

**Rolf Bayerbach**

**Über die Struktur der oligomeren  
Bestandteile von Flash-Pyrolyseölen aus  
Biomasse**

**Doktorarbeit / Dissertation**

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlanges. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 2006 Diplomica Verlag GmbH  
ISBN: 9783832498672

**Rolf Bayerbach**

**Über die Struktur der oligomeren Bestandteile von  
Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse**



---

Rolf Bayerbach

# Über die Struktur der oligomeren Bestandteile von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse

Dissertation / Doktorarbeit  
Universität Hamburg  
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
Department Biologie  
Studiengang Holzwirtschaft  
Juni 2006



Diplomica GmbH ———  
Hermannstal 119k ———  
22119 Hamburg ———  
Fon: 040 / 655 99 20 ———  
Fax: 040 / 655 99 222 ———  
agentur@diplom.de ———  
www.diplom.de ———

Rolf Bayerbach

**Über die Struktur der oligomeren Bestandteile von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse**

ISBN-10: 3-8324-9867-2

ISBN-13: 978-3-8324-9867-2

Druck Diplomica® GmbH, Hamburg, 2006

Zugl. Universität Hamburg, Hamburg, Deutschland, Dissertation / Doktorarbeit, 2006

---

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

© Diplomica GmbH

<http://www.diplom.de>, Hamburg 2006

Printed in Germany

## **DANK**

Die vorliegende Arbeit entstand am Zentrum Holzwirtschaft der Universität Hamburg in Verbindung mit dem Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft. Am Gelingen waren viele Personen beteiligt, denen ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

**Herrn Dr. Dietrich Meier** danke ich für seine engagierte Betreuung und Förderung meiner Arbeit. Meinem Lehrer **Herrn Prof. Dr. Oskar Faix** danke ich für die Bereitstellung des Themas und die gewährte Freiheit bei der inhaltlichen Gestaltung. Ich danke **Herrn Prof. Dr. Walter Kaminski** für die Übernahme des Co-Referats.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Kollegen im Fachgebiet Lignine **Frau Gudrun Jesussek, Herrn Fabian Sümlich, Frau Tina Schirmacher, Frau Ingrid Fortmann** und **Frau Ina Brodzinski** für ihre aktive Unterstützung im Labor und die Bereitstellung einer heimeligen Arbeitsatmosphäre.

Den Kollegen am Institut **Herrn Dr. Jürgen Odermatt, Herrn Dr. Ralf Lehnen, Herrn Dr. Bodo Saake, Frau Martina Heitmann, Herrn Andreas Klingberg, Herrn Bernhard Ziegler, Frau Conny Hamann** und **Herrn Thomas Schwarz** danke ich für die tatkräftige Hilfe bei diversen Versuchen.

Für das Beschaffen von literarischen Raritäten danke ich **Frau Astrid Stilke, Frau Zenobia Josch** und **Frau Ulrike Reupke**. Für Hilfe bei alltäglichen Widrigkeiten danke ich den Damen im Sekretariat **Frau Manuela Mauerhöfer** und **Frau Elisabeth Nimz**.

Für die Möglichkeit, Messungen außerhalb des Institutes durchzuführen, danke ich **Frau Prof. Dr. Galina Dobele** (Institut für Holzchemie, Riga), **Herrn Van Dy Nguyen** und **Herrn Dr. Arndt Kuhn** (Forschungszentrum Jülich), **Herrn Dr. Bernhard Weber** (Firma Symrise, Holzminden), **Frau Andrea Majtnerova** und **Herrn Prof. Dr. Göran Gellerstedt** (KTH, Stockholm).

Meinen Lektoren **Frau Dr. Iris Claus** und **Frau Sandra Geiss-Makowski** danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

**Herrn Dr. Jorgo Richter, Herrn Dr. Hans Leithoff, Frau Ulrike Augusta, Herrn Christian Welzbacher** und **Herrn Martin Haupt** danke ich für die überlassenen Rohstoffe.

