



**Untersuchung von Brandzersetzungsprodukten aus
unterventilierten Verbrennungen von natürlichen und
synthetischen sauerstoffhaltigen Polymeren**

**Dissertation
zur Erlangung eines Doktorgrades**

in der
Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik
der
Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von
Martin Meyer
aus Münster

Wuppertal 2021

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20220622-113935-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20220622-113935-2>]

DOI: 10.25926/4tdj-mx89

[<https://doi.org/10.25926/4tdj-mx89>]

*Jeder Schritt vorwärts, den der Geist auf seinem Wege zur Erkenntnis tut,
bringt irgendeine Entdeckung, die nicht nur neu, sondern,
im Augenblick wenigstens, auch die wertvollste ist.*

John Locke

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herr Professor Dr. Roland Goertz für die hervorragende fachliche Betreuung der Arbeit. Ich möchte mich für die vielen positiven Anregungen durch diverse Diskussionen und das interessante Thema der Arbeit bedanken.

Herrn Professor Dr. Thorsten Benter, Herrn Professor Dr. Eberhard Schmidt und Herren Professor. Dr. Ralf Pieper möchte ich für die freundliche Übernahme der Prüfungskommission danken.

Frau Martina Henseleit danke ich für die stetige Unterstützung im Labor, und ich möchte mich für die zahlreichen Ratschläge und Gespräche bedanken.

Ich bedanke mich bei M. Sc. Sven Adrian und allen weiteren Studenten, die mit ihren wissenschaftlichen Arbeiten einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Danke an alle Mitarbeiter des Arbeitskreises „Chemische Sicherheit und Abwehrender Brandschutz“ für die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit, die ich am Lehrstuhl verbringen durfte. Insbesondere danke ich M. Sc. Julia Backhaus, M. Sc. Katja Müller und Dr. Bianca Wegner für den fachlichen Rat und das Korrekturlesen der Arbeit.

Ich bedanke mich herzlich bei meiner Familie für die Motivation und Zuwendung in der Anfertigungszeit der Promotion.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne die liebevolle Unterstützung meiner Verlobten Alina Tsolan. Für das stetige Verständnis, das Korrekturlesen und uneingeschränkte Hilfe möchte ich Ihr von ganzem Herzen danken.

Kurzzusammenfassung

Verbrennungen sind wichtige Prozesse, die sowohl großen Nutzen, aber auch das Potenzial für große Schäden haben. Dementsprechend ist es von entscheidender Rolle, die Mechanismen der Verbrennung besser zu verstehen. Da dem Holz eine bedeutende Stellung in Bränden zukommt, wurden in dieser Arbeit die Brandzersetzungsprodukte von sauerstoffhaltigen Polymeren untersucht. Die Generierung der Brandzersetzungsproben erfolgte über einen VCI-Verbrennungsofen und die Analyse über Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung.

Der Einfluss der Verbrennungstemperaturen auf die jeweiligen Zersetzungsprodukte wurde untersucht und detaillierte Abhängigkeiten der Ausbeuten zur Temperatur abgeleitet. Dabei führten geringe Verbrennungstemperaturen zu einer hohen Ausbeute von Furanen und sauerstoffhaltigen Aromaten. Dementgegen ergab das Ansteigen der Temperatur eine Zunahme von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Temperaturen über 700 °C bedingten die Bildung von Benzol und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den höchsten Gehalten. Wobei für alle anderen Stoffe ein starker Rückgang der Ausbeuten zu beobachten war.

Zum Vergleich des Kiefernholzes mit weiteren Strukturen wurde die thermische Zersetzung von Polystyrol, Polyethylen, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, PEEK, Monomeren von Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Fichten- und Buchenholz betrachtet. Es konnte festgestellt werden, dass die nicht-sauerstoffhaltigen Polymere einen größeren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen ergaben, während die sauerstoffhaltigen Polymere nicht zwangsläufig eine größere Ausbeute an sauerstoffhaltigen Aromaten erzeugten. Stoffe, die sich direkt aus den Grundeinheiten des Holzes ableiten lassen, konnten identifiziert werden. Jedoch kann ein großer Anteil dieser Verbindungen auch durch die thermische Zersetzung von synthetischen Polymeren erfolgen. Somit verlieren qualitative Unterschiede an Bedeutung zur Differenzierung der Materialien und quantitative Unterschiede liefern einen wesentlich höheren Beitrag.

Abstract

Combustion is an important process that has ample benefits, but also the potential for great harm. Accordingly, it is crucial to get a better understanding of the mechanisms of combustion. Since wood plays an important role in fires, the decomposition products of oxygen-containing polymers were investigated in this work. The fire decomposition samples were generated using a VCI-combustion oven and the analysis was carried out by using gas chromatography-mass spectrometry.

The influence of the combustion temperatures on the respective decomposition products were investigated and detailed dependencies of the yields on the temperature were derived. Low combustion temperatures led to high yields of furans and oxygen-containing aromatic compounds. On the other hand, the increase in temperature resulted in a rise of aromatic hydrocarbons. Temperatures above 700 °C caused the formation of benzene and polycyclic aromatic hydrocarbons with dominate yields at this temperature. While a sharp decrease in the yields for all other substances was observed.

To draw a comparison between pine wood with other structures, the thermal decomposition of polystyrene, polyethylene, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, PEEK, spruce and beech wood, the monomers of cellulose, hemicellulose and lignin were examined. It was found that the non-oxygen-containing polymers produced a greater content of aromatic hydrocarbons, while the oxygen-containing polymers did not necessarily produce a greater yield of oxygen-containing aromatics. Substances that can be derived directly from the basic units of wood could be identified. However, a large proportion of these compounds can also result from the thermal decomposition of synthetic polymers. Thus, qualitative differences lose their importance for differentiating the materials and quantitative differences make a significantly higher contribution.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
DB	Doppelbindung
DTG.....	Differenz-Thermo-Analyse
DIN	Deutsches Institut für Normung
EI	Elektronenionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
GC	Gaschromatographie
HDPE.....	High-Density Polyethylen
HS	Headspace
LDPE.....	Low-Density Polyethylen
LLDPE.....	Linear-Low-Density Polyethylen
m/z	Atomare Masseneinheit pro Ladungszahl des Teilchens
MS	Massenspektrometer
NIST	National Institute of Standards and Technology
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
PVAC	Polyvinylacetat
PVOH	Polyvinylalkohol
Temp.	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	Total Ion Current (Totalionenstrom)
VCI	Verbandes der Chemischen Industrie e.V.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Synthetische Polymere	3
2.1.1	Polyethylen	3
2.1.2	Polystyrol	5
2.1.3	Sauerstoffhaltige synthetische Polymere	5
2.2	Holz	7
2.2.1	Holzstruktur	7
2.2.2	Cellulose	8
2.2.3	Hemicellulose	10
2.2.4	Lignin	12
2.3	Verbrennungsmechanismen	14
2.3.1	Verbrennungen bei niedrigen Temperaturen	16
2.3.2	Verbrennungen unter hohen Temperaturen	17
2.4	Thermische Zersetzung synthetischen Polymeren.....	17
2.4.1	Thermische Zersetzung von Polyethylen.....	19
2.4.2	Thermische Zersetzung von Polystyrol	19
2.4.3	Thermische Zersetzung von sauerstoffhaltigen synthetischen Polymeren	20
2.5	Thermische Zersetzung von Holz	21
2.5.1	Thermische Zersetzung von Hemicellulose	21
2.5.2	Thermische Zersetzung von Cellulose.....	22
2.5.3	Thermische Zersetzung von Lignin	24
2.6	Unterventilierte Verbrennungsbedingungen	27
2.7	Produkte von Verbrennungen	29
2.7.1	Anorganische Brandgase	29
2.7.2	Organische Produkte von Verbrennungen.....	30
2.8	Verbrennungsapparaturen	32
2.9	Analytische Verfahren	34
2.9.1	Thermogravimetrische Analyse.....	34
2.9.2	Gaschromatographie	34
2.9.3	Massenspektrometrie	36
2.10	Stand der Wissenschaft	37
3	Forschungsfrage/Zielsetzung	38
4	Experimenteller Teil	39
4.1	Verwendete Chemikalien	39
4.2	Bestimmung der Holzparameter	40
4.2.1	Wasseranteil.....	40

4.2.2	Lignin- und Cellulose/Hemicellulosegehalte	40
4.3	Gewinnung der Brandzersetzungsprodukte	41
4.3.1	Material.....	41
4.3.2	Brandzersetzungsprodukte aufgefangen auf Silicagelröhrchen.....	41
4.3.3	Brandzersetzungsprodukte aufgefangen auf Miniwaschflasche	42
4.3.4	Leichtflüchtige Produkte des Holzes	42
4.4	Erstellung der Kalibrierreihen.....	43
4.5	Analysegeräte und Parameter	43
4.5.1	TGA	43
4.5.2	Gaschromatographie-Massenspektrometrie(GC-MS)	44
4.5.3	Headspace Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC-MS)	45
5	Ergebnisse und Diskussion.....	46
5.1	Entwicklung der Extraktionsmethode.....	46
5.2	Ermittlungen der Reproduzierbarkeit und Gehaltsberechnung	48
5.3	Brandzersetzungsprodukte von synthetischen Polymeren	49
5.3.1	Brandzersetzungsprodukte von Polyethylen.....	49
5.3.2	Brandzersetzungsprodukte von Polystyrol.....	55
5.3.3	Brandzersetzungsprodukte von Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat	58
5.3.4	Brandzersetzungsprodukte von Polyetheretherketon.....	60
5.4	Holzparameter.....	62
5.4.1	Wassergehalt.....	62
5.4.2	Cellulose/Hemicellulose- und Ligningehalt	63
5.5	Thermische Zersetzung von Holz	64
5.5.1	Thermogravimetrische Untersuchung von Holz.....	64
5.5.2	Untersuchung der leichtflüchtigen und flüchtigen Holzbestandteile	68
5.6	Brandzersetzungsprodukte von Holz	73
5.6.1	Einfluss der Holzart	73
5.6.2	Einfluss der Holzmonomere	76
5.7	Einfluss der Temperatur auf Brandzersetzungsprodukte von Kiefernholz	88
5.7.1	Aromatische einkernige Zersetzungsprodukte	94
5.7.2	Sauerstoffhaltige Zersetzungsprodukte	109
5.7.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	119
5.8	Vergleich von Holz und synthetischen Polymeren	127
5.8.1	Vergleich bei der Temperatur von 550 °C.....	127
5.8.2	Vergleich bei der Temperatur von 650 °C.....	129
5.8.3	Vergleich bei der Temperatur von 750 °C.....	131
5.8.4	Vergleich bei der Temperatur von 850 °C.....	132

6	Zusammenfassung	134
7	Ausblick	136
8	Literaturverzeichnis.....	137
9	Abbildungsverzeichnis	159
10	Tabellenverzeichnis.....	162
11	Anhang.....	163

1 Einleitung

Feuer begleitet den Menschen seit Hunderttausenden von Jahren und war eine der wichtigsten Grundlagen in der Entwicklung des Homo sapiens.^[1] So sind Feuer und Verbrennungen bis heute noch bedeutende Mittel zur Energiegewinnung und Beheizung. Trotz der langen Geschichte des Feuers sind viele Mechanismen der Verbrennung auch jetzt noch nicht völlig aufgeklärt.

Neben dem gezielten Einsatz von Feuer kann dieses auch als ungewolltes Phänomen in Form von Bränden auftreten. Verursacht durch den Klimawandel zeigt sich so in den vergangenen Jahren eine gehäufte Anzahl an Waldbränden.^[2] Weiterhin stellen Brände von Gebäuden eine explizite Gefahr für den Menschen dar.

Obwohl die Schäden von Raumbränden durch die Verbreitung von Rauchmeldern stark herabgesenkt wurden^[3], sind sie immer noch ein bedeutender Faktor für die potenzielle Gefahr für Personen. Zudem ist der Schaden in Deutschland im Jahr 2018, der durch Brände entstand, mit einer Summe von 1,19 Milliarden Euro verbunden.^[4]

Die größte Gefahr bei Raumbränden geht nicht von dem Feuer und der Temperatur selbst aus, sondern von den freigesetzten Gasen, die sich im Brand entwickeln. Diese Gase entstehen besonders gut in unterventilierten Bränden, also solchen Bränden, bei denen nicht genug Sauerstoff vorhanden ist, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. In abgeschlossenen Räumen sind diese Bedingungen vorherrschend.^[5; 6] Neben den typischen Brandgasen CO₂ und CO entwickelt sich eine Vielzahl von Stoffen, deren Entstehungsprozesse Gegenstand aktueller Forschungen sind.^[7]

Einen großen Einfluss auf die entstehenden Produkte haben die Materialien, die als Brandlast für das Feuer vorhanden sind. Diese Materialien zeigen eine große Varianz in ihrer Zusammensetzung je nach Anwendung des jeweiligen Raumes. Holzprodukte und in den vergangenen Jahrzehnten auch vermehrt Kunststoffe stellen den größten Anteil dieser Brandlast dar.^[8]

Neben den physischen Eigenschaften der Materialien wie Form, Oberfläche und Dichte ist ihre chemische Zusammensetzung ein bedeutendes Kriterium für den Verbrennungsprozess. Die chemische Struktur von diversen Kunststoffen wird durch die Polymerketten bestimmt, also die wiederholte Aneinanderreihung von Grundeinheiten. Im Vergleich dazu ist das Holz ein natürliches Material, welches sich gleich aus drei Polymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin zusammensetzt. Die damit einhergehende Vielfalt an chemischen Verbindungsklassen macht die Verbrennungsreaktionen von Holz besonders komplex.^[9]

Die Verbrennungsmechanismen insbesondere von Kraftstoffen sind ein aktuelles Forschungsfeld, aus welchem eine Vielzahl von Erkenntnissen hervorgeht. Allerdings ist der Umstand zu klären, inwieweit sich diese Kraftstoff-Verbrennungsprozesse auf die geschilderten Gefahren-Situationen übertragen lassen. Daher soll ermittelt werden, welches Produktspektrum sich bei einem Raumbrandszenario bildet und welche Parameter hierfür entscheidende Einflussfaktoren sind.

Eine Methode, die schon längere Zeit verwendet wird, ist der Einsatz von Verbrennungsapparaturen, um Brandzersetzungsprodukte zu gewinnen. Diese Verbrennungsapparaturen ermöglichen es, die Bedingungen eines Brandes nachzubilden und gleichzeitig die Methodenparameter reproduzierbar zu halten. Weiterhin können Kosten und Aufwand der Untersuchung im Vergleich zu Realbrandversuchen klein gehalten werden. Dies ermöglicht die Generierung von einer Vielzahl von Proben unter diversen Versuchsparametern.^[10]

Durch Verwendung einer aussagekräftigen Analysemethode wie der Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung können die Brandzersetzungsprodukte aufgetrennt und identifiziert werden.^[11] Das jeweilig bei bestimmten Voraussetzungen erhaltene Produktspektrum gibt Aufschluss, welchen Einfluss die gewählten Bedingungen auf die bei der Verbrennung entstandenen Produkte ausübt.

Die ermittelten Daten sollen zum allgemeinen Grundverständnis von Verbrennungsvorgängen beitragen. So ist eine Grundlage gegeben, um computergestützte Simulationen mit experimentellen Daten zu vergleichen und zu optimieren. Dementsprechend lassen sich Gefahren, die unter solchen Bedingungen auftreten, besser abschätzen und Schäden präventiv abwenden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Synthetische Polymere

In den vergangenen Jahrzehnten haben die synthetischen Polymere im Vergleich zu den natürlichen Baustoffen, die aus Naturfasern oder Mineralien bestehen, immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die synthetischen Polymere besitzen je nach Einsatzort anpassungsfähige Eigenschaften. Eine kostengünstige Produktion bietet attraktive Vorteile gegenüber herkömmlichen Materialien. Allerdings ist der biologische Abbau durch die chemischen Strukturen erschwert, die auf natürliche Weise nicht vorkommen. Daher wird ein großer Teil der synthetischen Polymere durch Verbrennung entsorgt. Weiterhin sind die Kunststoffe durch die starke Verbreitung auch zu einer bedeutenden Brandlast in Raumbränden geworden (Abbildung 1).^[12; 13]

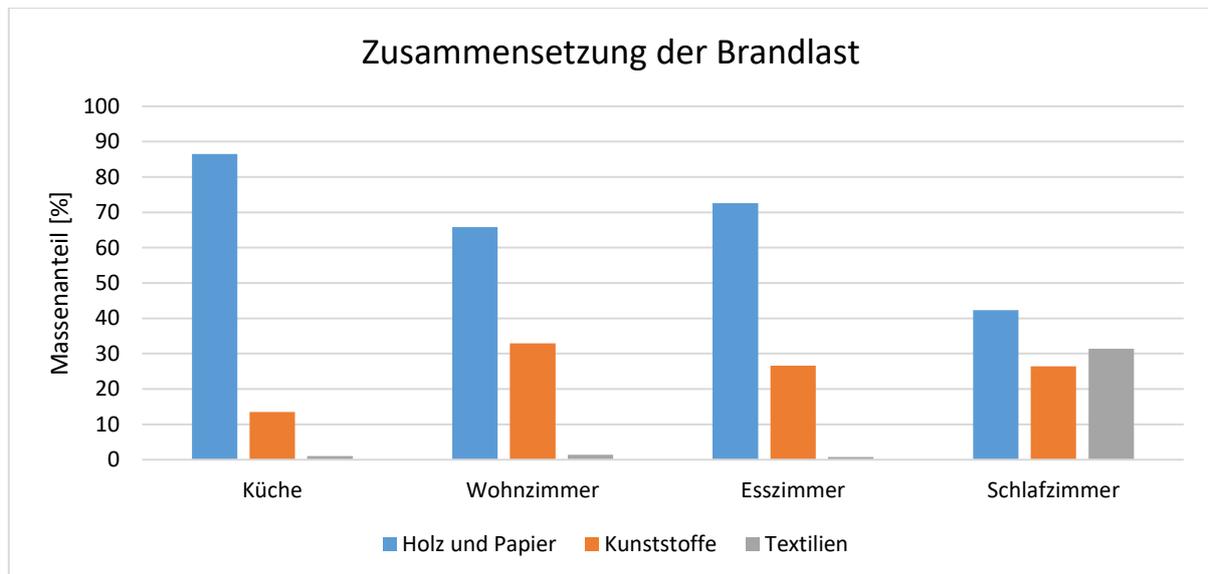


Abbildung 1. Zusammensetzung der Brandlast in kanadischen Mehrfamilienhäusern in Anlehnung an Referenz^[12]

2.1.1 Polyethylen

Polyethylen wurde erstmals 1933 produziert, dabei ist der Ausgangsstoff für Polyethylen Erdöl oder Erdgas. Im Jahr 2015 wurden ungefähr 126 Millionen Tonnen von Polyethylen produziert, was anteilig 31 % der gesamten Kunststoffproduktion ausmacht.^[14]

Polyethylen gehört zu der Gruppe der Polyolefine. Es ist in den meisten Lösemitteln unlöslich und besitzt gute chemische Stabilität. Die herausragenden mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Stoffes und seine geringen Herstellungskosten machen ihn zu einem idealen Werkstoff.^[15; 16]

Die grundlegende Struktur wird durch die Kettenpolymerisation des Grundstoffes Ethen gebildet, dargestellt in Abbildung 2.

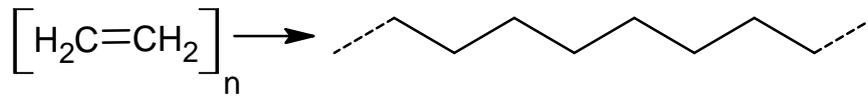


Abbildung 2: Bildung von Polyethylen aus Ethen^[17]

Polyethylen besteht aus linearen und wenig verzweigten Polymerketten. Es wird zwischen Low-Density Polyethylen (LDPE), Linear-Low-Density Polyethylen (LLDPE) und High-Density Polyethylen (HDPE) unterschieden.

LDPE: Low-Density Polyethylen weist einen hohen Grad an Vernetzung auf, dies bedeutet das Seitenketten an dem Polymergerüst auftreten. Diese hohe Vernetzung führt dazu, dass die Kristallisation der Polymerketten verhindert wird und die Dichte des Materials gering bleibt. Als Verzweigungsketten sind überwiegend Ethyl-, Butylgruppen und längere Kohlenwasserstoffketten vorhanden. LDPE wird durch Prozesse gewonnen, bei denen hoher Druck eingesetzt wird. Die Dichte von LDPE liegt zwischen 0.90–0.94 g/cm³.^[18]

LLDPE: Linear-Low-Density Polyethylen ist sehr ähnlich zu LDPE aufgebaut. Der Unterschied liegt darin, dass neben den typischen Seitengruppen kaum lange Kohlenstoffketten als Verzweigungen vorhanden sind. Im Vergleich zu LDPE besteht der Vorteil in der höheren Druck- und Stoßresistenz des Materials. Die Dichte des Stoffes liegt auch bei 0.90–0.94 g/cm³.^[19]

HDPE: High-Density Polyethylen besteht zum größten Teil aus unverzweigten Polymerketten mit wenigen Seitengruppen. Aufgrund der geringen Verzweigung können sich die Polymerketten aneinanderlagern. Damit kann ein hoher Grad an Kristallisation erreicht werden. Die begünstigte Kristallisation des HDPE bedingt die vergleichsweise hohe Dichte von 0.94–0.97 g/cm³. HDPE wird unter Verwendung eines Katalysators und bei moderaten Drücken hergestellt.^[20]

Das Entzündungsverhalten von Polyethylen kann durch Zusatzstoffe wie Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid herabgesetzt werden. Die Rauchproduktion beim Verbrennen kann durch das Hinzufügen von Additiven reduziert werden.^[15]

Typische Verwendungen für Polyethylen im Haushalt sind Plastikfolien, Kabelummantelungen, Rohre und Plastikflaschen.^[21]

2.1.2 Polystyrol

Polystyrol ist ein synthetischer aromatischer Polymer-Kohlenwasserstoff, der einer der bedeutendsten Kunststoffe neben Polyolefinen und Polyvinylchlorid ist.^[17]

Bauteile aus Polystyrol sind steif, spröde, klar und elektrisch isolierend. Der Stoff hat hydrophobe Eigenschaften, weshalb Flüssigkeitsaufnahme kaum vorhanden ist. Geringe Kosten und gute Formungsmöglichkeiten sind Gründe für die hohe Verbreitung von Polystyrol. Der Stoff hat eine relativ niedrige Erweichungstemperatur von ungefähr 90 °C.

Grundstoff für die Produktion von Polystyrol ist Ethylbenzol, welches wiederum aus Benzol gewonnen wird. Das Ethylbenzol wird durch Dehydrierung in Styrol umgeformt, das im Anschluss durch Kettenpolymerisation zum Polystyrol überführt wird (Abbildung 3). Typische Molekülmassen liegen bei 50–200 Tausend g/mol.^[18]

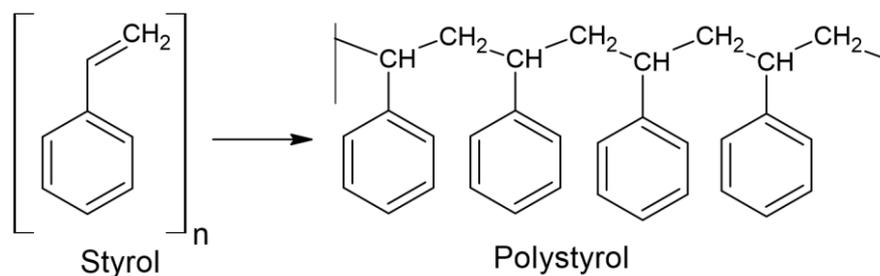


Abbildung 3. Bildung von Polystyrol aus Styrol in Anlehnung an Referenz^[22]

Neben der Verwendung als Verpackungsmaterial, findet geschäumtes Polystyrol einen weiten Anwendungsbereich in der Bauindustrie als Dämmstoff. Im Innenbereich eines Hauses ist Polystyrol in Radios, Fernsehgeräten, Leuchtenabdeckungen, Duschwänden und Kühlschränkteilen enthalten.^[17]

2.1.3 Sauerstoffhaltige synthetische Polymere

Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol ist ein wasserlösliches synthetisches Polymer. Der Stoff ist flexibel, hat hohe Zugfestigkeit und wirkt emulgierend. Die Herstellung erfolgt entgegen der meisten synthetischen Polymere nicht über eine Polymerisationsreaktion, sondern über die Hydrolyse von Polyvinylacetat. Anwendung findet der Stoff überwiegend in medizinischen Bereich

wegen der guten Bioverträglichkeit. Dementsprechend ist Polyvinylalkohol wenig relevant als potenzielle Brandlast.^[23]

Polyvinylacetat

Polyvinylacetat ist ein synthetisches Polymer mit amorpher Struktur. Die Herstellung des Polyvinylacetats erfolgt über radikalische Polymerisation von Vinylacetat. Neben dem Einsatz als Klebstoff, Leim und Tapetenkleister, wird der Stoff als Beschichtung für Papier und Lebensmittel verwendet.^[24; 25]

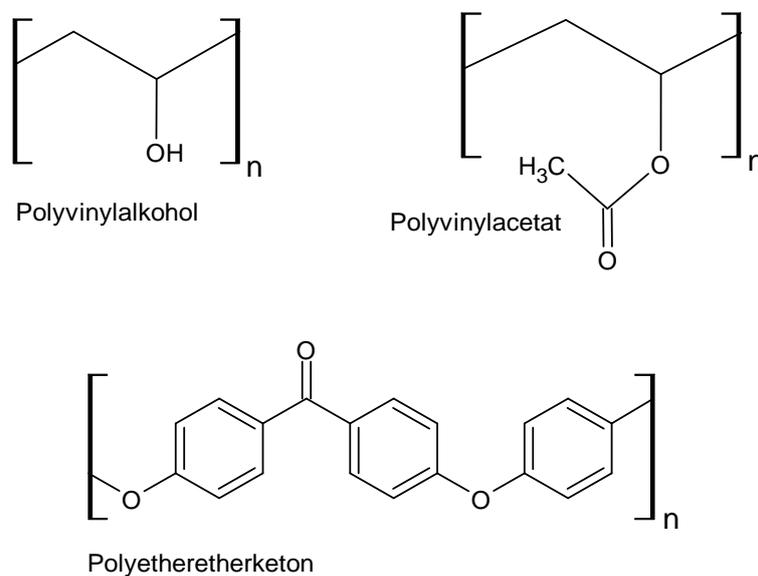


Abbildung 4. Sauerstoffhaltige synthetische Polymere in Anlehnung an Referenzen^[24; 26]

Polyetheretherketon

Polyetheretherketon (PEEK) ist ein teilkristalliner Thermoplast, welcher zu den Hochleistungskunststoffen gehört. Die besonderen Eigenschaften liegen in der hohen Zug- und Biegefestigkeit sowie in einer hohen Chemikalienbeständigkeit. Unter dem Aspekt des Brandverhaltens weist der Stoff hohe Formbeständigkeit gegen Wärme auf. Weiterhin liegt geringe Gas- und Rauchentwicklung vor und der Stoff ist auch ohne Einarbeitung von Flammenschutzmitteln schwer entflammbar. Der Sauerstoffindex^[27], also die minimale Sauerstoffkonzentration bei der eine Verbrennung aufrechterhalten wird, ist mit einem Wert von 35 wesentlich höher als der für Polyethylen und Polystyrol. Anwendung findet PEEK in der Form von Spritzgussteilen in Automobil-, Luftfahrt- und chemischen Industrie.^[28; 26]

Eine Übersicht über die in diesem Kapitel beschriebenen sauerstoffhaltigen synthetischen Polymere ist in Abbildung 4 gegeben.

2.2 Holz

2.2.1 Holzstruktur

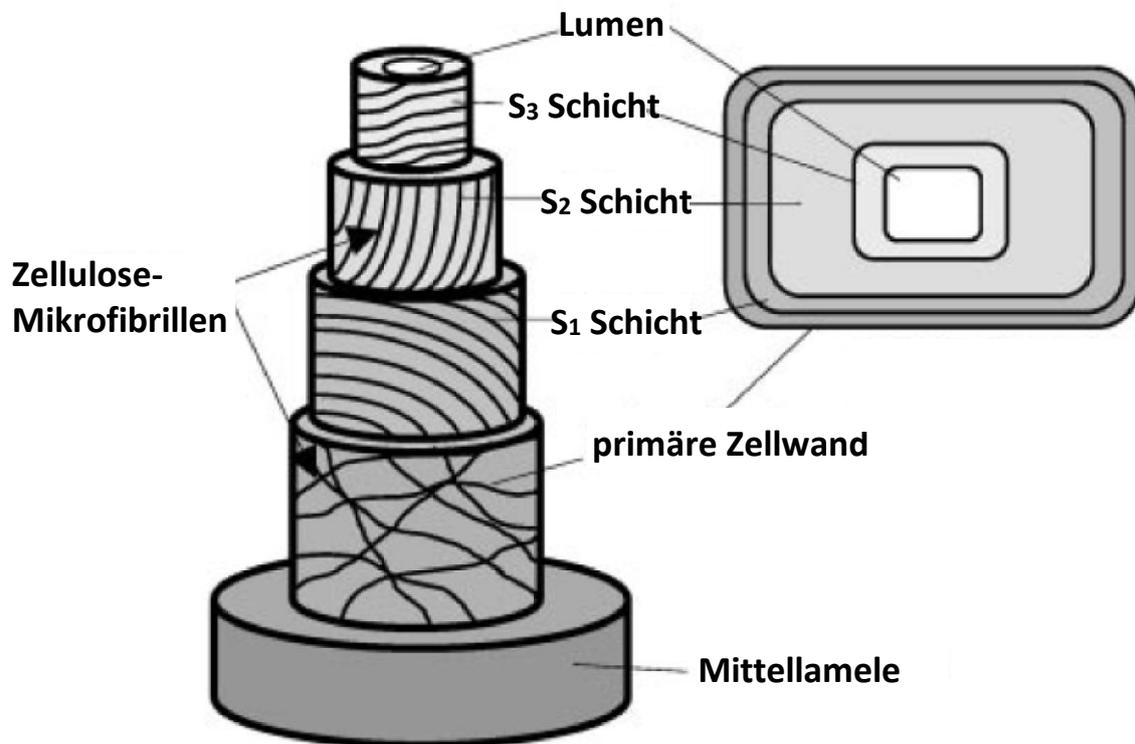


Abbildung 5. Aufbau einer Holzzeile modifiziert nach Referenz^[29]

Eine Holzzeile ist aus einer Reihe von Strukturen zusammengesetzt, die in eine primäre und eine sekundäre Zellwand unterteilt werden können. In Abbildung 5 ist die Lage der Schichten schematisch dargestellt.

Als Verbindungsglied zwischen zwei Zellen fungiert die Mittellamele. Diese besteht überwiegend aus Lignin, dennoch werden nur 25 % des gesamten Ligningehaltes durch diese ausgemacht.^[30] Die anschließende Primärwand ist die dünnste der Zellschichten mit 0,1 μm , jedoch weist diese eine größere Konzentration an Lignin als die Sekundärwand auf. Die zusammengelagerten Cellulosemoleküle, die auch als Cellulose-Mikrofibrillen bezeichnet werden, sind in der Primärwand wahllos ausgerichtet. Die darauffolgende sekundäre Zellwand besteht wiederum aus den drei Schichten S_1 , S_2 und S_3 . In S_1 sind die Cellulose-Mikrofibrillen horizontal ausgerichtet und die Schicht ist ungefähr 0,2–0,5 μm dick. S_3 weist ähnliche Eigenschaften wie S_1 auf, mit einer etwas geringeren maximalen Schichtdicke von 0,2 μm . Zusammen tragen S_1 und S_3 zu einer Stabilität beim Wassertransport längs der Zeile bei. Die Schicht S_2 macht 70–80 % der gesamten Holzzeile aus. Im Frühholz liegt sie mit 2 μm und im Spätholz bis zu 5 μm Schichtdicke vor.^[31; 32]

Durch die große Präsenz von S_2 dominiert diese die mechanischen Eigenschaften der Zellen. Die Cellulose-Mikrofibrillen in S_2 sind vertikal ausgerichtet, um die Last des gesamten Gewebes zu tragen und die Scherkräfte des Windes zu kompensieren. Gegeben durch den großen Durchmesser, befinden sich 70 % des gesamten Lignins in S_2 , obwohl die Primärwand eine höhere Konzentration an Lignin aufweist.^[33; 34]

Tabelle 1. Anteil von Lignin im Holz^[35]

Stoff	Massenanteil in %	
	Nadelholz	Laubholz
Cellulose	37–43	39–45
Hemicellulose	20–30	17–35
Lignin	25–33	20–25
Extraktstoffe	2–5	2–4

Nadelhölzer und Laubhölzer unterscheiden sich in ihren Lignin- und Hemicellulosegehalten. Nadelhölzer haben einen bis zu 10 % größeren Anteil an Lignin im Vergleich zu den Laubhölzern. Diese Differenz wird durch Hemicellulosegehalt ausgeglichen, veranschaulicht in Tabelle 1. Der Celluloseanteil ist relativ konstant mit lediglich 2 % durchschnittlichem Unterschied zwischen den Holzarten.^[35] Obwohl die Anteile von Lignin und Hemicellulose je nach Holzart deutlich schwanken, ist die elementare Zusammensetzung des Holzes davon wenig beeinflusst. So schwankt der Sauerstoffanteil nur um maximal 4 % und der Kohlenstoffanteil um 3,5 %.^[36]

2.2.2 Cellulose

Cellulose ist das am häufigsten vorkommende organische Polymer auf der Erde mit großen Anteilen in Wolle, Hölzern und Gräsern. Das Grundgerüst der Cellulose (Abbildung 6) bilden D-Glucose-Einheiten, die über 1-4- β -glycosidische Bindungen verknüpft sind. Ein Paar von Glucose-Einheiten, die auf diese Weise verbunden sind, wird als Cellobiose bezeichnet.

Zwei Hydroxygruppen von benachbarten Glucose-Einheiten gehen eine glycosidische Bindung ein, indem bei der Bildung von Cellulose Wasser freigesetzt wird.

Dementsprechend ergibt sich aus der Summenformel der Glucose $C_6H_{12}O_6$ die allgemeine Formel der Cellulose als $C_{12}H_{20}O_{10}$. Die Elementarzusammensetzung in Massenprozent der Cellulose besteht aus 44,2 % Kohlenstoff, 6,3 %, Wasserstoff und 49,5 % Sauerstoff.^[37] Der durchschnittliche Polymerisationsgrad beträgt 10.000 Einheiten.

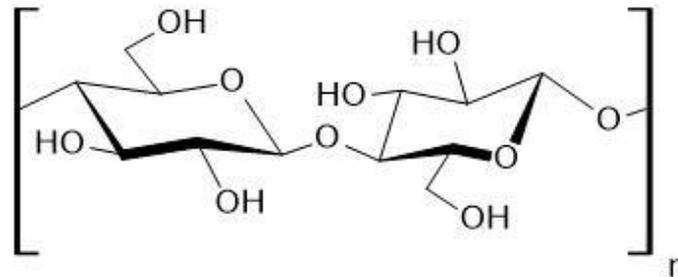


Abbildung 6. Struktur der Cellulose in Anlehnung an Referenz^[38]

Durch das Vorhandensein einer Vielzahl von Hydroxygruppen bilden sich sowohl intermolekulare als auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus. Durch die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ergibt sich die lineare Form des Cellulosemoleküls. Die intramolekularen Wechselwirkungen bewirken, dass sich die Cellulosemoleküle parallel zueinander anlagern und es kommt zur Bildung von Fibrillen. Die dichte Faserstruktur der Fibrillen, wovon der größte Teil in kristalliner Form vorliegt, verursachen die typischen Eigenschaften der Cellulose. Dazu gehören die hohe Reißfestigkeit und die Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln.^[35]

Die Cellulose trägt dazu bei, dass Pflanzen reißfest gegen mechanische Umwelteinwirkungen sind. Durch die große Zahl der Hydroxygruppen hat Cellulose stark hygroskopische Eigenschaften, welches den Pflanzen ermöglicht, Wasser aufzunehmen. In Holz ist Cellulose die häufigste vorkommende Verbindung mit 40 ± 2 % Massenanteil. Während Baumwollcellulose relativ rein ist, enthält Holzcellulose zusätzlich Methoxygruppen und kann dadurch bei Hydrolyse Furfural bilden.^[36]

Neben dem natürlichen Vorkommen in den meisten pflanzlichen Geweben, ist Cellulose überall dort zu finden, wo Holz verbaut ist. Weiterhin sind Materialien, die durch Extraktion der Cellulose aus Holz gewonnen werden, oft in Häusern zu finden. Dazu gehören Bücher, Schreibwaren und auch Tapeten. Zusätzlich bestehen Materialien, die aus Baumwolle hergestellt sind, zum größten Teil aus Cellulose wie Kleidung und Textilien.^[39] Besonders in älteren Häusern bzw. Wohnungen, in denen viel Holz verbaut ist und Tapeten angebracht sind, stellt Cellulose eine große Brandlast dar.^[40]

2.2.3 Hemicellulose

Hemicellulosen sind eine Gruppe von Polysacchariden, die im pflanzlichen Gewebe vorkommen. Sie machen 20–30 % der Trockenmasse von Holz aus und liegen in amorpher Form vor. Die Zucker können nach Pentosen (fünf Kohlenstoffatome) und Hexosen (sechs Kohlenstoffatome) aufgeteilt werden. Als Pentosen sind L-Arabinose und D-Xylose vorhanden, als Hexosen kommen D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose vor.^[41]

Im Unterschied zu Cellulose sind die Polymere nicht aus gleichen Monomer-Einheiten, sondern aus Mischungen der genannten Zucker aufgebaut. Da sich der Aufbau grundlegend bei Laub- und Nadelhölzern unterscheidet, ist es sinnvoll, diese getrennt voneinander zu betrachten.

In Nadelhölzern kommt Galactoglucomannan mit 15–20 % der Trockenmasse vor, dargestellt in Abbildung 7. Bei diesem liegt ein lineares Grundgerüst vor, bei dem Glucose und Mannose über 1 → 4 Bindungen verbunden sind. Als Seitenketten treten Galactosemoleküle auf, die an Mannose gebunden sind. Desweiteren kann ein Teil der Grundeinheiten acetyliert sein.

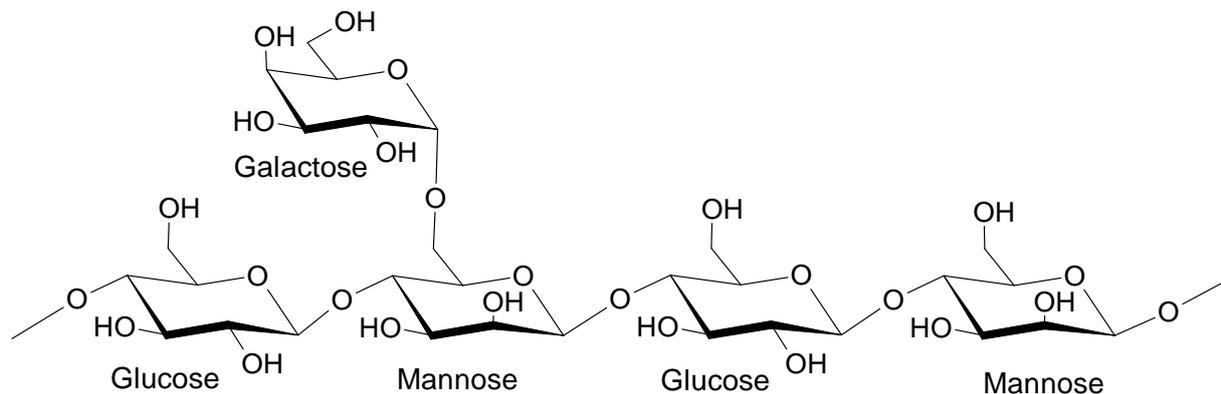


Abbildung 7. Galactoglucomannan Struktur in Anlehnung an Referenz^[42]

Arabinoglucuronoxylan macht ungefähr 5–10 % in Nadelhölzern aus. Die Grundeinheiten sind D-Xylose-Monomere, die miteinander verbunden das Xylan bilden (Abbildung 8). Als Seitenketten treten Arabinofuranose und Gluconsäure, die Uronsäure der Glucose, auf. Uronsäuren gehen aus dem jeweiligen Zucker hervor, bei welchem die primäre Hydroxygruppe zu einer Carboxygruppe oxidiert wurde.^[43]

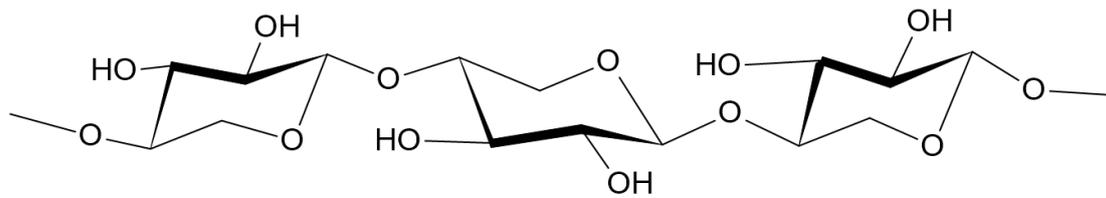


Abbildung 8. Xylan-Grundstruktur, die aus Xylosemonomeren aufgebaut ist, in Anlehnung an Referenz^[44]

In Laubhölzern ist das Glucuronoxylan das dominierende Polymer der Hemicellulosen mit einem Trockenmassenanteil von 15–30 %. Ähnlich wie das Arabinoglucuronoxylan ist es aus Xyloseeinheiten aufgebaut (Abbildung 8). Jedoch ist wesentlich weniger Uronsäure in Form von Seitenketten enthalten. Stattdessen sind einige der Xyloseeinheiten acetyliert.

Ein nur geringer Teil der Hemicellulosen in Laubhölzern besteht aus Glucomannan mit 2–5 % Trockenmassenanteil. Das Grundgerüst ist analog zu Galactoglucomannan aufgebaut, jedoch gibt es keine Seitenketten und der Glucosegehalt ist wesentlich höher als der Mannoseanteil.^[35; 45]

Wie erwähnt, enthält ein großer Teil der Hemicellulose Seitenketten, was im Vergleich zu Cellulose zu einem hohen Grad an Verzweigung führt. Der Polymerisationsgrad ist dementsprechend mit typischen Werten von 80–200 Einheiten gering.^[37]

Hemicellulosen können mit Cellulose Wasserstoffbrückenbindungen und mit Lignin Ester- oder Etherbindungen ausbilden. Damit dienen sie als Verbindungsglied von Cellulose und Lignin. Polysaccharide, die aus Cellulose und Hemicellulose zusammengesetzt sind, werden als Holocellulosen bezeichnet.

Für die meisten industriellen Produkte wie Papier wird Hemicellulose gezielt entfernt. Dementsprechend beschränkt sich das Vorkommen von Hemicellulosen in brandrelevanten Szenarien auf pflanzliches Gewebe und Holz.^[46]

2.2.4 Lignin

Lignin ist ein in Holz vorkommendes verzweigtes Biopolymer, welches amorph und komplex ist. Eine mögliche Zusammensetzung von Lignin ist in Abbildung 9 wiedergegeben.

Im Kontrast zur Cellulose, besitzt Lignin keine definierte Primärstruktur, sondern besteht aus unterschiedlich substituierten Phenylpropaneinheiten, die meist über Etherbindungen verknüpft sind.^[47]

Lignin ist nach Cellulose das zweithäufigste Biopolymer auf der Erde. Auf dem Planeten hat es ein Vorkommen von $3 \cdot 10^{11}$ Tonnen und die jährliche Biosynthese beträgt $2 \cdot 10^{10}$ Tonnen. Die Trockenmasse von Nadelholz besteht zu ungefähr 25–33 % aus Lignin und für Laubholz liegt dieser Wert bei ungefähr 20–25 %.^[30]

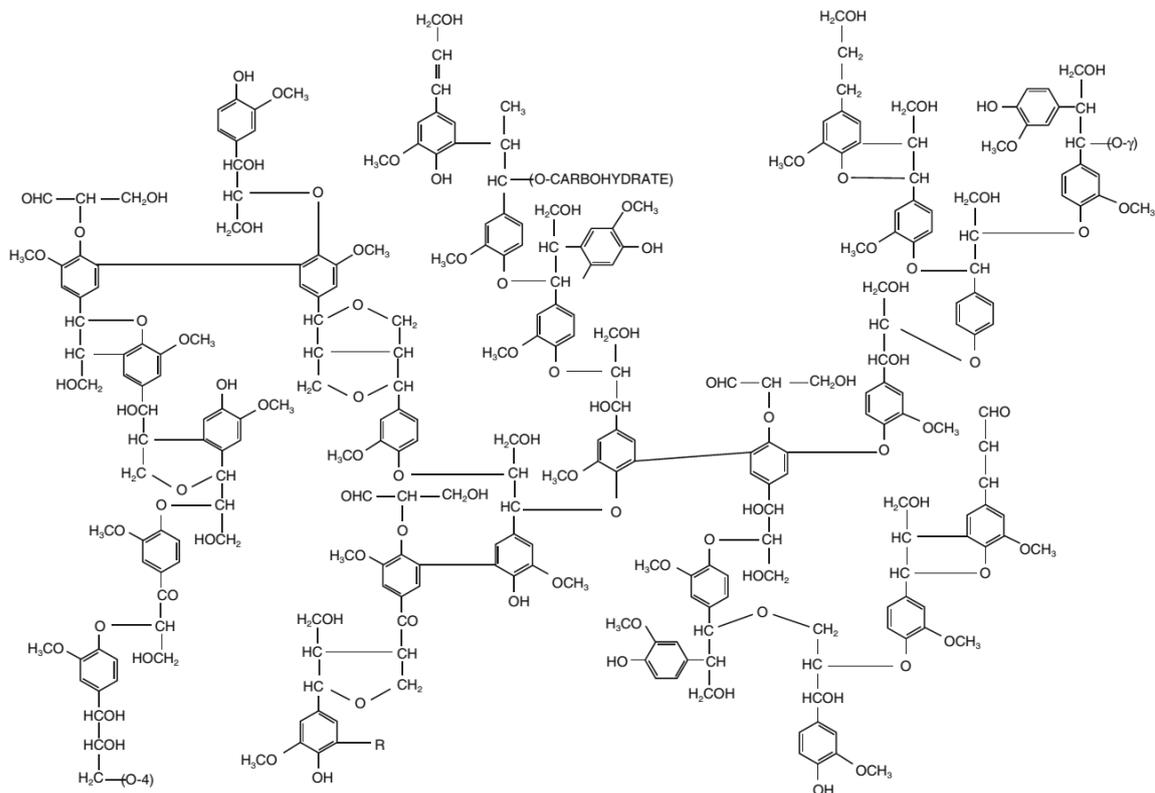


Abbildung 9. Mögliche Struktur des Lignins^[48]

Lignin verbindet sich mit Cellulose und Hemicellulose zu einem System, das der Pflanze Festigkeit und Widerstandsfähigkeit liefert. Lignin ist druckfest und starr, während Cellulose reißfeste und biegsame Eigenschaften aufweist. Die Fähigkeit, Lignin zu synthetisieren, war einer der bedeutendsten Schritte für den Übergang vom aquatischen Raum zu höheren Landpflanzen. Das Lignin hilft maßgeblich den höheren Druckbelastungen standzuhalten,

dementsprechend ist es in primitiven Pflanzenformen wie Algen meist nicht vorhanden.^[49] Weiterhin schützt das Biopolymer die Pflanze vor Beschädigung, Zellschädigung durch UV-Strahlen und dem Eindringen von Schädlingen. Die hydrophobe Struktur des Lignins ermöglicht die Fähigkeit, Wasser transportieren zu können, indem es in die Gefäßwände eingebunden wird. Der Ligninanteil reduziert so die starke Hygroskopizität, die von Cellulose und Hemicellulose ausgehen.

Die Grundeinheiten des Ligninpolymers, die als Monolignole bezeichnet werden, sind in Abbildung 10 wiedergegeben. Sie teilen sich in *p*-Cumarylalkohol (H-Einheit), Coniferylalkohol (G-Einheit) und Sinapylalkohol (S-Einheit) auf.

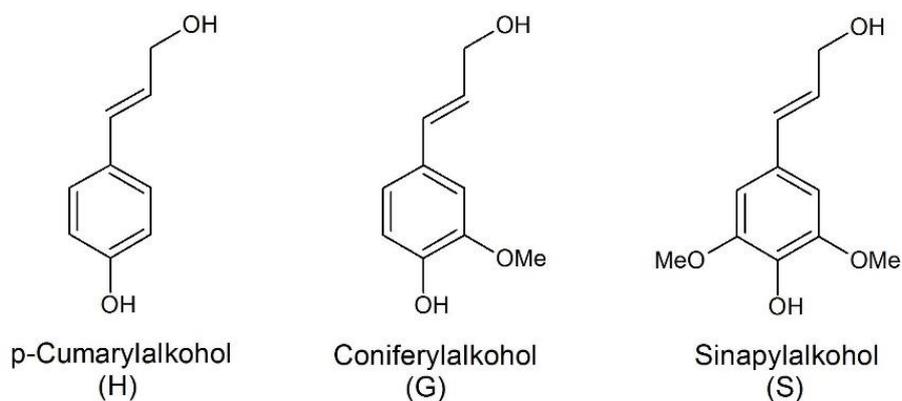


Abbildung 10. Monolignole als Lignin Grundeinheiten^[5]

Lignin unterscheidet sich bei Nadelhölzern und Laubhölzern durch unterschiedliche Anteile dieser Monolignole und deren Verknüpfungen.^[33] In Nadelhölzern liegt überwiegend Coniferylalkohol vor, welches untereinander polymerisiert ist (Tabelle 2). Dahingegen sind bei Laubhölzern Copolymere aus Coniferyl- und Sinapylalkohol vorhanden. Laubholz-Lignin ist allgemein dichter als Nadelholz-Lignin gepackt, dieser Umstand wird durch die höhere Zahl an Methoxygruppen bewirkt. Die zusätzlichen Methoxygruppen stammen aus dem Sinapylalkohol.^[45; 35]

Tabelle 2: Monolignol-Verteilung in verschiedenen Pflanzenarten^[33]

Monolignol	Anteil in %		
	Nadelholz	Laubholz	Gräser
<i>p</i> -Cumarylalkohol	5	0–8	5–33
Coniferylalkohol	95	25–50	33–60
Sinapylalkohol	–	46–75	25–54

Die Verbindungsmöglichkeiten für die Monolignole sind vielfältig. Die bedeutendste ist die β -O-4' Bindung mit einem Gesamtanteil von 40–60 % an allen Verbindungen.^[37; 41]

Industriell ist Lignin bei der Papierherstellung von Bedeutung, bei der das Lignin chemisch von Cellulose abgetrennt wird. Da die Aufarbeitung der bei dem Verfahren entstehenden Ligninsulfonate aufwendig und unrentabel ist, können die Ligninsulfonate direkt als Dispergiermittel oder Zusatzstoff verwendet werden. Jedoch wird der überwiegende Anteil des Lignins zur Energiegewinnung verbrannt.

Die chemische Abtrennung des Lignins von Cellulose wird als Delignifizierung bezeichnet. Als Nebenprodukt der Papierherstellung fallen jährlich schätzungsweise über 30 Millionen Tonnen Lignin-Fragmente an.^[50]

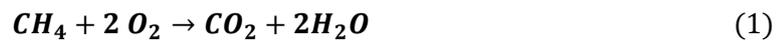
2.3 Verbrennungsmechanismen

Allgemein verbrennen alle Brennstoffe unter entsprechenden Bedingungen in einer Reaktion mit Sauerstoff, wobei entsprechende Verbrennungsprodukte gebildet werden und Wärme freigesetzt wird. Dabei sind Flammen ein Gasphasenphänomen. Deshalb ist für fast alle festen Brennstoffe zunächst eine Zersetzung in Form von Pyrolyse notwendig, um flüchtige Stoffe zu bilden. Unter Pyrolyse wird die Spaltung von organischen Molekülen bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Sauerstoff verstanden.^[51] Im Anschluss an die Pyrolyse können die gebildeten Produkte oxidiert werden, dementsprechend kann der Verbrennungsprozess in eine Reduktionszone und eine Oxidationszone unterteilt werden. In der Reduktionszone wird das Material durch Wärmeeinwirkung zersetzt bzw. vergast, um Rauch, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe und andere Zwischenprodukte zu bilden. In dieser Bildungszone wird kein bis wenig Sauerstoff verbraucht und die chemische Struktur des Materials bestimmt, welche Stoffe entstehen. Die Produkte der Reduktionszone reagieren darauffolgend in der angrenzenden Oxidationszone mit Sauerstoff.

Je höher die Effizienz dieses Vorgangs ist, desto geringer ist die letztendliche Ausbeute an Reduktionszonenprodukten, welches wiederum abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffgehalt ist.^[52; 53]

Welche Produkte bei der Pyrolyse entstehen, ist stark mit der chemischen Struktur des Brennstoffes verbunden und wird in den folgenden Kapiteln ausführlich erläutert.

Die Verbrennungsreaktion von Methan kann mit der relativ simplen Reaktionsgleichung 1 wiedergegeben werden, jedoch ist der reale Prozess um ein Vielfaches komplexer.



In der dargestellten Reaktion sind bis zu 30 verschiedene Reaktionsschritte enthalten, die auf elementaren Reaktionen von freien Radikalen wie H^\bullet , $\bullet\text{OH}$ und $\bullet\text{CH}_3$ beruhen. Mit größeren Molekülen erhöht sich die Anzahl an potenziellen Reaktionsschritten weiter.^[54]

Eine weitverbreitete Methode, um zu differenzieren, welche der Reaktionsschritte bedeutende Rollen einnehmen, ist die Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Diese kann über die Arrhenius-Gleichung (Formel 2) formuliert werden:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \begin{array}{l} k = \text{Reaktionsgeschwindigkeitskonstante} \\ A = \text{Frequenzfaktor} \\ R = \text{universelle Gaskonstante} \\ E_a = \text{Aktivierungsenergie} \end{array} \quad (2)$$

Im Vergleich von Verbrennungsexperimenten mit Simulationen stellte Baulch^[55] fest, dass die zwei Parameter in der Arrhenius-Gleichung nicht ausreichend sind, damit die Arrhenius-Gleichung über einen großen Temperaturbereich Gültigkeit besitzt. Dementsprechend wurde die Gleichung durch den Faktor n (Formel 3) erweitert, um eine Drei-Parameterdarstellung zu ermöglichen.

$$k = A \cdot T^n \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

Der Frequenzfaktor A ist ohne exponentielles Verhalten und ergibt sich aus Stoßzahl und Orientierung der Atome bzw. Moleküle. Die Aktivierungsenergie E_a beschreibt die Energiebarriere, welche überwunden werden muss, damit die Reaktion ablaufen kann. Da sich die Annäherung der Reaktionspartner auf molekularer Ebene bzw. im Übergangszustand als energetisch ungünstig erweisen kann, auch wenn die Reaktion als Ganzes zu einem thermodynamisch stabileren Produkt führt.^[56]

Während die Reaktionsgeschwindigkeit wiedergibt, welche Reaktion besonders schnell verläuft, kann über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung angegeben werden, auf welcher Seite das Gleichgewicht einer Reaktion liegt (Formel 4).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \begin{array}{l} G = \text{Gibbs - Energie} \\ H = \text{Enthalpie} \\ S = \text{Entropie} \end{array} \quad (4)$$

Tritt im Verlauf der Reaktion eine Abnahme der Gibbs-Energie auf, so ist die Reaktion exergon ($\Delta G < 0$) und die Seite der Produkte ist thermodynamisch begünstigt. Im Gegensatz dazu sind endergone Reaktion thermodynamisch ungünstig und die Gibbs-Energie nimmt im Reaktionsverlauf zu ($\Delta G > 0$).

In dieser Arbeit werden vornehmlich die chemischen Eigenschaften der Materialien diskutiert. Trotzdem ist anzumerken, dass für die Entzündung eines Brennstoffes die physischen Eigenschaften oftmals entscheidender sind, wie etwa, ob der Brennstoff als Balken oder in Stäben vorliegt, sprich wie groß die Oberfläche bzw. die Grenzfläche zwischen Brennstoff und oxidativer Atmosphäre ist.^[57]

2.3.1 Verbrennungen bei niedrigen Temperaturen

Bei hohen Temperaturen können die Verbrennungsreaktionen von Methan (Reaktionsgleichung 1) auf andere Kohlenwasserstoffe übertragen werden, für niedrige Temperaturen ist dies jedoch nicht möglich. Denn bei niedrigen Verbrennungstemperaturen ist es stark von der Größe und Struktur der Kohlenstoff-Kette abhängig, welche Reaktionen eintreten.^[58]

Die Oxidationsreaktionen bei niedrigen Temperaturen von Alkanen sind relativ gut erforscht^[59-61], während für komplexere Brennstoffe wie Holz und synthetische Polymere nur wenig Erkenntnisse vorliegen.

Bei den Alkanen wird in einem initiiierenden Schritt von dem Kohlenwasserstoff (RH) ein Wasserstoffatom abstrahiert, dies geschieht hauptsächlich durch Hydroxyl-Radikale ($\bullet\text{OH}$), sodass ein Alkyl-Radikal entsteht ($\text{R}\bullet$). Das Alkyl-Radikal reagiert mit Sauerstoff (O_2) zu einem Peroxy-Radikal ($\text{ROO}\bullet$), welches zu einem Hydroperoxyalkyl-Radikal ($\text{QOOH}\bullet$) isomerisiert.



Nach einer Reihe von weiteren Reaktionsschritten zersetzt sich das Zwischenprodukt unter Abgaben von Hydroxy-Radikalen ($\bullet\text{OH}$), wodurch die Autokatalyse des Prozesses gegeben ist.^[59] Bei Temperaturen von 650 K sind die Hauptprodukte zyklische Ether, Ketone und Keto-Hydroperoxide. Mit steigender Temperatur geht das Gleichgewicht der Reaktion (Gleichung 5) wieder zur Seite der Edukte. Der Abfall der Peroxid-Produktion führt zu einer Abnahme der Reaktivität im Bereich von 700–800 K, die sogenannte negative Temperaturkoeffizient (NTC) Zone. Bei Temperaturen über 900 K ist der Hauptweg durch die

Bildung von Alkenen gegeben. Dementsprechend werden nur sehr geringe Mengen an sauerstoffhaltigen Produkten über die zuvor dominierenden Wege gebildet.^[61]

Die hier dargestellten Reaktionswege zeigen, dass Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen eine entscheidende Rolle spielt. Weiterhin werden die eintretenden Reaktionen maßgeblich von der Struktur des Stoffes beeinflusst.

2.3.2 Verbrennungen unter hohen Temperaturen

Nach Drysdale^[51] wird ab 1000 K eine gewählte Grenze gesetzt, um zwischen Hoch- und Niedrigtemperatur-Verbrennungsvorgängen zu differenzieren. Denn die Art der Reaktionen und damit verbunden die entstehenden Produkte unterscheiden sich grundsätzlich. Es wird ab Temperaturen von 705 K die homolytische Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen erfolgen und erst ab 900 K tritt die Spaltung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen ein. So wird bei hohen Temperaturen vornehmlich die Zersetzung zu kleineren Kohlenwasserstoffen wie CH_3 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_2H_5 als einleitender Schritt gefördert.^[62]

Bei geringen Temperaturen ist die Zersetzung über Oxidation des Brennstoffes der schnellste Abbauweg. Jedoch kann bei höheren Temperaturen die Zersetzungsreaktion ohne Beteiligung von Sauerstoff wesentlich schneller sein.^[63]

Wie in Kapitel 2.3 gezeigt, hat die Temperatur nicht nur Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch auf die Gleichgewichtskonstante. Bei geringen Temperaturen wirkt sich die Temperaturabhängigkeit weniger stark aus, gewinnt aber mit steigender Temperatur an Bedeutung dazu. Dementsprechend können über die Arrhenius-Gleichung (Formel 5) und die Gibbs-Energie (Formel 6) Daten für Reaktionen im niedrigen und hohen Temperaturbereich berechnet werden und so zu deren Unterscheidung beitragen.

2.4 Thermische Zersetzung synthetischen Polymeren

Synthetische Polymere weisen einige Differenzen zu natürlichen Polymeren auf. Allgemein sind die meisten synthetischen Polymere besser brennbar als ihre natürlichen Gegenstücke. Allerdings können in die synthetischen Polymeren wesentlich leichter flammenhemmende Stoffe inkorporiert werden.^[64]

Weiterhin ist es von Bedeutung, bei den synthetischen Polymeren zwischen der thermischen Verformung und der thermischen Zersetzung des Materials zu unterscheiden. Während die

thermische Verformung mit einem Verlust von Materialeigenschaften einhergeht, wird unter der thermischen Zersetzung die chemische Veränderung des Stoffes zu leichtflüchtigen, meist brennbaren Komponenten verstanden.

Die vier wichtigsten Mechanismen der thermischen Zersetzung von synthetischen Polymeren sind:^[65]

1. Kettenspaltung

Die Polymerkette wird an zufälligen Stellen gespalten, welches durch intra- oder intermolekulare Wasserstoffübertragung eingeleitet wird. Dabei werden Bruchstücke des Moleküls gebildet.

2. Depolymerisation

Monomereinheiten werden am Ende der Polymerkette abgetrennt, daher entstehen freie Monomere.

3. Seitengruppeneliminierung

Gruppen oder Atome, die seitlich mit dem Polymerrückgrat verbunden sind, werden abgetrennt.

4. Vernetzung

Durch die Einwirkung von Hitze können neue Verbindungen zwischen den Polymerketten erzeugt werden.

Die meisten synthetischen Polymere sind bis mindestens 100 °C stabil. Wird jedoch die Schmelztemperatur erreicht, dann verformen sich die Materialien, was zu einer Vergrößerung der Oberfläche führen kann. Falls die Stoffe mit Luft bzw. Sauerstoff in Kontakt kommen, können sich Hydroperoxidgruppen bilden, die die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen auch unter 180 °C ermöglichen.

Im Temperaturbereich von 180 bis 250 °C können die ersten Kettenspaltungen eintreten, auch ohne dass Verunreinigungen bzw. Hydroperoxidgruppen vorhanden sind. Jedoch ist meist kein bedeutender Massenverlust in diesem Temperaturbereich festzustellen. Die Kettenspaltung verursacht eine verringerte Stabilität, allerdings wird diese teilweise durch Vernetzungsreaktion bei Temperaturen von unter 250 °C ausgeglichen.^[65; 66]

In der Arbeit von Hawley-Fedder^[67] wurden 90 verschiedene Kohlenwasserstoffe bei Verbrennungsprozessen von synthetischen Polymeren gefunden. Unter diesen waren Inden, Naphthalin, Biphenyl und Phenanthren allgegenwärtig.

Da das Zersetzungsverhalten stark materialabhängig ist, soll im Weiteren zwischen Polyethylen, Polystyrol und sauerstoffhaltigen Polymeren differenziert werden.

2.4.1 Thermische Zersetzung von Polyethylen

Das Flammenverhalten von Polyethylenpulver wird durch die Ausformung von sogenannten Micropuffs gekennzeichnet. Dies bedeutet, dass bei dem Stoff in Pulverform nicht individuelle Flammen gebildet werden, sondern Partikel-Cluster, die schlagartig pyrolysieren. Die Vernetzung tritt bei Polyethylen ab ungefähr 200 °C auf, und die thermische Zersetzung beginnt ab 300 °C, wobei der starke Massenverlust erst ab 370 °C einsetzt.^[69]

Wie auch andere Polyolefine wird Polyethylen nicht zum Monomer abgebaut, sondern durch die Kettenspaltung entstehen zunächst eine Reihe von Alkanen und Alkenen, was der dominierende Mechanismus in der Zersetzung ist. Dies ergibt sich daraus, dass durch das Fehlen von Seitengruppen die intramolekulare Wasserstoffübertragung im Polyethylen sehr begünstigt ist.^[68]

Die Hauptprodukte der Zersetzung sind Propan, Propen, Ethan, Ethen, Butan und Hexan. Da es sich bei diesen Stoffen auch um brennbare Substanzen handelt, werden diese in weiteren Verbrennungsreaktionen zu einer Vielzahl von Produkten umgesetzt. Dabei verstärkt die Anwesenheit von Sauerstoff die thermische Zersetzung von Polyethylen.^[65]

2.4.2 Thermische Zersetzung von Polystyrol

Die Verbrennung des Polystyrols findet in der Form von langen rußenden Flammenzonen statt. Polystyrol ist das synthetische Polymer mit der stärksten Rußbildung. Dabei brennt die Rußschicht unter anderem länger als das Material selber.^[69]

Im Vergleich zum Polyethylen ist bei Polystyrolen die intramolekulare Wasserstoffübertragung durch die sterische Hinderung der Phenylgruppe eingeschränkt. Daher findet bei Polystyrolen neben der Kettenspaltung auch die Depolymerisation als Zersetzungsmechanismus statt. Dementsprechend wird ab 350 °C das Monomer Styrol mit einem Anteil von 40 bis 45 % gebildet. Zusätzlich ergeben sich auch Dimere und Trimere aus den Grundeinheiten.^[70] Daneben treten noch Toluol, Benzol, Ethylbenzol und α -Methylstyrol auf. Unter oxidativen Bedingungen werden Benzaldehyd und Benzoesäure gebildet.^[71; 72]

Ein Vergleich von relevanten Parametern für das Zersetzungsverhalten von Polyethylen, Polystyrol und Cellulose (Kapitel 2.5.2) ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Parameter für thermische Zersetzung von Polyethylen, Polystyrol und Cellulose^[73]

	Polyethylen	Polystyrol	Cellulose
Selbstentzündungstemperatur (ohne Flamme oder Funken) [°C]	350	490	470
Entzündungstemperatur (mit Funken) [°C]	340	350	340
Zersetzungstemperatur [°C]	340–440	300–400	280–380
Sauerstoffindex(LOI)	17,4	18,3	18–20
Wärmeleitfähigkeit [cal/s cm ² ·10 ⁴]	8–12,5	2–3,5	4–8
Schmelzpunkt [°C]	110	–	–

2.4.3 Thermische Zersetzung von sauerstoffhaltigen synthetischen Polymeren

Polvinylalkohol (PVOH) und Polvinylacetat (PVAC) sind in ihrem Zersetzungsverhalten sehr ähnlich zu Polyvinylchlorid (PVC). Bei ihnen ist der Hauptabbaumechanismus die Seitengruppeneliminierung. Während sich bei PVC HCl bildet, sind dementsprechend Wasser bei PVOH und Essigsäure bei PVAC die Produkte im ersten Zersetzungsschritt. Nach der Eliminierung der funktionellen Gruppe verläuft der weitere Abbau analog zu Polyethylen.^[74; 75]

Ab einer Temperatur von 450 °C beginnt die Zersetzung von PEEK. Die ersten Reaktionen sind der Verbindungsbruch am Kettenende und die Kettenverzweigung, welche 4-Phenoxyphenol und 1,4-Diphenoxybenzol erzeugen. Bei höheren Temperaturen bis zu 650 °C ist Kettenspaltung an den Ethergruppen die überwiegende Abbaureaktion, wodurch Phenol als Hauptprodukt gebildet wird. Höhere Temperaturen führen zu unspezifischen Aufspaltungen, sodass durch radikalische Rekombination Naphthalin, Biphenyl und Dibenzofuran entstehen. Ab 750 °C dominieren die Kettenspaltungen an den Carbonylgruppen.^[76–78]

Alle synthetischen Polymere haben gemein, dass sich bereits ab 450 °C eine Reihe von aromatischen Verbindungen bilden, die mit erhöhten Temperaturen stark zunehmen.

Im Vergleich zur Cellulose bilden die synthetischen Polymere ein bis zwei Größenordnungen mehr Ruß beim Verbrennungsprozess. Dabei liefert Polystyrol den größten Rußanteil, der drei- bis vierfach größer ist als beim Polyethylen.^[79]

2.5 Thermische Zersetzung von Holz

Die thermische Zersetzung von Holz wird dadurch eingeleitet, dass Wärmeenergie auf das Material übertragen wird. Dies führt dazu, dass die Temperatur des Holzes erhöht wird, wodurch freies und in den Zellen gebundenes Wasser verdampft wird. Der Temperaturanstieg leitet weiterhin ein, dass sich die Moleküle innerhalb des Stoffes schneller bewegen bis die Bindungen zwischen ihnen brechen. Die Bindungsbrüche ergeben flüchtige Komponenten, die bei entsprechenden Luft-Brennstoff-Konzentrationen durch Oxidation zur Entzündung des Materials führen. In den meisten Holzbränden werden nicht alle flüchtigen Stoffe vollständig verbrannt, sodass ein Spektrum von verschiedenen Produkten entsteht. Allgemein bildet sich 70–80 % flüchtige Stoffe und 20–30 % fester Kohlerückstand aus trockenem Holz bei thermischer Zersetzung.^[80]

Im Vergleich zu synthetischen Polymeren handelt es sich bei Holz um einen Naturstoff. Damit unterliegen die Struktur und die chemische Zusammensetzung natürlichen Schwankungen. Weiterhin ist die Untersuchung der thermischen Zersetzung dadurch komplexer, dass nicht ein Stoff untersucht wird, sondern ein Stoffgemisch. Dieses setzt sich, wie schon in Kapitel 2.2 erwähnt, aus den Stoffen Cellulose, Hemicellulose und Lignin zusammen. Bereits das Zersetzungsverhalten der einzelnen Komponenten ist sehr komplex, und damit ist eine allumfassende Betrachtung wesentlich schwieriger als bei den synthetischen Polymeren.^[81]

Deshalb soll zunächst das Zersetzungsverhalten der einzelnen Holzkomponenten geschildert werden, um sie zu einem Gesamtbild zusammenzufügen.

2.5.1 Thermische Zersetzung von Hemicellulose

Hemicellulose zeigt von den drei Hauptkomponenten des Holzes die frühesten Zersetzungserscheinungen. Bereits in einem Temperaturbereich von 200 bis 260 °C tritt die Zersetzung ein. Dabei kann zwischen zwei Hauptwegen unterschieden werden. Einerseits der Abbau in lösliche Fragmente und andererseits die Abspaltung von Monomereinheiten, die weiter zu leichtflüchtigen Stoffen umgewandelt werden.

Im Vergleich zur Cellulose ist der Anteil an leichtflüchtigen Stoffen größer und dementsprechend verringert sich die Menge an Kohle und Teer, die gebildet werden. Im Holz werden als Teer alle Kohlenwasserstoffe verstanden, die flüchtig sind, aber bei 20 °C als Flüssigkeit vorliegen.^[82]

Der Teer der Hemicellulose setzt sich aus Furfural und verschiedenen Furfuralderivaten und organischen Säuren wie Ameisensäure und Essigsäure zusammen. Die Essigsäure stammt aus dem Abbau von Acetylgruppen, die in der Hemicellulose vermehrt zu finden sind.^[83]

Abbildung 11 zeigt den Abbau von Hemicellulose, stellvertretend durch Xylan wiedergegeben, mit Furfural als Produkt und Xylose als Zwischenprodukt.

