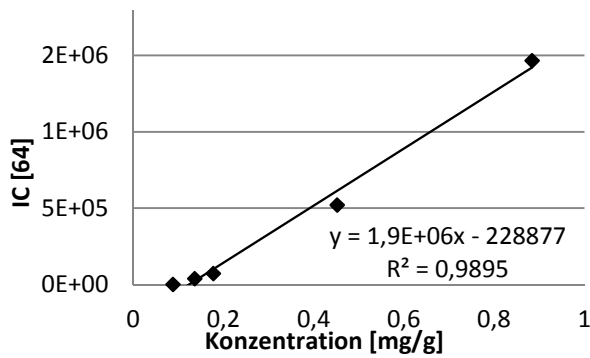


Abbildung 111: Kalibriergerade Catechol [64]

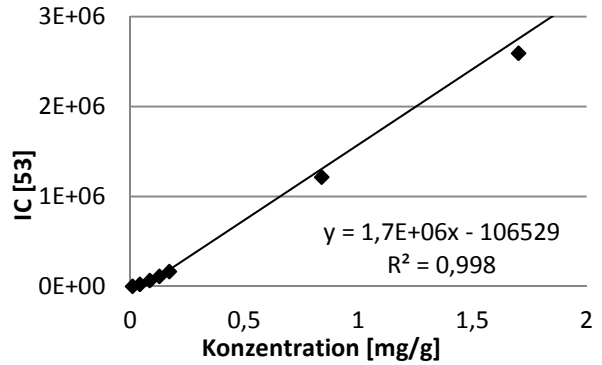


Abbildung 112: Kalibriergerade 4-Methylsyringol [53]

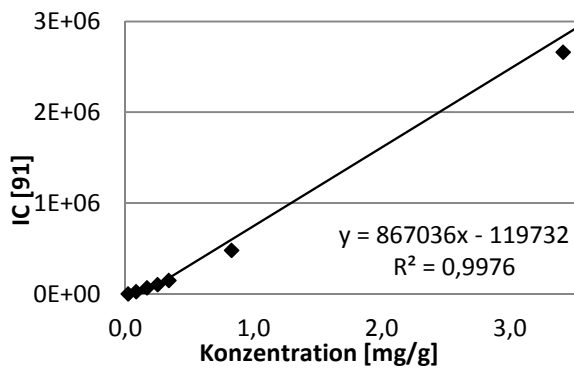


Abbildung 113: Kalibriergerade 6-Methoxyeugenol [91]

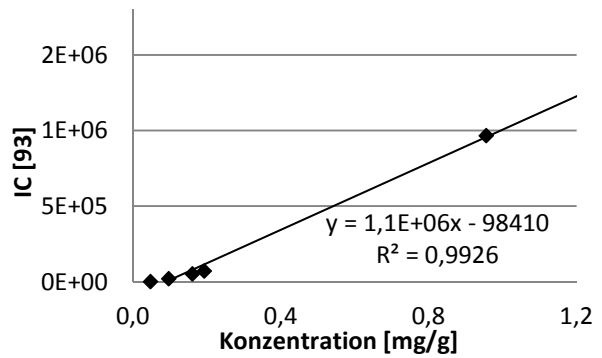


Abbildung 114: Kalibriergerade Syringaldehyd [93]

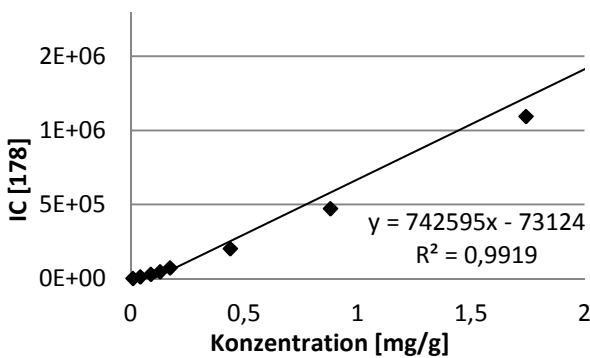


Abbildung 115: Kalibriergerade p-Coniferylaldehyd [178]