Abschließend gilt mein größter Dank meiner Familie **Jessica, Elea, Hermann, Lore** und **Ulla**.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>Grundlagen der Flash-Pyrolyse von Biomasse</b>	<b>13</b>
3.1.1	Mechanismen und Kinetik der Pyrolyse	13
3.1.1.1	Pyrolyse von Cellulose und Hemicellulosen	16
3.1.1.2	Pyrolyse von Lignin	17
3.1.2	Produkte der Flash-Pyrolyse von lignocellulosehaltiger Biomasse	29
3.1.3	Technische Verfahren der Flash-Pyrolyse	30
3.1.3.1	Reaktoren mit Sand als Wärmeträger	30
3.1.3.2	Reaktoren ohne Sand als Wärmeträger	32
<b>3.2</b>	<b>Pyrolyseöl</b>	<b>33</b>
3.2.1	Charakterisierung des Pyrolyseöls	33
3.2.2	Verwendung von Pyrolyseölen	34
3.2.3	Alterung von Pyrolyseölen	37
<b>3.3</b>	<b>Pyrolyselignin</b>	<b>38</b>
3.3.1	Entstehung, Definition und Gewinnung	38
3.3.2	Eigenschaften des Pyrolyselignins	40
<b>4</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Prozesse</b>	<b>43</b>
4.1.1	Herstellung der Pyrolyseöle im Labor-Wirbelschicht-Reaktor	43
4.1.2	Ausfällen des Pyrolyselignins	45
<b>4.2</b>	<b>Allgemeine Analytik und nasschemische Methoden</b>	<b>46</b>
4.2.1	Acetylierung	46
4.2.2	Elementaranalyse	46
4.2.3	Direkte Sauerstoffbestimmung	47
4.2.4	Glührückstand-Bestimmung	47
4.2.5	Aschezusammensetzung	47
4.2.6	pH-Bestimmung	47
4.2.7	Feststoffgehalt	48
4.2.8	Viskosität	48
4.2.9	Wassergehalt	48
4.2.10	Reaktionskinetik	49
4.2.11	Glasübergang	49
4.2.12	Freie Radikale	50



4.2.13	Carbonylgruppen	50
4.2.14	Methoxylgruppen	51
4.2.15	Hydroxylgruppen	51
<b>4.3</b>	<b>Chromatographische Methoden</b>	<b>52</b>
4.3.1	Py-GC/MS (Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie)	52
4.3.2	HT-GC/MS (Hochtemperatur Gaschromatographie/Massenspektrometrie)	52
4.3.3	GPC (Gelpermeationschromatographie)	53
4.3.3.1	Präparative GPC	53
4.3.3.2	Analytische GPC	54
<b>4.4</b>	<b>Spektroskopische Methoden</b>	<b>54</b>
4.4.1	MALDI-TOF/MS und LDI-TOF/MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight/Mass Spectrometry und Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight/Mass Spectrometry)	54
4.4.2	Py-FI/MS (Pyrolyse-Field Ionisation/Mass Spectrometry)	55
4.4.3	APCI/MS (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation/Mass Spectrometry)	56
4.4.4	FTIR-Spektroskopie (Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie)	56
4.4.4.1	Kondensations-Indices	57
4.4.4.2	Carbonylgruppen	57
4.4.4.3	Hydroxylgruppen	57
4.4.5	UV/Vis-Spektroskopie (Ultra Violett und sichtbares Licht Spektroskopie)	58
4.4.6	NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance-Spectroscopy)	58
4.4.6.1	Flüssig <sup>1</sup> H-NMR	58
4.4.6.2	HPLC- <sup>1</sup> H-NMR (High Pressure Liquid Chromatography- <sup>1</sup> H-NMR)	58
4.4.6.3	Flüssig <sup>13</sup> C-NMR	59
4.4.6.4	Feststoff <sup>13</sup> C-NMR	59
<b>4.5</b>	<b>Nasschemische Abbaumethoden</b>	<b>59</b>
4.5.1	Thioacidolyse	59
4.5.2	KMnO <sub>4</sub> -Oxidation (Kaliumpermanganat-Oxidation)	60
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>62</b>
<b>5.1</b>	<b>Pyrolyseflüssigkeiten</b>	<b>62</b>
5.1.1	Rohstoffe	62
5.1.2	Ölausbeute	63
5.1.3	Physico-chemische Charakteristika der Öle	64
<b>5.2</b>	<b>Pyrolyselignin</b>	<b>65</b>
5.2.1	Fällbarkeit	65
5.2.2	Ausbeuten	66
5.2.2.1	Rohstoff	66
5.2.2.2	Pyrolysetemperatur	67
5.2.2.3	Pyrolyseöl-Lagerdauer	68
5.2.2.4	Konzentration an Pyrolyselignin im Fällbad	68