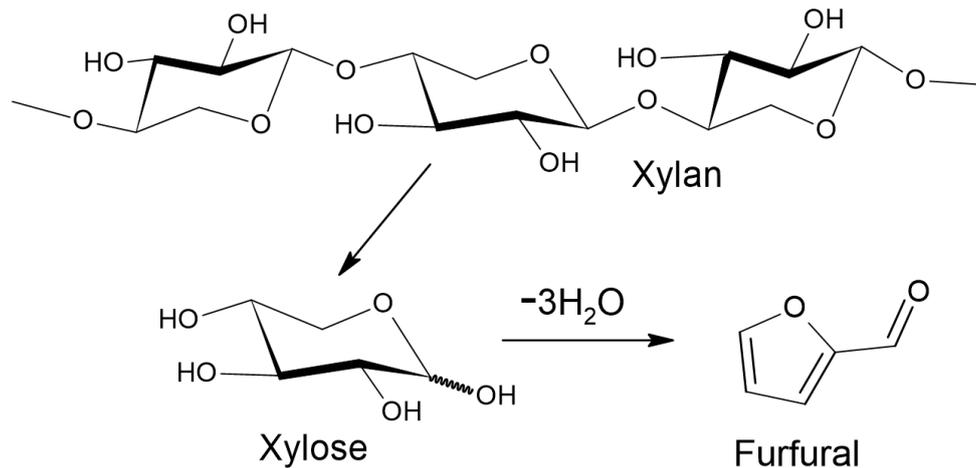


Abbildung 11. Bildung von Furfural aus Xylan durch Pyrolyse in Anlehnung an Referenzen^[84; 85]

Obwohl Hemicellulose und Cellulose in ihrem chemischen Aufbau sehr ähnlich sind, bildet sich bei der Zersetzung der Hemicellulose kaum Levoglucosan, welches bei Cellulose das Hauptprodukt darstellt.^[86; 87]

2.5.2 Thermische Zersetzung von Cellulose

Erst nachdem die Hemicellulose zum größten Teil abgebaut ist, wird die thermische Zersetzung der Cellulose eingeleitet. Unter 300 °C wird lediglich die Polymerkette der Cellulose verkürzt, ohne dass große Massenverluste eintreten. Über 300 °C bilden sich Kohle, kondensierbare Kohlenwasserstoffe und Gase. Als Hauptprodukt ergibt sich, wie oben bereits erwähnt, Levoglucosan (Abbildung 12), welches wiederum bei höheren Temperaturen zersetzt wird.^[87]

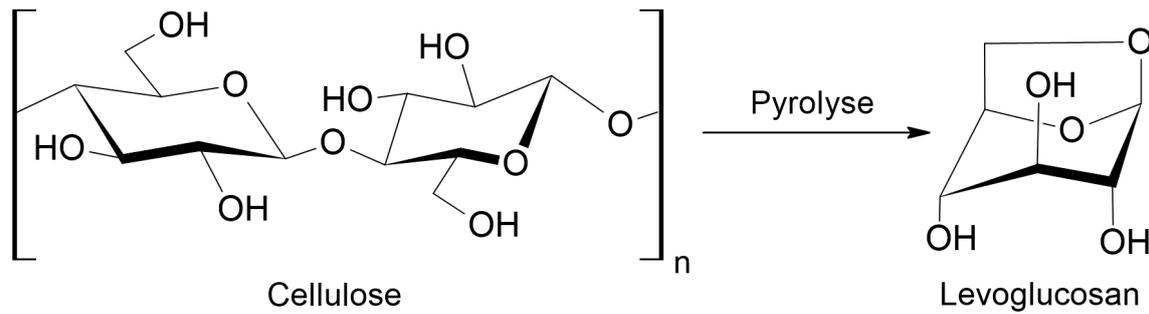


Abbildung 12. Bildung von Levoglucosan aus Cellulose durch Pyrolyse in Anlehnung an Referenzen^[88; 89]

Die drei Hauptwege, in denen Levoglucosan zu weiteren Produkten abgebaut wird, können wie folgt gegliedert werden:

1. Bildung von kondensierbaren Kohlenwasserstoffen

Das Levoglucosan wird zu Kohlenwasserstoffen abgebaut, die in der heißen Verbrennungszone gasförmig sind, aber beim Auskühlen flüssig werden. Typischerweise sind hier Alkane, Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe vertreten. Diese bilden einen Teer aus, wie er auch bei Pyrolyse-Öl zu finden ist.^[90]

2. Brechen, Vernetzen und Repolymerisation

Dieser Weg führt dazu, dass aus Levoglucosan oder Cellulose Kohle gebildet wird. In Pyrolyseuntersuchungen zeigte sich, dass insbesondere langsame Heizraten zu hohen Kohleanteilen führen.^[91]

3. Pyrolyse von Levoglucosan

Das Levoglucosan wird zu kleineren bzw. leichtflüchtigen Verbindungen zersetzt. Dies umfasst Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Methan, organische Säuren, Ketone, Ester, Aldehyde und freie Radikale.^[92; 93]

Die unterschiedlichen thermischen Zersetzungsgebiete für Hemicellulose, Cellulose und Lignin in einem Olivenholz sind in Abbildung 13 dargestellt. Dabei wird die Geschwindigkeit der Massenänderung (DTG) bei der jeweiligen Temperatur aufgezeigt. Wie im vorgehenden Kapitel beschrieben, setzt der Abbau der Hemicellulose als erstes ein, darauffolgend wird die Cellulose abgebaut und als letztes findet die thermische Zersetzung des Lignins statt. Der Massenverlust des Holzes ergibt sich als Überlagerung der drei Komponenten.

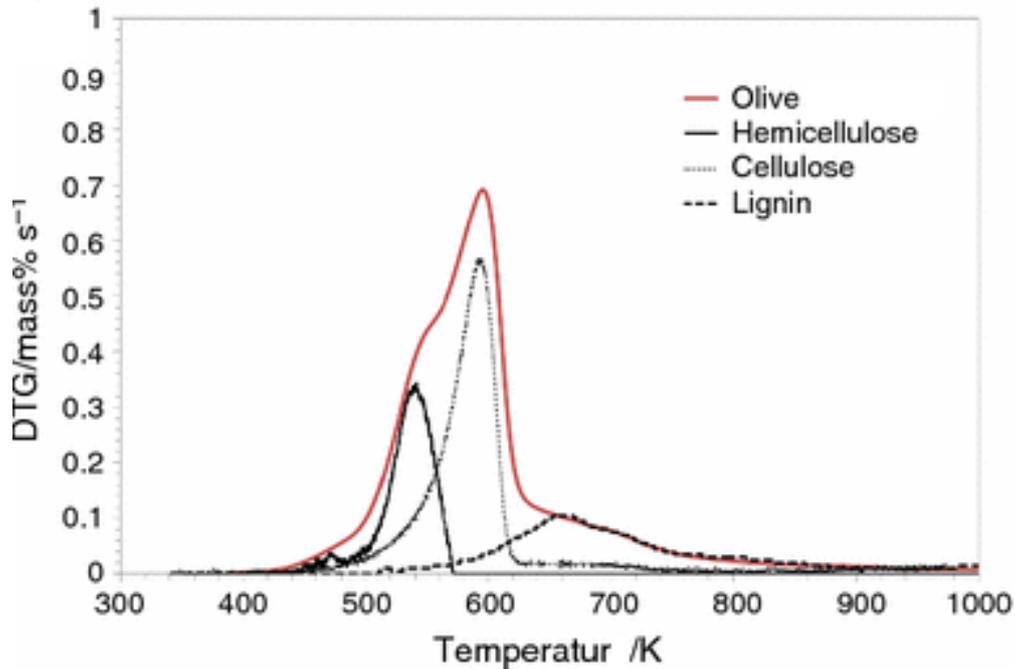


Abbildung 13. Massenverluste in Abhängigkeit der Temperatur bei Differentialthermogravimetrie von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in Olivenholz modifiziert nach Referenz^[94]

2.5.3 Thermische Zersetzung von Lignin

Lignin hat von allen Komponenten des Holzes die höchste Widerstandsfähigkeit gegen thermische Zersetzung und wird erst im Bereich von 260–500 °C abgebaut. Der Grund dafür ist der hohe Vernetzungsgrad des Lignins.

Ab 300 °C werden die aliphatischen Seitenketten an den aromatischen Ringen der Lignin-Grundeinheiten abgetrennt. Im Bereich von 370–400 °C werden die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zwischen den Grundeinheiten aufgebrochen.^[95]

Weiterhin bildet Lignin den größten Kohleanteil mit bis zu 55 % der Ligninmasse, der jedoch mit höheren Temperaturen stark zurückgeht. Die weiteren Abbauprodukte bilden Teer mit 15 % Massenanteil und pyroligne Säuren, die einen Anteil von 30 % wasserlöslicher Bestandteile enthalten. Die Hauptkomponenten der pyrolignen Säure, die auch Holzessig genannt werden, sind Essigsäure, Aceton und Methanol. Der Teer des Lignins besteht zum größten Teil aus homologen phenolischen Verbindungen. So werden zunächst Guajacol, Anisol und Syringol bei der Pyrolyse von Lignin gebildet. Welche dieser Verbindung sich ergibt, leitet sich aus der Struktur des Lignins ab, wie in Abbildung 14 dargestellt. Im weiteren Verlauf der Pyrolyse wird Guajacol zu Catechol und dann zu Phenol oder direkt zu Kresol umgesetzt, während Syringol zu Guajacol oder Kresol abgebaut wird.^[96] Damit sind Phenol und Kresol die Hauptprodukte der Teer-Fraktion.

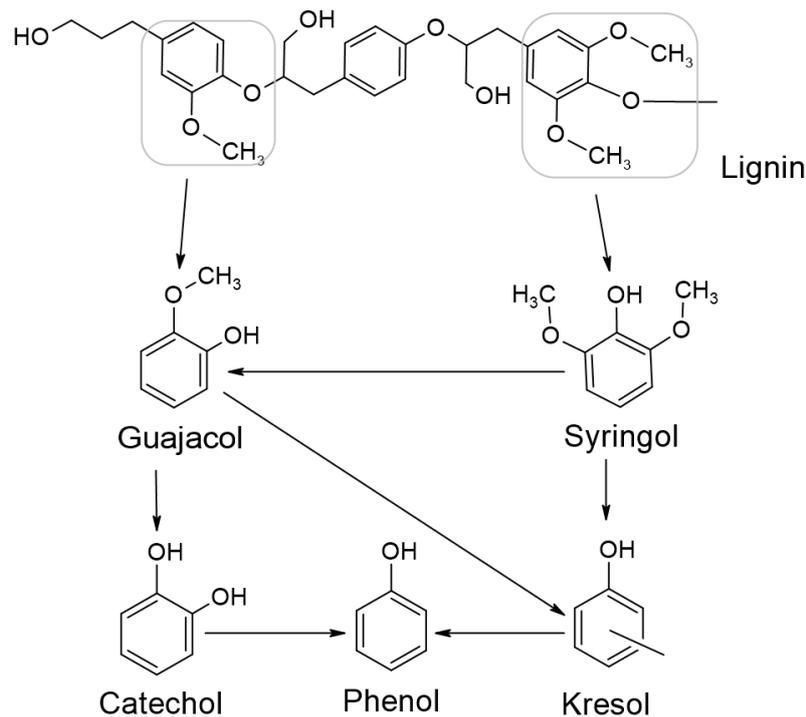


Abbildung 14. Phenolische Verbindungen aus der Pyrolyse von Lignin in Anlehnung an Referenzen^[96]

Gasförmige Verbindungen entstehen beim Lignin mit bis zu 10 % und beinhalten Methan, Ethan und Kohlenstoffmonoxid als Hauptprodukte.^[86; 97]

Werden die thermischen Zersetzungspfade der einzelnen Komponenten zusammengeführt, ergibt sich folgendes Gesamtbild für die thermische Zersetzung des Holzes. Ab ungefähr 160 °C ist der gesamte Wassergehalt aus dem Holz entfernt, damit ist die Dehydrierung abgeschlossen. Während in synthetischen Polymeren Wasser keine bedeutende Rolle spielt, hat Holz zum Teil große Wasseranteile mit 0-150 % Holzfeuchte, die je nach Holzart, Verarbeitung und Lagerung stark variieren.^[98]

Unter 200 °C entstehen überwiegend nicht entflammare Gase und flüchtige Stoffe wie Kohlenstoffdioxid, Ameisensäure und Essigsäure. Des Weiteren werden die natürlichen Extraktstoffe in diesem Bereich zersetzt.^[9]

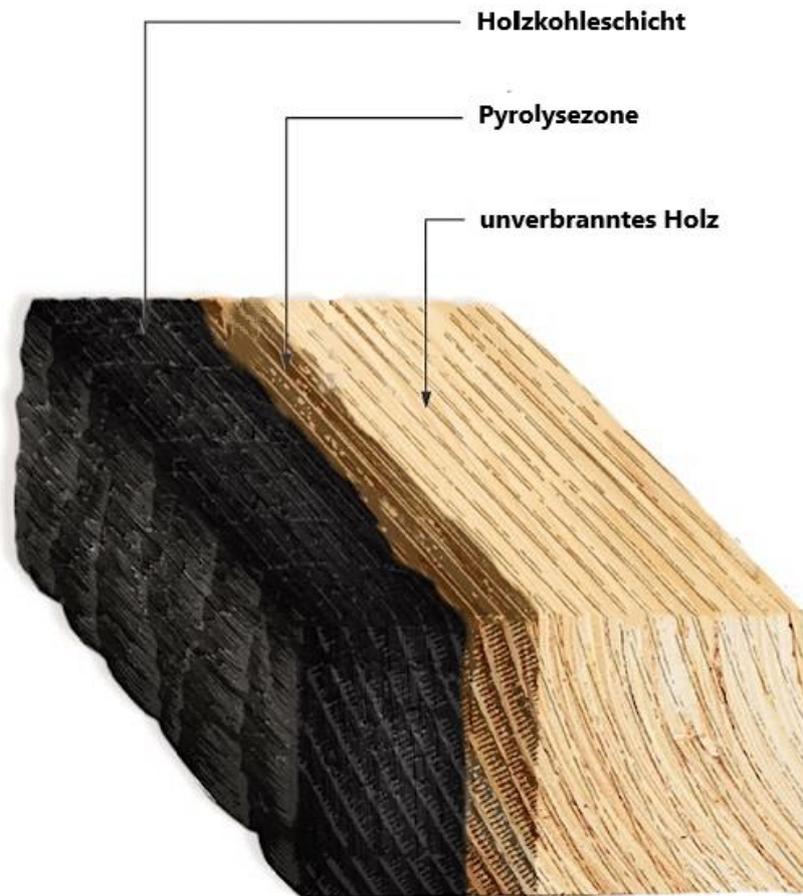


Abbildung 15. Zersetzungszone von verbranntem Holz modifiziert nach Referenz^[99]

Im Bereich von 200 bis 280 °C wird die Hemicellulose abgebaut, dabei werden die Hauptprodukte Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und kondensierbare Dämpfe frei. Bis zu dieser Temperatur werden nur geringen Mengen von Kohle gebildet.

Von 270 bis 360 °C nimmt die Zersetzung der Cellulose zu und erreicht ihr Maximum bei der Temperatur von 320 °C. Auch hier werden hauptsächlich flüchtige Verbindungen gebildet.

Über einer Temperatur von 320 °C setzt der Abbau des Lignins verstärkt ein. Dies führt zu einem Anstieg des Kohlenstoffanteils in dem festen Rückstand, da sich vermehrt Kohle bildet. Die Entstehung der Kohleschicht hat besondere Bedeutung für den Pyrolyseprozess, da die gebildete Schicht das Material teilweise vor weiterer Hitze einwirkung schützt. Das unverbrauchte Holz unter der Kohleschicht bildet weiterhin Pyrolysegase, die entweder durch Poren in der Kohleschicht dringen oder diese aufbrechen.^[80]

Bei höheren Temperaturen entsteht eine Vielzahl von aromatischen Verbindungen und der Anteil an Kohle geht stark zurück. In Untersuchungen konnten mindestens 100 bis 200 verschiedene Zwischenprodukte festgestellt werden.^[100]

2.6 Unterventilierte Verbrennungsbedingungen

Allgemein wird bei Raumbränden zwischen brandlastgesteuerten Bränden und ventilationsgesteuerten Bränden differenziert. Brandlastgesteuerte Brände haben zu jedem Zeitpunkt genug Sauerstoff, um eine stöchiometrische Verbrennung zu vollziehen. Der Brand wird nur durch die Menge an vorhandenem Brandgut und den Brandguteigenschaften reguliert. Bei ventilationsgesteuerten Bränden ist nicht genug Sauerstoff vorhanden, um allen Brennstoff im Raum vollständig zu verbrennen. Dieser Zustand wird auch als unterventiliert bezeichnet.^[101]

Das Luft/Brennstoff-Äquivalenzverhältnis kann herangezogen werden, um auszudrücken, ob ein Feuer unterventiliert ist oder nicht. Nach ISO-13943^[102] ist das Äquivalenzverhältnis in Formel 6 gegeben als Brennstoff/Luft, geteilt durch Brennstoff/Luft in einer stöchiometrischen Mischung.

$$\phi = \frac{\frac{\mathbf{Brennstoff}}{\mathbf{Luft}}}{\left(\frac{\mathbf{Brennstoff}}{\mathbf{Luft}}\right)_{\text{Stö.}}} \quad (6)$$

Ist $\phi < 1$, dann ist das Brandgeschehen brandlastgesteuert, bei $\phi > 1$ ist es ventilationsgesteuert. Entspricht die Menge an vorhandenem Sauerstoff genau der stöchiometrisch benötigten Menge, ist $\phi = 1$.^[103]

Mit der Zunahme des Äquivalenzverhältnisses sinkt die Freisetzung von Produkten von effizienter Verbrennung wie CO_2 , NO und NO_2 ab, dabei nimmt CO stark zu. Dementsprechend ist das Verhältnis von CO zu CO_2 wesentlich größer bei unterventilierten Bränden.^[5; 104]

Weiterhin sind erhöhte Mengen von Ruß und langkettige und polyaromatische Kohlenwasserstoffverbindungen die Folgen von unterventilierten Verbrennungsbedingungen.^[101; 105]

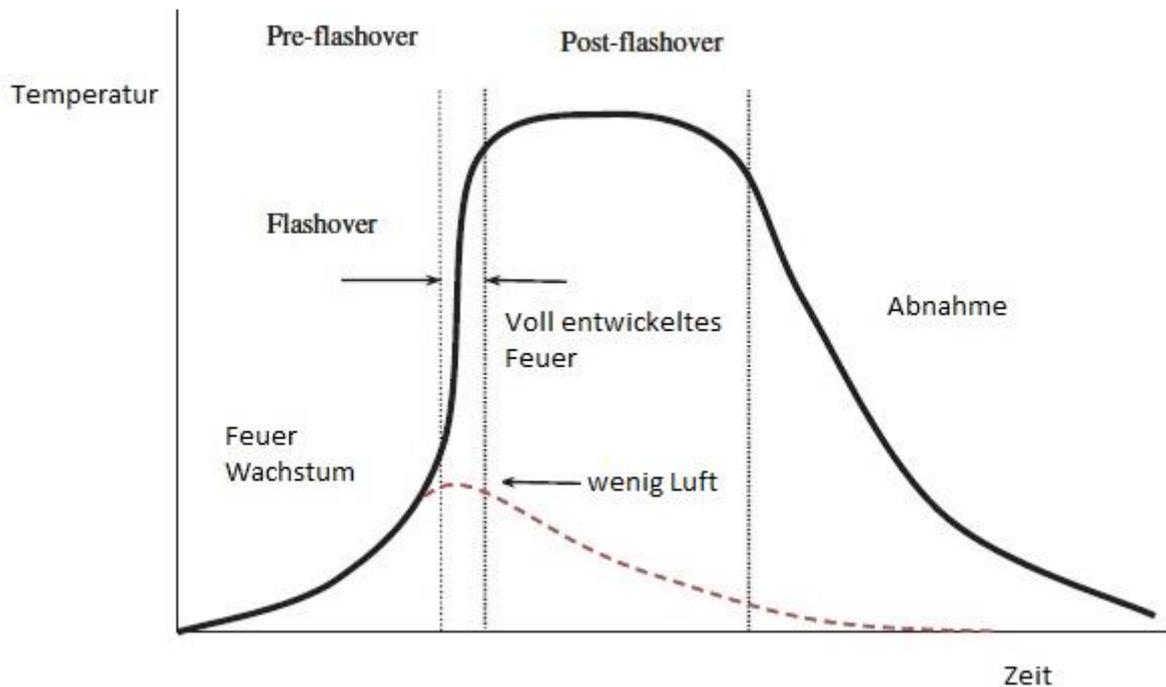


Abbildung 16. Brandphasen in ventilertem und unterventiliertem Zustand modifiziert nach Referenz^[106]

In Abbildung 16 ist der typische Ablauf eines Brandes wiedergegeben, bei welchem der Brand in vier Phasen unterteilt werden kann. In der Wachstumsphase steigt die Temperatur im Raum an und Gase werden freigesetzt. Diese Gase verbrennen teilweise und die Flammen breiten sich weiter im Raum aus.

Der anschließend einsetzende Flashover ist ein plötzlicher Wechsel von der Wachstumsphase zum voll entwickelten Feuer. Durch die entwickelte Hitze emittieren alle brennbaren Oberflächen im Raum flüchtige Verbindungen, die sich schlagartig entzünden. Zu diesem Zeitpunkt ergibt sich die maximale Temperatur des Brandes. In der letzten Phase ist der Brennstoff aufgebraucht und die Temperatur nimmt stetig ab.^[107]

Wenn im Übergang zum Flashover nicht genug Sauerstoff vorhanden ist, um ein zündfähiges Dampf-Luft-Gemisch zu bilden und den Brennstoff vollständig zu entzünden, nimmt die Brandentwicklung stark ab. Dieser Umstand ist mit der roten Linie in Abbildung 16 dargestellt. In diesem Fall ist das Feuerwachstum durch die Menge an einströmender Frischluft bestimmt.^[106; 108]

Zusammenfassend zeichnen sich unterventilierte Verbrennungsbedingungen durch geringere Temperaturen und Sauerstoffmangel aus, welches zu einer erhöhten Menge an Kohlenstoffmonoxid und PAKs führt, im Vergleich zu gut ventilerten Bränden.

2.7 Produkte von Verbrennungen

2.7.1 Anorganische Brandgase

Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid (CO) bildet sich bei Verbrennungen von organischem Material mit unzureichender Belüftung. Weiterhin kann es entstehen, wenn bereits gebildetes Kohlenstoffdioxid durch glühende Kohle reduziert wird (Formel 7).



Die große Menge, die bei unterventilierten Bränden gebildet wird, und die hohe Toxizität des Kohlenstoffmonoxids machen es zu der primären Todesursache bei Raumbränden.^[109; 110]

Kohlenstoffdioxid

Alle Feuer, bei denen organisches Material als Brandgut vorliegt, erzeugen Kohlenstoffdioxid (CO₂). Die Menge an gebildetem CO₂ hängt stark von der Verfügbarkeit von Sauerstoff ab. Bei einem vollständig ventilierten Brand sind die Gehalte an Kohlenstoffdioxid am größten.^[111]

Cyanwasserstoff bzw. Blausäure

Cyanwasserstoff (HCN) wird in größeren Mengen immer dann gebildet, wenn das Brandmaterial chemisch gebundenen Stickstoff aufweist. Grundsätzlich ist auch die Bildung von HCN aus einem organischen Produkt und dem Stickstoff der Atmosphäre möglich. Allerdings wird in diesem Fall das HCN sofort weiter zu Stickstoffmonoxid reagieren.^[112]

Stickstoffoxide

Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) werden unter dem Begriff Stickstoffoxide (NO_x) zusammengefasst. Sie können gebildet werden, wenn das Brandgut Stickstoff enthält. Weiterhin ist auch die Entstehung von Stickstoffoxiden aus dem Stickstoff der Luft möglich, wenn die Temperaturen ausreichend groß sind. Die Verfügbarkeit von Sauerstoff bestimmt darüber, welches der Stickstoffoxide gebildet wird. Vollventilierte Brände führen zu überwiegend Stickstoffdioxid, während Stickstoffmonoxid nur in unterventilierten Bränden nachgewiesen werden kann.^[113; 114]

Halogenwasserstoffe und Schwefeldioxide

Halogenwasserstoffe und Schwefeldioxid entstehen unter der Bedingung, dass das Brandgut halogenhaltig, beziehungsweise schwefelhaltig ist. Typische Materialien, aus denen die genannten Produkte hervorgehen, sind Polyvinylchlorid (PVC) für Chlorwasserstoff, Polytetrafluorethylen (PTFE) für Fluorwasserstoff und Erdölprodukte für Schwefeldioxid. Die wässrige Lösung von Chlorwasserstoff ist Salzsäure und entsprechend für Fluorwasserstoff ergibt sich Flußsäure.^[115-117]

2.7.2 Organische Produkte von Verbrennungen

Einkernige aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Verbrennung von organischem Material ist dadurch gekennzeichnet, dass durch Pyrolyse des Materials eine Reihe von kurzketigen Verbindungen entsteht. Diese cyclisieren gerade bei höheren Temperaturen zu aromatischen Ringsystemen (Abbildung 17). So kann ein Methylradikal unter Kombination mit einem weiteren Methylradikal und unter Wasserstoffabspaltung Acetylen bilden. Bei der Addition von mehreren Acetylenmolekülen miteinander entstehen aromatische Ringsysteme.^[118] Der häufigste vorkommende Vertreter dieser Gruppe ist das Benzol. Daneben treten weitere Verbindungen wie Toluol, Styrol, Xylole und Ethylbenzol auf. Durch die Reaktion mit Sauerstoff oder beim Vorhandensein von sauerstoffhaltigen Materialien können sich auch sauerstoffhaltige aromatische Verbindungen wie Phenol und Benzaldehyd bilden.^[119]

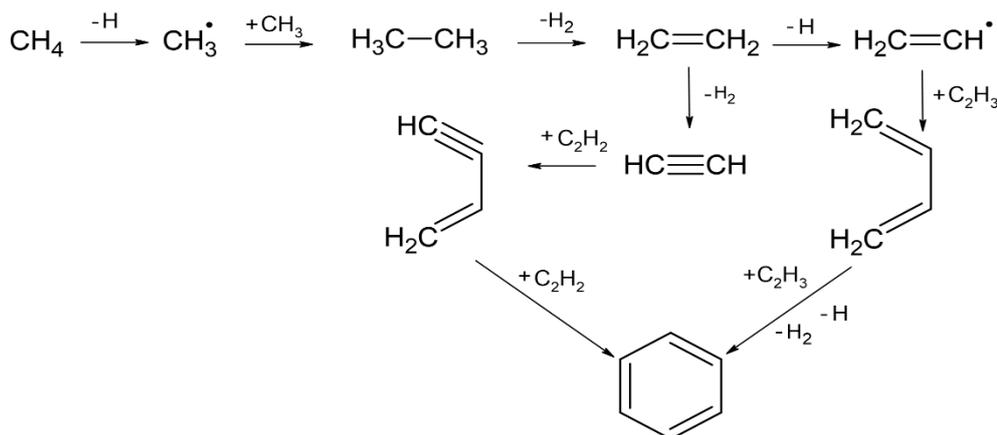


Abbildung 17. Bildung von Benzol aus Methan in Anlehnung an Referenz^[118]

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Stoffgruppe, die sich aus mehreren aromatischen Ringen zusammensetzt. Durch die Verbindung von zwei Benzolringen ergibt sich Naphthalin, der einfachste Vertreter der PAKs. Weitere häufig auftretende PAKs sind Anthracen, Phenanthren und Pyren. Dabei ist die Vielfalt der PAKs mit mehr als 100 verschiedenen Verbindungen sehr groß. Die Stoffe gehen aus einkernigen Aromaten hervor und werden besonders in unterventilierten Bränden mit hohen Temperaturen gebildet. Die PAKs werden als Vorgängerverbindung für die Rußbildung angesehen.^[120; 121]

In Abbildung 18 ist ein möglicher Bildungsweg von Benzol zu höheren PAKs dargestellt. Ausgehend von Benzol kann Phenylacetylen oder Styrol gebildet werden, welche wiederum durch Addition von Acetylen Naphthalin formen. Alternativ kann Benzol durch die Rekombination mit einem weiteren Benzolmolekül Biphenyl ergeben. Sowohl Naphthalin als auch Biphenyl können durch Addition von Acetylen Phenanthren bilden. Das Phenanthren ist Ausgangspunkt für weitere PAKs wie Pyren.

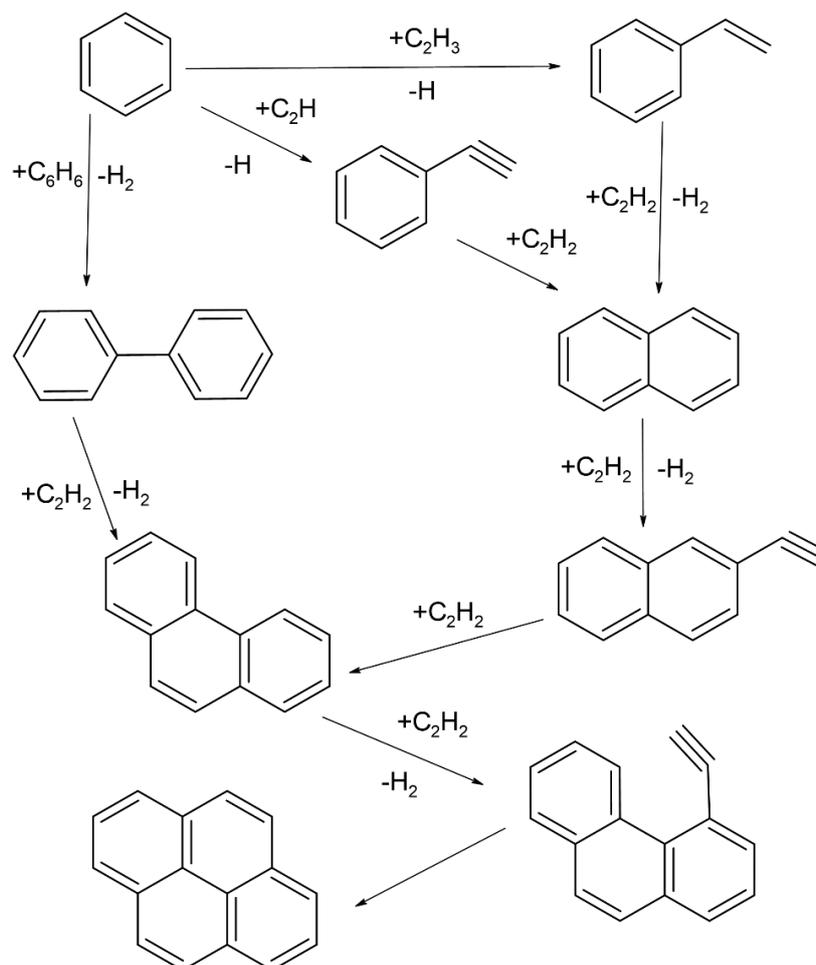


Abbildung 18. Mögliche Bildungswege von PAKs ausgehend von Benzol in Anlehnung in Referenz^[121]

In dieser Arbeit ist der Fokus der Untersuchungen auf die einkernigen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe gerichtet. Die anorganischen Komponenten wie CO und CO₂ sind in diversen Arbeiten^[122–124] schon ausführlich behandelt worden. Daher wurde auch die Analytik für die Erfassung von organischen Komponenten optimiert und ist nicht geeignet für Moleküle mit einer Masse von unter 70 g/mol.

2.8 Verbrennungsapparaturen

Die Durchführung von Brandexperimenten und damit verbunden die Erstellung von Rauchproben ist sehr aufwendig und kostenintensiv. Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Reproduzierbarkeit eingeschränkt ist, wenn die Versuchsparameter nicht genau kontrolliert sind. Dies stellt insbesondere bei großen Versuchsanlagen eine Herausforderung dar. Daher wurden Methoden entwickelt, Rauchproben auch in kleinem Maßstab erzeugen zu können. Die Brandapparatur nach DIN-53436 wurde ursprünglich entwickelt, um toxische Brandgase an Tierversuchen zu testen. Für die Tierexperimente ist ein konstanter Rauch-Volumenstrom notwendig. Sie wurde dahingehend abgeändert, dass die toxischen Produkte analytisch ermittelt werden und so eine Gefahrenabschätzung stattfinden kann. Nachteilig an der Apparatur sind die relativ großen Dimensionen des Geräteaufbaus, die dazu führen, dass die Temperatur nicht konstant über den Probenraum ist.^[125; 126]

Daher hat sich die im Jahr 1984 vom Verband der Chemischen Industrie entwickelte diskontinuierliche Verbrennungsapparatur (VCI-Verbrennungsapparatur) durchgesetzt. Neben der höheren Temperaturkonsistenz kann hier mit wesentlich kleineren Probenmengen gearbeitet werden. Wichtige Parameter, die mit dieser Apparatur variiert werden können, sind Temperatur und Luftzufluss. Die Apparatur, die im Folgenden erläutert wird, ist in Abbildung 19 dargestellt. Sie besitzt eine Gaszufuhr (1), durch welche Luft kontrolliert über ein Rotameter mit einem bestimmten Volumenstrom eingespeist werden kann. Ein Rotameter ist ein Messgerät, bei dem über den Strömungswiderstand eines Schwebekörpers der Volumenstrom von Gasen und Flüssigkeiten bestimmt werden kann.^[127] Auf dem Verbrennungsofen sitzt die Probeneingabe (2). Dort wird der Probentiegel eingebracht, der im abgeschlossenen System in den Ofen abgelassen werden kann. Es werden üblicherweise Probenmassen von ungefähr 25 mg eingesetzt.

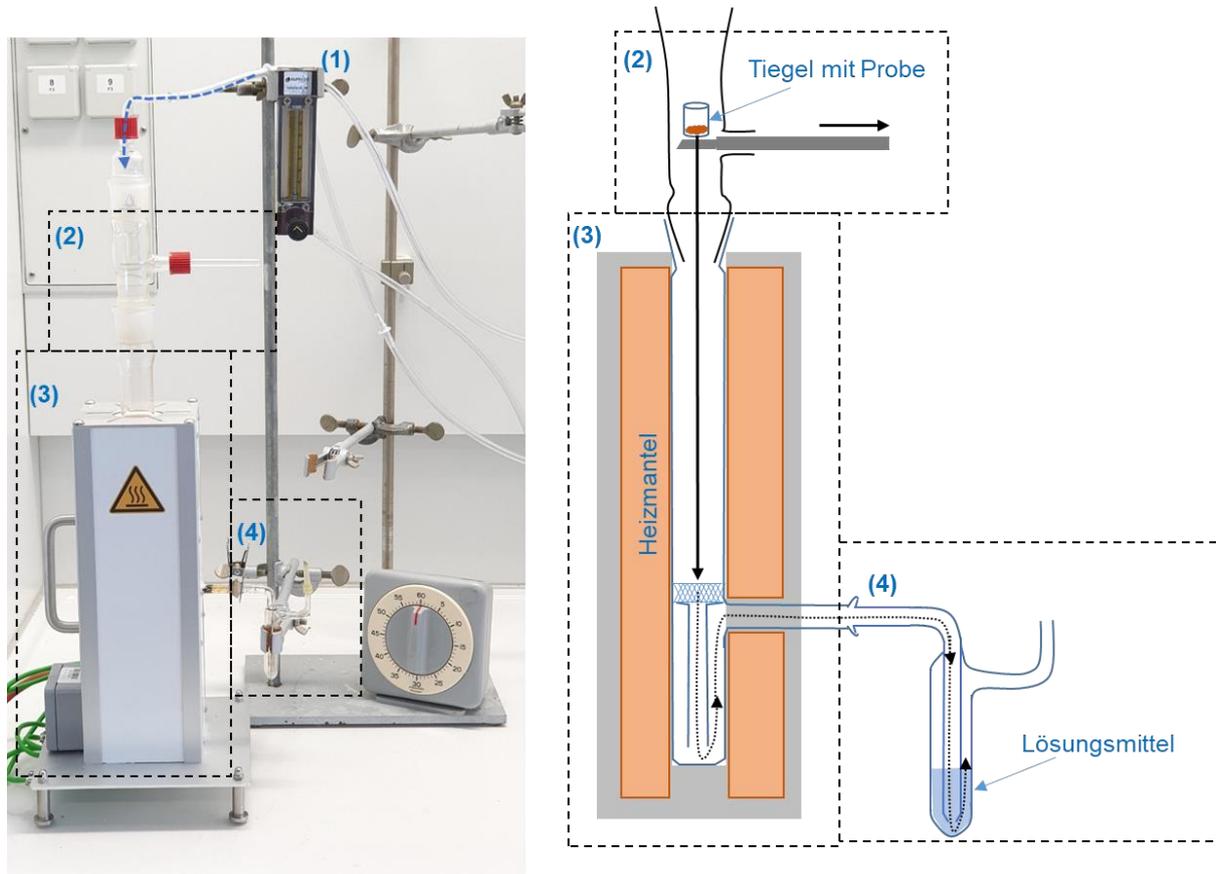


Abbildung 19. VCI-Verbrennungsapparat und schematische Ansicht^[128]

Das Heizelement hält den VCI-Ofen auf einer konstanten Temperatur bis zu 1100 °C (3). Das Verbrennungsrohr hat eine Gesamtlänge von 360 mm und einen äußeren Durchmesser von 28 mm. Nach Probeneingabe liegen Probe und Tiegel auf einer Fritte auf, sodass nur gasförmige und flüchtige Zersetzungsprodukte zum Probenahmesystem gelangen können. Eine Umlenkung des Luftstroms sorgt dafür, dass die Brandprodukte einer gewissen Verweilzeit in der beheizten Zone ausgesetzt sind, bevor sie aus dem Ofen austreten. Die Probenaufnahme kann durch Adsorptionsröhren oder, wie hier dargestellt, über eine Miniwaschflasche erfolgen (4).^[10]

In der Arbeit von Theisen^[129] wurden VCI-Brandprodukte mit realen Brandfällen verglichen. Es wird empfohlen einen Luftfluss von 20 ml/min und eine Temperatur von 750 °C zu verwenden, um Realbrandszenarien zu simulieren. Der Luftfluss von 20 ml/min führt zu stark unterbelüfteten Verhältnissen.^[130]

Viele Untersuchungen, die zum Verständnis von Verbrennungsreaktionen durchgeführt wurden, sind über Pyrolyse-Reaktoren ermittelt worden. Diese sind für die Nachbildung von Verbrennungsanlagen oder Turbinen konzipiert und sind nur schwer auf Realbrände zu übertragen. Jedoch liefern sie Informationen zu der Reaktionskinetik und Thermodynamik von thermischen Zersetzungsprozessen.

2.9 Analytische Verfahren

2.9.1 Thermogravimetrische Analyse

Das Grundprinzip in der thermogravimetrischen Analyse (TGA) ist, dass die Massenveränderung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt wird. Die Gasatmosphäre kann in ihrer Zusammensetzung durch unterschiedliche Anteile von Stickstoff und Sauerstoff variiert werden, um Pyrolyse oder oxidative Bedingungen zu simulieren. Als Ergebnis wird das Zersetzungsverhalten und damit verbunden der Massenverlust über einen festgelegten Temperaturbereich erhalten. Die Produkte der Zersetzung können in Kopplung mit anderen Analysesystemen wie Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie identifiziert bzw. kategorisiert werden. Jeder TGA zugrunde liegend ist eine Mikrowaage, die zu jedem Zeitpunkt das Gewicht der Probe registriert. Die Proben werden über einen Tiegel auf die Waage gebracht, meist in Dimensionen von 2–5 mg. Die Mikrowaage ist von einem Ofenraum umgeben, über den ein eingestelltes Temperaturprogramm ablaufen kann. Die einströmenden Gase, die zur Erzeugung der Atmosphäre notwendig sind, beeinflussen die Messgenauigkeit der Mikrowaage. Daher ist die Aufnahme einer Nulllinie meist sinnvoll, um diesen Faktor auszugleichen. Die gebildeten Zersetzungsprodukte werden durch den anliegenden Gasfluss mitgetragen und können dadurch zu den gekoppelten Analysesystemen transportiert werden. Auch wenn die TGA nicht den Bedingungen eines realen Brandszenarios entspricht, kann sie jedoch bedeutende Informationen zum Zersetzungsverhalten von Materialien beitragen. So geht aus TGA Untersuchungen hervor, in welchem Temperaturbereich Wasser aus dem Material austritt und welche Stoffe vergleichsweise temperaturresistent sind.^[131–133]

2.9.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist eine instrumentelle Trennmethode, die Stoffgemische durch Verteilung in mobiler und stationärer Phase separiert. In der mobilen Phase werden die Teilchen von einem Gasfluss durch das System getragen. Für die Gaschromatographie haben sich Dünnschichtkapillarsäulen durchgesetzt, auf deren Innenwand ein dünner Film liegt, der die stationäre Phase bildet. Die Verteilung zwischen den zwei Phasen wird durch den Dampfdruck der Stoffe und die chemischen Wechselwirkungen zur stationären Phase bestimmt. Leichtflüchtige Stoffe mit wenig Wechselwirkung zur stationären Phase sind überwiegend in der mobilen Phase befindlich und bewegen sich so schnell durch die Säule, während Stoffe mit vielen Wechselwirkungen zur stationären Phase zurückgehalten werden.

Die Folge ist, dass die Analyten zu unterschiedlichen Zeiten (Retentionszeiten) zum Detektor gelangen. Wird die Signalstärke am Detektor gegen die Zeit von Injektion bis Messende aufgetragen, wird dies als Chromatogramm bezeichnet. Stoffe, die mit der Gaschromatographie untersucht werden sollen, dürfen sich nicht bei hohen Temperaturen zersetzen und nicht zu hohe Siedepunkte haben, um zu gewährleisten, dass die Stoffe wieder aus dem System austreten können.^[134]

Der Aufbau eines Gaschromatographen ist in Abbildung 20 wiedergegeben. Es wird in Injektor, Säule, Säulenofen und Detektor unterteilt, an welche sich üblicherweise noch eine Auswertungseinheit angliedert.

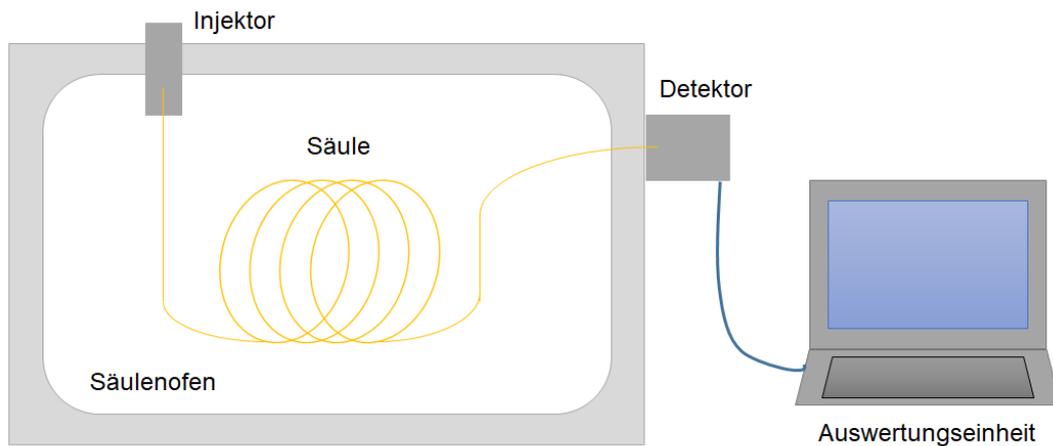


Abbildung 20. Schematische Darstellung einer Gaschromatographie in Anlehnung an Referenz^[134]

Anforderungen an das Trägergas sind, dass es inert ist und einen hohen Reinheitsgrad aufweist, besonders in Kopplung mit einem Massenspektrometer. Verbreitete Trägergase sind Helium und Wasserstoff. Im Injektor wird die flüssige oder gasförmige Probe injiziert und zur Säule überführt. Der Injektor wird meist unter hohen Temperaturen von 200–300 °C betrieben, um eine vollständige Verdampfung der Proben zu garantieren. Die üblicherweise 30 m lange Dünnschichtkapillarsäule befindet sich in aufgewickelter Form im Säulenofen. Der Säulenofen reguliert die Temperatur und gewährleistet schnelles, präzises Aufheizen und Abkühlen der Säule. Die verwendeten Detektoren können je nach Analysefrage stark variieren. Für die GC übliche Vertreter sind der Flammenionisationsdetektor und das Massenspektrometer. Die von den Detektoren ermittelten Signale können in einer Auswertungseinheit als Chromatogramm dargestellt werden.^[135]

2.9.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) ermöglicht die Masse oder genauer das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von Molekülen und Atomen zu ermitteln. Voraussetzung dafür ist, dass die Teilchen geladen sind, was durch Ionisierung der Stoffe erreicht wird. Um zu gewährleisten, dass die erzeugten Ionen zum Detektor gelangen und nicht beim Stoß mit anderen Teilchen der Atmosphäre ihre Ladung verlieren, werden MS-Systeme in einem Vakuum betrieben. Durch Einwirkung von elektrischen und/oder magnetischen Feldern wird die massenabhängige Bewegung der Ionen vermessen und daraus die Masse der Teilchen abgeleitet. Neben der qualitativen Information der Masse kann aus der Menge an Teilchen, die zum Detektor gelangen, die quantitative Intensität des Signals ermittelt werden.^[136]

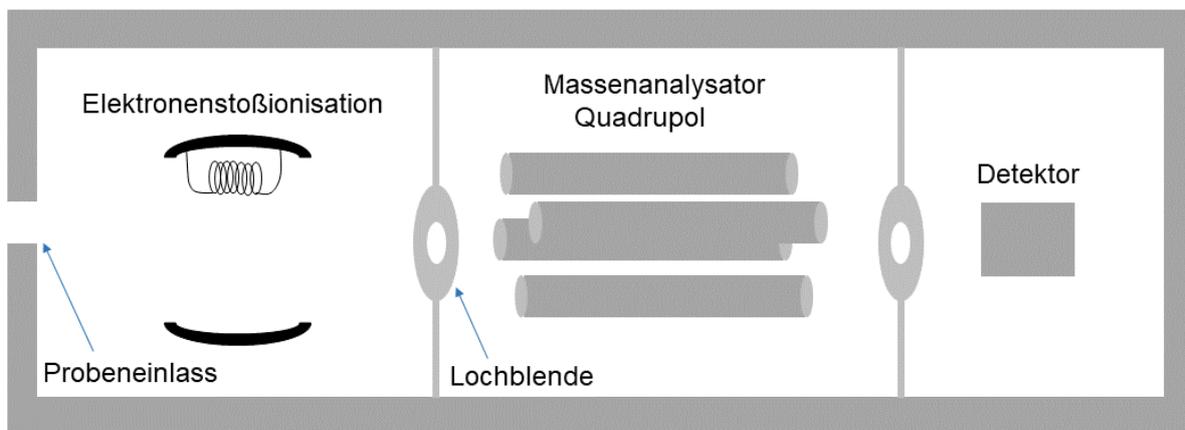


Abbildung 21. Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenspektrometers in Anlehnung an Referenz^[136]

Der grundlegende Aufbau eines Massenspektrometers teilt sich in Probeneinlass, Ionenquelle, Massenanalysator und Detektor. Dabei befinden sich alle Bestandteile im Vakuum, wobei der Probeneinlass häufig als Schleuse zum Vakuum dient. Der Probeneinlass kann als Direkteingabe verwendet werden oder an Trennsysteme wie Gas- oder Flüssigchromatographie gekoppelt sein. In der Ionenquelle werden aus ungeladenen Teilchen Ionen erzeugt, wobei die meistverwendeten Quellen Elektronenionisation (EI) und Elektrospray-Ionisation (ESI) sind. Während in der EI starke Fragmentierung und damit verbunden Fragmentmuster auftreten, ist die ESI eine weiche Ionisationsmethode. Dies führt dazu, dass überwiegend der Molekülpeak, also der Peak, der von nicht fragmentierten Molekülen bzw. Atomen ausgeht, im Massenspektrum angezeigt wird. Das Fragmentmuster, das in der EI auftritt, kann zur Interpretation der Struktur und zum Abgleich mit Datenbanken verwendet werden. Der Aufbau des Massenanalysators variiert stark je nach Anforderungen der Analyse. Dabei sind häufig verwendete Systeme Sektorfeld-, Quadrupol-, Flugzeit- und Orbitrap-MS.

In der Abbildung 21 ist der Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers wiedergegeben, wie es auch zu den Untersuchungen verwendet wurde.^[135; 137]

Durch die Kopplung von Gaschromatographie mit Massenspektrometrie ergibt sich ein kraftvolles Analysesystem, welches auch komplexe Stoffgemische quantifizieren und qualifizieren kann. Diese Anforderung ist in Bezug auf die erzeugten Brandzersetzungsprodukte optimal, da hier eine Vielzahl von leicht- bis schwerflüchtigen Stoffen vorliegt.

2.10 Stand der Wissenschaft

Die allgemeinen Verbrennungsmechanismen wurden in Kapitel 2.3 dargestellt und die Grundlagen der thermischen Zersetzungen, zu den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren, wurden in Kapitel 2.4 und 2.5 erläutert. Des Weiteren wurde der Einfluss von Verbrennungsbedingungen und Brandmaterial in Kapitel 2.6 und 2.7 wiedergegeben.

Eine Vielzahl von aktuellen Untersuchungen beschäftigt sich mit den Verbrennungsprodukten von Kraftstoffen und ihren Bestandteilen, wie Alkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.^[138] Allerdings ist die Anzahl der Arbeiten, die das thermische Zersetzungsverhalten von Holz behandeln und ein detailliertes Produktspektrum ermitteln, überschaubar. Arbeiten, die sich mit diesem Thema beschäftigen, sind gegeben durch Branca^[139], Faix^[140], Muley^[141] und Wienhaus^[142]. Die meisten dieser Untersuchungen beziehen sich jedoch auf Pyrolyseversuche. Inwieweit sich diese Pyrolyseuntersuchungen unter Abwesenheit von Sauerstoff auf Brandszenarien übertragen lassen, ist bisher nicht erläutert worden.

Ebenso wurden bereits die Auswirkungen der Brandbedingungen auf die entstehenden Brandprodukte in einigen Arbeiten behandelt wie Eberheim^[143], Bräutigam^[130] und Lingens^[144]. Allerdings fand meist eine limitierte Betrachtung der Aspekte statt. So wurde eine geringe Anzahl von unterschiedlichen Verbrennungszuständen ausgewählt oder es erfolgte lediglich eine qualitative Betrachtung der Brandprodukte.

Daher wäre die quantitative Bestimmung einer großen Menge von Brandversuchen mit differenzierten Verbrennungsbedingungen sinnvoll. Dementsprechend sollte sich ein umfassendes Bild der Brandzersetzungsprodukte und ihren Entstehungsbedingungen zeigen.

3 Forschungsfrage/Zielsetzung

Aus den oben dargestellten Betrachtungen ergeben sich die folgenden Forschungsfragen, die in dieser Arbeit beantwortet werden sollen.

1. Welche Brandzersetzungsprodukte ergeben sich bei unterventilierten Bränden von sauerstoffhaltigen Polymeren?
2. Inwieweit beeinflussen die Verbrennungsbedingungen die Entstehung und den Gehalt der Produkte der thermischen Zersetzung?

Die Verbrennungsprodukte sollen mit einer VCI-Verbrennungsapparatur erstellt werden, um die Übertragung von Laborversuchen auf Realbrandszenarien zu gewährleisten.^[129] In einem ersten Schritt soll die Gewinnung der Brandprodukte optimiert werden. Die Faktoren Kosten und Zeit sollen nach Möglichkeit gesenkt werden, bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Aussagekraft. Die GC-MS Analysemethode soll gewährleisten, dass eine möglichst hohe Selektivität und Empfindlichkeit erreicht wird, damit eine qualitative und quantitative Untersuchung der Proben erfolgen kann.

Darauffolgend soll mit der optimierten Methode eine große Anzahl an Wiederholungsversuchen durchgeführt werden, um die Auswirkung von diversen Einflussfaktoren zu evaluieren. Insbesondere soll der Einfluss der Temperatur auf die gebildeten Produkte und Unterschiede der Ausbeuten untersucht werden.

Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt auf dem thermischen Abbau von Holz, da dieses durch seine komplexe Zusammensetzung besondere Herausforderungen an die Erforschung des Zersetzungsverhaltens stellt. Der Einfluss dieser chemischen Strukturen soll über zwei Wege aufgeklärt werden. Zum einen erfolgt dies durch die Gegenüberstellung zu synthetischen Polymeren. Zum anderen soll ein Vergleich von Zersetzungsprodukten des Holzes mit den Zersetzungsprodukten der Grundeinheiten von Cellulose, Hemicellulose und Lignin durchgeführt werden.

Durch Abgleich der Ergebnisse mit thermodynamischen Daten und kinetischen Modellen soll die Plausibilität überprüft, Unterschiede herausgestellt und Hinweise auf die Mechanismen gewonnen werden.

Aus den Untersuchungen der Brandzersetzungsprodukte sollen Erkenntnisse für die Vorgänge von unterventilierten Bränden erfolgen und diskutiert werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind alle käuflich erwerbbar und sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4. Chemikalienliste

Stoff	Hersteller	Reinheit
Aceton	VWR Chemicals	99 %
Acetophenon	Alfa Aesar®	99 %
α -Methylstyrol, stabilisiert	Acros Organics	99 %
Ameisensäure	Merck KGaA	≥99 %
Benzaldehyd	Alfa Aesar®	>99 %
2,3-Benzofuran	Sigma Aldrich®	99 %
Benzol, p.a.	Merck KGaA	99,7 %
Biphenyl	Alfa Aesar®	99 %
D-Cellobiose	Carl Roth GmbH	98 %
Cellulose, mikrokristallin	Alfa Aesar®	-
Dibenzofuran	Alfa Aesar®	98 %
Ethylbenzol zur Synthese	Merck KGaA	>99 %
D-Galactose	Carl Roth GmbH	>98 %
D-Glucose	Carl Roth GmbH	>99,5 %
Guajacol	Acros Organics	>99 %
Inden	Sigma Aldrich®	≥99%
Lignin, alkali	Sigma-Aldrich	-
D-Mannose	Carl Roth GmbH	≥99,5 %
Methanol	Fisher Chemical	99,99 %
Molekularsieb 3A	Carl Roth GmbH	-
Naphthalin	Alfa Aesar®	99,6 %
n-Dodecan zur Synthese	Merck KGaA	-
o-Xylol	Alfa Aesar®	99 %
o-Kresol	Acros Organics	99 %
Polyethylen, mittlere M.W. ~ 35,000	Sigma Aldrich®	-
Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)	Sigma Aldrich®	-
Phenanthren	Alfa Aesar®	98 %
Phenol	VWR Chemicals	-
Polystyrol, mittlere M.W. 260,000	Acros Organics	-
Polyvinylacetat, mittlere M.W. ~170,000	Acros Organics	-
Polyvinylalkohol 145000 zur Synthese	Merck KGaA	-
p-Xylol	Alfa Aesar®	99 %
Pyren	Acros Organics	98 %

Schwefelsäure	VWR Chemicals	95 %
Styrol	Sigma Aldrich®	≥99 %
Toluol für Spurenanalyse	Merck KGaA	-
Xylan aus Buchenholz	Carl Roth GmbH	-
D-Xylose	Carl Roth GmbH	≥99 %
Wasserstoffperoxid	Carl Roth GmbH	35 %

4.2 Bestimmung der Holzparameter

4.2.1 Wasseranteil

Zur Bestimmung der Holzfeuchte wurde nach DIN EN 13183-1^[145] vorgegangen. Es wurde zwischen 500–750 mg des Kiefernholzes eingewogen und in einem Trockenschrank bei 103 °C zur Trocknung gebracht. Nach 6 Stunden wurden die Proben gewogen und die Massendifferenz notiert. Nach weiteren 6 Stunden wurden die Massen erneut verwogen, um den Massen auf Konsistenz zu überprüfen. 10 Stunden später wurde eine weitere Messung durchgeführt, bei der alle Massen konstant waren. Die resultierenden Ergebnisse sind in Kapitel 5.4.1 dargestellt.

4.2.2 Lignin- und Cellulose/Hemicellulosegehalte

Zur Untersuchung wurden wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben Kiefern, Fichten und Buchenholz gewählt.

Die Hölzer wurden mit einer Probenmühle zerkleinert, um eine möglichst große Oberfläche beim Aufschluss ermöglichen. Ungefähr 2 g der Probe wurden eingewogen und in Probenhülsen gefüllt, die in eine Soxhlet-Apparatur eingesetzt wurden. Die Aufschlusslösung für die Soxhlet-Extraktion setzte sich aus 80 ml (35 %) Wasserstoffperoxid, 80 ml (99 %) Ameisensäure und 8 ml (95 %) Schwefelsäure zusammen. Diese Lösung wurde in der Soxhlet-Apparatur auf Siedehitze (101 °C) gebracht und für 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Beendigung des Aufschlusses wurde der zurückgebliebene Zellstoff mittels Vakuumpumpe von Resten der Lösung befreit. Der Zellstoff wurde zweimal mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet. Aus der Differenz von Probeneinwaage und gewonnenem Zellstoffgewicht ergibt sich der Ligninanteil.

Die Ergebnisse und Einwaagen können Kapitel 5.4.2 entnommen werden.

4.3 Gewinnung der Brandzersetzungsprodukte

4.3.1 Material

Für die Erstellung der Brandzersetzungsproben wurde astfreies Stammholz von Buche, Fichte und Kiefer in Baumärkten erworben. Von jedem Holz wurden mehrere Proben beschafft, um die Brandzersetzungsprodukte auf Konsistenz innerhalb einer Baumart zu überprüfen. Die Hölzer sind als „Bauholz“ klassifiziert, so wie es auch in Innenräumen zu finden wäre.

Alle Kunststoffe wurden, wenn möglich, mit mittlerem Molekulargewicht verwendet, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, da die Polymere oft in kleinem, mittlerem und hohem Polymerisationsgrad angeboten werden. Es wurde Polyethylen und PEEK von Sigma Aldrich®, Polyvinylalkohol von Merck KGaA und Polyvinylacetat und Polystyrol von Acros Organics als Reinstoffe erworben.

4.3.2 Brandzersetzungsprodukte aufgefangen auf Silicagelröhrchen

Das hier beschriebene Verfahren orientiert sich an der von Goertz^[146] verwendeten Methode zur Isolierung von Brandzersetzungsprodukten aus der VCI-Apparatur. Zunächst wurde die VCI auf die Temperatur vorgeheizt, bei der die Versuche durchgeführt wurden. Der Gasfluss von Druckluft wurde über ein Rotameter auf 20 ml/min reguliert und über einen Blasenähler am Ende der VCI mit angeschlossenem Adsorptionsröhrchen auf Konsistenz überprüft. Die Probeneinwaage erfolgte in einem Quarzglasiegel mit Probengewichten von 25 ± 4 mg. Bei Pulverproben wurden die Tiegel mit Quarzwolle abgedeckt, um zu gewährleisten, dass die Proben nach Eingabe in die VCI nicht zu stark verteilt wurden. Die Kunststoffproben, die meist als Granulat vorlagen, wurden auf das entsprechende Gewicht zugeschnitten. Bei Holzproben wurden Holzspäne mit einem Skalpell erstellt, die in die Tiegel eingesetzt wurden. Die so mit Probe befüllten Tiegel wurden in die Probeneingabe der VCI-Apparatur eingebracht. Ein Silicagelröhrchen des Typs „G“ der Firma Dräger wurde mit einem Glasschneider geöffnet und über ein Ansatzstück mit der VCI verbunden. Die Tiegel wurden über die Probeneingabe in den Ofenraum der VCI-Verbrennungsapparatur abgelassen. Für eine Dauer von 10 Minuten wurden die Brandgase auf das Adsorptionsröhrchen geleitet. Anschließend wurde das Adsorptionsröhrchen aufgeschnitten und das Silicagel in einem Glasvial aufgefangen. Es wurden ungefähr 4 ml Aceton in das Vial gegeben. Weiterhin wurden sowohl Adsorptionsröhrchen als auch Ansatzstück mit 0,5–1 ml Aceton nachgespült,

welches auch im Vial aufgefangen wird. Nach Hinzufügen von Molekularsieb 3A wurde das Glasvial für 15 min in ein Ultraschallbad zur Extraktion gestellt.

Das Aceton wurde danach durch einen Spritzenvorsatzfilter mit einer Porengröße 0,2 µm der Firma VWR in ein GC-Vial gedrückt. Die so erstellten Proben konnten direkt oder nach Verdünnung zur Vermessung im GC-MS eingesetzt werden.

4.3.3 Brandzersetzungsprodukte aufgefangen auf Miniwaschflasche

Der Versuchsablauf erfolgte weitestgehend wie in 4.3.2 dargestellt, jedoch mit der Ausnahme, dass anstatt eines Adsorptionsröhrchens eine eigens angefertigte Miniwaschflasche (Abbildung 19) verwendet wurde. Vor der Messung wurde die Miniwaschflasche mit ungefähr 4–5 ml Aceton durchgespült und anschließend mit ca. 1,6 ml frischem Aceton befüllt. Die Miniwaschflasche wurde so gefertigt, dass sie direkt an die VCI-Apparatur angeschlossen werden konnte. Nach der Verbrennung wurde das Aceton in einem Vial aufgefangen und die Miniwaschflasche mit ca. 0,3 ml frischem Aceton nachgespült. Die Acetonmenge wurde gewogen und je nach Probenart bzw. Trübung durch einen Mikrofilter gedrückt. Die so erstellten Proben wurden homogenisiert und konnten mit der GC-MS analysiert werden.

Nach mehreren Brandproben oder bei sichtbarer Verunreinigung wurde die Miniwaschflasche in einem Bad aus Aceton und Toluol im Verhältnis 1:1 für mindestens 30 min im Ultraschallbad gereinigt.

4.3.4 Leichtflüchtige Produkte des Holzes

Es wurden ungefähr 2 g der Kiefernholzprobe in Form von Holzspänen in ein GC-Vial eingewogen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Zersetzungsprodukten aus unterventilierten Proben wurden die GC-Vials mit Stickstoff durchgespült, um eine sauerstofffreie Atmosphäre zu erhalten. Die so vorbereiteten Proben wurden mit HS-GC-MS nach der Methode in Kapitel 4.5.3 untersucht.

4.4 Erstellung der Kalibrierreihen

Zur Erstellung der Kalibrierreihen wurden Stammlösungen basierend auf Aceton erstellt, in denen Benzol, Toluol, Ethylbenzol, *p*-Xylol, Styrol, *o*-Xylol, Benzaldehyd, Phenol, Benzofuran, Inden, Acetophenon, Naphthalin, Biphenyl, Dibenzofuran, Phenanthren und Pyren gelöst wurden. Für die synthetischen Polymere wurde zusätzlich α -Methylstyrol hinzugefügt und für die Kiefernholz-Untersuchungen das *o*-Kresol. Die Hersteller und Reinheit der Stoffe können der Chemikalienliste (Tabelle 4) entnommen werden. Die Mengen und Verdünnungen, die für die jeweiligen Kalibrierpunkte verwendet wurden, sind in Abbildung 88 im Anhang aufgeführt. Die angegebenen ppm Gehalte beziehen sich dabei auf mg Analyt pro kg Aceton.

4.5 Analysegeräte und Parameter

4.5.1 TGA

Die Probenparameter und Geräteeinstellungen der TGA-Untersuchungen können aus Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5. TGA-Parameter

TGA	TGA/DSC 1 STARe System		
IR	Nicolet iS50 FT-IR		
	1	2	3
Probennummer	1	2	3
Stickstofffluss	40 ml/min	39 ml/min	33 ml/min
Sauerstofffluss	0 ml/min	1 ml/min	7 ml/min
Probeneinwaage	11,4400 mg	11,3200 mg	11,4800 mg
Temperaturprogramm	30 °C mit 10 °C/min zu 850 °C 850 °C für 10 min gehalten		
Software	STARe Software Version 12.10b ^[147]		

4.5.2 Gaschromatographie-Massenspektrometrie(GC-MS)

Für alle Untersuchungen wurde das Gaschromatographie-Massenspektrometrie System QP 2020 mit dem GC-Model: GC-2010 Plus der Firma Shimadzu verwendet. Es ist zusätzlich mit einem Autosampler-System AOC 6000 von PAL Systems ausgerüstet, das neben Flüssiginjektion auch Headspace und SPME-Aufgaben erlaubt. In Tabelle 6 sind die unveränderten Parameter aufgelistet, während Tabelle 7 und Tabelle 8 die für die Methoden angepassten Parameter beinhalten.

Tabelle 6. Nicht veränderte Parameter der GC-MS

GC-MS	Shimadzu QP2020
Gaschromatograph	GC-2010
Inlet-Temperatur	300 °C
Trärgas	Helium
Säulenfluss	1,23 ml/min
Säule	Rxi-5ms Restek
Interface-Temperatur	310 °C
Inonenquellen-Temperatur	200 °C
Ionisierungsenergie	70 eV
Aufnahmerate	0,2 s
Software	GCMSolution 4.45 ^[148]

Tabelle 7. Geräteeinstellungen bei Vermessung der Holzproben

Parameter	Einstellung
Split	10
Injektionsmenge	1 µl
Temperaturprogramm	40 °C für 4 min gehalten 5 °C/min zu 100 °C 20 °C/min zu 300 °C 2 min gehalten
Massenbereich	45–500 m/z
MS Start- und Endzeit	2,5–28,0 min

Tabelle 8. Geräteeinstellungen bei Vermessung der Kunststoffproben

Parameter	Einstellung
Split	20
Injektionsmenge	1 µl
Temperaturprogramm	40 °C für 4 min gehalten 5 °C/min zu 100 °C
	15 °C/min zu 300 °C 2 min gehalten
Massenbereich	45–500 m/z
MS Start- und Endzeit	2,5–28,0 min

4.5.3 Headspace Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC-MS)

Die allgemeinen Geräteparameter sind in Tabelle 6 wiedergegeben, während die in diesem Versuchsteil abgeänderten Parameter in Tabelle 9 aufgelistet sind.

Tabelle 9. Geräteeinstellungen bei der HS-GC-MS-Messungen

Parameter	Einstellung
Split	10
Injektionsmenge	1 µl
Temperaturprogramm	40 °C für 4 min gehalten 5 °C/min zu 100 °C
	20 °C/min zu 300 °C 2 min gehalten
Massenbereich	33–300 m/z
MS Start- und Endzeit	0,8–28,0 min

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Entwicklung der Extraktionsmethode

Ein bedeutendes Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines großen Datensatzes, verbunden mit hohen Probenanzahlen, um eine möglichst genaue Differenzierung von Verbrennungsbedingungen zu ermöglichen. Die in Kapitel 4.3 beschriebene Methode erlaubt es, dass in relativ kurzer Zeit Brandprodukte aufgefangen werden. Jedoch dauert die Extraktion aus dem Silicagel in das Lösungsmittel länger als die Gewinnung der Brandprodukte selbst. Zudem sind Silicagelröhrchen in größeren Mengen mit erheblichen Kosten verbunden. Deshalb wurde die Überlegung angestellt, die Brandprodukte direkt im Lösungsmittel Aceton aufzufangen, anstatt das feste Absorbens als Vermittler einzusetzen.

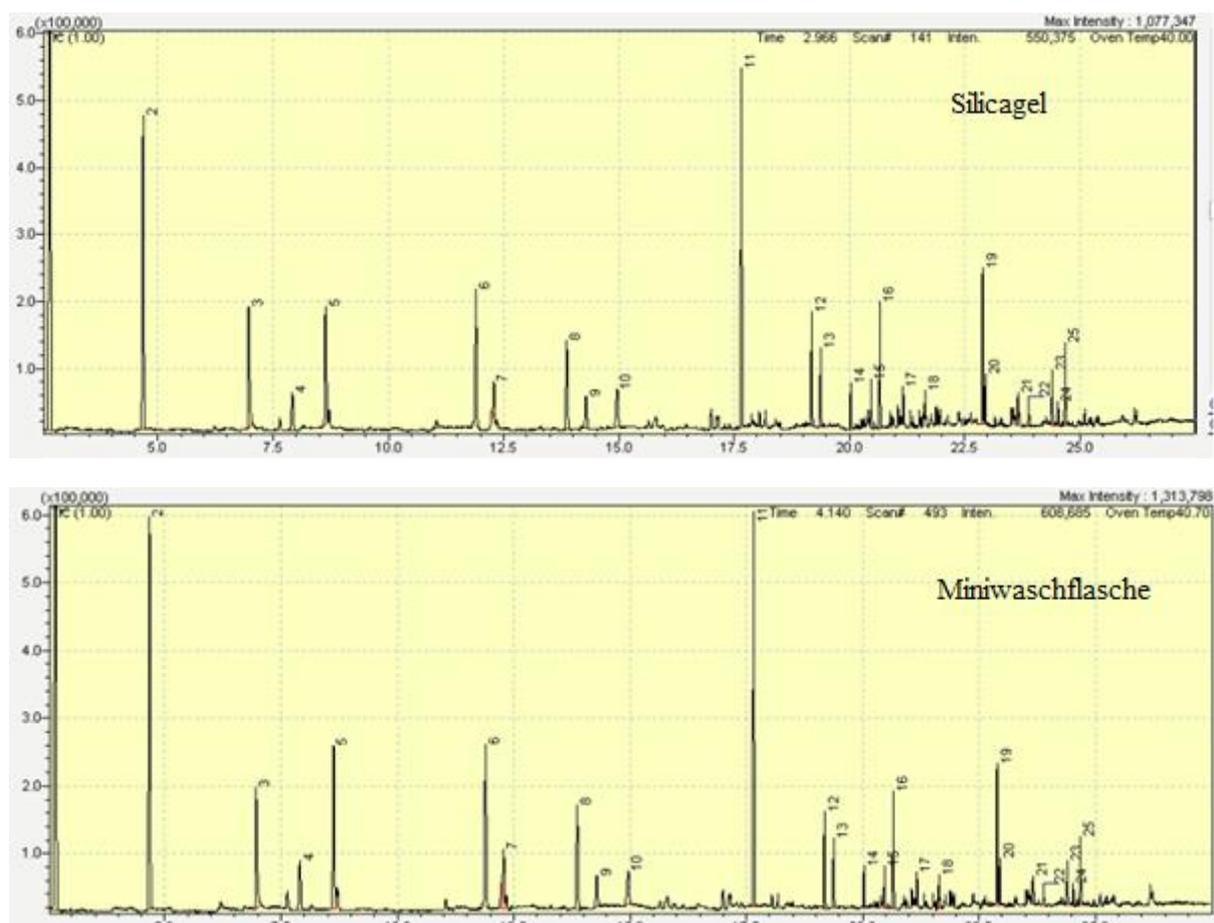


Abbildung 22. Vergleich von Silicagelröhrchen und Miniwaschflasche

Deutliche Vorteile dieser Methode sind die geringeren Kosten und die Zeitersparnis, da die Extraktionsschritte entfallen. Aus methodischer Sicht ist es von Vorteil, dass die Menge an Lösungsmittel besser variiert werden kann. Im Gegensatz dazu, setzt die herkömmliche Methode ein höheres Mindestmaß an Aceton voraus, um eine vollständige Extraktion zu garantieren. Diese Lösungsmittelmenge schlug sich in teils zu großer Verdünnung der Brandprodukte nieder, welches dazu führte, dass die Detektion von Spurenkomponenten nicht eindeutig möglich war. Zur Verifizierung, dass die Methode ein ähnliches Aufnahmeverhalten aufweist, wurden Vergleichsmessungen angestellt, die exemplarisch in Abbildung 22 wiedergegeben sind.

Die entwickelte Methode ist für leichtflüchtige Komponenten wie Benzol und Toluol etwas effizienter bei der Extraktion aus Silicagel. Dementgegen werden schwerflüchtige Komponenten wie PAKs in etwas höheren Konzentration bei der Silicagemethode ermittelt. Die größten Unterschiede ergeben sich für Ethylbenzol mit 28 % mehr Gehalt und für Phenanthren mit 17 % weniger Gehalt bei der entwickelten Extraktionsmethode. Damit sind die Unterschiede der Extraktionsmethoden allgemein gering.