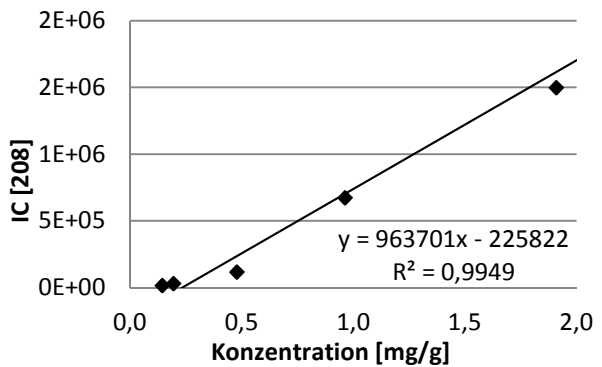


Abbildung 116: Kalibriergerade p-Sinapylaldehyd [208]

**9.5.1. Rohdaten Quantifizierung Py-GCxGC-TOF/MS****Tabelle 49:** Rohdaten für Quantifizierung der Py-GCxGC-TOF/MS Analytik des Organosolv-Lignins (OS)

<b>Analyt [Quantifier]</b>	<b>400°C</b>	<b>500°C</b>	<b>600°C</b>	<b>700°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>	<b>1200°C</b>
Benzol [51]	0	1743	7590	53382	467238	3315917	9764239
Toluol [91]	6693	24568	50847	180470	751401	2569754	5606440
Furfural [95]	415341	488596	529685	494387	373939	204764	78426
Ethylbenzol [91]	0	1706	5910	40541	223955	1179360	909781
<i>p</i> -Xylol [91]	0	1135	10316	44583	157824	671256	414977
<i>o</i> -Xylol [91]	0	0	1335	11750	69166	264109	168005
Styrol [104]	0	1472	4569	17347	105122	938817	1190635
Phenol [94]	18019	23170	83565	237145	464078	2210875	411170
Guajacol [81]	133968	546263	763383	529991	167785	52124	28512
4-Methylguajacol [123]	44738	217215	252065	163224	0	10877	2153
Catechol [64]	8962	37655	115974	186442	207202	163104	60041
4-Vinylguajacol [77]	86102	154371	229934	214646	106250	38599	21436
Syringol [96]	148947	308015	456905	364558	102378	65277	38022
Eugenol [164]	10826	26152	38123	37568	19604	8350	4852
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	5834	17317	28036	26673	18797	7010	3154
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	46291	100865	121819	116890	57758	21800	10303
Vanillin [151]	373840	520280	603985	705194	439200	411779	303634
4-Methylsyringol [53]	50266	213567	224030	150559	55138	17736	9745
Syringaldehyd [93]	596346	542165	647128	769812	361105	231525	303196
6-Methoxyeugenol [91]	29158	70202	99404	92831	44532	17900	11189
<i>cis</i> -Allylsyringol [91]	10603	27631	42128	0	23600	8408	3293
<i>trans</i> -Allylsyringol [91]	139003	280845	307316	237761	80944	35351	38087
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	38228	48820	53600	63282	32778	33317	35010
<i>p</i> -Sinapylaldehyd [208]	51541	62737	66863	71941	24430	27774	47168

**Tabelle 50:** Rohdaten für Quantifizierung der Py-GCxGC-TOF/MS Analytik des Sulfatlignins (SL pH 2 gefällt)

<b>Analyt [Quantifier]</b>	<b>400°C</b>	<b>500°C</b>	<b>600°C</b>	<b>700°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>	<b>1200°C</b>
Benzol [51]	0	13478	38586	141736	570153	3210717	6484940
Toluol [91]	0	75619	169252	345074	1517342	3445371	3334264
Furfural [95]	2861	47040	59623	51589	47520	16596	5812
Ethylbenzol [91]	0	6880	19136	51578	173931	409776	218219
<i>p</i> -Xylol [91]	0	15083	55253	73184	135597	284687	245091
<i>o</i> -Xylol [91]	0	2510	10374	21466	65155	194662	109936
Styrol [104]	0	3325	9125	18374	75528	496952	468284
Phenol [94]	15070	172784	325841	946904	1473337	1029818	22069
Guajacol [81]	2004449	3843290	3115041	1817309	690623	169099	66913
4-Methylguajacol [123]	214032	540999	1086992	345419	121400	29522	13755
Catechol [64]	75180	263799	31681	357039	298385	126850	71747
4-Vinylguajacol [77]	588518	1388372	807366	557599	275939	78022	32578