5.2.3	Makroskopische Struktur	69
5.2.4	Elementarzusammensetzung	71
5.2.5	Glührückstand und Zusammensetzung der Spurenelemente	72
5.2.6	Thermische Analysen	73
5.2.6.1	DSC (Differential Scanning Calorimetry)	73
5.2.6.2	Glasübergang	74
5.2.7	Elektronen Spin Resonanz (ESR)-Spektroskopie/Freie Radikale	75
5.2.8	Carbonylgruppen	77
5.2.9	Methoxylgruppen	78
5.2.10	Hydroxylgruppen	80
5.2.11	Gelpermeationschromatographie (GPC)	81
5.2.12	MALDI-TOF/MS	84
5.2.13	LDI-TOF/MS	89
5.2.14	Py-FI/MS	95
5.2.15	APCI/MS	102
5.2.16	HT-GC/MS	105
5.2.17	FTIR-Spektroskopie	106
5.2.17.1	Unterschiede zwischen verfärbten und unverfärbten Pyrolyseligninen	106
5.2.17.2	Kondensationsindices	107
5.2.17.3	Funktionelle Gruppen an unacetylierten Spektren	108
5.2.17.4	Carbonylgruppen	110
5.2.17.5	Hydroxylgruppen	111
5.2.18	UV-Spektroskopie	113
5.2.19	NMR-Spektroskopie	115
5.2.19.1	Flüssigphasen- <sup>1</sup> H-NMR	115
5.2.19.2	HPLC- <sup>1</sup> H-NMR	118
5.2.19.3	Flüssigphasen- <sup>13</sup> C-NMR	119
5.2.19.4	Feststoff- <sup>13</sup> C-NMR	123
5.2.20	Py-GC/MS (Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie)	127
5.2.20.1	Konventionelle Py-GC/MS	127
5.2.20.2	Py-GC/MS mit Derivatisierungsmitteln	131
5.2.21	Thioacidolyse	135
5.2.22	Kaliumpermanganatoxidation	139
<b>6</b>	<b>STRUKTURVORSCHLÄGE UND ENTSTEHUNGSTHEORIE</b>	<b>144</b>
<b>6.1</b>	<b>Monomere Grundbausteine und freie Monomere</b>	<b>144</b>
<b>6.2</b>	<b>Dimere</b>	<b>146</b>
<b>6.3</b>	<b>Oligomere</b>	<b>147</b>
<b>6.4</b>	<b>Entstehung des Pyrolyselignins</b>	<b>153</b>
<b>7</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>154</b>

<b>8</b>	<b>ANHANG</b>	<b>175</b>
<b>8.1</b>	<b>Temperaturverläufe der Pyrolysen</b>	<b>175</b>
<b>8.2</b>	<b>Berechnungen</b>	<b>178</b>
<b>8.3</b>	<b>Glossar</b>	<b>180</b>

## 1 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit ist die methodisch umfassende Charakterisierung von Pyrolyseligninen. Diese stellen den wasserunlöslichen, oligomeren Bestandteil von Pyrolyseölen aus der Flash-Pyrolyse von Biomassen dar. Durch die gewonnenen Erkenntnisse sollen die Nutzungschancen des erneuerbaren Rohstoffs Pyrolyseöl in industriellen Prozessen als Substitut für Kohle und Erdöl erhöht werden. Der Fokus ist dabei auf die Einflüsse der eingesetzten Rohstoffe, der Pyrolyseparameter und der Fällbedingungen zur Isolierung des Pyrolyselignins gerichtet.