Neben Aceton wurden auch Hexan, Chloroform, Kohlenstoffdisulfid und Methanol als Lösungsmittel verwendet. Es sollte überprüft werden, ob sich einige Verbindungen eventuell nicht im Aceton zeigen, jedoch in einem Lösungsmittel mit anderer Polarität. Für Hexan wurde eine bessere Anreicherung der PAKs erzielt, allerdings sind sauerstoffhaltige Komponenten teilweise nicht mehr nachweisbar. Die Lösungsmittel Chloroform, Kohlenstoffdisulfid und Methanol weisen im Vergleich zu Aceton über das gesamte Produktspektrum nur schlechteres Extraktionsverhalten auf.

Ein Nachteil der entwickelten Extraktionsmethode im Vergleich zur Silicagemethode ist, dass sie nicht so variabel für verschiedene Flussraten eingesetzt werden kann. Flussraten von 20 bis 80 ml/min sind möglich, allerdings führen höhere Flussraten zum Überlaufen des Glasgefäßes. Hohe Gasflussraten von 400 l/min sind typisch für die Simulation von vollventilierten Brandszenarien.^[149; 130]

Das entwickelte Verfahren bietet für die Untersuchungen in dieser Arbeit eine große Zeitersparnis und deutliche Kostenvorteile, wobei die eventuellen Verluste in der Empfindlichkeit gering bleiben.

5.2 Ermittlungen der Reproduzierbarkeit und Gehaltsberechnung

In den folgenden Kapiteln sollen die Gehalte der Brandzersetzungsprodukte als mg pro g Ausgangsmaterial angegeben werden. Dabei finden Probengewicht, Menge von Aceton, die zur Extraktion genutzt wurden und der ermittelte Massenanteil Berücksichtigung bei Berechnung dieser Ausbeuten. Der Massenanteil ergibt sich aus den Kalibrierungen, die in Abbildung 88 im Anhang dargestellt sind.

Die Berechnung der Ausbeute in mg/g wird in Formel 8 angegeben.

$$\begin{aligned}
 \text{Ausbeute} &= \frac{w_{ms} \cdot m_{Aceton}}{m_{Probe} \cdot 1000} & (8) \\
 w_{ms} &= \text{Massenanteil gemessen am MS} \left[\frac{mg}{kg} \right] \\
 m_{Aceton} &= \text{Masse des Acetons [mg]} \\
 m_{Probe} &= \text{Masse der Probe [mg]}
 \end{aligned}$$

Die Berechnung über diesen Weg setzt voraus, dass das Injektionsvolumen und der Split des GC-MS für alle Messungen den Parametereinstellungen der Kalibrierung entspricht.

Um zu gewährleisten, dass Unterschiede in den Ausbeuten nicht auf das in Kapitel 4.3.3 beschriebene Verfahren zurückzuführen sind, sollte die Reproduzierbarkeit des gesamten Verfahrens bestimmt werden. Die Reproduzierbarkeit wurde über sechsfache Wiederholung einer Brandzersetzung von Kiefernholz bei 650 °C mit darauffolgender Gehaltsbestimmung am GC-MS ermittelt. Die Qualität der Ergebnisse wird über die mittlere Abweichung vom Mittelwert angegeben und ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10. Reproduzierbarkeit der Brandzersetzungsprodukte von Kiefernholz bei 650 °C

Stoff	Abweichung vom Mittelwert in %
Benzol	11,8
Toluol	8,1
Ethylbenzol	8,2
<i>m/p</i> -Xylol	13,4
Styrol	7,6
<i>o</i> -Xylol	11,0
Phenol	4,5
Inden	5,2
Naphthalin	10,2
Biphenyl	6,8
Dibenzofuran	8,6
Phenanthren	10,1
Pyren	8,9

Bei der Temperatur von 650 °C waren Benzofuran, Benzaldehyd, *o*-Kresol und Acetophenon nicht zuverlässig bestimmbar. Die Ausbeuten dieser Stoffe waren geringer als die kleinsten Konzentrationen der Kalibriergerade, waren damit kleiner als die Bestimmungsgrenze und konnten somit nicht ausgewertet werden.

Es zeigt sich eine Abweichung von 5–14 % vom Mittelwert. Andere Analyseverfahren haben durchaus kleinere Abweichungen, jedoch ist beim Umgang mit Naturstoffen und Verbrennungsvorgängen diese Abweichung akzeptabel.

5.3 Brandzersetzungsprodukte von synthetischen Polymeren

Eine der Leitfragen dieser Arbeit ist, inwieweit der Sauerstoffanteil des Brandgutes die jeweiligen Brandzersetzungsprodukte beeinflusst. Im Naturstoff Holz liegt der Sauerstoff in diversen Konfigurationen vor, die eine Zuweisung von thermischen Zersetzungsprodukten komplex macht. Daher sollten vergleichbare aliphatische, aromatische und sauerstoffhaltige Polymere untersucht werden, die jedoch auf simpleren Konfigurationen basieren. Polyethylen wurde stellvertretend für gesättigte KW gewählt, wohingegen Polystyrol als Vertreter für aromatische Verbindungen verwendet wurde.

Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat stellen den Vergleich zu sauerstoffhaltigen Verbindungen dar. Darüber hinaus wurde noch PEEK verwendet, das sowohl aromatische Anteile als auch Sauerstoff einschließt. Um die Einflüsse der unterschiedlichen Temperaturen zu berücksichtigen, wurden die Polymere bei 550, 650, 750 und 850 °C mit dem VCI-Ofen zersetzt.

5.3.1 Brandzersetzungsprodukte von Polyethylen

Eine Besonderheit bei der Polyethylen-Verbrennung ist bei der Temperatur von 550 °C festzustellen. Bei dieser Temperatur wird eine große Zahl von Alkenen und Alkanen identifiziert, die bei den höheren Temperaturen nicht vorhanden sind (Abbildung 23).

Dabei zeigt sich im Chromatogramm bei späteren Retentionszeiten und damit höheren Siedepunkten ein Muster aus einem Dialken (mit endständigen Doppelbindungen (DB)), einem endständigen Alken und dem entsprechenden Alkan. Dieses kann von Nonen bis hin zu 1-Heptadecen beobachtet werden. Auch zu späteren Retentionszeiten ist dieses Muster zu

vermuten, wobei die Peaks aufgrund des immer kleiner werdenden Gehaltes nicht mehr identifiziert werden konnten.

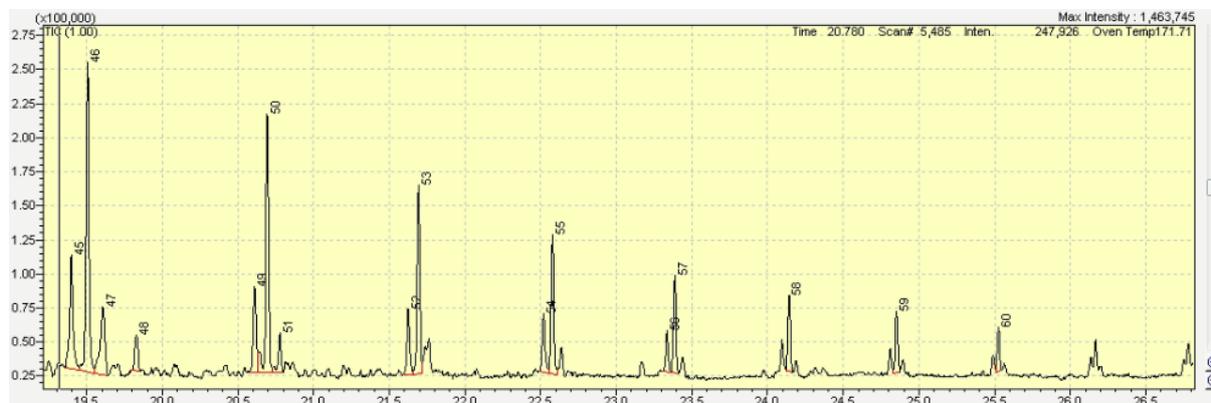


Abbildung 23. Chromatogramm Polyethylen bei 550 °C

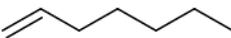
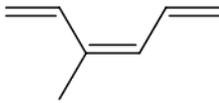
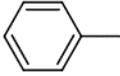
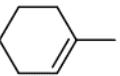
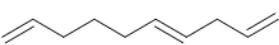
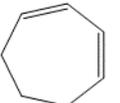
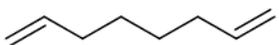
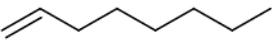
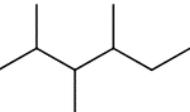
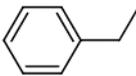
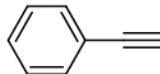
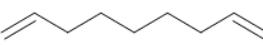
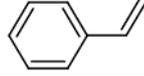
Tabelle 11. Alkene und Alkane in Polyethylen

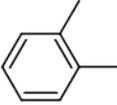
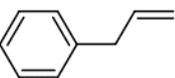
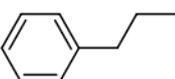
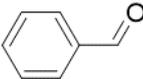
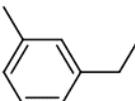
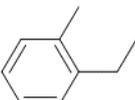
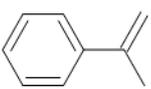
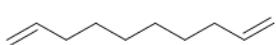
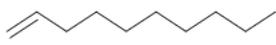
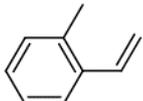
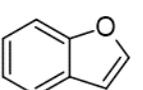
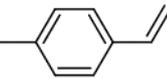
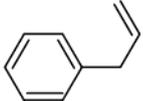
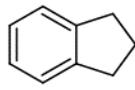
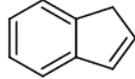
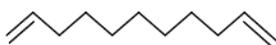
Peaknummer	Retentionszeit[min]	Verbindung
45	19.39	1,12-Tridecadien
46	19.50	1-Tridecen
47	19.61	Tridecan
49	20.61	1,13-Tetradecadien
50	20.67	1-Tetradecen
51	20.78	Tetradecan
52	21.62	1,14-Pentadecadien
53	21.69	1-Pentadecen
54	21.76	Pentadecan
55	22.52	1,15-Hexadecadien
56	22.58	1-Hexadecen
57	22.64	Hexadecan
58	23.33	1,16-Heptadecadien
59	23.39	1-Heptadecen
60	23.44	Heptadecan

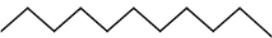
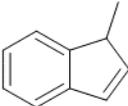
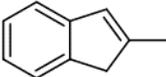
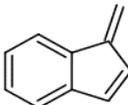
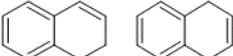
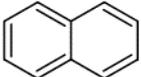
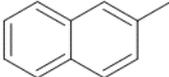
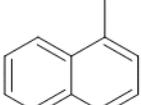
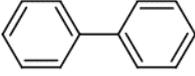
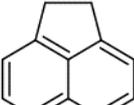
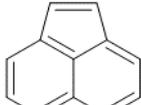
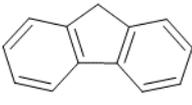
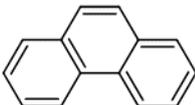
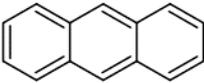
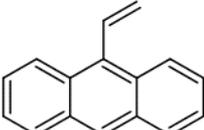
Damit stimmen die Beobachtungen mit den Aussagen aus Kapitel 2.4.1 überein, dass Polyethylen überwiegend durch Kettenspaltung thermisch gebrochen wird. Denn Alkane und Alkene können direkt aus Kettenspaltung des Polymers abgeleitet werden.

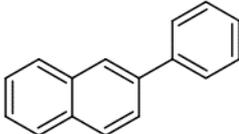
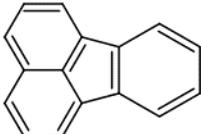
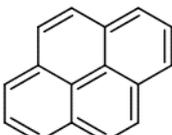
Neben den Alkenen und Alkanen sind noch eine Reihe von anderen Brandzersetzungsprodukten zu finden, welche in Tabelle 12 wiedergeben sind. Da bereits in Tabelle 11 Alkene und Alkane ab Tridecan bzw. 1-Tridecen berücksichtigt wurden, werden diese in der folgenden Tabelle nicht aufgeführt.

Tabelle 12. Polyethylen Brandzersetzungsprodukte^a

Retentionszeit	Name	Struktur	Größtes Signal bei Temperatur [°C]	Größte Peakfläche [TIC]
2,62	Benzol		750	9.481.174
2,72	Cyclohexa-1,3-dien		550	374.416
2,85	Cyclohexen		550	973.703
2,98	Hept-1-en		550	973.703
3,11	Heptan		550	200.545
4,54	(Z)-3-methyl-1,3,5-Hexatrien		550	181.952
4,65	Toluol		650	7.261.830
4,75	1-Methyl-Cyclohexen		550	238.993
4,88	(E)-1,4,9-Decatrien		550	150.798
5,03	1,3-Cycloheptadien		550	385.353
5,11	1,7-Octadien		550	109.680
5,37	1-Octen		550	1.085.259
5,64	Hexan, 2,3,4-trimethyl-		550	285.408
7,63	Ethylbenzol		550	737.762
7,91	<i>p</i> -Xylol		650	1.057.583
8,16	Phenylacetylen		850	114.321
8,42	1,8-Nonadien		550	269.139
8,64	Styrol		750	3.725.725

8,71	<i>o</i> -Xylol		650	497.236
8,73	1-Nonen		550	1.577.945
9,04	Nonan		550	169.984
10,56	2-Propenyl-Benzol		650	91.665
10,86	Propylbenzol		550	158.113
11,05	Benzaldehyd		650	104.835
11,14	1,3-Ethylmethylbenzol		550	91.371
11,76	1,2-Ethylmethylbenzol		650	103.077
11,85	α -Methylstyrol		550	91.371
11,93	1,9-Decadien		550	316.797
12,22	1-Decen		550	1.945.675
12,51	Decan		550	137.294
12,26	1,2-Ethenylmethylbenzol		650	207.263
12,32	Benzofuran		650	186.378
12,38	1,4-Ethenylmethylbenzol		650	358.119
13,31	1-Propenylbenzol		650	118.886
13,61	Indan		650	1.299.846
13,89	Inden		650	309.550
15,23	1,10-Undecadien		550	289.334

15,49	1-Undecen		550	1.123.283
15,77	Undecan		550	142.500
17,06	1-Methylinden		650	225.500
17,12	2-Methylinden		650	194.543
17,20	1-Methylen-1H-Inden		650	122.340
17,40	1,2/ 1,4-Dihydro-naphthalin		650	6.337.014
17,80	Naphthalin		850	439.279
19,61	2-Methylnaphthalin		650	331.345
19,82	1-Methylnaphthalin		650	486.524
20,64	Biphenyl		850	292.750
21,20	Acenaphthen		750	1.169.995
21,43	Acenaphthylen		850	1.169.995
22,69	Fluoren		750	197.290
24,31	Phenanthren		850	1.528.672
24,38	Anthracen		850	255.136
24,84	9-Ethenylanthracen		850	66.074

25,63	2-Phenyl-naphthalen		850	78.615
26,29	Fluoranthren		850	610.041
26,44	Unbekannter Stoff		850	125.860
26,65	Pyren		850	414.989

^adie Proben wurden von Sven Adrian im Rahmen seiner Masterthesis erstellt

Das Produktspektrum wird überwiegend durch reine Kohlenwasserstoffe ohne Heteroatome bestimmt, mit den einzigen Ausnahmen von Benzaldehyd und Benzofuran, welche nur in geringen Anteilen zu finden sind. Neben den schon erwähnten Alkanen und Alkenen ist eine Reihe von Benzolderivaten vorhanden und bei späteren Retentionszeiten sind die PAKs dominierend.

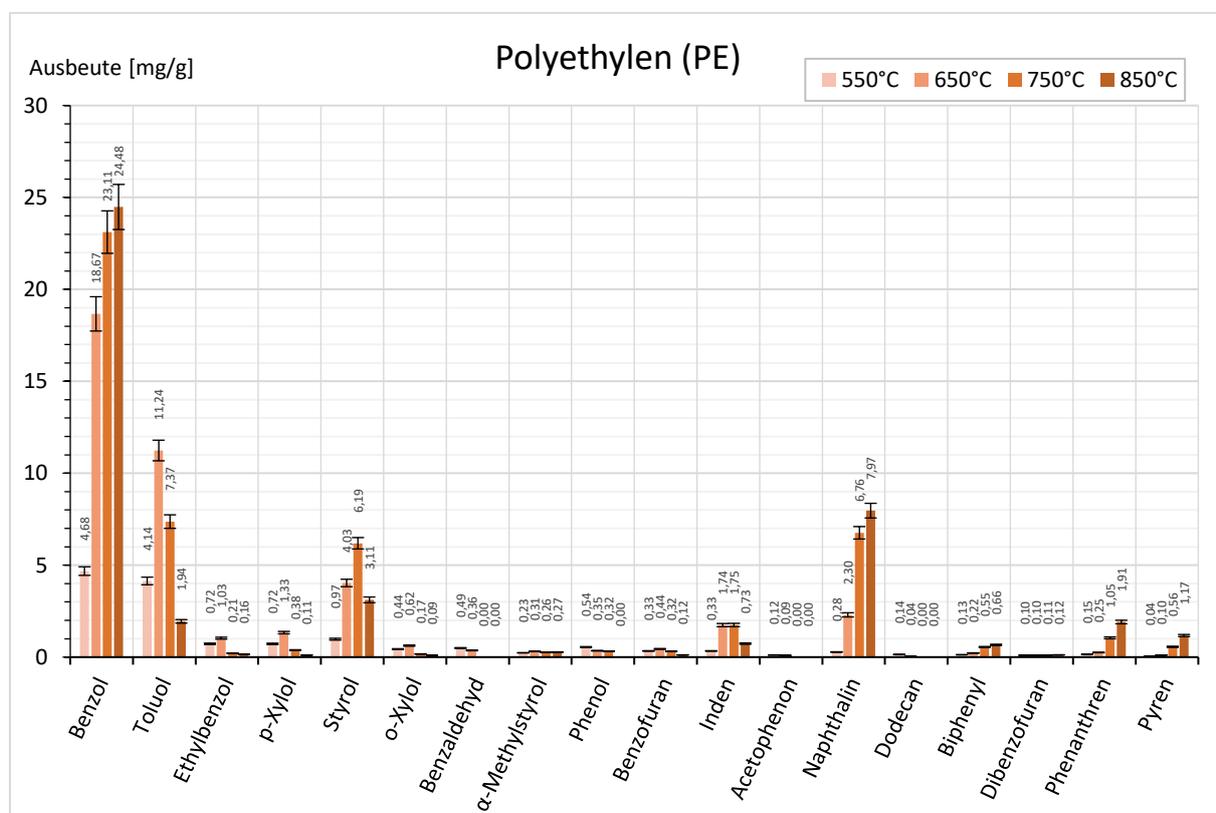


Abbildung 24. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von Polyethylen bei unterschiedlichen Temperaturen

Für Benzol ist bei einer Temperaturerhöhung von 550 °C zu 650 °C ein starker Sprung des Gehaltes um das Vierfache festzustellen von 4,68 mg/g auf 18,67 mg/g, während der weitere Anstieg abflacht (Abbildung 24). Benzol ist ab 650 °C die Verbindung mit der höchsten Ausbeute. Der große Anstieg ist mit einem starken Rückgang bzw. kompletten Verschwinden von strukturähnlichen Verbindungen wie Cyclohexa-1,3-dien und Cyclohexen verbunden, aber auch der Anteil von Alkenen und Alkanen nimmt ab. Daher ist zu vermuten, dass neben der Bildung von CO₂ und CO ein Teil dieser Stoffe zu Benzol umgelagert wird. Der Toluolgehalt steigt bei 650 °C zunächst stark an bis auf 11,24 mg/g, aber bei hohen Temperaturen verringert sich der Gehalt rapide mit lediglich 1,94 mg/g bei 850 °C. Ethylbenzol und Xylole zeigen einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf zu Toluol. Styrol hat bei 750 °C eine der größten Ausbeuten mit 6,19 mg/g, der Gehalt geht bei 850 °C jedoch zurück auf 3,11 mg/g. Die sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Benzaldehyd, Phenol, Benzofuran erzeugen bei 550 °C nur kleine Signale mit Ausbeuten geringer als 0,55 mg/g und bei hohen Temperaturen sind sie nicht mehr quantifizierbar. Naphthalin ist bei 550 °C nur mit kleinen Gehalten vorhanden von >0,3 mg/g. Die Substanz nimmt mit steigenden Temperaturen intensiv zu und ist bei 850 °C mit 7,97 mg/g die Verbindung mit der zweitgrößten Ausbeute. Phenanthren und Pyren zeigen analoge Entwicklungen wie Naphthalin, allerdings mit wesentlich kleineren Ausbeuten von 1,91 mg/g und 1,17 mg/g bei 850 °C.

5.3.2 Brandzersetzungsprodukte von Polystyrol

Um die Auswirkungen des aromatischen Systems zu bewerten, wird ein Vergleich zu dem gesättigten Polyethylen angestellt.

Da die meisten der Verbindungen, die für Polyethylen gefunden wurden, auch im Polystyrol vorhanden sind, wird das Produktspektrum im Anhang in Tabelle 21 dargestellt. Die drei Verbindungen mit den größten Gehalten bei Polyethylen sind Benzol (24,48 mg/g), Toluol (11,24 mg/g) und Naphthalin (7,97 mg/g). Diese sind auch mit sehr ähnlichen Gehalten und Temperaturverläufen bei Polystyrol zu finden. Im Gegensatz dazu, ist bei Polystyrol das Produkt mit dem mit Abstand größten Anteil Styrol mit maximal 52,55 mg/g, besonders im Temperaturbereich von 550–650 °C. Der Gehalt des Styrols sinkt mit Zunahme der Temperatur stark ab, sodass es bei 850 °C nur noch an neunter Stelle mit einem Gehalt von 1,24 mg/g steht (siehe Abbildung 27). Die große Menge von Styrol ist auf Depolymerisation vom Polystyrol zu seinem Monomer zurückzuführen, welches durch diverse Brandexperimente belegt wurde.^[71; 150; 151] Die Abnahme des Styrols kann auf die Bildung von Benzol zurückgeführt werden. Im Vergleich zur Polyethylenprobe steigt der Benzolanteil stark bei einer

Temperaturerhöhung von 650 auf 750 °C mit 14,36 mg/g auf 27,23 mg/g an, verhält sich also gegenläufig zu dem Styrolgehalt. Das größere Vorhandensein von Styrol führt zu höheren Gehalten von Naphthalin, wie in Kapitel 2.7 dargestellt. Im Vergleich zu Polyethylen sind bei Temperaturen von 550 und 650 °C die Ethylbenzolgehalte wesentlich größer mit jeweils ungefähr 5,0 mg/g zu 1 mg/g beim PE und die Xylolgehalte sind deutlich kleiner bis kaum detektierbar mit maximal 0,6 mg/g bei PS. Ethylbenzol wird aus Styrol durch die Kombination von einem Phenylethyl-Radikal und einem Wasserstoffatom gebildet (Abbildung 25). Aufgrund der großen Menge von Styrol folgt ein höherer Gehalt von Ethylbenzol.^[152]

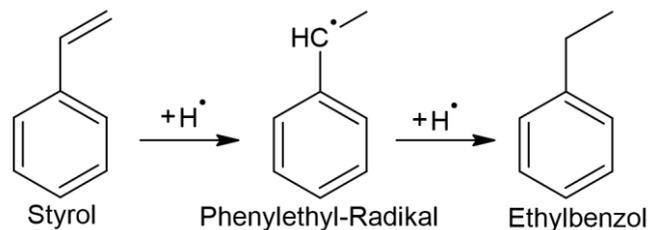


Abbildung 25. Bildung von Ethylbenzol aus Styrol in Anlehnung an Referenz^[152]

Einen weiteren Unterschied stellen die sauerstoffhaltigen Stoffe Benzaldehyd und Phenol dar. Diese sind bei 550 °C mit einer um ein Vielfaches größeren Ausbeute bei Polystyrol mit >5,00 mg/g vorhanden und im Vergleich dazu nur <0,55 mg/g bei Polyethylen. Insbesondere Benzaldehyd kann durch einfache Oxidationsreaktion des Styrol-Monomers abgeleitet werden.^[153; 152]

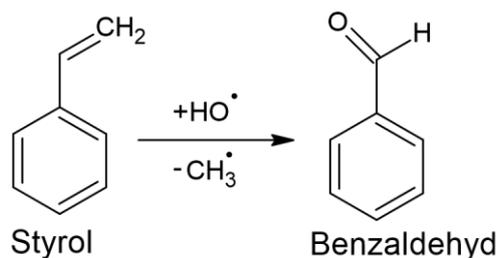


Abbildung 26. Bildung von Benzaldehyd aus Styrol durch Oxidation in Anlehnung an Referenz^[152]

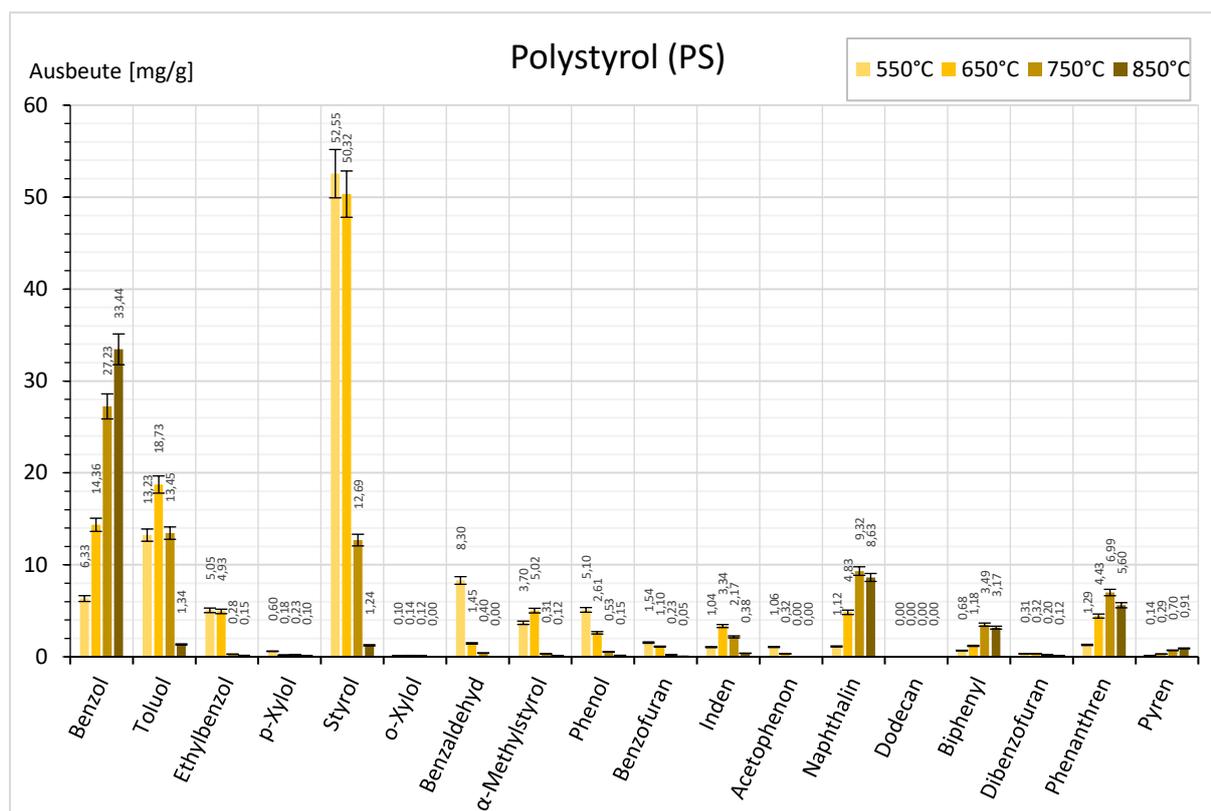


Abbildung 27. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von Polystyrol bei unterschiedlichen Temperaturen

Biphenyl, α -Methylstyrol und Phenyl-naphthalin sind in deutlich höheren Ausbeuten vorhanden im Vergleich mit Polyethylen. Weiterhin ist Stilben (Tabelle 21) nur bei Polystyrol zu finden. Diese Stoffe lassen sich alle aus Styrol ableiten, beispielsweise durch Umlagerung oder Reaktionen mit anderen Molekülen wie Toluol und Naphthalin.^[152]

Das Polystyrol erzeugt eine wesentlich höhere Ausbeute von Phenanthren mit 5,60 mg/g bei PS im Vergleich zu 1,91 mg/g bei PE bei 850 °C. Die Pyrengelalte sind allerdings vergleichbar mit Polystyrol mit 0,91 mg/g und Polyethylen mit 1,17 mg/g bei 850 °C.

Bei 650 °C weist Polystyrol mit 113,6 mg/g im Vergleich zu Polyethylen mit 43,2 mg/g in Summe einen mehr als doppelt so großen Gehalt an kalibrierten Brandzersetzungsprodukten auf. Verursacht wird dies durch die extrem hohe Ausbeute von Styrol und Verbindungen, die sich aus diesem ableiten.

Dementgegen verringert sich der Unterschied bei 850 °C auf lediglich 29 % mehr Zersetzungsprodukte bei Polystyrol mit 55,4 mg/g zu 42,8 mg/g bei PE.

5.3.3 Brandzersetzungsprodukte von Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat

Die thermischen Zersetzungsprodukte von Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat sind in ihren Zusammensetzungen sehr ähnlich, weshalb sie an dieser Stelle zusammengefasst diskutiert werden (Abbildung 28 und Abbildung 29).

Die Übersicht über alle in Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat gefundenen Verbindungen kann aus Tabelle 19 und Tabelle 20 im Anhang entnommen werden.

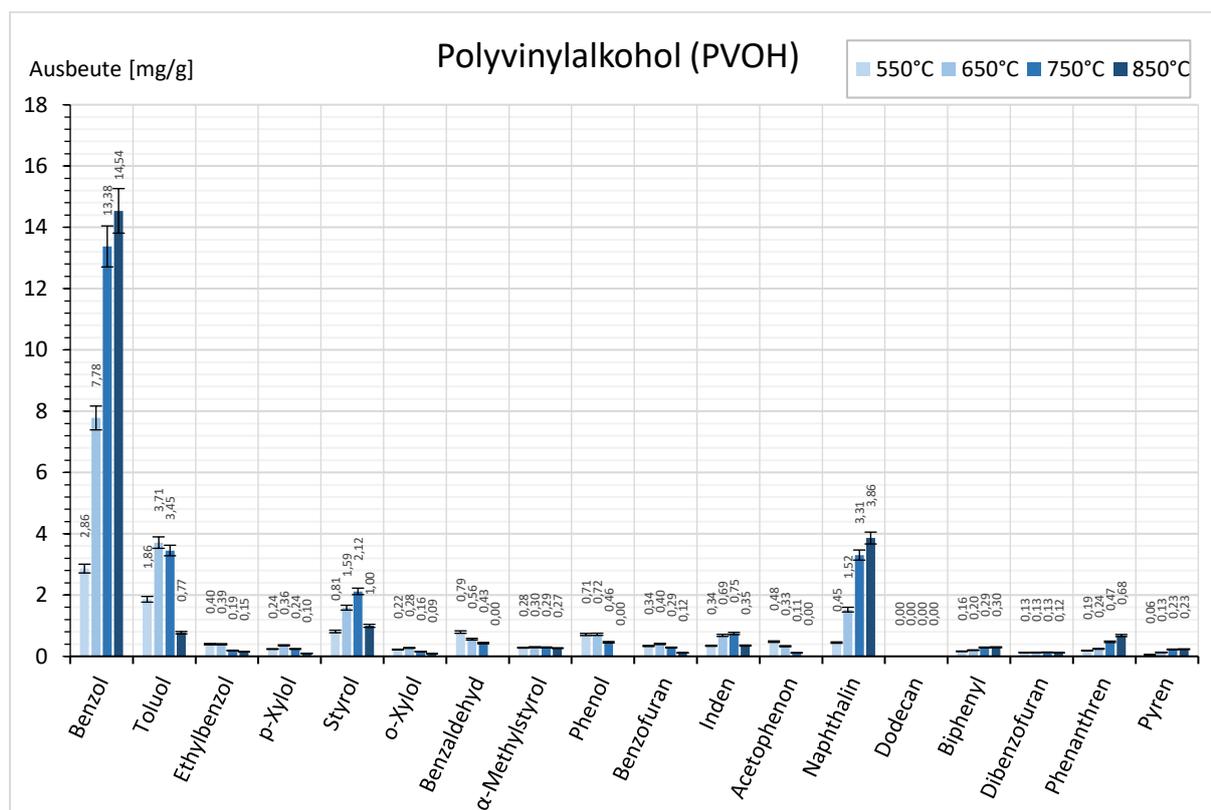


Abbildung 28. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von PVOH bei unterschiedlichen Temperaturen

Beim Vergleich von Polyethylen und Polystyrol mit den sauerstoffhaltigen Verbindungen, sind bei diesen wesentlich geringere Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten vorzufinden. So ist der maximale Benzolgehalt für Polyethylen 24,5 mg/g und für Polystyrol 33,5 mg/g. Dahingegen ist dieser bei Polyvinylalkohol 14,5 mg/g und für Polyvinylacetat 9,9 mg/g. Der signifikante Unterschied lässt sich durch den Sauerstoffgehalt in den Ausgangsmaterialien erklären. Einerseits führt dies dazu, dass pro Gramm Probenmaterial weniger Kohlenstoff vorhanden ist, um reine Kohlenwasserstoffe zu bilden. Andererseits führt der Sauerstoffgehalt dazu, dass auch bei den unterventilierten Bedingungen sauerstoffhaltige Produkte gebildet werden können. Es werden die thermodynamisch begünstigten Produkte CO und CO₂ gebildet, welche die Menge an verfügbarem Kohlenstoff weiter verringern.^[154]

Beim Vergleich von Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat bei 750 °C ist festzustellen, dass ersteres höhere Gehalte von Benzol (13,38 zu 9,90 mg/g), Toluol (3,45 zu 2,57 mg/g) und weiteren Benzolderivaten erzeugt, während bei letzterem Naphthalin (3,31 zu 4,67 mg/g), Phenanthren (0,47 zu 0,96 mg/g) und Pyren (0,23 zu 0,42 mg/g) mit höheren Gehalten vorliegen. Eine mögliche Erklärung liegt in dem unterschiedlichen Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff. So ist im Polyvinylacetat pro Kohlenstoffatom wesentlich weniger Wasserstoff vorhanden (Formel 9 und 10). Mit steigender Anzahl von Ringen in einem PAK verringert sich gleichzeitig die Anzahl von Wasserstoffatomen pro Kohlenstoffatom. Daher kann angenommen werden, dass der Ausgangsstoff mit weniger Wasserstoffatomen die höheren PAKs wie Phenanthren und Pyren begünstigt. Demgegenüber führt eine größere Anzahl von Wasserstoff-Atomen zu einkernigen Aromaten.^[155]

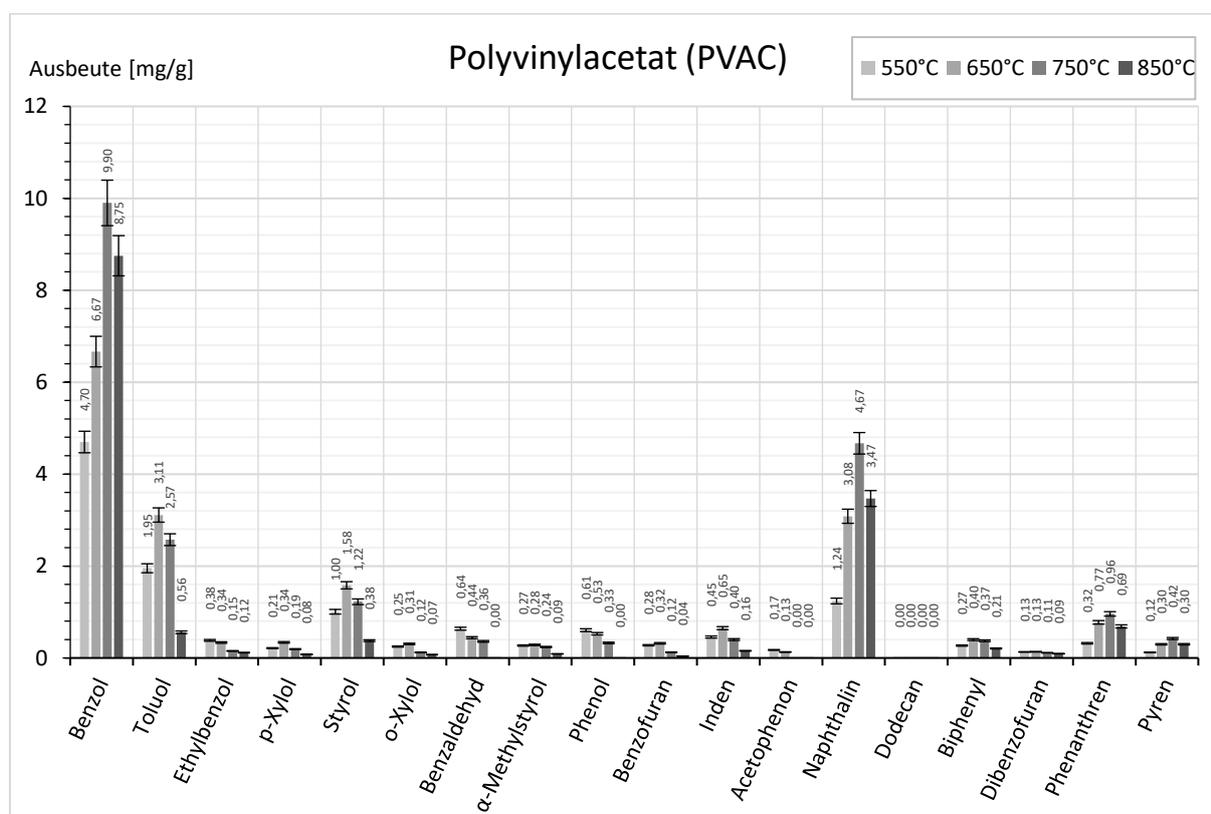
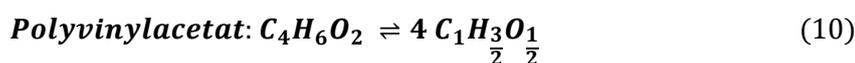
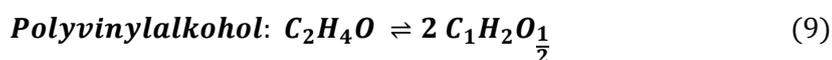


Abbildung 29. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von PVAC bei unterschiedlichen Temperaturen

Allgemein haben Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol im Vergleich zu Polyethylen eine leicht höhere Ausbeute von sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Phenol, Benzofuran und Acetophenon. Allerdings sind die Gehalte der genannten Stoffe weit höher im Polystyrol. Aufgrund der Seitengruppeneliminierung als Hauptabbauweg von PVOH und PVAC sind die abgetrennten Hydroxy- bzw. Acetatgruppen vermutlich nicht mehr für weitere Reaktionsschritte zu sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen verfügbar.

Damit scheint nicht das allgemeine Vorhandensein von Sauerstoff im Molekül der wichtigste Einflussfaktor für die Bildung von sauerstoffhaltigen aromatischen Verbrennungsprodukten zu sein. Dahingegen ist die einfache Verfügbarkeit einer Vorgängerverbindung wie das aromatische Ringsystem des Styrols entscheidend für die Bildung dieser Produkte.

5.3.4 Brandzersetzungsprodukte von Polyetheretherketon

In Naturstoffen wie Holz sind nicht nur aromatische und sauerstoffhaltige Verbindungen vorhanden, sondern auch deren Kombination. Daher sollte zum Vergleich auch ein künstliches Polymer untersucht werden, das diese Eigenschaften aufweist. Polyetheretherketon (PEEK) enthält Keto-, Ether- und Phenylgruppen, womit eine Analogie zum Lignin gegeben ist. Die ermittelten Verbindungen sind in Tabelle 22 im Anhang aufgeführt.

Benzol ist bei PEEK im Vergleich zu den reinen Kohlenwasserstoffen Polyethylen und Polystyrol mit kleineren Gehalten von 18,11 mg/g zu 23,11 mg/g bei PE bei 750 °C vorhanden (Abbildung 30). Dahingegen ist mehr Benzol beim PEEK zu finden als bei Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat. Weiterhin sind andere einkernige aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Ethylbenzol und Styrol nur mit sehr kleinen Gehalten nachweisbar. Im Gegensatz zu anderen Polymeren ist im PEEK das Phenol der zweitgrößte Peak bei 650 °C mit 16,58 mg/g. Dieses ist jedoch nicht mehr detektierbar bei hohen Temperaturen von 850 °C. Da Phenol sich direkt aus der Struktur des Polymers ableiten lässt, ist es vermutlich eines der ersten Abbauprodukte. Der Rückgang des Phenolgehaltes bei höheren Temperaturen ist auf die Bildung von PAKs zurückzuführen. So steigt der Naphthalingehalt von 650 zu 750 °C um das Vierfache von 0,78 auf 4,42 mg/g an, während der Phenolgehalt bei diesen Temperaturen stark von 16,58 auf 2,65 mg/g abnimmt. Obwohl Phenol mit großer Ausbeute vorhanden ist, liegen andere sauerstoffhaltige Produkte wie Benzaldehyd, Benzofuran und Acetophenon nur mit vergleichsweise kleinen Gehalten vor. Exemplarisch betrachtet liegt der maximale Benzaldehydgehalt bei PEEK bei 0,5 mg/g, bei PVOH bei 0,79 mg/g und bei Polystyrol bei 8,30 mg/g.

Eine weitere Differenzierung ergibt sich aus dem Umstand, dass PEEK von allen untersuchten synthetischen Polymeren die kleinsten Gehalte an höheren PAKs wie Phenanthren und Pyren erzeugt. Allerdings findet sich anstatt der üblichen PAKs eine Reihe von sauerstoffhaltigen aromatischen Ringverbindungen wie 1-Hydroxypren, welche in Tabelle 22 dargestellt sind. So sind auch vergleichsweise hohe Ausbeuten von Dibenzofuran bei PEEK festzustellen.

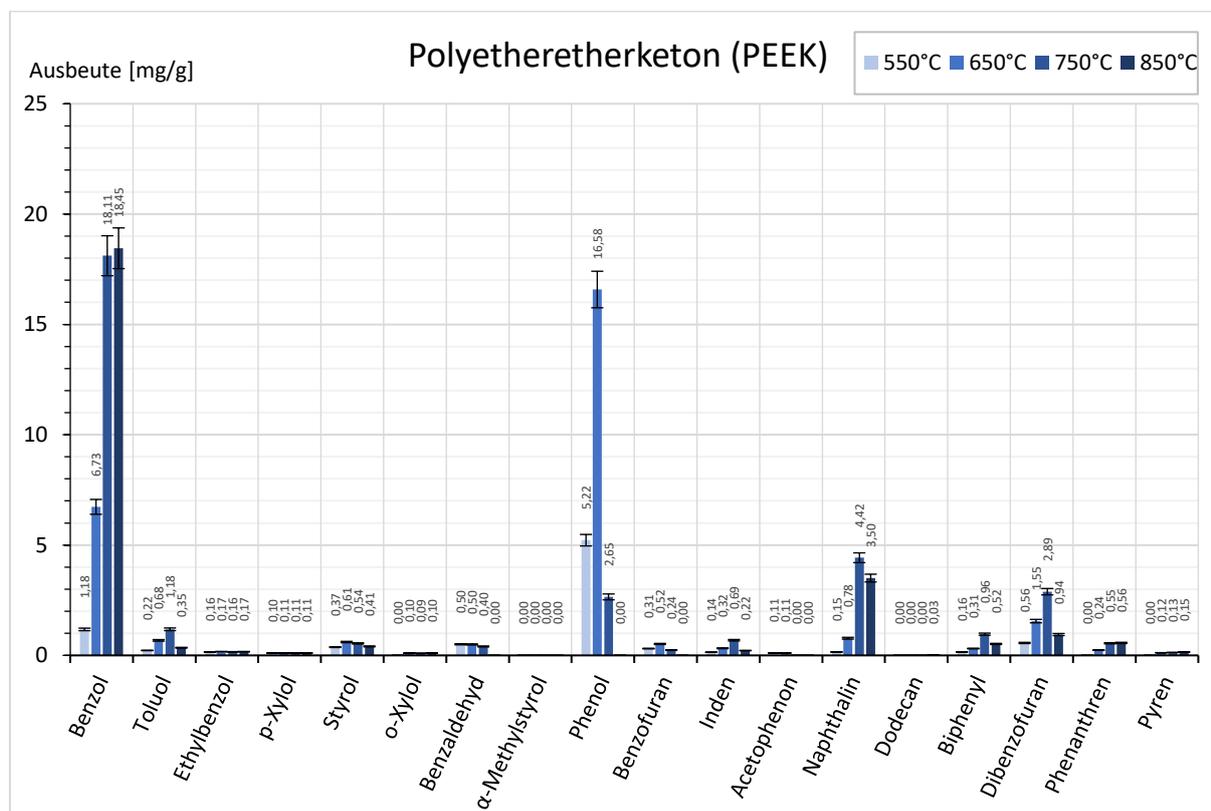


Abbildung 30. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von PEEK bei unterschiedlichen Temperaturen

Eine ausführliche Darstellung der thermischen Zersetzung von PEEK ist in der Arbeit von Patel^[78] beschrieben. Die Bildungswege von Phenol, Benzol, Dibenzofuran und weiteren Verbindungen aus Tabelle 22 sind dort wiederzufinden.

In einem abschließenden Vergleich ist Polyethylen durch Kettenspaltung das Einzige der untersuchten synthetischen Polymere, welches eine größere Zahl an langkettigen Alkanen und Alkenen emittiert. Polystyrol wird überwiegend durch Depolymerisation zu Styrol abgebaut und weist dadurch unter den synthetischen Polymeren die größten Ausbeuten auf.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen zeigen deutlich kleinere Ausbeuten an reinen Kohlenwasserstoffen. Dieser Umstand ist auf das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff in den Ausgangsstoffen zurückzuführen. Sauerstoffhaltige aromatische Verbindungen wie das Phenol gehen insbesondere aus Stoffen hervor, die ähnliche Grundstrukturen wie PEEK und Polystyrol aufweisen.

5.4 Holzparameter

Holz ist im Vergleich zu den synthetischen Polymeren ein natürlicher Stoff, dementsprechend ist die chemische Zusammensetzung durch natürliche Schwankungen beeinflusst. Daher sollen verschiedene Parameter bestimmt werden, um das verwendete Holz zu charakterisieren und eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

5.4.1 Wassergehalt

Der Wassergehalt wurde gemäß Kapitel 4.2.1 bestimmt und ergibt sich mit den folgenden Werten, dargestellt in Tabelle 13.

Tabelle 13. Wassergehalt des Kiefernholzes

Probe	1	2	3	4	5	6
Masse [g]	578,0	705,2	585,9	710,8	702,9	567,1
Nach 6h Trocknung [g]	537,6	655,7	545,3	660,8	653,9	527,5
Nach 12h Trocknung [g]	537,5	655,8	544,6	661,0	654,0	528,0
Nach 22h Trocknung [g]	537,5	655,9	544,8	661,1	654,0	528,0
Massendifferenz 6h [g]	40,4	49,5	40,6	50,0	49,0	39,6
Massendifferenz 12h [g]	40,5	49,4	41,3	49,8	48,9	39,1
Massendifferenz 22h [g]	40,5	49,3	41,1	49,7	48,9	39,1
Unterschied 12h–22h [%]	0,00	0,02	0,04	0,02	0,00	0,00
Wassergehalt [%]	7,01	7,01	7,05	7,01	6,96	6,89
Mittelwert Wassergehalt [%]	6,99		Fehler [%]		0,05	

Der Wassergehalt des Kiefernholzes liegt bei $6,99 \pm 0,05$ %, mit dem Fehler als Standardabweichung des Mittelwertes. Damit ist der Wassergehalt etwas unter den typischen Werten für lufttrockenes Holz von 8–20 %^[156]. Der niedrige Gehalt ergibt sich, da das Holz nicht im Freien, sondern im Labor gelagert wurde. Der Wert für die Holzfeuchte kann verwendet werden, um Gehaltsberechnungen der Verbrennungsprodukte mit und ohne Berücksichtigung des Wassergehalts der Holzmasse auszudrücken. Das enthaltene Wasser entweicht, bevor Verbrennungsreaktionen eintreten, wie aus TGA-Untersuchungen in Kapitel 5.5.1 zu entnehmen ist.

5.4.2 Cellulose/Hemicellulose- und Ligningehalt

Das Verfahren zur Trennung von Cellulose/Hemicellulose (zusammen als Zellstoff bezeichnet) und Lignin wird in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Die Begleitstoffe wurden mit dem Verfahren nicht ermittelt, sondern werden mit 5 % für alle verwendeten Holzarten abgeschätzt.^[157; 158]

Daraus ergeben sich für die Soxhlet-Extraktion folgende Ergebnisse, dargestellt in Tabelle 14.

Tabelle 14. Zellstoff- und Ligninmassen der Soxhlet-Extraktion

Proben	Kiefer	Fichte	Buche
Masse Probe [g]	2258,46	2263,12	2210,32
Masse Zellstoff [g]	1434,12	1373,71	1584,80
Zellstoff Anteil [%]	63,5	60,7	71,7
Masse Lignin [g]	711,41	776,25	515,00
Lignin Anteil [%]	31,5	34,3	23,3
Begleitstoffe [g]	112,92	113,16	110,52
Begleitstoffe [%]	5,0	5,0	5,0

Die Ergebnisse zeigen den deutlichen Unterschied zwischen Laub- und Nadelhölzern in Bezug auf ihren Ligningehalt (Abbildung 31). Während Kiefer und Fichte einen sehr ähnlichen Ligninanteil aufweisen, ist der Ligningehalt von der Buche bis zu 10 % kleiner. Dementsprechend ist mehr Cellulose und Hemicellulose zu finden. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Unterschied hauptsächlich auf den Hemicelluloseanteil zurückzuführen ist, während der Cellulosegehalt bei allen Holzarten relativ konstant ist.^[159]

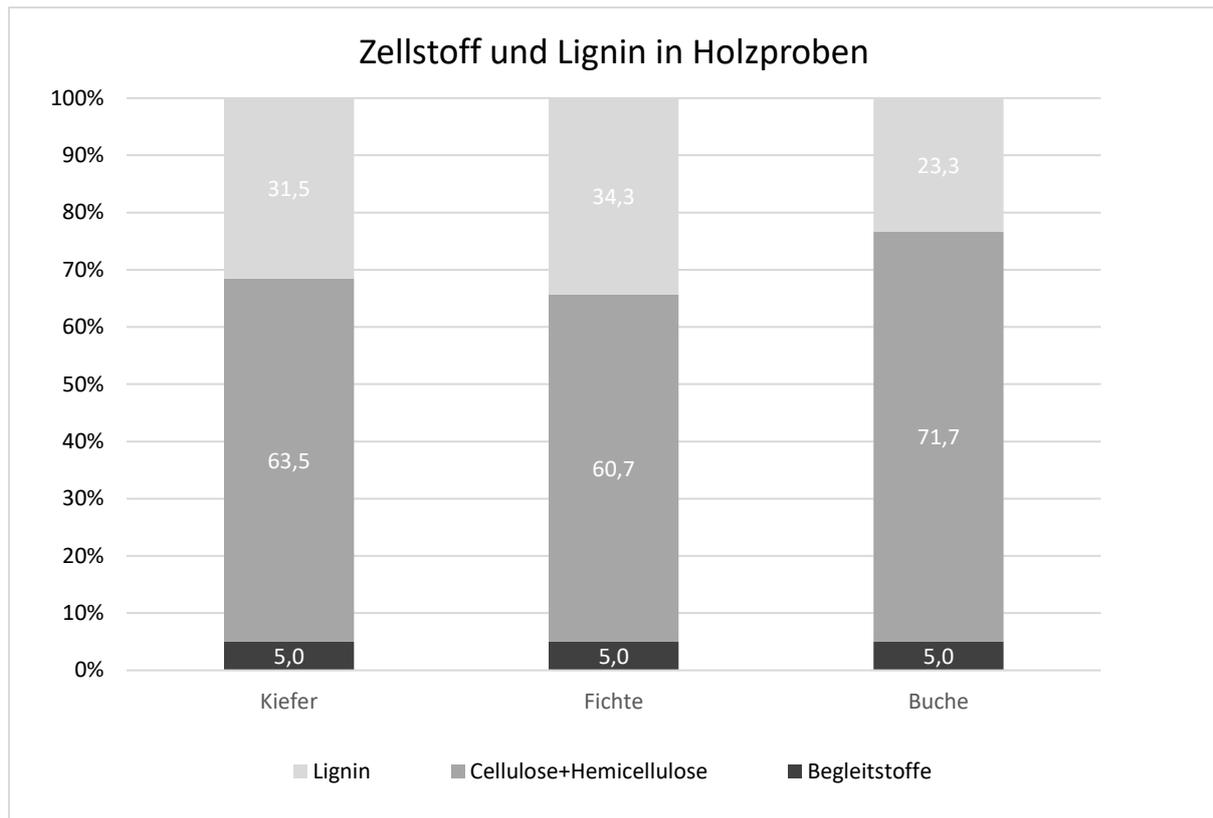


Abbildung 31. Anteile von Lignin, Zellstoff und Begleitstoffen an den Holzproben

Der Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten (siehe Kapitel 2.2.1) von Buche, Fichte und Kiefer zeigt gute Übereinstimmung.^[160; 161]

Die Werte können im Folgenden genutzt werden, um Unterschiede in den entstehenden Brandprodukten abzuleiten, die auf der Verteilung von Lignin und Hemicellulose beruhen.

5.5 Thermische Zersetzung von Holz

5.5.1 Thermogravimetrische Untersuchung von Holz

Die Thermogravimetrie der Holzproben sollte lediglich unterstützend zur Charakterisierung der Holzproben beitragen. Arbeiten, die sich ausführlicher mit der Thermogravimetrie von Holz beschäftigen, sind in den Literaturstellen^[162-164] zu finden.

Zur Charakterisierung der Kiefernholzproben sollten diese bei Pyrolysebedingungen, bei unterventilierten Bedingungen und bei normalen Luftsauerstoffverhältnissen der Thermogravimetrie unterzogen werden. Die Massenverluste können aus Abbildung 32 entnommen werden.

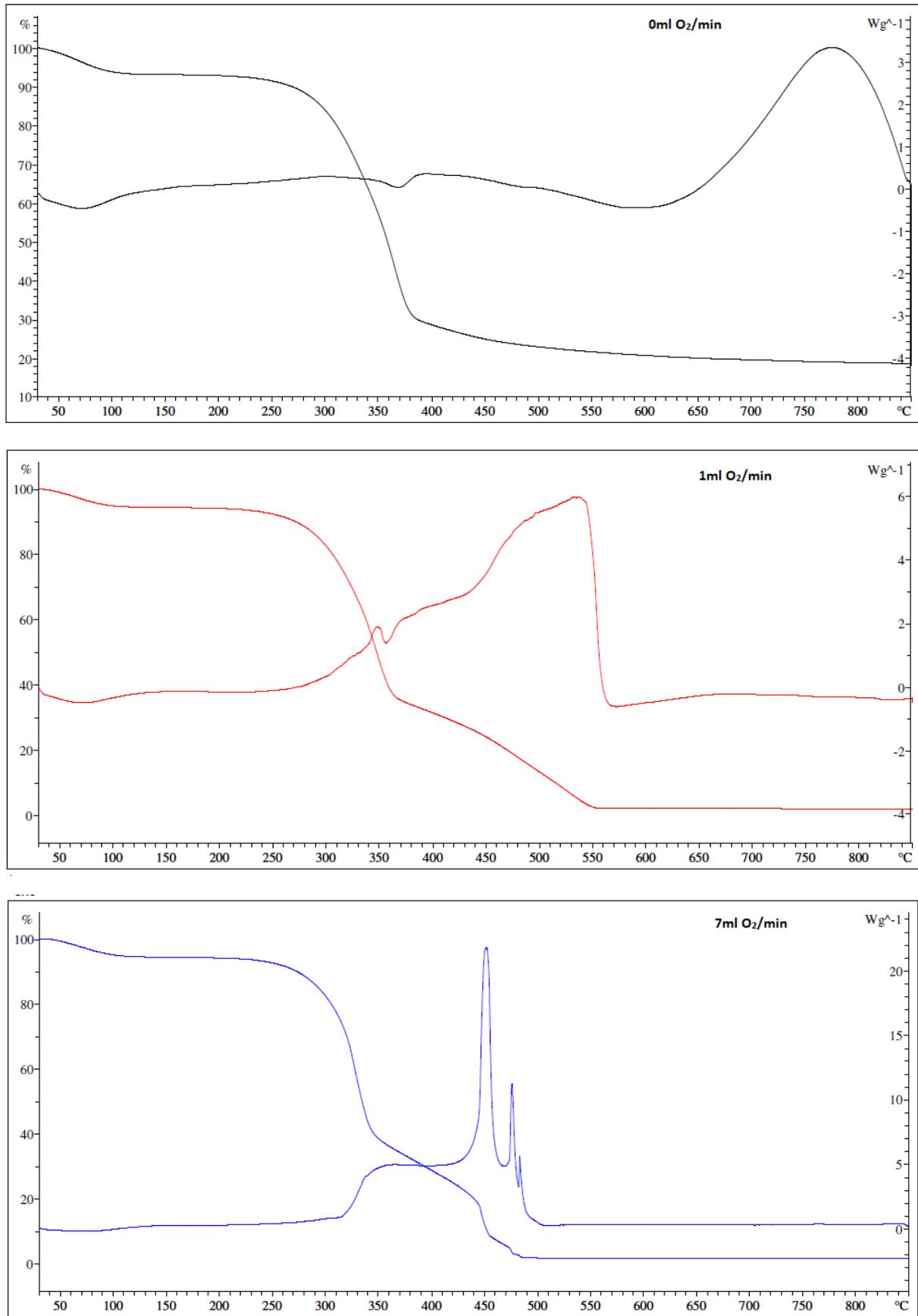


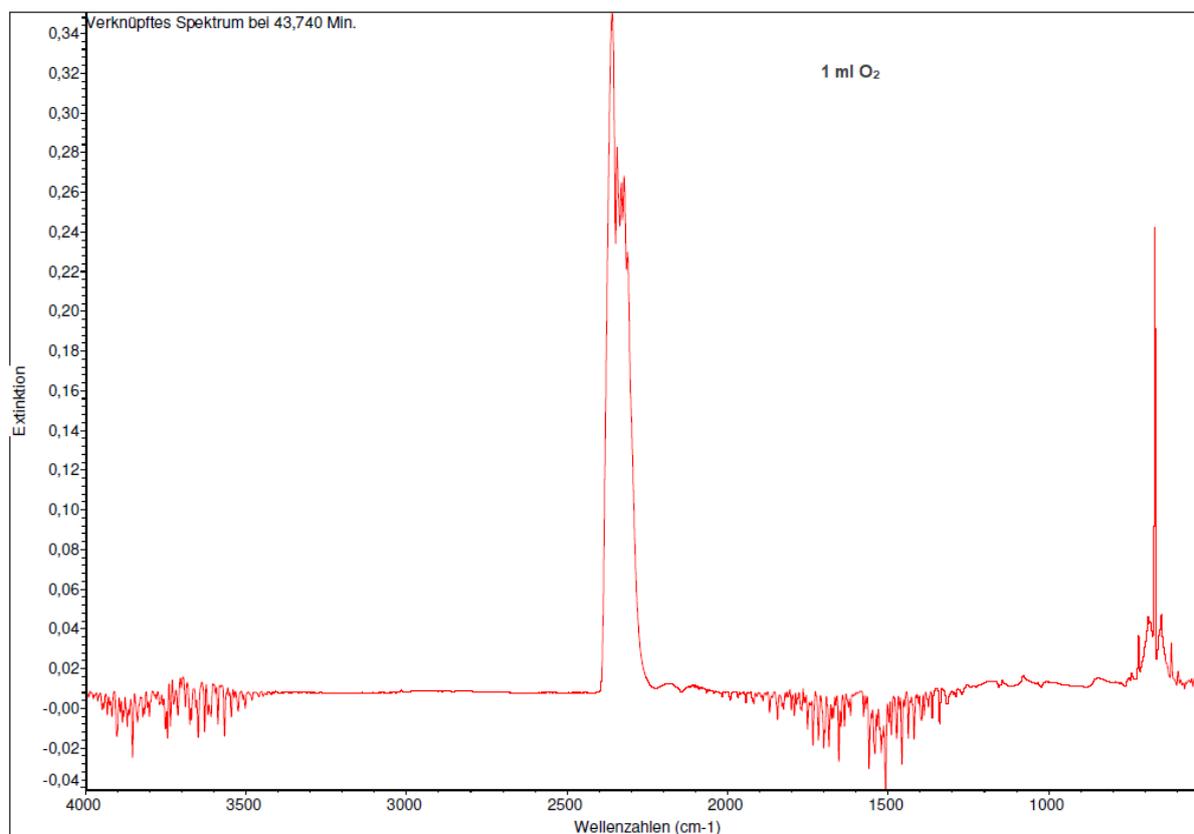
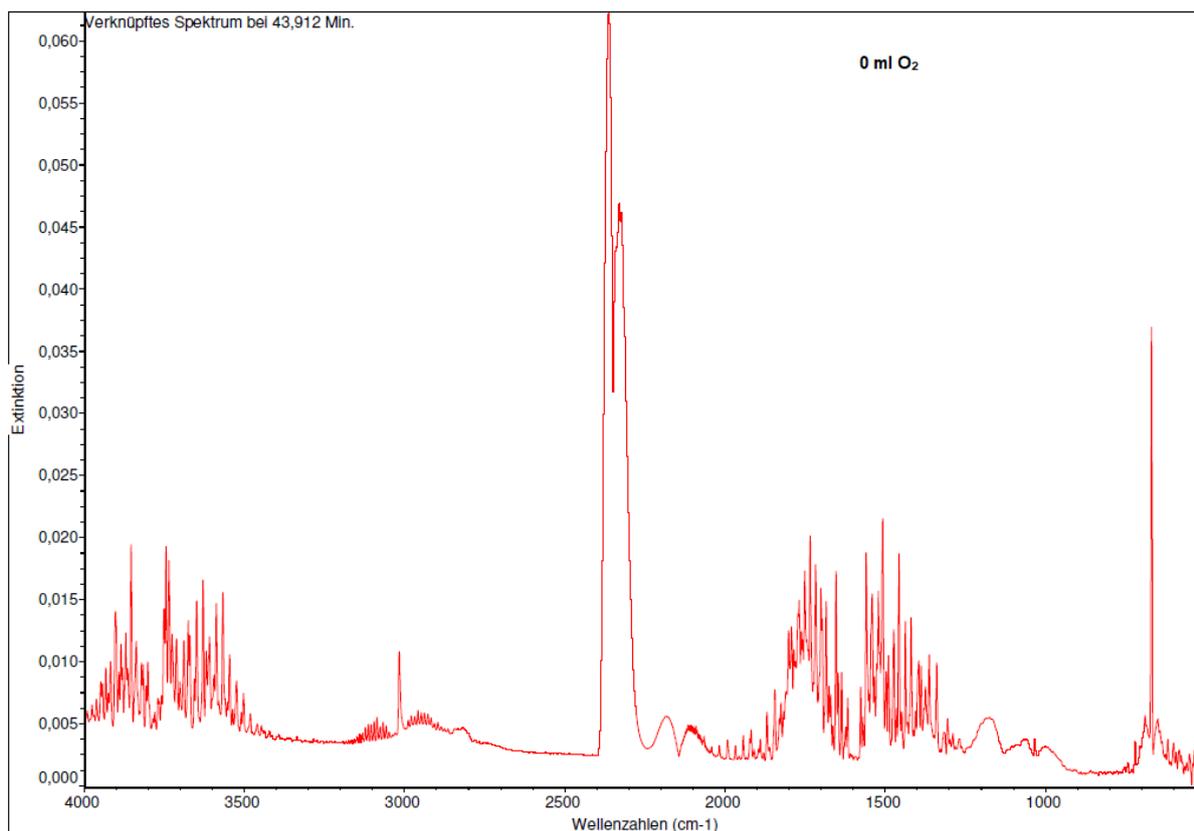
Abbildung 32. Massenverluste und Wärmestrom von Kiefernholzproben bei 0 ml O₂ (schwarz), 1 ml O₂ (rot) und 7 ml O₂ (blau)

Im Bereich von 50 bis 250 °C ist der Wasserverlust des Materials zu erkennen, dies ist durch eine deutliche Schwingungsbanden des IR im Bereich von 3500–4000 cm^{-1} und 1300–1700 cm^{-1} bestätigt.^[165] Dieser Verlauf ist bei allen TGA-Durchführungen wenig von der Atmosphäre beeinflusst. Im Temperaturbereich von 260 bis 340 °C beginnt die thermische Zersetzung unter Abgabe von CO_2 , die mit einem rapiden Masseverlust einhergeht. Der Massenverlust ist entsprechend der Sauerstoffverhältnisse am stärksten bei hohem Sauerstoffgehalt und am schwächsten in der reinen Stickstoffatmosphäre. Je nach Atmosphäre unterscheidet sich ab diesem Punkt der Verlauf des Massenverlustes mit der Temperatur deutlich. In der reinen Stickstoffatmosphäre ist bei 370 °C noch 30 % der ursprünglichen Masse vorhanden. Ab diesem Wert sinkt die Masse nur noch langsam in einem asymptotischen Verlauf bis auf 22 % der ursprünglichen Masse ab. Neben den Masseverlusten sind auch die Wärmeströme der jeweiligen Proben in Abbildung 32 dargestellt, die Rückschlüsse geben, ob die Reaktionen endotherm oder exotherm verlaufen. Der Wärmeverlauf ist als weitestgehend endotherm zu bezeichnen für 0 ml Sauerstoff pro min, da in dem überwiegenden Bereich keine großen Wärmemengen freigesetzt werden und nur ein geringer Anstieg bei 750 °C vorhanden ist.

Für den Zufluss von 1 ml Sauerstoff pro Minute ist ein wesentlich höherer Massenverlust nach der Temperatur von 350 °C festzustellen, im Vergleich zur Stickstoffatmosphäre. Bis zu einer Temperatur von 550 °C sinkt die Masse auf nur 2 % des ursprünglichen Gewichtes und bleibt ab dieser Temperatur konstant. In demselben Temperaturbereich ist auch ein deutlicher Anstieg der Wärmefreisetzung zu erkennen, der sein Maximum bei 540 °C erreicht.

Für die Luftsauerstoffatmosphäre ist der Massenverlust bei 350 °C noch deutlich schneller als bei den Vergleichsproben. Nach einem linearen Abfall von 330 zu 430 °C ergibt sich eine stärkere Abnahme bis 440 °C. Diese starke Abnahme ist mit einer hohen Wärmefreisetzungsrates verbunden, die fünffach so groß ist wie das Maximum der unterventilierten Probe. Nach dem starken Abfall sinkt die Masse bei 490 °C auf 2 % und ist ab dort konstant. Damit sind die beiden sauerstoffhaltigen Atmosphären in ihrem finalen Massenverlust kaum zu unterscheiden.

Für alle TGA-Messungen ist eine hohe Extinktion bei den Wellenzahlen von 2200–2300 cm^{-1} festzustellen (Abbildung 33). Dies ist besonders bei thermischen Zersetzungsprodukten auf das Vorhandensein von CO_2 zurückzuführen. Kohlenstoffmonoxid erscheint bei den gleichen Wellenzahlen und wird somit durch das Kohlenstoffdioxid überlagert.^[166] Die unter Sauerstoffzufluss betriebenen TGA-Versuche bilden sehr ähnliche Gehalte von CO_2 aus, wohingegen die sauerstofffreie Probe ein fünffach kleineres Signal erzeugt. In allen Proben kann der Wasserverlust durch die Wellenzahlen im Bereich von 3500 bis 4000 cm^{-1} und 1300 bis 1700 cm^{-1} wiedergefunden werden.^[165] Ein deutlicher Unterschied ergibt sich durch die Identifizierung von aliphatischen und aromatischen Verbindungen.



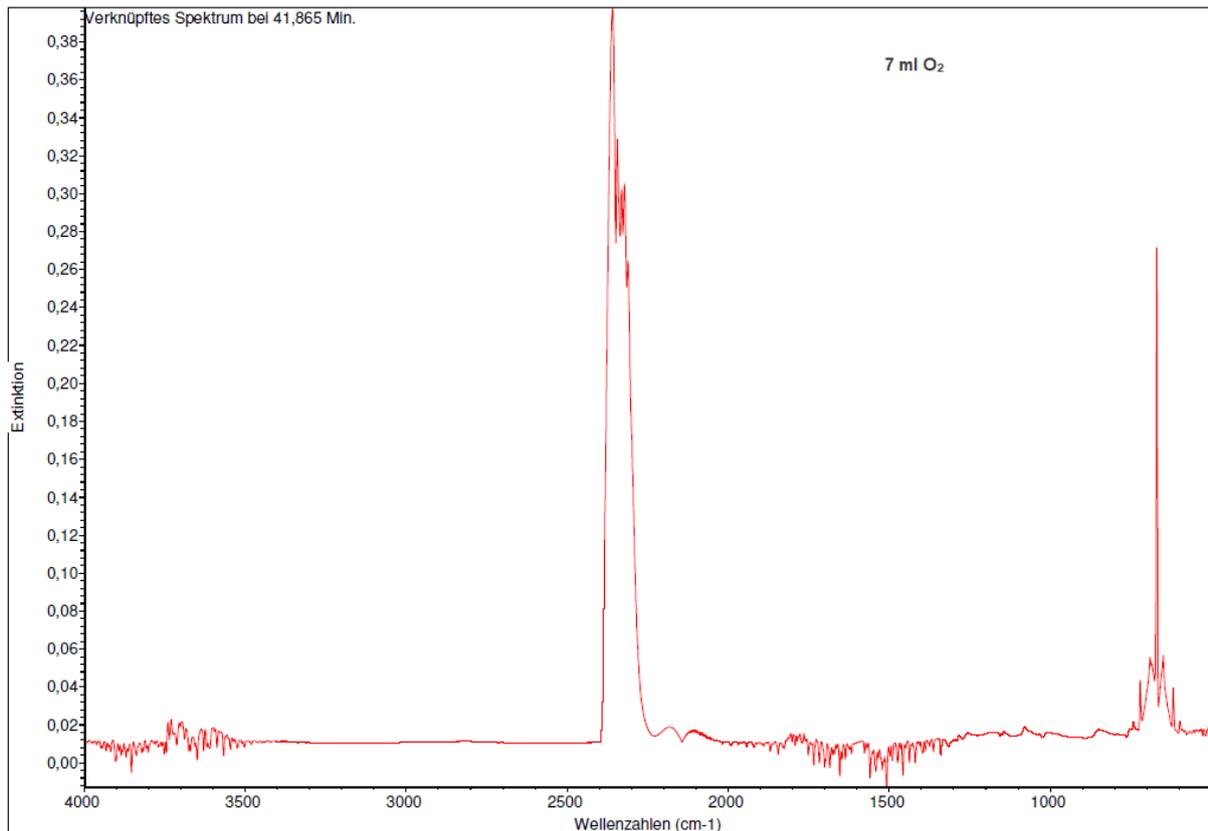


Abbildung 33. IR-Spektren der oben gezeigten TGA-Kurven

Diese Verbindungen können durch die Wellenzahl von 2900–3100 cm^{-1} in der sauerstofffreien Analyse gefunden werden, jedoch nicht in den Analysen mit Sauerstoffzufluss.^[167]

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen, dass selbst kleine Konzentrationen von Sauerstoff einen bedeutenden Einfluss haben. Dies wirkt sich auf den Zersetzungsprozess, die Menge und Art der Produkte und die Temperaturen aus, ab denen diese Reaktion eintreten.