Eugenol [164]	18764	30642	44373	33052	15948	5131	1804
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	18886	34251	41908	1729	16617	4203	1289
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	115102	152938	163301	104075	31099	14964	5209
Vanillin [151]	171934	241946	196902	192818	145536	101845	121189
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	9186	7768	10134	7486	3590	2646	0

**Tabelle 51:** Rohdaten für Quantifizierung der Py-GCxGC-TOF/MS Analytik des Lignosulfonats (DL)

Analyt [Quantifier]	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C	1000°C	1200°C
Benzol [51]	1421	7735	14798	41175	122600	518841	750125
Toluol [91]	4337	41129	120281	164621	305109	611654	692442
Furfural [95]	369488	373094	511340	448678	486011	181353	41543
Ethylbenzol [91]	0	3989	14229	20679	52840	90604	43050
<i>p</i> -Xylol [91]	0	8208	31342	41154	58417	60532	50536
<i>o</i> -Xylol [91]	0	2407	7759	11392	18599	26150	17601
Styrol [104]	0	2423	4939	8616	27819	82366	78354
Phenol [94]	15932	46654	90007	86333	125385	99185	34340
Guajacol [81]	28911	99638	119131	70660	31545	10155	886
4-Methylguajacol [123]	13121	44507	54559	31915	19806	5263	507
Catechol [64]	0	0	0	1486	1328	0	0
4-Vinylguajacol [77]	25902	59213	78137	55257	51784	12769	4465
Syringol [96]	1633	4377	6981	4297	4214	0	0
Eugenol [164]	7987	16376	22055	15197	12693	3670	834
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	5431	10058	13261	10141	9998	2680	611
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	30606	59508	64063	45231	42619	10741	3536
Vanillin [151]	7051	14830	22468	17490	17052	887	0
4-Methylsyringol [53]	1668	3364	4370	2316	2426	0	0
Syringaldehyd [93]	251	2069	4111	2647	4581	0	0
6-Methoxyeugenol [91]	38933	43051	58483	38933	42428	11961	2632
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	1689	12971	13984	11349	10138	0	0

### 9.5.2. Rohdaten Quantifizierung GCxGC-TOF/MS

**Tabelle 52:** Rohdaten für Quantifizierung der Ölbestandteile nach Offenpyrolyse des Organosolv-Lignins (OS)

Analyt [Quantifier]	200°C	350°C	500°C	800°C	1000°C
Benzol [51]	0	0	0	230074	20997
Toluol [91]	0	35053	7892	8955674	12015
Furfural [95]	145956134	136852749	115594102	11406541	0
Ethylbenzol [91]	0	24295	9398	3899325	0
<i>p</i> -Xylol [91]	0	15423	0	5669423	12038
<i>o</i> -Xylol [91]	0	0	0	2470504	0
Styrol [104]	0	43311	6092	8474319	479582
Phenol [94]	248306	808849	2383163	17564494	4386036

Guajacol [81]	1726863	9246872	9228431	370665	0
4-Methylguajacol [123]	23700	3440085	8312905	82464	0
Catechol [64]	51699	918896	3515432	6130169	0
4-Vinylguajacol [77]	307036	668520	798768	0	0
Syringol [96]	829104	4472382	4307686	168266	0
Eugenol [164]	230959	278760	575533	0	0
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	29623	143836	187922	0	0
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	351768	573078	1050945	17171	0
Vanillin [151]	5060240	5433515	3799973	0	0
4-Methylsyringol [53]	74013	4338751	4338198	119025	0
Syringaldehyd [93]	813031	1264379	1006729	13646	0
6-Methoxyeugenol [91]	377846	2003375	1690866	0	0
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	26728	8104	17356	0	0
<i>p</i> -Sinapylaldehyd [208]	3921	20016	52990	0	0