Es wurden 17 Pyrolyseöle aus 13 verschiedenen Rohstoffen bei unterschiedlichen Temperaturen in einem Labor-Wirbelschichtreaktor hergestellt und bezüglich ihrer physico-chemischen Eigenschaften charakterisiert. Aus den Ölen wurden 59 Pyrolyselignine gefällt. Dabei wurden die Lagerdauer und die Konzentration der Öle im Fällbad variiert. Zur Charakterisierung der chemischen Eigenschaften des Pyrolyselignins wurden zahlreiche Methoden eingesetzt. Mit erprobten Methoden wie GPC, Flüssigphasen-NMR- und FTIR-Spektroskopie, Py-GC/MS und Bestimmung des Methoxyl-, Hydroxyl-, Carbonylgruppengehaltes wurden Ergebnisse erhalten, die sich mit Literaturdaten vergleichen ließen. Darüber hinaus wurden neue Analysetechniken angewandt, die bisher noch nicht zur Untersuchung von Pyrolyseligninen eingesetzt wurden: MALDI-TOF/MS, LDI-TOF/MS, Py-FI/MS, TMAH-Py-GC/MS, TEAH-Py-GC/MS, UV-Differenzspektroskopie, Hochtemperatur-GC/MS, Thioacidolyse,  $\text{KMnO}_4$ -Oxidation, ESR-Spektroskopie, DSC, Feststoff- $^{13}\text{C}$ -NMR, HPLC- $^1\text{H}$ -NMR und APCI/MS. Ferner wurden lignintypische Bestimmungsverfahren der  $^1\text{H}$ - und der FTIR-Spektroskopie an acetylierten Pyrolyseligninen zur Bestimmung von funktionellen Gruppen angewendet. Aus den Untersuchungsergebnissen wurden monomere, dimere und oligomere Pyrolyseligninstrukturen hergeleitet.

Pyrolyselignine unterschieden sich deutlich von Milled-Wood-Ligninen. Durch thermische Spaltungsreaktionen sinken mittlere molare Masse, Sauerstoffgehalt, Methoxylgruppengehalt und der Gehalt an Aryl-Ether-Bindungen. Die Struktureinheiten des Pyrolyselignins weisen einen erhöhten Kondensationsgrad auf und der Glasübergangspunkt sinkt deutlich ab. Bestimmt werden die Eigenschaften des Pyrolyselignins insbesondere von der Pyrolysetemperatur und der Lagerdauer des Öls. Auch die Ausbeute ist maßgeblich von diesen beiden Faktoren abhängig. Eine Steigerung der Temperatur um  $50\text{ °C}$  bewirkt eine Ausbeutezunahme

um 2 %. Durch sechsmonatige Lagerung des Öls steigt sie um bis zu 5 % an. Die mittlere molare Masse erhöht sich mit steigender Pyrolysetemperatur und der Lagerdauer des Pyrolyseöls von 600 Da auf 1000 Da. Laubholzöle enthalten durchschnittlich 3 % weniger Pyrolyselignin als vergleichbare Nadelholzöle. Geringen Einfluss zeigt die Unterscheidung zwischen Kern- und Splintholz und eine Vorbehandlung durch Säurewaschung.