5.5.2 Untersuchung der leichtflüchtigen und flüchtigen Holzbestandteile

Zur Untersuchung, welche leichtflüchtigen Produkte bei sehr geringen Beheizungs-temperaturen auftreten, wurde eine Reihe von Untersuchungen im Temperaturbereich von 50–200 °C durchgeführt. Die Durchführung der Versuche ist in Kapitel 4.3.4 wiedergegeben. Die Headspacetechnik wird hier so verwendet, dass diese die frühen Beheizungsphasen von Holz während eines Brandgeschehens simulieren soll.

Da die Temperaturerhöhung nur dazu führte, dass die Ausbeuten von Zersetzungsprodukten zunehmen, wird die folgende Betrachtung anhand der Temperatur von 175 °C dargestellt. Die Temperatur von 200 °C ergab teilweise noch wesentlich höhere Ausbeuten an

Verbindungen. Jedoch wurde auch eine große Zahl von hochsiedenden Verbindungen emittiert, die nicht klar aufgetrennt werden konnten.

Tabelle 15 zeigt alle gefundenen Verbindungen mit einem Gesamtflächenanteil von mindestens 0,1 %.

Tabelle 15. Leichtflüchtige und flüchtige Stoffe aus Kiefernholz

Retentionszeit [min]	Name	Masse [g/mol]	Formel	Flächenanteil [%]
1,38	Kohlenstoffdioxid	44	CO ₂	9,2
1,60	Aceton	58	C ₃ H ₆ O	1,3
1,85	2-Methylpropanal	72	C ₄ H ₈ O	0,1
1,90	Ameisensäure	46	CH ₂ O ₂	0,8
2,36	Essigsäure	60	C ₂ H ₄ O ₂	6,7
2,52	3-Methylbutanal	86	C ₅ H ₁₀ O	0,1
2,85	Hydroxyaceton	74	C ₃ H ₆ O ₂	0,3
2,95	Methylpropylketon	86	C ₅ H ₁₀ O	0,1
3,08	<i>n</i> -Pentanal	86	C ₅ H ₁₀ O	1,9
3,65	Hexenal	98	C ₆ H ₁₀ O	0,1
3,94	4-Ethyl-2-Octanol	158	C ₁₀ H ₂₂ O	0,2
4,61	Toluol	92	C ₇ H ₈	0,1
5,56	<i>n</i> -Hexanal	100	C ₆ H ₁₂ O	12,0
5,29	2-Hexanon	100	C ₆ H ₁₂ O	0,3
6,61	Furfural	96	C ₅ H ₄ O ₂	1,1
7,31	2-Hexenal	98	C ₆ H ₁₀ O	0,1
7,56	Furfurylalkohol	98	C ₅ H ₆ O ₂	0,2
8,44	2,3-Heptandion	128	C ₇ H ₁₂ O ₂	0,1
8,61	2-Heptanon	114	C ₇ H ₁₄ O	1,5
8,76	2,3-Octandion	142	C ₈ H ₁₄ O ₂	0,6
8,84	<i>n</i> -Pentansäure	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,4
8,97	Heptanal	114	C ₇ H ₁₄ O	1,4
9,37	γ -Butyrolacton	86	C ₄ H ₆ O ₂	0,1
10,07	α -Pinen	136	C ₁₀ H ₁₆	1,1
10,77	2,4(10)-Thujadien	134	C ₁₀ H ₁₄	1,1
10,87	2-Octenal	126	C ₈ H ₁₄ O	0,2
10,95	Benzaldehyd	106	C ₇ H ₆ O	0,2
11,10	5-Methylfurfural	110	C ₆ H ₆ O ₂	0,1
11,34	<i>m</i> -Cymol	134	C ₁₀ H ₁₄	0,3
11,87	2,3-Octandion	142	C ₈ H ₁₄ O ₂	0,8
12,11	2-Pentylfuran	138	C ₉ H ₁₄ O	5,0
12,27	Hexansäure	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	8,0
12,47	<i>n</i> -Octanal	128	C ₈ H ₁₆ O	5,0
13,17	<i>p</i> -Cymol	134	C ₁₀ H ₁₄	0,4
13,38	3-Ethyl-2-methyl-1,3-Hexadien	124	C ₉ H ₁₆	0,3
14,11	5-Ethyl-dihydro-2(3H)-Furanon	114	C ₆ H ₁₀ O ₂	0,5
14,28	2-Octenal	126	C ₈ H ₁₄ O	0,5
14,38	Hexansäureethylester	142	C ₈ H ₁₄ O ₂	0,5

15,07	<i>m</i> -Dimethylstyrol	132	C ₁₀ H ₁₂	0,5
15,29	<i>p</i> -Dimethylstyrol	132	C ₁₀ H ₁₂	0,6
15,39	2,8-Dimethyl-5-Nonanon	170	C ₁₁ H ₂₂ O	0,5
15,59	1,5,8- <i>p</i> -Menthatrien	134	C ₁₀ H ₁₄	0,4
15,78	Nonanal	142	C ₉ H ₁₈ O	3,4
16,42	α -Campholenal	152	C ₁₀ H ₁₆ O	0,3
17,01	4-Heptanolid	128	C ₇ H ₁₂ O ₂	0,3
17,16	2-Nonenal	140	C ₉ H ₁₆ O	0,5
17,52	Octansäure	144	C ₈ H ₁₆ O ₂	1,9
17,60	<i>p</i> -Cymol	150	C ₁₀ H ₁₄ O	0,7
17,95	Decanal	156	C ₁₀ H ₂₀ O	0,9
18,04	Verbenon	150	C ₁₀ H ₁₄ O	1,3
18,33	2-Pentylcyclopentenon	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0,1
18,50	4-Oxononanal	156	C ₉ H ₁₆ O ₂	0,6
18,71	2-Decenal	154	C ₁₀ H ₁₈ O	0,9
18,85	Nonansäure	158	C ₉ H ₁₈ O ₂	3,6
19,01	2-Octylfuran	180	C ₁₂ H ₂₀ O	0,3
19,22	<i>n</i> -Undecanal	170	C ₁₁ H ₂₂ O	0,3
19,41	3,7,7-Trimethylbicyclo [4.1.0]hept-3-en-2,5-dion	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0,5
19,60	3-Nonen-2-on	140	C ₉ H ₁₆ O	1,6
19,77	2-Undecanal	168	C ₁₁ H ₂₀ O	1,2
19,83	6-Dodecanon	184	C ₁₂ H ₂₄ O	0,4
19,97	α -Copaen	204	C ₁₅ H ₂₄	0,1
20,13	Vanillin	152	C ₈ H ₈ O ₃	0,4
20,28	Longifolen	204	C ₁₅ H ₂₄	0,6
20,79	γ -Cadinen	204	C ₁₅ H ₂₄	0,5
20,96	α -Cadinen	204	C ₁₅ H ₂₄	0,7
21,07	2-Tetradecenal	210	C ₁₄ H ₂₆ O	0,2
21,62	Tetradecenal	212	C ₁₄ H ₂₈ O	0,2
21,96	Carotol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0,1
22,12	τ -Cadinol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0,5
22,46	Tetradecansäure	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,2
23,01	Pentadecansäure	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,1
23,53	Hexadecansäure	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,7

Bei einer Temperatur von 175 °C enthält der größte Teil der flüchtigen Verbindungen mindestens ein Sauerstoffatom. Von den 73 bestimmten Stoffen sind nur 14 Verbindungen reine Kohlenwasserstoffe und machen damit nur 9,3 % der summierten Peakflächen aller ermittelten Verbindungen aus. Unter den Kohlenwasserstoffen sind die Terpene die dominierende Produktgruppe mit dem Hauptanteil an α -Pinen (1,1 %) und 2,4(10)-Thujadien (1,1 %). Für die sauerstofftragenden Stoffe sind Hexanal (12 %), Kohlenstoffdioxid (9,2 %), *n*-Hexansäure (8 %), Essigsäure (6,7 %), Pentylfuran (5,0 %), *n*-Octanal (5,0 %) und *n*-Nonanal (3,4 %) mit den höchsten Anteilen bestimmt worden.

Sowohl das Vorhandensein der ermittelten Kohlenwasserstoffe^[168; 169] als auch das der sauerstoffhaltigen Stoffe^[170-172] lässt sich durch Literaturvergleiche belegen.

Wie in diesem Ausschnitt gezeigt, sind Aldehyde und Carbonsäuren die Stoffe mit dem größten Produktanteil. Weiterhin treten noch Furane wie das Furfural und aromatische Verbindungen mit Sauerstoffanteil wie Vanillin und Benzaldehyd auf. Jedoch ist die Verteilung des Produktspektrums nicht bei allen Temperaturen gleich, daher ist eine Übersicht in Abbildung 34 gegeben.

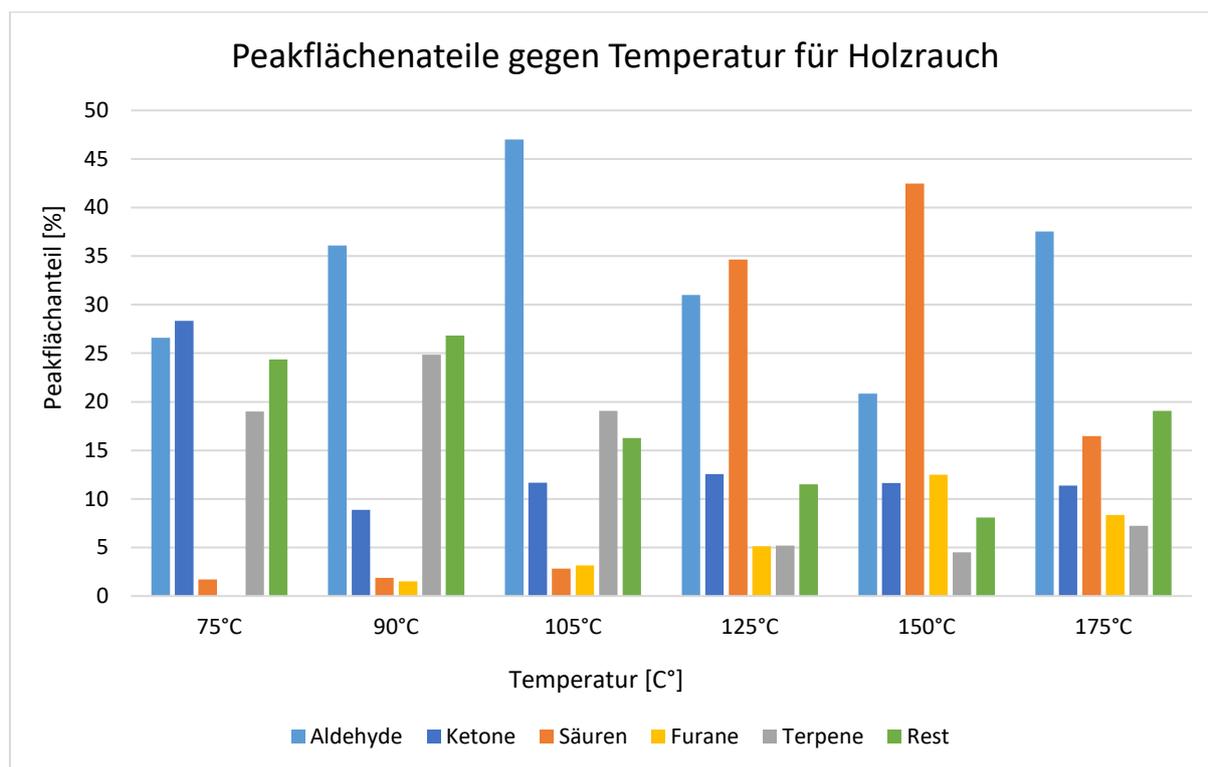


Abbildung 34. Flüchtige Bestandteile von Kiefernholz in Abhängigkeit der Temperatur

Für die Erstellung von Abbildung 34 wurde Kohlenstoffdioxid nicht berücksichtigt, da nur die organischen Produkte miteinander verglichen werden sollen.

Im Bereich unter 100 °C sind die volatilen Produkte durch Aldehyde und Terpene bestimmt. Der große Anteil an Ketonen wird durch Aceton verursacht, dem einzigen Vertreter dieser Gruppe bei niedrigen Temperaturen. Die Produktgruppe der Aldehyde nimmt im Temperaturbereich von 120–150 °C deutlich ab, welches mit einem starken Anstieg des Carbonsäureanteils verbunden ist. Ab einer Temperatur von 175 °C sind die Aldehyde jedoch wieder die dominierende Produktgruppe. Furane sind bei einer Temperatur von 75 °C nicht festzustellen, lassen sich aber mit ansteigender Temperatur allerdings mit einem bedeutenden Produktanteil in den Rauchgasproben nachweisen. Der Anteil an Terpenen nimmt mit höheren Temperaturen ab, welches mit dem vermehrten Vorhandensein von verschiedenen sauerstoffhaltigen Produkten einhergeht. Beim Erreichen von 175 °C werden auch

schwerflüchtige Terpene wie Cedren freigesetzt, die bei niedrigen Temperaturen nicht zu finden sind. Die Ketone sind bei 75 °C mit ungefähr 28 % die Verbindungsklasse mit dem größten Anteil, sinken aber bei der Erhöhung auf 90 °C auf unter 10 % ab. Der Gesamtanteil an Ketonen bleibt daraufhin sehr stabil über den hier untersuchten Temperaturbereich. Allerdings verschiebt sich das Produktspektrum von Aceton als einziges Keton zu einer Vielzahl von kurz- und langkettigen Ketonen wie Nonanal und Undecanal.

In der Übersicht (Abbildung 34) ist deutlich zu erkennen, dass die Säuren erst im Temperaturbereich von 105 bis 125 °C stärker freigesetzt werden.

Obwohl aromatische Verbindungen nur einen Bruchteil der ermittelten Stoffe ausmachen, sind sie bedeutend für den Brandverlauf bei höheren Temperaturen. So kann bereits ab 175 °C Toluol nachgewiesen werden. Es wird davon ausgegangen, dass der Stoff durch Wärmeeinwirkung gebildet wird. Denn trotz des relativ niedrigen Siedepunktes des Toluols, kann dieses bei geringen Temperaturen nicht detektiert werden. Da Benzol bei diesen Versuchen nicht ermittelt wurde, deutet dies darauf hin, dass bei geringen Temperaturen die Bildung von Toluol bevorzugt wird.^[173]

Abbildung 35 verdeutlicht die ansteigenden Ausbeuten mit der Temperatur, so ist bei 175 °C der Gehalt an *n*-Hexanal ungefähr um das 40-Fache größer als bei 100 °C, dargestellt durch die 10-fach höhere Skalierung in dem Chromatogramm bei 175 °C.



Abbildung 35. Vergleich der flüchtigen Bestandteile bei Temperaturen von 105 °C (0-300 k TIC) und 175 °C (0-2,25 m TIC)

5.6 Brandzersetzungsprodukte von Holz

5.6.1 Einfluss der Holzart

Da die Hauptuntersuchungen anhand von Kiefernholz durchgeführt wurden, sollte in Vorversuchen geklärt werden, inwiefern sich die Unterschiede zwischen Holzarten auf die Zersetzungsprodukte auswirken. Anhand von diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, inwieweit die Untersuchungen von einer Holzart auch auf andere Hölzer übertragen werden können oder ob die Unterschiede zu gravierend sind, um ähnliches Verhalten zu unterstellen. Als Vergleich für ein weiteres Nadelholz wurde Fichtenholz verwendet und als Laubholz wurde Buche eingesetzt. Die Vergleichsuntersuchungen wurden bei Temperaturen von 500, 600 und 700 °C durchgeführt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass einige Stoffe nur in bestimmten Temperaturbereichen nachgewiesen werden können.

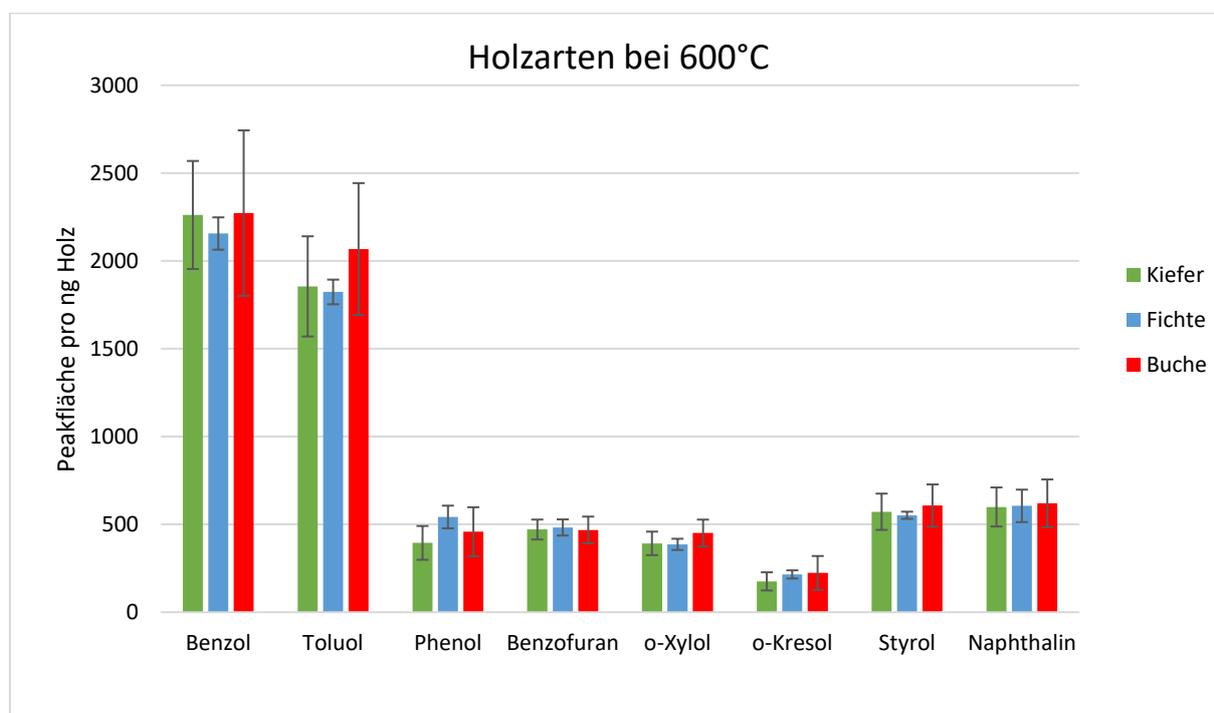


Abbildung 36. Brandzersetzungsprodukte von Buchen-, Fichten- und Kiefernholz bei 600 °C

Es zeigte sich allerdings, dass für die niedrigeren Temperaturen 500 und 600 °C (Abbildung 36) unter Berücksichtigung der Fehlerbalken keine Unterschiede, weder im Gehalt noch in Produktzusammensetzung aufzufinden waren. Daher wird zum Vergleich hauptsächlich die Temperatur von 700 °C diskutiert. In Abbildung 37 und Abbildung 38 sind die Stoffe dargestellt, die die deutlichsten Unterschiede bei 700 °C zeigten.

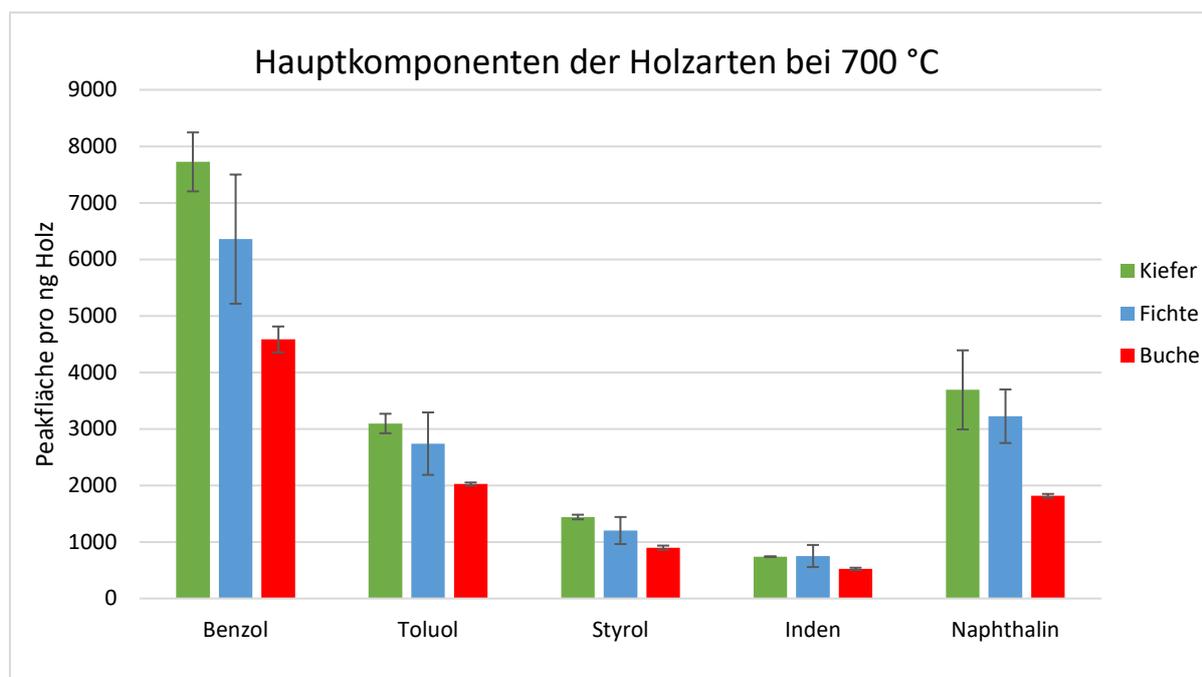


Abbildung 37. Hauptkomponenten der Brandzersetzung von Kiefern-, Fichten- und Buchenholz bei 700 °C

Es zeigt sich, dass für die drei Hauptkomponenten Benzol, Toluol und Naphthalin die Gehalte bei Fichte und Kiefer sehr ähnlich sind, während der Gehalt für die Buchenproben deutlich geringer ausfällt. Für die einkernigen Aromaten wie Styrol und Xylol ist ein ähnliches Verhalten mit 20–30 % weniger Gehalt bei den Zersetzungsprodukten der Buche festzustellen. Diese Verhältnisse setzen sich bei höheren Aromaten nicht weiter fort. Dementsprechend weisen Phenanthren, Pyren und Fluoren nahezu gleiche Gehalte für alle drei Holzproben auf. Dies könnte sich daraus ableiten, dass für die Aromaten alternative Bildungsprozesse möglich sind. Diese gehen nicht aus Naphthalin hervor und dadurch ist ihr Gehalt in den Buchenholzproben nicht beeinträchtigt.^[174]

In Abbildung 38 sind die Stoffe dargestellt, die in kleineren Gehalten vorlagen, aber auch deutliche Unterschiede aufweisen. Es zeigt sich wieder, dass Kiefern- und Fichtenholz ein sehr ähnliches Profil ausbilden. Insbesondere wenn miteinbezogen wird, dass dort, wo größere Unterschiede auftreten, auch die Unsicherheiten der Messung größer waren. Eine deutliche Diskrepanz zwischen Nadelhölzern und dem Laubholz Buche ergibt sich für *o*-Kresol, welches bei der Buchenprobe bei 700 °C nicht nachgewiesen werden konnte. Allerdings ist das *o*-Kresol bei 600 °C noch eindeutig bei den Buchholzproben vorhanden. Dementsprechend ist zu vermuten, dass es beim Buchenholz lediglich thermisch früher zersetzt wird, im Vergleich zu den Nadelhölzern.

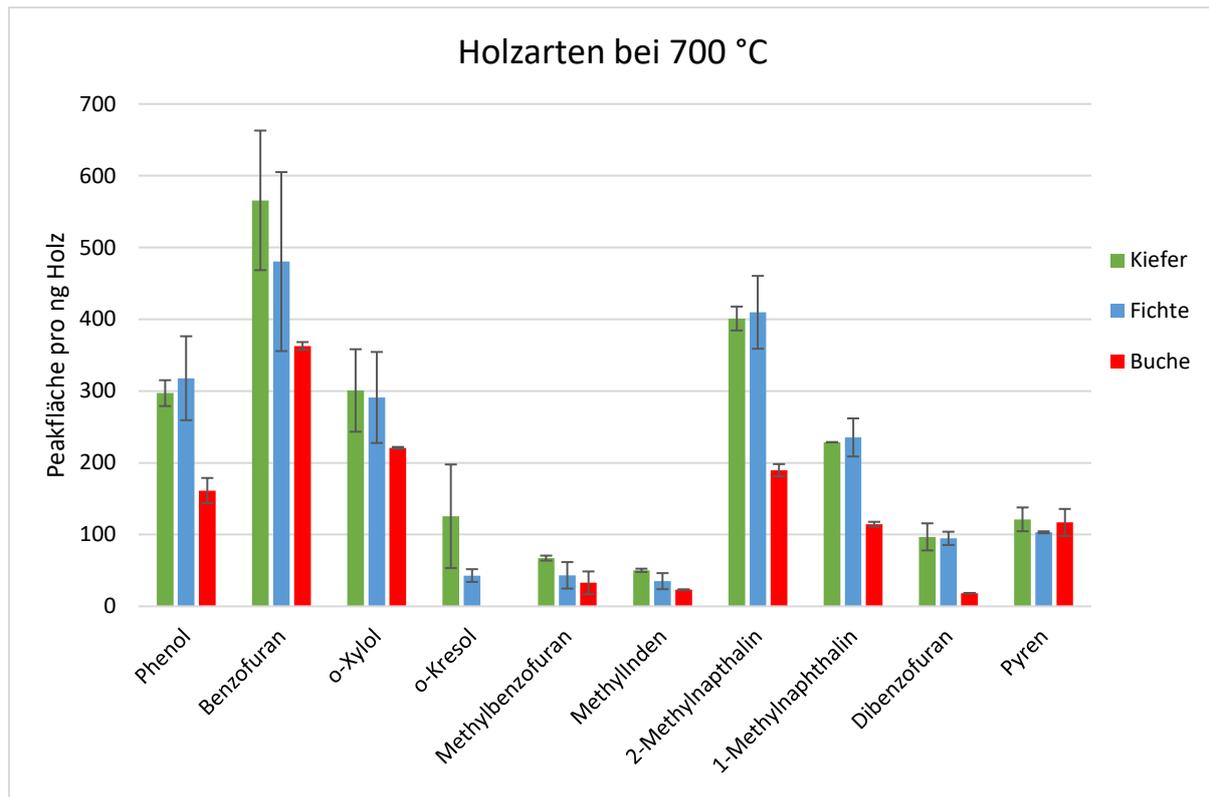


Abbildung 38. Unterschiede bei Stoffen mit geringen Gehalten bei der Brandzersetzung von Kiefer, Fichte und Buche bei 700 °C

Eine mögliche Erklärung für diesen Umstand ist, dass im Buchenholz wesentlich weniger Lignin vorhanden ist und das Kresol als Abbauprodukt dem Lignin zugeschrieben wird (Kapitel 5.6.2). Daraus hervorgehend würde im Buchenholz schon früher das Kresol abgebaut und sich bei dieser Temperatur nicht mehr zeigen. Auch Phenol und Dibenzofuran, als weitere Vertreter von sauerstoffhaltigen Spezies sind deutlich geringer bei den Buchenholzproben vorhanden.

1-Methylnaphthalin und 2-Methylnaphthalin sind eng mit der Bildung von Naphthalin verbunden^[175] und daraus folgend ergibt sich für diese ein ähnliches Muster wie für Naphthalin mit gleichen Gehalten bei Kiefer und Fichte und ungefähr 40 % geringen Gehalten bei der Buchenholzprobe.

Allgemein ist auffällig, dass kein Holzart spezifischer Stoff auftritt, durch den eine Identifikation einer bestimmten Holzart über die Brandprodukte möglich wäre. Insbesondere unter dem Aspekt, dass die Zersetzungsprodukte bei den unterschiedlichen Holzarten teilweise großen Gehaltsunterschiede aufweisen.

Es wurde in der Arbeit von Weggler *et al.*^[176] ermittelt, dass eine Identifizierung von Holzarten anhand der thermischen Zersetzungsprodukte möglich ist. Jedoch wurde dort ein höherer Fokus auf die Bestimmung von holztypischen Marker-Verbindungen gesetzt.

Aus den hier gewonnenen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Untersuchung von Kiefer auch vergleichbare Resultate für Fichtenholz liefert. Für das Buchenholz sind die Ergebnisse bei Temperaturen bis 600 °C nahezu identisch, aber bei höheren Temperaturen sind deutliche Gehaltsunterschiede vorhanden. Generell können in den drei Holzarten die gleichen Produkte bestimmt werden, deshalb wird davon ausgegangen, dass alle den gleichen Bildungs- und Abbauwegen der thermischen Zersetzung unterliegen.

5.6.2 Einfluss der Holzmonomere

Holz ist, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, grundlegend aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin aufgebaut. Die Untersuchung von den Grundbausteinen, also Monomeren dieser Stoffe, sollte Aufschluss darüber geben, ob Monomere zu charakteristischen Zersetzungsprodukten führen und darüber hinaus, inwiefern die Monomere für besonders hohe Gehalte von bestimmten Verbindungen oder Verbindungsklassen verantwortlich sind. Für die Produkte der Cellulose wurde Glucose und isolierte Cellulose verwendet. Dies dient zur Unterscheidung zwischen Produkten des einfachen Monomers und der Polymerkette, die mit 1,4- β -glykosidischen Verbindungen gekoppelt sind.

Die Hemicellulose wird in dieser Arbeit über die Monomere Galactose, Mannose und Xylol repräsentiert (Abbildung 39). Weiterhin wird isoliertes Xylan untersucht, welches als solches schon aus einer Vielzahl von Monomeren besteht (Kapitel 2.2.3). Es ist von Interesse, ob sich die Zersetzungsprodukte der Monomere von denen des Xylans unterscheiden.

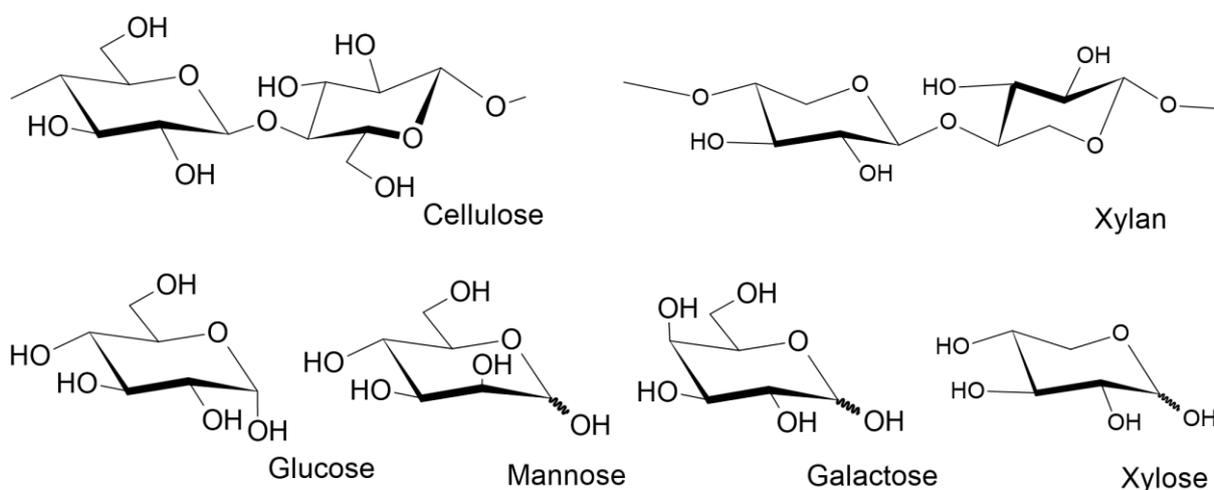


Abbildung 39. Darstellung von Cellulose, Xylan und den Zuckermonomeren Glucose, Mannose, Galactose und Xylose in Anlehnung an Referenz^[177]

Für die Untersuchung des Lignins wäre eine Möglichkeit, sowohl isoliertestes Lignin selbst, als auch die Monomere Coniferyl-, Sinapyl- und Cumarylalkohol (Kapitel 2.2.4) auf ihre Zersetzungsprodukte hin zu untersuchen. Allerdings ist ein großes Problem bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von Lignin, dass der Stoff bei der Separierung von Cellulose und Hemicellulose unweigerlich chemisch modifiziert und zum Teil abgebaut wird. Daher können Untersuchungen, die an dem isolierten Stoff angewandt werden, durchaus unterschiedlich zu dem Zersetzungsverhalten des Stoffes im Holz sein.^[87]

Aufgrund des großen anorganischen Anteils des Sulfatlignins, waren dessen Ergebnisse wenig aussagekräftig und werden daher vernachlässigt. Es wurden Guajacol und Syringol als Vertreter für Lignin gewählt. Diese Stoffe sind strukturanalogue zu den Ligninmonolignolen, dabei ist Guajacol stellvertretend für Coniferylalkohol und Syringol für Sinapylalkohol (Kapitel 2.2.4). Die Verwendung von Guajacol und Syringol zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von Lignin hat sich in diversen Untersuchungen bewährt.^[178-180]

Zunächst werden Cellulose- und Hemicellulose-Monomere getrennt von Guajacol betrachtet, da sich die Abbauprodukte von diesem grundlegend unterscheiden.

Cellulose und Hemicellulose

Die Brandzersetzungsprodukte bei 400 °C sind in Abbildung 43 dargestellt und die Gehalte für Furfural sind in Abbildung 41 wiedergegeben. Furfural erzeugt bei 400 °C den größten Peak. Mannose, Galactose und Glucose weisen bei der Zersetzung vergleichbare Gehalte des Furfurals auf, während dieser bei Cellulose deutlich darunter und bei Xylose weit darüber liegt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Xylose als C5-Zucker direkt zum Furfural unter Abgabe von Wasser umgelagert wird (Abbildung 40).^[181] Dahingegen werden die C6-Zucker wie Glucose erst über weitere Zwischenschritte, die die Abspaltung von Kohlenstoff notwendig machen, zum Furfural umgesetzt. Die Cellulose muss zunächst aufgespalten werden, damit sich die Produkte wie C5- und C6-Zucker ergeben können. Dadurch ist der Vorgang thermisch gehindert und erklärt den geringen Furfuralanteil.

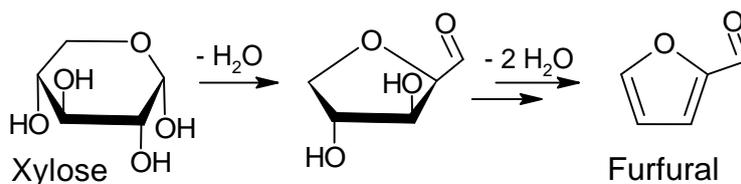


Abbildung 40. Bildung von Furfural ausgehend von Xylose modifiziert nach Referenz^[181]

Belegen lässt sich dieser Umstand durch Vergleich mit der Kiefernprobe bei 400 °C, diese hat bei größeren Gehalten von Toluol und Benzol sechsfach weniger Furfural als die reine Xylose (Abbildung 41).

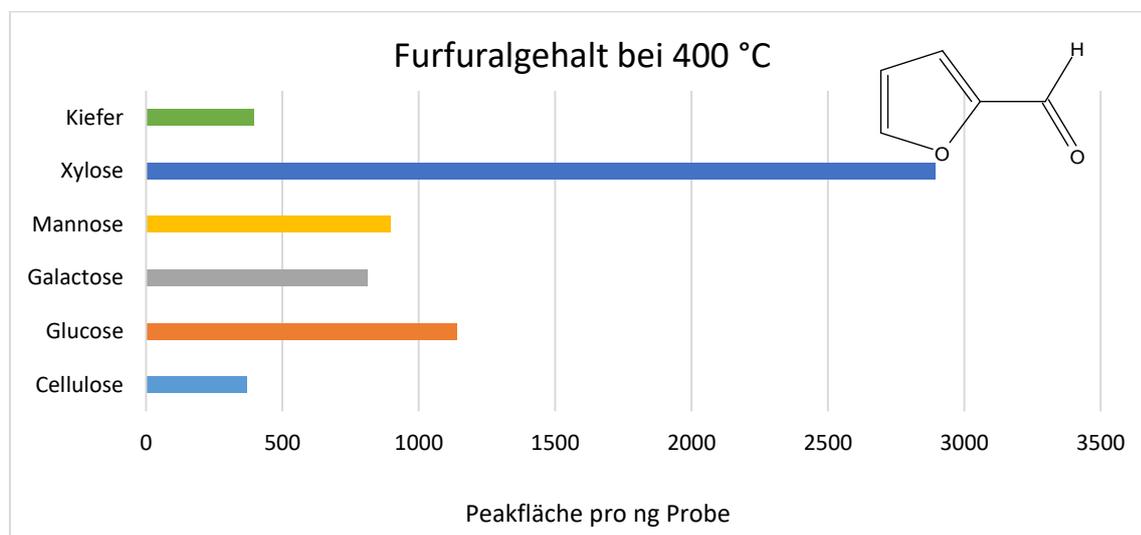


Abbildung 41. Furfuralgehalte bei der Zersetzung diverser Zucker im Vergleich zu Kiefernholz bei 400 °C

Eine gleichartige Beobachtung lässt sich bei 2,5-Furandicarbaldehyd machen. Die C6-Zucker Glucose, Mannose und Galactose können unter Abspaltung von Wasser direkt zum 2,5-Furandicarbaldehyd umgelagert werden (Abbildung 42).

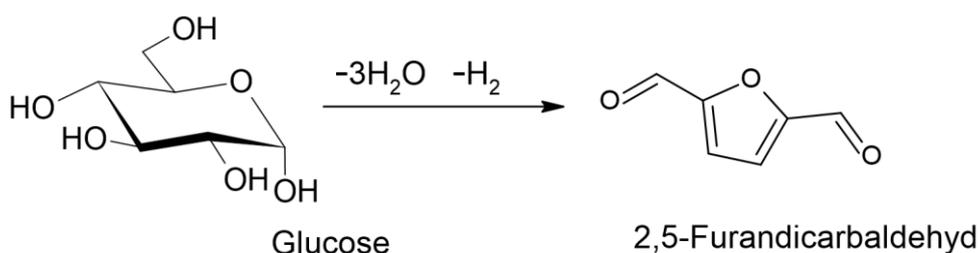


Abbildung 42. Bildung von 2,5-Furandicarbaldehyd aus Glucose

Im Vergleich dazu benötigt die Xylose noch ein weiteres Kohlenstoffatom, um das Produkt zu bilden, welches sich in den geringen Gehalten widerspiegelt (Abbildung 43). Wie oben schon erwähnt, führt die notwendige Spaltung der Polymerketten zu kleinen Gehalten bei Cellulose und Kiefernproben.

Die Gehalte an Benzol und Toluol sind über alle Monomere sehr ähnlich verteilt.

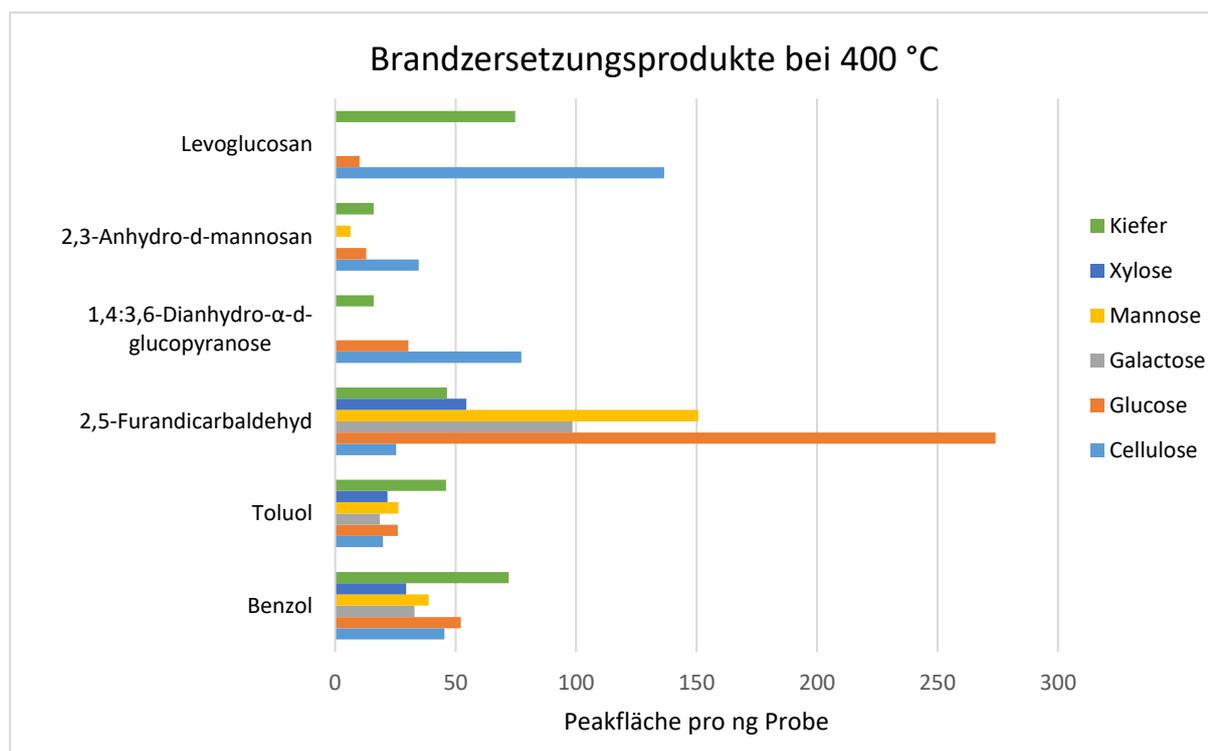
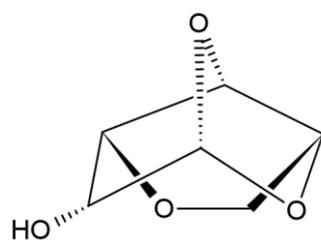


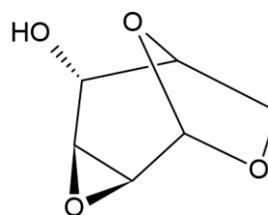
Abbildung 43. Brandzersetzungsprodukte von diversen Zuckern im Vergleich zu Kiefernholz bei 400 °C

Für 1,4:3,6-Dianhydro- α -d-glucopyranose (Abbildung 44) gibt es vergleichsweise große Gehalte bei Cellulose, mittlere bei Glucose, geringe bei der Kiefer und keine nachweisbaren Gehalte für Galactose, Mannose und Xylose. Die Verbindung konnte in der Arbeit von Zhang *et al.*^[182] als ein Hauptprodukt der Cellulose-Pyrolyse identifiziert werden, was somit Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen findet.

Auch bei 2,3-Anhydro-d-mannosan (Abbildung 44) weist Cellulose die intensivsten Peaks auf, während wesentlich weniger in Kiefern- und Glucoseproben zu finden sind.



1,4:3,6-Dianhydro- α -d-glucopyranose



2,3-Anhydro-d-mannosan

Abbildung 44. Struktur von 1,4:3,6-Dianhydro- α -d-glucopyranose und 2,3-Anhydro-d-mannosan

Levoglucosan wird bei der Zersetzung von Cellulose und Kiefernholz bei 400 °C und mit einem wesentlich kleineren Anteil auch bei Glucose erhalten (Kapitel 2.5.2 Abbildung 12).

Ein wichtiger Anhaltspunkt für den Beitrag der Monomere zu den Verbrennungsprodukten ist der Vergleich mit der Kiefernholzprobe. Da in den Versuchen Cellulose und Hemicellulose untersucht werden, bleiben nur Lignin und Extraktstoffe, die einen möglichen Unterschied zu den Holzproben erklären können.

Neben einer Reihe von Stoffen mit sehr geringen Gehalten, fallen besonders Guajacol bei 15,6 min und *p*-Kresol bei 18,1 min auf. Diese sind sehr deutlich in der Kiefernprobe bei 400 °C ausgeprägt, sind jedoch in keiner der Zuckermonomerproben vorhanden. Dementsprechend liegt es nahe, dass diese Verbindungen durch den Abbau von Lignin hervorgerufen werden. *O*-Kresol tritt bei Kiefernproben und Celluloseproben auf, wohingegen *m*- und *p*-Kresol nur bei der Kiefernprobe nachgewiesen werden konnten.

Bei der Untersuchung der bei 600 °C durchgeführten Verbrennung ist allgemein festzustellen, dass sich die Produkte weniger stark voneinander unterscheiden (Abbildung 45), als das bei 400 °C der Fall ist. Daher werden hier nur einige Verbindungen mit deutlichen Unterschieden erläutert.

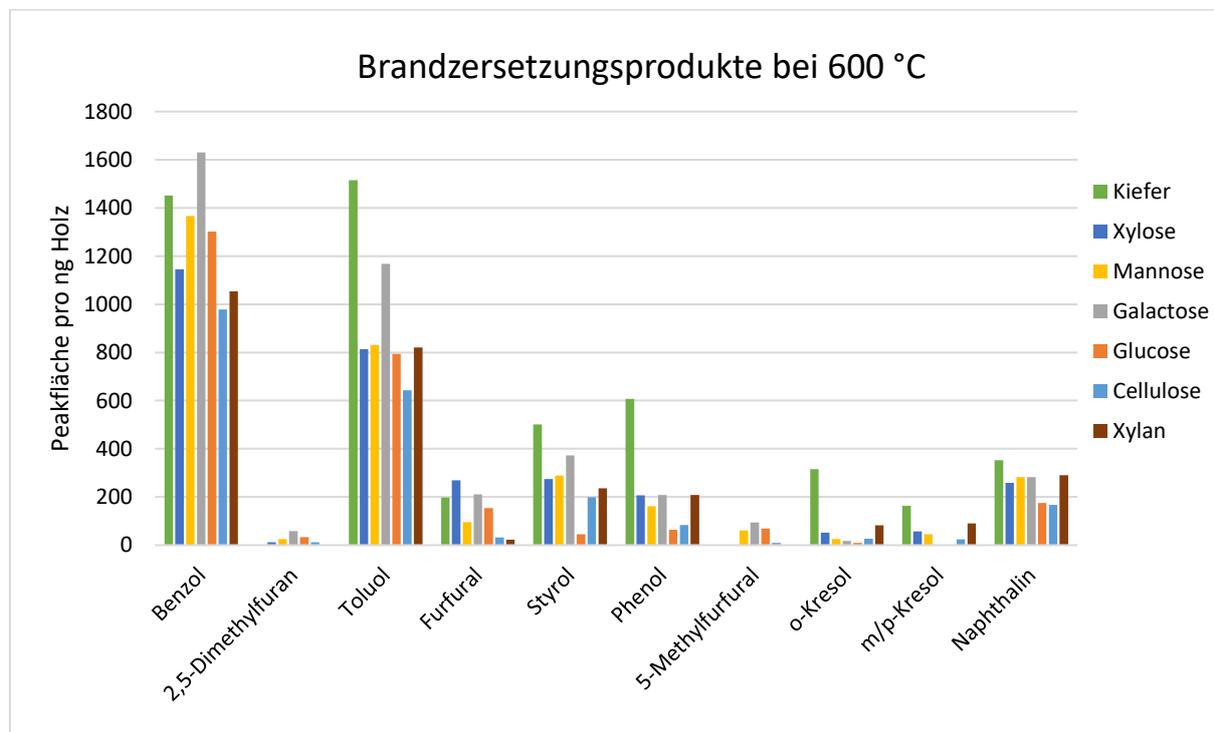


Abbildung 45. Brandzersetzungsprodukte von diversen Zuckern im Vergleich zu Kiefernholz bei 600 °C

Das 2,5-Dimethylfuran weist im Vergleich zu anderen Verbindungen geringe Gehalte auf, bei denen die C6-Monomeren noch die größten Signalausschläge erzeugen, während bei Xylose, Xylan und Cellulose deutlich kleinere Gehalte vorhanden sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die C6-Zucker über 5-Hydroxymethylfurfural zum 2,5-Dimethylfuran umgelagert werden können wie in Abbildung 46 dargestellt. Im Gegensatz dazu müssen Xylan und Cellulose erst aufgespalten werden und Xylose erfordert darüber hinaus noch weitere Reaktionsschritte.

Analog zur Untersuchung bei 400 °C zeigen sich für Furfural besonders hohe Gehalte bei der Xylose und sehr kleine bei Cellulose und Xylan.

Für das 5-Methylfurfural ergibt sich ein gegensätzliches Verhalten zu Furfural, da dieses besonders bei den C6-Zuckern vorhanden ist, während es nicht als Zersetzungsprodukt bei Xylose und Xylan festgestellt werden kann.

Auch dieser Stoff ist auf die Bildung von 5-Hydroxymethylfurfural aus C6-Zuckern zurückzuführen, welcher unter Wasserabspaltung zu 5-Methylfurfural umgelagert werden kann (Abbildung 46).

Entgegen der 400 °C Untersuchung zeigt sich bei 600 °C die Bildung von Kresolen für alle Stoffe. Der Kresolgehalt ist jedoch weiterhin deutlich höher bei den Kiefernproben im Vergleich zu den Zuckern. Auch dies bestätigt die Vermutung, dass sich das Kresol wesentlich einfacher aus dem Lignin bildet, als aus Hemicellulose und Cellulose. Dennoch können Zuckermonomere zu dem Kresolgehalt beitragen.

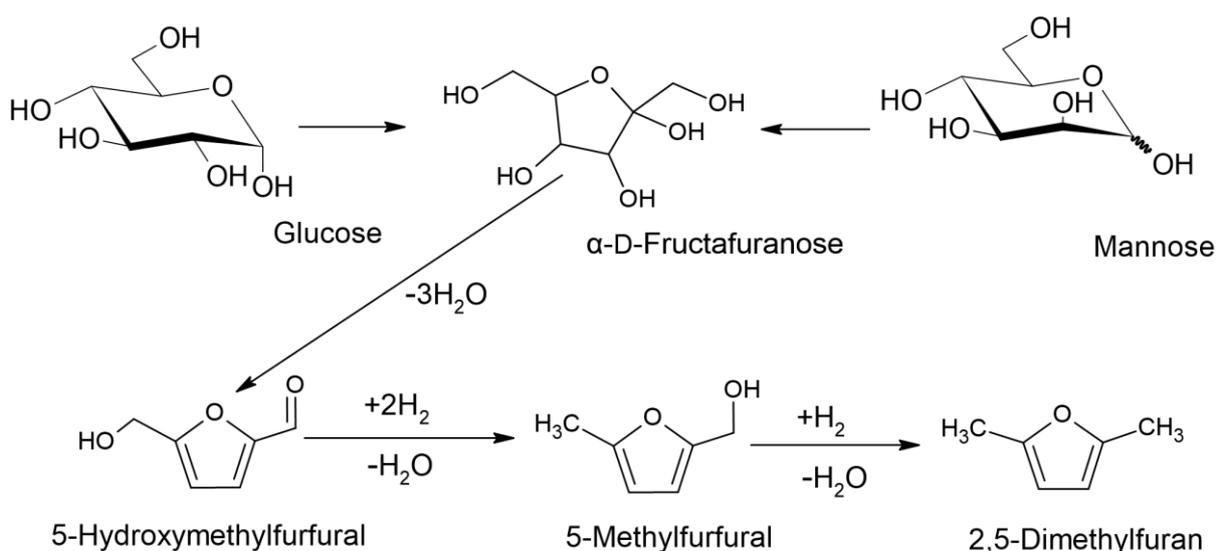


Abbildung 46. Bildung von 2,5-Dimethylfuran und 5-Methylfurfural ausgehend von Glucose und Mannose als Stellvertreter für C6-Zucker modifiziert nach Referenzen^[183; 184]

Im Vergleich zu der 400 °C Untersuchung lässt sich bei der höheren Temperatur in allen Proben Phenol nachweisen. Dennoch ist der Gehalt in der Kieferprobe dreifach bis sechsfach größer als in den Zuckermonomeren.

Guajacol

Da in der Literatur^[97] angegeben ist, dass sich die Pyrolyse von Lignin über einen breiteren Temperaturbereich erstreckt, werden hier neben 400 und 600 °C auch die Abbauprodukte bei 700 °C betrachtet.

Aufgrund des geringen Schmelz- und Siedepunktes von Guajacol im Vergleich zu den anderen Monomeren ist weniger Energie notwendig, um den Stoff in die Gasphase zu bringen. Damit ist eine größere Ausbeute an analysierbaren Stoffen verbunden. So ist die Summe der Peakflächen bei 400 °C ungefähr 23-fach größer im Vergleich zu der entsprechenden Kieferprobe und bei 600 °C immerhin noch ca. fünffach so groß (Abbildung 47).

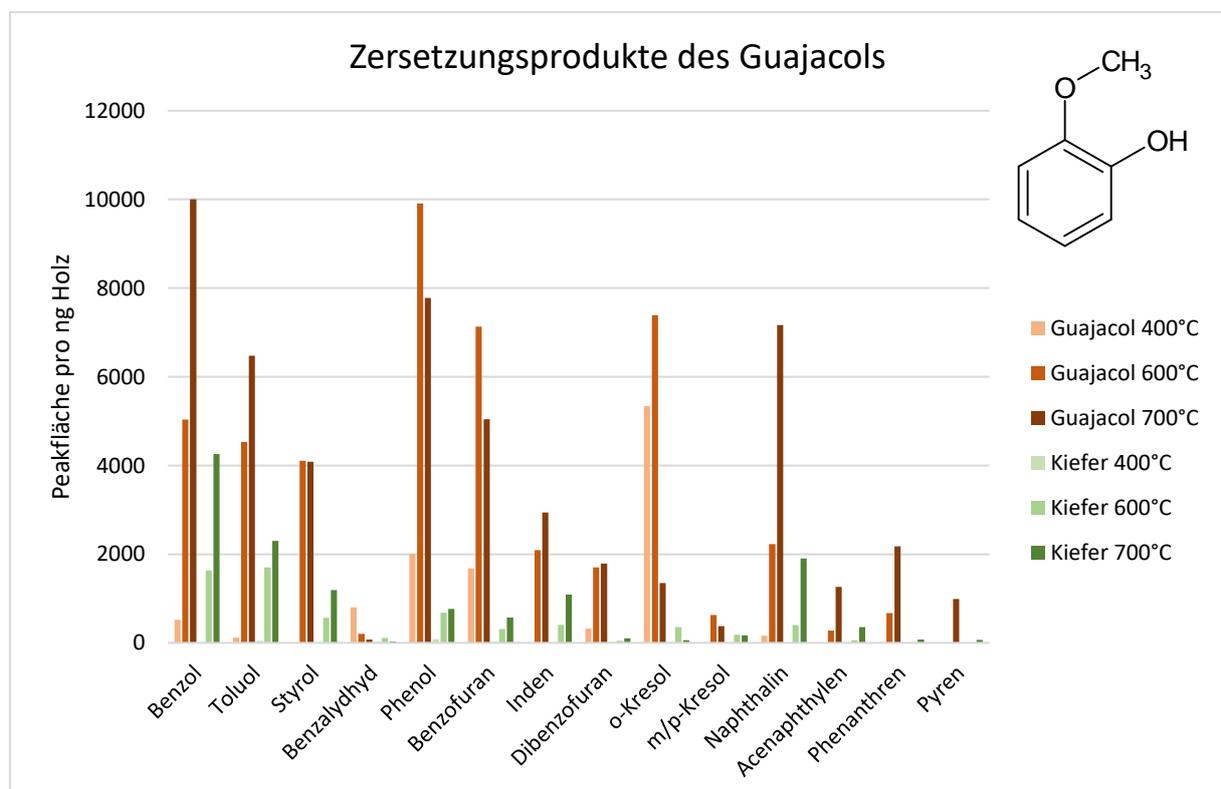


Abbildung 47. Gehalte von Verbindungen bei Guajacol und Kieferproben bei unterschiedlichen Temperaturen

Der drastische Gehaltsunterschied in der 400 °C Probe wird durch Stoffe verursacht, die kaum oder gar nicht in den Kiefernproben vorzufinden sind. Die bedeutendsten davon machten unzersetztes Guajacol (17,21 %), Catechol (11,92 %), 1,1'-Biphenyl-2,2'-diol (5,6 %) und eine unidentifizierte Substanz (7,45 %) aus.

Das Catechol kann durch Abspaltung einer Methylgruppe und Aufnahme von Wasserstoff aus Guajacol gewonnen werden.^[185] Das 1,1'-Biphenyl-2,2'-diol wird durch Dimerisierung von zwei Phenoxy-Radikalen gebildet.^[186] Beim Übergang auf 600 °C nehmen die Gehalte der genannten Verbindung extrem stark ab. Die erhaltenden Produkte sind überwiegend die gleichen, wie sie auch im Kiefernholz vorgefunden werden können, allerdings mit deutlichen Gehaltsunterschieden.

Für die Temperatur 400 °C ist neben den oben gezeigten Verbindungen das *o*-Kresol am häufigsten vorhanden. Beim Übergang von 400 auf 600 °C ist ein deutlicher Anstieg der aromatischen Kohlenwasserstoff festzustellen, besonders für Benzol, Toluol, Styrol, Inden und Naphthalin. Demgegenüber sind weiterhin die sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen mit Phenol, Benzofuran und *o*-Kresol die dominierenden Stoffe bei 600 °C. Die Entstehung dieser Produkte kann auf den thermischen Abbau des Guajacols, Catechols und 1,1'-Biphenyl-2,2'-diols zurückgeführt werden. Die aromatischen Ringverbindungen können aus der aromatischen Grundstruktur des Guajacols abgeleitet werden. Das Phenol ergibt sich aus Guajacol und Catechol. Ein möglicher Weg zur Dibenzofuranbildung besteht in der Umlagerung des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diols, durch Abspaltung von Wasser und anschließende Cyclisierung (Abbildung 48).

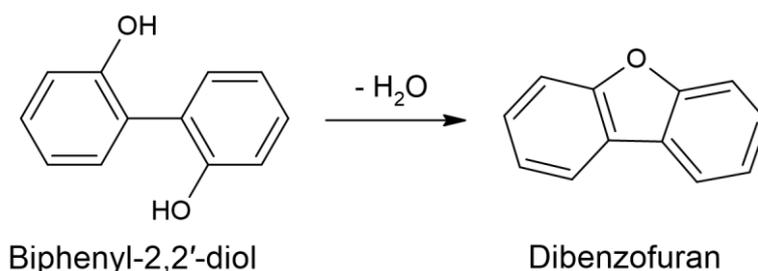


Abbildung 48. Bildung von Dibenzofuran aus Biphenyl-2,2'-diol unter Wasserabspaltung

Beim Anstieg auf 700 °C geht der Gehalt an Phenol und Benzofuran zurück, wobei das *o*-Kresol am stärksten abnimmt. Im Gegensatz dazu, steigen die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol und Naphthalin weiter deutlich an. Auch die höheren PAKs wie Acenaphthylen, Phenanthren und Pyren nehmen deutlich beim Temperaturanstieg von 600 auf 700 °C zu.

Zur Betrachtung, welche Stoffe besonders hohe Unterschiede bei Vergleich von Kiefer und Guajacol aufweisen, werden die Gehalte der Brandzersetzungsprodukte bei Kiefer als prozentualer Anteil der Gehalte bei Guajacol angegeben (Abbildung 49).

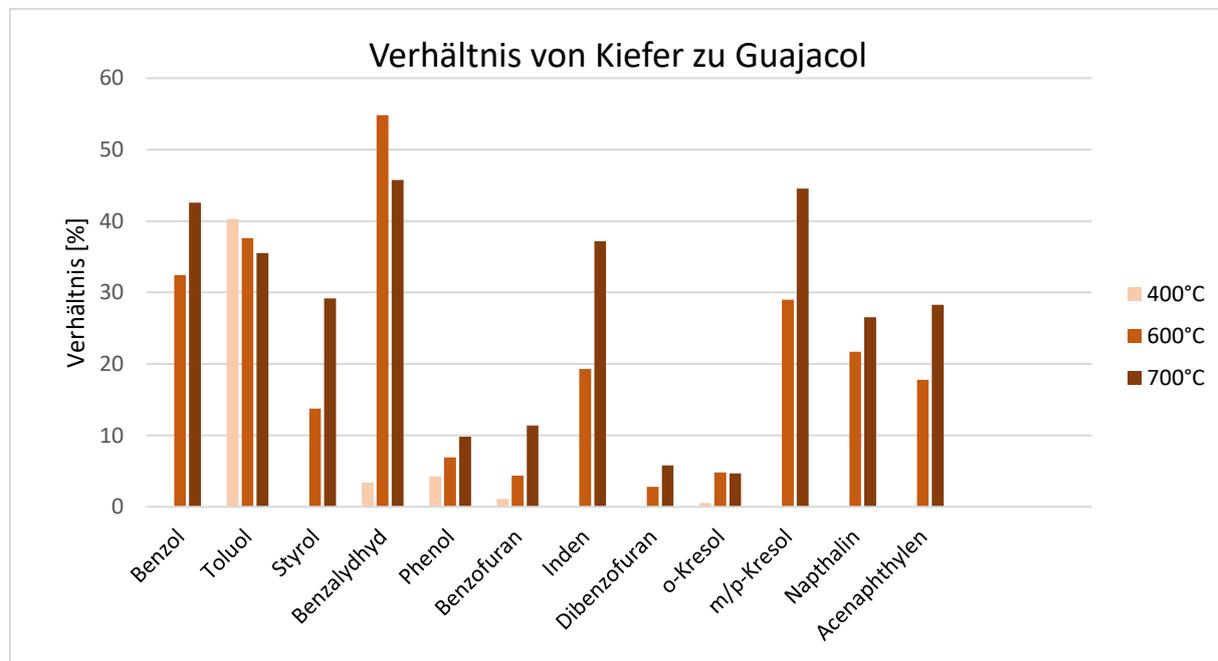


Abbildung 49. Verhältnis der Stoffe bei Guajacolproben und Kiefernholzproben bei unterschiedlichen Temperaturen

Es ergibt sich, dass gerade bei Temperaturen von 600 und 700 °C die aromatischen Kohlenwasserstoffe, *m*-Kresol und Benzaldehyd mit 30–50 % der Gehalte auch bei der Kiefer vorliegen. Wobei Phenol, Benzofuran, Dibenzofuran und *o*-Kresol nur mit 10 % oder weniger bei den Kiefernholzproben vorhanden sind. Daraus kann abgeleitet werden, dass diese Stoffe insbesondere aus Guajacol bzw. analogen Verbindungen in hohem Maße entstehen (Abbildung 50). Die Strukturisomere *o*-Kresol und *m/p*-Kresol sind mit deutlichen Gehaltsunterschieden vorhanden. Denn nach Abspaltung der Ethergruppe vom Guajacol führt die dirigierende Wirkung der OH-Gruppe zu einer bevorzugten Substitution des Methylradikals an *ortho*-Position des Phenolradikals, während *m*- und *p*-Kresol überwiegend durch Isomerisierung des entstehenden *o*-Kresols gebildet werden.^[187; 188]

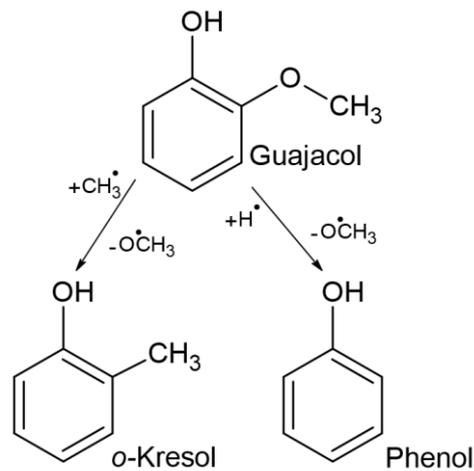


Abbildung 50. Bildung von *o*-Kresol und Phenol aus Guajacol in Anlehnung an Referenz^[187]

Der höhere Gehalt der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Guajacol kann zum einem auf die aromatische Struktur des Ausgangsstoffes zurückgeführt werden, da nicht erst ein Ring gebildet werden muss. Zum anderen ist mit der Summenformel $C_7H_{10}O_2$ des Guajacols ein wesentlich höheres Kohlenstoff-Sauerstoff-Verhältnis gegeben, als dies im Kiefernholz der Fall ist. Dieser Umstand bewirkt, wie in Kapitel 5.3.3 dargestellt, eine allgemein geringere Ausbeute an Brandzersetzungsprodukten bei den Kiefernholzproben.

Der Unterschied zwischen den Proben von Guajacol und Kiefer ist im Vergleich größer als der von den Zuckermonomeren und dem Kiefernholz. Allerdings ist auch hier festzuhalten, dass sich bei Erhöhung der Temperatur die Produktspektren immer mehr angleichen.

Vergleich Guajacol und Syringol

Nadelhölzer und Laubhölzer unterscheiden sich in den Anteilen an Grundeinheiten, die das Lignin bilden.^[35] Aus diesem Grund wurde neben Guajacol als Vertreter von Coniferylalkohol auch noch das Syringol als Vertreter für Sinapylalkohol herangezogen. Aus dem Vergleich der Brandprodukte der beiden Stoffe und Holzproben, können Schlüsse über den Einfluss der Grundeinheiten gezogen werden. Eine Übersicht über die entstehenden Verbindungen mit den größten Ausbeuten in Bezug auf die Kiefernholzproben, ist in Abbildung 51 gegeben.

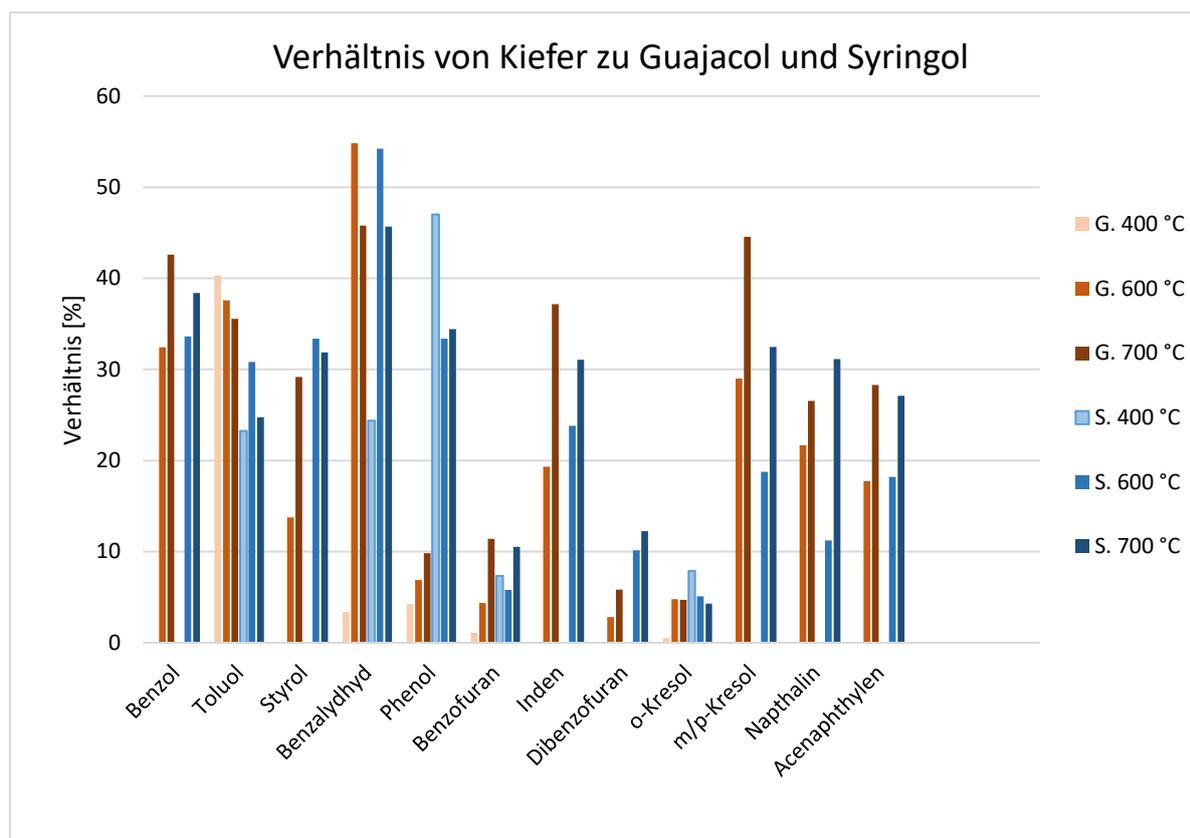


Abbildung 51. Verhältnis der Brandzersetzungsprodukte von Kiefer bezogen auf Guajacol (G.) und Syringol (S.) bei unterschiedlichen Temperaturen

Das Cyclopenten-3-on geht bei den entsprechenden Temperaturen deutlich stärker aus Syringol hervor als aus Guajacol. Das 2-Methyl-2-cyclopentenon kommt nur in Syringol und Kiefernproben vor, jedoch nicht in den Guajacolproben. Auch in den Zuckermonomeren können nur vergleichsweise geringe Gehalte des 2-Methyl-2-cyclopentenons festgestellt werden. Daher sind diese Verbindungen vornehmlich aus Ligninstrukturen abzuleiten, die ähnlich zum Syringol aufgebaut sind (Abbildung 52). Bisher wurde die Bildung von Cyclopenten-3-on immer auf Furfural zurückgeführt, dieser Ergebnisse zeigen aber das auch die Entstehung abseits von diesem Stoff möglich ist.^[189]

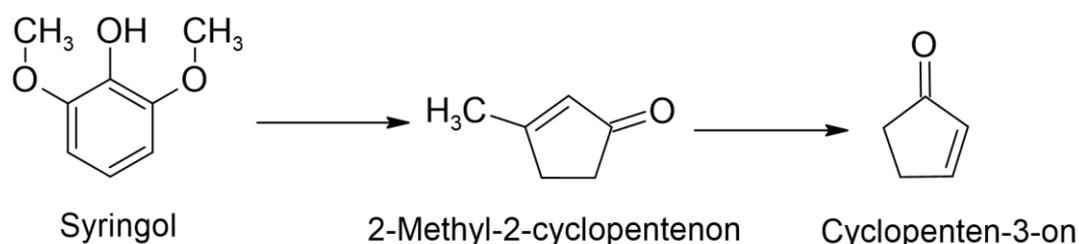


Abbildung 52. Bildung von Cyclopenten-3-on und 2-Methyl-2-cyclopentenon ausgehend von Syringol

2(5H-Furanon) kann nur in den Syringolproben und Kiefernproben bestimmt werden, jedoch nicht in Guajacolproben.

Es werden im Vergleich zu Kiefernholz und Guajacol höhere Gehalte von Xylole in den Syringolproben gefunden. Dabei werden die Isomere *meta*- bzw. *para*-Xylol in größeren Ausbeuten als *ortho*-Xylol festgestellt. Dieser Umstand kann darauf zurückgeführt werden, dass im Syringol die Methoxygruppen in 2,6-Stellung verbunden sind. Daher wird bei der Umwandlung der Methoxygruppen in Methylgruppen und Abspaltung der OH-Gruppe das *meta*-Xylol gewonnen.

Mit Ausnahme der Xylole zeigen alle aromatischen Kohlenwasserstoffe ohne Sauerstoffanteil ähnliche Gehalte in Syringol- und Guajacolproben.

Während aus Syringol bei 400 °C wesentlich kleinere Gehalte von Benzaldehyd (10,9 min) hervorgehen, sind die Ausbeuten bei 600 und 700 °C nahezu identisch. Der deutlichste Unterschied für Stoffe, die in der Kiefernprobe wiedergefunden werden können, ergibt sich für Phenol. Dieses hat im Vergleich zum Syringol bis zu fünffach höhere Gehalte im Guajacol. Weitere Verbindungen, die mit deutlich höheren Anteilen in Guajacol auftreten, insbesondere bei 400 °C sind Benzofuran, *o*-Kresol und Dibenzofuran. Eine Erklärung beruht darauf, dass Syringol eine Methoxygruppe mehr enthält als das Guajacol. Dementsprechend sind zusätzliche Abbauschritte beim Syringol notwendig, um die hier dargestellten Produkte zu bilden.