**Tabelle 53:** Rohdaten für Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Sulfatlignins (SL pH 2 gefällt)

Analyt [Quantifier]	200°C	350°C	500°C	800°C	1000°C
Benzol [51]	13765	18791	376467	152736	40830
Toluol [91]	0	127501	4709966	1550897	9840
Furfural [95]	31291	499234	267192	0	0
Ethylbenzol [91]	0	110797	1231345	0	0
<i>p</i> -Xylol [ 91]	0	246204	3311847	2497985	0
<i>o</i> -Xylol [91]	0	147995	924645	1106200	0
Styrol [104]	0	176513	448998	5772585	44996
Phenol [94]	13813	26517488	16195411	23844447	0
Guajacol [81]	901997	132095385	70767505	12514	0
4-Methylguajacol [123]	93814	26237762	10706734	2295	0
Catechol [64]	0	40891750	41628305	0	0
4-Vinylguajacol [77]	10398	1864029	1852886	0	0
Syringol [96]	813	143642	119482	0	0
Eugenol [164]	3807	437381	1126489	0	0
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	1343	63010	526298	0	0
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	14592	1773815	2157505	0	0
Vanillin [151]	70542	3650482	1999960	0	0
4-Methylsyringol [53]	0	176571	364389	0	0
<i>p</i> -Coniferylaldehyd [178]	0	20178	182072	0	0

**Tabelle 54:** Rohdaten für Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Sulfatlignins (SL getrocknet)

<b>Analyt [Quantifier]</b>	<b>200°C</b>	<b>350°C</b>	<b>500°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
Benzol [51]	4166	20823	128684	212181	180934
Toluol [91]	0	645564	3181227	1469281	52753
Furfural [95]	0	0	6727	0	0
Ethylbenzol [91]	0	705233	2025938	162864	14031
<i>p</i> -Xylol [ 91]	0	1282962	3720852	2424749	11099
<i>o</i> -Xylol [91]	0	250889	2009984	1690402	20225
Styrol [104]	0	126203	250427	2076520	118718
Phenol [94]	1754568	12905838	23892010	26953611	0
Guajacol [81]	37382026	78329590	91990434	0	0
4-Methylguajacol [123]	1875903	2815273	8151403	0	0
Catechol [64]	0	36343	1419055	0	0
4-Vinylguajacol [77]	99243	2007674	133726	0	0
Syringol [96]	0	26566	196813	0	0
Eugenol [164]	49304	227541	438825	0	0
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	7748	104769	414075	0	0
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	9314	225932	181547	0	0
Vanillin [151]	0	5380	13686	0	0

**Tabelle 55:** Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Sulfatlignins (SL getrocknet) in Prozent bezogen auf die Ölausbeute

<b>Analyt [Quantifier]</b>	<b>Gehalt [%] bei definierter Temperatur</b>				
	<b>200°C</b>	<b>350°C</b>	<b>500°C</b>	<b>800°C</b>	<b>1000°C</b>
Benzol [51]	Spuren	Spuren	0,01	0,03	0,05
Toluol [91]	-	0,01	0,04	0,03	Spuren
Furfural [95]	-	-	Spuren	-	-
Ethylbenzol [91]	-	0,01	0,02	Spuren	0,01
<i>p</i> -Xylol [ 91]	-	0,02	0,07	0,06	Spuren
<i>o</i> -Xylol [91]	-	0,01	0,04	0,04	Spuren
Styrol [104]	-	0,01	0,01	0,13	0,02
Phenol [94]	0,07	0,47	0,85	1,18	-
Guajacol [81]	1,34	2,79	3,19	-	-
4-Methylguajacol [123]	0,13	0,18	0,50	-	-
Catechol [64]	-	0,04	0,23	-	-
4-Vinylguajacol [77]	0,05	0,55	0,06	-	-
Syringol [96]	-	0,03	0,06	-	-
Eugenol [164]	Spuren	0,01	0,01	-	-
<i>cis</i> -Isoeugenol [77]	0,01	0,02	0,07	-	-
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	0,01	0,04	0,03	-	-
Vanillin [151]	-	0,01	0,02	-	-
<b>Summe [%Gew]</b>	1,60	4,21	5,21	1,46	0,08