Es wurden 27 monomere Alkyl-Aryl-Grundstrukturen aus massenspektroskopischen Untersuchungsergebnissen abgeleitet. Die Seitenketten der Phenol-, Guaiacol- und Syringolderivate zeigen gesättigte Methyl, Ethyl- und Propyl-, als auch ungesättigte Vinyl- und Allylstruktur. Vanillin, Syringaldehyd, Sinapaldehyd und Trimethoxybenzaldehyd wurden als Träger von Aldehydgruppen nachgewiesen. Als Vertreter von dimeren Strukturen wurden Biphenyl, Phenylcoumaran, Diphenylether, Stilben und Resinolverbindungen identifiziert. Die Ergebnisse aller Untersuchungen wurden in fünf Strukturvorschlägen (Tetramer bis Oktamer) zusammengeführt.

Es wurde dargestellt, dass die Entstehung des Pyrolyselignins weder ausschließlich auf die "Thermal Ejection" noch ausschließlich auf die "Recombination"-Theorie zurückgeführt werden kann, sondern dass sie durch die Kombination beider Mechanismen erklärt werden muss.

## 2 EINLEITUNG

Fossile Rohstoffe sind die Hauptenergieträger in unserer modernen Gesellschaft. Die globalen Probleme des weltweit steigenden Energiebedarfs, des Klimaschutzes und der Versorgungssicherheit wecken das politische Interesse an der Nutzung erneuerbarer Energiequellen. Dies zeigen u. a. das Erneuerbare-Energien-Gesetz der Bundesrepublik Deutschland und die EU-Richtlinie zur Nutzung regenerativen Treibstoffs (BUNDESGESETZBLATT 2004; EU-RICHTLINIE 2003/30).

Doch fossile Rohstoffe werden nicht nur als Energieträger verwendet. Etwa 7 % des weltweit geförderten Rohöls (ca. 900.000 Tonnen pro Tag) benötigt die chemische Industrie zur Herstellung von Farben, Lacken, Folien, Klebern und vielen anderen Produkten (OECD 2006; OPEC 2006). Die stoffliche Substitution dieses Anteils kann nur mit erneuerbaren Kohlenstoffquellen erfolgen. Die einzige bekannte nachwachsende Quelle für kohlenstoffhaltige Verbindungen ist die Biomasse.

Nach den Ölkrisen Ende der 1970er Jahre wurde an verschiedenen Universitäten in Kanada und den USA ein neuartiger Prozess, die Flash-Pyrolyse von Biomasse, untersucht. Diese Technik erlaubt die Syntheseleistung der Natur nachhaltig zu nutzen, indem die polymeren Strukturen in lignocellulosischer Biomasse aufgebrochen und zu monomeren bis oligomeren Verbindungen abgebaut werden. Als wichtiger Meilenstein in der Entwicklung dieses Prozesses gilt ein Expertentreffen in Foxpine Inn (Colorado, USA) im Jahre 1980, an dem Experten der Pyrolyseforschung, wie z. B. James Diebold, Michael Antal und Jaque Lédé teilnahmen. Dieser, vom Solar Energy Research Institute (SERI) der Vereinigten Staaten von Amerika initiierte Workshop, konzentrierte nicht nur den damaligen Stand der Wissenschaft, sondern zeigte das Potential unterschiedlicher Techniken der Flash-Pyrolyse von Biomasse auf. In den anschließenden Jahren wurde die Forschungsarbeit in Nordamerika intensiviert. In Europa wurden parallel Forschungsarbeiten zur Flash-Pyrolyse von Kunststoffen in der Arbeitsgruppe von Walter Kaminski an der Universität Hamburg Ende der 1970er Jahre durchgeführt (SINN *et al.* 1976, 1979; KAMINSKI und SINN 1978). Die Technik der Flash-Pyrolyse von Biomasse wurde kurze Zeit später an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft etabliert und weiterentwickelt.