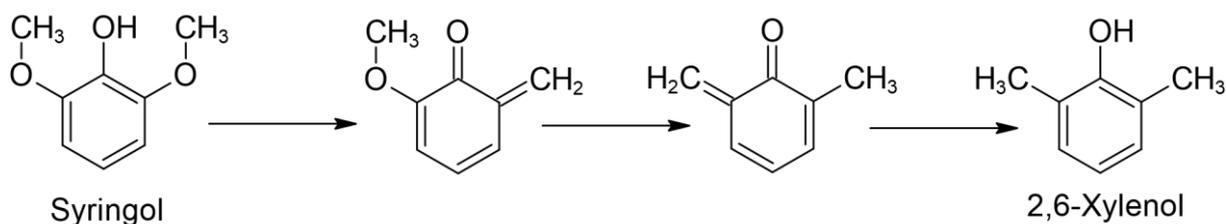


Abbildung 53. Bildung von 2,6-Xylenol aus Syringol durch Umlagerungen der Methoxygruppen modifiziert nach Referenz^[190]

Die Ethylphenole und Xylenole kommen mit den höchsten Gehalten in Syringol bei 600 °C vor. Das 2,6-Xylenol lässt sich durch Umlagerung der Methoxygruppen aus der Struktur des Syringols ableiten wie in Abbildung 53 dargestellt und dementsprechend weist es besonders hohe Gehalte auf.

Catechol geht nur in vergleichsweise kleinen Mengen aus Syringol hervor.

Im Rahmen dieser Untersuchungen zum Einfluss der Monomere auf die Brandzersetzungsprodukte wurde festgestellt, dass diese erheblichen Auswirkungen auf quantitative und qualitative Produktzusammensetzungen haben. So konnte gezeigt werden, dass aus dem C5-Zucker Xylose ein deutlich höherer Furfuralgehalt hervorgeht, während aus den C6-Zuckern größere Gehalte an 2,3-Furandicarbaldehyd gebildet werden. Neben dem grundsätzlich unterschiedlichen Produktspektrum der Zucker- und Ligninmonomere zeigen sich auch innerhalb der Ligningrundeinheiten Differenzen bei den Zersetzungsprodukten. So finden sich bei den Gujacolproben wesentlich höhere Gehalte an Phenol, während Xylenole in höherem Maße aus der Struktur des Syringols hervorgehen. Die so ermittelten Ergebnisse tragen erhebliche dazu bei, die im Folgenden diskutierten Brandzersetzungsprodukte von Kiefernholz, in Bezug auf die Entstehung aus Grundeinheiten zu charakterisieren.

5.7 Einfluss der Temperatur auf Brandzersetzungsprodukte von Kiefernholz

Die Informationen in Tabelle 16 geben eine Übersicht über alle Verbindungen, die im Temperaturbereich von 450–850 °C nachgewiesen wurden.

Tabelle 16. Übersicht über alle Verbindungen in Kiefernproben über 25 k TIC

Retentionszeit [min]	Name	Masse [g/mol]	Formel	Siedepunkt [°C] ^[191]	Temp. Bereich [°C]	Max. TIC bei Temp. [°C]	Max. TIC [k]	Retentionsindex ^[192]
2.50	2-Butenal	70	C ₄ H ₆ O	102	400–650	450	60	657
2.60	Benzol	78	C ₆ H ₆	80	400–850	750	50.000	666
2.70	1,3,5-Hexatrien	80	C ₆ H ₈	80	550–650	550	40	-
2.77	3-Methylbut-3-en-2-on	84	C ₅ H ₈ O	94	400–650	600	50	620
2.90	1-Penten-3-on	84	C ₆ H ₁₂	101	400–650	400	50	687
3.00	2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan	102	C ₅ H ₁₀ O ₂	92	600–700	600	175	-
3.20	Propansäure	74	C ₃ H ₆ O ₂	141	400–650	600	80	693
3.30	Acrylsäure	72	C ₃ H ₄ O ₂	141	400–650	400	70	-
3.95	(E)-3-Penten-2-on	84	C ₅ H ₈ O	120	400–650	400	40	735
4.60	Toluol	92	C ₇ H ₈	111	400–850	700	25.000	762
4.80	2-Methylbut-2-enal	84	C ₅ H ₈ O	116	450–450	400	60	-
5.20	Cyclopentanon	84	C ₅ H ₈ O	131	400–650	600	40	797
5.40	Butansäure	88	C ₄ H ₈ O ₂	160	400–650	600	40	824
5.50	Acetonrückstand (3-Methyl-3-penten-2-on)	98	C ₆ H ₁₀ O	138	-	-	-	800

6.60	2-Cyclopenten-1-on	82	C ₅ H ₆ O	150	500-650	600	150	835
6.70	Furfural	96	C ₅ H ₄ O ₂	160	400-500	450	120	833
6.90	Acetonrückstand (Diacetonalkohol)	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	166	–	-	-	834
7.30	Maleinsäureanhydrid	98	C ₄ H ₂ O ₃	202	400–450	400	75	827
7.50	Ethylbenzol	106	C ₈ H ₁₀	136	450–750	600	200	857
7.80	<i>m/p</i> -Xylol	106	C ₈ H ₁₀	140	450–750	600	200	866
8.00	Phenylacetylen	102	C ₈ H ₆	142	600–850	750	125	877
8.10	4-Cyclopenten- 1,3-dion	96	C ₅ H ₄ O ₂	266	450–650	450	150	880
8.50	Styrol	104	C ₈ H ₈	145	450–850	725	1.250	896
8.60	<i>o</i> -Xylol	106	C ₈ H ₁₀	144	450–850	600	150	901
9.00	2-Methyl- 2-cyclopenten-1-on	96	C ₆ H ₈ O	158	450–650	600	60	908
9.20	γ -Butyrolacton	86	C ₄ H ₆ O ₂	204	400–450	450	50	908
9.30	2(5 <i>H</i>)-Furanon	84	C ₄ H ₄ O ₂	--	400–450	450	100	913
9.45	Anisol	108	C ₇ H ₈ O	154	400–450	450	50	915
9.75	Cumol	120	C ₉ H ₁₂	152	550–650	600	30	925
10,20	β -Angelicalacton	98	C ₅ H ₆ O ₂	--	400–450	450	40	946
10.35	Itaconsäureanhydrid	112	C ₅ H ₄ O ₃	176	400–450	450	50	967
10.47	Allylbenzol	118	C ₉ H ₁₀	156	600–700	600	30	953
10,75	Phenylpropan	120	C ₉ H ₁₂	159	500–650	600	35	959
10,90	Benzaldehyd	106	C ₇ H ₆ O	179	400–700	550	90	968
11,00	<i>m</i> -Ethylmethylbenzol	120	C ₉ H ₁₂	161	550–650	600	60	969
11,10	3-Methyl- 2-cyclopenten-1-on	96	C ₆ H ₈ O	156	400–650	600	100	973
11,28	2-Pyron	96	C ₅ H ₄ O ₂	209	400–500	450	75	978
11,55	nicht identifiziert Stoff	110	C ₆ H ₆ O ₂	-	450–650	450	70	-
11,62	<i>o</i> -Ethylmethylbenzol	120	C ₉ H ₁₂	165	500–600	600	40	980
11,70	α -Methylstyrol	118	C ₉ H ₁₀	168	600–750	650	75	988
11,90	Phenol	94	C ₆ H ₆ O	182	400–800	700	550	992
12,13	<i>m</i> -Methylstyren	118	C ₉ H ₁₀	170	550–800	700	120	996
12,17	Benzofuran	118	C ₈ H ₆ O	173	450–800	700	250	1005
12,25	<i>o</i> -Methylstyren	118	C ₉ H ₁₀	171	550–800	700	50	1005
13,00	Pseudocumol	120	C ₉ H ₁₂	169	600–650	650	30	1012
13,20	Propenylbenzol	118	C ₉ H ₁₀	173	550–700	650	45	1000
13,50	Indan	118	C ₉ H ₁₀	177	600–700	650	30	1034
13,60	2,3-Dimethyl- 2-cyclopenten-1-on	110	C ₇ H ₁₀ O	168	450–650	600	30	1052
13,68	2-Hydroxybenz- aldehyd	122	C ₇ H ₆ O ₂	197	400–550	450	150	1057
13,70	Inden	116	C ₉ H ₈	182	550–850	725	1.000	1060
14,30	<i>o</i> -Kresol	108	C ₇ H ₈ O	191	400–700	600	250	1068
14,45	Acetophenon	120	C ₈ H ₈ O	202	400–650	450	60	1076
14,90	<i>p</i> -Kresol	108	C ₇ H ₈ O	202	400v750	600	160	1077
15,00	<i>m</i> -Kresol	108	C ₇ H ₈ O	203	400–750	600	160	1080
15,25	<i>o</i> -Guajacol	124	C ₇ H ₈ O ₂	205	400	400	60	1089
15,60	7-Methylbenzofuran	132	C ₉ H ₈ O	248	450–750	600	55	-
15,80	2-Methylbenzofuran	132	C ₉ H ₈ O	-	450–750	600	50	1109
16,00	<i>m</i> -Divinylbenzol	130	C ₁₀ H ₁₀	200	550–750	700	25	-

16,10	1,3-Benzodioxol-2-on	136	C ₇ H ₄ O ₃	-	400–500	450	50	-
16,30	2,4-Dimethylstyrol	132	C ₁₀ H ₁₂	216	550–700	650	30	-
16,75	2-Ethylphenol	122	C ₈ H ₁₀ O	207	500–650	600	35	1138
16,90	1-Methyl-1 <i>H</i> -inden	130	C ₁₀ H ₁₀	199	550–750	600	125	1172
16,97	2,4-Xylenol	122	C ₈ H ₁₀ O	210	500–650	600	100	1172
17,00	2,5-Xylenol	122	C ₈ H ₁₀ O	212	500–650	600	65	1174
17,05	3-Methyl-1 <i>H</i> -inden	130	C ₁₀ H ₁₀	-	600–700	650	100	-
17,10	1,2-Dihydro-naphthalin	130	C ₁₀ H ₁₀	223	600–700	650	75	1166
17,15	Phenylacetat	136	C ₈ H ₈ O ₂	214	400–500	450	50	1167
17,20	1,4-Dihydro-naphthalin	130	C ₁₀ H ₁₀	212	550–750	600	50	1167
17,30	3-Ethylphenol	122	C ₈ H ₁₀ O	217	500–750	550	60	1171
17,40	2,3-Xylenol	122	C ₈ H ₁₀ O	216	500–750	600	60	1181
17,50	4-Ethylphenol	122	C ₈ H ₁₀ O	219	550–650	600	50	1181
17,55	Naphthalin	128	C ₁₀ H ₈	218	450–850	750	45.000	1209
18,05	2,3-Dihydro-benzofuran	120	C ₈ H ₈ O	189	550–700	650	90	1216
18,40	2-Ethyl-6-methylphenol	136	C ₉ H ₁₂ O	223	550–650	550	50	1236
18,45	1-Benzofuran-5-ol	134	C ₈ H ₆ O ₂	-	550–650	600	70	1238
18,95	2,3-dihydro-1 <i>H</i> -inden-1-on	132	C ₉ H ₈ O	244	550–700	600	60	1307
19,10	2-Methylnaphthalin	142	C ₁₁ H ₁₀	241	550–800	700	400	1299
19,32	1-Methylnaphthalin	142	C ₁₁ H ₁₀	242	550–800	700	250	1307
19,90	Biphenyl	154	C ₁₂ H ₁₀	263	550–850	750	200	1368
20,10	1,7-Dimethyl-naphthalin	156	C ₁₂ H ₁₂	268	550–700	600	50	1419
20,20	1,5-Dimethyl-naphthalin	156	C ₁₂ H ₁₂	265	600–700	600	50	1450
20,30	2,3-Dimethyl-naphthalin	156	C ₁₂ H ₁₂	268	600–700	700	50	1446
20,40	Acenaphthen	154	C ₁₂ H ₁₀	279	550–850	700	150	1481
20,60	Acenaphthylen	152	C ₁₂ H ₈	280	550–850	800	700	1470
20,80	3-Methylbiphenyl	168	C ₁₃ H ₁₂	271	600–750	700	60	1484
21,00	1-Naphthol	144	C ₁₀ H ₈ O	279	550–700	700	60	1516
21,10	Dibenzofuran	168	C ₁₂ H ₈ O	285	500–850	700	150	1521
21,25	4-Methylbiphenyl	168	C ₁₃ H ₁₂	268	600–750	700	65	1492
21,55	Fluoren	166	C ₁₃ H ₁₀	298	600–850	750	200	1580
21,85	Phenalen	166	C ₁₃ H ₁₀	316	600–750	700	100	-
21,90	Xanthen	182	C ₁₃ H ₁₀ O	306	600–750	700	60	1639
22,30	1-Methylfluoren	180	C ₁₄ H ₁₂	313	650–750	700	50	1719
22,80	Phenanthren	178	C ₁₄ H ₁₀	336	550–850	850	500	1756
22,88	Anthracen	178	C ₁₄ H ₁₀	340	600–850	800	150	1767
23,42	2-Methylphenanthren	192	C ₁₅ H ₁₂	338	650–750	700	60	-
23,46	1-Methylphenanthren	192	C ₁₅ H ₁₂	338	650–750	700	60	1944
23,60	4,5-Methylen-phenanthren	190	C ₁₅ H ₁₀	353	650–800	700	110	-
23,80	2-Phenylnaphthalin	204	C ₁₆ H ₁₂	346	650–850	750	80	1987
24,35	Fluoranthen	202	C ₁₆ H ₁₀	375	650–850	750	230	2060
24,45	Fluoranthen	202	C ₁₆ H ₁₀	375	650–850	750	100	2060
24,60	Pyren	202	C ₁₆ H ₁₀	404	650–850	850	300	2113

24,80	Benzonaphthofuran	218	C ₁₆ H ₁₀ O	394	700–750	700	30	-
25,00	1-Methylpyren	216	C ₁₇ H ₁₂	387	700–750	700	66	2212
25,10	11 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]fluoren	216	C ₁₇ H ₁₂	401	700–750	700	50	2240
25,88	Benzo[<i>c</i>]phenanthren	228	C ₁₈ H ₁₂	437	700–850	850	50	2400
26,14	Triphenylen	228	C ₁₈ H ₁₂	438	700–850	800	130	2395
26,18	Chrysen	228	C ₁₈ H ₁₂	448	700–850	800	90	2472
27,70	Perylen	252	C ₂₀ H ₁₂	467	700–850	850	80	2703

In der Tabelle 16 sind die Stoffe nach den Retentionszeiten sortiert, in denen sie eluiert werden. Eine Nummerierung der Peaks wurde nicht durchgeführt, da einige Stoffe nur in bestimmten Temperaturbereichen erscheinen. Zur Verdeutlichung dieses Umstands sind die ungefähren Temperaturbereiche, in denen die Stoffe detektiert werden können, angegeben. In den folgenden Kapiteln wird die Retentionszeit der Verbindungen als Referenz zu Tabelle 16 verwendet. Weiterhin sind auch die maximalen Peakflächen und die Temperatur, bei der sie vorliegen, aufgeführt. Nur ausgewählte Verbindungen wurden kalibriert, daher erfolgt eine Abschätzung über die Menge der jeweiligen Stoffe durch die Auflistung der Peakflächen. Siedepunkte und Retentionsindices nach Kovat^[193] basierend auf Daten der NIST-Datenbank^[194] sind angegeben, um die Plausibilität der Elutionsreihenfolge zu verifizieren.

Die Verbindungen 3-Methyl-3-penten-2-on (5.5 min) und Diacetonalkohol (6.9 min) sind auf Rückstände des Acetons zurückzuführen, welche durch Blindwertmessungen identifiziert werden konnten. Der bei 11,55 min gefundene Peak hat den größten Abgleich mit Resorcin. Allerdings ist der Siedepunkt mit 277 °C vergleichsweise hoch und auch der Retentionsindex von 1368 macht diese Zuweisung unwahrscheinlich. Es konnten keine sinnvollen Alternativen ermittelt werden. Die bei 15.6 und 15.8 min erschienenen Peaks zeigten die größte Übereinstimmung mit (*E*)-Zimtaldehyd und (*Z*)-Zimtaldehyd. Gleichfalls ergab sich auch hier eine zu starke Abweichung der Retentionsindices von früher und später eluierenden Verbindungen. Daher wurden die Verbindungen auf 7-Methylbenzofuran und 2-Methylbenzofuran festgelegt, die mit ähnlichen Übereinstimmungen ermittelt wurden.

Werden die Stoffe aus den Brandversuchen in Gruppen eingeteilt, ergibt sich ein Produktspektrum von ein- und mehrkernigen aromatischen Verbindungen, Furanen, Säuren und sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen. Aufgrund der starken Differenzierung der Menge und Klassen an Stoffen, die je nach Verbrennungstemperatur vorliegen, soll eine Einteilung nach der Temperatur vorgenommen werden.

Für die Darstellung einer Übersicht werden die ermittelten Verbindungen in Produktklassen eingeteilt. Es wird zwischen einkernigen Aromaten, zweikernigen PAKs, PAKs mit drei und mehr Ringen, Furanen und Furan-Abkömmlingen, sauerstoffhaltige Aromaten, Säuren,

weiteren sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindungen und weiteren aliphatischen Kohlenwasserstoffen differenziert. Abbildung 54 verdeutlicht, dass die einkernigen Aromaten in den untersuchten Zersetzungsprodukten mit Abstand am häufigsten vertreten sind. Nur im Temperaturbereich von 400–425 °C sind Furane und von 425–500 °C aromatische Sauerstoffverbindungen mit höheren Anteilen vorhanden. Dabei ist der hohe Gehalt der Furane auf das Furfural und der hohe Anteil der sauerstoffhaltigen Aromaten auf das Phenol bei den jeweiligen Temperaturen zurückzuführen.

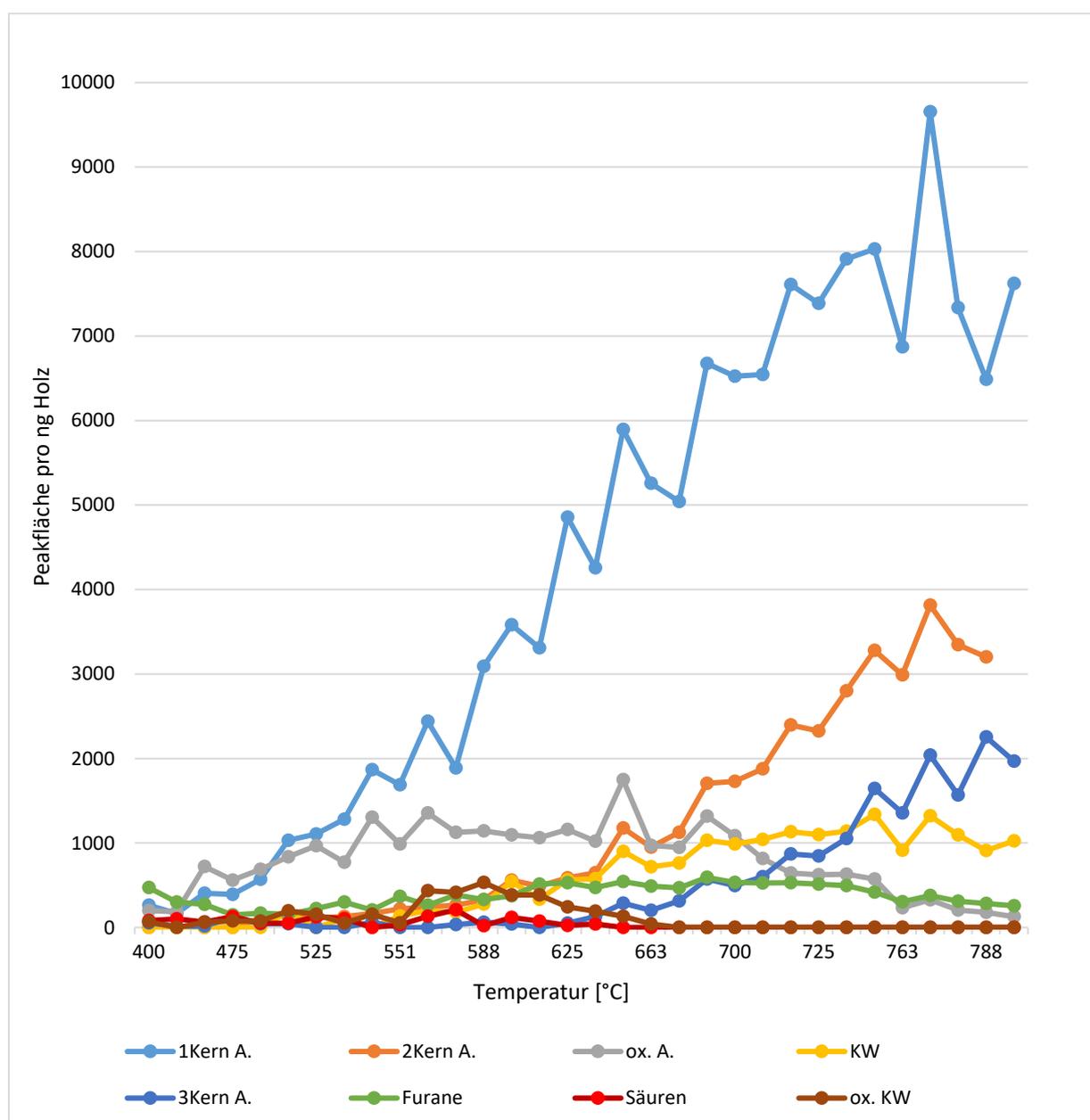


Abbildung 54. Hauptproduktgruppen der Brandzersetzungsprodukte nach Temperatur mit einkernigen Aromaten (1Kern A.), zweikernige Aromaten (2Kern A.), drei- und mehrkernigen Aromaten (3Kern A.), sauerstoffhaltigen Aromaten (ox. A.), Kohlenwasserstoffen(KW), Furanen, Säuren und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen (ox. KW)

Die einkernigen Aromaten erfahren einen deutlichen Anstieg mit größeren Temperaturen und erhöhen sich von 500 auf 750 °C auf die 8-fache Menge. Im Bereich von 750–800 °C ist kein weiterer Anstieg und nur noch ein leichter Abfall des Gehaltes festzustellen.

Zweikernige Aromaten zeigen einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf wie die einkernigen aromatischen Verbindungen. Der Hauptvertreter dieser Gruppe ist das Naphthalin, daneben sind diverse substituierte Verbindungen des Naphthalins enthalten. Allerdings ist der Anstieg bei niedrigen Temperaturen nur sehr gering und der größere Zuwachs des Gehaltes beginnt erst bei ca. 600 °C. Dementsprechend bildet diese Gruppe ab 660 °C die zweitgrößte Spezies.

Die drei- und mehrkernigen PAKs sind bei Temperaturen unter 613 °C kaum nachweisbar, mit dem ersten deutlichen Anstieg bei Temperaturen von 660 °C. Es zeigt sich, dass nur höhere Temperaturen zu bedeutenden Gehalten von diesen Verbindungen führen.

Die Ausbeuten von Kohlenwasserstoffen, die keiner dieser 3 Gruppen zugeordnet werden können, steigen im niedrigen Temperaturbereich ähnlich zum Verlauf der zweikernigen Aromaten an. Ab einer Temperatur von 688 °C setzt eine Stagnation der Entwicklung ein und so bleiben die restlichen Kohlenwasserstoffe die vierthäufigste Verbindungsklasse bei hohen Temperaturen.

Während die Gruppe der sauerstoffhaltigen Aromaten von 400 bis 425 °C nicht sehr ausgeprägt sind, stellen sie bei 450 °C die dominante Gruppe dar. Von dieser Temperatur bis 550 °C steigt der Gehalt nur leicht an. Ab 550 °C bleibt der Gehalt relativ konstant bis er deutlich abnimmt, wenn die Temperatur 700 °C übersteigt und schließlich bei sehr hohen Temperaturen gegen Null tendiert.

Furan-Verbindungen machen bei sehr geringen Temperaturen von 400–425 °C den Hauptteil der Brandzersetzungsprodukte aus, vor allem durch den hohen Anteil an Furfural. Nach stetiger Abnahme des Furfurals werden andere Furan-Verbindungen gebildet, wodurch insgesamt der Gehalt ansteigt und ab 613 °C zunächst gleich bleibt. Ab 700 °C nehmen die Verbindungen stetig ab. Im Vergleich zu den sauerstoffhaltigen Aromaten bleiben die Furan-Verbindungen bei hohen Temperaturen stabiler, weil hier noch Benzofuran und Diebenzofuran Relevanz haben.

Nicht aromatische sauerstoffhaltige Verbindungen sind ab 550 °C verstärkt vorzufinden und erreichen ein Maximum bei 588 °C. Anschließend fällt der Gehalt stetig ab, bis sie bei Temperaturen von 680 °C nicht mehr nachweisbar sind. Der große Anstieg im Bereich von 550 bis 600 °C ist hauptsächlich auf das Entstehen von Cyclopenten-Verbindungen zurückzuführen.

Säuren sind mit schwankenden Gehalten vor allem im Bereich von 450 bis 600 °C vorhanden, aber schon ab Temperaturen von 650 °C nicht mehr nachzuweisen.

Die Übersicht in diesem Kapitel soll eine grobe Einteilung des Temperaturverlaufs für Produktklassen geben. In den folgenden Kapiteln wird die Temperaturabhängigkeit einzelner Komponenten genauer diskutiert. Dazu wurden von dem Kiefernholz bei jeder Temperatur mindestens vier Proben angefertigt und analysiert. Die gebildeten Mittelwerte der Gehalte mit den Stichproben bezogenen Standardabweichungen sind in den Abbildungen in den nächsten Kapiteln aufgeführt und eine genaue Auflistung der Ausbeuten ist in den Tabellen 23-25 im Anhang gegeben.

5.7.1 Aromatische einkernige Zersetzungsprodukte

In diesem Kapitel werden die temperaturabhängigen Ausbeuten aller Verbindungen betrachtet, die auf einem aromatischen Ring basieren und keine Heteroatome beinhalten.

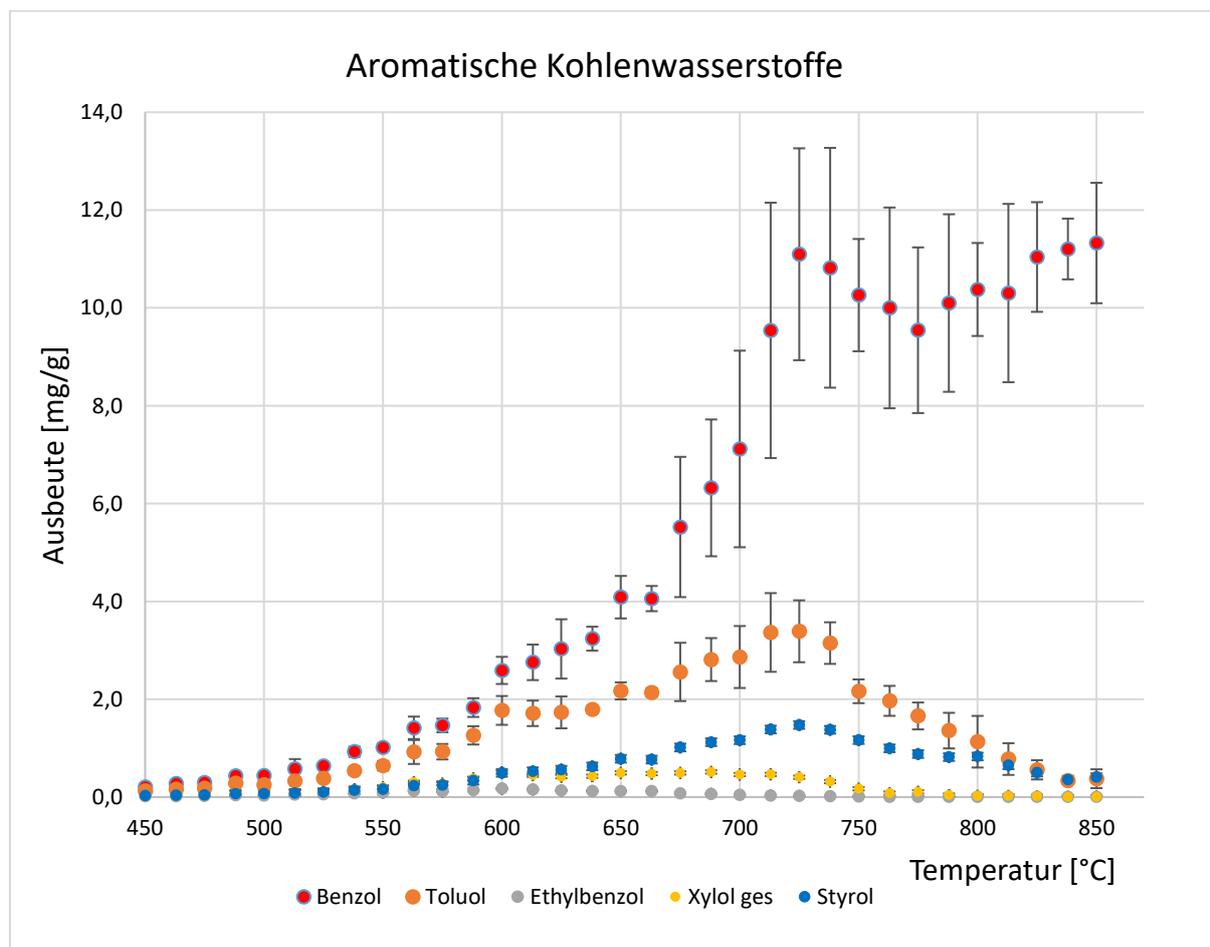


Abbildung 55. Temperaturabhängige Ausbeuten der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Benzol und Toluol stellen in dieser Kategorie bei allen Temperaturen die Verbindungen mit den größten Ausbeuten dar (Abbildung 55).

Benzol

In Abbildung 56 ist zu sehen, dass bei 450 °C der Benzolanteil bei der Zersetzung von Kiefernholz klein ist und bis 500 °C auch nur wenig ansteigt. Im Bereich von 500 bis 600 °C ist jedoch ein sprunghafter Anstieg auf das Vierfache zu beobachten. Von 600 bis 700 °C steigen die Benzolgehalte weiterhin stark an, allerdings wird bei Wiederholungsmessungen auch die Streuung der ermittelten Gehalte größer, was sich in den höheren Fehlerbalken widerspiegelt. Besonders bei 712 °C ist ein hoher Anstieg des Gehaltes innerhalb eines kleinen Temperaturbereiches festzustellen, welches eine hohe Unsicherheit der Ausbeute ergibt. Denn selbst geringe Temperaturunterschiede in den Durchführungen können zu großen Abweichungen der Ausbeuten in diesem Bereich führen. Bei Temperaturen über 725 °C ist der Benzolgehalt nahezu konstant, insbesondere wenn die Unsicherheiten miteinbezogen werden.

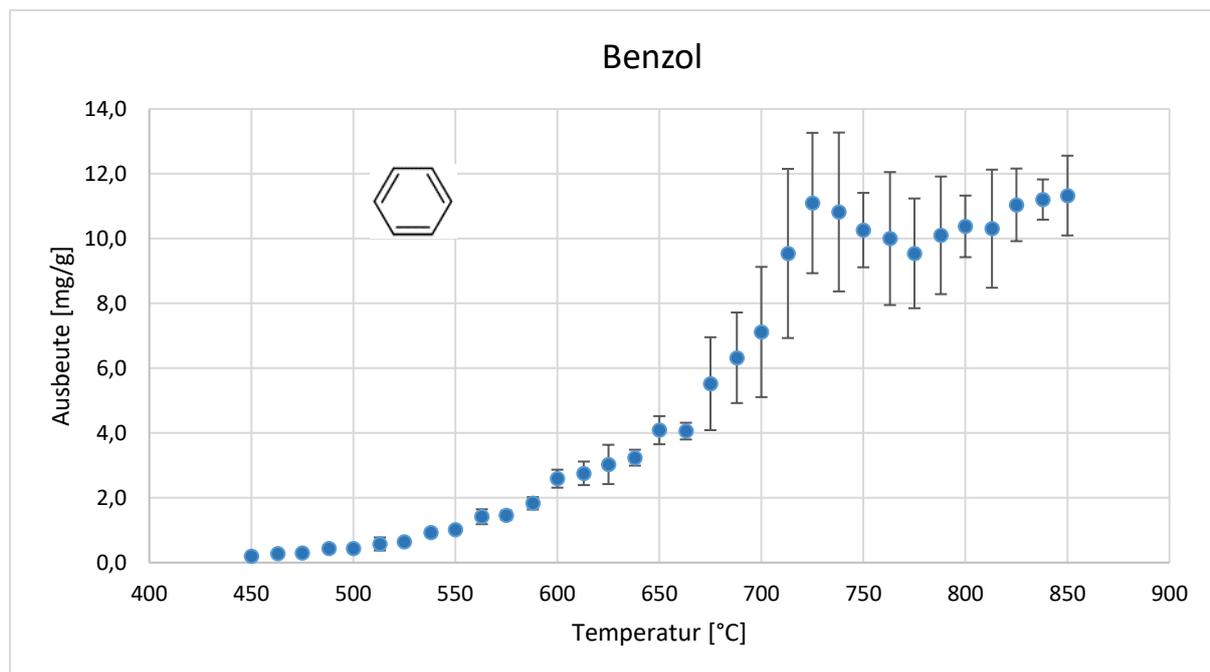


Abbildung 56. Temperaturabhängige Benzol-Ausbeuten in Kiefernholzproben

Toluol

Der Temperaturverlauf für die Bildung von Toluol, dargestellt in Abbildung 57, ist für niedrige Temperaturen dem von Benzol sehr ähnlich. Im Temperaturbereich von 500 bis 600 °C ist der Toluolgehalt ungefähr 50 % geringer als der von Benzol. Für Temperaturen von 600 bis 713 °C verdoppelt sich die Toluolausbeute. Allerdings ist der Maximalwert für Toluol ungefähr um das Dreifache geringer als der Höchstwert von Benzol.

Ein deutlicher Unterschied zum Benzol ist dadurch gegeben, dass sich bei Temperaturen höher als 713 °C die Toluolmenge konstant verringert. So beträgt der Gehalt bei 850 °C nur noch ein Zehntel der Ausbeute, die bei 700 °C gemessen werden konnte. Im Vergleich zu Kapitel 5.3 ist dieser Trend der Toluol-Abnahme auch bei synthetischen Polymeren festzustellen.

Aufgrund der ähnlichen Struktur zu Benzol soll ermittelt werden, wodurch sich der starke Gehaltsunterschied bei hohen Temperaturen ergibt. Dazu sollen thermodynamische Daten herangezogen werden, um mögliche Erklärungen geben zu können.

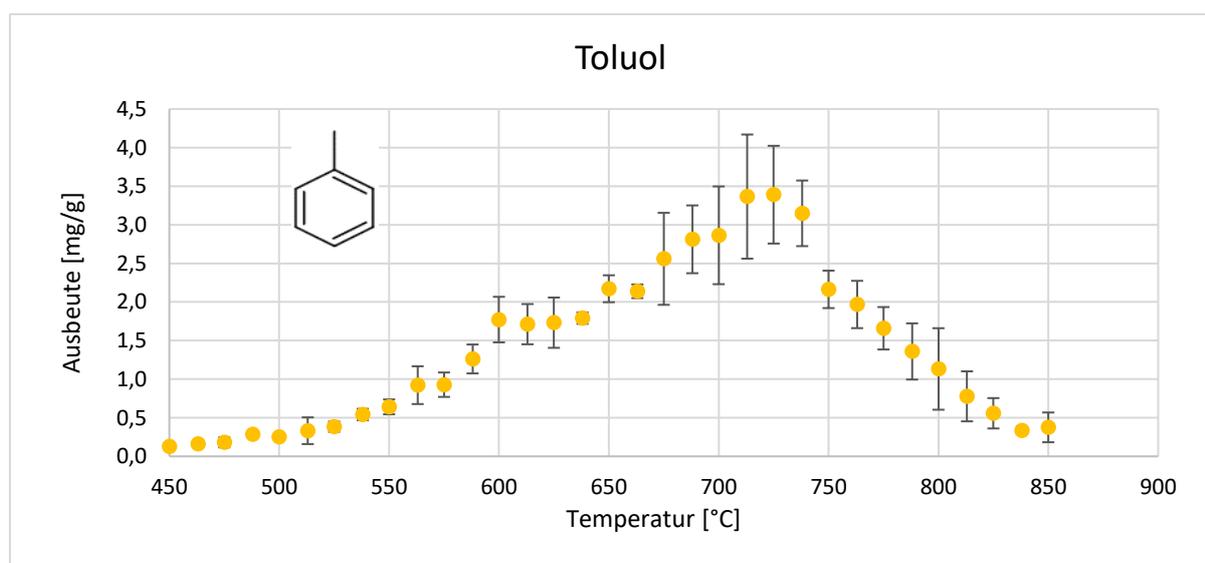


Abbildung 57. Temperaturabhängige Toluolausbeuten in Kiefernholzproben

Um eine vollständige Betrachtung über die thermodynamischen Daten zu ermöglichen, sollen mögliche Reaktionswege, die zur Bildung und zum Abbau von Benzol und Toluol führen, dargestellt werden.

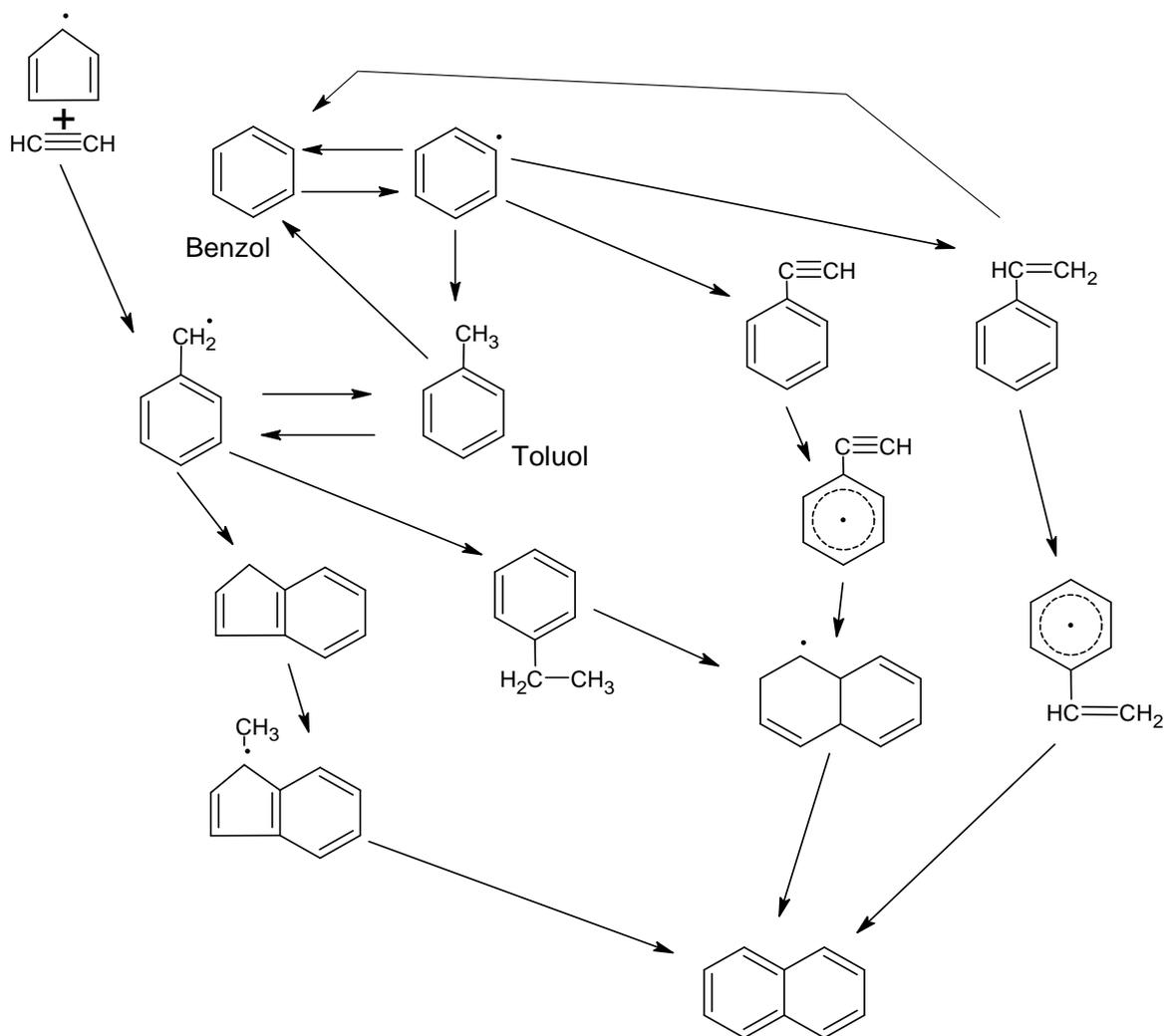


Abbildung 58. Thermische Zersetzungsprodukte von Benzol und Toluol modifiziert nach Referenz^[195]

Wie in Abbildung 58 zu sehen ist, sind das Benzol-Radikal und das Toluol-Radikal die wichtigsten Zwischenprodukte, damit Benzol und Toluol weitere Reaktionen eingehen können. Sobald das Benzol-Radikal durch homolytische Spaltung einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung entstanden ist, kann dieses zu Phenylacetylen, Styrol und in weiteren Schritten zu Naphthalin umgewandelt werden. Die Bildung des Toluol-Radikals durch homolytische Abspaltung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe ermöglicht die Entstehung von Ethylbenzol und Inden, die ebenso zu Naphthalin überführt werden können. Hervorzuheben ist, dass auch ein direkter Reaktionsweg von Toluol zu Benzol existiert, bei dem aus Toluol in Reaktion mit einem Wasserstoffatom Benzol und ein Methyl-Radikal gebildet werden.

Um darzulegen, wie sich die Temperatur auf die hier gezeigten Reaktionen auswirkt, werden die Gibbs-Energien der jeweiligen Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet nach den Gleichungen in Kapitel 2.3. Dabei wird die Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ herangezogen, um zu beurteilen, ob eine Gleichgewichtsreaktion auf der Seite der Produkte durch $\Delta G < 0$ gegeben oder auf der Seite der Edukte durch $\Delta G > 0$ liegt. Dadurch dass in der Gleichung die Entropieänderung mit der Temperatur multipliziert wird, können sich bei verschiedenen Temperaturen unterschiedliche Gibbs-Energien ergeben, sodass sich die Tendenz einer Reaktion verschieben kann. Die Auftragung dieser Tendenzen sind in Abbildung 59 wiedergegeben und im Text wird Bezug auf die Abbildung über die alphabetische Gliederung der Reaktion genommen. Die thermodynamischen Daten, die zur Berechnung verwendet wurden, basieren auf den Arbeiten von Ziegler *et al.*^[195] und Emdee *et al.*^[196].

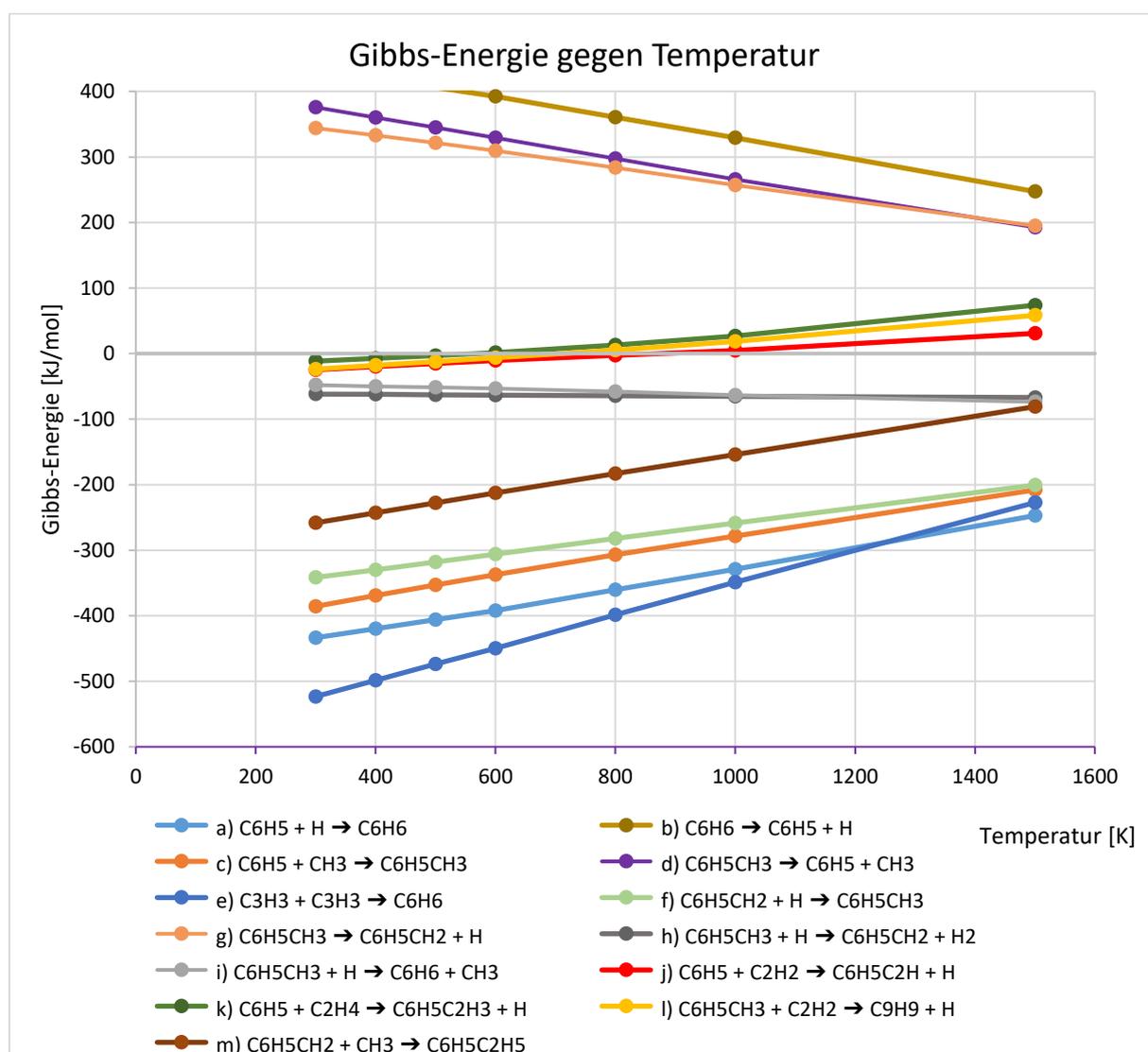


Abbildung 59. Gibbs-Energie in Abhängigkeit von der Temperatur für Zersetzungsreaktionen von Benzol und Toluol

Die Bildung von Benzol aus dem Benzol-Radikal (a) ist energetisch die günstigste der hier gezeigten Reaktion mit -247 kJ/mol bei 1500 K, wobei die Bildung von Toluol aus dem Benzol-Radikal (c) nur einen geringfügig höheren Wert mit -208 kJ/mol hat. Beim Benzol wird in einem ersten Schritt das Benzol-Radikal gebildet, welches zu weiteren Produkten umgesetzt werden kann (Abbildung 60). Jedoch ist die Bildung des Benzol-Radikals aus Benzol (b) erst bei Temperaturen bevorzugt, die weit über denen von normalen Flammentemperaturen liegen.

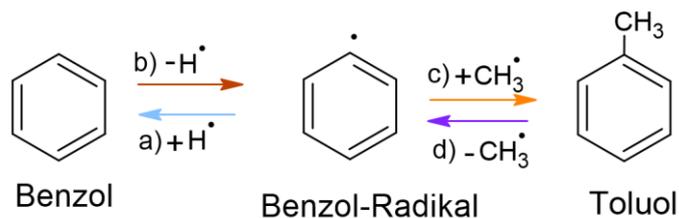


Abbildung 60. Reaktionen des Benzol-Radikals in Bezug auf Abbildung 59

Im Vergleich dazu ist der Abbau des Toluols energetisch nicht so stark gehindert wie beim Benzol. Im Falle der Entstehung von Toluol-Radikalen (h) können diese zu Inden (l) oder Ethylbenzol (m) umgesetzt werden. Des Weiteren kann Toluol unter Abspaltung einer Methylgruppe direkt zum Benzol (i) reagieren (Abbildung 61). Sowohl die Entstehung von Toluol-Radikalen (h) als auch die Bildung von Benzol aus Toluol (i) gewinnen mit erhöhten Temperaturen an Bedeutung.

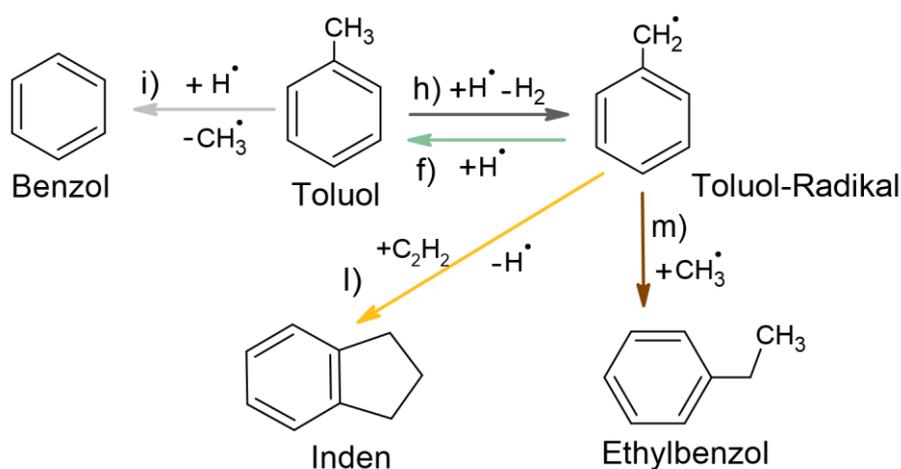


Abbildung 61. Reaktionen des Toluols und Toluol-Radikals in Bezug auf Abbildung 59

Da jedoch nicht nur entscheidend ist, wo die energetische Lage der Reaktion liegt, sondern auch wie schnell die jeweilige Reaktion einsetzt, sollen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten betrachtet werden.

Dazu sind in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 62 aufgetragen, berechnet nach den kinetischen Daten von Ziegler *et al.*^[195] und Emdee *et al.*^[196].

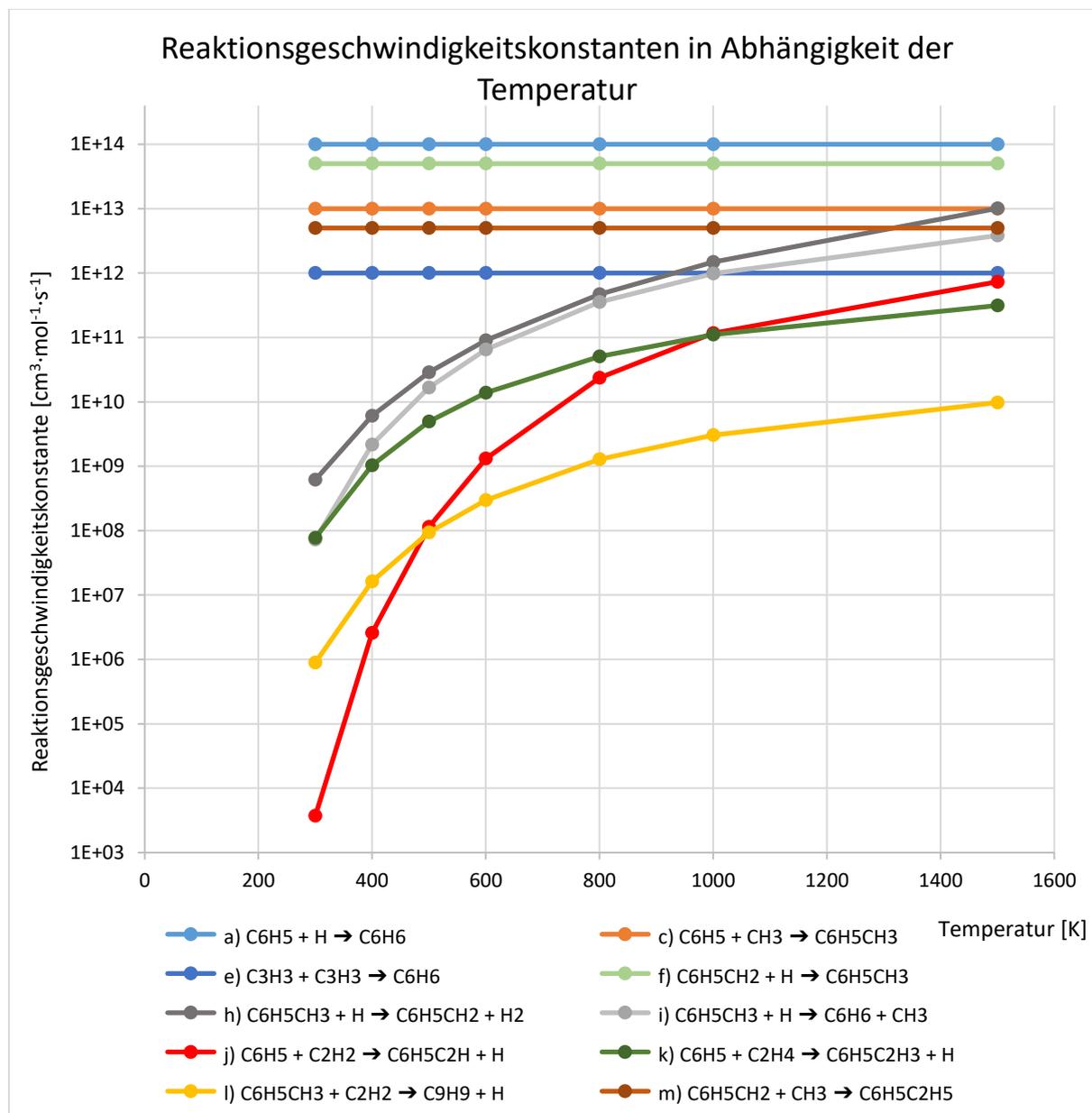


Abbildung 62. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur für Zersetzungsreaktionen von Benzol und Toluol

Die Bildung des Benzols aus Benzol-Radikalen (a) mit $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ist um das Zehnfache schneller als die Bildung von Toluol (c) mit $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Abbildung 60). Es zeigt sich, dass im niedrigen Temperaturbereich und in Bezug auf die Geschwindigkeit die Bildung von Benzol und Toluol die dominierenden Reaktionen sind. Bei höheren Temperaturen steigen besonders die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Abbau des Toluols mit den

Produkten Benzol- und Toluol-Radikal (i und h). Während die Entstehung von Toluol aus dem Benzol-Radikal (c) temperaturunabhängig ist, liegt der Abbau von Toluol (i und h) bei 1500 K in der gleichen Größenordnung.

Weiterhin ist die Bildung von Phenylacetylen aus Benzol-Radikalen (j) bei niedrigen Temperaturen sehr langsam. Bei höheren Temperaturen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch stark an. So ergibt sich ab 1000 K eine weitere Reaktion, die Benzol-Radikale benötigt und damit in Konkurrenz zur Bildung von Toluol und Benzol steht.

Aus den thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen geht hervor, dass die Bildung von Benzol aus dem Benzol-Radikal sehr schnell geschieht und favorisiert ist. Auch die Temperatur hat wenig Einfluss auf diese Eigenschaften. Dahingegen sind Konkurrenzreaktionen zur Bildung von Toluol mit steigender Temperatur ausgeprägter, wie der Abbau von Toluol zu Toluol-Radikal (h) und die Bildung von Benzol (i), dargestellt in Abbildung 61.

Somit ist zusammenzufassen, dass bei Temperaturen ab 1000 K ein Teil des Toluols zu Benzol umgesetzt wird und ein Teil zu weiteren Produkten wie höheren PAKs abgebaut wird.

Das in dem oben beschriebenen Modell gezeigte Verhalten ist anhand von Pyrolysebedingungen abgeleitet. Allerdings ist in den experimentellen Bedingungen Sauerstoff verfügbar, der eine Reihe von weiteren Reaktionsmöglichkeiten eröffnet. Diese Reaktionen mit Sauerstoff sollen im weiteren Verlauf erläutert werden.

Die in Abbildung 63 dargestellten Oxidationsreaktionen gehen aus der Arbeit von Emdee *et al.*^[196] hervor, ebenso wie die thermodynamischen Daten, die zur Berechnung der Gibbs-Energie und Reaktionskinetik benutzt wurden.

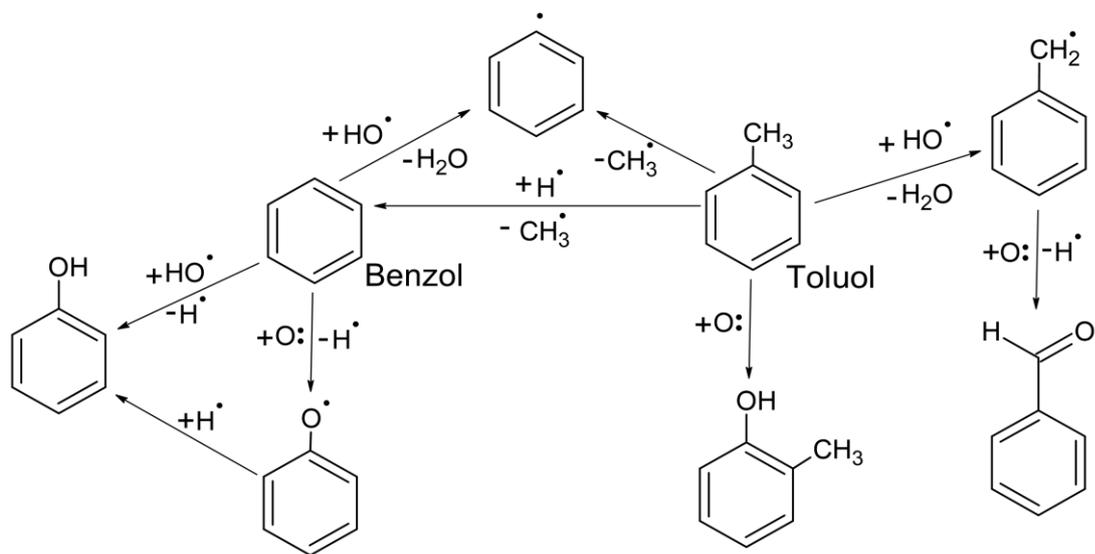


Abbildung 63. Oxidationsreaktionen von Benzol und Toluol modifiziert nach Referenz^[196]

Durch das Vorhandensein von Sauerstoff als Oxidationsmittel ergeben sich neue Reaktionswege für die Bildung von Benzol- und Toluol-Radikalen. Die Gibbs-Energien in Abhängigkeit der Temperatur von diesen Reaktionen sind in Abbildung 64 aufgezeigt.

Als spezifische Produkte, die unter Bedingungen der oxidativen Pyrolyse entstehen, sind Phenol, Benzaldehyd und Kresol zu nennen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen in Kapiteln 5.3 und 5.5, in welchen diese Verbindungen bei Brandversuchen mit Sauerstoffanteil detektiert wurden.

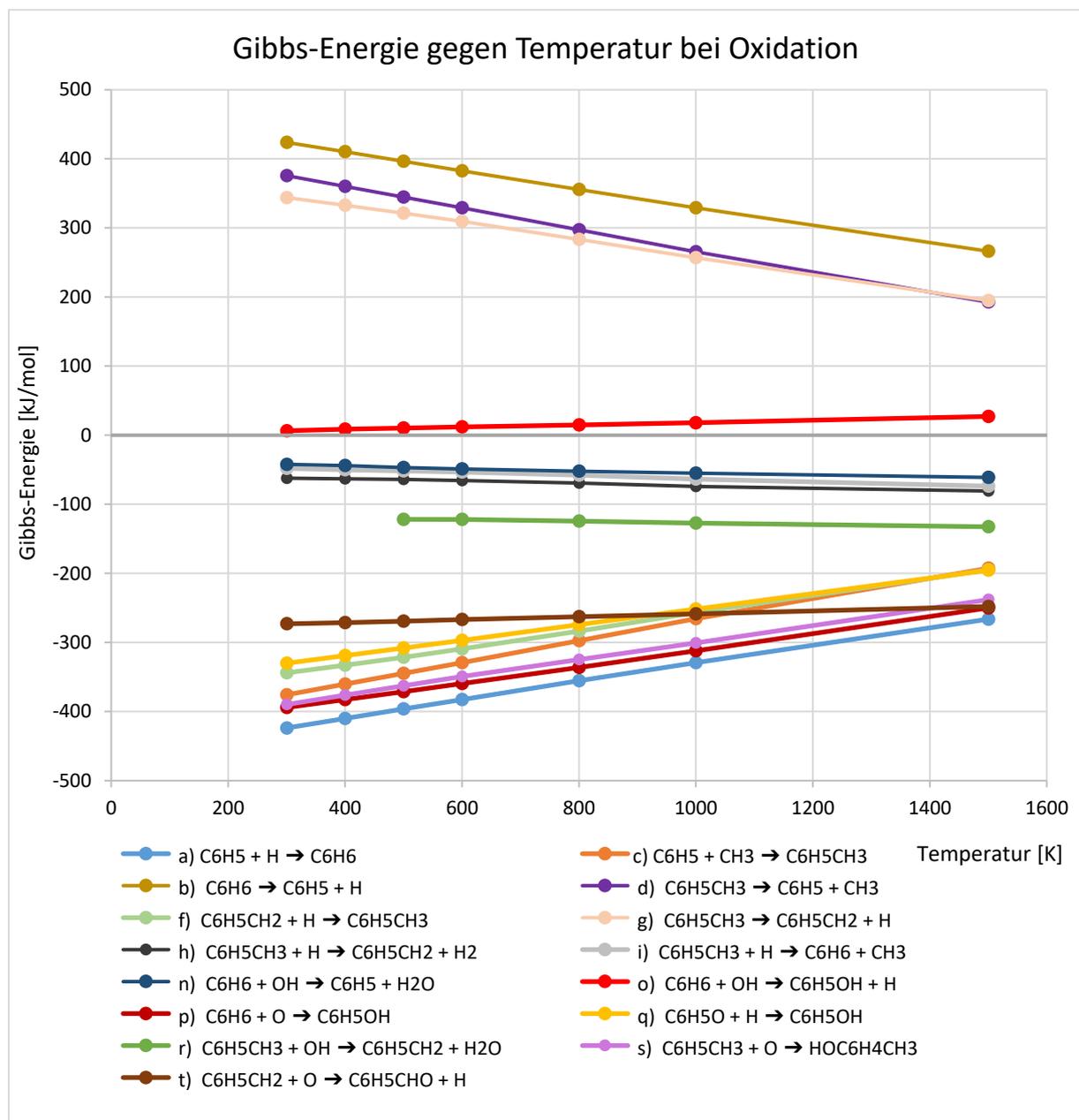


Abbildung 64. Gibbs-Energien in Abhängigkeit der Temperatur von Oxidationsreaktionen von Toluol und Benzol

Der Einfluss des Sauerstoffs bewirkt, dass die Bildung von Benzol- (n) und Toluol-Radikal (r) deutlich exergonischer wird. Dies ist exemplarisch an der Toluol-Radikal-Bildung mit Werten von -74 kJ/mol ohne Sauerstoffeinfluss (h) zu -127 kJ/mol bei Reaktion mit Sauerstoff (r) bei 1000 K gezeigt. Dementsprechend kommt dem Sauerstoff eine wichtige Rolle bei der Zersetzung dieser aromatischen Stoffe zu. Eine Übersicht über die hier beschriebenen Reaktionswege ist in Abbildung 65 gegeben. Als Konkurrenzreaktion zu der Bildung von Benzol aus dem Radikal (a) ergibt sich der Abbau von Benzol zu Phenol (p), dennoch bleibt die Benzolbildung über den gesamten Temperaturbereich die energetisch günstigere Reaktion.

Dementgegen ist der oxidative Abbau von Toluol zum Kresol (s) energetisch wesentlich günstiger als die Bildung von Toluol aus dem Toluol-Radikal (f).

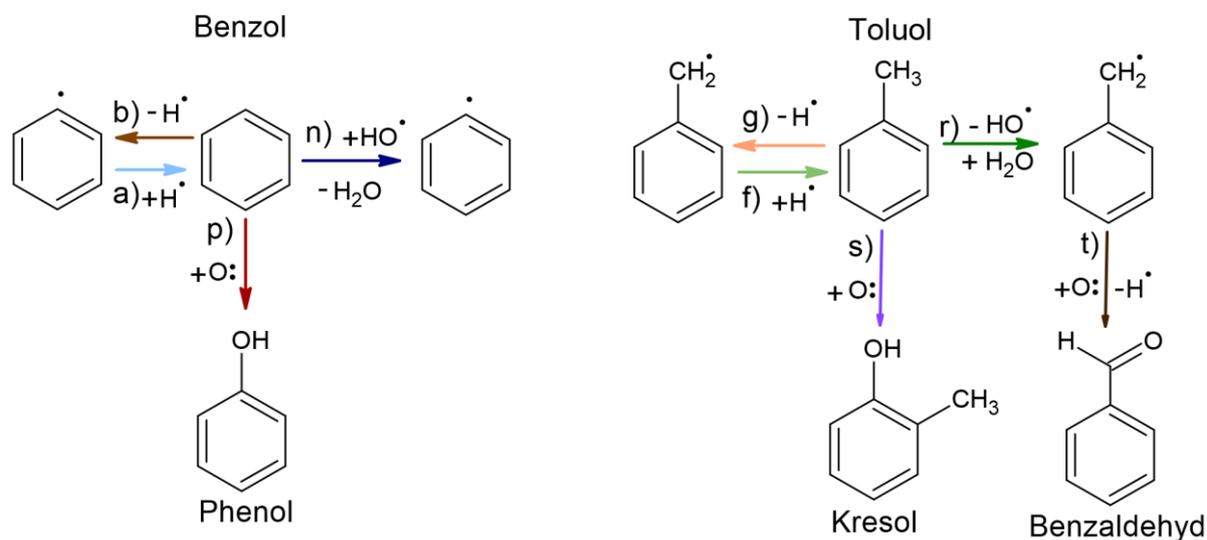


Abbildung 65. Reaktionen des Benzols und Toluols mit Sauerstoff in Bezug auf Abbildung 64

Zusätzlich wird die Bildung von Benzaldehyd aus dem Toluol-Radikal (t) ab Temperaturen von 650 °C mit einer Gibbs-Energie von ungefähr -256 kJ/mol exergonischer, als die Bildung von Toluol (f) aus dem entsprechenden Radikal.

Bei Betrachtung der Reaktionskinetik ergibt sich, dass die oben erwähnte Bildung von Kresol aus Toluol (s in Abbildung 66) selbst bei hohen Temperaturen wesentlich langsamer ist als andere dargestellte Reaktionen. Im Vergleich dazu ist die Bildung von Benzaldehyd aus dem Toluol-Radikal (t) um mehrere Größenordnungen schneller als die Kresolbildung (s). Der Umstand, dass der überwiegende Teil des Toluols nicht zu Benzaldehyd umgesetzt wird, ist auf die geringe Menge von Sauerstoff zurückzuführen, die in Brandversuchen vorhanden ist. Gerade im niedrigen Temperaturbereich sind die Abbauprozesse von Toluol und Benzol durch Sauerstoff deutlich beschleunigt (r und n).

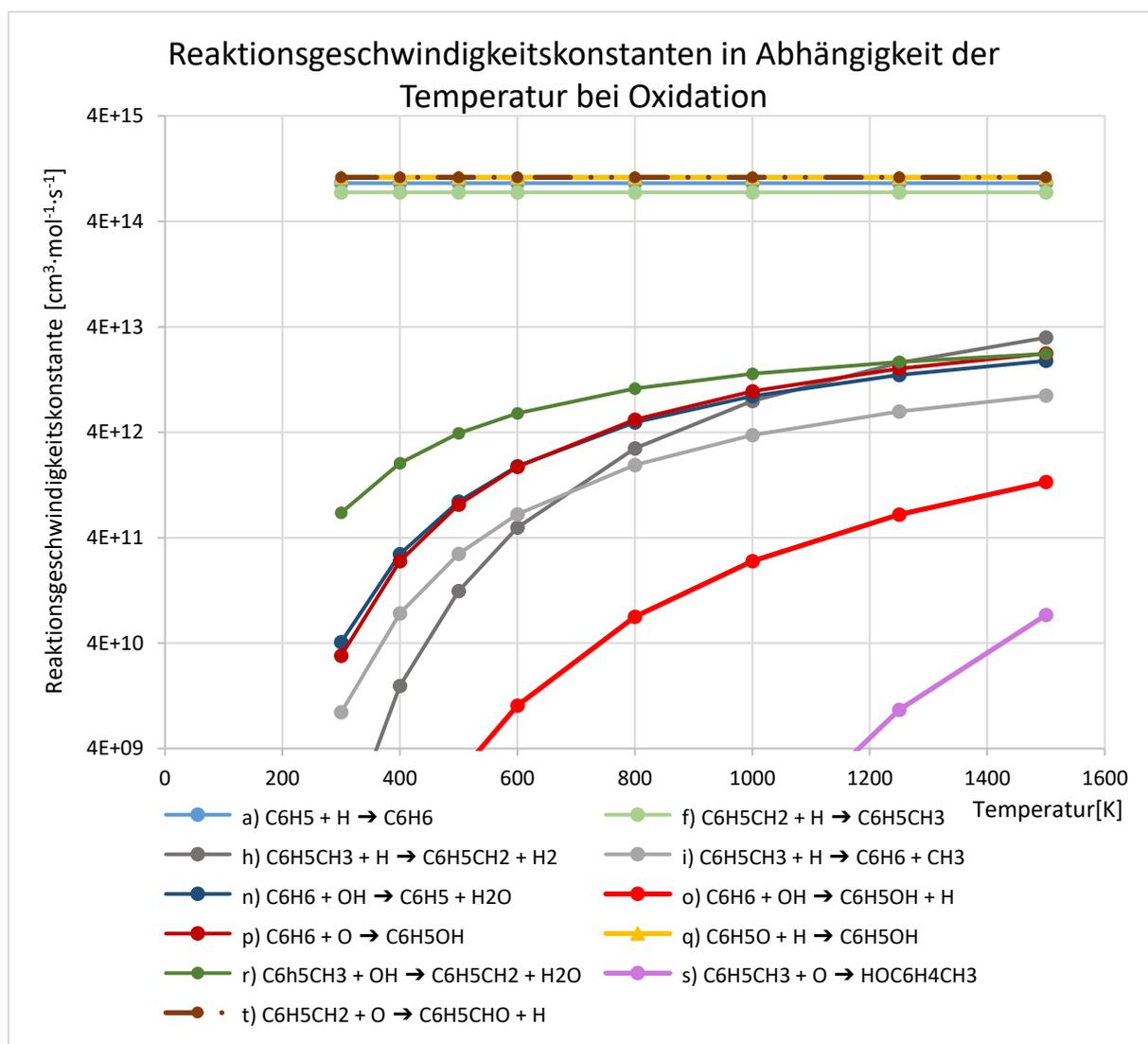


Abbildung 66. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur für Oxidation von Benzol und Toluol

Obwohl die Bildungsgeschwindigkeit von Phenol aus Benzol (p) mit der Temperatur stark zunimmt, bleibt die Reaktion unter der hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Benzolbildung aus dem Benzol-Radikal (a).