**Tabelle 56:** Rohdaten für Quantifizierung der Ölbestandteile nach Ofenpyrolyse des Lignosulfonats (DL)

Analyt [Quantifier]	200°C	350°C	500°C	800°C	1000°C
Benzol [51]	0	22295	11855	0	15213
Toluol [91]	0	0	0	1425	0
Furfural [95]	17379030	11532679	9654051	0	0
Ethylbenzol [91]	0	0	0	5076	0
Styrol [104]	0	0	0	190934	8191
Phenol [94]	0	871804	1665756	8388823	0
Guajacol [81]	0	1415527	1642573	0	0
4-Methylguajacol [123]	0	177141	256874	0	0
Syringol [96]	0	0	11540	0	0
Eugenol [164]	0	2823	3858	0	0
<i>trans</i> -Isoeugenol [77]	0	1306	992	0	0
Vanillin [151]	0	4762	6858	0	0
4-Methylsyringol [53]	0	1469	3004	0	0

## 9.6. IR-Messungen

**Tabelle 57:** Infrarot-Messung von Organosolv-Lignin

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Art der Schwingung	Funktionelle Gruppe
3700 - 3100	v (O-H)	Alkohole, Phenole
2970, 2939	v (C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1730	v (C=O)	Carbonyle und Ester
1592	v (C=C)	aromatische Ringschwingung
1514	v (C=C)	aromatische Ringschwingung
1456	δ (C-H <sub>3</sub> )	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1423	δ (C=C)	aromatische Ringschwingung
1326, 1217	v (C-O-C)	Ether, Ester
1112	v (C-O-C)	Ether
1029	v (C-O-CH <sub>3</sub> )	Methylether

**Tabelle 58:** Infrarot-Messung von der Kohle des Organosolv-Lignins nach 500°C Pyrolyse

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Art der Schwingung	Funktionelle Gruppe
3700 - 3600	v (O-H)	Alkohole, Phenole
2980, 2890	v (C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1689	v (C=O)	Carbonyle und Ester
1589	v (C=C)	aromatische Ringschwingung
1382	δ (C-H <sub>3</sub> )	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1150	v (C-O-C)	Ether, Ester
1074	v (C-O-C)	Ether

**Tabelle 59:** Infrarot-Messung von Sulfat-Lignin (pH 2 gefällt)

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Art der Schwingung	Funktionelle Gruppe
3600 - 3200	$\nu$ (O-H)	Alkohole, Phenole
2969, 2925	$\nu$ (C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1736	$\nu$ (C=O)	Carbonyle und Ester
1589	$\nu$ (C=C)	aromatische Ringschwingung
1511	$\nu$ (C=C)	aromatische Ringschwingung
1364	$\delta$ (C-H <sub>3</sub> )	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1216	$\nu$ (C-O-C)	Ether, Ester
1026	$\nu$ (C-O-C)	Ether

**Tabelle 60:** Infrarot-Messung von der Kohle des Sulfat-Lignins (pH 2 gefällt) nach 500°C Pyrolyse

Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Art der Schwingung	Funktionelle Gruppe
3649	$\nu$ (O-H)	Alkohole, Phenole
2980, 2889	$\nu$ (C-H)	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1772	$\nu$ (C=O)	Carbonyle und Ester
1382	$\delta$ (C-H <sub>3</sub> )	gesättigte Kohlenwasserstoffe
1151	$\nu$ (C-O-C)	Ether, Ester
956	$\delta$ (C-H)	Olefine