Seit 1990 verkaufte die US-amerikanische Firma *Ensyn (Ottawa)* sechs kommerziell arbeitende Flash-Pyrolyseanlagen. Abnehmer dieser Anlagen war unter anderem die Firma *Red Arrow (Manitowoc)*, die seither wässrige Fraktionen von Flash-Pyrolyseöl als Raucharomen für Lebensmittel vertreibt. Im Jahre 2005 wurde in Ontario von der Firma *Dynamotive (Vancouver)* eine Flash-Pyrolyseanlage mit einer Konversionskapazität von 100 Tagestonnen Biomasse errichtet. Das Pyrolyseöl soll zur Strom und Dampferzeugung genutzt werden (DYNAMOTIVE 2005). In Europa wird der Flash-Pyrolyseprozess unter anderem an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH, Deutschland), am Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus (VTT, Finnland), am Centre National De La Recherche Scientifique (CNRS, Frankreich), an der Aston Universität (Birmingham, England) und der Twente Universität (Enschede, Niederlande) erforscht. Eine Anlage der niederländischen *Biomass Technology Group (BTG, Enschede)* zur Flash-Pyrolyse leerer Fruchtschalen von Ölpalmen befindet sich in Malaysia. Sie soll 50 Tagestonnen Biomasse umsetzen (VENDERBOSCH *et al.* 2006). In Deutschland wurde im Januar 2006 eine 6 Tagestonnen-Anlage mit ablativer Flash-Pyrolysetechnologie der Firma *PyTEC (Lüneburg)* eingeweiht. In einem Blockheizkraftwerk wird das Pyrolyseöl zur Strom und Wärmezeugung verbrannt (PYTEC 2006). Das Forschungszentrum Karlsruhe plant die Errichtung eines Doppelschneckenreaktors mit einem Durchsatz von 12 Tagestonnen Biomasse. Das Öl und der Koks sollen vermischt und mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese zu Synthesegas umgesetzt werden (HENRICH 2004). In Brasilien betreibt die Firma *Bioware Process* eine Pilotanlage zur Flash-Pyrolyse von landwirtschaftlichen Abfällen mit einer Kapazität von 7 Tagestonnen. Ein Scale-up dieser Anlage auf 12 bis 24 Tagestonnen ist in Planung. Das Pyrolyseöl soll zur Stromerzeugung verbrannt werden (ROCHA *et al.* 2004).

Das durch Flash-Pyrolyse von Biomasse hergestellte Pyrolyseöl ist ein heterogenes Substanzgemisch bestehend aus 25 % Wasser, 35% wasserlöslichen Monomere, 25 % wasserunlöslichen Oligomeren und 15 % polaren Substanzen (OASMAA und MEIER 2002), das zur Zeit hauptsächlich energetisch genutzt wird. Mittels gaschromatographischer Analysemethoden konnten die monomeren Bestandteile zum größten Teil identifiziert werden (u. a. EVANS und MILNE 1987, FAIX *et al.* 1990, 1991). Durch die Charakterisierung der oligomeren Öl-Bestandteile, die bisher nur nachrangig Gegenstand der Forschung waren, können neue Möglichkeiten der stofflichen Verwertung für Pyrolyseöle in der chemischen Industrie erschlossen werden. Als Teil moderner Bioraffinerie-Konzepte, bei denen durch Kombination verschiedener Techniken die Biomasse in einzelne hochwertige Produkte

fraktioniert und diese dann mit hoher Wertschöpfung vermarktet werden sollen, kann die Flash-Pyrolyse einen Beitrag zur ökonomischen Substitution fossiler Rohstoffe leisten.



### 3 ALLGEMEINER TEIL

#### 3.1 Grundlagen der Flash-Pyrolyse von Biomasse

Pyrolyse ist eine aus dem griechischen abgeleitete Bezeichnung für die thermische Zersetzung zusammengesetzter Stoffe unter Luft- bzw. Sauerstoffabschluss (*Pyr*: Feuer und *lysis*: auflösen). Dabei werden durch Zuführung thermischer Energie chemische Bindungen gespalten, so dass kleinere Moleküle entstehen. Im Gegensatz zur Verbrennung erfolgt aber keine vollständige Oxidation zu Kohlenstoffoxiden und Wasser, sondern es bleibt ein Teil der ursprünglichen Molekülstruktur erhalten, und es entstehen feste, flüssige und gasförmige Produkte.