Zusammenfassend bewirkt der Einfluss von Sauerstoff insbesondere den Abbau von Toluol und gibt damit eine weitere Grundlage für den starken Abfall des Toluols bei hohen Temperaturen. Sodass sich wie in Abbildung 55 dargestellt bei 800 °C für Benzol eine Ausbeute von 10,3 mg/g ergibt, die zehnfach so groß ist, wie die Ausbeute des Toluols mit 1,1 mg/g.

Styrol

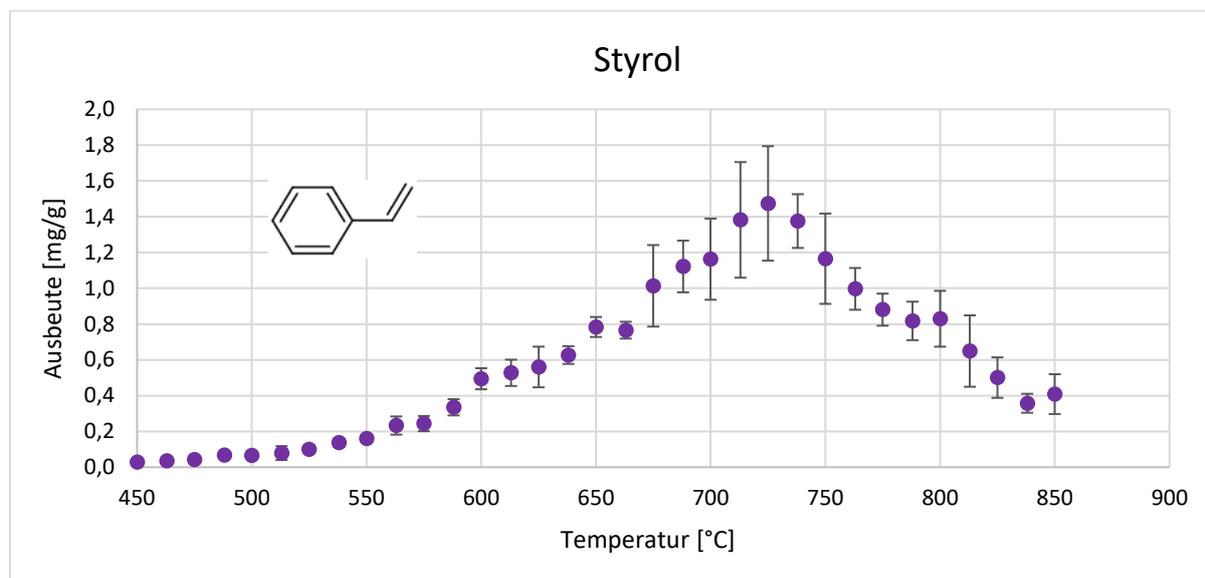


Abbildung 67. Temperaturabhängige Styrolausbeuten bei der Zersetzung von Kiefernholzproben

Die Entstehung von Styrol zeigt bei der Zersetzung von Kiefernholz einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf wie Toluol. Die maximale Ausbeute ist bei 725 °C mit 1,5 mg/g in der Probe erreicht. Ab dieser Temperatur geht der Gehalt an Styrol stark zurück. Allerdings fällt der Gehalt weniger stark als bei Toluol ab, denn obwohl die maximale Ausbeute des Toluols ungefähr doppelt so hoch ist, sind beide Stoffe bei 850 °C mit gleichen Gehalten vorhanden.

Die Bildung von Styrol kann direkt aus Benzol über die Addition eines Vinyl-Radikals oder über das Toluol-Radikal erfolgen, welches sich, wie oben gezeigt, sowohl aus Benzol und Toluol ableiten lässt. Das Toluol-Radikal wird durch Addition von einer Methylgruppe zu Ethylbenzol umgesetzt, und durch anschließende Wasserstoff-Abstrahierung wird Styrol erzeugt.^[197; 119; 198] Laut der Arbeit von Yuan *et al.*^[152] ist Benzol das primäre Zersetzungsprodukt des Styrols, wohingegen Toluol, Benzaldehyd, Phenol, Naphthalin und Phenanthren in kleineren Anteilen gebildet werden. Diese Produkte können auch bei der Polystyrolprobe mit vergleichsweise hohen Gehalten ermittelt werden, bei welchem Styrol das dominierende Produkt unter 750 °C ausmachte (vgl. Abbildung 27 in Kapitel 5.3.2).

Xylol

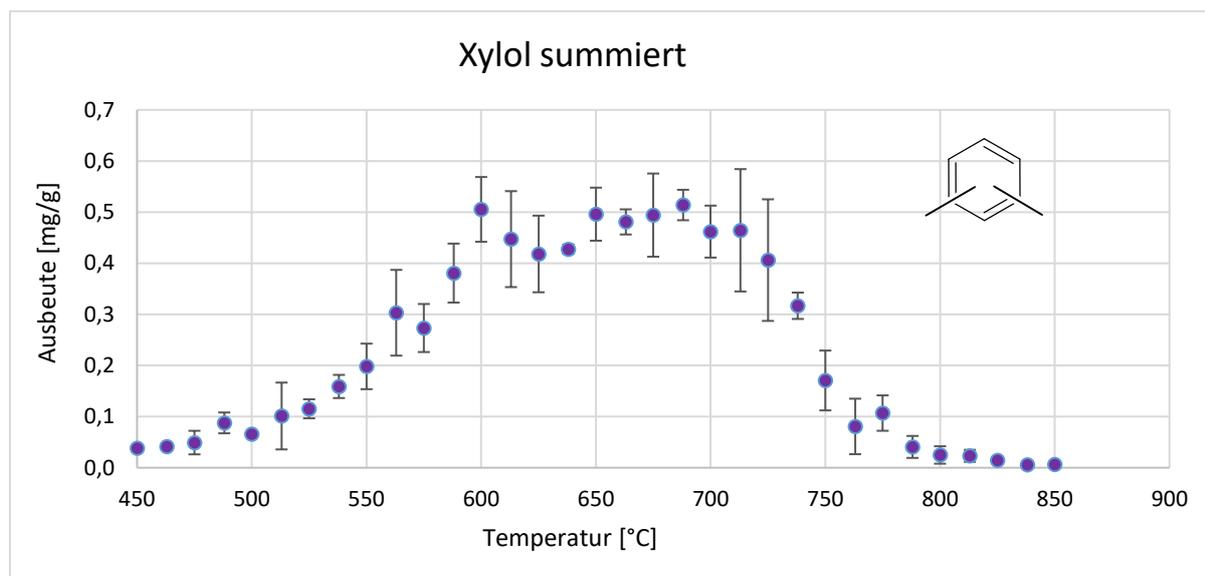


Abbildung 68. Temperaturabhängige Xylol ausbeuten bei der Zersetzung von Kiefernholzproben

Gegeben durch die sehr ähnlichen Ausbeuten der Strukturisomere *para*-, *meta*- und *ortho*-Xylol wurden diese aufsummiert, um eine bessere Übersicht zu schaffen (Abbildung 68). Eine Auffälligkeit des Temperaturverlaufs für die Bildung von Xylol ist, dass diese zwischen 500 und 600 °C im Vergleich zu Styrol und Benzol einen besonders starken Anstieg erfährt. Der Gehalt steigt nach Erreichen dieser Temperatur nicht weiter an, bis er bei 700 °C mit einem Ausbeuteverlust um 80 % innerhalb von 50 °C Temperaturunterschied rapide abnimmt. Oberhalb von 825 °C sind keine relevanten Gehalte detektiert worden.

In der Arbeit von Battin-Leclerc *et al.*^[199] wurden Benzol und Toluol als Hauptprodukte der thermischen Zersetzung des Xylols identifiziert. In kleineren Mengen wurden auch Styrol und Toluolaldehyd aufgefunden. Bei höheren Temperaturen überwiegt der Reaktionsweg zum Benzol.

Ethylbenzol

Ethylbenzol liegt von den hier quantifizierten einkernigen Aromaten mit der geringsten Ausbeute vor. Anlog zu Xylol wird schon bei 600 °C die maximale Ausbeute der Substanz erreicht (Abbildung 69). Auffällig im Vergleich zu Toluol, Styrol und Xylol ist, dass der Gehalt schon ab Temperaturen von über 600 °C abfällt und bereits bei 750 °C kein Signalausschlag mehr erzeugt wird.

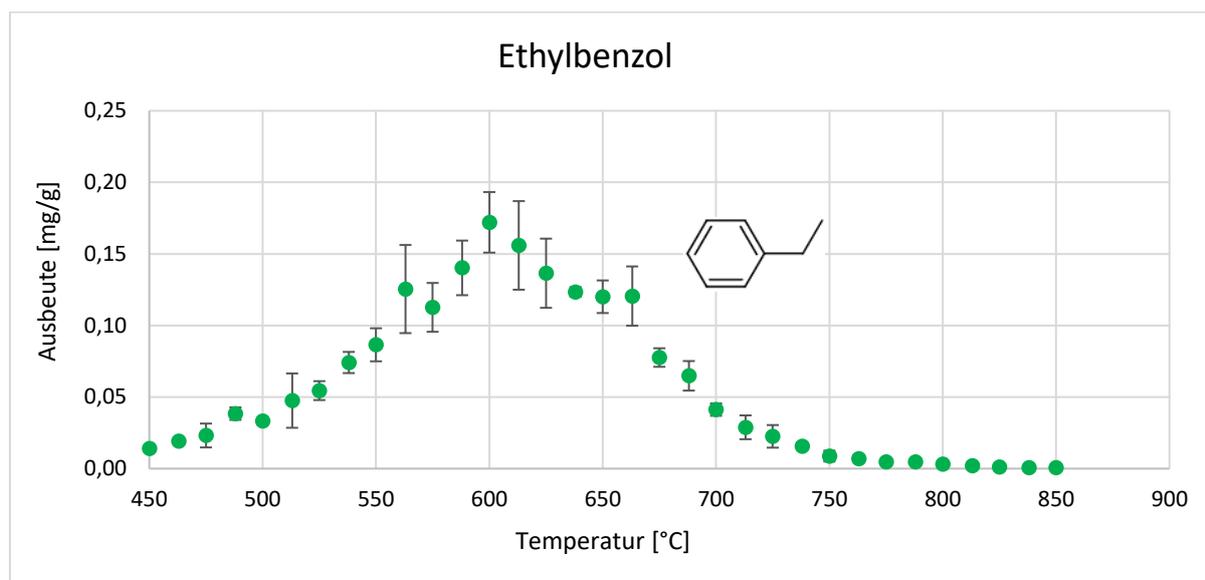


Abbildung 69. Temperaturabhängige Ethylbenzolausbeuten von Kiefernholzproben

Die Hauptabbaewege des Ethylbenzols sind die Bildung von Styrol, Toluol und in geringeren Mengen auch Benzol.^[200] Wird die Kinetik der jeweiligen Reaktion betrachtet, so zeigt sich, dass höhere Temperaturen zu einer schnelleren Entstehung der jeweiligen Abbauprodukte führen. Dementsprechend wird das Ethylbenzol früher als andere Aromaten abgebaut.^[201]

Phenylacetylen

Eine weitere Verbindung der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die mit größeren Gehalten in den Proben erschien, jedoch nicht kalibriert wurde, war das Phenylacetylen. Dieser Stoff spielt in vielen Modellen von Verbrennungsmechanismen eine wichtige Rolle, da er ein Verbindungsglied zwischen Benzol und PAKs darstellt. Nach Frenklach *et al.*^[202] führt die stetige Addition von Acetylen an Benzol bzw. höheren Aromaten zu der Entstehung von PAKs (Abbildung 70).

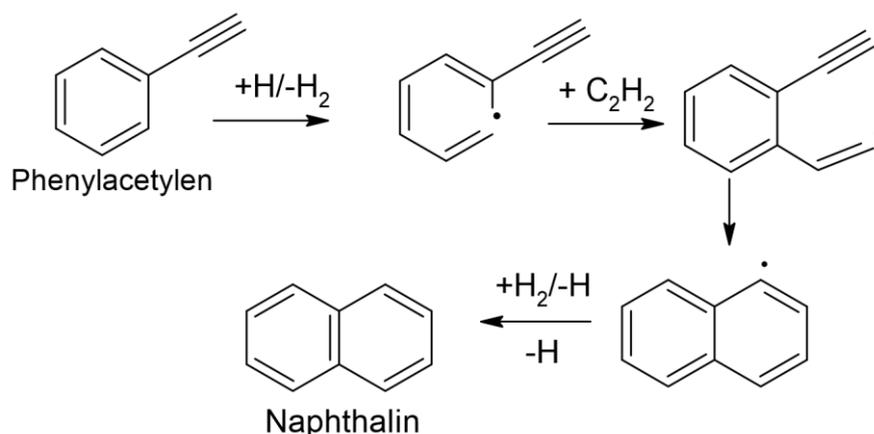


Abbildung 70. Bildung von Naphthalin aus Phenylacetylen in Anlehnung an Referenz^[203]

Daher sollte das Phenylacetylen besonders in Temperaturbereichen erscheinen, die vorangestellt zu einem starken Anstieg der frühen PAKs sind. Die Peakfläche des Phenylacetylens ist verhältnismäßig gering und ist erst ab 600 °C nachweisbar. Ab dort ergibt sich ein stetiger Anstieg des Gehaltes mit der Temperatur. Das Auftreten ab 600 °C stimmt mit der Entwicklung von Naphthalin überein, dass den ersten deutlichen Gehaltsanstieg ab ca. 625 °C durchläuft.

Die Gruppe der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeichnet sich durch den unterschiedlichen Temperaturverlauf von Benzol zu den weiteren Komponenten Toluol, Styrol, Xylol und Ethylbenzol aus. Bei Letzteren nehmen die Ausbeuten deutlich bei Temperaturen über 725 °C ab, während die Benzol ausbeuten konstant bleiben. Wie in diesem Kapitel gezeigt, ist der Abbau der genannten Verbindungen zu Benzol auf direktem oder indirektem Weg gegeben und diese Reaktionen sind sowohl thermodynamisch als auch kinetisch begünstigt bei hohen Temperaturen.

5.7.2 Sauerstoffhaltige Zersetzungsprodukte

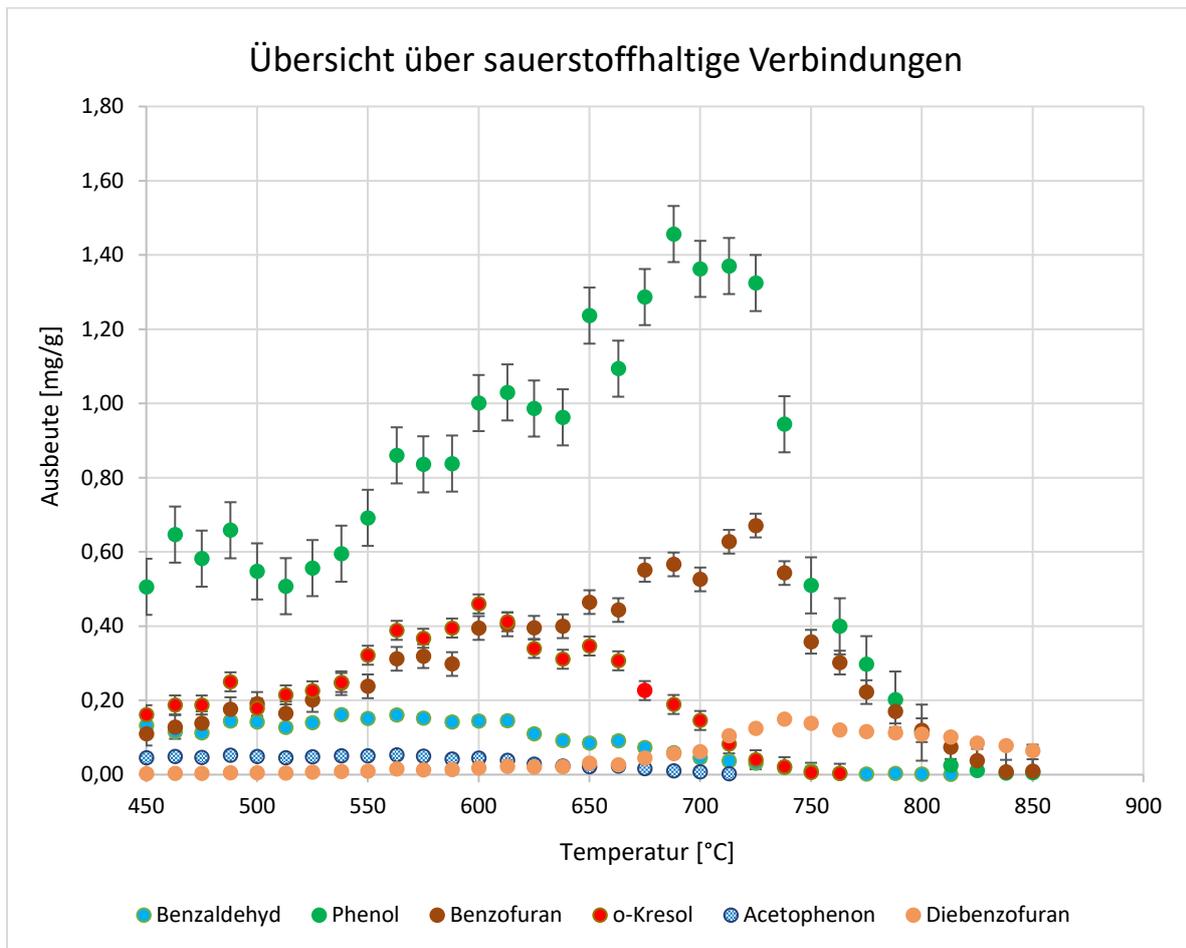
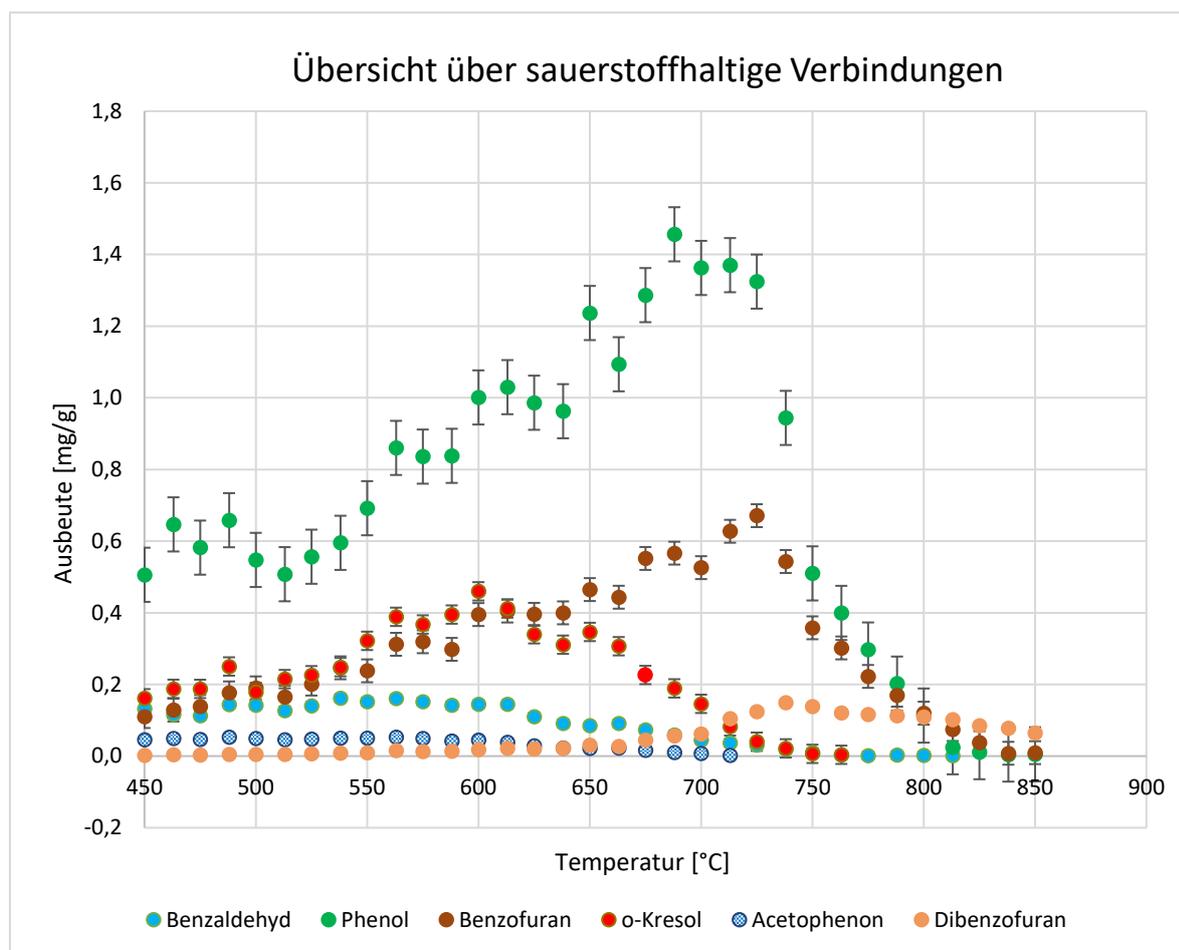


Abbildung 71. Ausbeuten der sauerstoffhaltigen Verbindungen von Kiefernholzproben bei unterschiedlichen Temperaturen



Phenol weist bei den Kiefernholzproben über einen weiten Temperaturbereich den größten Gehalt der sauerstoffhaltigen Verbindungen auf (Abbildung 71). Dabei ist der Phenolgehalt von 400–525 °C kaum verändert, steigt aber ab einer Temperatur von 540 °C rapide an. Der maximale Gehalt beträgt 1,4 mg/g bei einer Temperatur von 688 °C. Ab Temperaturen von 725 °C fällt der Gehalt dann sehr stark ab, bis Phenol bei 825 °C nicht mehr nachzuweisen ist. Die vermehrte Entstehung im Temperaturbereich von 600–700 °C kann durch die thermische Zersetzung des Lignins erklärt werden, denn in anderen Arbeiten^[204–206] wurde bei Untersuchungen von Catechol und Anisol größere Mengen von Phenol erzeugt. Anisol ist neben Guajacol und Catechol (Kapitel 2.5.3) eine oft verwendete Modellschubstanz, um das Zersetzungsverhalten von Lignin zu simulieren^[206]. Dabei kann das Phenol über die Bildung eines Radikals direkt aus Anisol abgeleitet werden. Im Fall von Catechol wird zunächst Kresol gebildet, welches dann zu Phenol abgebaut wird. Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass Kresol bereits bei Temperaturen von 600 °C in seinem Gehalt abnimmt, während Phenol gleichzeitig stark ansteigt.

Weiterhin kann Phenol das Oxidationsprodukt von diversen aromatischen Verbindungen wie Benzol und Toluol sein.^[196; 207; 208] Somit ist ein Teil des Anstieges mit dem vermehrten Auftreten dieser Verbindungen zu erklären, denn auch in reiner Cellulose und Zuckermonomeren

konnte das Phenol nachgewiesen werden (Kapitel 5.6.2). Der rapide Abfall des Stoffes bei höheren Temperaturen kann durch die Reaktion zu Benzol begründet werden. Dieser Reaktionsweg bildet neben dem thermisch stabilen Benzol auch Hydroxy-Radikale, die zu einem hohen Grad weitere Oxidationsreaktionen ermöglichen.^[209]

Wie oben erwähnt, ist Kresol besonders stark im Bereich von 550 bis 600 °C vorhanden, allerdings nimmt der Gehalt schon ab 613 °C ab und sinkt bei 750 °C unter die Nachweisgrenze. Neben dem kalibrierten *ortho*-Kresol sind auch *meta*- und *para*-Kresol in den Kiefernholzproben festzustellen. *O*-Kresol lässt sich durch einen deutlichen Unterschied des Siedepunkts (191 °C) gut von den beiden anderen Isomeren differenzieren, während sich diese wiederum aufgrund ihrer sehr ähnlichen Siedepunkte (*p*-K.: 202 °C, *m*-K.: 203 °C) gaschromatographisch schlecht voneinander trennen lassen.^[210] Der leichte Unterschied in den Siedepunkten und eine tendenziell bessere Datenbank-Übereinstimmung machen die Elutionsreihenfolge von *p*-Kresol (14,90 min) und darauf folgend *m*-Kresol (15,00 min) wahrscheinlich. Eine genaue Zuordnung wäre über die Aufgabe der Reinstoffe auf das GC-MS-System möglich. Der generelle Temperaturverlauf der beiden Isomere ist analog zu *o*-Kresol, wie in Abbildung 71 dargestellt, mit dem Unterschied, dass die Signalstärke für *m/p*-Kresol 30–50 % schwächer ist. Im Kontrast dazu ist bei den diversen Zuckermonomeren bei 600 °C lediglich ein Unterschied von 10–20 % von *o*-Kresol zu den zwei anderen Isomeren festzustellen (Kapitel 5.6.2). Im Einbezug mit der Guajacolprobe bei 600 °C ergibt sich die zusätzliche *o*-Kresol Quelle, denn die Probe weist ungefähr das 15-Fache an *o*-Kresol und nur etwa 40 % mehr *m*- und *p*-Kresol auf. Dementsprechend ist abzuleiten, dass Kresol aus dem Abbau aller Holzkomponenten stammt, wobei besonders die Zersetzung des Lignins ab 500 °C zu einem Anstieg des Gehaltes führt.^[211]

Die Entstehung von Benzofuran weist einen sehr simultanen Temperaturverlauf zu dem von Phenol auf, wobei der maximale Gehalt lediglich die Hälfte von dem des Phenols beträgt. Der Hauptentstehungsweg der Verbindung ist die Reaktion eines Phenol-Radikals mit Acetylen und anschließender Cyclisierung.^[212] Der Abbau bei höheren Temperaturen wird durch die Bildung von Dibenzofuran (Abbildung 71) und polyzyklischen Aromaten erklärt.^[213]

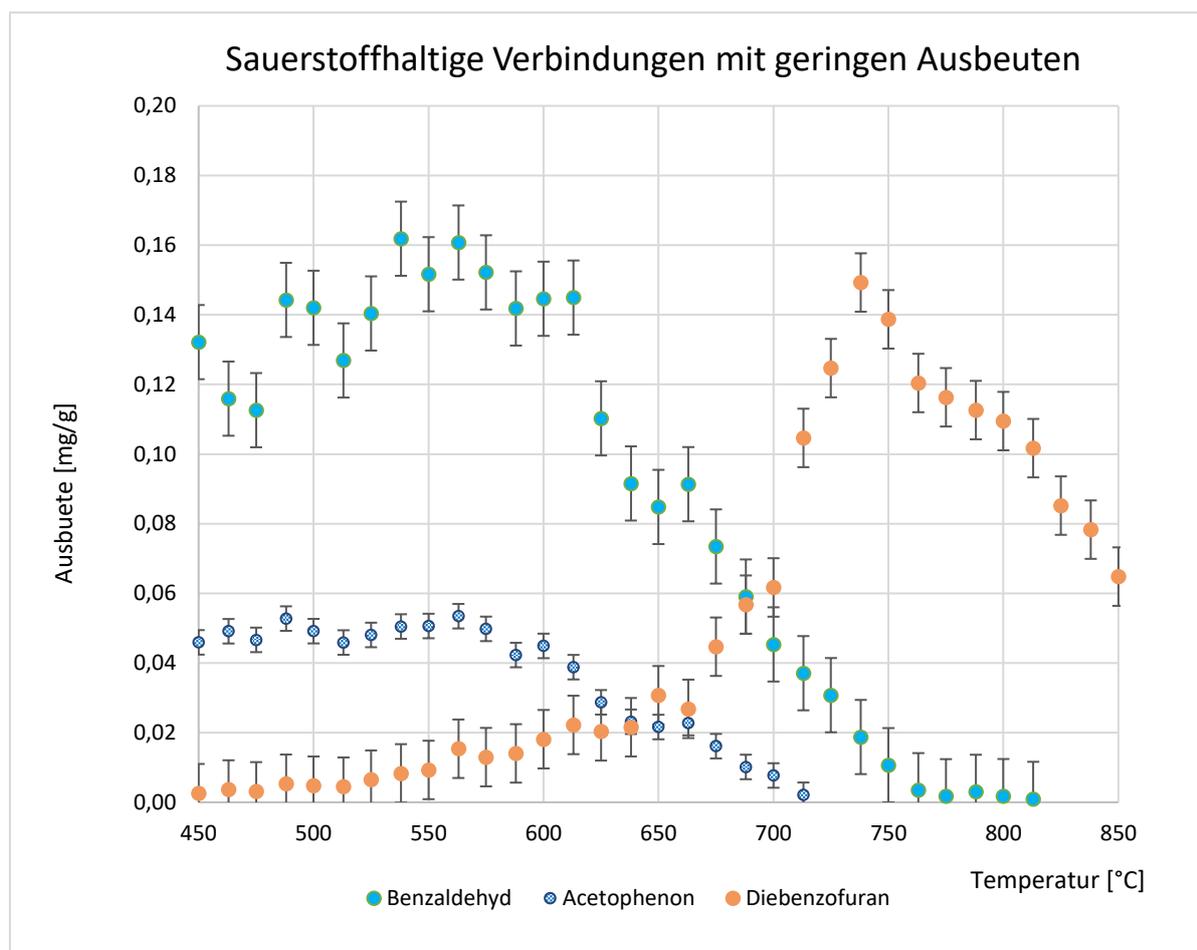


Abbildung 72. Sauerstoffhaltige Verbindungen von Kiefernholz mit geringen Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen

Im Gegensatz zu vielen anderen Verbindungen zeigten Benzaldehyd und Acetophenon keinen ansteigenden Gehalt bei den hier untersuchten Temperaturen. Beide haben im Bereich von 400 bis 600 °C relativ stabile Gehalte, die ab höheren Temperaturen kontinuierlich abnehmen. Dabei ist Acetophenon ab 700 °C und Benzaldehyd ab 750 °C nicht mehr zu bestimmen. Aufgrund dessen, dass die Strukturen nicht einfach aus Umlagerung von Lignin hervorgehen können und auch in Zuckermonomeren in gleichen Anteilen vorhanden sind, wird davon ausgegangen, dass sie durch die Oxidation von zunächst gebildeten Aromaten entstehen. Dadurch, dass die oxidativen Reaktionen im geringen Temperaturbereich dominierend sind, kommen die genannten Stoffe nur in diesen Bereich vor.^[198; 214]

Dibenzofuran weist im Vergleich zu den anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen einen grundlegend unterschiedlichen Temperaturverlauf auf (Abbildung 72). Von 450 bis 650 °C zeigt sich nur eine geringe Erhöhung des Gehaltes, jedoch ist ab 738 °C ein starker Anstieg der Ausbeute festzustellen. Anschließend sinkt der Gehalt wieder ab, wobei die Abnahme wesentlich gemäßigter als bei den anderen sauerstoffhaltigen Spezies ist.

Dadurch ist Dibenzofuran bei 850 °C die einzige Verbindung dieser Gruppe, die noch deutlich höhere Signale als die Basislinie aufweist. Die Entstehung von Dibenzofuran ist auf die wiederholte Addition von Acetylen an Benzofuran zurückzuführen, wodurch ein zweiter Ring gebildet wird (Abbildung 73). Weiterhin kann das Dibenzofuran durch Anlagerung einer Hydroxygruppe an Biphenyl gebildet werden.^[212]

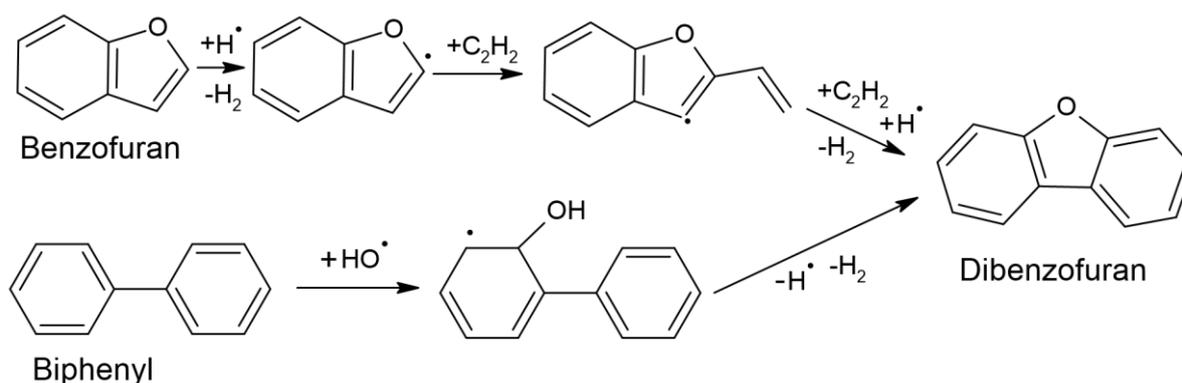
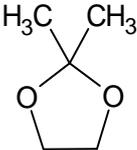
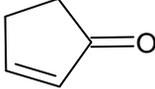
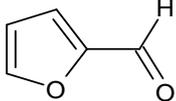
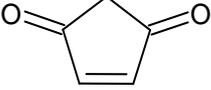
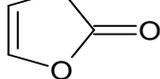
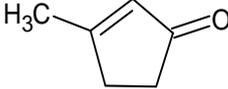
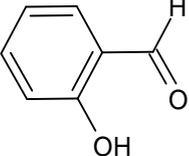
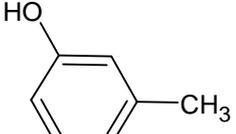
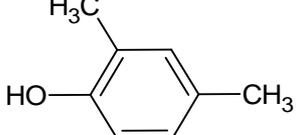
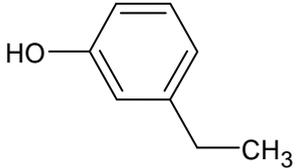
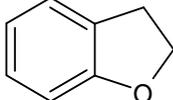


Abbildung 73. Bildung von Dibenzofuran aus Benzofuran oder Biphenyl in Verbrennungen modifiziert nach Referenz^[212]

Bei den sauerstoffhaltigen Produkten gibt es neben den kalibrierten Stoffen noch eine Reihe von weiteren Verbindungen, die teilweise auch mit größeren Anteilen vorlagen. Die Strukturformeln und Retentionszeiten der Verbindungen sind aus Tabelle 17 zu entnehmen und die temperaturabhängigen Gehalte der Stoffe sind in Abbildung 75 und Abbildung 77 dargestellt.

Eine Verbindung, die schon sehr früh nach dem Benzol eluierte, ist das 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan. Eine Besonderheit im Vergleich zu anderen leichtflüchtigen sauerstoffhaltigen Verbindungen ist, dass der Stoff erst bei Temperaturen kurz oberhalb von 600 °C in den Proben erscheint und bei geringeren Temperaturen nicht detektierbar ist (Abbildung 75). Der Gehalt ist bei 625 °C am größten, nimmt anschließend ab und ist bei 700 °C nicht mehr nachzuweisen. Es wurde in der Literatur kein Hinweis auf diesen Stoff gefunden. Die Verbindung konnte weder den Zersetzungsprodukten von Zuckermonomeren noch dem Guajacol zugewiesen werden (Kapitel 5.6.2).

Tabelle 17. Nicht kalibrierte sauerstoffhaltige Verbindungen mit größeren Ausbeuten in Kiefernholz im Bereich von 450 bis 850 °C

Retentionszeit [min]	Name	Strukturformel
3.00	2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan	
6.60	2-Cyclopenten-1-on	
6.70	Furfural	
8.10	4-Cyclopentene-1,3-dion	
9.30	2(5H)-Furanon	
11,10	3-Methyl-2-cyclopenten-1-on	
13,68	2-Hydroxybenzaldehyd	
14,90	<i>m</i> -Kresol	
15,00	<i>p</i> -Kresol	
16,97	2,4-Xylenol	
17,30	3-Ethylphenol	
18,05	2,3-Dihydrobenzofuran	

Problematisch gestaltete sich die Differenzierung von Furfural und 2-Cyclopenten-1-on, da diese bei 6,65 min gleichzeitig von der Säule eluierten. Der Peak zu dieser Zeit bleibt relativ stabil über einen weiten Temperaturbereich, jedoch entspricht dies nicht dem wahren Verlauf der Komponenten. Denn Furfural sinkt ab 450 °C in seinem Gehalt und das 2-Cyclopenten-1-on gewinnt an Signalstärke dazu, weshalb sich die Komponenten gegeneinander ausgleichen.

Eine Unterscheidung der einzelnen Stoffe ließ sich nur anhand von spezifischen Massen für die jeweiligen Komponenten durchführen. Für Furfural wurden die Massen von 96 u und für 2-Cyclopenten-1-on von 82 u gewählt. In Abbildung 74 ist die Temperaturentwicklung der beiden Substanzen von 400 auf 600 °C gezeigt.

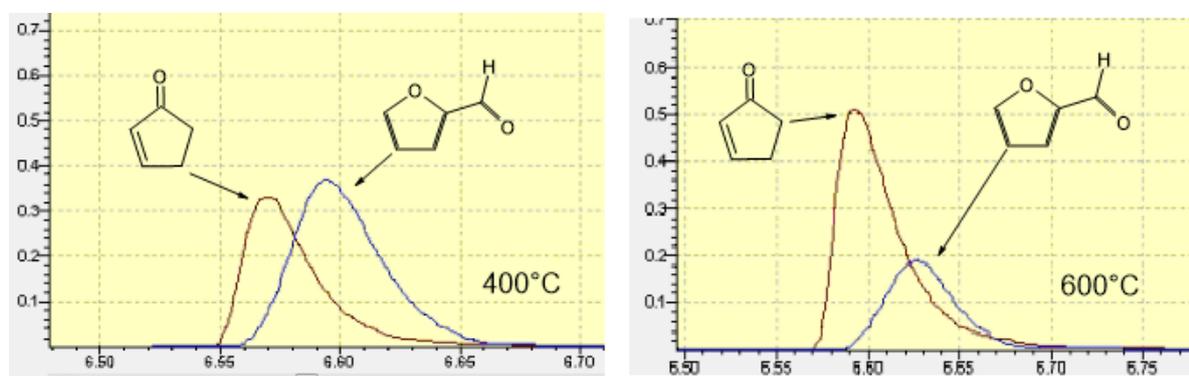


Abbildung 74. Differenzierung von Furfural (96 u) und 2-Cyclopentenon (82 u)

Bei Temperaturen über 600 °C verringert sich auch der Gehalt des 2-Cyclopenten-1-ons und ist bei 700 °C nicht mehr zu detektieren. Der Stoff ließ sich im Vergleich zum Furfural nicht in den Zuckermonomeren bestimmen, wurde jedoch im Guajacol ermittelt (Kapitel 5.6.2). Demnach kann abgeleitet werden, dass sich dieses aus dem Lignin entwickelt. Im Gegensatz dazu, ist das Furfural als Zersetzungsprodukt in allen Zuckermonomeren festzustellen, während im Fall von Guajacol und Syringol Furfural nicht nachweisbar ist. Dieser Umstand und die starke Gehaltsabnahme bei höheren Temperaturen deuten auf ein Abbauprodukt der Cellulose und insbesondere der Hemicellulose hin (Kapitel 5.6.2).

Das 4-Cyclopenten-1,3-dion, welches bei 8,1 min eluiert, ist chemisch sehr ähnlich zum 2-Cyclopenten-1-on, zeigt jedoch einen deutlich anderen Temperaturverlauf. Die höchsten Gehalte der Verbindung sind bei 450 °C zu finden. Der Gehalt der Verbindung fällt mit steigender Temperatur stark ab, bis bei 600 °C keine Substanz mehr nachweisbar ist (Abbildung 75). Damit würde ein Abbau zum Cyclopenten-1-on (Abbildung 77) unter Abgabe von Sauerstoff zu dem Temperaturprofil der beiden Substanzen passen.

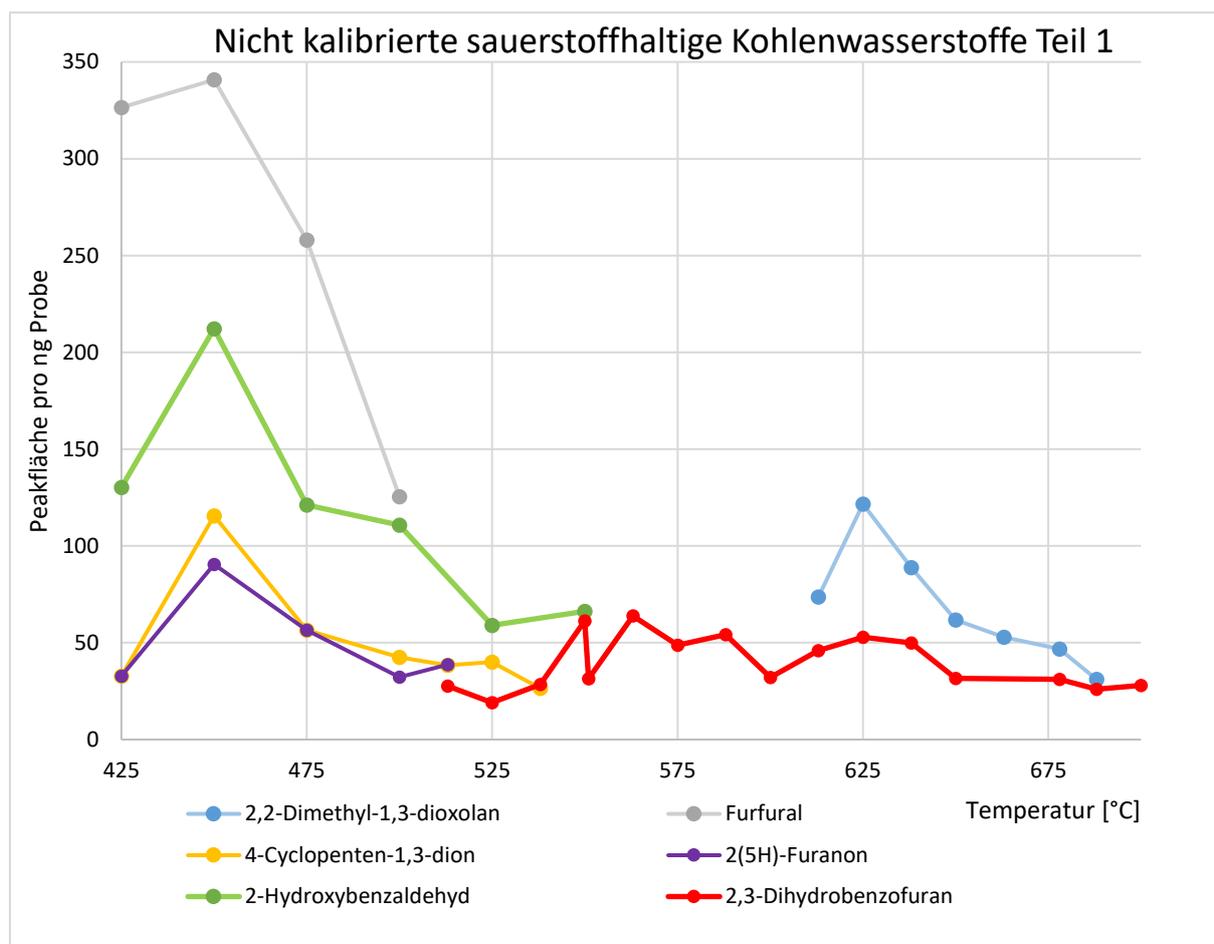


Abbildung 75. Nicht kalibrierte sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe mit Gehalten im niedrigen und hohen Temperaturbereich bei Kiefernholz

Auch das 2(5H)-Furanon weist den größten Gehalt bei niedrigen Temperaturen auf und fällt darauffolgend rapide ab, so ist ab 525 °C kein Stoff mehr zu detektieren. Der Abbau kann nach Pyrolyseuntersuchungen von Würmel *et al.*^[215] auf dessen Zersetzung zu Kohlenstoffmonoxid und Acrolein zurückgeführt werden. Anhand der Beobachtungen aus Kapitel 5.6.2 kann auch dieser Stoff dem Lignin als dessen Abbauprodukt zugeordnet werden.

Eine weitere aromatische Sauerstoffverbindung, die als Brandzersetzungsprodukt nachgewiesen werden konnte, ist 2-Hydroxybenzaldehyd. Die Verbindung hat die höchsten gemessenen Gehalte bei 450 °C und sinkt ab diesem Wert stetig ab, bis sie ab 575 °C nicht mehr detektierbar ist. Obwohl die Verbindung auch in den Zuckermonomeren zu finden ist, ist der Gehalt im Kiefernholz um ein Vielfaches größer. Daher wird auch an dieser Stelle eine primäre Ableitung aus dem Lignin angenommen. Bestätigen lässt sich dies dadurch, dass im Vergleich zu der Kiefernprobe in der Guajacolprobe bei 400 °C ungefähr ein 35-facher Gehalt an 2-Hydroxybenzaldehyd vorhanden war.

Das 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on kommt mit größeren Gehalten bei einer Temperatur von 600 °C vor, wobei die erste Zunahme ab 500 °C einsetzt (Abbildung 77). Obwohl der Stoff chemisch sehr ähnlich zum 2-Cyclopenten-1-on ist, wird dieser bei Kiefernholz festgestellt, jedoch nicht bei den Guajacolproben (Kapitel 5.6.2). Weiterhin konnte der Stoff zusätzlich in den Syringolproben nachgewiesen werden, demzufolge leitet es sich aus Lignineinheiten ab, die nicht dem Guajacol entsprechen.^[216]

Die Xylenole sind in der Literatur^[211; 217; 218] als sekundäre Abbauprodukte von Lignin bekannt, demzufolge wurden diese auch nicht bei den Zuckermonomeren nachgewiesen. Dahingegen liegen diese beträchtlich bei Guajacol, Syringol und den Kiefernproben vor. 2,4-Xylenol wurde mit den größten Gehalten im Bereich von 550 bis 600 °C festgestellt. Die Identifikation von weiteren Xylenolen gestaltet sich aufgrund der Überlagerung von anderen Peaks schwer. Demzufolge ist das 2,6-Xylenol wahrscheinlich von 2-Methylbenzofuran bei der Retentionszeit von 15,9 min überdeckt worden. Dieser Umstand erscheint plausibel bei der Betrachtung der Massenspuren, die in Abbildung 76 dargestellt sind.

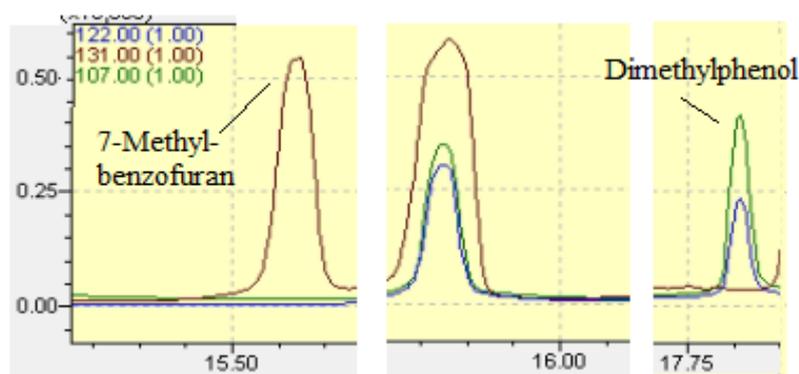


Abbildung 76. Vergleich der Massenspuren 122, 131, 107 zur Identifikation von 2,6-Xylenol von Kiefernholzproben bei 600 °C

Die ähnlichen Retentionsindices von 1109 für 2-Methylbenzofuran und 1108 für 2,6-Dimethylphenol^[219] stellen eine weitere Grundlage für die Annahme der gleichen Elution dar. Zu vergleichbaren Retentionszeiten wurden auch diverse Ethylphenole identifiziert. Auch an dieser Stelle gestaltete sich die Differenzierung zwischen 4-Ethylphenol und 2,3-Dimethylphenol schwierig, da zusätzlich zu den ähnlichen Retentionsindices und Siedepunkten, es sich bei diesen beiden Verbindungen auch um Konstitutionsisomere handelt. Daher ist die Identifikation über das Massenspektrum nicht möglich.

Die Anteile der jeweiligen Xylenole und Ethylphenole unterscheiden sich in den Proben deutlich mit Reihenfolge für die maximalen Werte:

2,4-Xylenol > 2,5-Xylenol > 2,3-Xylenol/4-Ethylphenol > 3-Ethylphenol > 2-Ethylphenol

Ogleich sich die Anteile unterscheiden, ergibt sich für die Bildung aller dieser Verbindungen ein simultaner Temperaturverlauf. Diese Gruppe weist einen deutlichen Anstieg der Gehalte zwischen 550 und 600 °C auf, wohingegen sie bei höheren Temperaturen wieder abnehmen und ab 668 °C nicht mehr zu identifizieren sind. Die Hauptwege, die zum Abbau der Xylenole führen, sind Isomerisierung und Demethylierung, welche als Produkt Kresole ergeben. Dabei entscheidet die Konformation des ursprünglichen Xylenols, welches Kresol schließlich entsteht. Die Ethylphenole werden überwiegend zu Phenol zersetzt.^[211; 217]

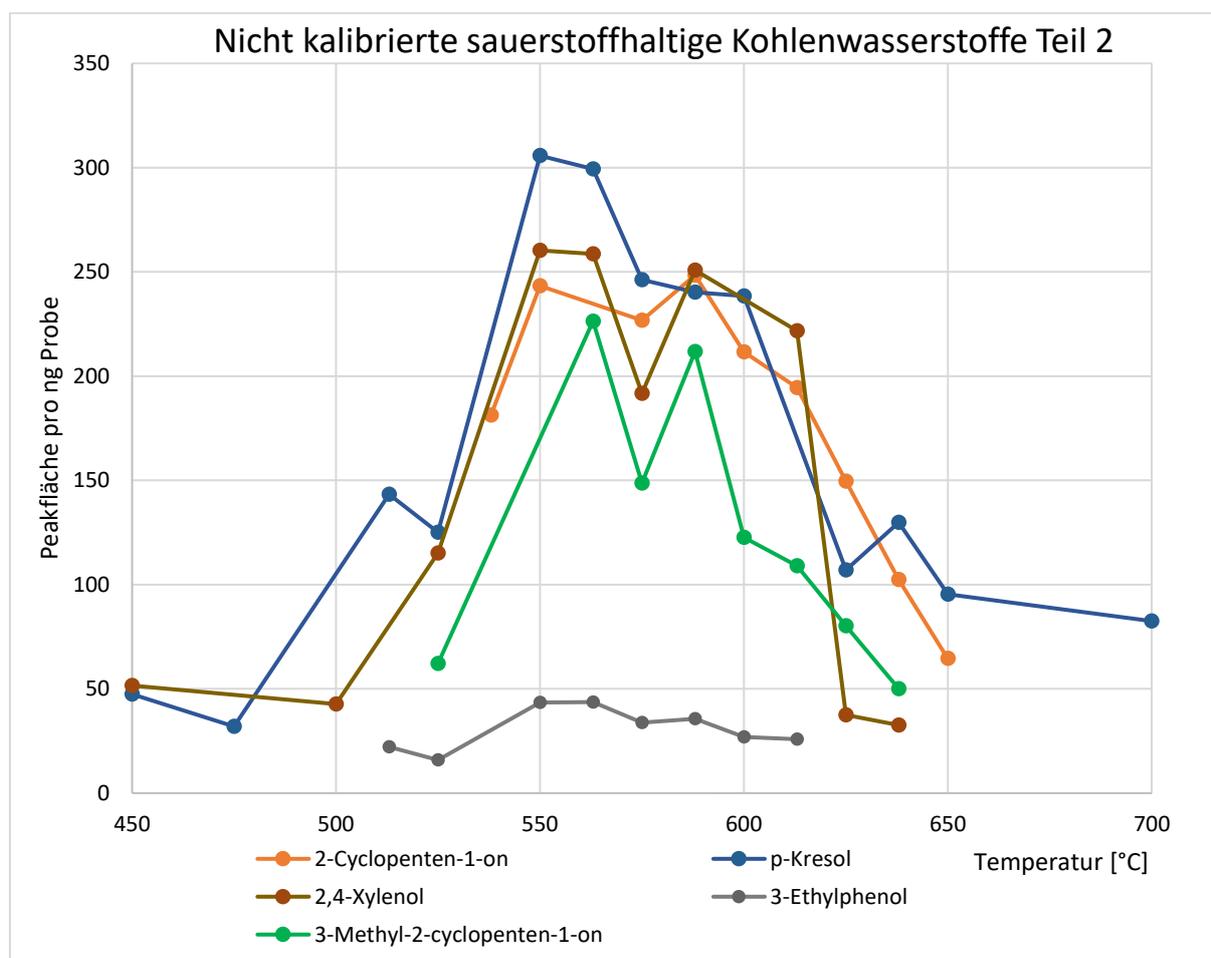


Abbildung 77. Nicht kalibrierten sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe mit Gehalten im mittleren Temperaturbereich bei Kiefernholz

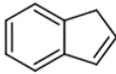
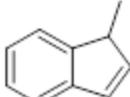
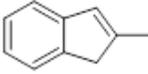
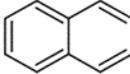
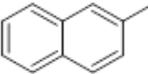
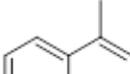
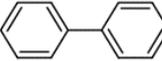
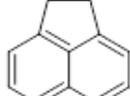
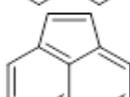
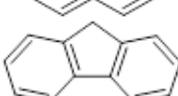
Dihydrobenzofuran unterscheidet sich bei der Entstehung im Temperaturverlauf von Benzofuran, indem es schon bei 625 °C die größten Gehalte aufweist und bei höheren Temperaturen absinkt (Abbildung 75). In der Arbeit von Lifshitz *et al.*^[220] wurden Kohlenstoffmonoxid, Benzofuran, Benzol und Toluol als Hauptabbauprodukte des 2,3-Dihydrobenzofurans identifiziert.

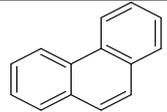
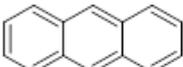
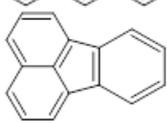
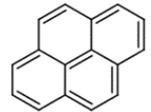
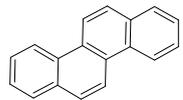
Die hier untersuchten sauerstoffhaltigen Zersetzungsprodukte von Kiefernholz lassen sich allgemein unterscheiden anhand von zwei Temperaturbereichen. Im niedrigen Temperaturbereich (450 bis 550 °C) sind Stoffe wie Benzaldehyd und Furfural vorhanden und im mittleren Temperaturbereich (550 bis 700 °C) steigen die Gehalte von Verbindungen wie Phenol und Xylenol stark an und weisen dort die größten Ausbeuten auf. Mit der Ausnahme von Dibenzofuran fallen alle sauerstoffhaltigen Zersetzungsprodukte bei höheren Temperaturen (750-850 °C) so stark ab, dass sie kaum noch detektierbar sind. Die universale Abnahme dieser Stoffe wird auf die Abspaltung des Sauerstoffes und anschließende Bildung von Benzol und weiteren aromatischen Kohlenwasserstoffen zurückgeführt.

5.7.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Eine Übersicht über die in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen ist in Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 18. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Inden und Biphenyl mit Retentionszeiten bei Kiefernholzproben

Retentionszeit [min]	Name	Strukturformel
13,70	Inden	
16,90	1-Methyl-1H-inden	
17,05	3-Methyl-1H-inden	
17,55	Naphthalin	
19,10	2-Methylnaphthalin	
19,32	1-Methylnaphthalin	
19,9	Biphenyl	
20,40	Acenaphthen	
20,60	Acenaphthylen	
21,55	Fluoren	

22,80	Phenanthren	
22,88	Anthracen	
24,35	Fluoranthren	
24,60	Pyren	
26,18	Chrysen	

Naphthalin kommt eine besondere Rolle innerhalb der PAKs zu, da es eines der ersten Vertreter der Gruppe ist, der sich bildet. Daher ist es bei geringen Temperaturen der Hauptvertreter der PAKs.^[221]

Naphthalin wird ab Temperaturen von 450 °C gemessen, jedoch sind nur geringen Gehaltsanstiege bis 550 °C zu erkennen (Abbildung 78). Ab diesem Wert gibt es einen exponentiellen Anstieg des Naphthalingehaltes mit der maximalen Zunahme im Bereich von 650 bis 725 °C.

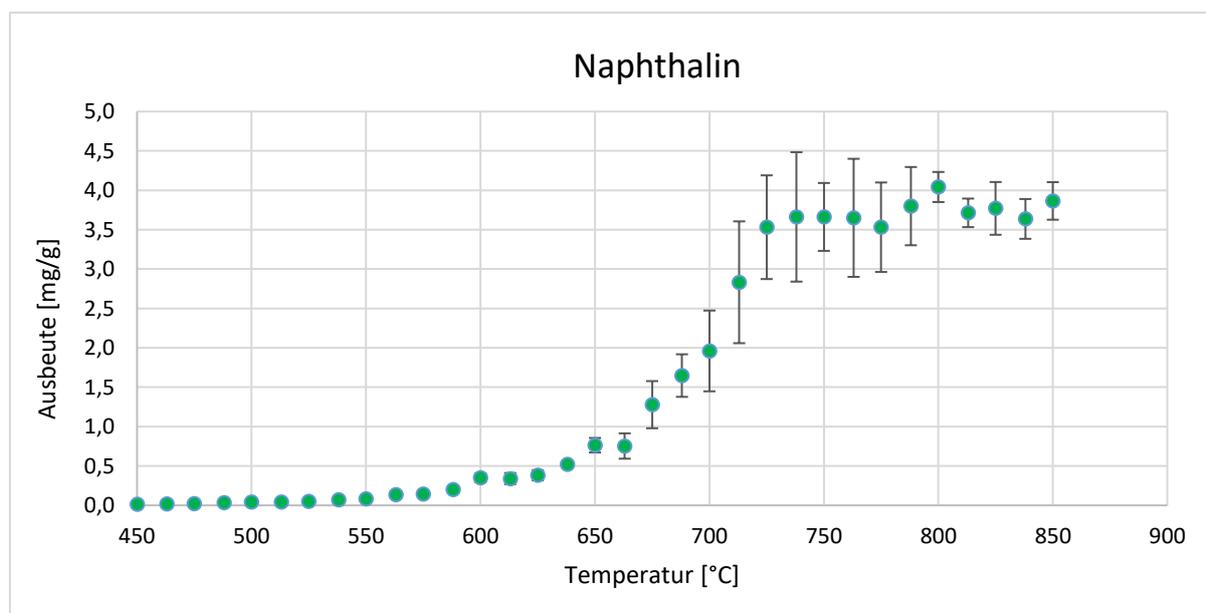


Abbildung 78. Temperaturabhängige Naphthalinausbeuten bei der Verbrennung von Kiefernholzproben

Bei einer Temperatur von 750 °C ist der Gehalt von Naphthalin konstant und verändert sich auch bis zu der Endtemperatur von 850 °C nicht mehr. Naphthalin kann durch Reaktion von Toluol-Radikal mit Propin-Radikal und Benzol-Radikal mit zwei Acetylenen gebildet werden, dargestellt in Abbildung 79. Weiterhin ist die Reaktion von Toluol mit Acetylen möglich, was zur Entstehung von Inden führt, dieses kann wiederum bei Addierung einer Methylgruppe Naphthalin formen.^[221]

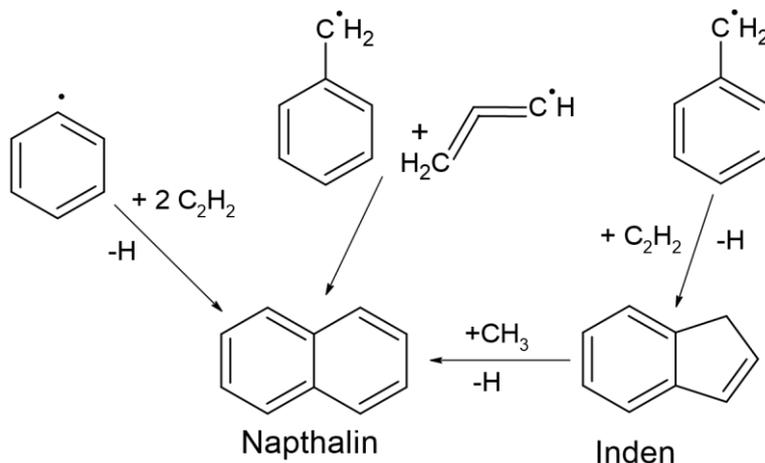


Abbildung 79. Bildungswege von Naphthalin in Verbrennungen modifiziert nach Referenz^[221]

In den Brandzersetzungsprodukten finden sich zwei methylierte Versionen des Naphthalins mit größeren Ausbeuten: das 2-Methylnaphthalin (19,10 min) und das 1-Methylnaphthalin (19,32 min). Bis zu einer Temperatur von 725 °C steigen die Gehalte der beiden Verbindungen mit parallelem Verlauf zum Naphthalin an. Im Gegensatz zum Naphthalin, sinken jedoch die Gehalte der methylierten Naphthaline oberhalb dieser Temperatur wieder ab (Abbildung 82). Nach Yang *et al.*^[222] ist das Hauptprodukt der thermischen Zersetzung von Methylnaphthalin die Bildung von Naphthalin. Ergänzend fördern oxidative Bedingungen den Abbau zu Benzol, Phenylacetylen und Inden.

Inden und Biphenyl sind Arene, also cyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, gehören aber eigentlich nicht zu den PAKs. Dennoch werden sie hier aufgezählt, aufgrund ihrer Verwandtschaft zu den PAK-Strukturen.

Bei der Diskussion der Naphthalinbildung wurde schon im oberen Abschnitt erwähnt, dass diese eng mit der Bildung von Inden verbunden ist. Aufgrund der großen Ausbeuten des Stoffes und der Relation zu Naphthalin ist eine gesonderte Betrachtung des Indens sinnvoll.

Der Indengehalt steigt ab Temperaturen von 575 °C stark an, bis ein maximaler Gehalt von 1,65 mg/g bei 725 °C erhalten wird. Anschließend fällt der Gehalt ebenso schnell ab, wie er angestiegen ist, bis er sich bei einem Wert von 0,35 mg/g bei 825 °C stabilisiert.

Die Bildung von Inden ist vornehmlich auf die Reaktion von Toluol-Radikal mit Acetylen und der Reaktion von Benzol-Radikal mit Propadien zurückzuführen.^[221] Der Indenabbau wird bei der folgenden Betrachtung des Phenanthrens diskutiert.

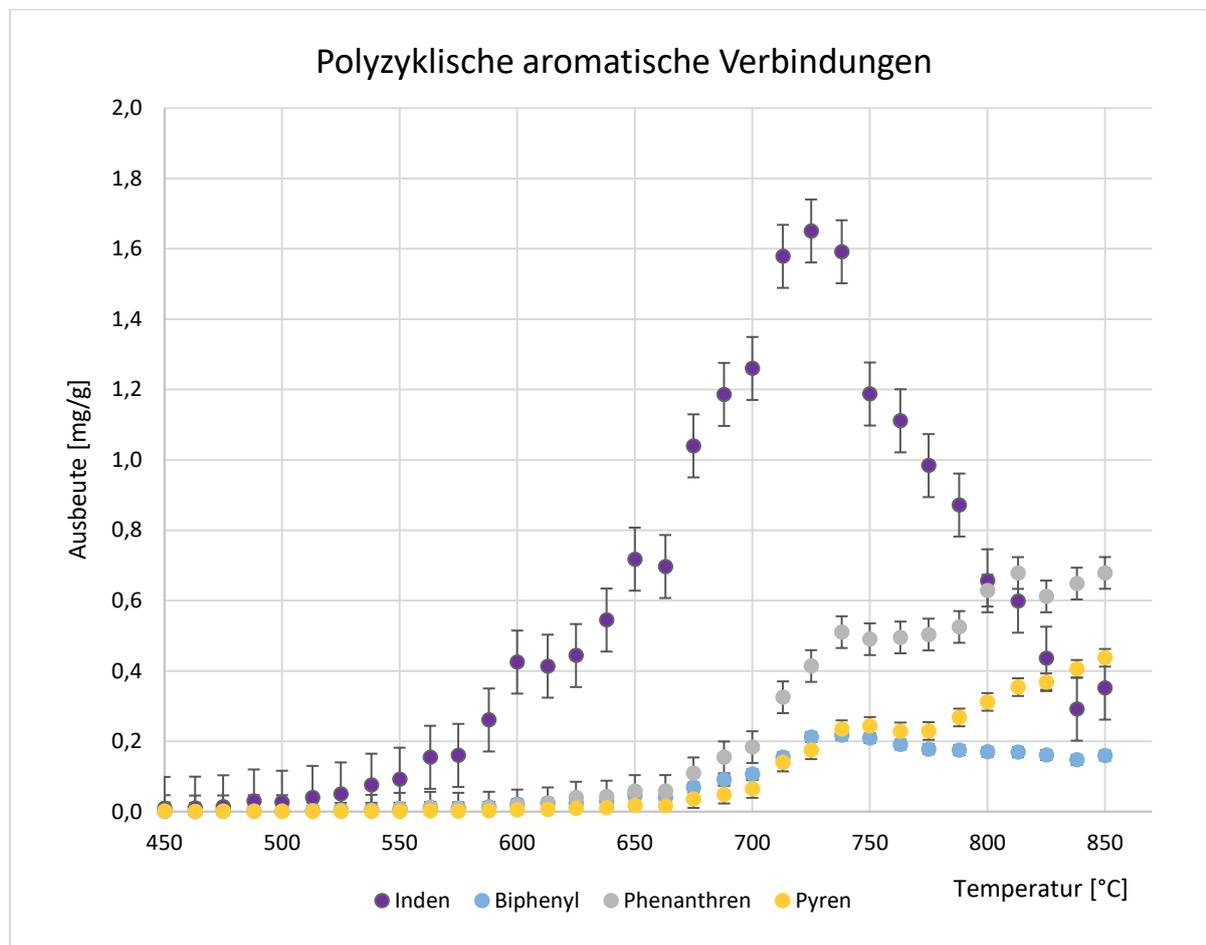


Abbildung 80. Ausbeuten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Temperaturen bei der Verbrennung von Kiefernholz

Neben Inden treten auch 1-Methyl-1*H*-inden (16,90 min) und 3-Methyl-1*H*-inden (17,05 min) auf, welche jedoch schon bei Temperaturen über 600 °C an Gehalt abbauen.

Phenanthren wurde stellvertretend für die dreikernigen Aromaten und Pyren für die vierkernigen Aromaten gewählt (Abbildung 80). Fünf Ringe und höhere PAKs konnten mit dieser GC-MS Methode nicht zuverlässig ermittelt werden.

Phenanthrengelalte bleiben bis 650 °C gering und steigen dann bis 738 °C exponentiell an. Auf diese Temperatur folgend ergibt sich ein Plateau, welches über eine Temperaturspanne von 50 °C konstant bleibt, um dann wieder anzusteigen. Entgegen vieler anderer Verbindungen steigen Phenanthrengelalte auch bei Temperaturen über 800 °C noch an.

Phenanthren kann über die Kombination von zwei Toluolmolekülen unter Abspaltung von Wasserstoff gebildet werden. Weiterhin ist auch die Umlagerung von Bibenzyl (Tabelle 21) und anschließende Wasserstoffabgabe möglich (Abbildung 81). Dies zeigt bei Temperaturen ab 750 °C Übereinstimmung mit dem ansteigenden Gehalt von Phenanthren, verbunden mit sinkendem Bibenzyl. Inden kann mit Kombination von Benzol unter Abgabe von Methyl zu Phenanthren führen, welches mit dem starken Rückgang der Indenausbeute konsistent ist. Des Weiteren kann durch Reaktion von Phenylacetylen mit Benzol-Radikal Phenanthren gebildet werden.^[223]

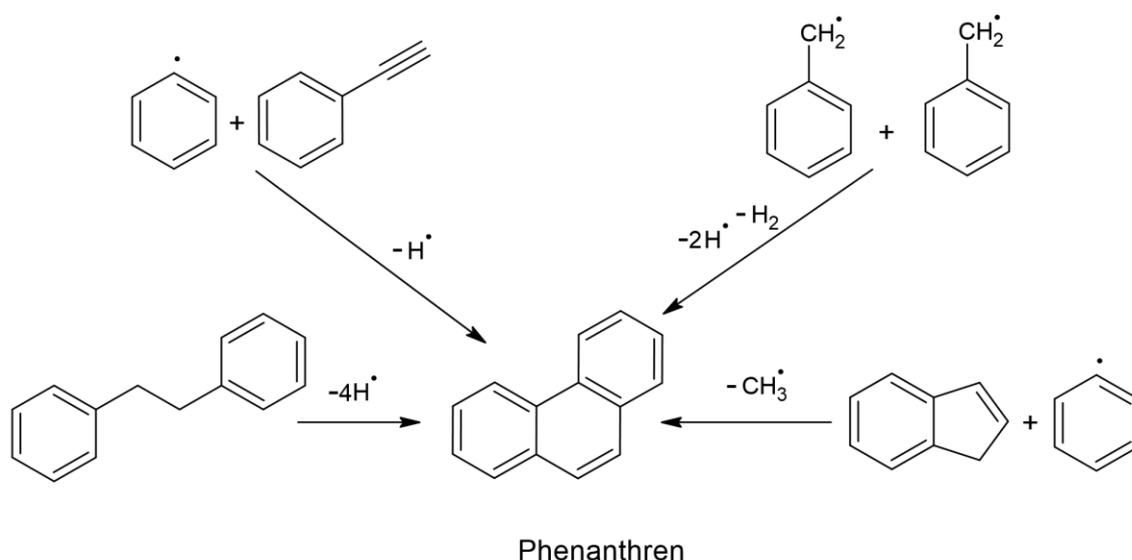


Abbildung 81. Bildungswege für Phenanthren bei Pyrolysebedingungen in Anlehnung an Referenz^[223]

Der Temperaturverlauf für die Bildung von Pyren ist parallel zu dem von Phenanthren mit dem Unterschied, dass die Ausbeuten des Pyrens geringer ausfallen. Die Werte betragen für Phenanthren 0,49 bis 0,69 mg/g und für Pyren 0,23 bis 0,44 mg/g im Bereich von 750 bis 850 °C. Pyren wird durch die Reaktion von Phenanthren mit Acetylen gebildet.^[224] Zusätzlich ist eine Entstehung aus Inden mit Toluol-Radikal und Naphthalin mit Benzol-Radikal möglich.^[223]

Die Entstehung von Biphenyl verläuft bis 766 °C simultan zum Pyren in Bezug auf Steigung und Gehalt. Während Pyren darauf folgend weiter ansteigt, fällt der Biphenylgehalt stetig ab, ist jedoch bei 850 °C noch vorhanden. Biphenyl entsteht durch Rekombination von zwei Benzol-Radikalen.^[223]

Für die im Folgenden diskutierten Verbindungen wurden keine Kalibriergeraden erstellt, ersatzweise wurden die aus den Peakflächen abgeleiteten Gehalte in Abbildung 82 aufgeführt.

Die PAKs Acenaphthen und Acenaphthylen sind eng miteinander verbunden, da sie die gleiche Struktur haben und sich nur durch zwei Wasserstoffatome voneinander unterscheiden. Die Gehalte des Acenaphthens fallen mit Temperaturen über 800 °C deutlich ab. Dahingegen gehen die Gehalte des Acenaphthylens nur bei Temperaturen über 825 °C leicht zurück (Abbildung 82). Dementsprechend ist eine Umwandlung vom Acenaphthen zum Acenaphthylen unter Wasserstoffabgabe wahrscheinlich. Die Bildung von Acenaphthylen wird durch Reaktion von Naphthalin-Radikal mit Acetylen hervorgerufen.^[225]

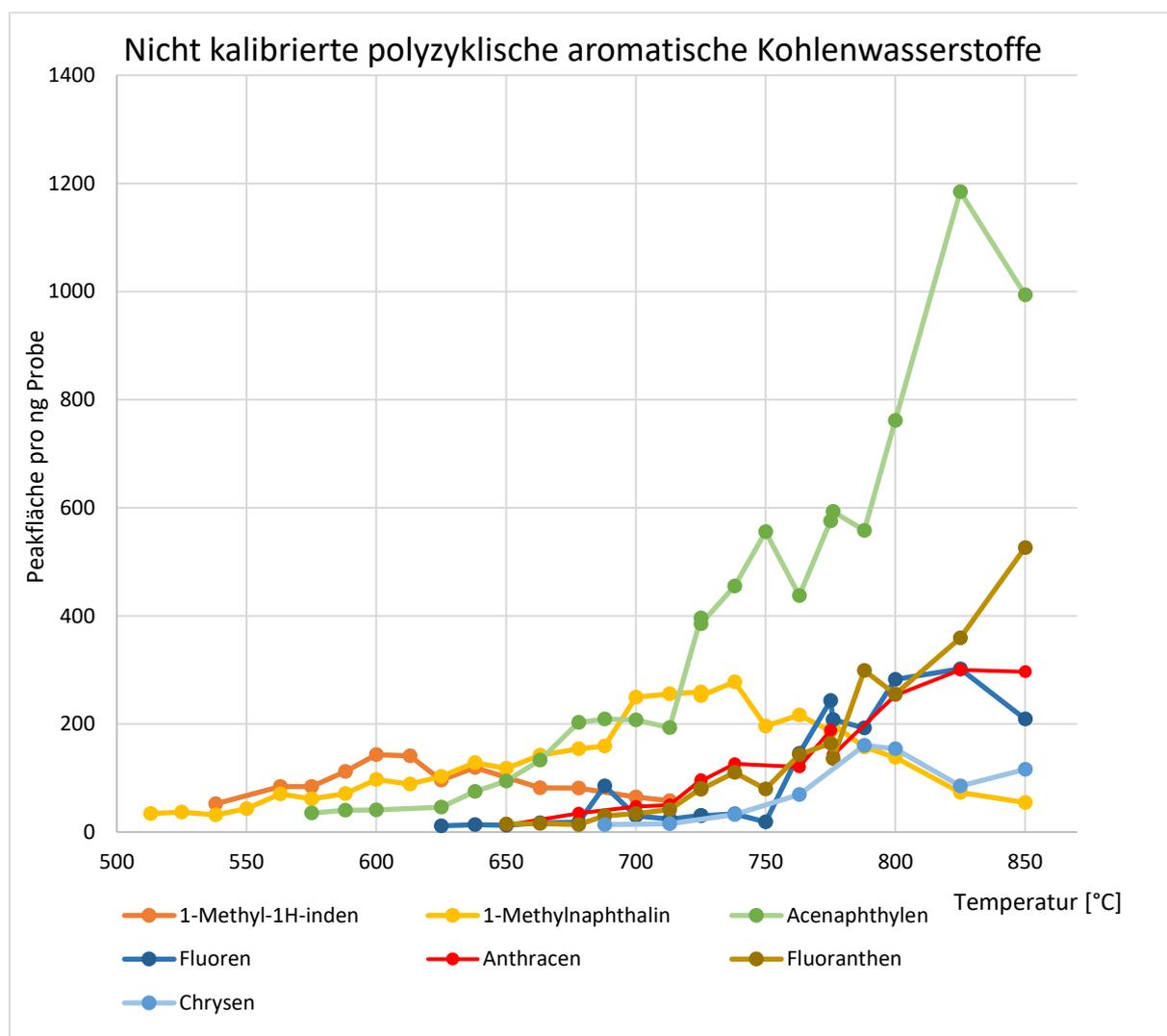


Abbildung 82. Gehalte der nicht kalibrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe für verschiedene Temperaturen bei Kiefernholz

Fluoren (21,55 min) nimmt ab einer Temperatur von 750 °C deutlich an Gehalt zu und erreicht bei 825 °C den maximalen Gehalt. Die Struktur von Fluoren (Tabelle 18) und Dibenzofuran (Abbildung 48) ähneln sich stark, allerdings mit dem Unterschied, dass im Dibenzofuran die beiden äußeren Sechsringe über eine Ethergruppe verbunden sind. Im Vergleich zu Dibenzofuran ist der Fluorengehalt bei 600 °C geringer, jedoch übersteigt er diesen bei höheren Temperaturen um ungefähr 50 %.

Anthracen (22,88 min) kann über das Massenspektrum aufgrund der gleichen Konstitution nicht von Phenanthren unterschieden werden. Jedoch konnte durch die Aufgabe von reinem Phenanthren über die Retentionszeiten eine eindeutige Zuordnung des Peaks stattfinden. Der Temperaturverlauf für die Bildung des Anthracens ist zu der des Phenanthrens parallel mit ungefähr 36 % der maximalen Peakfläche.

Der in der Elutionsreihenfolge erste vierkernige PAK ist das Fluoranthren (24,35 min). Auch für dieses ist eine Unterscheidung zu dem gleich konstituierten Pyren nur über die Retentionszeiten der Reinsubstanz möglich.

Die darüber hinausgehenden PAKs sind nur mit kleinen Gehalten vorhanden, welches dazu führt, dass eine Zuweisung mit größeren Unsicherheiten verbunden ist.

Die Zunahme der Stoffe aus diesem und den vorherigen Kapiteln (5.7.1, 5.7.2) in den jeweiligen Temperaturbereichen ist in Abbildung 83 zusammengefasst.

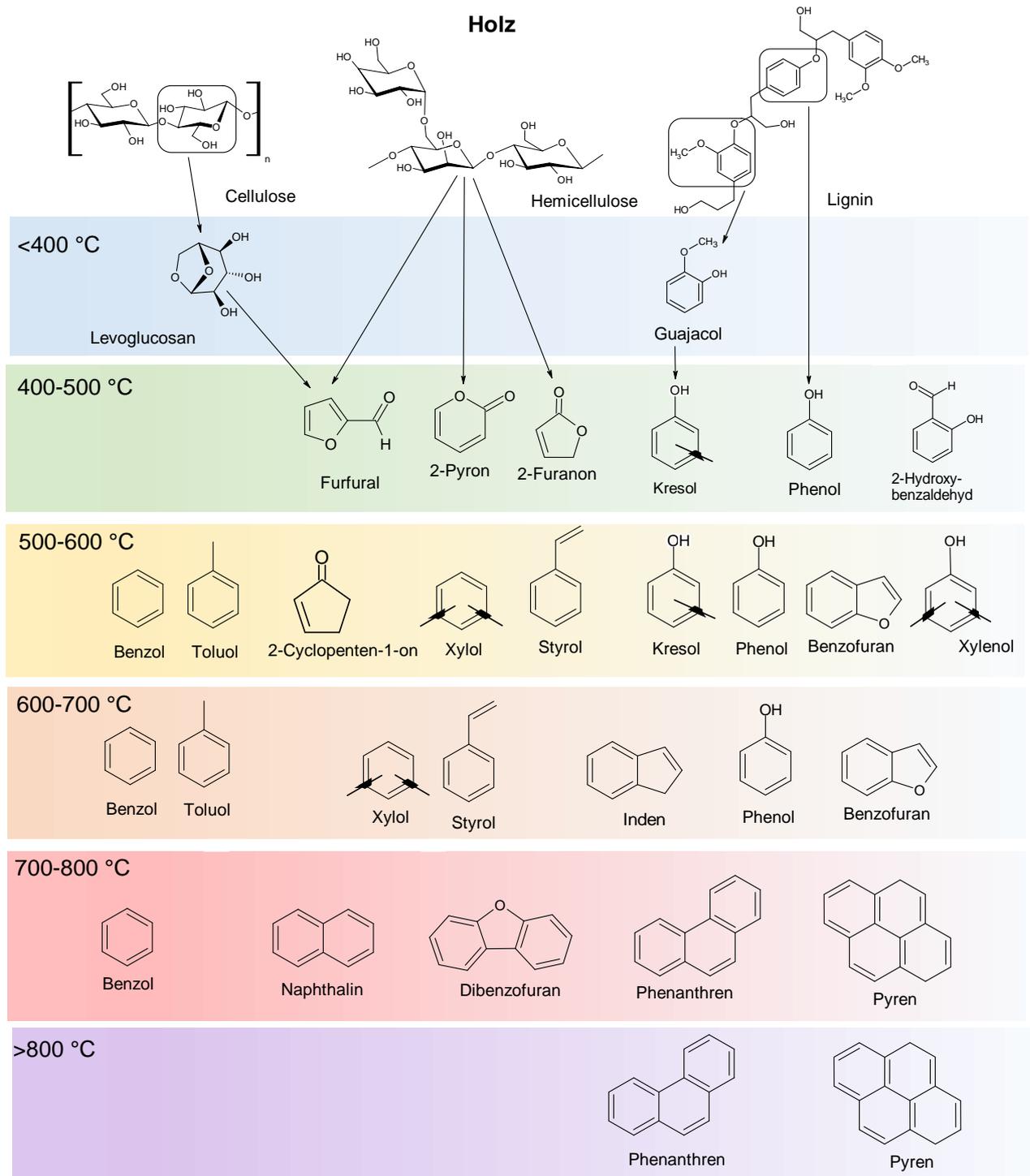


Abbildung 83. Temperaturbereiche mit Zunahme der gezeigten Brandzerfallsprodukte

5.8 Vergleich von Holz und synthetischen Polymeren

Zur Darstellung, welche der ermittelten Verbindungen insbesondere aus Holz hervorgehen, soll ein Vergleich zu den in Kapitel 5.3 untersuchten synthetischen Polymeren angestellt werden. Bedingt durch den signifikanten Einfluss der Temperatur werden die Vergleiche anhand der Temperaturen 550 °C, 650 °C, 750 °C und 850 °C durchgeführt. Die dazu verwendeten Daten beziehen sich auf quantitative und qualitative Ergebnisse aus Kapitel 5.3, 5.5, 5.6 und die im Folgenden aufgeführten Abbildungen.

5.8.1 Vergleich bei der Temperatur von 550 °C

Für Benzol (2,6 min) und Toluol (4,6 min) sind die Gehalte in allen synthetischen Polymerproben, mit Ausnahme von PEEK, deutlich größer als im Kiefernholz (Abbildung 84). Dieser Umstand kann dadurch begründet sein, dass im Holz eine komplexere chemische Grundstruktur vorhanden ist. Dadurch sind mehr Reaktionsschritte notwendig, um zu diesen Produkten zu gelangen. Weiterhin führt der vergleichsweise größere Sauerstoffanteil im Holz mit ungefähr 50 % der Masse (Kapitel 2.2) zu einer kleineren Ausbeute an reinen Kohlenwasserstoffen.

Das (*E*)-3-Penten-2-on (3,95 min) kann bei der Kiefernholzprobe und daneben nur beim Polyvinylalkohol mit ähnlichen Gehalten vorgefunden werden. Daher kann vermutet werden, dass Hydroxygruppen, wie sie im Holz und Polyvinylalkohol vorliegen, eine Voraussetzung für das Entstehen dieser Verbindung sind.

2-Cyclopenten-1-on (6,6 min) ist am deutlichsten bei den Kiefernproben vorhanden, jedoch auch in kleineren Anteilen in PVOH und PE. Das direkt darauffolgend eluierende Furfural kann in den synthetischen Polymeren nicht nachgewiesen werden, was ein weiteres Indiz für die Ableitung aus Cellulose und Hemicellulose ist.

Benzaldehyd (10,9 min) weist bei der Verbrennung von Polystyrol große Ausbeuten auf und erscheint in den restlichen synthetischen Polymerproben mit ähnlichen Gehalten. Demnach ist der Stoff nicht auf eine gegebene Struktur zurückzuführen, sondern scheint durch die Oxidation von Toluol ein allgemeines Produkt von Verbrennungsreaktionen zu sein.^[198]

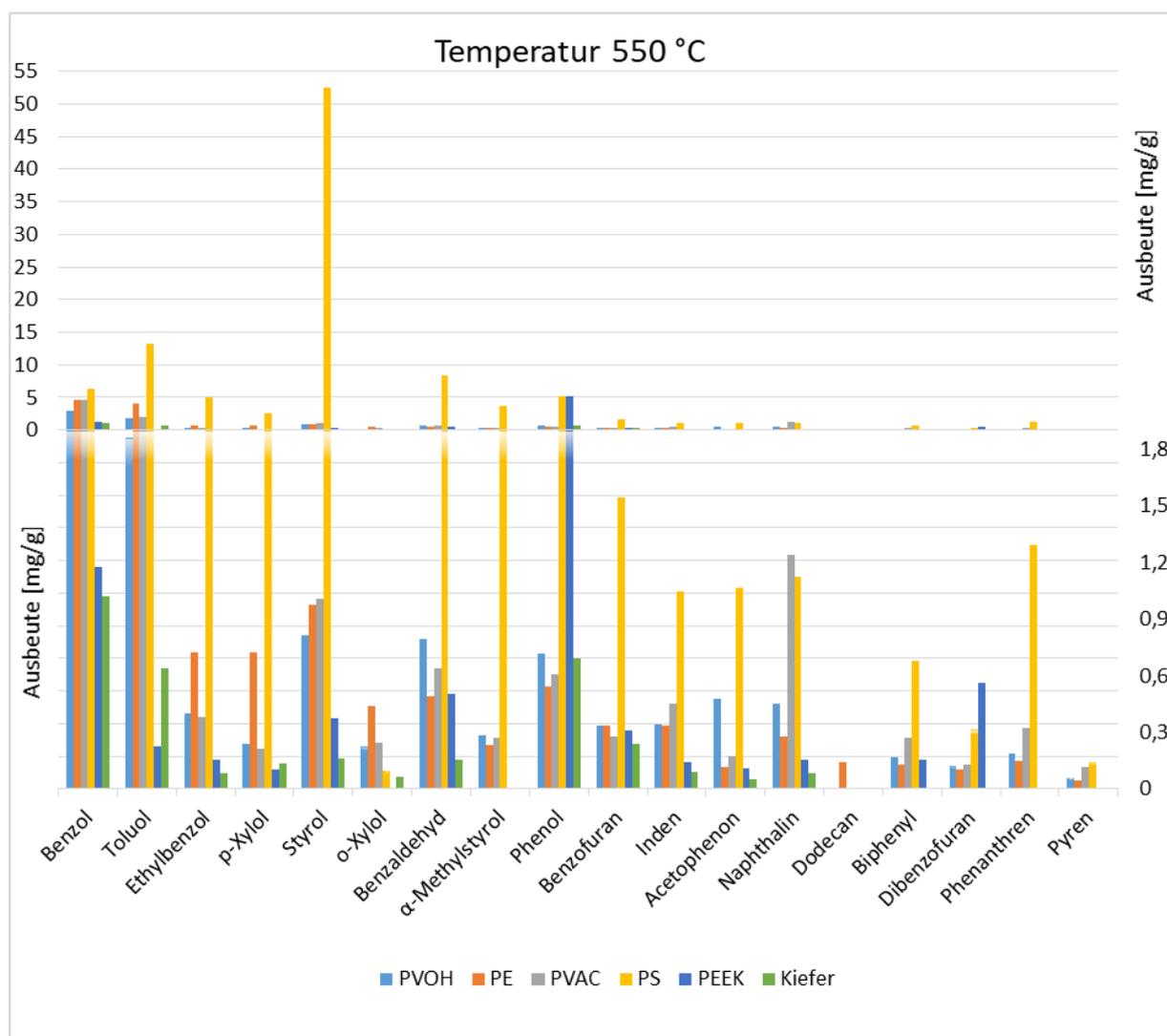


Abbildung 84. Vergleich der Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten von verschiedenen synthetischen Polymeren und Kiefernholz bei 550 °C mit Gesamtübersicht im oberen Teil und Detailansicht der geringeren Ausbeuten im unteren Teil

Phenol ist besonders stark bei der Zersetzung von Polystyrol und PEEK festzustellen, was durch die verwandte Grundstruktur der Stoffe zu erklären ist. Für alle weiteren Verbindungen sind die Gehalte bei 550 °C übereinstimmend. Dies widerspricht zunächst der Annahme, dass der Abbau des Lignins im Holz zu höheren Phenolgehalten führen sollte. Allerdings reicht die Temperatur von 550 °C wahrscheinlich nicht aus, um das Lignin dahingehend abzubauen.

Für das Benzofuran (12,17 min) zeigt sich ein gleichartiger Gehalt bei allen Proben, mit Ausnahme von Polystyrol. In diesem kann der hohe Gehalt durch den bereits vorhanden aromatischen Ring abgeleitet werden. Daraus ergibt sich, dass der Stoff ebenso wie Benzaldehyd ein allgemeines Verbrennungsprodukt bei diesen Bedingungen ist, da diese auch in den Monomerproben nachgewiesen werden konnten.

Ein wichtiges Merkmal ist, dass nicht ausschließlich bei der Kiefernprobe Kresole zu finden sind, sondern kleinere Gehalte auch beim PS. Des Weiteren sind auch Spuren bei PVAC, PVOH und PE nachzuweisen. Darüber hinaus wird auch das Verhältnis von *o*-Kresol > *m/p*-Kresol für Polystyrol aufrechterhalten (Kapitel 5.3.2). Die bevorzugte Bildung von *o*-Kresol kann auf eine höhere thermische Stabilität des Moleküls zurückgeführt werden.^[226]

Für Acetophenon wird analog zum Benzaldehyd der geringste Gehalt bei der Kiefernprobe erhalten, obwohl das Kiefernholz im Vergleich zu den weiteren Polymeren einen höheren Sauerstoffanteil besitzt. Auch hier ist die Bildung des aromatischen Ringes und nicht der Sauerstoffgehalt das entscheidende Kriterium für die Entstehung des Stoffes.

Die Xylenole (16–18 min) und Ethylphenole (16,8–17 min), die deutlich bei Kiefernproben und Guajacol vorhanden sind, können nur in Spuren bei Polyvinylalkohol und keinem der anderen synthetischen Polymere festgestellt werden. Damit stellen sie ein mögliches Mittel zur Unterscheidung von Holz zu den hier untersuchten synthetischen Polymeren dar.

Die höheren PAKs wie Biphenyl, Phenanthren und Pyren sind bei der Verbrennung der synthetischen Polymere bei 550 °C nachzuweisen. Ausgenommen davon ist das PEEK, welches oxidierte PAKs bildet. Aus der Kiefer werden diese Produkte erst bei höheren Temperaturen erhalten.

5.8.2 Vergleich bei der Temperatur von 650 °C

Das bei 3,0 min eluierende 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan und die beiden Säuren Propan-säure (3,2 min) und Acrylsäure (3,3 min) konnten nur bei den Kiefernholzproben detektiert werden, jedoch nicht bei den synthetischen Polymeren. Weiterhin sind die Säuren bei den Zuckermonomeren zu finden, werden jedoch nicht bei Guajacol nachgewiesen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Cellulose und Hemicellulose unter Bildung von Essigsäure und anderen Säuren abgebaut werden.^[97; 227]

Bei 650 °C ist 2-Cyclopenten-1-on (6,6 min) nur noch bei den Kiefernholzproben vorhanden und nicht mehr bei den anderen Polymeren nachzuweisen.

Obwohl Phenylacetylen (8,0 min) eine wichtige Rolle bei der Bildung von PAKs zukommt, ist dieses nur bei Kiefernholzproben und Polystyrol bei dieser Temperatur zu finden.

Der Temperaturanstieg von 550 zu 650 °C führt bei PVOH, PE, PVAC zu keiner merklichen Veränderung des Phenolgehaltes, wobei sich dieser in den Kiefernholzproben nahezu

verdoppelt (Abbildung 85). Damit bestätigt sich die Vermutung, dass der Ligninanteil des Kiefernholzes bei höheren Temperaturen zu einem Anstieg des Phenolgehaltes führt.

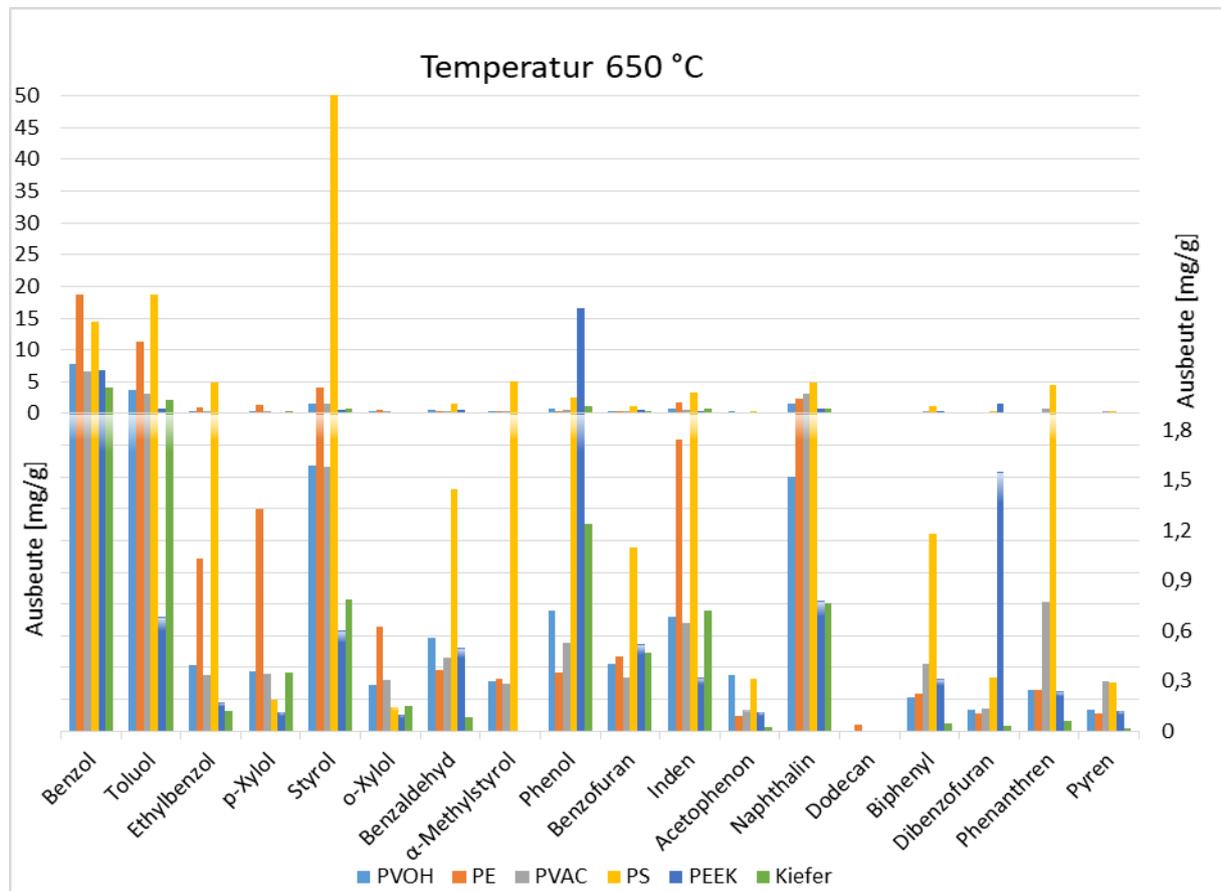


Abbildung 85. Vergleich der Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten von verschiedenen synthetischen Polymeren und Kiefernholz bei 650 °C mit Gesamtübersicht im oberen Teil und Detailansicht der geringeren Ausbeuten im unteren Teil

Bei 550 °C hat Inden (13,5 min) bei Kiefernholz noch kleinere Gehalte als bei allen synthetischen Polymeren mit 0,09 mg/g bei Kiefernholz und 0,33 mg/g bei PVOH und PVAC, steigt aber bei 650 °C auf gleiche Gehalte wie bei PVOH und PVAC mit ungefähr 0,7 mg/g an. Die höheren PAKs sind bei den Kiefernholzproben auch bei dieser Temperatur wesentlich geringer im Vergleich zu den anderen Polymeren.

5.8.3 Vergleich bei der Temperatur von 750 °C

Ein großer Unterschied zwischen 650 und 750 °C ergibt sich dadurch, dass fast alle Stoffe, die spezifisch bei Kiefernholzproben erschienen, nicht mehr detektierbar sind. Allgemein sinken auch die Differenzen der Gehalte von ubiquitär vorhandenen Produkten wie Benzol, Toluol, Styrol und Naphthalin (Abbildung 86). Weiterhin ist der Rückgang von Stoffen festzustellen, die aus bestimmten Polymeren mit besonders großen Gehalten hervorgehen. Bei den Polystyrolproben nimmt das Styrol deutlich ab und bei PEEK verringert sich der Gehalt des Phenols.

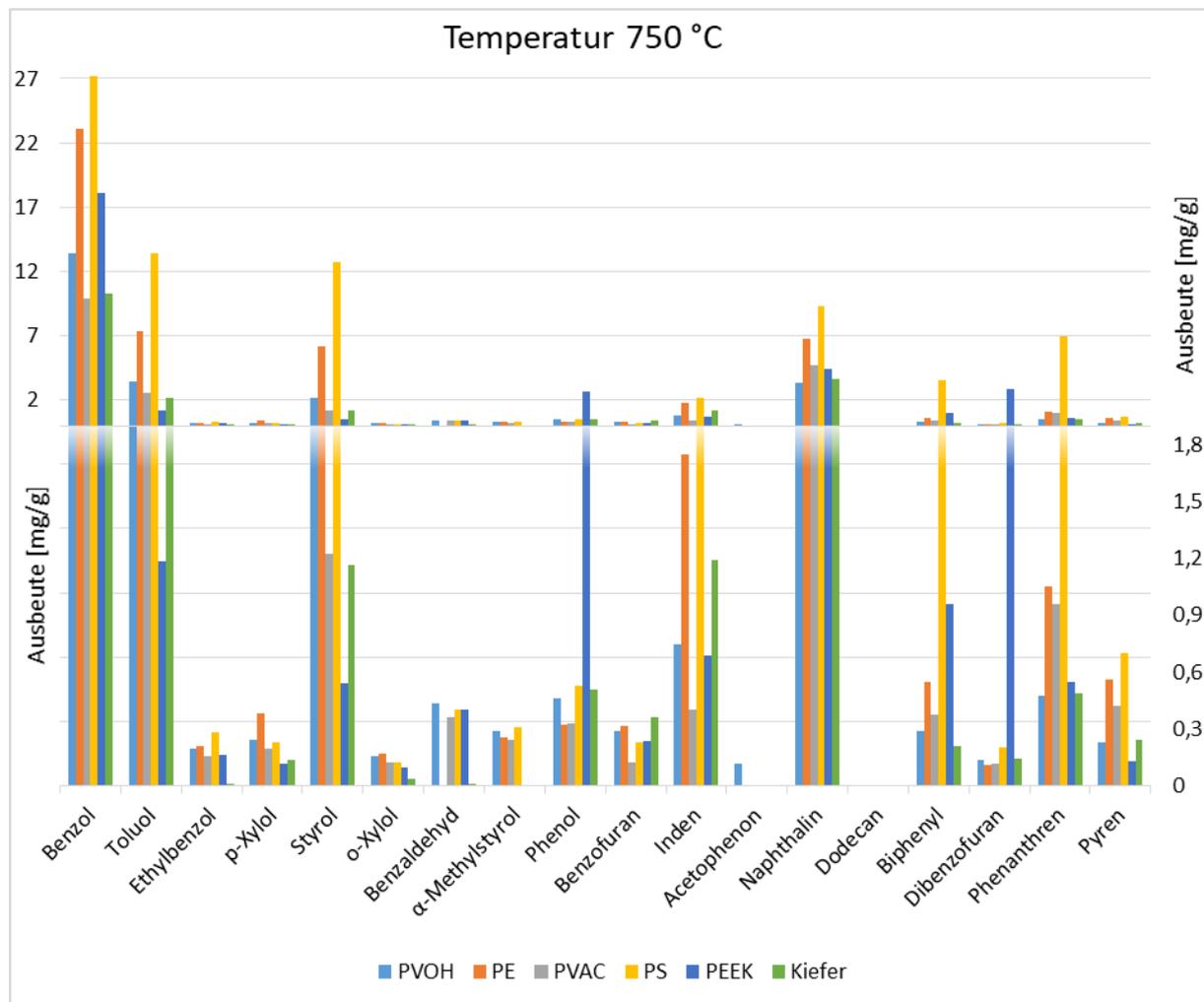


Abbildung 86. Vergleich der Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten von verschiedenen synthetischen Polymeren und Kiefernholz bei 750 °C mit Gesamtübersicht im oberen Teil und Detailansicht der geringeren Ausbeuten im unteren Teil

5.8.4 Vergleich bei der Temperatur von 850 °C

Der Anstieg auf 850 °C ist durch Gehaltsabnahmen von allen sauerstoffhaltigen Produkten gekennzeichnet. Weiterhin sinkt auch der Gehalt der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit der Ausnahme von Benzol. Während bei 750 °C Phenanthren und Pyren beim Kiefernholz zum Teil noch wesentlich geringere Gehalte aufweisen, sind bei 850 °C PVOH, PEEK, PVAC und Kiefernholz auf gleichem Niveau.

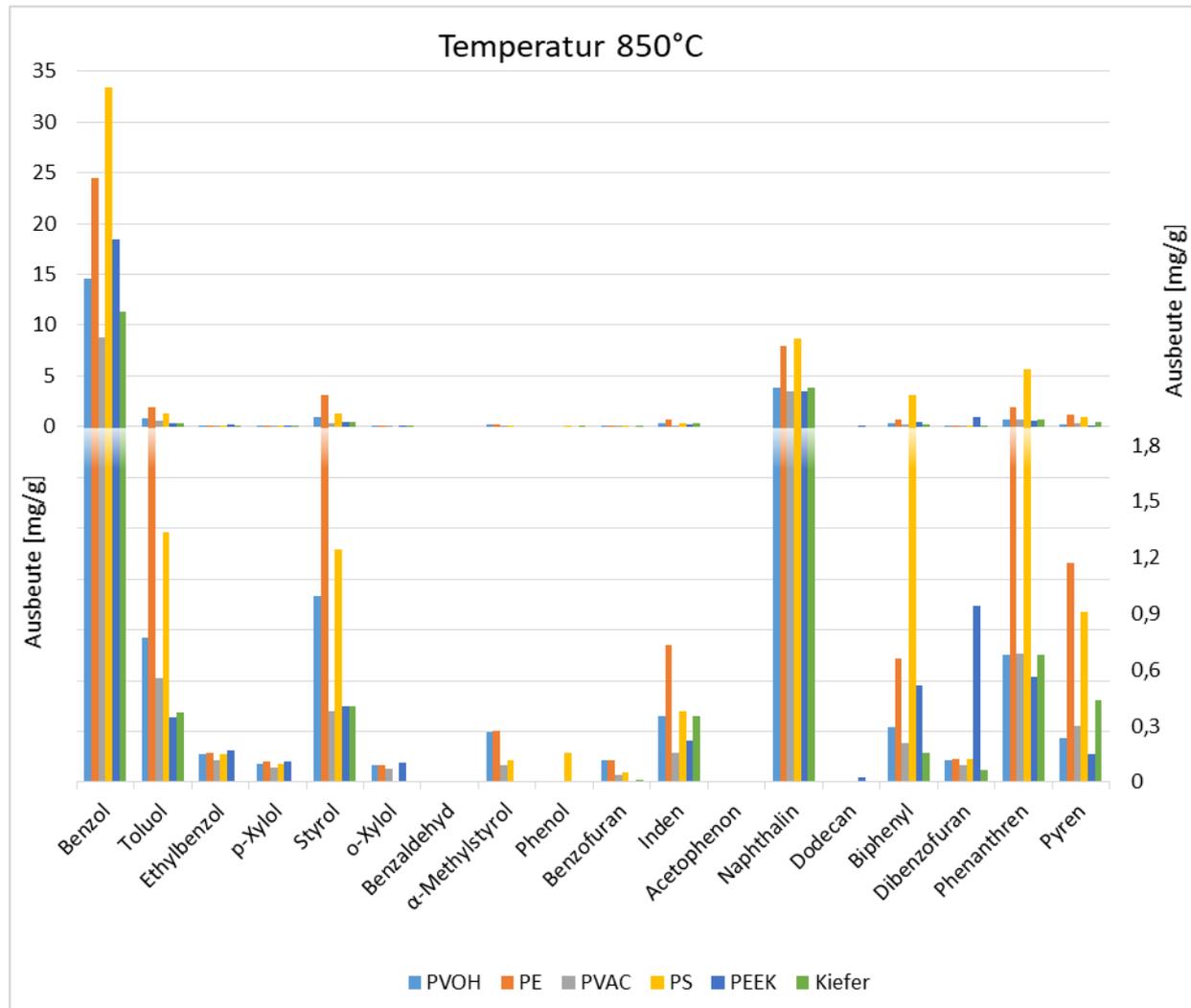


Abbildung 87. Vergleich der Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten von verschiedenen synthetischen Polymeren und Kiefernholz bei 850 °C mit Gesamtübersicht im oberen Teil und Detailansicht der geringeren Ausbeuten im unteren Teil

Polyethylen und Styrol ergeben noch deutlich höhere Gehalte von Benzol, Naphthalin, Phenanthren und Pyren bei dieser Temperatur. Auch hier ist wieder auf die höhere Anzahl von Kohlenstoffatomen bezogen auf die Molekülmasse, als Erklärung für diesen Umstand zu verweisen (Kapitel 5.3.3).

Zusammenfassend ist bei geringeren Temperaturen von 550 bis 650 °C eine Unterscheidung von synthetischen Polymeren zu Kiefernholz gut möglich, vor allem qualitativ durch eine Vielzahl von sauerstoffhaltigen Produkten. Bei höheren Temperaturen von 750 bis 850 °C sind qualitative Unterschiede nicht mehr festzustellen und nur quantitative Unterschiede bleiben vorhanden. Dabei ist auch die Differenzierung von sauerstoffhaltigen Polymeren über quantitative Unterschiede nur dann gegeben, wenn besondere Strukturelemente wie im PEEK (Kapitel 5.3.4) auftreten, da sich die Produkte von Kiefernholz, Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol nicht eindeutig unterscheiden lassen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Gewinnung von Brandzersetzungsprodukten bei unterventilierten Bedingungen über eine VCI-Verbrennungsapparatur und die Identifizierung und Quantifizierung der spezifischen Verbindungen mithilfe einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung.

Die Gewinnung der Brandzersetzungsprodukte wurde zunächst über die Anpassung der Probenapparatur optimiert, wodurch sich ein größerer Probendurchsatz bei gleichem Zeitaufwand realisieren lässt (Kapitel 5.1).

Durch die Untersuchung von synthetischen Polymeren konnte der Einfluss der aromatischen Verbindungen in Bezug auf das Produktspektrum aufgezeigt werden, im Vergleich zu aliphatischen Systemen. Dabei ergibt sich, dass durch die aromatische Struktur die ein-, zwei- und dreikernigen aromatischen Ringsysteme in begünstigter Weise gebildet werden (Kapitel 5.3.1 und 5.3.2). Der Vergleich mit sauerstoffhaltigen Polymeren ergab allgemein geringere Ausbeuten von Kohlenwasserstoffen bei der Zersetzung. Weiterhin führten sauerstoffhaltige Polymere nicht zwangsläufig zu einer größeren Anzahl an sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen. Dabei entstand bei der Verbrennung von oxidierten aromatischen Systemen wie PEEK eine große Ausbeute an sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, während die aliphatischen oxidierten Systeme PVOH und PVAC dies nicht reproduzierten (Kapitel 5.3.3 und 5.3.4).

Die thermische Behandlung von Holz weit unter typischen Verbrennungstemperaturen (<250 °C) ergab ein Produktspektrum von Aldehyden, Ketonen, Säuren und Furanen. Daneben traten noch holztypische Terpene wie das α -Pinen auf. Aromatische Verbindungen waren zu diesen Bedingungen nur in geringem Maße festzustellen (Kapitel 5.5.2).

Der Einfluss der Holzart, unter den hier untersuchten Bedingungen, zeigte sich nur in quantitativer Weise, jedoch konnte qualitativ keine Unterscheidung stattfinden. Die Brandzersetzungsprodukte von den beiden Nadelhölzern Fichte und Kiefer zeigten starke Übereinstimmung. Dahingegen sind abweichende Ausbeuten nur in dem Laubholz Buche festzustellen (Kapitel 5.6.1).

Die thermische Zersetzung von diversen Grundeinheiten des Holzes zeigt auf, dass sich bestimmte Produkte aus den drei Hauptkomponenten des Holzes Cellulose, Hemicellulose und Lignin ableiten lassen. So ist die Bildung von Furfural signifikant begünstigt bei der Verbrennung vom Zucker Xylose, der in Hemicellulose vorkommt. Die Entstehung von Kresol geht vornehmlich aus dem Lignin hervor, während die Bildung von Levoglucosan überwiegend der Cellulose zugewiesen werden kann (Kapitel 5.6.2).

Die Brandzersetzungsprodukte von Holz ergeben sich als ein vielfältiges Gemisch von einkernigen Aromaten, polyzyklischen Aromaten, oxidierten Aromaten, Furanen, Kohlenwasserstoffen und oxidierten Kohlenwasserstoffen. Der Gehalt der jeweiligen Produkte korrelierte stark mit der Verbrennungstemperatur. Niedrige Temperaturen im Bereich von 400 bis 500 °C führen zu Furanen und sauerstoffhaltigen Aromaten. Die Temperaturerhöhung bis 650 °C führt zu starkem Anstieg der einkernigen, zweikernigen und sauerstoffhaltigen Aromaten. Der hohe Temperaturbereich von über 700 °C ist dadurch gekennzeichnet, dass die Ausbeuten an PAKs zunehmen, während die übrigen Produkte stark abnehmen, mit Ausnahme von Benzol. Dabei ist auch innerhalb einer Produktklasse, wie den einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, differenziertes Verhalten gegenüber der Temperatur festzustellen. So fällt der Toluolgehalt bei 750 °C deutlich ab, während Benzol weiterhin stabil bleibt, welches auf die thermodynamische Begünstigung des Benzols zurückzuführen ist (Kapitel 5.7.1).

Der Vergleich von synthetischen Polymeren mit Kiefernholz zeigt auf, dass die größten Unterschiede in der Produktzusammensetzung bei niedrigen und mittleren Temperaturen von 400–650 °C erreicht werden. Bei diesen Bedingungen bilden sich insbesondere Verbindungen, die aus der chemischen Struktur der Polymere abgeleitet werden können (Kapitel 5.8.1 und 5.8.2). Dieses charakteristische Produktspektrum geht bei höheren Temperaturen verloren und die gebildeten Produkte sind einheitlich (Kapitel 5.8.3 und 5.8.4).

Weiterhin ist zu beobachten, dass eine Reihe von Produkten, die sich aus der Struktur des Holzes ableiten, nicht ausschließlich bei diesem auftreten. So lassen sich Cyclopenten, Kresole und Xylenole in Spuren auch in den synthetischen Polymeren nachweisen. Damit ist eine Differenzierung von Holz zu anderen Polymeren nur bei Kenntnis über die vorhandenen Polymere oder die Gehaltsunterschiede der jeweiligen Verbindungen gegeben (Kapitel 5.8.1).

Die hier dargestellte Methode liefert einen bedeutenden Beitrag, die Mechanismen der Verbrennung und die bei ihr entstehenden Produkte im Labormaßstab aufzuklären, was einen ökonomischen und ökologischen Gewinn bedeutet. Damit verbunden ist das Potenzial, die Gefahr von Bränden besser einschätzen zu können und präventive Maßnahmen zu entwickeln.

7 Ausblick

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Erstellung von Brandzersetzungsprodukten ist mit geringen Kosten- und Zeitaufwand verbunden und kann deshalb auch in weiteren Untersuchungen Anwendung finden. Zur Folgeuntersuchung kann die Luftströmung variiert werden, um Ergebnisse für verschiedene Äquivalenzverhältnisse von Sauerstoff und Luft zu erlangen. Die auf diesem Weg erhaltenen Daten können mit den hier präsentierten Ergebnissen zu einem umfassenden Brandzersetzungsspektrum ergänzt werden. Dabei ist zu beachten, dass bei höheren Flussraten von Luft gegebenenfalls die Dimensionen der Extraktionsapparatur angepasst werden sollten.

Für eine umfassendere Extraktion der Zersetzungsprodukte und Reduzierung der Probenvorbereitung wäre die Automatisierung beziehungsweise die Kopplung von Verbrennungsapparatur und Analysesystem erstrebenswert. Weiterhin würde die Einführung einer zweiten polaren GC-Säule sinnvoll sein, entweder als alternative Messmethode zur unpolaren GC-Säule oder als Zusammenführung in einem zweidimensionalen GC-System. Dies ermöglicht es, diverse Produkte zu bestimmen, die in dieser Arbeit nicht ermittelt werden konnten. Neben den hier untersuchten sauerstoffhaltigen Materialien ist zu klären, wie sich andere Heteroatome auf die Brandprodukte auswirken, wie etwa stickstoff-, halogen- und schwefelhaltige Materialien.

Die erzielten Ergebnisse sollten durch umfassende Realbrandversuche verifiziert werden, insbesondere unter dem Aspekt, ein möglichst großes Produktspektrum zu analysieren. Damit eine gute Vergleichbarkeit gewährleistet ist, sollten die Brandversuche bei verschiedenen Temperaturen stattfinden oder die Probennahme bei einer Vielzahl von Temperaturen erfolgen. Die so gewonnenen Daten können kritische Unterschiede zwischen Labormethode und Realbrandversuchen aufzeigen und zur Verbesserung der Labormethode beitragen.

In Zukunft sollten die thermodynamischen Daten von beim Verbrennungsprozess stattfindenden Teilreaktionen wie auch Radikalen und Zwischenprodukten besser erforscht werden. Denn zu einigen Verbindungen, die in dieser Arbeit vorgefunden wurden, waren keine thermodynamischen Daten verfügbar.

Der Vergleich mit softwaregestützten Simulationen kann Anwendung finden, um experimentelle Daten mit Ergebnissen von aktuellen Reaktionsmodellen abzugleichen und gegebenenfalls eine Verbesserung der Simulationen durch Ergänzung der Datensätze zu gewährleisten.

8 Literaturverzeichnis

1. R. Wrangham, R. Carmody
Human adaptation to the control of fire
In: *Evol. Anthropol.* 19 (5) 2010 S. 187–199. DOI: 10.1002/evan.20275
2. P. M. Santi, F. K. Rengers
Wildfire and Landscape Change In: Reference Module in Earth Systems and
Environmental Sciences
Elsevier 2020
3. S. Festag
Sulzburger Studie zur Einführungspflicht von Rauchwarnmeldern – Eine Analyse der
Brand- opferanzahl von 1998 bis 2010 zur risikologischen Effektivität der
Rauchwarnmelderpflicht.
Erich Schmitdt Verlag 2013
4. S. Festag, E. Döbbling
vfdb-Brandschadenstatistik
Untersuchung der Wirksamkeit von (anlagentechnischen) Brandschutzmaßnahmen
2020 S. 319
5. D. A. Purser
Toxic Combustion Product Yields as a Function of Equivalence Ratio and Flame
Retardants in Under-Ventilated Fires: Bench-Large-Scale Comparisons
In: *Polymers* 8 (9) 2016. DOI: 10.3390/polym8090330
6. T. Zellner, F. Eyer
Inhalationstrauma durch Rauchgas bei Bränden
In: *Notfall + Rettungsmedizin* 22 (4) 2019 S. 322–329. DOI: 10.1007/s10049-018-0450-7
7. M. Rogoff, F. Screve
Waste-To-energy
Elsevier 2019 S. 120
8. I. Džolev, M. Laban, S. Draganić
Survey based fire load assessment and impact analysis of fire load increment on fire
development in contemporary dwellings
In: *Safety Science* 135 2021 S. 105094. DOI: 10.1016/j.ssci.2020.105094
9. A. I. Bartlett, R. M. Hadden, L. A. Bisby
A Review of Factors Affecting the Burning Behaviour of Wood for Application to Tall
Timber Construction
In: *Fire Technol* 55 (1) 2019 S. 1–49. DOI: 10.1007/s10694-018-0787-y
10. W. Merz, H.-J. Neu, M. Kuck, K. Winkler, S. Gorbach, H. Muffler
Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen
In: *Z. Anal. Chem.* 325 (5) 1986 S. 449–460. DOI: 10.1007/BF00489134

11. J. Cizdziel, W.-Y. Chen
GC/MS for Combustion and Pyrolysis Research
In: Handbook of Combustion
12. A. Bwalya, G. Lougheed, A. Kashef, H. Saber
Survey Results of Combustible Contents and Floor Areas in Canadian Multi-Family Dwellings
In: *Fire Technol* 47 (4) 2011 S. 1121–1140. DOI: 10.1007/s10694-009-0130-8
13. E. Zalok, G. V. Hadjisophocleous, J. R. Mehaffey
Fire loads in commercial premises
In: *Fire Mater.* 33 (2) 2009 S. 63–78. DOI: 10.1002/fam.984
14. M. Rabnawaz, I. Wyman, R. Auras, S. Cheng
A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry
In: *Green Chem* 19 (20) 2017 S. 4737–4753. DOI: 10.1039/C7GC02521A
15. M. Al-Ali AlMa'adeed, I. Krupa
Polyolefin Compounds and Materials
Springer International Publishing 2016
16. E. Chiellini, R. Solaro
Biodegradable Polymers and Plastics
Springer US 2003
17. S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken
Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen
Springer Berlin Heidelberg 2014
18. K. J. Saunders
Organic Polymer Chemistry
Springer Netherlands 1988
19. C. Vasile, M. Pascu
Practical guide to polyethylene
RAPRA Technology 2005 S. 176.
20. A. J. Peacock
Handbook of polyethylene
Structures, properties, and applications Marcel Dekker 2000
(Plastics engineering, 57)
21. F. Ciardelli, M. Bertoldo, S. Bronco, E. Passaglia
Polymers from Fossil and Renewable Resources
Springer International Publishing 2019
22. J. Schellenberg
Syndiotactic polystyrene: synthesis, characterization, processing, and applications
John Wiley & Sons 2009

23. H. L. Jaffe, F. M. Rosenblum
Poly(Vinyl Alcohol) for Adhesives
In: Handbook of Adhesives: Springer US 1990 S. 401–407
24. K. J. Saunders
Poly(Vinyl Acetate) and Related Polymers In: Organic Polymer Chemistry: Springer
Netherlands 1988 S. 113–124
25. H. Baumann
Leime und Kontaktkleber
Springer 1967 S.161-209.
26. P. Eyerer, H. Schüle
Polymer Engineering 1 Einführung, Synthese, Eigenschaften
Springer Berlin Heidelberg 2020
27. DIN EN ISO 4589-3:2017-08, Kunststoffe- Bestimmung des Brennverhaltens durch den
Sauerstoff-Index_- Teil_3: Prüfung bei erhöhter Temperatur
28. P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth
Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften
Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005
29. C. Plomion, G. Leprovost, A. Stokes
Wood formation in trees
In: *Plant physiology* 127 (4) 2001 S. 1513–1523
30. D. S. Argyropoulos, S. B. Menachem
Lignin In: Biopolymers from Renewable Resources: Springer Berlin Heidelberg 1998
S. 292–322
31. L. A. Donaldson
Mechanical constraints on lignin deposition during lignification
In: *Wood Sci.Technol.* 28 (2) 1994. DOI: 10.1007/BF00192690
32. T. E. Timell
Recent progress in the chemistry and topochemistry of compression wood
In: *Wood Sci.Technol.* 16 (2) 1982 S. 83–122. DOI: 10.1007/BF00351097
33. M. Ek, G. Gellerstedt, G. Henriksson
Pulp and paper chemistry and technology
Walter de Gruyter 2009
34. G. Weissenböck
Ligninbiosynthese und Lignifizierung pflanzlicher Zellwände
In: *Biologie in unserer Zeit* 6 (5) 1976 S. 140–147. DOI: 10.1002/biuz.19760060504
35. T. E. Timell, E. Sjöström, R. Alén
Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking
Springer Berlin Heidelberg 1999

36. H. M. Bunbury
Die trockene Destillation des Holzes
Springer Berlin Heidelberg 1925
37. J. C. F. Walker
Primary Wood Processing
Springer Netherlands 2006
38. A. C. O'Sullivan
Cellulose: the structure slowly unravels
In: *Cellulose* 4 (3) 1997 S. 173–207. DOI: 10.1023/A:1018431705579
39. E. E. Berkley
Cotton – A Versatile Textile Fiber
In: *Textile Research Journal* 18 (2) 1948 S. 71–88. DOI: 10.1177/004051754801800201
40. S. Winter
Brandschutz im Holzbau im Brandschutz im Holzbau im Vergleich zu anderen
Bauweisen
In: *10. Internationales Holzbau-Forum* 2004
41. T. E. Timell, T. Higuchi
Biochemistry and Molecular Biology of Wood
Springer Berlin Heidelberg 1997
42. P. K. Srivastava, M. Kapoor
Production, properties, and applications of endo- β -mannanases
In: *Biotechnology advances* 35 (1) 2017 S. 1–19. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.11.001
43. P. Nuhn, L. Wessjohann
Naturstoffchemie Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe. 4., neu bearb.
Aufl. Hirzel 2006 656.
44. G.-Q. Fu, Y.-J. Hu, J. Bian, M.-F. Li, F. Peng, R.-C. Sun
Isolation, Purification, and Potential Applications of Xylan In: *Production of Materials
from Sustainable Biomass Resources*, Bd. 9: Springer Singapore (Biofuels and
Biorefineries) 2019 S. 3–35
45. T. E. Timell, J. F. Siau
Transport Processes in Wood
Springer Berlin Heidelberg 1984
46. L. Kang, Y. Y. Lee, S.-H. Yoon, A. J. Smith, G. A. Krishnagopalan
Ethanol production from the mixture of hemicellulose prehydrolysate and paper
sludge
In: *BioResources* 7 (3) 2012 S. 3607–3626
47. H. Hatakeyama, T. Hatakeyama
Lignin Structure, Properties, and Applications In: *Biopolymers*, Bd. 232: Springer
Berlin Heidelberg 2010 S. 1–63

48. S. Kobayashi, K. Müllen
Encyclopedia of polymeric nanomaterials
Springer 2015
49. H. Erdtman
Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions
In: *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* 10 (3) 1972 S. 228–230. DOI: 10.1002/pol.1972.110100315
50. A. Abe, K. Dusek, S. Kobayashi
Biopolymers
Springer Berlin Heidelberg 2010
51. D. Drysdale
An Introduction to Fire Dynamics
John Wiley & Sons, Ltd 2011
52. A. Tewarson, F. Jiang, T. Morikawa
Ventilation-controlled combustion of polymers
In: *Combustion and Flame* 95 (1-2) 1993 S. 151–169. DOI: 10.1016/0010-2180(93)90058-B
53. I. Glassman, R. Yetter, N. Glumac
Combustion
Elsevier 2014
54. J. Warnatz
Chemistry of high temperature combustion of alkanes up to octane
In: *Symposium (International) on Combustion* 20 (1) 1985 S. 845–856. DOI: 10.1016/S0082-0784(85)80574-9
55. D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just et al.
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1
In: *Combustion and Flame* 98 (1-2) 1994 S. 59–79. DOI: 10.1016/0010-2180(94)90198-8
56. J. F. Griffiths, J. A. Barnard
Flame and Combustion, 3rd Edition
Taylor & Francis 1995
57. V. Babrauskas
Ignition of Wood: A Review of the State of the Art
In: *Journal of Fire Protection Engineering* 12 (3) 2002 S. 163–189. DOI: 10.1177/10423910260620482
58. J. Biet, M. H. Hakka, V. Warth, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc
Experimental and Modeling Study of the Low-Temperature Oxidation of Large Alkanes
In: *Energy Fuels* 22 (4) 2008 S. 2258–2269. DOI: 10.1021/ef8000746
59. F. Battin-Leclerc, O. Herbinet, P.-A. Glaude, R. Fournet, Z. Zhou, L. Deng et al.
Experimental confirmation of the low-temperature oxidation scheme of alkanes
In: *Angewandte Chemie* 49 (18) 2010 S. 3169–3172. DOI: 10.1002/anie.200906850

60. O. Herbinet, F. Battin-Leclerc
Progress in Understanding Low-Temperature Organic Compound Oxidation Using a Jet-Stirred Reactor
In: *Int. J. Chem. Kinet.* 46 (10) 2014 S. 619–639. DOI: 10.1002/kin.20871
61. J. Bugler, K. P. Somers, E. J. Silke, H. J. Curran
Revisiting the Kinetics and Thermodynamics of the Low-Temperature Oxidation Pathways of Alkanes: A Case Study of the Three Pentane Isomers
In: *J. Phys. Chem. A* 119 (28) 2015 S. 7510–7527. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b00837
62. R. W. Walker, C. Morley
Chapter 1 Basic chemistry of combustion In: *Low-Temperature Combustion and Autoignition*, Bd. 35: Elsevier (Comprehensive Chemical Kinetics) 1997 S. 1–124
63. L. Ruwe, L. Cai, J. Wullenkord, S. C. Schmitt, D. Felsmann, M. Baroncelli et al.
Low- and high-temperature study of n-heptane combustion chemistry
In: *Proceedings of the Combustion Institute* 38 (1) 2021 S. 405–413. DOI: 10.1016/j.proci.2020.07.007
64. R. Hull, A. Stec
Polymers and fire: Chemical and physical processes
In: *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms* 2009 S. 1–14
65. C. L. Beyler, M. M. Hirschler
Thermal decomposition of polymers
In: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* 2002 S. 111–131
66. A. Witkowski, A. A. Stec, T. R. Hull
Thermal Decomposition of Polymeric Materials In: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*: Springer New York 2016 S. 167–254
67. R. A. Hawley-Fedder, M. L. Parsons, F. W. Karasek
Products obtained during combustion of polymers under simulated incinerator conditions
In: *Journal of Chromatography A* 315 1984 S. 201–210. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)90737-X
68. T. Ueno, E. Nakashima, K. Takeda
Quantitative analysis of random scission and chain-end scission in the thermal degradation of polyethylene
In: *Polymer Degradation and Stability* 95 (9) 2010 S. 1862–1869. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.020
69. T. Panagiotou, Y. Lenvendis
Observations on the Combustion of Polymers (Plastics): From Single Particles to Groups of Particles
In: *Combustion Science and Technology* 137 (1-6) 1998 S. 121–147. DOI: 10.1080/00102209808952048

70. L. Wheatley, Y. A. Levendis, P. Vouros
Exploratory study on the combustion and PAH emissions of selected municipal waste plastics
In: *Environmental Science & Technology* 27 (13) 1993 S. 2885–2895. DOI: 10.1021/es00049a032
71. J. L. Gurman, L. Baier, B. C. Levin
Polystyrenes: A review of the literature on the products of thermal decomposition and toxicity
In: *Fire Mater.* 11 (3) 1987 S. 109–130. DOI: 10.1002/fam.810110302
72. B. E. Shemwell, Y. A. Levendis
Particulates generated from combustion of polymers (plastics)
In: *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* 50 (1) 2000 S. 94–102. DOI: 10.1080/10473289.2000.10463994
73. H. F. Mark, S. M. Atlas, S. W. Shalaby, E. M. Pearce
Combustion of Polymers and Its Retardation In: *Flame-Retardant Polymeric Materials*: Springer US 1975 S. 1–17
74. P. Kusch
Introductory Chapter: Analytical Pyrolysis-Gas Chromatography/ Mass Spectrometry of Polymeric Materials
In: *Analytical Pyrolysis*: IntechOpen 2019
75. B. Rimez, H. Rahier, G. van Assche, T. Artoos, M. Biesemans, B. van Mele
The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism
In: *Polymer Degradation and Stability* 93 (4) 2008 S. 800–810. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.010
76. C. J. Tsai, L. H. Perng, Y. C. Ling
A study of thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) using stepwise pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry
In: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (18) 1997 S. 1987–1995. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(199712)11:18<1987::AID-RCM100>3.0.CO;2-Q
77. M. Day, J. D. Cooney, D. M. Wiles
The thermal degradation of poly(aryl–ether–ether–ketone) (PEEK) as monitored by pyrolysis–GC/MS and TG/MS
In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 18 (2) 1990 S. 163–173. DOI: 10.1016/0165-2370(90)80005-9
78. P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, M. Percy
Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies
In: *Polymer Degradation and Stability* 95 (5) 2010 S. 709–718. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.024

79. T. Morikawa
Evolution of Soot and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Combustion and Pyrolysis of Polymers and Low Molecular Weight Hydrocarbons
In: *Fire Science and Technology* 4 (1) 1984 S. 27–35. DOI: 10.3210/fst.4.27
80. H. W. Emmons, A. Atreya
The science of wood combustion
In: *Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences* 5 (4) 1982 S. 259. DOI: 10.1007/BF02904581
81. S. Sinha, A. Jhalani, R. M R, A. Ray
Modeling of pyrolysis in wood: A review
In: *J. Solar Energy Society of India* 10 2000 S. 41–62
82. M. Dall'Ora
Reactivity and burnout of wood fuels
TU Denmark 2011
83. G. Garrote, H. Domínguez, J. C. Parajó
Interpretation of deacetylation and hemicellulose hydrolysis during hydrothermal treatments on the basis of the severity factor
In: *Process Biochemistry* 37 (10) 2002 S. 1067–1073. DOI: 10.1016/S0032-9592(01)00315-6
84. P. R. Patwardhan, R. C. Brown, B. H. Shanks
Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose
In: *ChemSusChem* 4 (5) 2011 S. 636–643. DOI: 10.1002/cssc.201000425
85. J.-S. Kim, G.-G. Choi
Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for Biochemical Production In: *Waste Biorefinery*: Elsevier 2018 S. 323–348
86. Soltes E.J. Elder T.J.
Organic Chemicals from Biomass Pyrolysis
CRC Press 2018 S.63-95.
87. D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele
Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review
In: *Energy Fuels* 20 (3) 2006 S. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397
88. F. Shafizadeh, R. H. Furneaux, T. G. Cochran, J. P. Scholl, Y. Sakai
Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials
In: *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (12) 1979 S. 3525–3539. DOI: 10.1002/app.1979.070231209
89. I. Itabaiana Junior, M. Avelar do Nascimento, R. O. M. A. de Souza, A. Dufour, R. Wojcieszak
Levoglucosan: a promising platform molecule?
In: *Green Chem* 22 (18) 2020 S. 5859–5880. DOI: 10.1039/D0GC01490G

90. C. Berrueco, F. J. Mastral, E. Esperanza, J. Ceamanos
Production of Waxes and Tars from the Continuous Pyrolysis of High Density Polyethylene. Influence of Operation Variables
In: *Energy Fuels* 16 (5) 2002 S. 1148–1153. DOI: 10.1021/ef020008p
91. C. Guizani, M. Jeguirim, S. Valin, L. Limousy, S. Salvador
Biomass Chars: The Effects of Pyrolysis Conditions on Their Morphology, Structure, Chemical Properties and Reactivity
In: *Energies* 10 (6) 2017 S. 796. DOI: 10.3390/en10060796
92. P.C. Lewellen, W.A. Peters, J.B. Howard
Cellulose pyrolysis kinetics and char formation mechanism
In: *Symposium (International) on Combustion* 16 (1) 1977 S. 1471–1480. DOI: 10.1016/S0082-0784(77)80429-3
93. L. Lowden, T. Hull
Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction
In: *Fire Sci Rev* 2 (1) 2013 S. 4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4
94. B. de Caprariis, M. L. Santarelli, M. Scarsella, C. Herce, N. Verdone, P. de Filippis
Kinetic analysis of biomass pyrolysis using a double distributed activation energy model
In: *J Therm Anal Calorim* 121 (3) 2015 S. 1403–1410. DOI: 10.1007/s10973-015-4665-2
95. M. A. Dietenberger, L. E. Hasburgh
Wood Products: Thermal Degradation and Fire
In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Elsevier 2016
96. H. Kawamoto
Lignin pyrolysis reactions
In: *J Wood Sci* 63 (2) 2017 S. 117–132. DOI: 10.1007/s10086-016-1606-z
97. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng
Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis
In: *Fuel* 86 (12-13) 2007 S. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013
98. L. Burhenne, M. Damiani, T. Aicher
Effect of feedstock water content and pyrolysis temperature on the structure and reactivity of spruce wood char produced in fixed bed pyrolysis
In: *Fuel* 107 2013 S. 836–847. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.01.033
99. T. H. Di Le, M.-T. Tsai
Experimental Assessment of the Fire Resistance Mechanisms of Timber-Steel Composites
In: *Materials (Basel, Switzerland)* 12 (23) 2019. DOI: 10.3390/ma12234003
100. A. F. Roberts
Problems associated with the theoretical analysis of the burning of wood
In: *Symposium (International) on Combustion* 13 (1) 1971 S. 893–903. DOI: 10.1016/S0082-0784(71)80090-5

101. B. Karlsson, J. G. Quintiere
Enclosure Fire
CRC Press 2000 315.
102. DIN EN ISO 13943, 2018-01, Brandschutz
103. DIN SPEC 18230-4, 2015-09, Baulicher Brandschutz im Industriebau – Teil 4:
Brandsimulation
104. B. Forell
A Methodology to assess Species Yields of Compartment Fires by means of an
extended Global Equivalence Ratio Concept
TU Braunschweig 2006
105. O. Aljumaiah, G. Andrews, B. Mustafa, H. Al-qattan, V. Shah, H. Phylaktou
Air Starved Wood Crib Compartment Fire Heat Release and Toxic Gas Yields
In: *Fire Saf. Sci.* 10 2011 S. 1263–1276. DOI: 10.3801/IAFSS.FSS.10-1263
106. H. Ingason, Y. Z. Li, A. Lönnemark
Tunnel Fire Dynamics
Springer New York 2015
107. Dietmar Hossler
Leitfaden Ingenieurmethoden des Brandschutzes
Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e. V.
108. M. Peatross, C. Beyler
Ventilation Effects On Compartment Fire Characterization
In: *Fire Saf. Sci.* 5 1997 S. 403–414. DOI: 10.3801/IAFSS.FSS.5-403
109. W. Pitts
The global equivalence ratio concept and the formation mechanisms of carbon
monoxide in enclosure fires
In: *Progress in Energy and Combustion Science* 21 (3) 1995 S. 197–237. DOI: 10.1016/0360-
1285(95)00004-2
110. V. Babrauskas, National Institute of Standards, Technology, B.F. Goodrich Company.
The Role of bench-scale test data in assessing real-scale fire toxicity
U.S. Dept. of Commerce, National Institute of Standards and Technology 1991 S.vi,
106 p.
111. Rory Hadden, Eric Mueller, Zakary Campbell-Lochrie, Carlos Walker-Ravena, Vasilis
Koutsomarkos, George Kanellopoulos, Christine Switzer
Combustion related fire products: a review
Ministry of Housing, Communities & Local Government 2020
112. C. Morley
The formation and destruction of hydrogen cyanide from atmospheric and fuel
nitrogen in rich atmospheric-pressure flames
In: *Combustion and Flame* 27 1976 S. 189–204. DOI: 10.1016/0010-2180(76)90022-5

113. Nitrogen Oxides
(Environmental Health Criteria 188)
World health organization 1997
114. P. Glarborg
Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems
In: *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (2) 2003 S. 89–113. DOI: 10.1016/S0360-1285(02)00031-X
115. J. C. Wakefield
A toxicological review of the products of combustion
Health Protection Agency, Centre for Radiation, Chemical and Environmental Hazards, Chemical Hazards and Poisons Division 2010 38.
116. A. Marongiu, T. Faravelli, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi
Thermal degradation of poly(vinyl chloride)
In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2) 2003 S. 519–553. DOI: 10.1016/S0165-2370(03)00024-X
117. C. J. Hilado, H. J. Cumming, C. J. Casey
Toxicity of pyrolysis gases from natural and synthetic materials
In: *Fire Technol* 14 (2) 1978 S. 136–146. DOI: 10.1007/BF02308908
118. K. Li, H. Li, N. Yan, T. Wang, W. Li, Q. Song
Conversion of methane to benzene in CVI by density functional theory study
In: *Scientific reports* 9 (1) 2019 S. 19496. DOI: 10.1038/s41598-019-56136-0
119. I. Da Costa, R. Fournet, F. Billaud, F. Battin-Leclerc
Experimental and modeling study of the oxidation of benzene
In: *Int. J. Chem. Kinet.* 35 (10) 2003 S. 503–524. DOI: 10.1002/kin.10148
120. S. O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester, R. Perry
A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior
In: *Water Air Soil Pollut* 60 (3-4) 1991 S. 279–300. DOI: 10.1007/BF00282628
121. Y. Zhang, Y. Li, P. Liu, R. Zhan, Z. Huang, H. Lin
Investigation on the chemical effects of dimethyl ether and ethanol additions on PAH formation in laminar premixed ethylene flames
In: *Fuel* 256 2019 S. 115809. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115809
122. M. Bundy, A. Hamins, E. L. Johnsson, S. C. Kim, G. H. Ko, D. B. Lenhert 2007
Measurements of heat and combustion products in reduced-scale ventilation-limited compartment fires. Gaithersburg, MD
123. D. T. Gottuk, B. Y. Lattimer
Effect of Combustion Conditions on Species Production In: *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*: Springer New York 2016 S. 486–528

124. C.-H. Hwang, A. Lock, M. Bundy, E. Johnsson, G. H. Ko
Studies on Fire Characteristics in Over- and Underventilated Full-scale
Compartments
In: *Journal of Fire Sciences* 28 (5) 2010 S. 459–486. DOI: 10.1177/0734904110363106
125. DIN 53436, 2015-12 Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte von Werkstoffen
für ihre analytisch-toxikologische Prüfung
126. J. Pauluhn
A Retrospective Analysis of Predicted and Observed Smoke Lethal Toxic Potency
Values
In: *Journal of Fire Sciences* 11 (2) 1993 S. 109–130. DOI: 10.1177/073490419301100201
127. VDI-Richtlinie 3513, 2014-03, Schwebekörperdurchflussmesser -
Berechnungsverfahren Blatt 1
128. S. Adrian
Untersuchungen der thermischen Verbrennungsprodukte von sauerstoffhaltigen
Polymeren bei unterventilierten Bedingungen
Bergische Universität Wuppertal 2020
129. J. Theisen, W. Funcke, S. Hamm
Untersuchung der möglichen Umweltgefährdung beim Brand von Kunststoffen
(Forschungsbericht 104 09 222) 1991
130. A. Bräutigam
Einflüsse der Brandgutzusammensetzung und der Verbrennungsbedingungen auf die
Entstehung mittel- und schwerflüchtiger organischer Brandrauchinhalstoffe
Ruhr-Universität Bochum 2000
131. G. W. Ehrenstein
Massenanalyse
Hanser 2020
132. P. J. Haines
Thermal Methods of Analysis
Springer Netherlands 1995
133. A. Kettrup
Thermogravimetrie — Differenzthermoanalyse In: *Analytiker-Taschenbuch*, Bd. 4:
Springer Berlin Heidelberg (*Analytiker-Taschenbuch*) 1984 S. 85–106
134. K. Dettmer-Wilde, W. Engewald
Practical Gas Chromatography
Springer Berlin Heidelberg 2014
135. M. H. Gey
Instrumentelle Analytik und Bioanalytik
Springer Berlin Heidelberg 2015

136. J. H. Gross
Massenspektrometrie
Springer Berlin Heidelberg 2019
137. H.-J. Hübschmann
Handbook of GC/MS Fundamentals and applications
Wiley-VCH 2015
138. W. Yuan, Y. Li, F. Qi
Challenges and perspectives of combustion chemistry research
In: *Sci. China Chem.* 60 (11) 2017 S. 1391–1401. DOI: 10.1007/s11426-017-9066-9
139. C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi
GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood
In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (14) 2003 S. 3190–3202. DOI: 10.1021/ie030066d
140. O. Faix, D. Meier, I. Fortmann
Thermal degradation products of wood
In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 48 (9) 1990 S. 351–354. DOI: 10.1007/BF02639897
141. P. Muley, C. Henkel, K. Abdollahi, C. Marculescu, D. Boldor
A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor
In: *Energy Conversion and Management* 117 2016 S. 273–280. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.041
142. O. Wienhaus
Modifizierung des Holzes durch eine milde Pyrolyse - abgeleitet aus den allgemeinen Prinzipien der Thermolyse des Holzes
In: *Wissenschaftl. Z. Tech. Univ. Dresd* 48 (2) 1999 S. 17–22
143. A. Eberheim
Qualifizierung von Halbleiter-Gassensoren für die Detektion spezifischer organischer Rauchgaskomponenten
Justus-Liebig-Universität Gießen 2003
144. A. Lingens
Untersuchung des Abbrandes und der Brandgase ausgewählter Holzarten in Abhängigkeit vom chemischen und strukturellen Holzaufbau
Technische Universität München 2003
145. DIN EN 13183-1:2002-07, Feuchtegehalt eines Stückes Schnittholz_- Teil_1:
Bestimmung durch Darrverfahren
146. R. Goertz
Analytik und Systematisierung der organischen Brandrauchinhaltsstoffe
Ruhr Universität Bochum 1997

147. Mettler Toledo
STARe Software User Handbook Version12.00 2012
148. Shimadzu Corporation
GCMS-QP2020 Instruction Manual 2016
149. A. A. Stec, T. R. Hull, K. Lebek, J. A. Purser, D. A. Purser
The effect of temperature and ventilation condition on the toxic product yields from burning polymers
In: *Fire Mater.* 32 (1) 2008 S. 49–60. DOI: 10.1002/fam.955
150. S. T. Lazar, B. A. Howell, Y. G. Daniel, K. J. Li
Thermal decomposition of poly(styrene) in the presence of a hydrogen atom transfer agent
In: *J Therm Anal Calorim* 127 (1) 2017 S. 969–974. DOI: 10.1007/s10973-016-5777-z
151. Y. Liu, S. Guo, J. Qian
Study on the decomposition kinetics of polystyrene by using sequential pyrolysis Gas Chromatograph
In: *Petroleum Science and Technology* 17 (9-10) 1999 S. 1089–1105. DOI: 10.1080/10916469908949767
152. W. Yuan, Y. Li, P. Dagaut, J. Yang, F. Qi
Experimental and kinetic modeling study of styrene combustion
In: *Combustion and Flame* 162 (5) 2015 S. 1868–1883. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.12.008
153. T. A. G. Duarte, A. C. Estrada, M. M. Q. Simões, I. C. M. S. Santos, A. M. V. Cavaleiro, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro
Homogeneous catalytic oxidation of styrene and styrene derivatives with hydrogen peroxide in the presence of transition metal-substituted polyoxotungstates
In: *Catal. Sci. Technol.* 5 (1) 2015 S. 351–363. DOI: 10.1039/c4cy00702f
154. C. K. Westbrook, W. J. Pitz, H. J. Curran
Chemical kinetic modeling study of the effects of oxygenated hydrocarbons on soot emissions from diesel engines
In: *J. Phys. Chem. A* 110 (21) 2006 S. 6912–6922. DOI: 10.1021/jp056362g
155. L. Xu, F. Yan, Y. Wang, S. H. Chung
Chemical effects of hydrogen addition on soot formation in counterflow diffusion flames: Dependence on fuel type and oxidizer composition
In: *Combustion and Flame* 213 2020 S. 14–25. DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.11.011
156. J. C. F. Walker
The drying of timber In: *Primary Wood Processing*: Springer Netherlands 1993 S. 247–284
157. R. C. Pettersen
The chemical composition of wood
In: *The chemistry of solid wood* 207 1984 S. 57–126