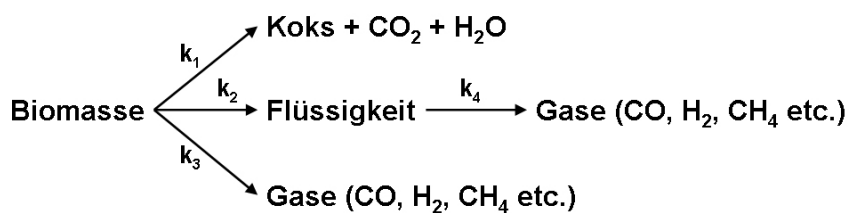
Die Flash-Pyrolyse stellt eine Sonderform der konventionellen, langsamen Pyrolyse dar. Sie wird mit dem Ziel der Maximierung der flüssigen Fraktion betrieben. Hierbei kommt es darauf an, die Biomassepartikel sehr schnell aufzuheizen ( $> 1000^{\circ}\text{C/s}$ ); dabei sollte die Pyrolysetemperatur zwischen  $450^{\circ}\text{C}$  und  $500^{\circ}\text{C}$  liegen. Die Aufenthaltsdauer der Pyrolyseprodukte in der heißen Reaktionszone sollte möglichst gering sein ( $< 1\text{ s}$ ) und die Aerosole sollten schnell abgekühlt und wirksam abgeschieden werden (BRIDGWATER und BOOCOCK 1997; LUO *et al.* 2005). Die Reaktionsführung mit sehr schneller, "blitzartiger" Aufheizung prägte den Begriff der Flash-Pyrolyse (MEIER und HENRICH 2004). In jüngster Zeit sind einige umfassende Übersichten veröffentlicht worden (MEIER und FAIX 1999; BRIDGWATER *et al.* 1999; BRIDGWATER und PEACOCKE 2000; MEIER 2001; CZERNIK und BRIDGWATER 2004).

##### 3.1.1 Mechanismen und Kinetik der Pyrolyse

Die thermische Zersetzung von organischen Materialien ist ein komplizierter Prozess, dessen Beschreibung unter dem Anspruch weitgehender Vollständigkeit schnell zu sehr komplexen Modellen führen würde. Vereinfachend wird die pyrolytische Zersetzung von organischen Feststoffen deshalb in Primärreaktionen, bei denen der eingesetzte Feststoff in kürzere Bruchstücke gecrackt wird, und Sekundärreaktionen, bei denen die so gebildeten flüchtigen Bestandteile weiterreagieren, unterschieden (GARCIA *et al.* 1995). Die Grenze zwischen Primär- und Sekundärreaktionen ist nicht scharf und allgemeingültig definiert (REJUN 1993). REBICK (1983) formuliert auf der Grundlage von Erkenntnissen von RICE (1933), KOSSIAKOFF und RICE (1945) und MURATA *et al.* (1973, 1974) eine Gesamtpyrolyse-reaktion für Kunststoffe. Diese ist eine radikalische Kettenreaktion mit folgenden Schritten:

- Start: Es werden freie Radikale in das Reaktionssystem eingebracht. Während der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen werden diese Radikale durch die thermische Spaltung von C-C-Bindungen erzeugt.
- Fortpflanzung: Sie beinhaltet eine Reihe von Reaktionen, die die Reaktanden in Produkte überführt und die Radikalkonzentration unverändert lässt. Typische Reaktionsschritte sind hier z. B. Zerfall, Isomerisierung und Addition der Radikale sowie Wasserstoffübertragung.
- Abbruch: Rekombination und Disproportionierung beenden die Reaktion und ergeben stabile Produkte.

Noch komplizierter verlaufen die Zersetzungsreaktionen des heterogenen "Verbundmaterials" Biomasse. Die Komponenten Cellulose, Hemicellulosen und Lignin werden aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien ihrer chemischen Verknüpfungen zwischen und innerhalb der monomeren Grundbausteine sehr unterschiedlich abgebaut (DEMIRBAS 1999; ABDULLAYEV 1999). Die Cellulose zersetzt sich sehr schnell zu gasförmigen Produkten, die größtenteils kondensierbar sind. Das Lignin zersetzt sich demgegenüber nur relativ langsam und bildet einen höheren Koksanteil. Die Hemicellulosen sind thermisch labil und nehmen eine Mittelstellung zwischen der Cellulose und dem Lignin ein. Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes kinetisches Schema, welches die wesentlichen Reaktionswege für die drei Hauptprodukte Koks, Öl und Gas aufzeigt.



**Aktivierungsenergien  $E_1 < E_2 < E_3$  ( $k_4$  sehr langsam bei Temperaturen  $< 650$  °C)**

Abbildung 1: Kinetisches Schema (vereinfacht) der pyrolytischen Zersetzung von lignocellulosehaltiger Biomasse (nach RADLEIN *et al.* 1991).

Demnach bestehen prinzipiell drei parallele Reaktionswege mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$ . Die Aktivierungsenergien steigen in der Reihenfolge  $E_1 < E_2 < E_3$  an:

- Reaktion 1 ( $k_1$ ) dominiert bei niedrigen Temperaturen, die der konventionellen Pyrolyse entspricht. Hierbei entstehen vor allem Holzkohle, Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Wasser.
- Bei höheren Temperaturen überwiegt Reaktion 2 ( $k_2$ ), die hauptsächlich zur Bildung flüssiger Produkte führt. Dies ist der Bereich der Flash-Pyrolyse. Sie ist die bevorzugte Reaktion für die Erzeugung von flüssigen Energieträgern und Chemierohstoffen. Durch weitergehende, sekundäre Crackreaktionen der dabei entstehenden flüssigen Produkte ( $k_4$ ) können danach Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ) entstehen.
- Bei noch höheren Temperaturen findet Reaktion 3 ( $k_3$ ) statt. Hier wird die Biomasse vorwiegend zu Gasen konvertiert.

In jüngster Zeit wurden von Colomba Di Blasi in Zusammenarbeit mit verschiedenen Co-Autoren kinetische Modelle und Geschwindigkeitskonstanten thermochemischer Abbaureaktionen von verschiedenen Biomassen veröffentlicht (DI BLASI 2000; DI BLASI *et al.* 2000; BRANCA und DI BLASI 2001, 2003). Verlässliche Vorhersagen über das zu erwartende Produktspektrum sind aber trotz aller Anstrengungen auf diesem Gebiet noch nicht möglich (MASCHIO *et al.* 1992; DAVIDSSON *et al.* 2001). Dies hat hauptsächlich zwei Gründe: der erste Faktor ist die starke Reaktivität der flüchtigen, kondensierbaren Produkte, die bei hohen Temperaturen mit Hilfe der Kokspartikel und Asche katalytisch weiter aufgespalten werden können. Der zweite limitierende Faktor ist die niedrige thermische Leitfähigkeit von Biomasse, wodurch eine isothermale Pyrolyse verhindert wird (DI BLASI 2002; DI BLASI und BRANCA 2003). Die Aufheizrate entspricht praktisch der Reaktionsrate. Mit Ausnahme sehr kleiner Partikel existiert damit im Pyrolysegut ein zeitabhängiger Temperaturgradient. Das Spektrum der pyrolytischen Zersetzung spiegelt somit die Produkte der verschiedenen Reaktion ( $k_1$  bis  $k_4$ ) wider.

Aufgrund der Bindungsenergien kann erwartet werden, dass bei der Pyrolyse von Biomasse C-O-Bindungen vor C-C-Bindungen gespalten werden. Die Energien relevanter Bindungen sind in Tabelle 1 vereinfacht zusammengefasst. Eine detaillierte Aufstellung gibt KERR (1985).