158. R. J. Thomas
Wood: Structure and Chemical Composition In: Wood Technology: Chemical Aspects,
Bd. 43: American Chemical Society 1977 S. 1–23
159. J. F. Siau
Wood Structure and Chemical Composition In: Transport Processes in Wood, Bd. 2:
Springer Berlin Heidelberg 1984 S. 35–72
160. R. M. Rowell
Handbook of wood chemistry and wood composites
CRC Press 2013
161. H. F. Linskens, J. F. Jackson, H.-F. Linskens, J. F. Jackson
Cell Components
Springer Berlin Heidelberg 1985
162. L. Gašparovič, Z. Koreňová, L. Jelemenský
Kinetic study of wood chips decomposition by TGA
In: *Chemical Papers* 64 (2) 2010. DOI: 10.2478/s11696-009-0109-4
163. R. Barzegar, A. Yozgatligil, H. Olgun, A. T. Atimtay
TGA and kinetic study of different torrefaction conditions of wood biomass under air
and oxy-fuel combustion atmospheres
In: *Journal of the Energy Institute* 93 (3) 2020 S. 889–898. DOI: 10.1016/j.joei.2019.08.001
164. M. X. Fang, D. K. Shen, Y. X. Li, C. J. Yu, Z. Y. Luo, K. F. Cen
Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen
concentrations by using TG-FTIR analysis
In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 77 (1) 2006 S. 22–27. DOI:
10.1016/j.jaap.2005.12.010
165. R. D. Aines, G. R. Rossman
Water in minerals? A peak in the infrared
In: *J. Geophys. Res.* 89 (B6) 1984 S. 4059–4071. DOI: 10.1029/JB089iB06p04059
166. T. Hecht
Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie
Springer Fachmedien Wiesbaden 2019 S. 28.
167. I. Fleming, D. Williams
Spectroscopic Methods in Organic Chemistry
Springer International Publishing 2019
168. K. Granström
Emissions of volatile organic compounds from wood
Karlstad University 2005

169. S. Li, Y. Su, Y. Guo
Analysis of the volatile compounds in *Senecio scandens* Buch-Ham by gas chromatography-tandem mass spectrometry based on diversified scan technologies
In: *European journal of mass spectrometry* 17 (4) 2011 S. 353–363. DOI: 10.1255/ejms.1142
170. M. Risholm-Sundman, M. Lundgren, E. Vestin, P. Herder
Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood
In: *Holz als Roh-und Werkstoff* 56 (2) 1998 S. 125–129. DOI: 10.1007/s001070050282
171. O. Wilke, K. Wiegner, O. Jann, D. Brödner, H. Scheffer
Emissionsverhalten von Holz und Holzwerkstoffen
Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau 2012
172. L. Xue, Z. Zhao, Y. Zhang, D. Chu, J. Mu
Analysis of Gas Chromatography-Mass Spectrometry Coupled with Dynamic Headspace Sampling on Volatile Organic Compounds of Heat-Treated Poplar at High Temperatures
In: *BioResources* 11 (2) 2016. DOI: 10.15376/biores.11.2.3550-3560
173. M. Hajaligol, B. Waymack, D. Kellogg
Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials
In: *Fuel* 80 (12) 2001 S. 1799–1807. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00063-1
174. T. Zhang, G. Mu, S. Zhang, J. Hou
Formation pathways of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in butane or butadiene flames
In: *RSC Adv.* 11 (10) 2021 S. 5629–5642. DOI: 10.1039/D0RA08744K
175. L. Devi, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen
Decomposition of Naphthalene as a Biomass Tar over Pretreated Olivine: Effect of Gas Composition, Kinetic Approach, and Reaction Scheme
In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (24) 2005 S. 9096–9104. DOI: 10.1021/ie050801g
176. B. A. Weggler, S. Ly-Verdu, M. Jennerwein, O. Sippula, A. A. Reda, J. Orasche et al.
Untargeted Identification of Wood Type-Specific Markers in Particulate Matter from Wood Combustion
In: *Environmental Science & Technology* 50 (18) 2016 S. 10073–10081. DOI: 10.1021/acs.est.6b01571
177. P. Finch
Carbohydrates
Springer Netherlands 1999
178. M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka
Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei
In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (1) 2011 S. 88–98. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.04.011

179. J. Huang, C. Liu, L. Ren, H. Tong, W. Li, D. Wu
Studies on pyrolysis mechanism of syringol as lignin model compound by quantum chemistry
In: *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 41 (6) 2013 S. 657–666. DOI: 10.1016/S1872-5813(13)60031-6
180. L. Wang, J. Li, Y. Chen, H. Yang, J. Shao, X. Zhang et al.
Investigation of the pyrolysis characteristics of guaiacol lignin using combined Py-GC × GC/TOF-MS and in-situ FTIR
In: *Fuel* 251 2019 S. 496–505. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.061
181. J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali, R. T. Raines
Synthesis of furfural from xylose and xylan
In: *ChemSusChem* 3 (11) 2010 S. 1268–1272. DOI: 10.1002/cssc.201000181
182. J. Zhang, J. Luo, D. Tong, L. Zhu, L. Dong, C. Hu
The dependence of pyrolysis behavior on the crystal state of cellulose
In: *Carbohydrate Polymers* 79 (1) 2010 S. 164–169. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.07.038
183. B. Hu, Q. Lu, X. Jiang, X. Dong, M. Cui, C. Dong, Y. Yang
Pyrolysis mechanism of glucose and mannose: The formation of 5-hydroxymethyl furfural and furfural
In: *Journal of Energy Chemistry* 27 (2) 2018 S. 486–501. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.11.013
184. F. Brandi, M. Bäuml, I. Shekova, V. Molinari, M. Al-Naji
5-Hydroxymethylfurfural Hydrodeoxygenation to 2,5-Dimethylfuran in Continuous-Flow System over Ni on Nitrogen-Doped Carbon
In: *Sustainable Chemistry* 1 (2) 2020 S. 106–115. DOI: 10.3390/suschem1020009
185. Y. Furutani, Y. Dohara, S. Kudo, J.-I. Hayashi, K. Norinaga
Theoretical Study on the Kinetics of Thermal Decomposition of Guaiacol and Catechol
In: *The journal of physical chemistry. A* 121 (44) 2017 S. 8495–8503. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b08112
186. G. Dai, Y. Zhu, J. Yang, Y. Pan, G. Wang, P. Reubroycharoen, S. Wang
Mechanism study on the pyrolysis of the typical ether linkages in biomass
In: *Fuel* 249 2019 S. 146–153. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.099
187. M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, P. A. Glaude
Kinetic Study of the Pyrolysis and Oxidation of Guaiacol
In: *The journal of physical chemistry. A* 122 (39) 2018 S. 7894–7909. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b06301
188. C. Liu, L. Ye, W. Yuan, Y. Zhang, J. Zou, J. Yang et al.
Investigation on pyrolysis mechanism of guaiacol as lignin model compound at atmospheric pressure
In: *Fuel* 232 2018 S. 632–638. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.05.162

189. Jun Wang, Gerardo Ferreiro, Henning Richter, Jack B. Howard, Yiannis A. Levendis, Joel Carlson
Comparative study on destruction of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of waste polystyrene
In: *Proceedings of the Combustion Institute* 29 (2) 2002 S. 2477–2484. DOI: 10.1016/S1540-7489(02)80302-9
190. M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka
Pyrolysis and Secondary Reaction Mechanisms of Softwood and Hardwood Lignins at the Molecular Level
In: *Zero-Carbon Energy Kyoto 2010: Springer Japan* 2011 S. 129–135
191. Robert L. B., Stephen E. S.
Boiling Point Data
(NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology)
192. William E. W.
Retention Indices
(NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology)
193. E. Kováts
Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen. Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone
In: *HCA* 41 (7) 1958 S. 1915–1932. DOI: 10.1002/hlca.19580410703
194. National Institute of Standards and Technology
NIST Mass Spectrometry Data Center
In: *U.S. Department of Commerce*
195. I. Ziegler, R. Fournet, P. M. Marquaire
Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon
In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 73 (2) 2005 S. 212–247. DOI: 10.1016/j.jaap.2004.12.005
196. J. L. Emdee, K. Brezinsky, I. Glassman
A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K
In: *J. Phys. Chem.* 96 (5) 1992 S. 2151–2161. DOI: 10.1021/j100184a025
197. W. Yuan, Y. Li, P. Dagaut, J. Yang, F. Qi
Investigation on the pyrolysis and oxidation of toluene over a wide range conditions. I. Flow reactor pyrolysis and jet stirred reactor oxidation
In: *Combustion and Flame* 162 (1) 2015 S. 3–21. DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.07.009

198. O. Herbinet, B. Husson, M. Ferrari, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc
Low temperature oxidation of benzene and toluene in mixture with n-decane
In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (1) 2013 S. 297–305. DOI:
10.1016/j.proci.2012.06.005
199. F. Battin-Leclerc, R. Bounaceur, N. Belmekki, P. A. Glaude
Experimental and modeling study of the oxidation of xylenes
In: *Int. J. Chem. Kinet.* 38 (4) 2006 S. 284–302. DOI: 10.1002/kin.20160
200. W. Yuan, Y. Li, G. Pengloan, C. Togbé, P. Dagaut, F. Qi
A comprehensive experimental and kinetic modeling study of ethylbenzene
combustion
In: *Combustion and Flame* 166 2016 S. 255–265. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.01.026
201. I. V. Tokmakov, M. C. Lin
Combined Quantum Chemical/RRKM-ME Computational Study of the Phenyl +
Ethylene, Vinyl + Benzene, and H + Styrene Reactions +
In: *J. Phys. Chem. A* 108 (45) 2004 S. 9697–9714. DOI: 10.1021/jp049950n
202. M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, S. E. Stein
Effect of fuel structure on pathways to soot
In: *Symposium (International) on Combustion* 21 (1) 1988 S. 1067–1076. DOI:
10.1016/S0082-0784(88)80337-0
203. T.-C. Chu, Z. J. Buras, M. C. Smith, A. B. Uwagwu, W. H. Green
From benzene to naphthalene: direct measurement of reactions and intermediates of
phenyl radicals and acetylene
In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 21 (40) 2019 S. 22248–22258. DOI:
10.1039/C9CP04554F
204. S. Thomas, E. B. Ledesma, M. J. Wornat
The effects of oxygen on the yields of the thermal decomposition products of catechol
under pyrolysis and fuel-rich oxidation conditions
In: *Fuel* 86 (16) 2007 S. 2581–2595. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.02.003
205. M. Pelucchi, C. Cavallotti, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, E. Ranzi
Detailed kinetics of substituted phenolic species in pyrolysis bio-oils
In: *React. Chem. Eng.* 4 (3) 2019 S. 490–506. DOI: 10.1039/c8re00198g
206. S. W. Wagnon, S. Thion, E. J. Nilsson, M. Mehl, Z. Serinyel, K. Zhang et al.
Experimental and modeling studies of a biofuel surrogate compound: laminar
burning velocities and jet-stirred reactor measurements of anisole
In: *Combustion and Flame* 189 2018 S. 325–336. DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.10.020
207. Z. Tian, W. J. Pitz, R. Fournet, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc
A detailed kinetic modeling study of toluene oxidation in a premixed laminar flame
In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (1) 2011 S. 233–261. DOI:
10.1016/j.proci.2010.06.063

208. G. Vourliotakis, G. Skevis, M. A. Founti
A Detailed Kinetic Modeling Study of Benzene Oxidation and Combustion in Premixed Flames and Ideal Reactors
In: *Energy Fuels* 25 (5) 2011 S. 1950–1963. DOI: 10.1021/ef101712p
209. L. Pratali Maffei, M. Pelucchi, T. Faravelli, C. Cavallotti
Theoretical study of sensitive reactions in phenol decomposition
In: *React. Chem. Eng.* 5 (3) 2020 S. 452–472. DOI: 10.1039/c9re00418a
210. R. V. Kondapaneni, U. Virendra, S. Vedantam
Study of effect of parameters on separation of cresol isomers
In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (5) 2017 S. 5280–5284. DOI: 10.1016/j.jece.2017.10.001
211. M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka
Thermal reactivities of catechols/pyrogallols and cresols/xylenols as lignin pyrolysis intermediates
In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 92 (1) 2011 S. 76–87. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.04.012
212. X. Shi, Q. Wang, A. Violi
Chemical pathways for the formation of benzofuran and dibenzofuran in combustion
In: *Combustion and Flame* 212 2020 S. 216–233. DOI: 10.1016/j.combustflame.2019.10.008
213. S. Suzuki, S. Kiuchi, K. Kinoshita, Y. Takeda, K. Tanaka, M. Oguma
Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Oxygenated PAHs in the Oxidation of Ethylene Using a Flow Reactor
In: *Combustion Science and Technology* 2020 S. 1–27. DOI: 10.1080/00102202.2020.1771327
214. J. Moltó, B. López-Sánchez, D. Domene-López, A. I. Moreno, R. Font, M. G. Montalbán
Pollutant emissions during the pyrolysis and combustion of starch/poly(vinyl alcohol) biodegradable films
In: *Chemosphere* 256 2020 S. 127107. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127107
215. J. Würmel, J. M. Simmie, M. M. Losty, C. D. McKenna
Thermal Decomposition of 2(3H) and 2(5H) Furanones: Theoretical Aspects
In: *The journal of physical chemistry. A* 119 (26) 2015 S. 6919–6927. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04435
216. D. C. Olk, M. C. Dancel, E. Moscoso, R. R. Jimenez, F. M. Dayrit
Accumulation of Lignin Residues in Organic Matter Fractions of Lowland Rice Soils: A Pyrolysis-Gc-Ms Study
In: *Soil Science* 167 (9) 2002 S. 590–606. DOI: 10.1097/00010694-200209000-00004
217. C. P. Masuku
Pyrolysis of 2,3- and 2,4-xyleneol
In: *Fuel* 71 (5) 1992 S. 503–506. DOI: 10.1016/0016-2361(92)90146-F

218. R. Wandas, J. Surygala, E. Śliwka
Conversion of cresols and naphthalene in the hydroprocessing of three-component model mixtures simulating fast pyrolysis tars
In: *Fuel* 75 (6) 1996 S. 687–694. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00011-7
219. C. E. Rostad, W. E. Pereira
Kovats and lee retention indices determined by gas chromatography/mass spectrometry for organic compounds of environmental interest
In: *J. High Resol. Chromatogr.* 9 (6) 1986 S. 328–334. DOI: 10.1002/jhrc.1240090603
220. A. Lifshitz, A. Suslensky, C. Tamburu
Thermal reactions of 2,3-dihydrobenzofuran: Experimental results and computer modeling
In: *Proceedings of the Combustion Institute* 28 (2) 2000 S. 1733–1739. DOI: 10.1016/S0082-0784(00)80574-3
221. A. M. Mebel, A. Landera, R. I. Kaiser
Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene: From the Interstellar Medium to Combustion Flames
In: *J. Phys. Chem. A* 121 (5) 2017 S. 901–926. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b09735
222. J. Yang, M. Lu
Thermal growth and decomposition of methylnaphthalenes
In: *Environmental Science & Technology* 39 (9) 2005 S. 3077–3082. DOI: 10.1021/es048537q
223. W. Sun, A. Hamadi, S. Abid, N. Chaumeix, A. Comandini
Probing PAH formation chemical kinetics from benzene and toluene pyrolysis in a single-pulse shock tube
In: *Proceedings of the Combustion Institute* 38 (1) 2021 S. 891–900. DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.077
224. L. Zhao, R. I. Kaiser, B. Xu, U. Ablikim, M. Ahmed, D. Joshi et al.
Pyrene synthesis in circumstellar envelopes and its role in the formation of 2D nanostructures
In: *Nat Astron* 2 (5) 2018 S. 413–419. DOI: 10.1038/s41550-018-0399-y
225. D. S. N. Parker, R. I. Kaiser, B. Bandyopadhyay, O. Kostko, T. P. Troy, M. Ahmed
Unexpected chemistry from the reaction of naphthyl and acetylene at combustion-like temperatures
In: *Angewandte Chemie* 54 (18) 2015 S. 5421–5424. DOI: 10.1002/anie.201411987
226. J. D. Cox
The heats of combustion of phenol and the three cresols
In: *Pure and Applied Chemistry* 2 (1-2) 1961 S. 125–128. DOI: 10.1351/pac196102010125

227. X. Yang, Y. Zhao, W. Li, R. Li, Y. Wu
Unveiling the Pyrolysis Mechanisms of Hemicellulose: Experimental and Theoretical
Studies
In: *Energy Fuels* 33 (5) 2019 S. 4352–4360. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00482

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Zusammensetzung der Brandlast in kanadischen Mehrfamilienhäusern in Anlehnung an Referenz ^[12]	3
Abbildung 2: Bildung von Polyethylen aus Ethen ^[17]	4
Abbildung 3. Bildung von Polystyrol aus Styrol in Anlehnung an Referenz ^[22]	5
Abbildung 4. Sauerstoffhaltige synthetische Polymere in Anlehnung an Referenzen ^[24; 26]	6
Abbildung 5. Aufbau einer Holzzelle modifiziert nach Referenz ^[29]	7
Abbildung 6. Struktur der Cellulose in Anlehnung an Referenz ^[38]	9
Abbildung 7. Galactoglucomannan Struktur in Anlehnung an Referenz ^[42]	10
Abbildung 8. Xylan-Grundstruktur, die aus Xylosemonomeren aufgebaut ist, in Anlehnung an Referenz ^[44]	11
Abbildung 9. Mögliche Struktur des Lignins ^[48]	12
Abbildung 10. Monolignole als Lignin Grundeinheiten ^[5]	13
Abbildung 11. Bildung von Furfural aus Xylan durch Pyrolyse in Anlehnung an Referenzen ^[84; 85]	22
Abbildung 12. Bildung von Levoglucosan aus Cellulose durch Pyrolyse in Anlehnung an Referenzen ^[88; 89]	23
Abbildung 13. Massenverluste in Abhängigkeit der Temperatur bei Differentialthermogravimetrie von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in Olivenholz modifiziert nach Referenz ^[94]	24
Abbildung 14. Phenolische Verbindungen aus der Pyrolyse von Lignin in Anlehnung an Referenzen ^[96]	25
Abbildung 15. Zersetzungszone von verbranntem Holz modifiziert nach Referenz ^[99]	26
Abbildung 16. Brandphasen in ventiliertem und unterventiliertem Zustand modifiziert nach Referenz ^[106]	28
Abbildung 17. Bildung von Benzol aus Methan in Anlehnung an Referenz ^[118]	30
Abbildung 18. Mögliche Bildungswege von PAKs ausgehend von Benzol in Anlehnung in Referenz ^[121]	31
Abbildung 19. VCI-Verbrennungsapparat und schematische Ansicht ^[128]	33
Abbildung 20. Schematische Darstellung einer Gaschromatographie in Anlehnung an Referenz ^[134] ..	35
Abbildung 21. Schematische Darstellung eines Quadrupol-Massenspektrometers in Anlehnung an Referenz ^[136]	36
Abbildung 22. Vergleich von Silicagelröhrchen und Miniwaschflasche	46
Abbildung 23. Chromatogramm Polyethylen bei 550 °C	50
Abbildung 24. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von Polyethylen bei unterschiedlichen Temperaturen	54
Abbildung 25. Bildung von Ethylbenzol aus Styrol in Anlehnung an Referenz ^[152]	56
Abbildung 26. Bildung von Benzaldehyd aus Styrol durch Oxidation in Anlehnung an Referenz ^[152] ...	56
Abbildung 27. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von Polystyrol bei unterschiedlichen Temperaturen	57
Abbildung 28. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von PVOH bei unterschiedlichen Temperaturen	58
Abbildung 29. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von PVAC bei unterschiedlichen Temperaturen	59
Abbildung 30. Quantifizierte Brandzersetzungsprodukte von PEEK bei unterschiedlichen Temperaturen	61
Abbildung 31. Anteile von Lignin, Zellstoff und Begleitstoffen an den Holzproben	64
Abbildung 32. Massenverluste und Wärmestrom von Kiefernholzproben bei 0 ml O ₂ (schwarz), 1 ml O ₂ (rot) und 7 ml O ₂ (blau)	65
Abbildung 33. IR-Spektren der oben gezeigten TGA-Kurven	68
Abbildung 34. Flüchtige Bestandteile von Kiefernholz in Abhängigkeit der Temperatur	71

Abbildung 35. Vergleich der flüchtigen Bestandteile bei Temperaturen von 105 °C (0-300 k TIC) und 175 °C (0-2,25 m TIC)	72
Abbildung 36. Brandzersetzungsprodukte von Buchen-, Fichten- und Kiefernholz bei 600 °C	73
Abbildung 37. Hauptkomponenten der Brandzersetzung von Kiefern-, Fichten- und Buchenholz bei 700 °C	74
Abbildung 38. Unterschiede bei Stoffen mit geringen Gehalten bei der Brandzersetzung von Kiefer, Fichte und Buche bei 700 °C	75
Abbildung 39. Darstellung von Cellulose, Xylan und den Zuckermonomeren Glucose, Mannose, Galactose und Xylose in Anlehnung an Referenz ^[177]	76
Abbildung 40. Bildung von Furfural ausgehend von Xylose modifiziert nach Referenz ^[181]	77
Abbildung 41. Furfuralgehalte bei der Zersetzung diverser Zucker im Vergleich zu Kiefernholz bei 400 °C	78
Abbildung 42. Bildung von 2,5-Furandicarbaldehyd aus Glucose	78
Abbildung 43. Brandzersetzungsprodukte von diversen Zuckern im Vergleich zu Kiefernholz bei 400 °C	79
Abbildung 44. Struktur von 1,4:3,6-Dianhydro- α -d-glucopyranose und 2,3-Anhydro-d-mannosan	79
Abbildung 46. Brandzersetzungsprodukte von diversen Zuckern im Vergleich zu Kiefernholz bei 600 °C	80
Abbildung 45. Bildung von 2,5-Dimethylfuran und 5-Methylfurfural ausgehend von Glucose und Mannose als Stellvertreter für C6-Zucker modifiziert nach Referenzen ^[183; 184]	81
Abbildung 47. Gehalte von Verbindungen bei Guajacol und Kiefernproben bei unterschiedlichen Temperaturen	82
Abbildung 48. Bildung von Dibenzofuran aus Biphenyl-2,2'-diol unter Wasserabspaltung	83
Abbildung 49. Verhältnis der Stoffe bei Guajacolproben und Kiefernholzproben bei unterschiedlichen Temperaturen	84
Abbildung 50. Bildung von <i>o</i> -Kresol und Phenol aus Guajacol in Anlehnung an Referenz ^[187]	85
Abbildung 51. Verhältnis der Brandzersetzungsprodukte von Kiefer bezogen auf Guajacol (G.) und Syringol (S.) bei unterschiedlichen Temperaturen	86
Abbildung 52. Bildung von Cyclopenten-3-on und 2-Methyl-2-cyclopentenon ausgehend von Syringol	86
Abbildung 53. Bildung von 2,6-Xylenol aus Syringol durch Umlagerungen der Methoxygruppen modifiziert nach Referenz ^[190]	87
Abbildung 54. Hauptproduktgruppen der Brandzersetzungsprodukte nach Temperatur mit einkernigen Aromaten (1Kern A.), zweikernige Aromaten (2Kern A.), drei- und mehrkernigen Aromaten (3Kern A.), sauerstoffhaltigen Aromaten (ox. A.), Kohlenwasserstoffen(KW), Furanen, Säuren und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen (ox. KW)	92
Abbildung 55. Temperaturabhängige Ausbeuten der aromatischen Kohlenwasserstoffe	94
Abbildung 56. Temperaturabhängige Benzol ausbeuten in Kiefernholzproben	95
Abbildung 57. Temperaturabhängige Toluol ausbeuten in Kiefernholzproben	96
Abbildung 58. Thermische Zersetzungsprodukte von Benzol und Toluol modifiziert nach Referenz ^[195]	97
Abbildung 59. Gibbs-Energie in Abhängigkeit von der Temperatur für Zersetzungsreaktionen von Benzol und Toluol	98
Abbildung 60. Reaktionen des Benzol-Radikals in Bezug auf Abbildung 59	99
Abbildung 61. Reaktionen des Toluols und Toluol-Radikals in Bezug auf Abbildung 59	99
Abbildung 62. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur für Zersetzungsreaktion von Benzol und Toluol	100
Abbildung 63. Oxidationsreaktionen von Benzol und Toluol modifiziert nach Referenz ^[196]	101
Abbildung 64. Gibbs-Energien in Abhängigkeit der Temperatur von Oxidationsreaktionen von Toluol und Benzol	102
Abbildung 65. Reaktionen des Benzols und Toluols mit Sauerstoff in Bezug auf Abbildung 64	103

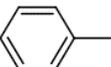
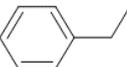
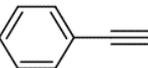
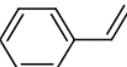
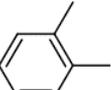
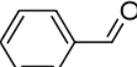
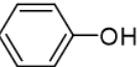
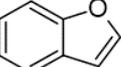
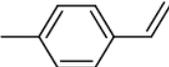
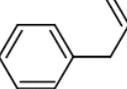
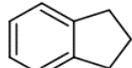
Abbildung 66. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur für Oxidation von Benzol und Toluol	104
Abbildung 67. Temperaturabhängige Styrolausbeuten bei der Zersetzung von Kiefernholzproben ..	105
Abbildung 68. Temperaturabhängige Xylolausbeuten bei der Zersetzung von Kiefernholzproben	106
Abbildung 69. Temperaturabhängige Ethylbenzolausbeuten von Kiefernholzproben	107
Abbildung 70. Bildung von Naphthalin aus Phenylacetylen in Anlehnung an Referenz ^[203]	108
Abbildung 71. Ausbeuten der sauerstoffhaltigen Verbindungen von Kiefernholzproben bei unterschiedlichen Temperaturen	109
Abbildung 72. Sauerstoffhaltige Verbindungen von Kiefernholz mit geringen Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen.....	112
Abbildung 73. Bildung von Dibenzofuran aus Benzofuran oder Biphenyl in Verbrennungen modifiziert nach Referenz ^[212]	113
Abbildung 74. Differenzierung von Furfural (96 u) und 2-Cyclopentenon (82 u)	115
Abbildung 75. Nicht kalibrierte sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe mit Gehalten im niedrigen und hohen Temperaturbereich bei Kiefernholz	116
Abbildung 76. Vergleich der Massenspuren 122, 131, 107 zur Identifikation von 2,6-Xylenol von Kiefernholzproben bei 600 °C	117
Abbildung 77. Nicht kalibrierten sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe mit Gehalten im mittleren Temperaturbereich bei Kiefernholz	118
Abbildung 78. Temperaturabhängige Naphthalinausbeuten bei der Verbrennung von Kiefernholzproben	120
Abbildung 79. Bildungswege von Naphthalin in Verbrennungen modifiziert nach Referenz ^[221]	121
Abbildung 80. Ausbeuten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Temperaturen bei der Verbrennung von Kiefernholz	122
Abbildung 81. Bildungswege für Phenanthren bei Pyrolysebedingungen in Anlehnung an Referenz ^[223]	123
Abbildung 82. Gehalte der nicht kalibrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe für verschiedene Temperaturen bei Kiefernholz.....	124
Abbildung 83. Temperaturbereiche mit Zunahme der gezeigten Brandzersetzungsprodukte	126
Abbildung 84. Vergleich der Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten von verschiedenen synthetischen Polymeren und Kiefernholz bei 550 °C mit Gesamtübersicht im oberen Teil und Detailansicht der geringeren Ausbeuten im unteren Teil	128
Abbildung 85. Vergleich der Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten von verschiedenen synthetischen Polymeren und Kiefernholz bei 650 °C mit Gesamtübersicht im oberen Teil und Detailansicht der geringeren Ausbeuten im unteren Teil	130
Abbildung 86. Vergleich der Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten von verschiedenen synthetischen Polymeren und Kiefernholz bei 750 °C mit Gesamtübersicht im oberen Teil und Detailansicht der geringeren Ausbeuten im unteren Teil	131
Abbildung 87. Vergleich der Ausbeuten von Brandzersetzungsprodukten von verschiedenen synthetischen Polymeren und Kiefernholz bei 850 °C mit Gesamtübersicht im oberen Teil und Detailansicht der geringeren Ausbeuten im unteren Teil	132
Abbildung 88. Kalibriergeraden für Quantifizierung der Brandzersetzungsprodukte	180

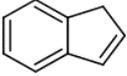
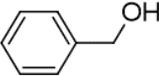
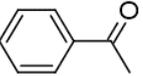
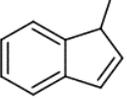
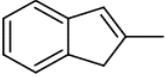
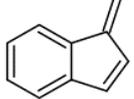
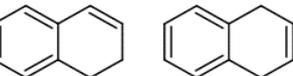
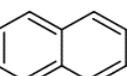
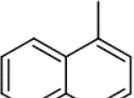
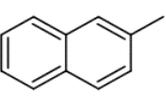
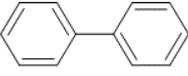
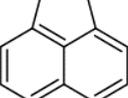
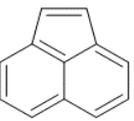
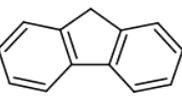
10 Tabellenverzeichnis

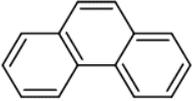
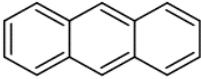
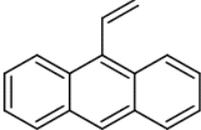
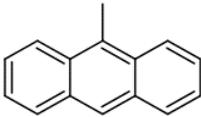
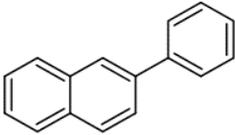
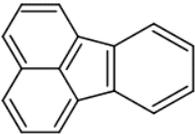
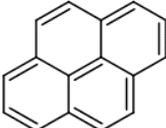
Tabelle 1. Anteil von Lignin im Holz ^[35]	8
Tabelle 2: Monolignol-Verteilung in verschiedenen Pflanzenarten ^[33]	13
Tabelle 3. Parameter für thermische Zersetzung von Polyethylen, Polystyrol und Cellulose ^[73]	20
Tabelle 4. Chemikalienliste.....	39
Tabelle 5. TGA-Parameter	43
Tabelle 6. Nicht veränderte Parameter der GC-MS	44
Tabelle 7. Geräteeinstellungen bei Vermessung der Holzproben.....	44
Tabelle 8. Geräteeinstellungen bei Vermessung der Kunststoffproben.....	45
Tabelle 9. Geräteeinstellungen bei der HS-GC-MS-Messungen	45
Tabelle 10. Reproduzierbarkeit der Brandzersetzungsprodukte von Kiefernholz bei 650 °C	48
Tabelle 11. Alkene und Alkane in Polyethylen	50
Tabelle 12. Polyethylen Brandzersetzungsprodukte ^a	51
Tabelle 13. Wassergehalt des Kiefernholzes	62
Tabelle 14. Zellstoff- und Ligninmassen der Soxhlet-Extraktion	63
Tabelle 15. Leichtflüchtige und flüchtige Stoffe aus Kiefernholz.....	69
Tabelle 16. Übersicht über alle Verbindungen in Kiefernproben über 25 k TIC.....	88
Tabelle 17. Nicht kalibrierte sauerstoffhaltige Verbindungen mit größeren Ausbeuten in Kiefernholz im Bereich von 450 bis 850 °C	114
Tabelle 18. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Inden und Biphenyl mit Retentionszeiten bei Kiefernholzproben.....	119
Tabelle 19. Polyvinylalkohol Brandzersetzungsprodukte ^a	163
Tabelle 20. Polyvinylacetat Brandzersetzungsprodukte ^a	166
Tabelle 21. Polystyrol Brandzersetzungsprodukte ^a	169
Tabelle 22. PEEK Brandzersetzungsprodukte ^a	173
Tabelle 23. Ausbeuten der Produkte Benzol, Toluol, Ethylbenzol, <i>m</i> -Xylol, Styrol bei Kiefernholz bei Temperaturen von 450 bis 850 °C	176
Tabelle 24. Ausbeuten der Produkte Benzaldehyd, Phenol, Benzofuran, Inden, <i>o</i> -Kresol, Acetophenon bei Kiefernholz bei Temperaturen von 450 bis 850 °C	177
Tabelle 25. Ausbeuten der Produkte Naphthalin, Biphenyl, Dibenzofuran, Phenanthren, Pyren, Xylol ges. bei Kiefernholz bei Temperaturen von 450 bis 850 °C	178

11 Anhang

Tabelle 19. Polyvinylalkohol Brandzersetzungsprodukte^a

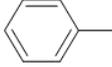
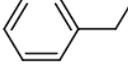
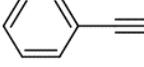
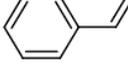
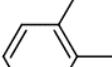
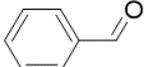
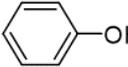
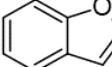
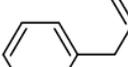
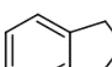
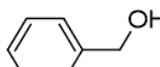
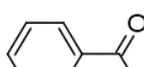
Retentionszeit [min]	Name	Strukturformel	Größtes Signal bei Temperatur [°C]	Größte Peakfläche [TIC]
2,59	Benzol		850	6.434.679
4,60	Toluol		650	2.013.031
7,57	Ethylbenzol		650	171.978
7,85	<i>p</i> -Xylol		650	199.373
8,11	Phenylacetylen		850	70.277
8,58	Styrol		750	1.082.912
8,65	<i>o</i> -Xylol		650	149.905
10,98	Benzaldehyd		550	221.805
12,12	Phenol		550	180.356
12,24	Benzofuran		650	161.136
12,31	1-Ethenyl-4-methylbenzol		650	48.714
13,24	1-Propenylbenzol		550	57.339
13,536	Indan		550	28.637

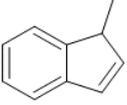
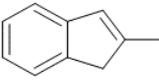
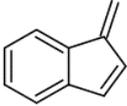
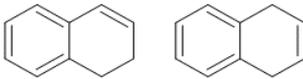
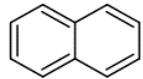
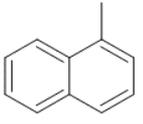
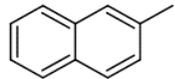
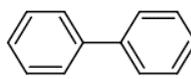
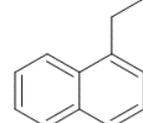
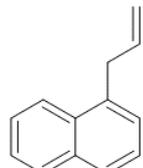
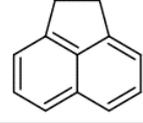
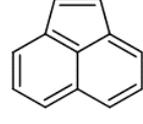
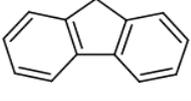
13,82	Inden		650	404.068
14,43	Benzylalkohol		550	45.125
14,55	Acetophenon		550	264.130
17,02	1-Methylinden		650	71.536
17,17	2-Methylinden		650	54.761
17,20	1-Methylene-1H-Inden		650	56.200
17,36	1,2/ 1,4-Dihydro-naphthalin		550	61.295
17,77	Naphthalin		850	3.207.597
19,59	1-Methylnaphthalin		650	204.198
19,82	2-Methylnaphthalin		650	169.668
20,64	Biphenyl		850	157.983
21,19	Acenaphthen		750	62.008
21,78	Acenaphthylen		850	401.420
22,69	Fluoren		750	55.649

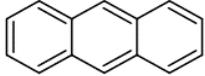
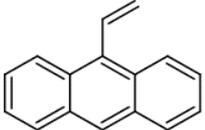
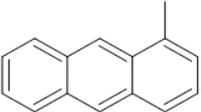
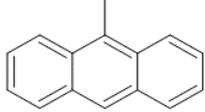
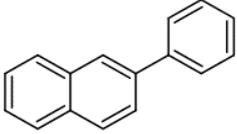
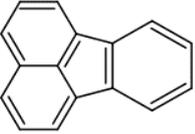
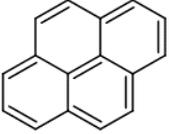
24,31	Phenanthren		850	484.912
24,38	Anthracen		850	83.664
24,84	9-Ethenylanthracen		850	19.806
25,32	9-Methylanthracen		850	19.806
25,63	2-Phenyl-naphthalin		850	44.250
26,29	Fluoranthren		850	159.271
26,65	Pyren		850	231.229

^adie Proben wurden von Sven Adrian im Rahmen seiner Masterthesis erstellt

Tabelle 20. Polyvinylacetat Brandzersetzungsprodukte^a

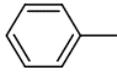
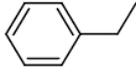
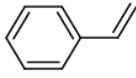
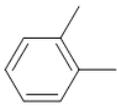
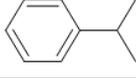
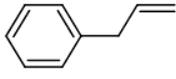
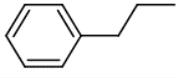
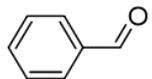
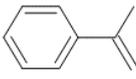
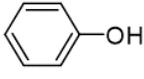
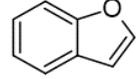
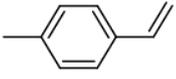
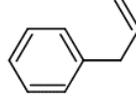
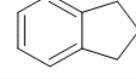
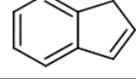
Retentionszeit [min]	Name	Strukturformel	Größtes Signal bei Temperatur [°C]	Größte Peakfläche [TIC]
2,59	Benzol		850	4.873.351
4,59	Toluol		650	1.736.105
7,57	Ethylbenzol		550	193.539
7,85	<i>p</i> -Xylol		650	185.483
8,10	Phenylacetylen		850	19.756
8,58	Styrol		650	904.259
8,65	<i>o</i> -Xylol		650	180.108
10,99	Benzaldehyd		550	155.643
12,14	Phenol		550	136.694
12,25	Benzofuran		550	191.731
12,32	1-Ethenyl-4-methylbenzol		650	47.447
13,24	1-Propenylbenzol		550	37.835
13,82	Inden		650	383.328
14,43	Benzylalkohol		550	44.258
14,55	Acetophenon		550	78.125

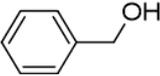
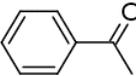
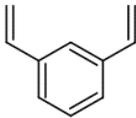
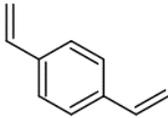
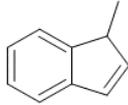
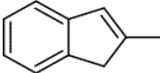
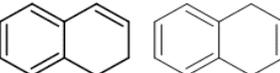
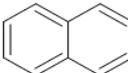
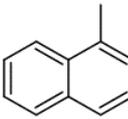
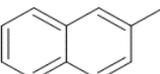
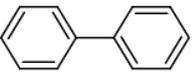
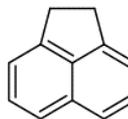
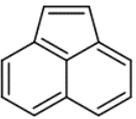
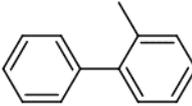
17,01	1-Methylinden		550	71.622
17,15	2-Methylinden		550	39.895
17,18	1-Methylen-1H-Inden		650	35.196
17,34	1,2- / 1,4-Dihydronaphthalin		550	70.310
17,75	Naphthalin		750	3.906.501
19,56	1-Methylnaphthalin		650	468.805
19,79	2-Methylnaphthalin		650	416.317
20,61	Biphenyl		650	252.557
20,78	1-Ethyl-naphthalin		550	25.108
20,83	1-(2-propenyl)-Naphthalin		550	40.307
21,17	Acenaphthen		650	148.021
21,4	Acenaphthylen		750	251.713
22,69	Fluoren		650	69.262

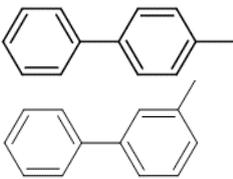
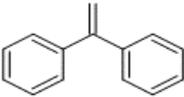
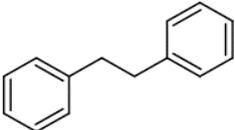
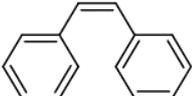
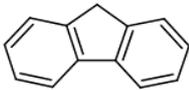
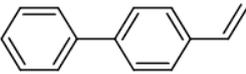
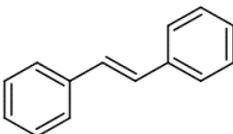
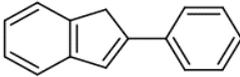
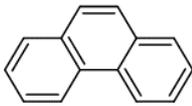
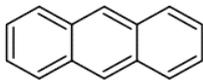
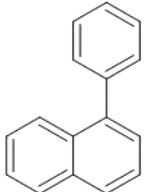
24,36	Phenanthren		750	705.957
24,38	Anthracen		750	151.664
24,81	9-Ethenylanthracen		650	59.670
25,10	1-Methylphenanthren		650	52.298
25,15	1-Methylantracen		650	54.610
25,29	9-Methylantracen		650	101.517
25,60	2-Phenyl-naphthalen		650	114.417
26,26	Fluoranthren		850	165.199
26,62	Pyren		750	249.904

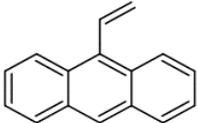
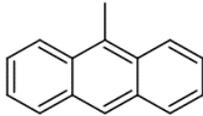
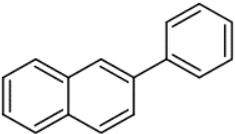
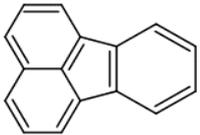
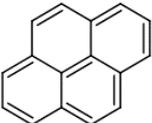
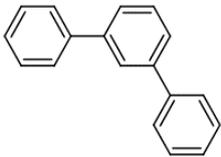
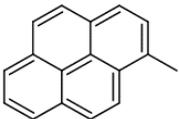
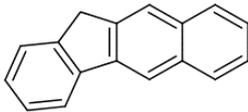
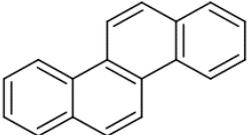
^adie Proben wurden von Sven Adrian im Rahmen seiner Masterthesis erstellt

Tabelle 21. Polystyrol Brandzersetzungsprodukte^a

Retentionszeit [min]	Name	Strukturformel	Größtes Signal bei Temperatur [°C]	Größte Peakfläche [TIC]
2,58	Benzol		850	14.948.863
4,58	Toluol		650	9.756.453
7,48	Ethylbenzol		550	4.030.749
8,54	Styrol		550	35.498.293
8,71	<i>o</i> -Xylol		überlagert durch Styrol	28.987
9,75	1-Methylethyl-Benzol		550	211.141
10,49	2-Propenylbenzol		550	225.306
10,76	Propylbenzol		550	45.207
10,95	Benzaldehyd		550	4.614.812
11,75	α -Methylstyrol		550	3.317.913
12,01	Phenol		550	2.343.390
12,20	Benzofuran		550	1.131.827
12,39	1-Ethenyl-4-methylbenzol		650	121.118
13,21	1-Propenylbenzol		650	362.851
13,50	Indan		650	39.851
13,78	Inden		550	2.007.978

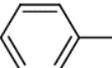
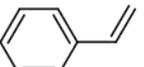
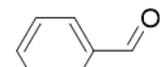
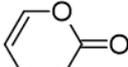
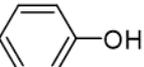
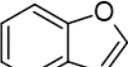
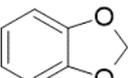
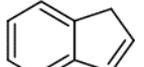
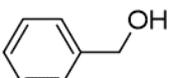
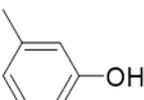
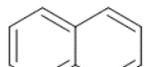
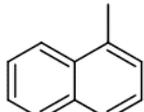
14,36	Benzylalkohol		550	162.451
14,51	Acetophenon		550	628.478
16,06	1,3-Diethenylbenzol		650	206.553
16,40	1,4-Diethenylbenzol		650	97.760
16,98	1-Methylinden		650	120.531
17,18	2-Methylinden		650	223.334
17,33	1,2/ 1,4-Dihydro-naphthalin		550	156.701
17,82	Naphthalin		850	7.818.398
19,56	1-Methylnaphthalin		750	286.345
19,79	2-Methylnaphthalin		650	223.011
20,61	Biphenyl		850	3.223.566
21,18	Acenaphthen		650	369.210
21,40	Acenaphthylen		850	635.657
21,71	2-Methyl-1,1'-Biphenyl		750	342.798

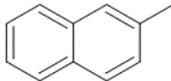
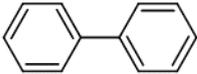
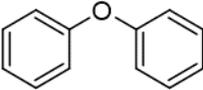
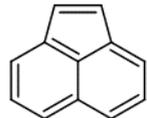
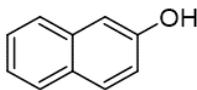
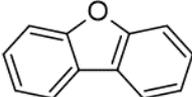
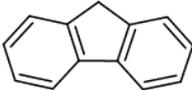
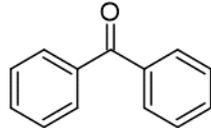
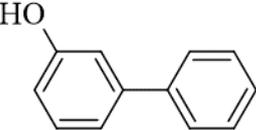
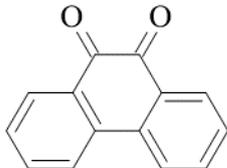
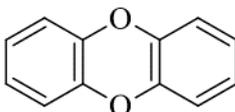
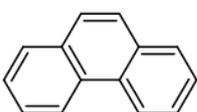
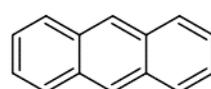
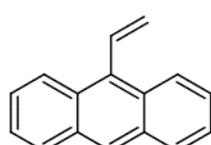
21,80	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-/ 1,1'-Biphenyl, 3-methyl-		750	176.311
22,00	1,1-Diphenylethylen		550	358.154
22,06	Bibenzyl		550	1.455.417
22,07	(Z)-Stilben		überlagert von Bibenzyl	47.897
22,66	Fluoren		750	1.023.305
22,83	4-Ethenyl-1,1'-Biphenyl		650	407.623
23,58	1,2-Dihydrophenanthren		550	653.342
23,65	(E)-Stilben		650	2.234.400
24,13	2-Phenyl-1H-Inden		550	337.219
24,28	Phenanthren		750	6.139.411
24,36	Anthracen		650	598.949
24,81	1-Phenylnaphtalin		650	1.247.204

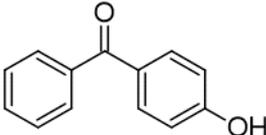
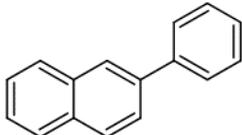
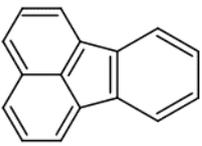
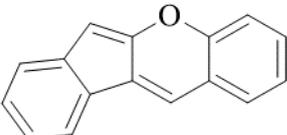
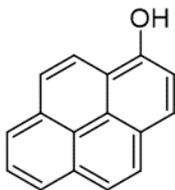
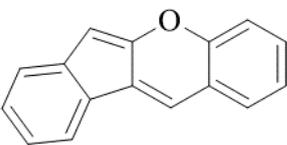
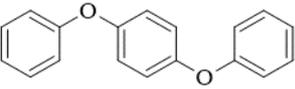
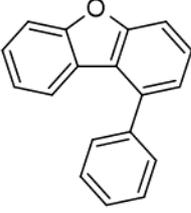
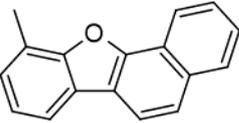
				550.133
24,85	9-Ethenylantracen		650	
25,00	<i>o</i> -Terphenyl		650	150.314
25,29	9-Methylantracen		650	397.586
25,60	2-Phenyl-naphthalin		650	2.289.603
26,29	Fluoranthren		850	1.976.078
26,63	Pyren		850	755.278
26,70	<i>m</i> -Terphenyl		650	366.575
26,97	<i>p</i> -Terphenyl		650	154.385
27,20	1-Methylpyren		750	363.352
27,31	11H-Benzo[<i>b</i>]fluoren		750	316.546
27,51	Chrysen		650	120.001

^adie Proben wurden von Sven Adrian im Rahmen seiner Masterthesis erstellt

Tabelle 22. PEEK Brandzersetzungsprodukte^a

Retentionszeit [min]	Name	Strukturformel	Größtes Signal bei Temperatur [°C]	Größte Peakfläche [TIC]
2,58	Benzol		750	7.342.851
4,58	Toluol		750	613.811
8,13	4-Cyclopenten-1,3-dion		550	62.175
8,55	Styrol		650	238.352
9,49	<i>p</i> -Benzoquinon		550	136.370
10,95	Benzaldehyd		550	68.342
11,32	2 <i>H</i> -Pyran-2-on		550	46.112
11,96	Phenol		650	7.831.584
12,2	Benzofuran		650	337.835
12,38	4-Isopropoxybenzaldehyd		550	36.489
13,77	Inden		750	453.889
14,32	Benzylalkohol		650	38.588
14,98	3-Methylphenol		650	29.417
17,73	Naphthalin		750	3.733.558
19,24	Hydroquinon		650	21.462
19,55	1-Methyl-naphthalin		750	59.343

19,79	2-Methyl-naphthalin		750	78.075
20,56	Biphenyl		750	812.037
20,85	Diphenylether		650	429.428
21,39	Acenaphthylen		750	97.005
21,94	2-Naphthalinol		650	25.972
22,03	Dibenzofuran		750	2.352.544
22,66	Fluoren		750	158.128
22,99	Benzophenon		650	106.773
23,65	3-Hydroxy-biphenyl		650	20.656
23,9	9,10-Phenanthrendion		650	37.707
24,08	Dibenzo-p-dioxin		650	20.745
24,27	Phenanthren		750	371.666
24,34	Anthracen		750	126.425
24,83	9-Ethenyl-anthracen		650	162.839

25,76	4-Hydroxy-benzophenon		650	31.129
25,59	2-Phenyl-naphthalin		750	144.252
26,24	Fluoranthen		850	167.268
26,61	Indeno[2,1-b]chromen		750	86.394
26,72	1-Hydroxypyren		650	44.155
26,82	Indeno[2,1-b]chromen		650	94.434
26,94	1,4-Diphenoxybenzol		650	128.458
27,62	2-Phenyl-dibenzofuran		750	32.730
27,81	2,5-Diphenyl-2,5-cyclohexadien-1,4-dion		650	94.434

^adie Proben wurden von Sven Adrian im Rahmen seiner Masterthesis erstellt

Tabelle 23. Ausbeuten der Produkte Benzol, Toluol, Ethylbenzol, *m*-Xylol, Styrol bei Kiefernholz bei Temperaturen von 450 bis 850 °C

Temp. [°C]	Benzol ± Fehler [mg/g]		Toluol ± Fehler [mg/g]		Ethylbenzol ± Fehler [mg/g]		<i>m/p</i> -Xylol ± Fehler [mg/g]		Styrol ± Fehler [mg/g]		<i>o</i> -Xylol ± Fehler [mg/g]	
450	0,20	0,05	0,13	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00
463	0,28	0,02	0,16	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00
475	0,30	0,08	0,18	0,06	0,02	0,01	0,04	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01
488	0,44	0,06	0,29	0,03	0,04	0,00	0,06	0,01	0,07	0,01	0,02	0,01
500	0,44	0,06	0,25	0,02	0,03	0,00	0,05	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00
513	0,58	0,20	0,33	0,17	0,05	0,02	0,07	0,05	0,08	0,04	0,03	0,02
525	0,64	0,07	0,38	0,07	0,05	0,01	0,08	0,01	0,10	0,02	0,03	0,01
538	0,93	0,10	0,54	0,07	0,07	0,01	0,11	0,02	0,14	0,02	0,05	0,01
550	1,02	0,08	0,64	0,10	0,09	0,01	0,14	0,03	0,16	0,02	0,06	0,01
563	1,42	0,23	0,92	0,24	0,13	0,03	0,22	0,06	0,23	0,05	0,09	0,03
575	1,46	0,14	0,93	0,16	0,11	0,02	0,19	0,03	0,24	0,04	0,09	0,01
588	1,83	0,19	1,26	0,19	0,14	0,02	0,26	0,04	0,34	0,05	0,12	0,02
600	2,59	0,28	1,77	0,29	0,17	0,02	0,34	0,04	0,49	0,06	0,16	0,02
613	2,76	0,36	1,71	0,26	0,16	0,03	0,31	0,06	0,53	0,07	0,14	0,03
625	3,03	0,61	1,73	0,33	0,14	0,02	0,29	0,05	0,56	0,11	0,13	0,02
638	3,24	0,25	1,79	0,07	0,12	0,00	0,30	0,01	0,63	0,05	0,13	0,00
650	4,09	0,43	2,17	0,17	0,12	0,01	0,35	0,04	0,78	0,06	0,15	0,01
663	4,06	0,26	2,14	0,09	0,12	0,02	0,34	0,02	0,77	0,05	0,14	0,01
675	5,52	1,43	2,56	0,60	0,08	0,01	0,36	0,06	1,01	0,23	0,14	0,02
688	6,32	1,40	2,81	0,44	0,06	0,01	0,38	0,02	1,12	0,14	0,14	0,01
700	7,12	2,01	2,86	0,63	0,04	0,00	0,34	0,04	1,16	0,23	0,12	0,01
713	9,54	2,61	3,37	0,80	0,03	0,01	0,35	0,09	1,38	0,32	0,11	0,03
725	11,10	2,17	3,39	0,63	0,02	0,01	0,31	0,09	1,47	0,32	0,09	0,03
738	10,82	2,45	3,15	0,43	0,02	0,00	0,25	0,02	1,38	0,15	0,07	0,01
750	10,26	1,15	2,16	0,24	0,01	0,00	0,13	0,04	1,17	0,25	0,04	0,02
763	10,00	2,05	1,97	0,31	0,01	0,00	0,05	0,04	1,00	0,12	0,03	0,01
775	9,54	1,69	1,66	0,27	0,00	0,00	0,08	0,03	0,88	0,09	0,02	0,01
788	10,10	1,81	1,36	0,36	0,00	0,00	0,02	0,02	0,82	0,11	0,02	0,01
800	10,38	0,95	1,13	0,53	0,00	0,00	0,01	0,01	0,83	0,16	0,01	0,01
813	10,30	1,82	0,78	0,32	0,00	0,00	0,02	0,01	0,65	0,20	0,00	0,00
825	11,04	1,12	0,56	0,20	0,00	0,00	0,01	0,00	0,50	0,11	0,00	0,00
838	11,20	0,62	0,34	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00	0,36	0,05	0,00	0,00
850	11,33	1,23	0,38	0,19	0,00	0,00	0,01	0,01	0,41	0,11	0,00	0,00

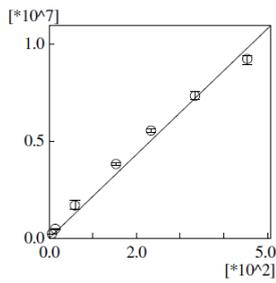
Tabelle 24. Ausbeuten der Produkte Benzaldehyd, Phenol, Benzofuran, Inden, *o*-Kresol, Acetophenon bei Kiefernholz bei Temperaturen von 450 bis 850 °C

Temp. [°C]	Benzaldehyd ± Fehler [mg/g]		Phenol ± Fehler [mg/g]		Benzofuran ± Fehler [mg/g]		Inden ± Fehler [mg/g]		<i>o</i> -Kresol ± Fehler [mg/g]		Acetophenon ± Fehler [mg/g]	
450	0,13	0,01	0,51	0,22	0,13	0,01	0,51	0,22	0,16	0,01	0,05	0,01
463	0,12	0,01	0,65	0,11	0,12	0,01	0,65	0,11	0,19	0,02	0,05	0,01
475	0,11	0,04	0,58	0,16	0,11	0,04	0,58	0,16	0,19	0,06	0,05	0,01
488	0,14	0,02	0,66	0,11	0,14	0,02	0,66	0,11	0,25	0,02	0,05	0,01
500	0,14	0,03	0,55	0,17	0,14	0,03	0,55	0,17	0,18	0,04	0,05	0,00
513	0,13	0,05	0,51	0,04	0,13	0,05	0,51	0,04	0,21	0,08	0,05	0,01
525	0,14	0,04	0,56	0,02	0,14	0,04	0,56	0,02	0,23	0,03	0,05	0,01
538	0,16	0,02	0,60	0,07	0,16	0,02	0,60	0,07	0,25	0,04	0,05	0,01
550	0,15	0,03	0,69	0,11	0,15	0,03	0,69	0,11	0,32	0,10	0,05	0,00
563	0,16	0,04	0,86	0,12	0,16	0,04	0,86	0,12	0,39	0,11	0,05	0,01
575	0,15	0,03	0,84	0,08	0,15	0,03	0,84	0,08	0,37	0,07	0,05	0,01
588	0,14	0,02	0,84	0,07	0,14	0,02	0,84	0,07	0,40	0,06	0,04	0,00
600	0,14	0,02	1,00	0,22	0,14	0,02	1,00	0,22	0,46	0,09	0,04	0,01
613	0,14	0,02	1,03	0,14	0,14	0,02	1,03	0,14	0,41	0,06	0,04	0,00
625	0,11	0,03	0,99	0,21	0,11	0,03	0,99	0,21	0,34	0,06	0,03	0,01
638	0,09	0,01	0,96	0,07	0,09	0,01	0,96	0,07	0,31	0,01	0,02	0,00
650	0,08	0,01	1,24	0,27	0,08	0,01	1,24	0,27	0,35	0,11	0,02	0,00
663	0,09	0,03	1,09	0,07	0,09	0,03	1,09	0,07	0,31	0,05	0,02	0,01
675	0,07	0,02	1,29	0,19	0,07	0,02	1,29	0,19	0,23	0,02	0,02	0,00
688	0,06	0,02	1,46	0,11	0,06	0,02	1,46	0,11	0,19	0,03	0,01	0,00
700	0,05	0,01	1,36	0,20	0,05	0,01	1,36	0,20	0,15	0,04	0,01	0,00
713	0,04	0,01	1,37	0,27	0,04	0,01	1,37	0,27	0,08	0,03	0,00	0,00
725	0,03	0,01	1,32	0,40	0,03	0,01	1,32	0,40	0,04	0,03	0,00	0,00
738	0,02	0,00	0,94	0,12	0,02	0,00	0,94	0,12	0,02	0,01	0,00	0,00
750	0,01	0,01	0,51	0,27	0,01	0,01	0,51	0,27	0,01	0,01	0,00	0,00
763	0,00	0,00	0,40	0,15	0,00	0,00	0,40	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
775	0,00	0,00	0,30	0,12	0,00	0,00	0,30	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00
788	0,00	0,00	0,20	0,11	0,00	0,00	0,20	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
800	0,00	0,00	0,11	0,10	0,00	0,00	0,11	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
813	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
825	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
838	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
850	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabelle 25. Ausbeuten der Produkte Naphthalin, Biphenyl, Dibenzofuran, Phenanthren, Pyren, Xylol ges. bei Kiefernholz bei Temperaturen von 450 bis 850 °C

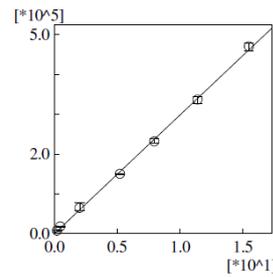
Temp. [°C]	Naphthalin ± Fehler [mg/g]		Biphenyl ± Fehler [mg/g]		Dibenzofuran ± Fehler [mg/g]		Phenanthren ± Fehler [mg/g]		Pyren ± Fehler [mg/g]		Xylol ges. ± Fehler [mg/g]	
450	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,01
463	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,01
475	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,05	0,01
488	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,01
500	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	0,00
513	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,05	0,01
525	0,05	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,01
538	0,07	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	0,01
550	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,10	0,05	0,00
563	0,13	0,03	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,11	0,05	0,01
575	0,14	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,07	0,05	0,01
588	0,20	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,06	0,04	0,00
600	0,35	0,05	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,09	0,04	0,01
613	0,34	0,07	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,06	0,04	0,00
625	0,38	0,06	0,02	0,04	0,02	0,01	0,04	0,02	0,01	0,06	0,03	0,01
638	0,52	0,04	0,03	0,04	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00
650	0,76	0,09	0,05	0,06	0,03	0,02	0,06	0,01	0,02	0,11	0,02	0,00
663	0,75	0,16	0,04	0,06	0,03	0,02	0,06	0,02	0,02	0,05	0,02	0,01
675	1,28	0,30	0,07	0,11	0,04	0,04	0,11	0,03	0,04	0,02	0,02	0,00
688	1,65	0,27	0,09	0,15	0,06	0,05	0,15	0,02	0,05	0,03	0,01	0,00
700	1,96	0,51	0,11	0,18	0,06	0,06	0,18	0,05	0,06	0,04	0,01	0,00
713	2,83	0,77	0,15	0,33	0,10	0,14	0,33	0,14	0,14	0,03	0,00	0,00
725	3,53	0,66	0,21	0,41	0,12	0,17	0,41	0,12	0,17	0,03	0,00	0,00
738	3,66	0,82	0,22	0,51	0,15	0,23	0,51	0,12	0,23	0,01	0,00	0,00
750	3,66	0,43	0,21	0,49	0,14	0,24	0,49	0,07	0,24	0,01	0,00	0,00
763	3,65	0,75	0,19	0,50	0,12	0,23	0,50	0,10	0,23	0,00	0,00	0,00
775	3,53	0,57	0,18	0,50	0,12	0,23	0,50	0,15	0,23	0,00	0,00	0,00
788	3,80	0,50	0,17	0,53	0,11	0,27	0,53	0,04	0,27	0,00	0,00	0,00
800	4,04	0,19	0,17	0,63	0,11	0,31	0,63	0,13	0,31	0,00	0,00	0,00
813	3,71	0,18	0,17	0,68	0,10	0,35	0,68	0,13	0,35	0,00	0,00	0,00
825	3,77	0,33	0,16	0,61	0,09	0,37	0,61	0,10	0,37	0,00	0,00	0,00
838	3,64	0,25	0,15	0,65	0,08	0,41	0,65	0,25	0,41	0,00	0,00	0,00
850	3,87	0,24	0,16	0,68	0,06	0,44	0,68	0,19	0,44	0,00	0,00	0,00

ID#:1 Mass:78.00 Name:Benzol
 $f(x)=21563.721457*x+0.000000$
 $r1=0.996027$ $r2=0.992070$



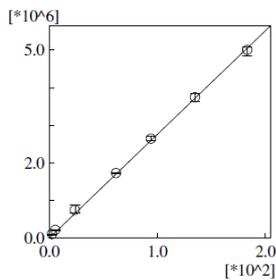
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	6.814	229697.67
2	14.906	479360.67
3	59.603	1689142.67
4	153.427	3818711.00
5	233.609	5536748.00
6	334.332	7321591.33
7	453.940	9217201.67

ID#:6 Mass:91.00 Name:o-Xylol
 $f(x)=29870.324789*x+0.000000$
 $r1=0.999514$ $r2=0.999029$



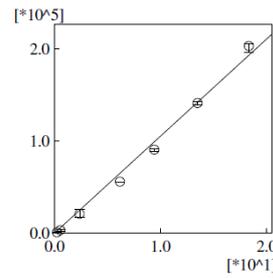
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.232	8194.00
2	0.508	18207.00
3	2.033	65281.00
4	5.233	150109.00
5	7.967	231713.33
6	11.402	336940.33
7	15.482	469738.00

ID#:2 Mass:91.00 Name:Toluol
 $f(x)=27587.828157*x+0.000000$
 $r1=0.999890$ $r2=0.999780$



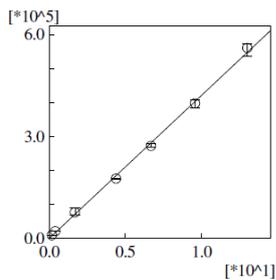
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	2.750	105594.33
2	6.017	216963.67
3	24.060	752406.67
4	61.934	1730211.50
5	94.300	2642091.33
6	134.959	3742936.67
7	183.241	4998755.67

ID#:7 Mass:106.00 Name:Benzaldehyde
 $f(x)=10534.161995*x+0.000000$
 $r1=0.997586$ $r2=0.995179$



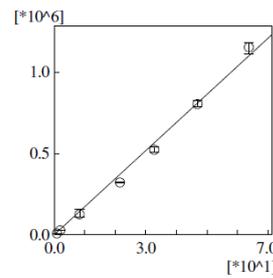
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.276	1048.67
2	0.603	3421.00
3	2.412	21117.33
4	6.210	55906.50
5	9.455	90671.67
6	13.532	141293.67
7	18.373	202959.67

ID#:3 Mass:91.00 Name:Ethylbenzol
 $f(x)=42168.289037*x+0.000000$
 $r1=0.999205$ $r2=0.998410$



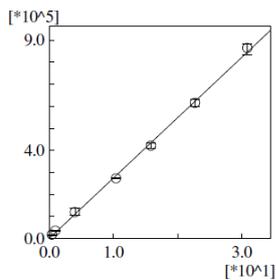
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.195	9784.00
2	0.427	21407.67
3	1.706	76750.33
4	4.393	175833.50
5	6.688	271984.67
6	9.572	397436.33
7	12.996	560149.00

ID#:8 Mass:94.00 Name:Phenol
 $f(x)=17263.285210*x+0.000000$
 $r1=0.997810$ $r2=0.995624$



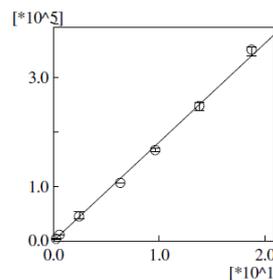
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.958	7587.00
2	2.096	26525.00
3	8.379	125857.33
4	21.570	321010.50
5	32.842	522171.33
6	47.003	803322.67
7	63.818	1151005.33

ID#:4 Mass:91.00 Name:m-Xylol
 $f(x)=27408.821594*x+0.000000$
 $r1=0.999239$ $r2=0.998478$



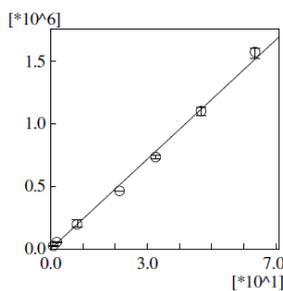
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.464	17570.00
2	1.014	35340.33
3	4.055	119788.00
4	10.438	272561.00
5	15.893	420371.67
6	22.745	615313.33
7	30.882	863373.33

ID#:9 Mass:118.00 Name:Benzofuran
 $f(x)=18178.769860*x+0.000000$
 $r1=0.998968$ $r2=0.997937$



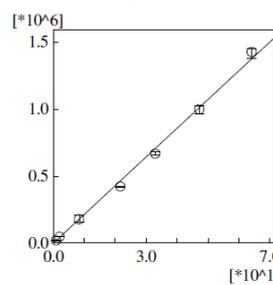
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.282	3834.33
2	0.617	10950.67
3	2.466	45052.67
4	6.347	106868.50
5	9.664	167003.00
6	13.830	247998.33
7	18.778	351212.00

ID#:5 Mass:104.00 Name:Styrol
 $f(x)=23906.679551*x+0.000000$
 $r1=0.998318$ $r2=0.996640$



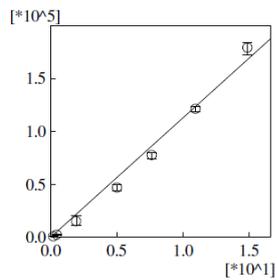
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.953	24070.33
2	2.084	53751.00
3	8.333	196720.33
4	21.451	464071.00
5	32.662	732938.33
6	46.744	1100661.33
7	63.467	1570984.67

ID#:10 Mass:115.00 Name:Indene
 $f(x)=21468.535560*x+0.000000$
 $r1=0.998478$ $r2=0.996957$



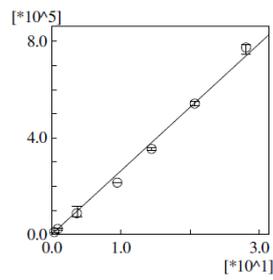
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.963	20559.67
2	2.107	47071.33
3	8.426	177440.33
4	21.689	423080.50
5	33.023	667830.00
6	47.261	998955.33
7	64.169	1425106.67

ID#:11 Mass:108.00 Name:o-Cresol
 $f(x)=11304.674332 \cdot x+0.000000$
 $r1=0.996286$ $r2=0.992586$



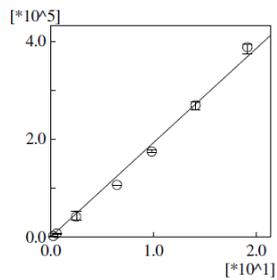
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.223	1019.50
2	0.489	2581.33
3	1.955	15121.00
4	5.032	47023.00
5	7.661	77657.33
6	10.965	121530.67
7	14.887	179053.67

ID#:16 Mass:178.00 Name:Phenanthrene
 $f(x)=26408.371572 \cdot x+0.000000$
 $r1=0.997630$ $r2=0.995266$



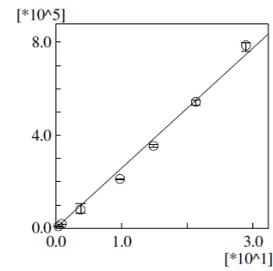
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.422	9187.67
2	0.923	21942.00
3	3.689	87903.33
4	9.497	214041.00
5	14.461	354497.33
6	20.696	541410.67
7	28.099	773714.33

ID#:12 Mass:105.00 Name:Acetophenon
 $f(x)=19245.256666 \cdot x+0.000000$
 $r1=0.997622$ $r2=0.995251$



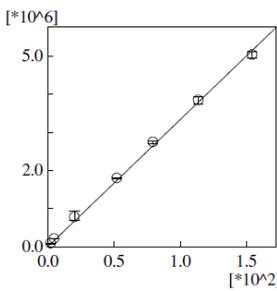
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.288	1944.33
2	0.630	6997.00
3	2.519	41535.00
4	6.484	106234.50
5	9.872	174365.00
6	14.129	268544.33
7	19.183	387110.00

ID#:17 Mass:202.00 Name:Pyrene
 $f(x)=25835.004010 \cdot x+0.000000$
 $r1=0.997146$ $r2=0.994301$



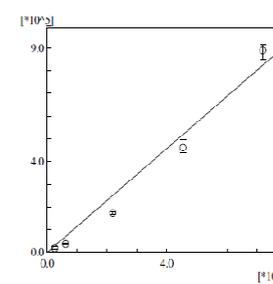
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.435	8222.33
2	0.951	18893.00
3	3.803	80102.67
4	9.790	212612.00
5	14.906	353434.33
6	21.332	544046.00
7	28.964	786020.33

ID#:13 Mass:128.00 Name:Naphthalin
 $f(x)=33333.080053 \cdot x+0.000000$
 $r1=0.999483$ $r2=0.998966$



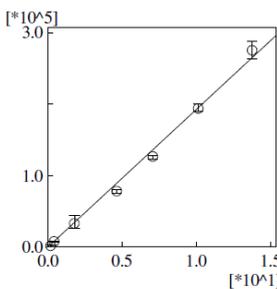
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	2.320	92433.33
2	5.075	213561.00
3	20.292	782380.67
4	52.235	1799441.50
5	79.534	2743232.33
6	113.825	3844124.33
7	154.547	5032002.33

ID#:8 Mass:118.00 Name:alpha-Methylstyrol
 $f(x)=11454.779859 \cdot x+0.000000$
 $r1=0.992199$ $r2=0.984458$



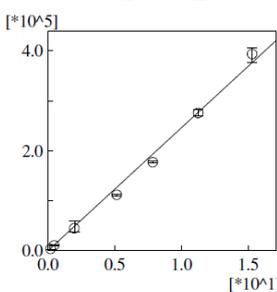
#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	2.599	18473.25
2	6.206	36234.25
3	21.936	173832.00
4	45.397	461962.00
5	72.068	889070.25

ID#:14 Mass:154.00 Name:Biphenyl
 $f(x)=19241.702044 \cdot x+0.000000$
 $r1=0.998073$ $r2=0.996150$



#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.207	2008.00
2	0.452	7900.67
3	1.809	33355.67
4	4.657	78306.00
5	7.091	126674.00
6	10.149	193960.33
7	13.780	275213.00

ID#:15 Mass:168.00 Name:Dibenzofuran
 $f(x)=24617.836201 \cdot x+0.000000$
 $r1=0.997708$ $r2=0.995422$



#	Conc. (ppm)	Mean Area
1	0.230	3674.00
2	0.503	10548.67
3	2.011	45207.33
4	5.178	111804.00
5	7.884	177303.00
6	11.283	275515.33
7	15.320	393377.00

Abbildung 88. Kalibriergeraden für Quantifizierung der Brandzersetzungserzeugnisse

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.